

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

“MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE”

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS PENTAMETILCICLOPENTADIENILO DE IRIDIO (III) CON FOSFINAS HEMILÁBILES

IRENE SÁNCHEZ SORDO

JULIO, 2013

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Universidad de Oviedo

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012-2013

D^a. **Irene Sánchez Sordo**, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada **“SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS PENTAMETILCICLOPENTADIENILO DE IRIDIO (III) CON FOSFINAS HEMILÁBILES”** bajo la dirección de la Profesora Dña. M^a Pilar Gamasa Bandrés, Catedrática de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora certifica que la citada Memoria se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección y autoriza su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster del Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso 2012-2013.

Oviedo, a 18 de Julio de 2013

Fdo. Irene Sánchez Sordo

Fdo. M^a Pilar Gamasa Bandrés

ÍNDICE

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Discusión de resultados	8
2.1. Síntesis y caracterización de complejos precursores pentametilciclopentadienilo de iridio(III) con alildifenilfosfina y alildiisopropilfosfina	10
2.1.1. Síntesis del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1)	10
2.1.2. Síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2)	12
2.2 Síntesis y caracterización de complejos pentametilciclopentadienilo de iridio (III) con alildifenilfosfina y alildiisopropilfosfina a partir de los complejos $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ⁱ Pr)	15
2.2.1 Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR})\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = CH ₂ Ph (3), Cy (4), Py (5))	16
2.2.2 Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph (6), ⁱ Pr (7))	18
2.3 Reactividad de los complejos $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ⁱ Pr) frente a fosfinas	22
2.3.1 Síntesis de los $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph, PR ₃ = PPh ₃ (8), PPh ₂ Me (9); R = ⁱ Pr, PR ₃ = PPh ₃ (10), PPh ₂ Me (11))	22
2.4 Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,O)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$	

$(^i\text{Pr})_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OMe})_2\text{CH}_3][\text{BPh}_4]$ (12) 27

3 Parte experimental 31

3.1 Condiciones generales de reacción y preparación de los compuestos de partida 32

3.2 Técnicas generales empleadas en la caracterización de los compuestos 32

3.3 Síntesis y caracterización de complejos pentametilciclopentadienilo de rodio (III) con alildifenilfosfina a partir del complejo $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ 35

3.3.1 Síntesis del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) 35

3.3.2 Síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(\text{P}, \text{C}, \text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2) 37

3.4 Síntesis y caracterización de complejos pentametilciclopentadienilo de iridio (iii) con alildifenilfosfina y alildiisopropilfosfina a partir de los complejos $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ^iPr) 39

3.4.1 Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR})\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = CH_2Ph (3), Cy (4)) 39

3.4.2 Síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (5) 42

3.4.3 Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph (6), ^iPr (7)) 44

3.5 Reactividad de los complejos $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ^iPr) frente a fosfinas. 47

3.5.1	Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ (8), PPh_2Me (9))	47
3.5.2	Síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ (10), PPh_2Me (11))	50
3.6	Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,O)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OMe})_2\text{CH}_3\}][\text{BPh}_4]$ (12)	54
4	Conclusiones	56
5	Bibliografía	58
6	Apéndice	62
6.1	Datos cristalográficos para el complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (6)	63
6.2	Datos cristalográficos para el complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (10)	64
6.3	Datos cristalográficos para el complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,O)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OMe})_2\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (12)	65

LISTA DE ABREVIATURAS

En todo el texto:

ADIP	Alildiisopropilfosfina
ADPP	Alildifenilfosfina, C ₁₅ H ₁₅ P
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp*	Pentametilciclopentadienilo C ₁₀ H ₁₅ ⁻
CT01	Centroide del ligando pentametilciclopentadienilo
Cy	Ciclohexilo, C ₆ H ₁₁
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
DCVP	Diciclohexilvinilfosfina, C ₁₄ H ₂₅ P
DPVP	Difenilvinilfosfina, C ₁₄ H ₁₃ P
E/M	Espectro de Masas
ESI	Electrospray Ionization
HADPP	Homoalildifenilfosfina, C ₁₆ H ₁₇ P
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Herzios
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
Me	Metilo, CH ₃
MeOH	Metanol, CH ₃ OH
Ph	Fenilo, C ₆ H ₅
ppm	Partes por millón
Py	Piridina C ₆ H ₅ N
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano

En los espectros de IR:

m Media

f Fuerte

En los espectros de RMN:

s Singulete

sa Singulete ancho

d Doblete

dd Doble doblete

c Cuatriplete

m Multiplete

δ Desplazamiento químico

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

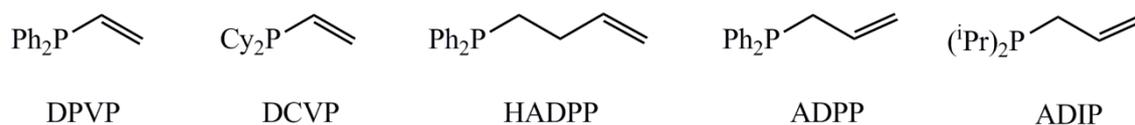
En este trabajo se aborda la síntesis y el estudio de la reactividad frente a reactivos nucleófilos de complejos pentametilciclopentadienilo de iridio(III) con ligandos alquencilfosfina hemilábiles, como alildifenilfosfina y alildiisopropilfosfina.

El uso de estos ligandos alquencilfosfina está muy extendido debido a su potencial hemilabilidad¹. Esta propiedad es característica de ligandos bidentados con dos átomos dadores diferentes, uno duro y otro blando, produciéndose preferentemente la labilización reversible de uno de los enlaces debido a su diferente fortaleza dependiente de las características del centro metálico. Por ello su principal característica es la capacidad de generar una vacante de coordinación reversible. Esta propiedad resulta particularmente interesante en reacciones catalíticas para estabilizar el precatalizador en ausencia de sustrato con lo que se mejora la selectividad de estos sistemas catalíticos².

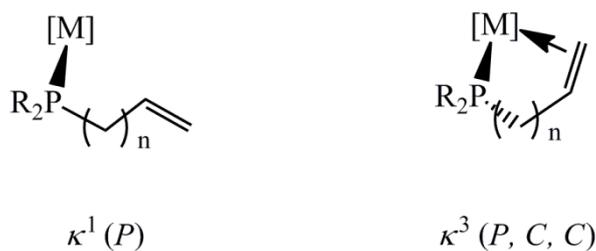
Entre los diferentes tipos de ligandos hemilábiles, los más utilizados son aquellos en los que uno de los átomos dadores es el fósforo. Entre los más comunes se encuentran los de tipo P, O³ (como fosfina-éteres o fosfina-ésteres) y P, N⁴ (por ejemplo fosfina-amina o iminofosforano-fosfina). Los ligandos fosfina-olefina, utilizados en este trabajo, tienen como grupos dadores un átomo de fósforo y un doble enlace C=C que puede coordinarse de manera reversible.

Los ligandos fosfina-olefina⁵ más empleados en la bibliografía son del tipo vinilfosfina, en concreto difenilvinilfosfina (DPVP) y dicitclohexilvinilfosfina (DCVP). Los ligandos alquencilfosfina como homoalildifenilfosfina (HADPP), alildifenilfosfina (ADPP) y alildiisopropilfosfina (ADIP) se han utilizado con menor frecuencia, **Figura 1.1**.

En este trabajo se emplean los dos últimos, alildifenilfosfina y alildiisopropilfosfina.

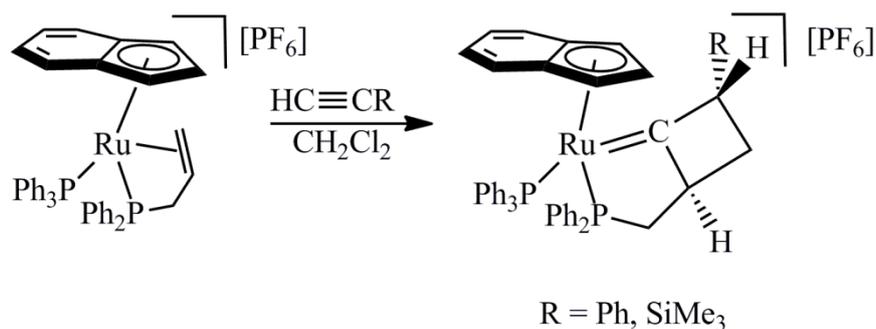
**Figura 1.1**

Estos ligandos fosfina-olefina presentan dos modos de coordinación: quelato κ^3 (P, C, C) o monodentado κ^1 (P), **Figura 1.2**.

**Figura 1.2:** Modos de coordinación de los ligandos fosfina-olefina

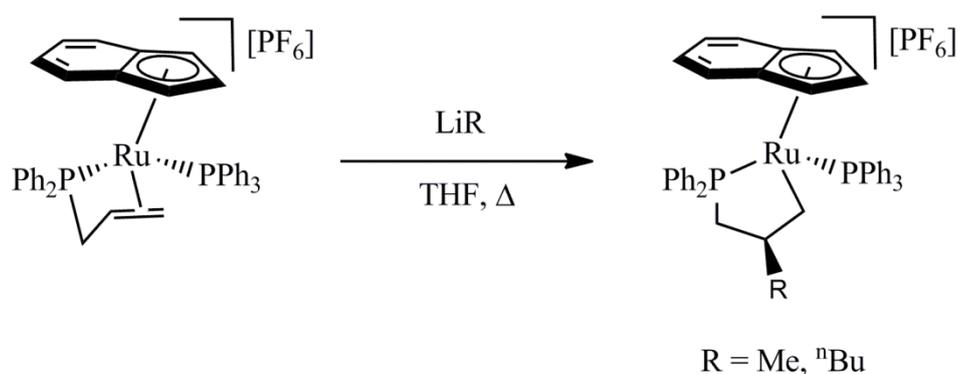
Concretamente, en nuestro grupo de investigación se ha realizado el estudio de la hemilabilidad de complejos semisandwich de rutenio y rodio con fosfinas HADPP, ADPP y ADIP coordinadas κ^3 (P, C, C) al centro metálico.

En los últimos años nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la síntesis y ha estudiado, posteriormente, la reactividad de complejos semisandwich de rutenio(II) y, en particular, las reacciones de acoplamiento C-C asistidas por ligandos hemilábiles alquenilfosfina.⁷ En este sentido, se ha estudiado la reactividad centrada en el doble enlace de la alquenilfosfina coordinada frente a alquinos terminales y alquinoles que originan reacciones de cicloadición $[2+2]$ ^{7b}, **Esquema 1.1**.



Esquema 1.1

Además, se han llevado a cabo reacciones de adición nucleófila estereoselectiva que generan compuestos rutenafosfaciclopentano^{7e, 8} **Esquema 1.2.**



Esquema 1.2

Otros grupos de investigación también han abordado reacciones de acoplamiento C-C de ligandos alquencilfosfina con sustratos orgánicos insaturados, principalmente en complejos de rutenio y de osmio^{5d, 9}.

Los estudios de síntesis y reactividad de metales del grupo 9, rodio e iridio, con estos ligandos son escasos y se han realizado siempre en rodio. En la **Figura 1.3** se recogen algunos ejemplos ilustrativos de los precursores de rodio utilizados.

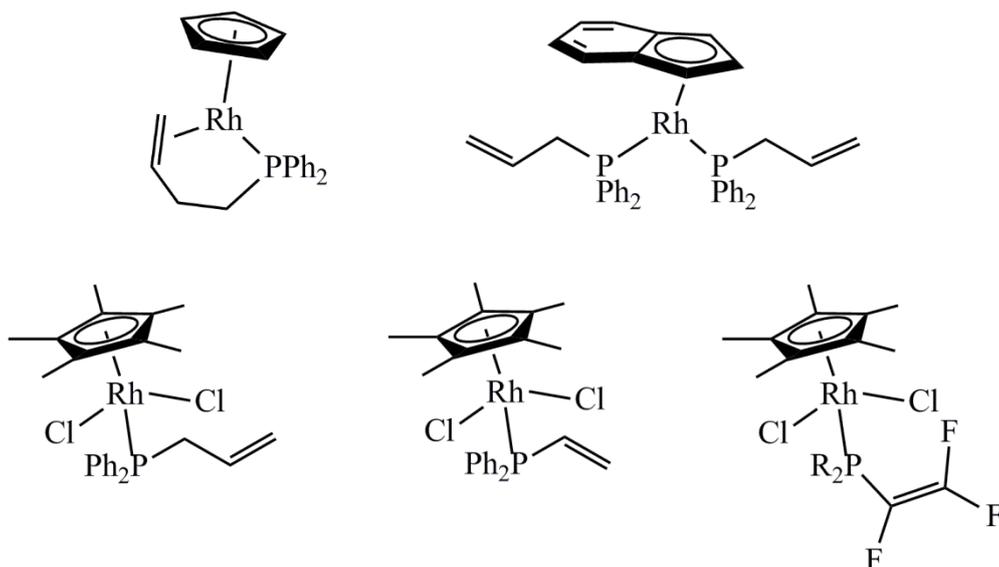
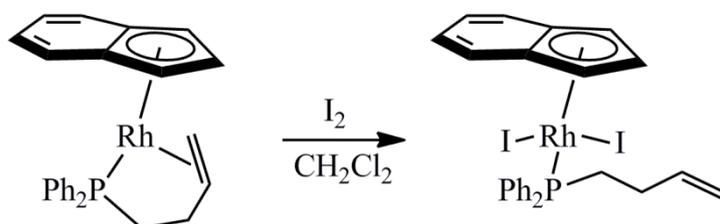
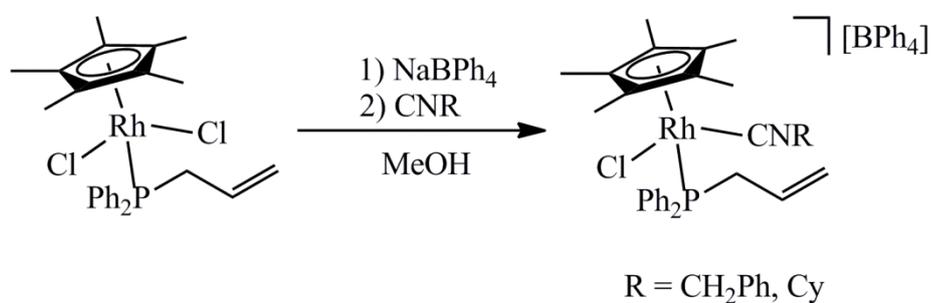


Figura 1.3

Con estos complejos se han llevado a cabo estudios de reactividad sobre el centro metálico, como reacciones de adición oxidante¹⁰, **Esquema 1.3** o reacciones de intercambio de ligandos¹¹, **Esquema 1.4**.



