

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

**COMPLEJOS DE IRIDIO CON LIGANDOS
TRIDENTADOS *N,N,N*-DADORES
ENANTIOPUROS**

Eire de Julián Peñuelas

Trabajo Fin de Máster

“Química y Desarrollo Sostenible”

2011/2012

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Universidad de Oviedo

Trabajo Fin de Máster

Curso 2011-2012

Dña. **Eire de Julián Peñuelas**, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada “**COMPLEJOS DE IRIDIO CON LIGANDOS TRIDENTADOS *N,N,N*-DADORES ENANTIOPUROS**” 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 2011-2012.

Oviedo, a 19 de Julio de 2012

Fdo. Eire de Julián Peñuelas

Fdo. M^a Pilar Gamasa Bandrés

ÍNDICE

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Discusión de resultados	9
2.1. Síntesis y caracterización de complejos catiónicos de iridio (I)- (pybox) ₂ a partir del complejo [Ir(μ-Cl)(coe) ₂] ₂	13
2.1.1. Síntesis y caracterización de los complejos [Ir(κ ³ -N,N,N- Ph-pybox) ₂][X], (X= OTf (1), SbF ₆ (2))	14
2.1.2. Síntesis y caracterización de los complejos [Ir(κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox-diPh) ₂][X], (X= OTf (3), SbF ₆ (4))	17
2.2. Síntesis y caracterización de complejos catiónicos de iridio (I)- (phebox) ₂ a partir del complejo [Ir(μ-Cl)(coe) ₂] ₂	19
2.2.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ir(κ ² -N,N- ⁱ Pr- phebox) ₂][OTf] (5)	19
2.3. Síntesis y caracterización de complejos de iridio (I)-pybox. Reactividad del complejo [Ir(η ² -C ₂ H ₄) ₂ (κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] frente a alquinos	21
2.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ir (η ² -EtO ₂ CC≡CCO ₂ Et) ₂ (κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] (6)	21
2.4. Reacciones de adición oxidante sobre complejos catiónicos de iridio (I)-pybox	23
2.4.1. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo [Ir(η ² - C ₂ H ₄) ₂ (κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆]	24
2.4.1.1. Síntesis y caracterización del complejo [IrCl ₂ (η ² - C ₂ H ₄)(κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] (7)	24
2.4.1.2. Síntesis y caracterización del complejo [IrBr(η ¹ -	

CH ₂ CH ₂ Br)(η ² -C ₂ H ₄)(κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆] (8)	26
2.4.2. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo [Ir(η ² -MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me) ₂ (κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆]	29
2.4.2.1. Síntesis y caracterización del complejo [IrCl ₂ (η ² -MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me)(κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆] (9)	30
2.4.2.2. Síntesis y caracterización del complejo [IrI ₂ (η ² -MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me)(κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆] (10)	32
2.4.2.3. Síntesis y caracterización del complejo [IrI(MeCN) ₂ (η ² -MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me)(κ ² - <i>N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][I][PF ₆] (11)	33
2.4.3. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo [Ir(η ² -EtO ₂ CC≡CCO ₂ Et) ₂ (κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆]	36
2.4.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [IrCl(η ¹ -C ₃ H ₅)(η ² -EtO ₂ CC≡CCO ₂ Et)(κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆] (12)	36
3. Parte experimental	39
3.1. Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	40
3.2. Condiciones generales de reacción y síntesis de los compuestos de partida	42
3.3. Síntesis y caracterización de complejos catiónicos de iridio (I)-(pybox) ₂ a partir del complejo [Ir(μ-Cl)(coe) ₂] ₂	44
3.3.1. Síntesis y caracterización de los complejos [Ir(κ ³ - <i>N,N,N</i> -Ph-pybox) ₂][X], (X= OTf (1), SbF ₆ (2))	44
3.3.2. Síntesis y caracterización de los complejos [Ir(κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox-diPh) ₂][X], (X= OTf (3), SbF ₆ (4))	47

3.4. Síntesis y caracterización de complejos catiónicos de iridio (I)- (phebox) ₂ a partir del complejo [Ir(μ-Cl)(coe) ₂] ₂	50
3.4.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ir(κ ² -N,N- ⁱ Pr- phebox) ₂][OTf] (5)	50
3.5. Síntesis y caracterización de complejos de iridio (I)-pybox. Reactividad del complejo [Ir(η ² -C ₂ H ₄) ₂ (κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] frente a alquinos	51
3.5.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ir (η ² -EtO ₂ CC≡CCO ₂ Et) ₂ (κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] (6)	51
3.6. Reacciones de adición oxidante sobre complejos catiónicos de iridio (I)-pybox	53
3.6.1. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo [Ir(η ² - C ₂ H ₄) ₂ (κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆]	53
3.6.1.1. Síntesis y caracterización del complejo [IrCl ₂ (η ² - C ₂ H ₄)(κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] (7)	53
3.6.1.2. Síntesis y caracterización del complejo [IrBr(η ¹ - CH ₂ CH ₂ Br)(η ² -C ₂ H ₄)(κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] (8)	55
3.6.2. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo [Ir(η ² - MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me) ₂ (κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆]	56
3.6.2.1. Síntesis y caracterización del complejo [IrCl ₂ (η ² - MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me)(κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] (9)	56
3.6.2.2. Síntesis y caracterización del complejo [IrI ₂ (η ² - MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me)(κ ³ -N,N,N- ⁱ Pr-pybox)][PF ₆] (10)	58
3.6.2.3. Síntesis y caracterización del complejo [IrI (MeCN) ₂ (η ² -MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me)(κ ² -N,N- ⁱ Pr-pybox)]	

[I][PF ₆] (11)	59
3.6.3. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo [Ir(η ² - EtO ₂ CC≡CCO ₂ Et) ₂ (κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆]	61
3.6.3.1. Síntesis y caracterización del complejo [IrCl(η ¹ - C ₃ H ₅)(η ² -EtO ₂ CC≡CCO ₂ Et)(κ ³ - <i>N,N,N</i> - ^{<i>i</i>} Pr-pybox)][PF ₆] (12)	61
3 Conclusiones	64
4 Bibliografía	66

LISTA DE ABREVIATURAS

En todo el texto:

acac	acetilacetato $C_5H_7O_2^-$
Bn	bencilo $C_6H_5CH_2^-$
Bz	benzoílo C_6H_5CO
cod	ciclooctadieno C_8H_{12}
coe	cicloocteno, C_8H_{14}
EM	Espectro de Masas
FAB	Fast Atom Bombardment
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
ESI	Electrospray Ionization
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	herzios
in	indano, C_9H_6
Me	metilo, CH_3
MeOH	metanol, CH_3OH
OTf	triflato, CF_3SO_3
Ph	fenilo, C_6H_5
ppm	partes por millón
ⁱ Pr	isopropilo, $(CH_3)_2CH$
t.a.	temperatura ambiente
^t Bu	<i>tert</i> -butilo, $(CH_3)_3C$
THF	tetrahidrofurano, C_4H_8O

En los espectros de infrarrojo (IR):

m	media
f	fuerte
mf	muy fuerte

En los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN):

s	singulete
d	doblete
t	triplete
c	cuatriplete
m	multiplete
sa	singulete ancho
<i>J</i>	constante de acoplamiento

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La catálisis enantioselectiva ha experimentado un gran avance en las últimas décadas debido al crecimiento espectacular en la demanda de productos enantiopuros en química fina (productos farmacéuticos y agroquímicos) y en ciencia de materiales. Actualmente, la catálisis asimétrica asistida por complejos de metales de transición con ligandos ópticamente activos es una de las principales herramientas en la síntesis de productos enantiopuros y ha recibido una importante atención tanto a nivel industrial como a nivel académico.¹

En las reacciones enantioselectivas catalizadas por complejos metálicos, la fuente de información asimétrica reside, en la mayoría de los casos, en un ligando enantiopuro que permanece coordinado al centro metálico en la especie catalítica activa. Por lo tanto, el ligando auxiliar que se va a emplear tiene gran interés ya que puede proporcionar entornos electrónicos y estereoquímicos diferentes, alrededor del centro metálico, que controlen la estereoselectividad y la enantioselectividad del proceso catalítico. Además, el ligando auxiliar empleado debe de cumplir otras características como ser barato y ha de tener una preparación sencilla. En este contexto, los complejos con ligandos multidentados N-dadores, en particular aquellos con ligandos bis(oxazolina), son catalizadores quirales versátiles² y poseen múltiples estructuras (Figura 1).

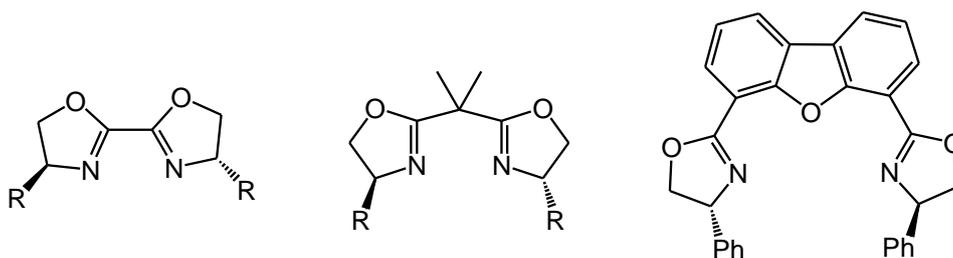


Figura 1

Dentro de esta familia destacan los ligandos tridentados N,N,N -dadores 2,6-bis(oxazolin-2'-il)piridina (pybox),³ y 1,1,1-tris(oxazolinil)etano⁴ y también los ligandos aniónicos N,C,N -dadores derivados del compuesto 2,6-bis(oxazolin-2'-il)fenilo (phebox)⁵ (Figura 2).

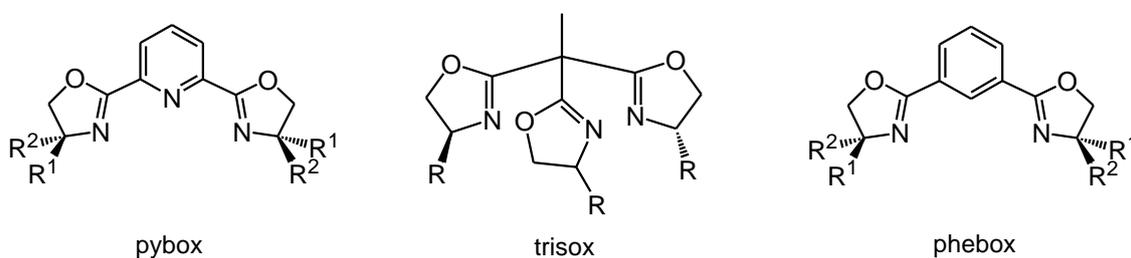


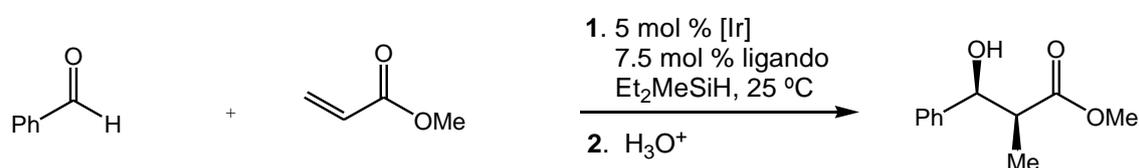
Figura 2

En este trabajo se va a emplear principalmente los ligandos tipo pybox y se harán las primeras pruebas con el ligando ⁱPr-phebox. Estas especies pueden prepararse en forma enantiopura por sustitución del carbono 4' de los anillos de oxazolina y poseen, generalmente, un eje de simetría C_2 . Los complejos con ellos preparados pueden mantener, dependiendo del resto de ligandos presentes, un eje de simetría C_2 que hace equivalentes las estructuras generadas por rotación de 180°, y una de las ventajas más importantes que presentan es que reducen el número de estados de transición y, en consecuencia, se incrementa de forma muy apreciable la selectividad de los procesos.

Una revisión reciente de la química de los complejos que contienen ligandos pybox confirma la utilidad de estos derivados en procesos de catálisis asimétrica así como el elevado número de investigadores que utilizan dichos catalizadores.^{6,7,8}

Dentro de esta química, se han descrito procesos en los que interviene iridio como centro metálico y en los que se han logrado buenos valores de conversión y

enantioselectividad. Los primeros ejemplos datan del año 2001 cuando el profesor Morcken estudia la síntesis estereo- y enantioselectiva de aldoles mediante una reacción aldólica reductora catalizada por complejos iridio-pybox generados *in situ* (**Esquema 1**).⁹



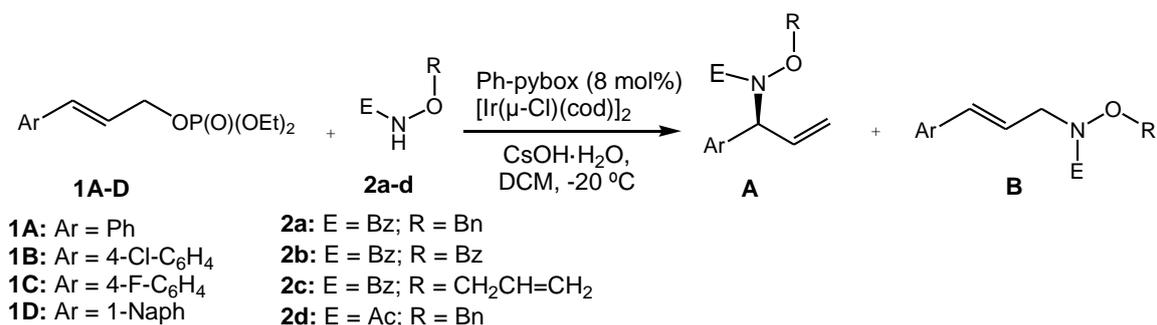
Para esta reacción se han empleado diferentes precursores de iridio como $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$, $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ y $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, así como distintos ligandos pybox (*i*Pr-, Ph-, Me-, *t*Bu- e in-pybox). Los mejores resultados se obtienen al emplear el complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ e in-pybox como se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1

	aldehído	rdto (%)	<i>syn: anti</i>	e.e (%) (<i>syn</i>)
1		68	6.6 : 1	94
2		49	9.9 : 1	96
3		65	2.7 : 1	96
4		47	8.2 : 1	82

Mezclas precursor de iridio/ligando pybox preparadas *in situ* también han sido empleadas por el profesor Takemoto¹⁰ en procesos catalíticos de sustitución alílica¹¹ en

los que se emplean diferentes aminas, hidroxilaminas y oximas (**Esquema 2**). Algunos resultados del proceso catalítico se recogen en la **Tabla 2**.^{10f}



Esquema 2

Tabla 2

	Hidroxilamina	Fosfato	rdto (%)	A : B	e.e (%) (A)
1	2c	1A	88	89 : 11	94
2	2b	1A	73	73 : 27	87
3	2a	1D	95	95 : 5	96

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado recientemente los primeros complejos de iridio con distintas pybox y otros ligandos auxiliares como CO, Cl, etileno,¹² etc. Ejemplos representativos se recogen en la **Figura 6**.

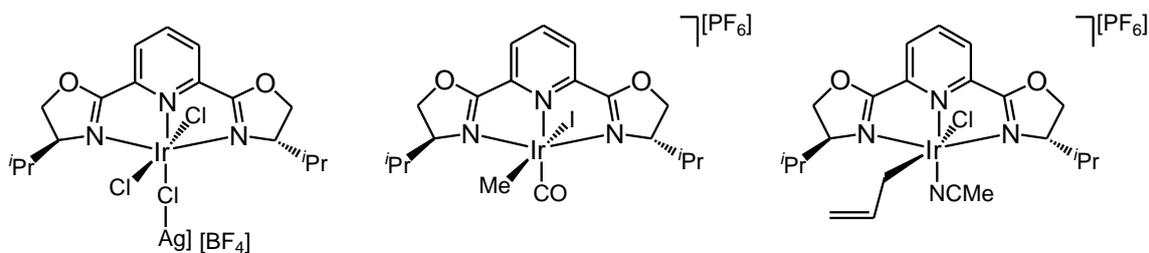
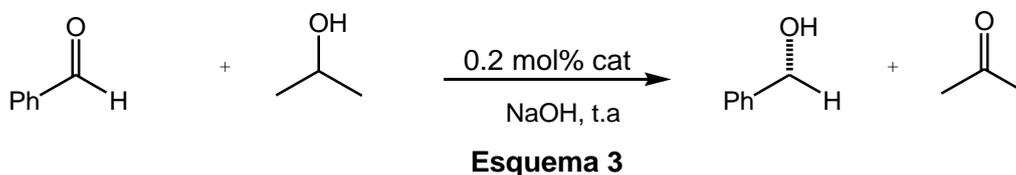


Figura 6

Estos y otros complejos se han empleado como catalizadores en la transferencia asimétrica de hidrógeno a cetonas¹³ (**Esquema 3**). Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (**Tabla 3**).

**Tabla 3**

	Catalizador	t(h)	Conv (%)	e.e (%)
1	$[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$	2	63	50 (R)
2	$[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{Ph-pybox})][\text{PF}_6]$	3	86	6 (S)
3	$[\text{IrClH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$	2	96	67 (R)
4	$[\text{IrCl}_3(^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$	2	95	56 (R)
5	$[\text{IrCl}_2(^i\text{Pr-pybox})(\mu\text{-Cl})\text{Ag}][\text{BF}_4]$	1.5	96	65 (R)

Como puede observarse el ligando pybox empleado (entradas 1-2) influye de manera muy importante en el exceso enantiomérico encontrado, así, los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza ⁱPr-pybox. De igual manera, el resto de ligandos auxiliares del complejo también afectan a los resultados obtenidos (entradas 3-5). Las mejores conversiones y excesos enantioméricos se consiguen con los complejos de las entradas 3 y 5.

Estos estudios también se han llevado a cabo con diferentes cetonas como propiofenona, 4-metoxiacetofenona, etc. Los mejores resultados se obtienen con propiofenona y el complejo $[\text{IrClH}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ con el que se consigue

una conversión del 97% y un exceso enantiomérico del 77% al cabo de dos horas de reacción.

Por todo ello, dado el interés que presentan estos derivados de iridio en el campo de la catálisis asimétrica, se ha considerado interesante continuar con el estudio de la síntesis y reactividad de este tipo de complejos.

En este trabajo también se ha empleado el ligando *i*Pr-phebox como ligando neutro bidentado κ^2 -*N,N*. Estos ligandos han sido sintetizados también por Nishiyama quien, en los últimos años, ha desarrollado un química estequiométrica y catalítica¹⁴ importante con complejos de rodio (III). Hasta el momento la química con este ligando está restringida a rodio (III) y, es muy reducida con otros centros metálicos,¹⁵ todos ellos en estado de oxidación II. También se conocen algunos complejos de iridio (III)-phebox.¹⁶ Prácticamente en la totalidad de los complejos descritos hasta el momento el ligando tiene un comportamiento como aniónico tridentado κ^3 -*N,C,N* originando complejos octaédricos y planocuadrados (**Figura 7**).

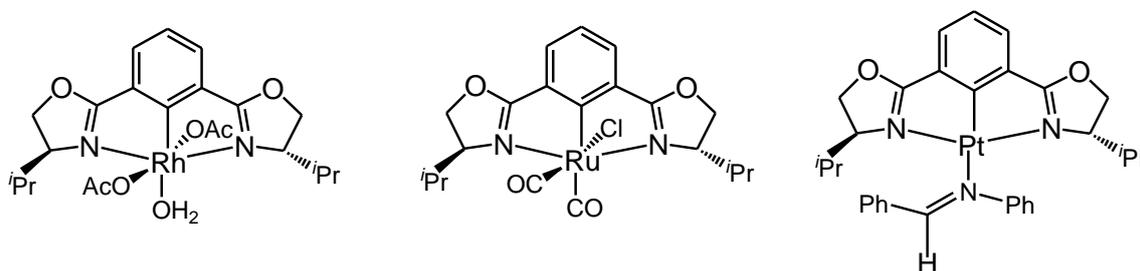


Figura 7

Solamente se conoce un complejo en el que la coordinación de este ligando es κ^2 -*N,C* a través del nitrógeno de uno de los anillos de oxazolina y el carbono 3 del anillo de benceno. (**Figura 8**). Cabe destacar que este complejo se obtiene como un producto secundario.¹⁷ Recientemente se ha descrito un primer ejemplo con plata y un ligando

phebox no quiral donde éste actúa como ligando neutro puente entre dos centros metálicos¹⁸ (**Figura 8**).