Esquema 1.3



Esquema 1.4

Por otra parte, no existe en la bibliografía ningún ejemplo de complejos de iridio (I) o iridio (III) con alilfosfinas coordinadas, pero sí se han descrito los complejos de iridio (I) con una vinilfosfina, $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4)(^t\text{Bu}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)]$ y $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6)(^t\text{Bu}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)]$ ¹² cuya estructura se describe en la **Figura 1.6**.

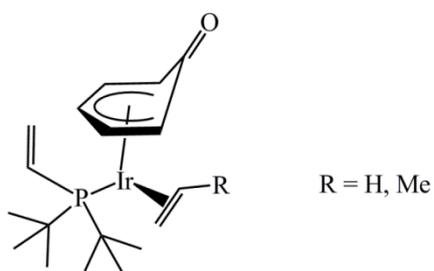


Figura 1.6

Como se ha comentado en la introducción el estudio de la reactividad de complejos de metales de transición con ligandos hemilábiles de tipo alquenilfosfina es un línea de investigación de gran interés en la actualidad. Sin embargo, la química de estos derivados en iridio como centro metálico no ha sido objeto de estudio.

En este contexto, y como parte de un estudio más general se propone como objetivo principal la síntesis de complejos semisandwich de iridio(III) con ligandos auxiliares alilfosfina (alildifenilfosfina y alildiisopropilfosfina) y el estudio de su reactividad.

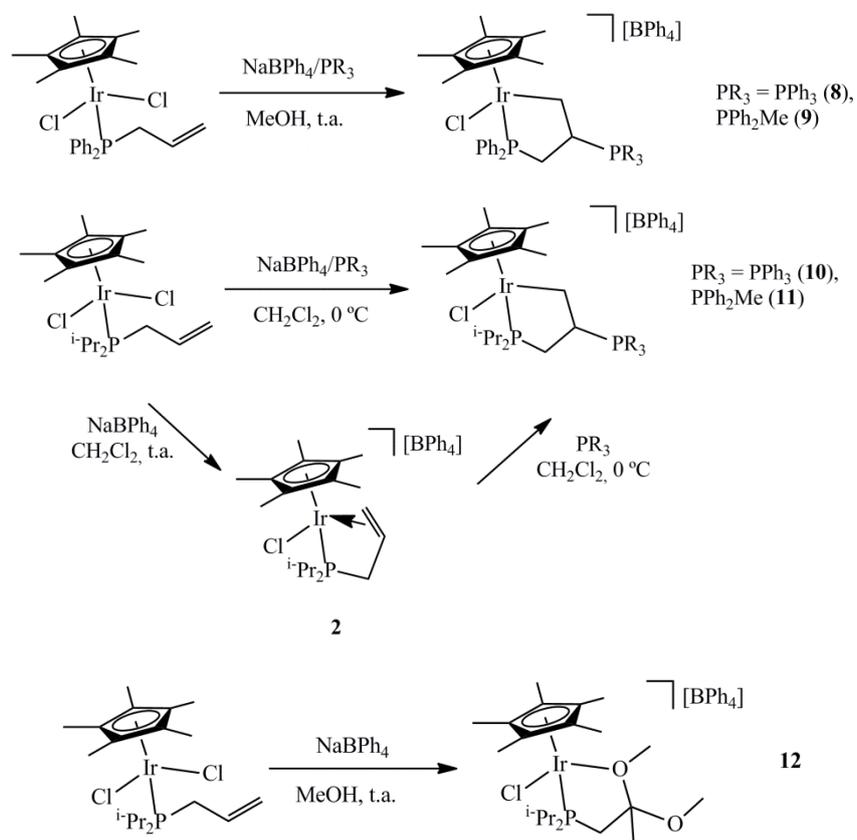
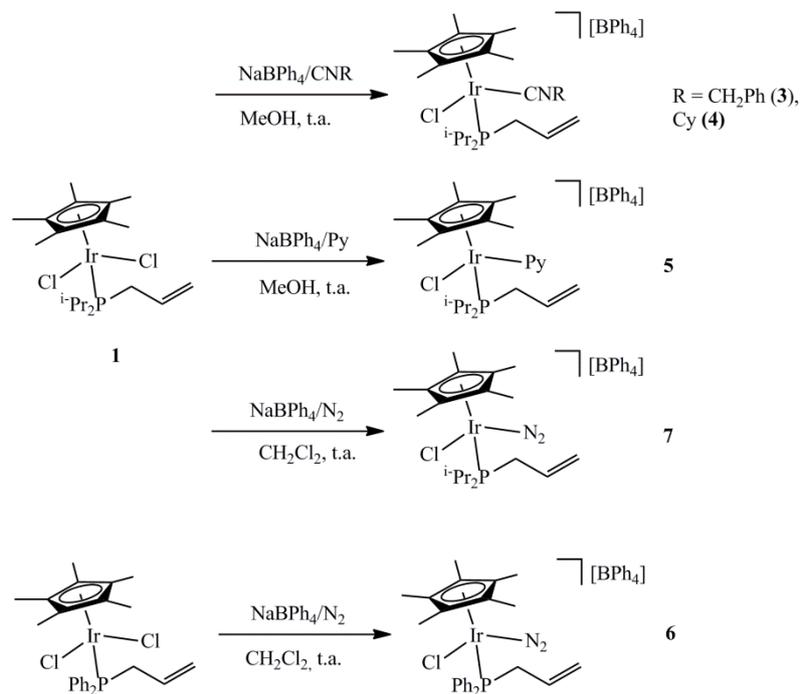
En concreto, en este trabajo se desarrollarán los siguientes objetivos:

- 1- La síntesis de complejos neutros y catiónicos pentametilciclopentadienilo de iridio(III) con el ligando alilfosfina coordinado $\kappa^1(P)$ o $\kappa^3(P,C,C)$ al centro metálico.
- 2- El estudio de la reactividad de los complejos preparados frente a nucleófilos. Se emplearán nucleófilos variados (isocianuros, piridina, fosfinas). Los complejos precursores presentan dos centros electrófilos, el centro metálico y el doble enlace de la olefina que son susceptibles de ataque. Se analizará la quimioselectividad de los ataques frente a los diferentes nucleófilos.
- 3- El estudio de la reactividad de los complejos precursores $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ y $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ frente a N_2 y metanol.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

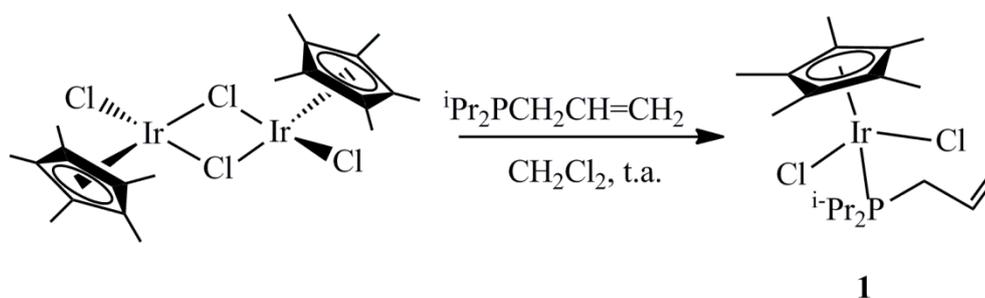
ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES



2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS PRECURSORES PENTAMETILCICLOPENTADIENILO DE IRIDIO (III) CON ALILDIFENILFOSFINA Y ALILDIISOPROPILFOSFINA.

2.1.1. Síntesis del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**)

La reacción del complejo dímero $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ con dos equivalentes de alildiisopropilfosfina en diclorometano a temperatura ambiente conduce a la formación del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**) con alto rendimiento (85%), **Esquema 2.1**.



Esquema 2.1

El complejo es un sólido amarillo anaranjado estable al aire. Es soluble en disolventes orgánicos como acetona, acetonitrilo, diclorometano, THF e insoluble en disolventes como *n*-hexano y éter dietílico.

Este compuesto se ha caracterizado analítica y espectroscópicamente.

En el espectro de IR se observa una banda característica de intensidad media correspondiente a la tensión del enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la alilfosfina a 1630 cm^{-1} que aparece en todos los complejos de este trabajo con coordinación $\kappa^1(P)$ de la alquenilfosfina.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo se observa una única señal singulete a 5.71 ppm correspondiente a la fosfina ADIP, desplazada a campos bajos respecto a su posición para la fosfina libre (3.12 ppm).

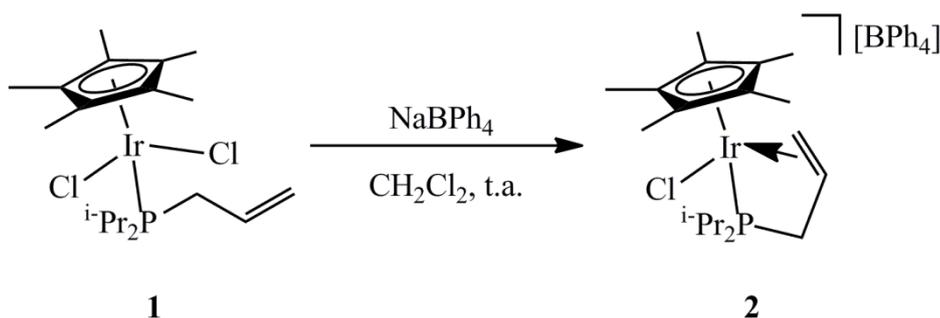
El espectro de RMN de ^1H confirma la presencia de los ligandos pentametilciclopentadienilo y alildiisopropilfosfina coordinados al centro metálico. Los metilos del ligando pentametilciclopentadienilo resuenan como un singulete a 1.66 ppm, mientras que los protones de los grupos isopropilo del ligando ADIP se observan como dos multipletes a 1.25-1.31 ppm ($\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), y a 2.50 ppm ($\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$). Para el grupo alilo se observa un multiplete a 3.27 ppm para los PCH_2 y las señales del doble enlace, en la zona habitual, pero desplazadas a campos bajos con respecto a la fosfina libre debido a su coordinación al centro metálico. Así, el CH olefínico resuena como un multiplete a 5.92 ppm y los hidrógenos del grupo metilideno aparecen como dos dobletes a 5.12 ($^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz) y 5.17 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 18.8$ Hz) mientras que para la fosfina ADIP libre resuenan a 5.71 ppm ($\text{CH}=\text{}$) y 4.80 ($^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) y 4.87 ($^3J_{\text{HH}} = 18.0$ Hz) ppm ($=\text{CH}_2$).

Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirman también la presencia de estos ligandos auxiliares. Así, para el grupo Cp^* aparecen dos señales singulete, a 9.4 (C_5Me_5) y 91.7 ppm (C_5Me_5). Para el ligando ADIP se observan 2 singuletes para los 4 metilos $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$ equivalentes dos a dos (18.4 y 18.8 ppm) y un doblete para los carbonos CH del grupo isopropilo (26.0 ppm, $^1J_{\text{CP}} = 28.5$ Hz), también aparece un doblete para el carbono PCH_2 (25.5 ppm, $^1J_{\text{CP}} = 29.8$ Hz) además de las señales correspondientes a la olefina, un singulete a 118.0 ppm para el CH olefínico y un doblete para el grupo metilideno (133.4, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz).

En todos los compuestos de este trabajo con pentametilciclopentadienilo y alildiisopropilfosfina coordinada $\kappa^1(P)$ al metal, aparecen, como se describe en la *Parte Experimental*, señales análogas a las comentadas.

2.1.2. Síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2)

La reacción del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) con 3 equivalentes de un extractor de halogenuros, tetrafenilborato de sodio, en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente conduce a la formación del complejo catiónico $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(P,C,C)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (2), en el que el ligando ADIP se coordina $\kappa^3(P, C, C)$ al centro metálico, **Esquema 2.2**.



Esquema 2.2

El complejo se aísla con rendimiento bajo como un sólido amarillo estable al aire, pero inestable en algunos disolventes clorados como CHCl_3 en el que se produce la reacción inversa debido, posiblemente, a la hemilabilidad del ligando ADIP y a las trazas de acidez del disolvente. Es soluble en muchos disolventes orgánicos como acetona, diclorometano y acetonitrilo y parcialmente insoluble en éter dietílico.

Este compuesto se ha caracterizado analítica y espectroscópicamente, observándose en el espectro de IR una banda de intensidad media para la tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la fosfina

ADIP coordinada al centro metálico desplazada a valores más bajos que la del complejo **1** (1579 cm^{-1}) debido a la menor fortaleza del enlace de la olefina coordinada vía π al centro metálico¹⁴.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo aparece una señal singulete a -92.6 ppm para el fósforo de la fosfina ADIP, desplazada a campos altos respecto a la fosfina en el complejo precursor **1** ($\delta = 5.7$). El cambio del modo de coordinación $\kappa^1(\text{P})$ a $\kappa^3(\text{P,C,C})$ modifica de forma notable el desplazamiento químico al que aparece el ligando ADIP en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

En el espectro de RMN de ^1H , realizado a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, además de la señal del Cp^* , del grupo PCH_2 y de los isopropilos característicos de la ADIP, se observan un doblete a 4.25 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 12.8\text{ Hz}$) para uno de los hidrógenos del grupo metilideno y un multiplete a 4.45 ppm para el otro protón $=\text{CH}_2$ y el protón $\text{CH}=\text{}$ de la olefina. Ambas señales están desplazadas a campos más altos como consecuencia de la coordinación de la olefina vía π al centro metálico lo que hace disminuir su carácter de doble enlace.

En los experimentos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cabe destacar las señales a 65.9 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$) y 70.9 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$) desplazadas a campos altos respecto a las de la olefina en el complejo precursor (118.0 y 133.4 , respectivamente), un desplazamiento ya observado para los protones del mismo grupo.

Cuando los ligandos alquenilfosfina se encuentran coordinados $\kappa^3(\text{P,C,C})$, las dos caras de la olefina son diastereotópicas, por lo que es posible la formación de dos complejos diastereoisómeros en la reacción, pudiendo encontrarse la olefina en disposición paralela o perpendicular, **Figura 2.1**.

Los desplazamientos químicos de los protones de la olefina en el espectro RMN de ^1H nos dan información de esta disposición.



Figura 2.1. Coordinación del ligando olefina por las dos caras diastereotópicas

En los espectros de RMN de ^1H realizados a temperatura ambiente y a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la presencia de un único diastereoisómero.

Cuando la olefina se encuentra en paralelo al ligando auxiliar pentametilciclopentadienilo (**Figura 2.2 A**) los hidrógenos Ha y Hb aparecen a campos altos con diferencias pequeñas entre sus desplazamientos químicos, mientras que el Hc permanece más alejado del ligando auxiliar y suele presentar desplazamientos a campos más bajos. Por el contrario, cuando la disposición de la olefina es perpendicular al ligando auxiliar (**Figura 2.2 B**) los distintos entornos químicos que poseen Ha y Hb hace que presenten, por lo general desplazamientos muy distintos. En la bibliografía se ha descrito que cuando $\Delta\delta(\text{Ha-Hb})$ es del orden de 2.60 ppm se puede afirmar que la disposición de la olefina es perpendicular al ligando auxiliar, mientras que para $\Delta\delta(\text{Ha-Hb}) \leq 1.59$ ppm, el doble enlace se encuentra orientado en paralelo¹³.



Figura 2.2. Orientación paralela (A) y perpendicular (B) de una olefina coordinada al centro metálico respecto al ligando pentametilciclopentadienilo.

En este caso particular las diferencias en los desplazamientos de los protones olefinico y metilidénico ($\Delta\delta(\text{Ha-Hb}) = 0$ ppm) no dejan lugar a duda de la orientación en paralelo de la olefina respecto al ligando Cp*.

El valor de conductividad molar para una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M en acetona ($\Lambda_M = 123 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) se encuentra dentro del rango habitual para electrolitos 1:1¹⁵.

Los intentos de síntesis del derivado análogo con alildifenilfosfina han resultado infructuosos (ver *Discusión de Resultados* pág. 18)

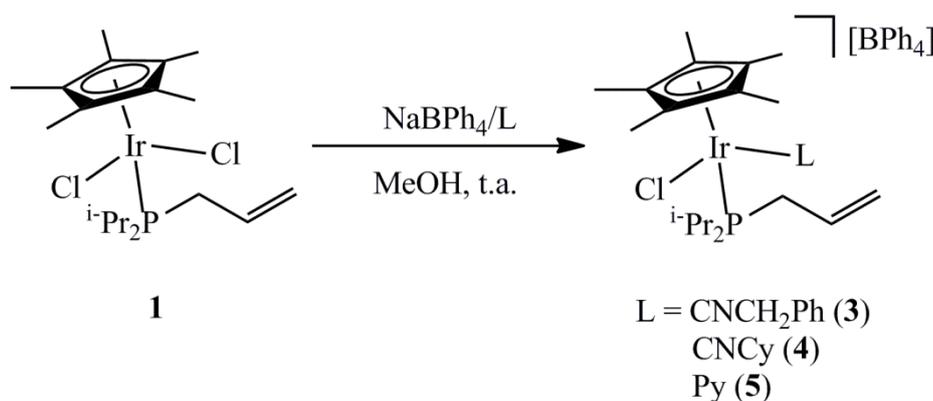
2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS PENTAMETILCICLOPENTADIENILO DE IRIDIO(III) CON ALILDIFENILFOSFINA Y ALILDIISOPROPILFOSFINA A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ⁱPr)

La preparación de los compuestos catiónicos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{L})\{\kappa^1(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = ⁱPr, L = CNCH₂Ph, CNCy, Py, N₂; R = Ph, L = N₂), se ha llevado a cabo mediante la reacción de los complejos $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ⁱPr (**1**)), tetrafenilborato de sodio (NaBPh₄) y el ligando neutro correspondiente.

El uso de una sal extractora de halogenuros como es el tetrafenilborato de sodio permite crear una vacante en la esfera de coordinación del centro metálico que se ocupa por el ligando neutro añadido formándose un complejo catiónico que tiene como contraión el anión tetrafenilborato BPh₄⁻.

2.2.1. Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR})\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (3**), Cy (**4**), Py (**5**))**

La reacción del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**) con isocianuros (relación molar 1:2) o piridina (1:5) y tetrafenilborato de sodio en MeOH a temperatura ambiente conduce a la formación de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR})\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**3**), Cy (**4**)) y $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**5**), con rendimientos del 66, 60 y 66 %, respectivamente, **Esquema 2.3**.



Esquema 2.3

Los complejos son sólidos amarillos estables al aire. Son solubles en disolventes orgánicos como acetona y diclorometano e insolubles en metanol, *n*-hexano y éter dietílico.

Estos compuestos se han caracterizado analítica y espectroscópicamente.

En el espectro de IR de los complejos **3** y **4** se observa una banda de intensidad fuerte correspondiente a la vibración de tensión del enlace $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ del isocianuro a 2197 cm^{-1} (**3**), 2193 cm^{-1} (**4**) además de la banda de intensidad media debida a la tensión $\text{C}=\text{C}$ del doble enlace de la alilfosfina que aparece en todos los complejos de este trabajo.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos aparece una señal, un singulete a 11.2 (**3**), 9.3 (**4**) y 1.4 (**5**) ppm para el fósforo de la alilfosfina. Debido a la coordinación de la alildiisopropilfosfina al centro metálico en los complejos con isocianuro la señal está desplazada a campos bajos respecto a la de la fosfina ADIP libre ($\delta = 3.12$), mientras que para el complejo **5** con piridina aparece a campos más altos. De igual manera, en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un desplazamiento de la señal en la misma dirección respecto a la del complejo de partida **1** ($\delta = 5.7$).

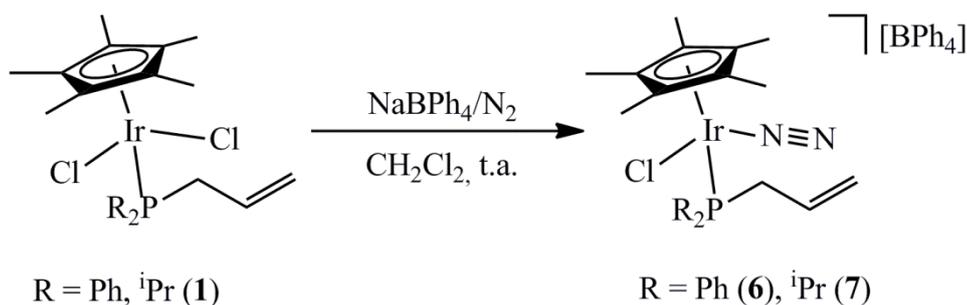
En el espectro de RMN de ^1H aparecen las señales características de los ligandos isocianuro y piridina, además de las de los ligandos Cp* y ADIP que se recogen en la *Parte Experimental*. Así, para el bencilisocianuro en el complejo **3** se observa un singulete ancho a 4.85 ppm y un doblete a 4.97 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz) para los hidrógenos CH₂, además de un multiplete ancho en la zona de aromáticos para los protones del fenilo. En el espectro de ^1H de **4** los protones del ligando ciclohexilisocianuro resuenan como varios multipletes entre 1.44 y 2.25 ppm mientras que el protón CNCH resuena como un multiplete a 4.12 ppm. Finalmente, para el ligando piridina se observan tres señales características para los protones orto, meta y para a 7.68, 8.13 y 8.60 ppm.

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se pueden ver también las señales que ponen de manifiesto la presencia de los ligandos coordinados al centro metálico. Para el bencilisocianuro del complejo (**3**) aparece un singulete a 49.5 ppm para el carbono CH₂ y varios singuletes entre 127.1 y 131.2 ppm para los carbonos del fenilo y el carbono cuaternario CNCH₂Ph. También el ligando ciclohexilisocianuro presenta cinco singuletes a 22.6, 23.3, 32.4, 32.7 y 32.8 ppm para los carbonos del ciclohexilo, un singulete a 56.4 ppm para el carbono CNCH y otro a 128.3 ppm para el carbono cuaternario CNCH.

Los valores de conductividad molar para una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M en acetona ($\Lambda_M = 116$ (3), 143 (4), $137 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) se encuentran dentro del rango habitual para electrolitos 1:1¹⁵.

2.2.2. Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph (6), ⁱPr (7))

El borboteo de N_2 sobre una mezcla del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ⁱPr (1)) y tetrafenilborato de sodio (1:3) en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente conduce a la formación de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph (6), ⁱPr (7)), que se aíslan con rendimientos moderados, **Esquema 2.4**.



Esquema 2.4

Los complejos son sólidos amarillos inestables al aire, produciéndose la pérdida de N_2 con el tiempo debido a su gran labilidad. Son solubles en disolventes orgánicos como acetona y diclorometano e insolubles en *n*-hexano y éter dietílico.

Estos compuestos se han caracterizado analítica y espectroscópicamente.

En el espectro de IR de los complejos se observa una banda de intensidad fuerte correspondiente a la tensión del enlace $\nu(\text{N}=\text{N})$ de la molécula de nitrógeno coordinada,

a 2041 cm^{-1} (**6**) y 2026 cm^{-1} (**7**) además de la característica banda de tensión C=C del doble enlace de la alilfosfina.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos se observa un singulete a 0.2 (**6**) y 15.6 (**7**) ppm para el fósforo de la alilfosfina correspondiente, desplazado a campos bajos respecto a la señal análoga del compuesto de partida, a -1.5 ppm para $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]^{15}$ y 5.7 ppm para $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**).

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **6** y **7** presentan las señales características de los ligandos Cp*, las fosfinas ADPP y ADIP coordinadas $\kappa^1(P)$ al iridio, y el anión BPh_4^- . (Ver *Parte Experimental*).

Los valores de conductividad molar para una disolución $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en acetona ($\Lambda_{\text{M}} = 95$ (**6**), 89 (**7**) $\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$) están en el rango inferior del encontrado para electrolitos 1:1¹⁵.

La caracterización estructural del complejo **6** se ha realizado mediante difracción de rayos X de monocristal. Se han obtenido cristales adecuados para este estudio mediante la difusión lenta de una mezcla de hexano y éter dietílico sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ en diclorometano. La estructura del compuesto se muestra en la **Figura 2.2**. Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en las **Tablas 2.1 y 2.2**, mientras que los datos referentes a la toma de datos y características del cristal se resumen en el **Apartado 4.1** del *Apéndice*.

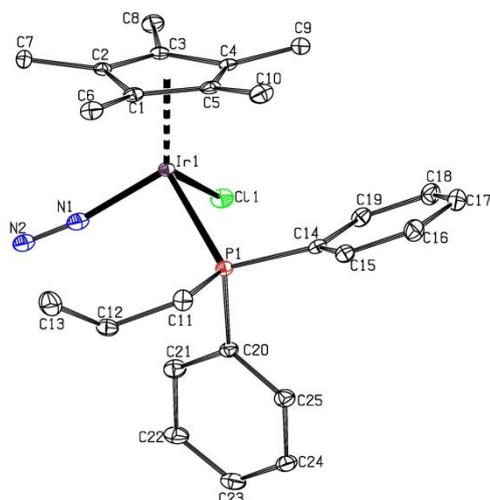


Figura 2.2

La estructura molecular revela la existencia de un átomo de iridio enlazado al anillo de cinco eslabones del ligando pentametilciclopentadienilo, a los átomos de cloro y de fósforo de la alildifenilfosfina y al nitrógeno de una molécula de N_2 , muestra una estructura típica de “banqueta de piano de tres patas”.