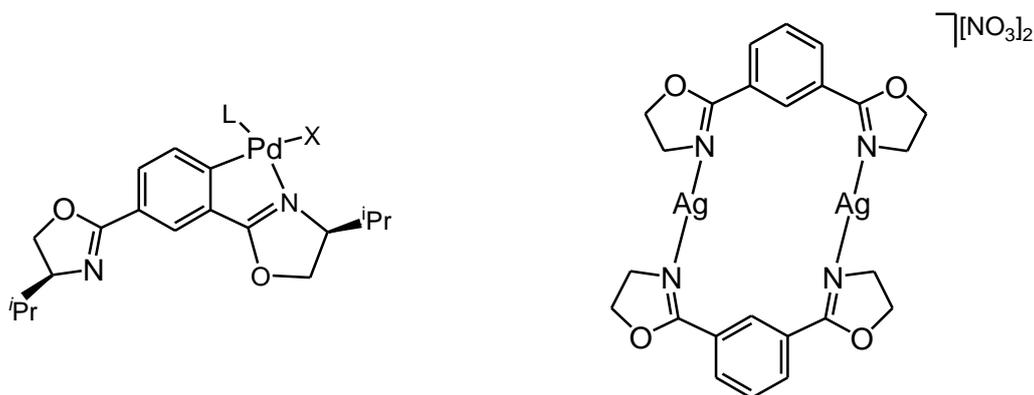


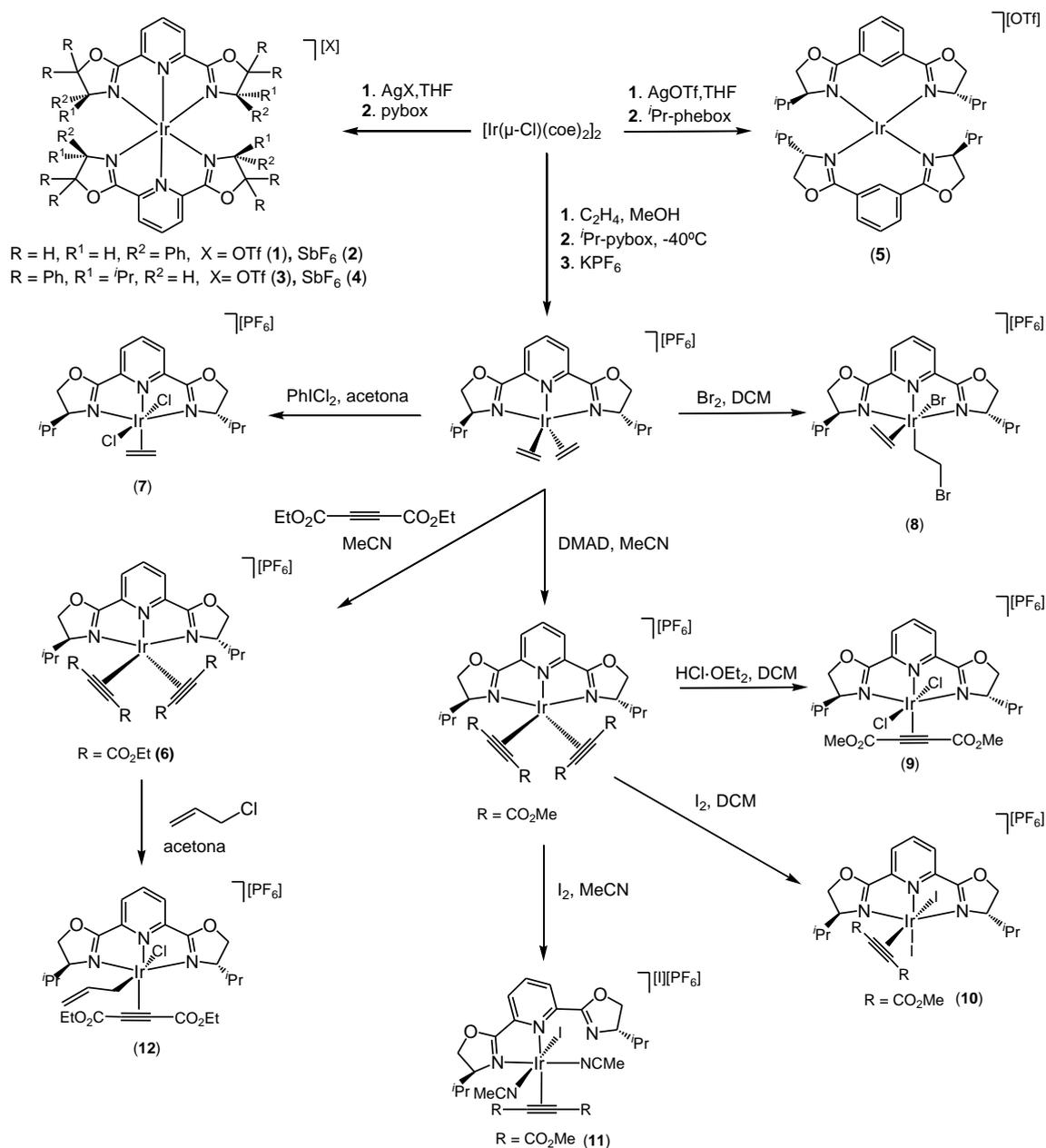
Figura 8

Con todos estos antecedentes, los objetivos propuestos para este Trabajo Fin de Máster son:

- Síntesis y caracterización de nuevos complejos de iridio (I).
- Estudio de la reactividad de los complejos de iridio (I) frente a diferentes agentes oxidantes.
- Primeros ensayos para la síntesis y caracterización de complejos iridio-phebox.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES



Los complejos descritos en este *Trabajo* contienen los ligandos 2,6-bis(4'-(*S*)-isopropiloxazolin-2'-il)piridina ((*S,S*)-*i*Pr-pybox), 2,6-bis(4'-(*R*)-feniloxazolin-2'-il)piridina ((*R,R*)-Ph-pybox), 2,6-bis(4'-(*S*)-isopropil-5',5'-difeniloxazolin-2'-il)piridina ((*S,S*)-*i*Pr-pybox-diPh) y 2,6-bis(4'-(*S*)-isopropiloxazolin-2'-il)fenilo ((*S,S*)-*i*Pr-phebox). Para la discusión de los datos de RMN de ^1H y de ^{13}C se utilizará la numeración de los átomos de los ligandos mostrada en la **Figura 1**.

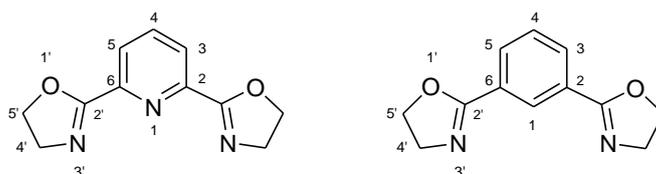


Figura 1

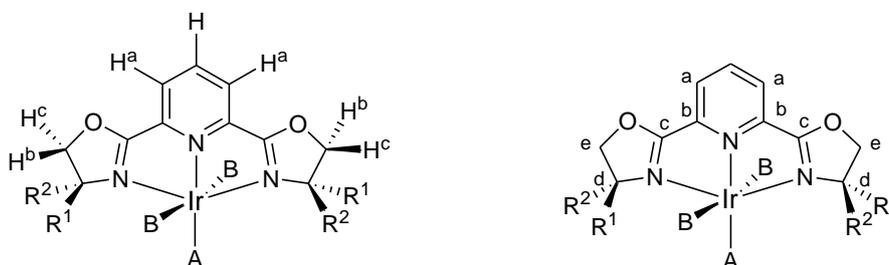
Todos los complejos descritos se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear. Los espectros se describen con detalle para el complejo $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-Ph-pybox})_2][\text{OTf}]$, (véase pág 15), mientras que para el resto de los compuestos se discutirán sólo los aspectos más relevantes de dichos espectros.

En la *Parte Experimental* se recogen los datos espectroscópicos de RMN de cada complejo, así como las absorciones más características de los espectros de infrarrojo, los espectros de masas y/o los datos de análisis elemental de C, H y N, así como los valores de conductividad en disolución.

Los derivados con el ligando pybox **1-4**, **6**, **7** y **9** y el derivado con el ligando phebox **5** mantienen el eje de simetría C_2 del ligando. La presencia de dicho eje de simetría C_2 se puede determinar a través de los datos de RMN de ^1H y ^{13}C . En la **Figura 2** se presenta, como ejemplo, el caso de un complejo octaédrico de fórmula

[MAB₂ (pybox)]. La existencia de un eje de simetría C_2 situado sobre la recta que pasa por el centro metálico y el nitrógeno del anillo de piridina, hace químicamente equivalentes entre sí los hidrógenos situados en los carbonos 5' de los anillos de oxazolina (H^b y H^c), los hidrógenos de los carbonos 3 y 5 del anillo de piridina (H^a) y los hidrógenos de los grupos R^1 y R^2 . En los espectros de RMN de carbono se observa una única señal para los carbonos 2 y 6 (C^b) del anillo de piridina y otra para los situados en las posiciones 3 y 5 (C^a) del mismo. Los carbonos 2', 4' y 5' de los anillos de oxazolina (C^c , C^d , C^e) así como los carbonos de los restos R^1 y R^2 también aparecen con el mismo valor de desplazamiento en el espectro.

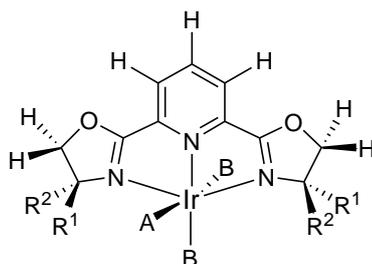
Complejo con simetría C_2



¹H RMN: Las parejas de hidrógenos etiquetados como H^a , H^b , H^c son químicamente equivalentes entre sí, así como los hidrógenos de los grupos R^1 y R^2

¹³C RMN: Las parejas de carbonos etiquetados como C^a , C^b , C^c , C^d y C^e son equivalentes entre sí, así como los carbonos de los grupos R^1 y R^2

Complejo sin elementos de simetría



¹H RMN: Todos los hidrógenos son inequivalentes

¹³C RMN: Todos los carbonos son inequivalentes

Figura 2

Como se ha indicado en la introducción de este *Trabajo*, se ha planteado la síntesis de nuevos complejos de iridio (I) y de iridio (III) con diferentes ligandos pybox y phebox enantioméricamente puros. La posible actividad catalítica de estos nuevos complejos se estudiará más adelante.

2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS CATIONICOS DE IRIDIO (I)-PYBOX₂ A PARTIR DEL COMPLEJO [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂.

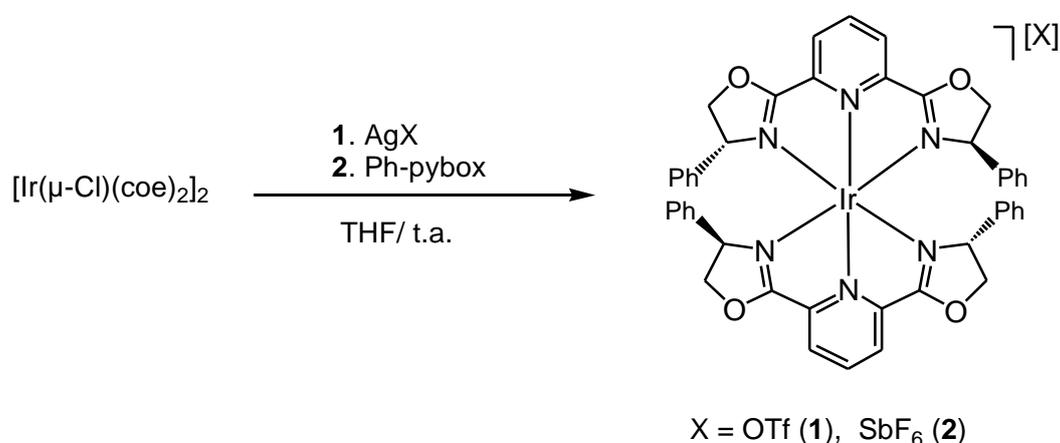
La preparación de los compuestos [Ir(pybox)₂][X] y [Ir(phebox)₂][OTf], que a continuación se describe, se ha llevado a cabo mediante la reacción del complejo [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂, una sal de plata AgX (X= OTf, SbF₆) y el correspondiente ligando pybox o phebox.

El empleo de una sal de plata permite la extracción de los ligandos cloruros puente del complejo dímero precursor y la generación de una vacante en la esfera de coordinación del centro metálico.¹ La precipitación de AgY en el medio de reacción desplaza habitualmente el equilibrio hacia la formación de un complejo que presenta coordinado el anión de la sal correspondiente, o bien hacia una especie que contiene el disolvente de reacción coordinado al centro metálico (**Ecuación 1**).



2.1.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-Ph-pybox})_2][\text{X}]$, ($\text{X} = \text{OTf}$ (1**), SbF_6 (**2**)).**

La adición del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ sobre una suspensión de la sal de plata AgX ($\text{X} = \text{OTf}$, SbF_6) en THF constituye el primer paso de reacción. La suspensión resultante se filtra sobre tierra de diatomeas y se obtiene una disolución de color naranja, que contiene la especie catiónica $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{THF})_2][\text{X}]$, ($\text{X} = \text{OTf}$ y SbF_6).² Se añade el ligando (*R,R*)-Ph-pybox sobre dicha disolución a temperatura ambiente. La reacción conduce de forma directa a los productos **1** y **2** con rendimientos del 97 y 70 % respectivamente (**Esquema 1**).



Esquema 1

Los complejos **1** y **2** son sólidos estables al aire y en disolución de THF, diclorometano, acetona y acetonitrilo. Los dos compuestos son insolubles en éter dietílico y *n*-hexano.

Estos compuestos se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear y su estequiometría se ha confirmado mediante análisis elemental de C, N y O. En los análisis de masas (ESI) no se ha podido detectar el ión molecular. Para el complejo **1** se

han obtenido las fragmentaciones $m/z = 761$ [2Ph-pybox + Na]⁺ (100%), 392 [Ph-pybox + Na]⁺ (57 %). Fragmentaciones análogas se han observado para el compuesto **2**.

Los espectros de RMN, tanto de protón como de carbono-13, presentan para ambos compuestos el patrón característico de los complejos que conservan el eje de simetría C_2 del ligando.

El espectro de protón para el complejo **1** presenta un triplete a 8.22 ppm que integra para dos hidrógenos y un doblete a 8.15 ppm que corresponde a cuatro hidrógenos. Ambas señales tienen una constante de acoplamiento de 7.2 Hz y se asignan a los hidrógenos H⁴, y a los hidrógenos H³ y H⁵ del anillo de piridina, respectivamente. Las señales correspondientes a los grupos fenilo aparecen todas ellas como una única señal ancha centrada en 7.20 ppm. Por otro lado, los tripletes a 5.43 y 5.03, ambos con una constante de acoplamiento $J_{HH} = 8.8$ Hz, corresponden a los protones de los grupos OCH₂ e integran cada una por cuatro. Finalmente, un triplete que aparece a campos más altos, a 4.32 ppm, y que integra también por cuatro protones, pertenece al grupo CH de los anillos de oxazolina.

Los datos de RMN de carbono-13 para **1** están también de acuerdo con la existencia de un eje de simetría C_2 en el complejo. Los carbonos C^{2'}(OCN) de los anillos de oxazolina se observan como un singulete a 163.3 ppm. Los carbonos C^{5'}(OCH₂) y C^{4'}(CPh) de estos anillos se observan como singuletes a 76.2 y 69.2 ppm, respectivamente. Los carbonos del anillo de piridina se presentan también como singuletes a 144.6, 139.8 y 125.9 ppm (C^{2,6}, C⁴ y C^{3,5}, respectivamente). Los grupos fenilos son todos equivalentes entre sí y las señales aparecen como singuletes a 140.7 (C^{ipso}), 128.5, 127.5 y 126.5 ppm. Finalmente, el carbono correspondiente al contranión

(CF₃SO₃⁻) se presenta como un cuatriplete a 121.4 ppm y tiene una constante de acoplamiento, $J_{CF} = 322$ Hz.

En cuanto al complejo **2**, los datos de resonancia magnética nuclear, tanto de protón como de carbono-13, son análogos y se recogen en la *Parte Experimental*. Lo único que cabe destacar del espectro de protón para el complejo **2** es que los hidrógenos del anillo de piridina aparecen como una única señal a 8.23 ppm y no desdoblados como en el complejo **1**.

El valor de la conductividad molar de ambos complejos ($125 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (**1**) y $104 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ para (**2**)), en una disolución en acetona de concentración $3 \cdot 10^{-4}$ M, se encuentra dentro del rango habitual para electrolitos 1:1.³

Por otro lado, en los espectros de infrarrojo obtenidos se observan, para el complejo **1** tres bandas características a 1266 (mf, a), 1151 (f), 1030 (f) cm⁻¹ que indica la presencia de un grupo OTf⁻ aniónico⁴ y para el complejo **2** una absorción a 659 (mf) cm⁻¹ que corresponde al grupo aniónico⁵ SbF₆⁻.

Los ensayos de cristalización de los complejos **1** y **2** han sido infructuosos. Solamente la difusión lenta de éter dietílico y *n*-hexano en una disolución del complejo **1** en diclorometano originó cristales que difractaban únicamente a ángulos muy bajos y los datos no han permitido la resolución estructural de dicho complejo. Sin embargo, se propone una coordinación de los dos ligandos pybox al átomo de iridio en concordancia con la estructura descrita para el derivado [Rh(κ^3 -N,N,N'-Pr-pybox)₂][BF₄].⁶ En esta estructura se observa que la distancia del centro metálico al nitrógeno de la piridina es 2.370(3) y 2.400(3) Å, mientras que los nitrógenos de los anillos de oxazolina distan 2.581(3), 2.541(3), 2.702(3) y 2.437(3) Å. Todas estas distancias son considerablemente más largas que las encontradas en los complejos de rodio e iridio en los que existe un

técnica no permite la confirmación de la estequiometría. Las mismas fragmentaciones se han obtenido para el complejo **3**.

Estos compuestos se han caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, tanto de protón como de carbono-13. Ambos espectros muestran el patrón típico para un complejo que conserva el eje de simetría C_2 del ligando y los datos se encuentran recogidos en la *Parte Experimental*.

El espectro de protón para el complejo **3**, realizado en acetona deuterada a temperatura ambiente, presenta tres multipletes correspondientes a los grupos fenilos. Dichas señales se encuentran a 7.62, 7.53 y 7.36 ppm e integran por 8, 12 y 20 hidrógenos, respectivamente. Por otro lado, los protones CH de los grupos $CHMe_2$ aparecen como un multiplete a 1.72 ppm, mientras que los protones CH_3 de estos grupos resuenan como dos dobletes a 0.46 ($J_{HH} = 6.8$ Hz) y 0.28 ($J_{HH} = 6.4$ Hz ppm), que corresponden a 12 hidrógenos cada uno. Respecto al espectro de carbono-13, los carbonos *ipso* de los grupos Ph aparecen como singuletes a 144.0 y 139.9 ppm, mientras que el resto de carbonos de estos grupos se observan a 128.7, 127.9, 126.6 y 126.1 ppm. El carbono CH del grupo $CHMe_2$ se encuentra como un singulete a 29.4 ppm mientras que dos singuletes a 20.7 y 17.0 ppm corresponden a los CH_3 de dicho grupo. Valores similares se obtienen para el complejo **4** y se encuentran recogidos en la *Parte Experimental*.

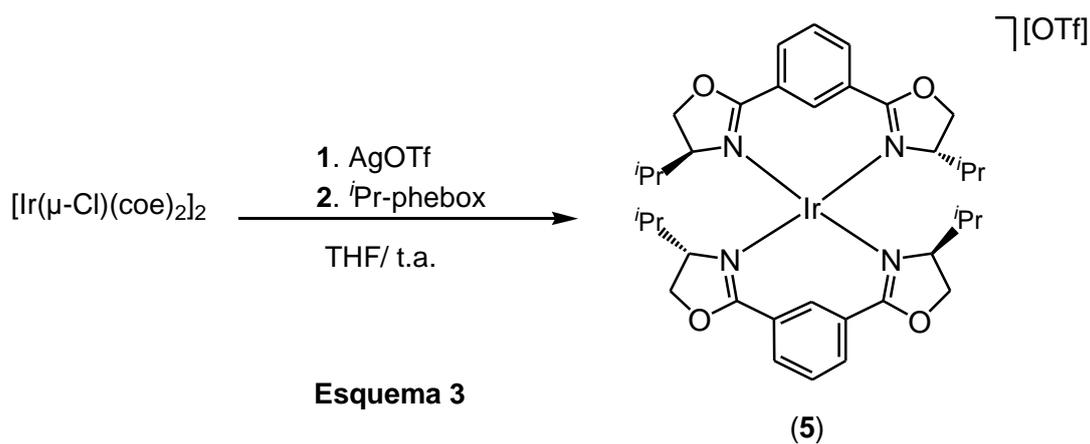
El valor de la conductividad encontrado (126 (**3**) y 131 (**4**) $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) para una disolución en acetona con una concentración $3 \cdot 10^{-4}$ M está de acuerdo con la presencia de un electrolito de tipo 1:1.³

2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS CATIÓNICOS DE IRIDIO (I)-PHEBOX₂ A PARTIR DEL COMPLEJO [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂.

Recientemente en nuestro grupo de investigación se ha comenzado a emplear el ligando (*S,S*)-*i*Pr-phebox para la síntesis de nuevos complejos con diferentes centros metálicos. En esta *Memoria* se describe la síntesis del primer complejo de iridio (I)-phebox en el que el ligando phebox actúa como un ligando neutro y se coordina al centro metálico a través de los nitrógenos de los anillos de oxazolina (κ^2 -*N,N*).

2.2.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ir(κ^2 -*N,N*-*i*Pr-phebox)₂][OTf] (5)

El complejo [Ir(κ^2 -*N,N*-*i*Pr-phebox)₂][OTf] (5) se obtiene por reacción del ligando (*S,S*)-*i*Pr-phebox y el complejo [Ir(coe)₂(THF)₂][OTf] en THF (véase pág. 14) y se aísla con un rendimiento del 76 % (**Esquema 3**).



La obtención de complejos en los que el ligando tenga un comportamiento aniónico⁸ y se coordine al átomo de iridio de forma tridentada κ^3 -*N,C,N* está actualmente siendo objeto de estudio en nuestro grupo.