Tabla 2.1. Distancias de enlace (Å)

Distancia	Distancia	Distancia	Distancia
Ir(1)-Cl(1)	2.3958(13)	P(1)-C(11)	1.834(4)
Ir(1)-P(1)	2.3296(12)	C(11)-C(12)	1.501(7)
Ir(1)-N(1)	1.931(4)	C(12)-C(13)	1.310(7)
Ir(1)-CT01	1.8789(6)	N(1)-N(2)	1.088(5)

***CT01:** Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

La distancia C(12)-C(13) (1.310(7) Å) corresponde a un doble enlace C=C, lo que confirma la coordinación $\kappa^1(P)$ al centro metálico de la fosfina alílica.

La molécula de nitrógeno coordinada al metal puede presentar dos estructuras resonantes, siendo una de ellas la predominante dependiendo de las características del centro metálico, **Figura 2.3.**

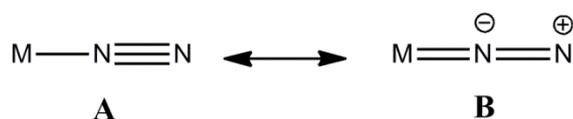


Figura 2.3: Posibles estructuras resonantes de la molécula de nitrógeno coordinada al metal

La distancia N(1)-N(2) (1.088(5) Å) es típica de un enlace triple, siendo la del N₂ gas de 1.0975 Å, se considera que si la distancia del triple enlace de la molécula coordinada es menor de 1.12 Å esta no ha sufrido activación, es decir la estructura resonante mayoritaria es la **A**, **Figura 2.3**. Estos datos concuerdan con los encontrados en la bibliografía en los que se ha descrito que el triple enlace de la molécula de nitrógeno no sufre activación cuando dicha molécula se coordina al iridio¹⁶.

Además la presencia de ligandos fuertemente σ dadores como el Cp* y la alildifenilfosfina aumenta la retrodonación π del iridio a la molécula de N₂ disminuyendo considerablemente la distancia de enlace entre el átomo de nitrógeno y el centro metálico (1.931(4) Å)¹⁷.

Tabla 2.2 Ángulos de enlace (°)

Ángulo	Ángulo	Ángulo	Ángulo
N(1)-Ir(1)-P(1)	92.83(12)	Cl(1)-Ir(1)-CT01	119.58(3)
N(1)-Ir(1)-Cl(1)	96.62(12)	N(1)-Ir(1)-CT01	122.04(12)
N(2)-N(1)-Ir(1)	171.0(4)	P(1)-Ir(1)-CT01	128.45(3)

***CT01:** Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Los valores de los ángulos de enlace N(1)-Ir(1)-P(1), N(1)-Ir(1)-Cl(1) en torno al metal, así como los que incluyen el centroide del ciclo de cinco eslabones Cl(1)-Ir(1)-CT01, N(1)-Ir(1)-CT01 y P(1)-Ir(1)-CT01 son coherentes con un entorno de coordinación pseudo-octaédrico alrededor del metal. Además el valor del ángulo N(2)-

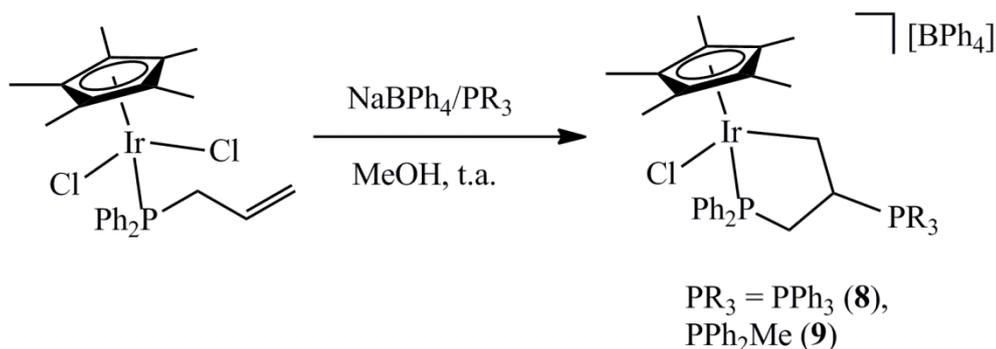
N(1)-Ir(1) (171.0(4) Å) indica que la molécula de N₂ se encuentra coordinada de manera terminal por uno de sus átomos de nitrógeno.

No existen muchos ejemplos de iridio(III) con la molécula de nitrógeno coordinada al centro metálico caracterizados mediante difracción de rayos X¹⁸. Sin embargo se han llevado a cabo una gran cantidad de estudios de reactividad¹⁹, principalmente en reacciones de activación C-H. Estos complejos presentan también importantes aplicaciones en catálisis debido a la labilidad del ligando N₂^{18b}.

2.3. REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS [IrCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹(P)-R₂PCH₂CH=CH₂}] (R = Ph, ⁱPr) FRENTE A FOSFINAS

2.3.1. Síntesis de los complejos [IrCl(η⁵-C₅Me₅){κ²(P,C)-R₂PCH₂CH(PR₃)CH₂}] [BPh₄] (R = Ph, PR₃ = PPh₃ (8), PPh₂Me (9); R = ⁱPr, PR₃ = PPh₃ (10), PPh₂Me (11))

La reacción del complejo [IrCl₂(η⁵-C₅Me₅){κ¹(P)-Ph₂PCH₂CH=CH₂}] con fosfina (1:1) y tetrafenilborato de sodio en MeOH a temperatura ambiente conduce a la formación de los compuestos **8** y **9** con la estructura propuesta en el **Esquema 2.5**.



Esquema 2.5

Los complejos son sólidos amarillos estables al aire. Son solubles en disolventes orgánicos como acetona y diclorometano, e insolubles en disolventes como *n*-hexano y éter dietílico.

Estos compuestos se han caracterizado analítica y espectroscópicamente, observándose en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos dobletes a 22.0 ($^3J_{\text{PP}} = 68.0$ Hz) (**8**) y 20.5 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 64.8$ Hz) (**9**) para el fósforo de la alildifenilfosfina y a 34.7 ($^3J_{\text{PP}} = 68.0$ Hz) (**8**) y 35.1 ppm ($^3J_{\text{PP}} = 64.8$ Hz) (**9**) para el fósforo de la sal de fosfonio formada. Estos datos de RMN concuerdan con las señales observadas para el complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\{\kappa^2(\text{P},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ descrito recientemente en nuestro grupo⁸.

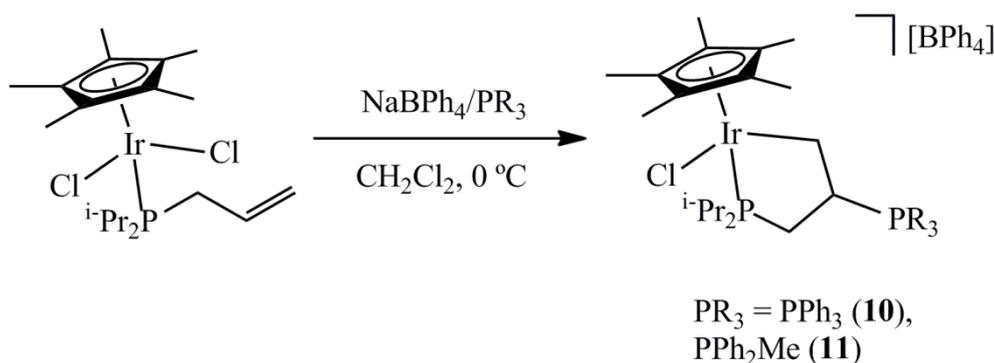
En el espectro de RMN de ^1H se observa la desaparición de las señales correspondientes al grupo alilo de la fosfina $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ coordinada κ^1 (*P*) al iridio y la aparición de nuevas señales en la zona de protones alifáticos.

Así, el espectro de ^1H concuerda con la formación de un iridaciclo de cinco eslabones. Las señales para IrCH_2 aparecen como multipletes a 2.68 y 2.84 ppm (**8**) y a 2.47 ppm (**9**). También se observan las señales del grupo PCH_2 a 2.58 y 3.15 ppm (**8**) y 2.47 ppm (**9**), desplazadas a campos altos y el CHPR_3 del ciclo como un multiplete a 3.48 ppm (**8**) ó 3.24 ppm (**9**).

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparecen las señales IrCH_2 a 8.7 (**8**) y 8.9 ppm (**9**), así como las del grupo PCH_2 como un singulete a 30.5 para **8** y un doblete a 37.8 ($^1J_{\text{CP}} = 38.2$ Hz) para **9**. Además el grupo CH de la sal de fosfonio se observa como un doblete a 37.6 ppm para ambos complejos ($^1J_{\text{CP}} = 40.6$ Hz (**8**), $^1J_{\text{CP}} = 41.2$ Hz (**9**)).

Los valores de conductividad molar para una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M en acetona ($\Lambda_M = 136$ (**8**), 141 (**9**) $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) se encuentran dentro del rango habitual para electrolitos 1:1¹⁵.

Los complejos **10** y **11** se han preparado de forma análoga por reacción del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-i-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**) con fosfinas en presencia de tetrafenilborato de sodio, **Esquema 2.6**.



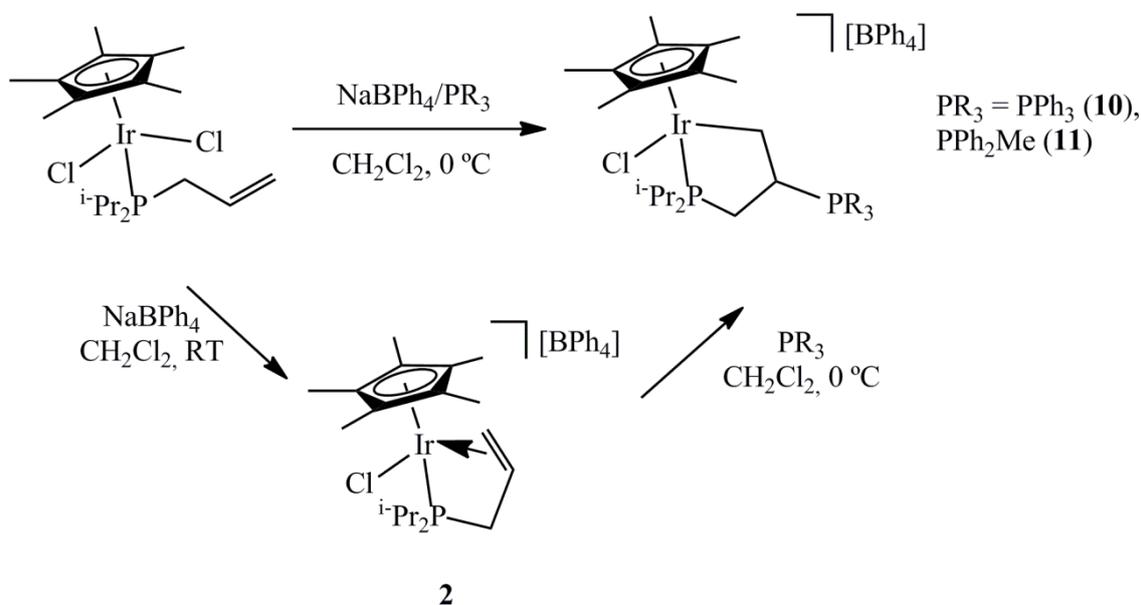
Esquema 2.6

Los datos de los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se recogen en la *Parte Experimental*.

Los valores de conductividad molar para una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M en acetona ($\Lambda_M = 129$ (**10**), 133 (**11**) $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) se encuentran dentro del rango habitual para electrolitos 1:1¹⁵.

En el apartado anterior (**2.2**) se ha descrito la síntesis quimioselectiva de los complejos **3** a **5** por ataque del nucleófilo (isocianuro o piridina) al centro metálico. Sin embargo la reacción con fosfina transcurre de manera diferente. La formación de los complejos **8-11** puede explicarse suponiendo que la reacción ocurre a través de la extracción de un cloruro y coordinación de la alilfosfina κ^3 ($\text{P}, \text{C}, \text{C}$). Un ataque posterior de la fosfina al doble enlace genera el iridafosfaciclo con una sal de fosfonio.

Para confirmar el mecanismo propuesto se ha llevado a cabo la reacción del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**2**) con fosfinas obteniéndose los complejos **10** y **11**, Esquema 2.7.



Esquema 2.7

Además, para comprobar la estructura de estos complejos y la formación del iridafosfaciclo se ha obtenido la estructura de difracción de rayos X de monocristal para el complejo **11**. Se han obtenido cristales adecuados para este estudio mediante la difusión lenta de heptano sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{Me})\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (**11**) en diclorometano. La estructura del compuesto se muestra en la **Figura 2.4**. Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en las **Tablas 2.3 y 2.4**, mientras que los datos referentes a la toma de datos y características del cristal se resumen en la **Apartado 4.2** del *Apéndice*.

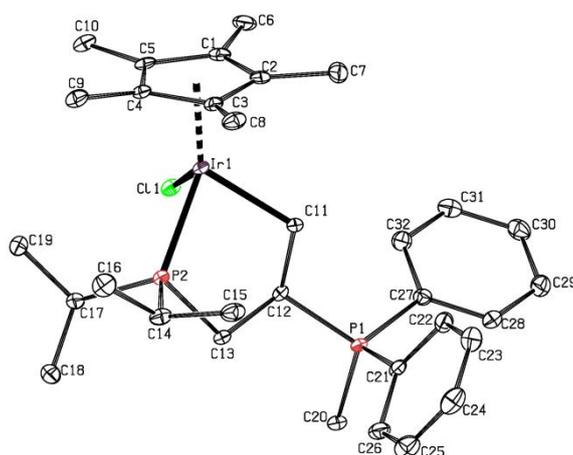


Figura 2.4

La estructura molecular muestra la existencia de un átomo de iridio enlazado al anillo de cinco eslabones del ligando pentametilciclopentadienilo, al átomo de cloro, a un átomo de fósforo y a un átomo de carbono dando lugar a un iridafosfaciclo. Posee una estructura típica de “banqueta de piano de tres patas”.

Tabla 2.3. Distancias de enlace (Å)

Distancia		Distancia	
Ir(1)-Cl(1)	2.2746(14)	P(2)-C(13)	1.847(6)
Ir(1)-P(2)	2.2746(14)	C(12)-C(13)	1.544(8)
Ir(1)-C(11)	2.129(5)	C(11)-C(12)	1.542(7)
Ir(1)-CT01	1.8601(3)	C(12)-P(1)	1.812(5)

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Tabla 2.4 Ángulos de enlace (°)

Ángulo		Ángulo	
C(11)-Ir(1)-P(2)	80.22(15)	Cl(1)-Ir(1)-CT01	119.79(3)
C(11)-Ir(1)-Cl(1)	87.30(15)	C(11)-Ir(1)-CT01	125.74(14)
P(2)-Ir(1)-Cl(1)	86.94(5)	P(2)-Ir(1)-CT01	140.54(4)
C(12)-C(11)-Ir(1)	111.9(4)	C(11)-C(12)-C(13)	112.0(4)
C(12)-C(13)-P(2)	108.3(4)	C(13)-P(2)-Ir(1)	106.38(18)

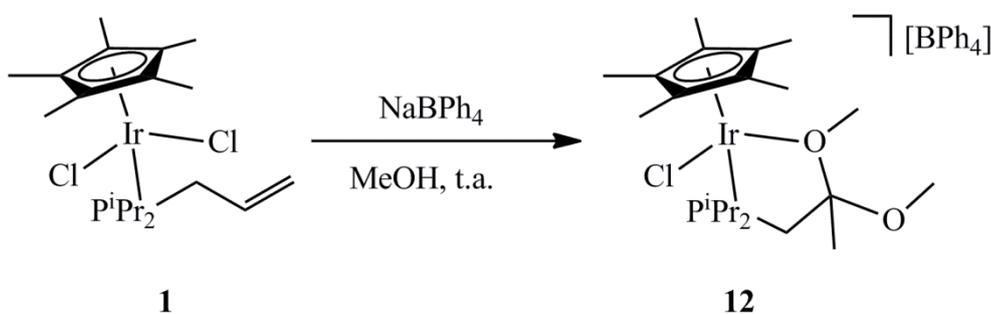
***CT01**: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

La característica más importante de esta estructura es la presencia de un iridafosfaciclo de cinco eslabones con un sustituyente trifenilfosfonio. Las distancias C(12)-C(13) (1.544(8) Å) y C(11)-C(12) (1.542(7) Å) son típicas de enlaces sencillos C-C, lo que confirma la formación de un ciclo y la desaparición del doble enlace de la fosfina ADIP. Los carbonos del anillo presentan hibridación sp^3 de acuerdo con los valores de los ángulos alrededor de los carbonos C(11), C(12) y C(13) en el rango entre 106 y 112°.

Los valores de los ángulos de enlace C(11)-Ir(1)-P(2), C(11)-Ir(1)-Cl(1) y P(2)-Ir(1)-Cl(1) en torno al metal, así como los que incluyen el centroide del ciclo de cinco eslabones Cl(1)-Ir(1)-CT01, C(11)-Ir(1)-CT01 y P(2)-Ir(1)-CT01 son coherentes con un entorno de coordinación pseudooctaédrico alrededor del metal.

2.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OMe})_2\text{CH}_3\}][\text{BPh}_4]$ (12)

La reacción del compuesto $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) con 3 equivalentes de tetrafenilborato de sodio en MeOH a temperatura ambiente conduce a la formación del compuesto 12, Esquema 2.8.



Esquema 2.8.

El complejo obtenido es un sólido naranja estable al aire. Es soluble en disolventes orgánicos como acetona y diclorometano e insoluble en disolventes como *n*-hexano y éter dietílico.

Este compuesto se ha caracterizado analítica y espectroscópicamente, observándose en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un singulete a 29.5 ppm., además de la señales de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que se recogen en la *Parte Experimental*.

La caracterización estructural de **12** se ha realizado mediante difracción de rayos X de monocristal. Se han obtenido cristales adecuados para este estudio mediante la difusión lenta de una mezcla de hexano y éter dietílico sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2\text{CH}_3\}][\text{BPh}_4]$ (**12**) en diclorometano. La estructura del compuesto se muestra en la **Figura 2.5**. Los datos más significativos de ángulos y distancias de enlace se encuentran recogidos en las **Tablas 2.5 y 2.6**, mientras que los datos referentes a la toma de datos y características del cristal se resumen en la **Apartado 4.3** del *Apéndice*.

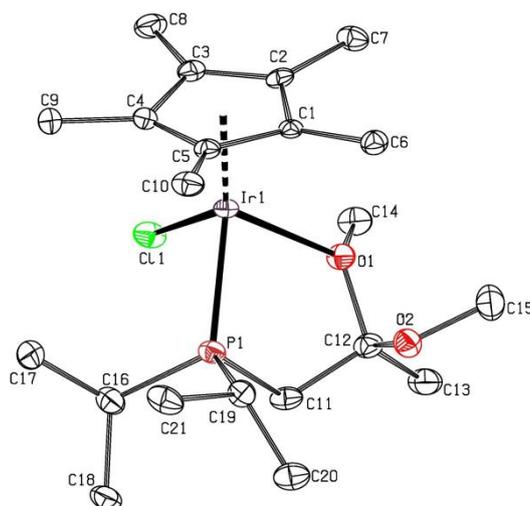


Figura 2.5

La estructura molecular muestra la existencia de un átomo de iridio enlazado al anillo de cinco eslabones del ligando pentametilciclopentadienilo, al átomo de cloro, a un átomo de fósforo, y a un átomo de oxígeno del iridafosfaoxacilo. Posee una estructura típica de “banqueta de piano de tres patas”.

Tabla 2.5. Distancias de enlace (Å)

Distancia		Distancia	
Ir(1)-Cl(1)	2.3946(12)	P(1)-C(11)	1.831(5)
Ir(1)-P(1)	2.3027(13)	C(12)-C(13)	1.524(8)
Ir(1)-O(1)	2.273(3)	C(12)-O(2)	1.477(6)
Ir(1)-CT01	1.81487(19)	C(12)-O(1)	1.407(7)
C(11)-C(12)	1.527(8)		

*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

Tabla 2.6 Ángulos de enlace (°)

Ángulo		Ángulo	
Cl(1)-Ir(1)-P(1)	87.10(4)	Cl(1)-Ir(1)-CT01	124.88(3)
Cl(1)-Ir(1)-O(1)	83.55(10)	P(1)-Ir(1)-CT01	137.31(3)
P(1)-Ir(1)-O(1)	81.43(9)	O(1)-Ir(1)-CT01	125.08(9)
C(12)-C(11)-P(1)	112.4(3)	O(1)-C(12)-C(11)	106.5(4)

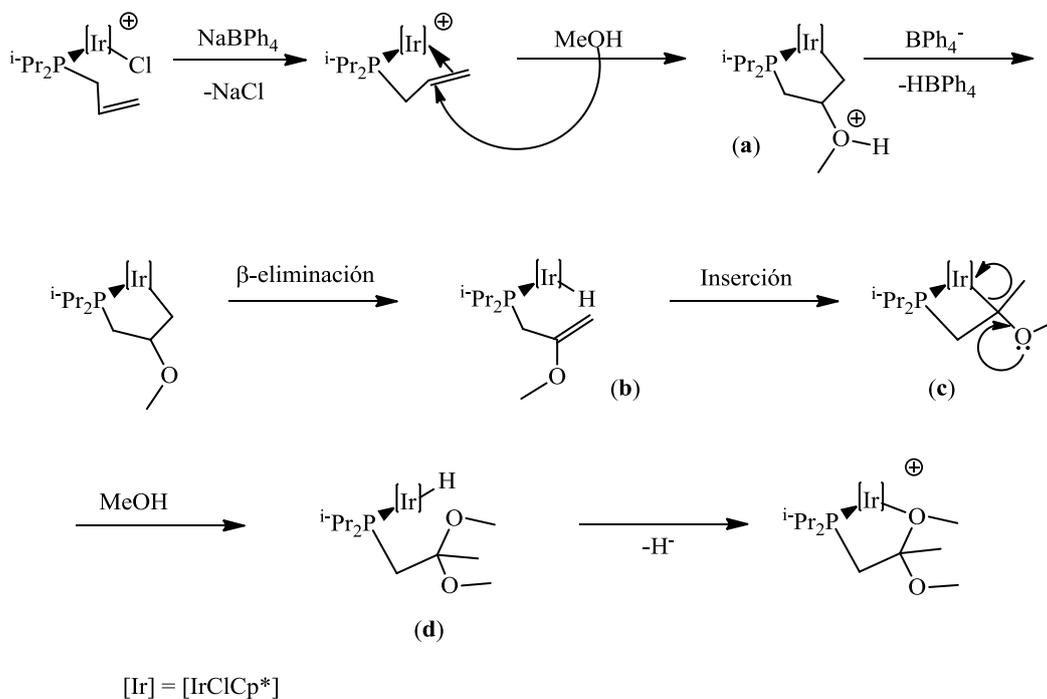
*CT01: Centroide de C(1), C(2), C(3), C(4), C(5)

La característica más importante de esta estructura es la presencia de un iridafosfaoxacilo de cinco eslabones. Las distancias C(12)-O(1) (1.477(6) Å), C(11)-C(12) (1.527(8) Å) y C(12)-C(13) (1.524(8) Å) son típicas de enlaces sencillo, lo que confirma la formación de un ciclo y la desaparición del doble enlace de la fosfina ADIP. Los carbonos del anillo presentan hibridación sp^3 de acuerdo con los valores de los ángulos alrededor de los carbonos C(11) y C(12) en el rango entre 106 y 112°.

Los valores de los ángulos de enlace Cl(1)-Ir(1)-P(1), Cl(1)-Ir(1)-O(2) y P(1)-Ir(1)-O(2) en torno al metal, así como los que incluyen el centroide del ciclo de cinco eslabones Cl(1)-Ir(1)-CT01, O(1)-Ir(1)-CT01 y P(1)-Ir(1)-CT01 son coherentes con un entorno de coordinación pseudo-octaédrico alrededor del metal.

El valor de conductividad molar para una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M en acetona ($\Lambda_M = 135 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) se encuentra dentro del rango habitual para electrolitos 1:1¹⁵.

El mecanismo propuesto para esta reacción, **Esquema 2.9**, involucra un ataque nucleófilo del metanol al doble enlace de la alilfosfina coordinada $\kappa^3(P,C,C)$ análogo al descrito en el apartado anterior (2.3) (a), la pérdida de un protón seguida de la β -eliminación de un hidrógeno conduce a la formación de una especie con doble enlace (b). La inserción de la olefina en el enlace Ir-H formado (c), y posterior adición de metanol origina la especie (d) que por ataque del grupo MeO^- al iridio y pérdida de hidruro genera el producto final.



Esquema 2.9

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y DE PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

Todas las reacciones descritas en este trabajo se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de nitrógeno seco, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

Los disolventes utilizados se han destilado previamente, bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando un sistema de destilado y secado SPS (Solvent Purification System de Scharlab) para diclorometano, hexano y éter dietílico. Otros disolventes se han destilado utilizando metóxido de magnesio (metanol) y sulfato de calcio (acetona) como agentes deshidratantes, según métodos descritos en la bibliografía.²⁰

Los complejos precursores $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ ²¹ y $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ¹¹ así como la alildifenilfosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)$ ²² y la alildiisopropilfosfina $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)$ ²² se han preparado según métodos descritos en la bibliografía. El resto de los reactivos empleados son comerciales y se han utilizado sin posterior purificación.

3.2. TÉCNICAS GENERALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos descritos en este trabajo se han caracterizado empleando las siguientes técnicas:

- **Espectroscopía de Infrarrojo (IR)**

Los espectros de infrarrojo se han realizado utilizando un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 1720-XFT. Las vibraciones de tensión se expresan en números de onda (cm^{-1}), siendo el error en la determinación de las posiciones de las absorciones del orden de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Todos ellos se han llevado a cabo en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de absorción se indica entre paréntesis de acuerdo con la siguiente secuencia: mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil.