El compuesto **5** es un sólido de color amarillo estable al aire. Es soluble en THF, acetona, diclorometano y acetonitrilo, parcialmente soluble en benceno e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano. Este complejo se ha caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y su estequiometría se ha confirmado a través espectrometría de masas.

Los espectros obtenidos, tanto de protón como de carbono, muestran el típico patrón característico de complejos que mantienen el eje de simetría C_2 del ligando. Así, el espectro de protón presenta tres señales a 8.57 (s), 8.30 (d) y 7.37 (sa) correspondientes a los hidrógenos del anillo de benceno H^1 , $H^{3,5}$ y H^4 , respectivamente. La asignación de la señal del H^1 se ha confirmado mediante la combinación de experimentos $^{13}C\{^1H\}$, DEPT y espectros bidimensionales HSQC (**Figura 3**), donde puede observarse una señal para el carbono C^1 a 129.6 ppm.

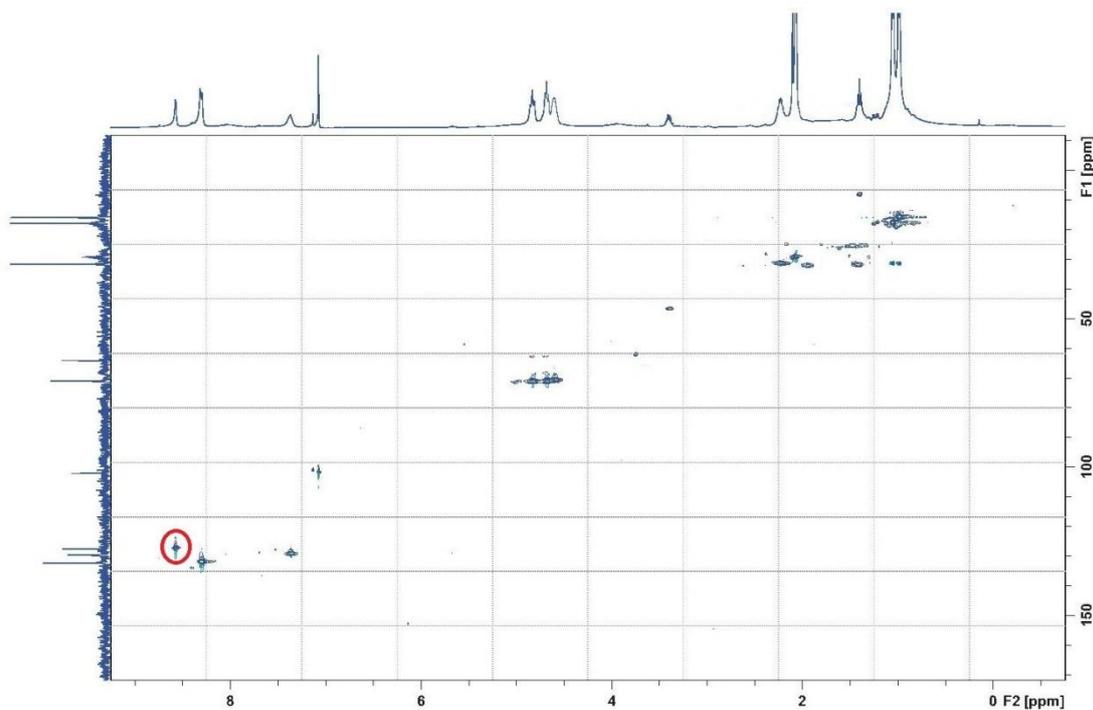


Figura 3. Espectro HSQC del complejo **5**

Los datos de conductividad encontrados para dicho complejo ($129 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) en una disolución de acetona, aproximadamente de concentración $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, están de acuerdo con la presencia de un electrolito de tipo 1:1.³

En este complejo el ligando se comporta como bidentado $\kappa^2\text{-}N,N$ y ocupa dos posiciones de coordinación entorno al metal, comportamiento que hasta el momento no había sido descrito

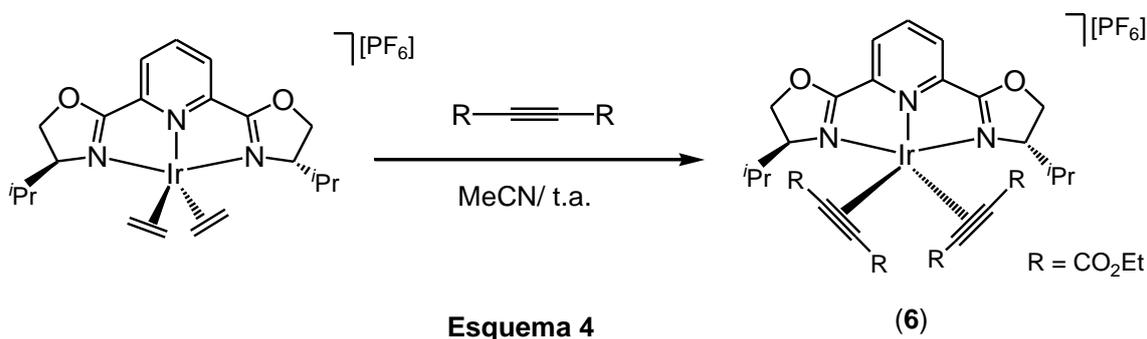
2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE IRIDIO (I)-PYBOX. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ FRENTE A ALQUINOS

El complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ se descompone en disolución en tiempos relativamente cortos. Sin embargo, se ha comprobado que las dos moléculas de etileno coordinadas pueden sustituirse fácilmente por un grupo carbonilo^{7c} y también se ha obtenido la sustitución de las mismas por dos moléculas de DMAD.⁹ En esta *Memoria*, se describe la reacción del derivado $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ con un alquino interno activado como acetilendicarboxilato de dietilo.

2.3.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (6)

La adición de acetilendicarboxilato de dietilo sobre una disolución del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ en acetonitrilo, en proporción molar 1:2.5, produce a temperatura ambiente la rápida sustitución de las moléculas de etileno y la

formación del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$, que se aísla con un rendimiento del 79 % (**Esquema 4**).



El compuesto es un sólido de color marrón oscuro estable al aire. Es soluble en acetona, acetonitrilo, diclorometano y tetrahidrofurano e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.

El espectro de infrarrojo del complejo **6** refleja la presencia del grupo alquino coordinado η^2 al átomo de iridio presentando una banda característica del triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ a 1849 cm^{-1} y dos bandas a 1707 y 1632 cm^{-1} que corresponden a los grupos CO_2Et .⁵

Los espectros de resonancia de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ conservan el patrón de señales propios de compuestos que mantienen el eje de simetría C_2 del ligando. Todos los datos están recogidos en la *Parte Experimental*. Lo más característico son las señales que aparecen a 4.45 y 3.91 ppm (^1H), 62.2 y 61.2 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y que corresponden al grupo $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Los carbonos del triple enlace del alquino resuenan a 83.5 y 74.3 ppm, mientras que los grupos carboxilato presentan señales a 160.9 y 155.6 ppm.

2.4. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE COMPLEJOS CATIONICOS DE IRIDIO (I)-PYBOX

En este apartado se describe la síntesis de nuevos complejos de iridio (III) mediante reacciones de adición oxidante sobre complejos catiónicos de iridio (I). Estas reacciones, fundamentales en química organometálica, son un paso clave en muchos procesos catalíticos.^{10,11} El mayor número de estudios teóricos sobre el mecanismo de esta reacción se ha realizado para la adición oxidante de halogenuros de alquilo. En particular, para la adición de estos reactivos en complejos de rodio (I) e iridio (I), se proponen varios mecanismos: a) una reacción de sustitución S_N2 , b) un mecanismo concertado de adición *cis* y c) un mecanismo a través de radicales alquilo.¹¹ Estudios teóricos y experimentales recientes sobre la adición oxidante de CH_3I a complejos de paladio, rodio e iridio proponen un mecanismo S_N2 ¹². Por otra parte, en el caso de la adición oxidante de halogenuros de hidrógeno, especies que a menudo se encuentran altamente disociadas en disolución, se proponen mecanismos iónicos en los que el anión y el protón se adicionan al metal en dos pasos.¹¹

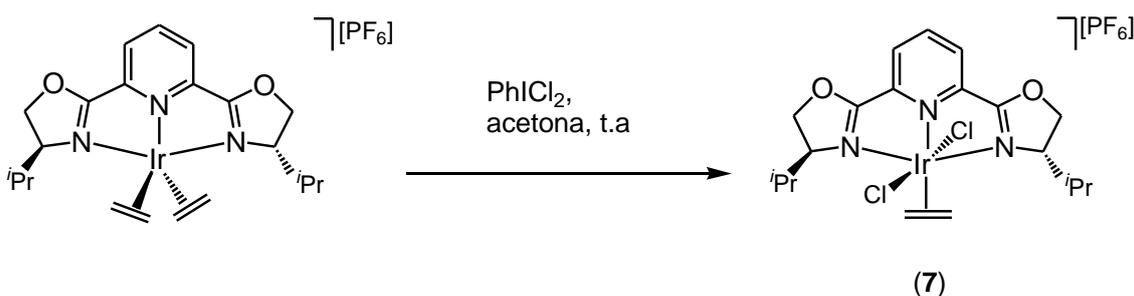
En esta memoria se han empleado como precursores los complejos $[Ir(\eta^2-C_2H_4)_2(\kappa^3-N,N,N-iPr-pybox)][PF_6]^9$ y $[Ir(\eta^2-RC\equiv CR)_2(\kappa^3-N,N,N-iPr-pybox)][PF_6]$ ($R=CO_2Me$,⁹ CO_2Et (**6**)). Estos derivados son especies saturadas, de 18 electrones, que presentan una estructura de bipirámide trigonal en las que las moléculas de etileno o de alquino ocupan dos de las posiciones ecuatoriales. La reacción de adición oxidante requiere inicialmente la disociación de una molécula de etileno o de alquino para dar lugar a una especie intermedia de 16 electrones que, tras la adición oxidante, genera nuevos complejos octaédricos de iridio (III) de 18 electrones.

Las reacciones que se van a discutir se han clasificado según el complejo precursor de iridio (I) utilizado.

2.4.1. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE EL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N}^i\text{-Pr-pybox})][\text{PF}_6]$

2.4.1.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\kappa^3\text{-N,N,N}^i\text{-Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (7)

El complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N}^i\text{-Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ disuelto en acetona reacciona de manera instantánea con dicloroyodobenceno para generar el complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\kappa^3\text{-N,N,N}^i\text{-Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ con un rendimiento del 85 % (Esquema 5).



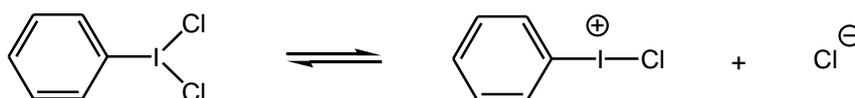
Este complejo es un sólido, de color naranja-marrón, soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.