- **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)**

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han realizado en espectrómetros BRUKER AV-300 y DPX-300 [a 300.1 MHz (^1H), 75.4 MHz (^{13}C) ó 121.5 MHz (^{31}P)] y BRUKER AV-400 [a 400.1 MHz (^1H), 100.6 MHz (^{13}C) ó 162.1 MHz (^{31}P)] empleando tubos de 5 mm de diámetro y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno.

Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm). Se ha empleado como referencia interna tetrametilsilano para los espectros de ^1H y ^{13}C , y ácido fosfórico (85%) como referencia externa para los espectros de ^{31}P . Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hz.

Los espectros de RMN de ^{13}C y ^{31}P se han realizado con desacoplamiento total de protón ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$). Para la asignación de las señales de los espectros de algunos de los compuestos descritos en el presente trabajo se han realizado experimentos DEPT-135 así como experimentos de RMN bidimensionales (HSQC y COSY).

Se ha utilizado acetona, cloroformo y diclorometano como disolventes deuterados, manteniéndose las disoluciones en atmósfera de nitrógeno.

- **Espectrometría de masas (ESI)**

Los espectros de masas electrospray (ESI) se han obtenido en un espectrómetro MICROTOF-Q de Bruker en la Universidad de Sevilla, operando en modo positivo y usando disoluciones en metanol.

- **Análisis elemental de C, H y N**

Los análisis elementales de C, H y N para los compuestos aquí descritos se han realizado en un microanalizador LECO CHNS-Truspec en la Universidad de Sevilla.

- **Medidas de conductividad**

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo a 20°C con un conductímetro Jenway PCM3 Crison EC-meter Basic 30+ con disoluciones en acetona de concentración aproximadamente $1 \cdot 10^{-3}$ M.

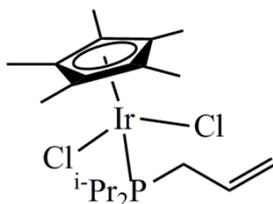
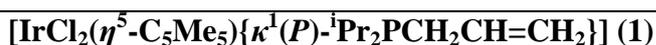
- **Determinación estructural por difracción de Rayos X**

Las determinaciones estructurales por difracción de Rayos X expuestas en este trabajo las ha realizado la Dra. Josefina Díez del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo. La toma de datos se ha realizado utilizando difractómetros de monocristal Nonius kappa CCD usando radiación Cu-K α .

3.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS PRECURSORES PENTAMETILCICLOPENTADIENILO DE IRIDIO (III) CON ALILDIFENILFOSFINA Y ALILDIISOPROPILFOSFINA.

3.3.1. Síntesis del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1)

Sobre una disolución del complejo dímero $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (300 mg, 0.376 mmol) en CH_2Cl_2 (60 mL) se añaden 2.2 equivalentes de alildiisopropilfosfina (131 μL , 0.828 mmol). Tras la adición se observa un cambio de color de naranja a amarillo. Se agita la disolución a temperatura ambiente durante 2h. Se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 20 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo anaranjado. Los disolventes se decantan y el sólido se lava con hexano (2x10 mL) y se seca a vacío.



Fórmula molecular: $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{IrP}$

Peso molecular: 556.57 g/mol

Color: amarillo-anaranjado

Rendimiento: 87%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{IrP} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C (39.10), H (5.89).

Análisis elemental encontrado (%): C (39.79), H (6.13).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.7$ (s) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (m, 12H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (s, 15H, C_5Me_5), 2.50 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.27 (m, 2H, PCH_2), 5.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 18.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.92 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

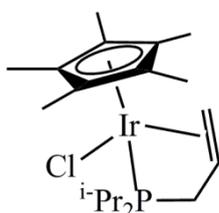
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.4$ (s, 15H, C_5Me_5), 18.4, 18.8 (2s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29.8$ Hz, PCH_2), 26.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.5$ Hz, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 91.7 (s, C_5Me_5), 118.0 (s, $=\text{CH}_2$), 133.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

IR (KBr): 1630 (m, $\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

3.3.2. Síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$

(2)

Una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (50 mg, 0.089 mmol) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (92 mg, 0.269 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL) se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos, observándose un oscurecimiento de la disolución. Una vez finalizada la agitación precipita, por concentración a vacío, un sólido amarillo. Se decanta el disolvente y el sólido obtenido se seca a presión reducida. Se extrae en CH_2Cl_2 y la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 2 mL y tras gotear esta disolución en 30 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo. Los disolventes se decantan y se seca el sólido a vacío.



Fórmula molecular: $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{BClIrP}$

Peso molecular: 840.34 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 23%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{BClIrP}$: C (61.46), H (6.48). **Análisis elemental encontrado (%):** C (61.45), H (6.57).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -92.6$ (s) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.16$ (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (m, 6H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.0$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.71 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (m,

1H, PCH₂), 3.46 (m, 1H, PCH₂), 4.25 (d, ³J_{HH} = 12.8 Hz, 1H, =CH₂), 4.45 (m, 2H, CH=CH₂), 6.85 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.05 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.31 (s, 8H, H_{orto}, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.6 (s, C₅Me₅), 15.3, 17.6, 18.3, 19.1 (4s, PCH(CH₃)₂), 21.7 (d, ¹J_{CP} = 28.3 Hz, PCH(CH₃)₂), 22.7 (d, ¹J_{CP} = 28.3 Hz, PCH(CH₃)₂), 25.2 (d, ¹J_{CP} = 28.3 Hz, PCH₂), 65.9 (s, CH=CH₂), 70.9 (s, CH=CH₂), 100.0 (s, C₅Me₅), 121.9, 125.8, 135.7 (3s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.2 Hz, C_{ipso}, BPh₄) ppm.

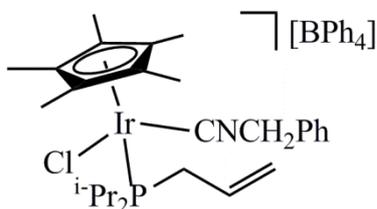
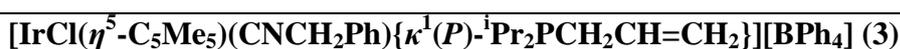
Conductividad molar (acetona): 123 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹.

IR (KBr): 1579 (m, C=C) cm⁻¹.

3.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS PENTAMETILCICLOPENTADIENILO DE IRIDIO (III) CON ALILDIFENILFOSFINA Y ALILDIISOPROPILFOSFINA A PARTIR DE LOS COMPLEJOS $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ⁱPr)

3.4.1. Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CNR})\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = CH₂Ph (3), Cy (4))

Sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (50 mg, 0.089 mmol) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (92 mg, 0.269 mmol) en MeOH (10 mL) se añaden dos equivalentes de bencilisocianuro (22 µL, 0.179 mmol) o ciclohexilisocianuro (25 µL, 0.179 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente 1 h durante la cual se produce la precipitación de un sólido amarillo. Se decanta el disolvente y el sólido obtenido se seca a presión reducida. Se extrae en CH₂Cl₂ y la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano y 10 mL de éter dietílico (3) ó 10 mL de metanol (4) precipita un sólido amarillo. Se decantan los disolventes y el sólido se seca a vacío.



Fórmula molecular: C₅₁H₆₁NBClIrP

Peso molecular: 957.49 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 66%

Análisis elemental teórico (%): C₅₁H₆₁NBClIrP: C (63.97), H (6.42), N (1.46).

Análisis elemental encontrado (%): C (63.50), H (6.48), N (1.96).

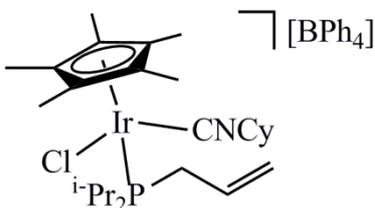
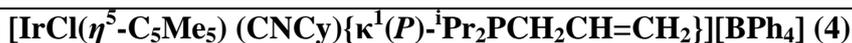
RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃): δ = 11.2 (s) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.09 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.22 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.79 (d, ⁴J_{HP} = 1.2 Hz, 15H, C₅Me₅), 2.37 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.74 (m, 1H, PCH₂), 3.18 (m, 1H, PCH₂), 4.85 (sa, 1H, CNCH₂Ph), 4.97 (d, ²J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, CNCH₂Ph), 5.15 (d, ³J_{HH} = 17.2 Hz, 1H, =CH₂), 5.24 (d, ³J_{HH} = 10.8 Hz, 1H, =CH₂), 5.77 (m, 1H, CH=CH₂), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.05 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.37 (m, 8H, H_{orto}, BPh₄), 7.49-7.66 (m, 5H, Ph) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.5 (s, C₅Me₅), 17.9, 18.0, 18.2, 18.8 (4s, PCH(CH₃)₂), 26.0 (d, ¹J_{CP} = 30.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.6 (d, ¹J_{CP} = 32.1 Hz, PCH₂), 49.5 (s, CNCH₂Ph), 100.1 (s, C₅Me₅), 120.3 (d, ³J_{CP} = 10.0 Hz, =CH₂), 121.7, 125.6, (2s, BPh₄), 127.1-131.2 (Ph, CH=CH₂, CNCH₂Ph), 135.9 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.2 Hz, C_{ipso}, BPh₄) ppm.

Conductividad molar (acetona): 116 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹.

IR (KBr): 2197 (f, C≡N), 1579 (m, C=C) cm⁻¹.



Fórmula molecular: C₅₀H₆₅NBClIrP

Peso molecular: 949.51 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 60%

Análisis elemental teórico (%): C₅₀H₆₅NBClIrP: C (63.25), H (6.90), N (1.48).

Análisis elemental encontrado (%): C (63.32), H (6.72), N (1.52)

RMN ³¹P{¹H} (162.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.3 (s) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.23 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.44-2.25 (m, 10H, CH₂, Cy), 1.85 (s, 15H, C₅Me₅), 2.45 (m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.87 (m, 1H, PCH₂), 3.24 (m, 1H, PCH₂), 4.12 (m, 1H, CNCH, Cy), 5.27 (m, 2H, =CH₂), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.06 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.35 (s, 8H, H_{orto}, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.5 (s, C₅Me₅), 18.0, 18.1, 18.2, 18.8 (4s, PCH(CH₃)₂), 22.6, 23.3 (2s, CH₂, Cy), 24.4, 24.5 (2s, PCH(CH₃)₂), 26.2 (d, ¹J_{CP} = 27.3 Hz, PCH₂), 32.4, 32.7, 32.8 (3s, CH₂, Cy), 56.4 (s, CNCH, Cy), 99.7 (s, C₅Me₅), 120.4 (d, ³J_{CP} = 10.9 Hz, =CH₂), 121.7, 125.6, (2s, BPh₄), 128.3 (s, CNCy), 130.7 (s, CH=CH₂), 135.9 (s, BPh₄), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.2 Hz, C_{ipso}, BPh₄) ppm.

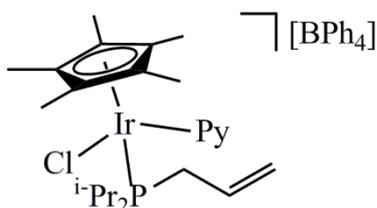
Conductividad (acetona): 143 Ω^{-1} cm² mol⁻¹.

IR (KBr) : 2193 (f, C \equiv N), 1579 (m, C=C) cm⁻¹.

3.4.2. Síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Py})\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$

(5)

Sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (50 mg, 0.089 mmol) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (92 mg, 0.269 mmol) en MeOH (15 mL) se añaden cinco equivalentes de piridina (37 μL , 0.449 mmol). La disolución se agita a temperatura ambiente 30 minutos durante los cuales precipita un sólido amarillo. Se decanta el disolvente y el sólido obtenido se seca a presión reducida. Se extrae en CH_2Cl_2 y la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano y 10 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.



Fórmula molecular: $\text{C}_{48}\text{H}_{59}\text{NBClIrP}$

Peso molecular: 919.44 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 66%

RMN ^{31}P { ^1H } (162.1 MHz, acetona d-6): $\delta = 1.4$ (s) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.12$ (m, 3H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (m, 9H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.58 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.83 (m, 1H, PCH_2), 3.04 (m, 1H, PCH_2), 5.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.75 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, H_{para} , BPh_4), 6.92 (t,

$^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.35 (sa, 8H, H_{orto}, BPh₄), 7.68, 8.13, 8.60 (3m, 5H, Py) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.3$ (s, C_5Me_5), 18.5, 18.8, 18.8, 18.9 (4s, PCH(CH₃)₂), 24.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29.9$ Hz, PCH(CH₃)₂), 25.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 27.2$ Hz, PCH(CH₃)₂), 25.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.5$ Hz, PCH₂), 94.2 (s, C_5Me_5), 120.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, =CH₂), 121.7, 125.6 (2s, BPh₄), 127.2, (s, Py), 129.7 (s, CH=CH₂), 135.9 (s, BPh₄), 140.0, 152.4 (2s, Py), 164.0 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.2$ Hz, C_{ipso}, BPh₄) ppm.

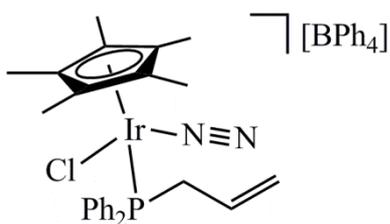
Conductividad (acetona): $137 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

IR (KBr) : 1579 (m, C=C) cm^{-1} .

3.4.3. Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (R = Ph (6), ⁱPr (7))

Sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (100 mg, 0.160 mmol) o $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (100 mg, 0.179 mmol) en CH_2Cl_2 (30 mL) se añaden tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (164 mg, 0.480 mmol (6), 184 mg, 0.538 mmol (7)). La disolución se agita a temperatura ambiente bajo borboteo de N_2 durante 30 minutos (6) ó 3 horas (7) y se concentra a vacío produciéndose la precipitación de un sólido amarillo. Se decanta el disolvente y el sólido obtenido se seca a presión reducida. Se extrae en CH_2Cl_2 y la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano y 10 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.

$[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2)\{\kappa^1(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (6)



Fórmula molecular: $\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{BClIrP}$

Peso molecular: 936.39 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 46%

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.2$ (s) ppm.

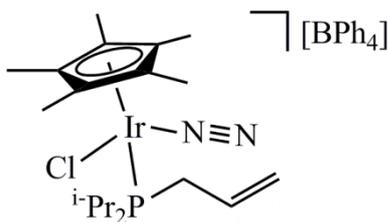
RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.58$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.4$ Hz, 15H, C_5Me_5), 3.48 (m, 1H, PCH_2), 3.75 (m, 1H, PCH_2), 5.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.42 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.88 (t, $^3J_{\text{HH}} =$

7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.35 (m, 8H, H_{orto}, BPh₄), 7.40-7.77 (m, 10H, Ph) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.6$ (s, C_5Me_5), 35.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37.5$ Hz, PCH₂), 105.2 (s, C_5Me_5), 121.7, 125.6, 135.9 (3s, BPh₄), 123.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, =CH₂), 127.0-133.9 (Ph, CH=CH₂), 164.0 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.2$ Hz, C_{ipso}, BPh₄) ppm.

Conductividad molar (acetona): $95 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

IR (KBr): 2041 (f, N \equiv N), 1578 (m, C=C) cm^{-1} .



Fórmula molecular: C₄₃H₅₄N₂BClIrP

Peso molecular: 868.36 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 66%

RMN ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.6 (s) ppm.

RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.23 (m, 12H, PCH(CH₃)₂), 1.91 (s, 15H, C₅Me₅), 2.42 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.59 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 3.03 (m, 1H, PCH₂), 3.16 (m, 1H, PCH₂), 5.39 (m, 2H, =CH₂), 5.81 (m, 1H, CH=CH₂), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.05 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.37 (m, 8H, H_{orto}, BPh₄) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.6 (s, C₅Me₅), 18.1, 18.3, 18.5, 19.1 (4s, PCH(CH₃)₂), 26.2 (d, ¹J_{CP} = 28.6 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.0 (d, ¹J_{CP} = 31.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 27.7 (d, ¹J_{CP} = 32.2 Hz, PCH₂), 105.3 (s, C₅Me₅), 121.7, 125.6, 135.9 (3s, BPh₄), 122.4 (d, ³J_{CP} = 10.6 Hz, =CH₂), 128.9 (d, ²J_{CP} = 8.1 Hz, CH=CH₂), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.2 Hz, C_{ipso}, BPh₄) ppm.

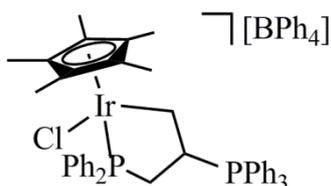
Conductividad molar (acetona): 89 Ω^{-1} cm² mol⁻¹.

IR (KBr): 2026 (f, N≡N), 1578 (m, C=C) cm⁻¹.

3.5 REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (R = Ph, ⁱPr) FRENTE A FOSFINAS.

3.5.1. Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(P,C)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ (PR₃ = PPh₃ (8), PPh₂Me (9))

Sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(P)\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (50 mg, 0.080 mmol) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (78 mg, 0.240 mmol) en MeOH (5 mL) a 0 °C se añade gota a gota una disolución de un equivalente de PPh₃ (21.2 mg, 0.080 mmol) o PPh₂Me (15 µL, 0.080 mmol) en 5 mL de MeOH. Tras la adición se agita la disolución a 0 °C durante 15 minutos. Durante la agitación precipita un sólido amarillo en el medio de reacción. El disolvente se decanta y el sólido obtenido se seca a presión reducida. Se extrae en CH₂Cl₂ y la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano y 10 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.



Fórmula molecular: C₆₇H₆₅BClIrP₂

Peso molecular: 1170.66 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 46%

Análisis elemental teórico (%): C₆₇H₆₅BClIrP₂: C (68.74), H (5.60). **Análisis elemental encontrado (%):** C (68.41), H (5.86).

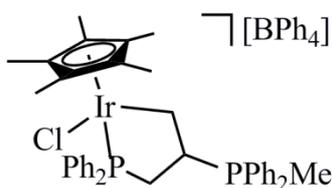
E/M (ESI): $m/z = 851.1$ $[\text{IrCl}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PPh}_3)\text{CH}_2)]^+$, 589.0
 $[\text{IrCl}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHCH}_2)]^+$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.0$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 68.0$ Hz, Ph_2P), 34.7 (d, $^3J_{\text{PP}} = 68.0$ Hz, PPh_3) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.56$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.0$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.58 (m, 1H, PCH_2), 2.68 (m, 1H, IrCH_2), 2.84 (m, 1H, IrCH_2), 3.15 (m, 1H, PCH_2), 3.48 (m, 1H, CHPPH_3), 6.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, H_{para} , BPh_4), 7.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, H_{meta} , BPh_4), 7.38 (s.a., 8H, H_{orto} , BPh_4), 7.42-7.86 (25H, PPh_3 , PPh_2) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.4$ (s, C_5Me_5), 8.7 (s, IrCH_2), 37.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 40.6$ Hz, CHPPH_3), 30.5 (s, PCH_2), 93.0 (s, C_5Me_5), 121.7, 125.6, 135.9 (3s, BPh_4), 125.9-135.1 (PPh_3 , PPh_2), 164.0 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.2$ Hz, C_{ipso} , BPh_4) ppm.

Conductividad molar (acetona): $136 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.



Fórmula molecular: $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{BClIrP}_2$

Peso molecular: 1108.38 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 77%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{62}\text{H}_{63}\text{BClIrP}_2$: C (67.17), H (5.73). **Análisis elemental encontrado (%):** C (67.11), H (5.96).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.5$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 64.8$ Hz, Ph_2P), 35.1 (d, $^3J_{\text{PP}} = 64.8$ Hz, PPh_2Me) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.57$ (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.21 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz, 3H, PPh_2Me), 2.47 (m, 2H, IrCH_2 , PCH_2), 2.64 (m, 1H, IrCH_2), 2.88 (m, 1H, PCH_2), 3.24 (m, 1H, CHPPH_2Me), 6.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, H_{para} , BPh_4), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, H_{meta} , BPh_4), 7.35 (s, 8H, H_{orto} , BPh_4), $7.42\text{-}7.98$ (20H, PPh_2Me , PPh_2) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.2$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 58.0$ Hz, 3H, PPh_2Me), 8.4 (s, C_5Me_5), 8.9 (s, IrCH_2), 37.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 41.2$ Hz, CHPPH_2Me), 37.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.2$ Hz, PCH_2), 92.9 (s, C_5Me_5), 121.7 , 125.6 , 135.9 (3s, BPh_4), $127.4\text{-}135.2$ (PPh_2 , PPh_2Me), 164.0 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.2$ Hz, C_{ipso} , BPh_4) ppm.

Conductividad molar (acetona): $141 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

3.5.2. Síntesis de los complejos $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{PR}_3)\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ (**10**), PPh_2Me (**11**))

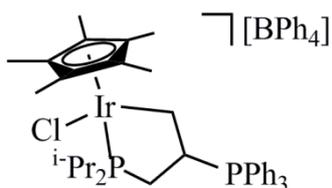
Método A:

Sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**1**) (30 mg, 0.053 mmol) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (55 mg, 0.161 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) a 0 °C se añade gota a gota una disolución de un equivalente de PPh_3 (14.3 mg, 0.053 mmol) (**10**) o PPh_2Me (10 μL , 0.053 mmol) (**11**) en 5 mL de CH_2Cl_2 . Tras la adición se agita la disolución a 0 °C durante 3 h y 30 minutos (**10**) ó 2 h (**11**). La mezcla se concentra a vacío y precipita un sólido amarillo. Se decanta el disolvente y el sólido obtenido se seca a presión reducida. Se extrae en CH_2Cl_2 y la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano y 10 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.

Método B:

Sobre una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (**2**) (20 mg, 0.023 mmol) en CH_2Cl_2 (5 mL) a 0 °C se añade gota a gota una disolución de un equivalente de PPh_3 (6.3 mg, 0.023 mmol) (**10**) o PPh_2Me (3.3 μL , 0.023 mmol) (**11**) en 5 mL de CH_2Cl_2 . Tras la adición se agita la disolución a 0 °C durante 30 minutos. Una vez finalizada la agitación se concentra la disolución hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de éter dietílico precipita un sólido amarillo. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.





Fórmula molecular: $C_{61}H_{69}BClIrP_2$

Peso molecular: 1102.63 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 98% (Método B)

Análisis elemental teórico (%): $C_{61}H_{69}BClIrP_2 \cdot 0.25 CH_2Cl_2$: C (65.46), H (6.23).

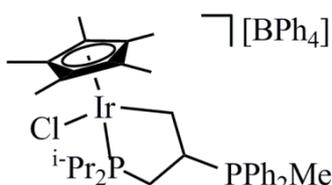
Análisis elemental encontrado (%): C (65.63), H (5.99).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (162.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 23.4$ (d, $^3J_{PP} = 53.5$ Hz, iPr_2P), 43.3 (d, $^3J_{PP} = 53.5$ Hz, PPh_3) ppm.

RMN 1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.66$ (m, 3H, $PCH(CH_3)_2$), 0.94 (m, 3H, $PCH(CH_3)_2$), 1.32 (m, 7H, $PCH(CH_3)_2$, PCH_2), 1.45 (m, 1H, $IrCH_2$), 1.69 (s, 15H, C_5Me_5), 1.83 (m, 2H, $IrCH_2$, PCH_2), 2.11 (m, 1H, $PCH(CH_3)_2$), 2.86 (m, 1H, $PCH(CH_3)_2$), 4.56 (m, 1H, $CHPPh_3$), 6.91 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 4H, H_{para} , BPh_4), 7.04 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 8H, H_{meta} , BPh_4), 7.38 (s, 8H, H_{orto} , BPh_4), $7.74-7.85$ (15H, PPh_3) ppm.

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.4$ (s, $IrCH_2$), 8.6 (s, C_5Me_5), 17.8 , 18.1 , 18.5 , 19.0 (4s, $PCH(CH_3)_2$), 24.8 (d, $^1J_{CP} = 19.0$ Hz, PCH_2), 25.1 (d, $^1J_{CP} = 21.3$ Hz, $PCH(CH_3)_2$), 26.1 (d, $^1J_{CP} = 27.6$ Hz, $PCH(CH_3)_2$), 33.8 (d, $^1J_{CP} = 36.9$ Hz, $CHPPh_3$), 95.0 (s, C_5Me_5), 121.7 , 125.6 , 135.9 (3s, BPh_4), $127.0-134.8$ (PPh_3), 164.0 (c, $^1J_{C^{11}B} = 49.2$ Hz, C_{ipso} , BPh_4) ppm.

Conductividad molar (acetona): $129 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$.



Fórmula molecular: C₅₆H₆₇BClIrP₂

Peso molecular: 1040.56 g/mol

Color: amarillo

Rendimiento: 95% (Método B)

Análisis elemental teórico (%): C₅₆H₆₇BClIrP₂·1 CH₂Cl₂: C (60.83), H (6.18). **Análisis elemental encontrado (%):** C (60.36), H (6.28).

RMN ³¹P{¹H} (162.1 MHz, CDCl₃): δ = 21.5 (d, ³J_{PP} = 53.5 Hz, ⁱPr₂P), 42.7 (d, ³J_{PP} = 53.5 Hz, PPh₂Me) ppm.

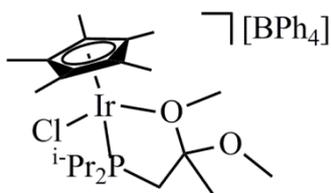
RMN ¹H (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.82 (m, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.00 (m, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.29 (m, 6H, PCH(CH₃)₂), 1.61 (m, 1H, IrCH₂), 1.68 (d, ⁴J_{HP} = 1.67 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.83 (m, 3H, IrCH₂, PCH₂), 1.94 (d, ²J_{HP} = 12.4 Hz, 3H, PPh₂Me), 2.11 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.85 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 3.91 (m, 1H, CHPPh₂Me), 6.91 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H, H_{para}, BPh₄), 7.04 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H, H_{meta}, BPh₄), 7.38 (s, 8H, H_{orto}, BPh₄), 7.52-7.81 (10H, PPh₂Me) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.7 (s, IrCH₂), 6.2 (d, ¹J_{CP} = 55.1 Hz, 3H, PPh₂Me), 8.9 (s, C₅Me₅), 17.9, 18.0, 18.4, 18.9 (4s, PCH(CH₃)₂), 25.1 (d, ¹J_{CP} = 29.6 Hz, PCH(CH₃)₂), 25.2 (d, ¹J_{CP} = 30.9 Hz, PCH₂), 26.1 (d, ¹J_{CP} = 27.6 Hz, PCH(CH₃)₂), 34.8 (dd, ¹J_{CP} = 36.4 Hz, ²J_{CP} = 12.4 Hz, CHPPh₂Me), 92.3 (s, C₅Me₅), 121.7, 125.6, 135.9 (3s, BPh₄), 130.0-134.8 (PPh₂), 164.0 (c, ¹J_{C¹¹B} = 49.2 Hz, C_{ipso}, BPh₄) ppm.