Del espectro de infrarrojo de este derivado cabe destacar la banda de absorción que aparece a 1635 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del doble enlace C=C y la banda a 843 cm^{-1} que pertenece al grupo aniónico PF_6^- .

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presentan las señales correspondientes al ligando ^iPr -pybox con el patrón típico de un complejo que mantiene el eje de simetría C_2 del ligando. Para el grupo etileno se observan tres señales multiplete a 5.95, 5.82 y 5.72 ppm que integran para 1:1:2 protones respectivamente en el espectro de ^1H y dos señales singulete a 76.9 y 75.9 ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. A pesar de la inequivalencia de los hidrógenos y los carbonos de la olefina el resto de datos está a favor de que el complejo sintetizado sea el isómero con los dos cloros en *trans*.

La confirmación inequívoca del diastereoisómero obtenido requiere la caracterización por difracción de rayos X de monocristal. Sin embargo, cristales adecuados para este estudio no se han obtenido hasta ahora.

En esta reacción se ha empleado como fuente de cloro el derivado PhICl_2 que en disolución puede encontrarse disociado (ver **Esquema 6**)



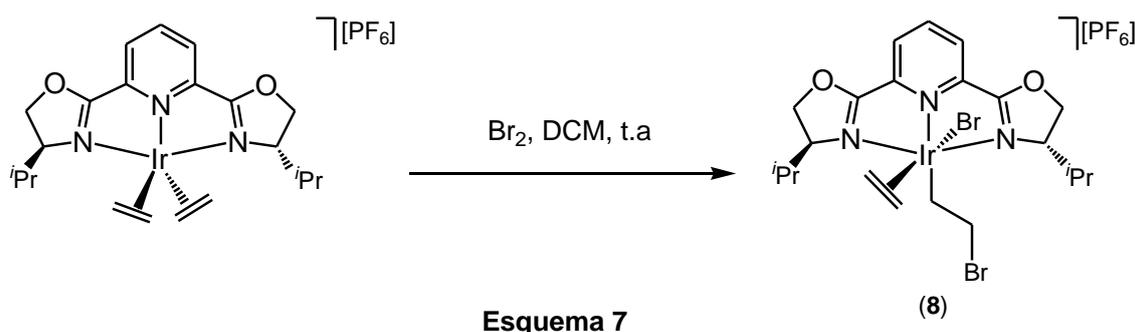
Esquema 6

La formación del complejo **7** puede explicarse, tentativamente, mediante un mecanismo iónico.¹⁰ En primer lugar se producirá la disociación de una molécula de etileno y el ataque del cloruro al iridio de un complejo catiónico de 16 electrones. Posteriormente, el complejo neutro que se forma experimentará un ataque electrófilo de Cl^+ para dar el complejo **7**. El ataque inicial del nucleófilo al centro metálico se ha propuesto en el caso de la adición oxidante del HCl al complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}_2]^+$.¹⁰

En este tipo de reacciones oxidantes se obtienen derivados con los cloros en *cis* y en otros casos en *trans* dependiendo del producto de partida empleado.^{13,14}

2.4.1.2. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrBr}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (**8**)

La reacción del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ con bromo, en relación molar 1:1, en diclorometano a temperatura ambiente, conduce tras 30 minutos de agitación al complejo $[\text{IrBr}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$, que se aísla con un rendimiento del 81 % (**Esquema 7**).



El complejo es un sólido, de color naranja, estable al aire. Es soluble en diclorometano y acetona e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.

El espectro de infrarrojo del complejo **8** presenta una banda característica de la vibración del doble enlace C=C a 1635 cm^{-1} y otra a 839 cm^{-1} que pertenece al contranión PF_6^- .

Por otro lado, el valor de conductividad encontrado ($119\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$) para una disolución del complejo en acetona con una concentración $3 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ se encuentra en el rango habitual de un electrito de tipo 1:1.³

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son los típicos de un complejo que no tiene elementos de simetría y las señales correspondiente al ligando pybox se recogen en la *Parte Experimental*. Por otro lado, los espectros confirman la presencia de un grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ enlazado al iridio. Así, en el espectro de protón del complejo **8** se

observan tres multipletes a 3.18, 3.08 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) y 1.96 ppm ($\text{IrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) que integran para 1:1:2 protones, respectivamente, y en el espectro de carbono-13 dos singuletes a 33.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) y 5.22 ppm ($\text{IrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$). La falta de simetría también queda reflejada en las señales de protón de la olefina. Así, aparecen tres señales multiplete a 5.48, 5.34 y 5.22 ppm con integrales 2:1:1, respectivamente y una señal a 71.2 ppm en el espectro de carbono.

La asignación de todas las señales ha sido posible a través de la realización de experimentos DEPT y espectros bidimensionales HSQC (**Figura 4**).

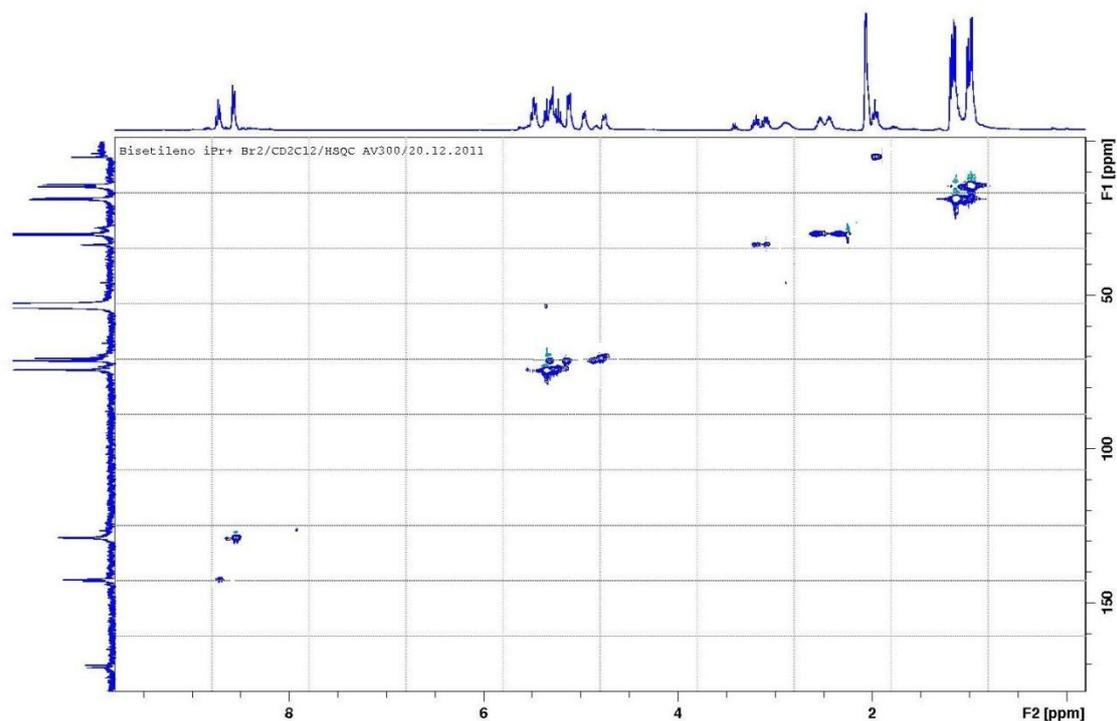


Figura 4. Espectro HSQC del complejo **8**

Los espectros de masas (ESI) así como los espectros de RMN confirman la estequiometría propuesta para el complejo **8**.

En esta reacción, a diferencia del resto de reacciones descritas, no se origina la pérdida inicial de una molécula de etileno. La formación del complejo **8** puede explicarse, tentativamente, mediante una adición *cis* sincronizada de una molécula polarizada de bromo al complejo catiónico de iridio (I), con la parte negativa del Br₂ que ataca al doble enlace de la olefina y la parte positiva que experimenta un ataque nucleófilo del centro metálico (ver **Figura 5**). Un mecanismo de este tipo se ha propuesto para la bromación de la olefina coordinada en el complejo de platino (II) [PtBr₂{*o*-(Me₂As)C₆H₄CH=CH₂}] que origina el complejo dímero de platino (IV) [PtBr₃{*o*-(Me₂As)C₆H₄CHBrCH₂}]₂.¹⁵

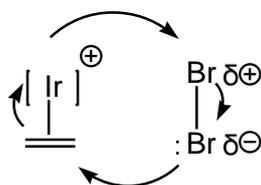


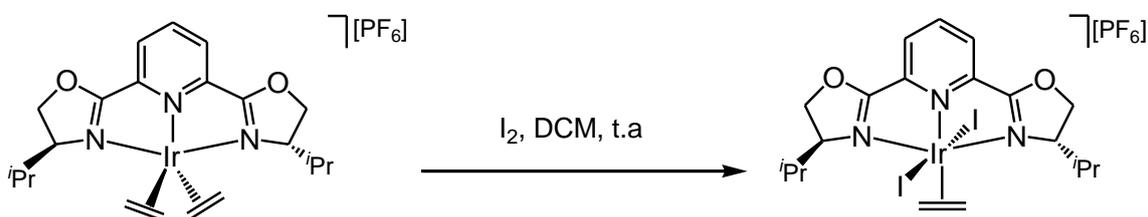
Figura 5

Por otra parte, también se ha descrito el ataque de cloro y bromo, X₂, sobre la olefina coordinada en el complejo [PtX₂(CH₂=CHR)(2,9-Me₂Ph)] (2,9-Me₂PH = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina; R = H, Me, Et; X = Cl, Br) para dar el compuesto de platino (IV) [PtX₃(CH₂-CHRX)(2,9-Me₂Ph)].¹⁶ Fanizzi y colaboradores proponen un mecanismo radicalario ya que la reacción requiere fotoactivación y, por otra parte, existen más evidencias experimentales que sustentan su propuesta.^{16,17}

Con el fin de descartar que la formación del compuesto **8** requiera fotoactivación, se ha llevado a cabo esta reacción en ausencia de luz, pero se llega también a la obtención del complejo **8** como único producto de reacción.

En esta reacción pueden formarse tres isómeros diferentes en función del ligando que ocupa la posición *trans* respecto al nitrógeno del anillo de piridina. Los datos espectroscópicos están de acuerdo con la existencia de un único isómero en disolución y ante la imposibilidad de obtener cristales apropiados para el estudio por difracción de rayos X de monocristal no se puede conocer el estereoisómero obtenido.

El resultado de la reacción es diferente del obtenido al emplear I₂ como reactivo. En ese caso la reacción conduce al complejo [IrI₂(η²-C₂H₄)(κ³-N,N,N-*i*Pr-pybox)][PF₆]¹⁸ resultado de la adición oxidante de iodo sobre el centro metálico (**Esquema 8**).



Esquema 8

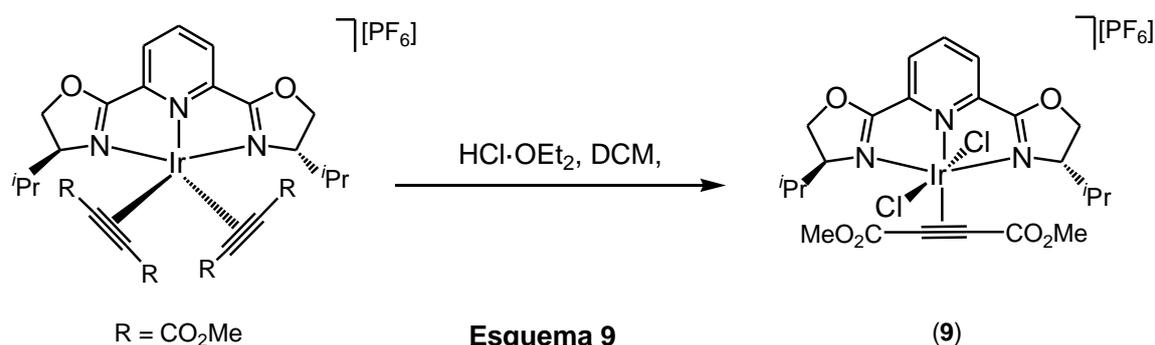
2.4.2. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE EL COMPLEJO [Ir(η²-MeO₂CC≡CCO₂Me)₂(κ³-N,N,N-*i*Pr-pybox)][PF₆]

Se ha estudiado la reactividad del complejo [Ir(η²-MeO₂CC≡CCO₂Me)₂(κ³-N,N,N-*i*Pr-pybox)][PF₆] frente a diferentes agentes oxidantes como iodo, cloruro de hidrógeno y diferentes halogenuros RX (R = benzoílo, propargilo). Las reacciones con los derivados RX conducen a mezclas de productos que no se han podido caracterizar.

A continuación se discuten los resultados obtenidos en la reacción con iodo y cloruro de hidrógeno en diferentes medios de reacción.

2.4.2.1. Síntesis y caracterización del complejo de $[\text{IrCl}_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (**9**)

La adición de $\text{HCl}\cdot\text{OEt}_2$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$ sobre una disolución del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ en diclorometano y posterior agitación de la disolución resultante a temperatura ambiente genera el compuesto $[\text{IrCl}_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$. El complejo se aísla tras la adición de éter dietílico y *n*-hexano con un rendimiento del 60 % (**Esquema 9**).



El compuesto obtenido es un sólido de color naranja estable al aire. Es soluble en diclorometano y acetona e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.

El espectro de infrarrojo del derivado **9** muestra una banda de absorción a 1706 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del grupo carboxilato CO_2Me y otra banda a 844 cm^{-1} que pertenece al grupo PF_6^- .

El valor de conductividad encontrado para este complejo ($116\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$) en acetona en una disolución de concentración $3\cdot 10^{-4}\text{ M}$ está de acuerdo con la presencia de un electrolito de tipo 1:1.

El complejo **9** mantiene el eje de simetría C_2 del ligando lo que queda reflejado tanto en el espectro de RMN de protón como de carbono-13. Estos datos se encuentran

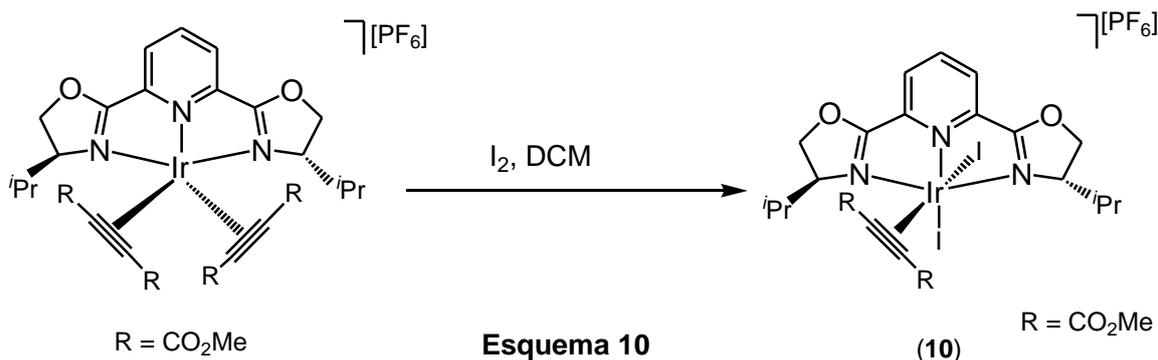
recogidos en la *Parte Experimental*. De los espectros tanto de protón como de carbono cabe destacar las señales correspondientes a la molécula de alquino coordinada. Así, dos singuletes correspondientes a los metilos del grupo CO₂Me aparecen a 3.67 y 3.60 ppm en el espectro de ¹H, y a 49.5 y 48.8 ppm en el espectro de ¹³C{¹H}. Además, en el espectro de carbono se observa un singulete para los carbonos del triple enlace del alquino a 91.6 ppm mientras que los carbonilos de los grupos carboxilato resuenan a 178.8 y 163.7 ppm, respectivamente.

En el espectro de protón las señales de los metilos del grupo CO₂Me se encuentran más próximas que en el complejo precursor [Ir(η²-MeO₂CC≡CCO₂Me)₂(κ³-N,N,N-*i*-Pr-pybox)][PF₆]⁹ (3.99 y 3.45 ppm). El dato más significativo del espectro de protón es la ausencia de una señal para un protón de tipo hidruro, que debería aparecer en el intervalo de desplazamientos químicos negativos si el producto obtenido fuera el resultado de la adición oxidante de cloruro de hidrógeno.

La adición de HCl·OEt₂ sobre el derivado [Ir(η²-MeO₂CC≡CCO₂Me)₂(κ³-N,N,N-*i*-Pr-pybox)][PF₆] no ha dado lugar al complejo hidruro-halogenuro de iridio (III) esperado, sino al complejo **9**. La formación de este derivado creemos que solo puede explicarse a través de un mecanismo radicalario. La obtención de pequeñas cantidades de un derivado dihalogenado de [Rh{(η⁵-C₅H₄CH₂CH(Ph)(PPh₂-κP))I₂] se ha descrito en la reacción de [Rh{(η⁵-C₅H₄CH₂CH(Ph)(PPh₂-κP))(η²-C₂H₄)] con CH₃I en la que el complejo [Rh{(η⁵-C₅H₄CH₂CH(Ph)(PPh₂-κP))(CH₃)I] es el producto mayoritario de la reacción.¹²

2.4.2.2. Síntesis y caracterización del complejo de $[\text{IrI}_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (**10**)

La adición de una disolución de yodo en diclorometano sobre otra del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ en el mismo disolvente, en relación molar 2:1, produce tras 45 minutos de agitación a temperatura ambiente el complejo $[\text{IrI}_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ con un rendimiento del 73 % (**Esquema 10**).



Este complejo es un sólido de color naranja estable al aire. Es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.

El complejo **10** se ha caracterizado mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear y de infrarrojo. Asimismo, la estequiometría del compuesto se ha confirmado mediante análisis de masas (ESI).

El espectro de infrarrojo del complejo **10** presenta una banda de intensidad media a 1717 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo carboxilato. También se observa una banda muy intensa a 843 cm^{-1} y que corresponde a la vibración de tensión del contranión PF_6^- .

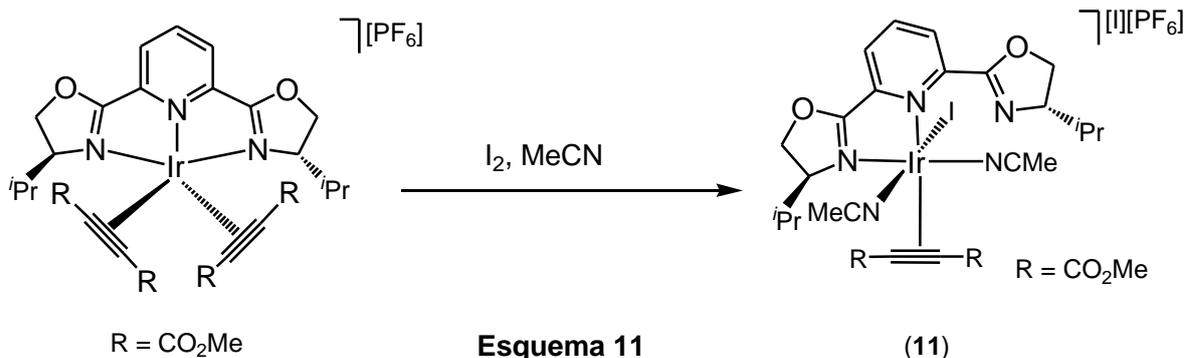
Los espectros de RMN se han realizado a baja temperatura, -30 °C (243K), puesto que a temperatura ambiente y durante tiempos prolongados se observa la evolución del complejo hacia otros derivados que no han podido ser identificados.

En los espectros de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ puede comprobarse que no se conserva el eje de simetría C_2 de ligando pybox, lo que indica que el complejo obtenido corresponde con el isómero con los yoduros en disposición *cis*. Lo más relevante son las señales del alquino coordinado. Así, los CH_3 del grupo carboxilato aparecen como dos singuletes a 3.84 y 3.69 ppm en el espectro de ^1H y a 53.0, y 51.3 ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. La señal para los dos carbonos del triple enlace del alquino se observa como un singulete a 92.4 ppm, mientras que los carbonilos de los grupos carboxilato resuenan a 154.5 y 146.3 ppm.

La confirmación inequívoca de la estereoquímica del complejo **10** requiere la caracterización por difracción de rayos X de monocristal, pero hasta el momento no se han obtenido cristales válidos para este estudio.

2.4.2.3. Síntesis y caracterización del complejo de $[\text{IrI}(\text{MeCN})_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^2\text{-N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{I}][\text{PF}_6]$ (**11**)

Si la reacción anterior se lleva a cabo en acetonitrilo en proporción molar del complejo precursor $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ y yodo (1:1) se obtiene el complejo $[\text{IrI}(\text{MeCN})_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^2\text{-N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{I}][\text{PF}_6]$ como un sólido amarillo y con un rendimiento del 72 % (**Esquema 11**).



El complejo **11** es un sólido estable al aire y en disolución de acetonitrilo. Este derivado es poco estable en disolución de diclorometano, por lo que el espectro de RMN de carbono-13 se ha realizado en acetonitrilo deuterado. Cuando se emplea CD_2Cl_2 , se observa en el espectro de carbono-13, a tiempos largos, además de las señales correspondientes al complejo, otras señales que han sido imposibles de identificar.

La reacción también se ha llevado a cabo en presencia de la sal KPF_6 con el objetivo de obtener un complejo con un único tipo de contranión. Sin embargo, los intentos realizados sólo han dado lugar a productos de descomposición.