Conductividad molar (acetona): $133 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

3.6 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P},\text{O})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OMe})_2\text{CH}_3\}][\text{BPh}_4]$ (12)

Una disolución del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ (1) (50 mg, 0.089 mmol) y tres equivalentes de tetrafenilborato de sodio (92 mg, 0.269 mmol) en MeOH (15 mL) se agita a temperatura ambiente durante 1 h, observándose un oscurecimiento del medio de reacción. Una vez finalizada la reacción la disolución se concentra a vacío y precipita un sólido naranja. Se decanta el disolvente y el sólido obtenido se seca a presión reducida. Se extrae en CH_2Cl_2 y la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas. Se concentra hasta 2 mL y tras la adición de 10 mL de hexano y 10 mL de éter dietílico precipita un sólido naranja. Los disolventes se decantan y el sólido se seca a vacío.



Fórmula molecular: $\text{C}_{45}\text{H}_{60}\text{BClIrO}_2\text{P}$

Peso molecular: 902.41 g/mol

Color: naranja

Rendimiento: 65%

Análisis elemental teórico (%): $\text{C}_{45}\text{H}_{60}\text{BClIrO}_2\text{P}\cdot 1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: C (57.13), H (6.74).

Análisis elemental encontrado (%): C (57.17), H (6.57).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.5$ (s) ppm.

RMN ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.24$ (m, 15H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$, CH_3), 1.64 (s, 15H, C_5Me_5), 2.25 (m, 2H, PCH_2), 2.83 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, H_{para} , BPh_4), 7.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 8H, H_{meta} , BPh_4), 7.37 (s, 8H, H_{orto} , BPh_4) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.7$ (s, C_5Me_5), 17.2, 18.0, 18.6, 19.4 (4s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (s, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 37.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 27.5$ Hz, PCH_2), 92.3 (s, C_5Me_5), 121.7, 125.6, 135.9 (3s, BPh_4), 164.0 (c, $^1J_{\text{C}^{11}\text{B}} = 49.2$ Hz, C_{ipso} , BPh_4) ppm.

Conductividad molar (acetona): $135 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

En este trabajo:

1. Se ha abordado la síntesis de complejos catiónicos de iridio(III) de fórmula general $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{L})\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}][\text{BPh}_4]$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$, Ph , $\text{L} =$ isocianuros, piridina, N_2), (3-7) En estos complejos el ligando alilfosfina se coordina $\kappa^1(\text{P})$ al metal.
2. La síntesis de los complejos catiónicos se ha realizado a partir de los precursores $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]^{11}$, y de $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}](\mathbf{1})$, cuya síntesis se detalla en esta memoria.
3. Se ha llevado a cabo el estudio de la reactividad de los complejos $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$, Ph) y $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(\text{P,C,C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ frente a diferentes fosfinas formándose nuevos derivados con un anillo iridafosfaciclo de cinco eslabones. Se propone una vía de formación del mismo.
4. Los ataques nucleófilos a los complejos precursores $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$, Ph) y $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^3(\text{P,C,C})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ son reacciones quimioselectivas produciéndose los ataques al centro metálico (isocianuros, piridina, nitrógeno) o al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de la alilfosfina. En este último caso la reacción es quimio, regio y estereoselectiva.
5. La reacción del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^1(\text{P})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\}]$ con tetrafenilborato de sodio en metanol da lugar a un nuevo derivado $[\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\kappa^2(\text{P,O})\text{-}^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{OMe})_2\text{CH}_3\}][\text{BPh}_4]$ (**12**) cuya estructura se ha obtenido por difracción de rayos X de monocristal. La reacción origina un iridafosfaoxaciclo de cinco eslabones con un grupo OMe exocíclico.

5. BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2006**, *196*, 134.
- ² (a) P. Pongrácz, I. D. Kostas, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 149; (b) T. F. Wang, C. Y. Lai, C. C. Hwu, Y. S. Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218.
- ³ Algunos ejemplos recientes: (a) N. Ye, W.-M. Dai, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 831; (b) T. Achard, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, A. Riera, X. Verdagner, *Organometallics* **2011**, *30*, 3119; (c) J. W. Faller, T. Friss, J. Parr, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2644; (d) L. J. Hounjet, M. Bierenstiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Dalton Trans.* **2009**, 4213; (e) A. Hamada, P. Braunstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 1688; (f) S. C. N. Hsu, S.-C. Hu, Z.-S. Wu, M. Y. Chiang, M.-Y. Hung, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1912.
- ⁴ Algunos ejemplos recientes: (a) K. Gray, M. J. Page, J. Wagler, B. A. Messerle, *Organometallics* **2012**, *31*, 6270; (b) R. Lindner, B. van den Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Organometallics* **2011**, *30*, 499; (c) M. Jimenez-Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, S. Moncho, G. Ujaque, A. Lledos, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6035; (d) A. R. Shaffer, J. A. R. Schmidt, *Organometallics* **2009**, *28*, 2494; (e) S. Kealey, N. J. Long, P. W. Miller, A. J. P. White, A. D. Gee, *Dalton Trans.* **2008**, 2677.
- ⁵ (a) V. Lyaskovskyy, R. J. A. van Dijk-Moes, S. Burck, W. I. Dzik, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, B. de Bruin, K. Lammertsma, *Organometallics* **2013**, *32*, 363; (b) M. Bernechea, J. R. Berenguer, E. Lalinde, J. Torroba, *Organometallics* **2009**, *28*, 312; (c) D. Duraczynska, E. M. Serwicka, A. Waksmundzka-Gora, A. Drelinkiewicz, Z. Olejniczak, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 510; (d) M. Baya, M. L. Buil, M. A. Esteruelas, E. Oñate, *Organometallics* **2005**, *24*, 2030; (e) J. H. Nelson, K. Y. Ghebreyessus, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **2003**, *33*, 1329.

- ⁶ D. Julienne, F. Toulgoat, O. Delacroix, A. C. Gaumont, *Curr. Org. Chem* **2010**, *14*, 1195.
- ⁷ (a) A. Villar, J. Díez, E. Lastra, M. P. Gamasa, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5803; (b) J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Villar, E. Pérez-Carreño, *Organometallics* **2007**, *26*, 5315; (c) J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Villar, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4092; (d) J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Villar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 78 (d) J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Villar, *Organometallics* **2005**, *24*, 1410; (e) P. Álvarez, E. Lastra, J. Gimeno, P. Braña, J. A. Sordo, J. Gomez, L. R. Falvello, M. Bassetti, *Organometallics* **2004**, *23*, 2956; (f) P. Álvarez, E. Lastra, J. Gimeno, M. Bassetti, L. R. Falvello, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2386.
- ⁸ I. García de la Arada, J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra, *Organometallics* **2013**, DOI: 10.1021/om400487g
- ⁹ (a) M. A. Esteruelas, A. I. González, A. M. López, E. Oñate, *Organometallics* **2004**, *23*, 4858; (b) C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1999**, *18*, 1011.
- ¹⁰ S. Martínez de Salinas, *Trabajo Fin de Máster “Síntesis y Reactividad Química”*, Universidad de Oviedo, **2011**.
- ¹¹ I. Sánchez Sordo, *Tesis de Licenciatura “Complejos pentametilciclopentadienilo de rodio (III) e iridio (III) con alildifenilfosfina”*, Universidad de Oviedo, **2013**.
- ¹² M. V. Jiménez, I. I. Rangel-Salas, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2008**, *27*, 4229.
- ¹³ (a) J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 551; (b) E. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley: New York, **1994**; (c) J. W. Faller, B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 101.

- ¹⁴ *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, K. Nakamoto, Part B, 6th ed. **2009**
- ¹⁵ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 8.
- ¹⁶ (a) P. L. Holland, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5415; (b) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 379.
- ¹⁷ J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 324.
- ¹⁸ (a) J. Ballmann, R. F. Munha, M. D. Fryzuk, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1013; (b) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16476; (c) D. M. Tellers, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, 20, 4819; (d) D. M. Tellers, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 954; (e) E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225.
- ¹⁹ (a) M. D. Millard, C. E. Moore, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8921; (b) P. Lara, J. N. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, M. L. Poveda, L. J. Sánchez, J. E. V. Valpuesta, E. Carmona, *Organometallics* **2009**, 28, 4649; (c) E. Álvarez, S. Conejero, P. Lara, J. A. López, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, D. del Río, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14130; (d) R. Ghosh, M. Kanzelberger, T. J. Emge, G. S. Hall, A. S. Goldman, *Organometallics* **2006**, 25, 5668.
- ²⁰ *Purification of Laboratory Chemicals*, D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, 5th Ed., Butterworth-Heinemann, **2003**.
- ²¹ C. White, A. Yate, P. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.
- ²² P. W. Clarck, J. L. S. Curtis, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1714

6. APÉNDICE

6.1. DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO [IrCl(η^5 -C₅Me₅)(N₂){ κ^1 (P)-Ph₂PCH₂CH=CH₂}][BPh₄] (6)

Formula empírica	C ₄₉ H ₅₀ BClIrN ₂ P	
Peso molecular (g/mol)	936.34	
Temperatura (K)	100(2)	
Radiación (Å)	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celda unidad (Å, °)	a = 11.533(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 21.581(8) Å	$\beta = 98.946(6)^\circ$.
	c = 16.762(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	4121(3) Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (mg/m ³)	1.509	
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.380	
F(000)	1888	
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.19 x 0.12 x 0.07	
Rango de toma de datos (°)	2.25 hasta 28.07	
Índice de rangos	-15 ≤ h ≤ 15, -28 ≤ k ≤ 28, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflexiones medidas	72094	
Reflexiones independientes	9975 [R(int) = 0.0737]	
Complejidad a $\theta = 28.07^\circ$	99.6 %	
Corrección de absorción	Semi-empírica de los equivalentes	
Máxima y mínima transmisión	0.7456 y 0.6269	
Método de refinamiento	Matriz completa, mínimos cuadrados en F ²	
Número de parámetros / restricciones	495/0	
Bondad del ajuste en F ²	1.138	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0639	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0673, wR2 = 0.0800	
Mayor diferencia entre pico y agujero	2.464 and -1.681 e.Å ⁻³	

6.2. DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO [IrCl(η^5 -C₅Me₅){ κ^2 (P,C)-ⁱPr₂PCH₂CH(PPh₂Me)CH₂}] [BPh₄]) (11)

Formula empírica	C ₅₇ H ₆₉ BClIrP ₂	
Peso molecular (g/mol)	1125.42	
Temperatura	100(2)	
Radiación (Å)	0.71073	
Sistema cristalino	triclínico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celda unidad (Å, °)	a = 13.7155(18) Å	$\alpha = 97.750(2)^\circ$.
	b = 14.2654(19) Å	$\beta = 99.167(2)^\circ$.
	c = 15.705(2) Å	$\gamma = 111.497(2)^\circ$.
Volumen	2759.4(6) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada (mg/m ³)	1.355	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.657	
F(000)	1148	
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.45 x 0.24 x 0.15	
Rango de toma de datos (°)	2.24 hasta 25.00	
Índice de rangos	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflexiones medidas	37925	
Reflexiones independientes	9667 [R(int) = 0.0342]	
Compleitud a $\theta = 25.00^\circ$	99.6 %	
Método de refinamiento	Matriz completa, mínimos cuadrados en F ²	
Número de parámetros / restricciones	582/2	
Bondad del ajuste en F ²	1.080	
Indices R finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1114	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0484, wR2 = 0.1149	
Mayor diferencia entre pico y agujero	5.707 and -3.337 e.Å ⁻³	

**6.3. DATOS CRISTALOGRAFICOS PARA EL COMPLEJO [IrCl(η^5 -
C₅Me₅){ κ^2 (P,O)-ⁱPr₂PCH₂C(OMe)₂CH₃}] [BPh₄] (12)**

Formula Empírica	C ₄₅ H ₆₀ BClIrO ₂ P	
Peso molecular (g/mol)	902.36	
Temperatura	293(2)	
Radiación (Å)	1.54180	
Sistema cristalino	ortorrómbico	
Grupo espacial	Pbca	
Dimensiones de la celda unidad (Å, °)	a = 13.0214(1) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 21.2709(2) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 29.3735(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	8135.78(11) Å ³	
Z	8	
Densidad calculada (mg/m ³)	1.473	
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.596	
F(000)	3680	
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.306 x 0.178 x 0.065	
Rango de toma de datos (°)	3.01 hasta 69.32	
Índice de rangos	-14 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 14, -35 ≤ l ≤ 32	
Reflexiones medidas	31796	
Reflexiones independientes	7526 [R(int) = 0.0344]	
Compleitud a $\theta = 67.00^\circ$	99.8 %	
Método de refinamiento	Matriz completa, mínimos cuadrados en F ²	
Número de parámetros / restricciones	472/0	
Bondad del ajuste en F ²	1.049	
Indices R finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0981	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1025	
Mayor diferencia entre pico y agujero	3.611 and -2.327 e.Å ⁻³	