El compuesto **11** se ha caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear, tanto de protón como de carbono-13 y su estequiometría se ha confirmado mediante espectroscopia de masas.

El espectro de infrarrojo presenta una banda de absorción característica propia del carbonilo del grupo carboxilato⁵ a 1716 cm^{-1} y otra banda a 843 cm^{-1} correspondiente al contranión PF_6^- .

El valor de la conductividad encontrado para una disolución del complejo **11** en acetona con una concentración $3 \cdot 10^{-4}$ M ($192 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) está dentro del rango existente para electrolitos de tipo 2:1.

Las señales de los espectros de RMN de ^1H (CD_2Cl_2) y ^{13}C (CD_3CN) corresponden con un complejo que no presenta elementos de simetría. Además de las señales perteneciente al ligando (*S,S*)-*i*-Pr-pybox también se observan las señales propias de los grupos carboxilato y acetonitrilo. El carboxilato tiene dos señales a 3.66 y 3.28 ppm (CO_2Me) en el espectro de protón y seis señales a 171.6 y 163.8 (CO_2Me), 122.2 y 98.9 (CCO_2Me), 53.2 y 51.9 ppm (CO_2Me) en el espectro de carbono. Para las dos moléculas de acetonitrilo se han encontrado en el espectro de protón dos singuletes cada una que integra para tres hidrógenos a 3.27 y 2.92 ppm. En el espectro de carbono-13 dichos metilos aparecen en la zona de carbonos alifáticos y resuenan a 4.25 y 3.32 ppm, respectivamente. Por otro lado, los grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ se observan a 126.2 y 125.2 ppm. Los valores de desplazamiento químico encontrados para el acetonitrilo coordinado están de acuerdo con los valores descritos en la bibliografía.¹⁹

Se han empleado diferentes mezclas de distintos disolventes para poder obtener cristales de este complejo, sin embargo, todos los intentos han sido infructuosos.

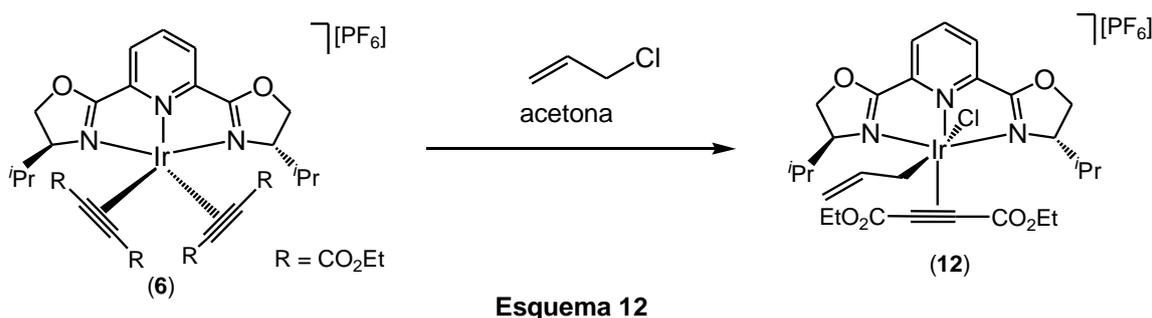
La reacción del complejo precursor $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}i\text{-Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ con yodo da lugar a diferentes productos cuando se emplea diclorometano o acetonitrilo como disolvente (**Esquema 10 y 11**). En el primer caso se obtiene el complejo **10** resultado de la adición oxidante de yodo, mientras que si la reacción se lleva a cabo en acetonitrilo se obtiene el complejo **11**. La formación del este complejo implica la disociación de una molécula de alquino, la adición oxidante de iodo y coordinación de dos moléculas de acetonitrilo, sin que podamos explicar el orden de los

pasos con los datos de que disponemos hasta el momento. Posiblemente en el complejo **11** el ligando (*S,S*)-*i*Pr-pybox se encuentre coordinado al átomo de iridio de forma bidentada κ^2 como corresponde a un complejo de 18 electrones.

2.4.3. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE EL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$

2.4.3.1. Síntesis y caracterización del complejo de $[\text{IrCl}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})(\kappa^3\text{-N,N,N-}i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (**12**)

El complejo **6** reacciona con cloruro de alilo en una proporción molar 1:4 en disolución de acetona dando lugar al complejo **12**. Dicho complejo se obtiene con un rendimiento del 94 % tras la adición de una mezcla de éter dietílico/*n*-hexano (2:1) (**Esquema 12**).



El complejo **12** es un sólido de color beige estable al aire. Es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.

En el espectro de infrarrojo obtenido puede observarse una única banda de tensión para el grupo C=O y que aparece a 1714 cm^{-1} . La coordinación de grupo alilo al átomo de iridio se hace patente mediante la observación de una banda a 1586 cm^{-1} y que

corresponde con la frecuencia de vibración de tensión del doble enlace C=C. Cabe destacar en este espectro la desaparición de una de las bandas de tensión C=O que presenta el complejo precursor, de forma más concreta, aquella que aparece a frecuencias más bajas a 1632 cm^{-1} .

Los espectros de RMN tanto protón como de carbono tienen el patrón de un compuesto carente del eje de simetría C_2 del ligando. Todos los datos correspondientes al ligando se encuentran recogidos en la *Parte Experimental*. La coordinación del grupo alilo al centro metálico se observa a través de las señales que surgen a 5.20, 4.75 y 4.55 correspondientes a los tres hidrógenos olefínicos en el espectro de protón y a 142.0 (HC=CH₂) y 109.4 (HC=CH₂) ppm en el espectro de carbono-13. El grupo IrCH₂ resuena como dos tripletes a 2.79 y 2.29 ppm en el espectro de protón mientras que su carbono aparece -5.64 ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Por otro lado, la presencia del alquino coordinado se confirma por la presencia de las señales en el espectro de protón a 4.46 y 4.37 ppm (grupos CH₂ del carboxilato) y 1.41 y 1.29 ppm (grupos metilo del carboxilato). Los carbonos del alquino se observan a 180.3 y 178.6 (carbonos carbonílicos del grupo carboxilato), 110.4 (carbonos involucrados en el triple enlace), 65.1 y 60.4 (grupos CH₂ del carboxilato) y 14.1 y 13.9 ppm (grupo metilo del carboxilato).

La caracterización completa del complejo requiere de cristales para su estudio por difracción de rayos X, sin embargo, todos los intentos realizados no han dado resultado. Los espectros obtenidos son compatibles con cualquiera de los tres estereoisómeros que, en principio, pueden obtenerse como producto de la reacción. Un derivado con este alquino *trans* al N del grupo piridina se ha sintetizado y caracterizado estructuralmente en la reacción del complejo de 16 electrones $[\text{Ir}(\text{CO})(\kappa^3\text{-N,N,N-}$

$i\text{Pr})][\text{PF}_6]$ con $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.^{7c} En nuestro caso, la disociación inicial de una molécula de alquino y posible coordinación de la olefina del cloruro de alquenilo puede favorecer el proceso de adición oxidante.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Todos los complejos descritos en este *Trabajo* se han caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear. Su estequiometría se ha confirmado mediante espectrometría de masas (ESI y FAB) y, en algunos casos, mediante análisis elemental. Asimismo, en la *Parte Experimental* se recogen los valores de conductividad molar.

Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000. Las absorciones se expresan en números de onda (cm^{-1}), siendo el error en la determinación de las posiciones de las absorciones del orden de $\pm 2\text{cm}^{-1}$. Los espectros en estado sólido se han realizado en pastilla de bromuro potásico registrando números de onda desde 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} .

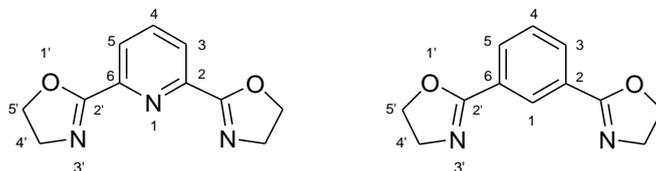
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN se han realizado en los espectrómetros Bruker AV-400 (a 400.13 ó 400.54 (^1H) y 100.62 ó 100.72 (^{13}C) Hz), y Bruker AV-300 (a 300.09 (^1H) y 75.47 (^{13}C) Hz), empleando tubos de 5 mm de diámetro y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), siendo valores positivos crecientes los que indican desplazamientos a frecuencias más altas o campos más bajos. En los espectros de protón y de carbono-13 se ha tomado como referencia interna la señal del tetrametilsilano (TMS). Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz.

Los espectros de carbono-13 se han efectuado con desacoplamiento total del protón, lo que se expresa como $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. Para asignar las señales de estos espectros se han llevado a cabo experimentos DEPT y se han tenido en cuenta las intensidades relativas de las señales.

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

Las señales correspondientes a los ligandos ^iPr -pybox, Ph-pybox, ^iPr -pybox-diPh e ^iPr -phebox en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se han asignado de acuerdo con la numeración de átomos que se muestra en la siguiente figura:



Espectrometría de Masas (FAB y ESI)¹

Los espectros de masas FAB se han realizado en un espectrómetro Micromass AutoSpec que incluye FAB, impacto electrónico, ionización química y un cromatógrafo de gases Agilent pertenecientes a la Universidad de Burgos (Técnico responsable del servicio: Pilar Castroviejo).

Los espectros de masas ESI se han realizado en un espectrómetro de masas híbrido de triple cuadrupolo-trampa lineal de iones (QqQLIT) que contiene HPLC Perkin Elmer Series 200 y un sistema nano-LC Ultimate. Los espectros de masas Electrospray se han obtenido en modo positivo y usando disoluciones en metanol. Los

espectros se han realizado en la Universidad de Sevilla (Director del servicio: Dr. Antonio M. Gil Serrano).

Medidas de Conductividad

Las medidas de conductividad se han realizado a 20 °C con un conductivímetro Jenway PCM3 Crison EC-meter Basic 30+ en disoluciones de acetona de concentración $3 \cdot 10^{-4}$ M.

Análisis elemental de C, H, N

Los análisis elementales de C, H y N se han realizado en microanalizadores LECO CHNS-Truspec pertenecientes a la Universidad de Sevilla. La determinación del análisis elemental de algunos de los compuestos descritos en esta *Trabajo* no se ha podido realizar por combustión incompleta o por falta de pureza analítica de alguna de las muestras. Para estos derivados se incluyen los espectros de masas ESI.

3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

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

Los disolventes utilizados se han destilado previamente, bajo atmósfera de nitrógeno, empleando metóxido de magnesio (metanol), etóxido de magnesio (etanol), hidruro de calcio (acetonitrilo), sulfato de calcio (acetona) y sobre sodio y benzofenona (tetrahidrofurano), como agentes deshidratantes, según métodos descritos en la

bibliografía² o bien se han utilizado directamente desde un sistema de purificación y secado de disolventes de tipo SPS (Solvent Purification System) para diclorometano, hexano, éter dietílico y tetrahidrofurano.

Los complejos precursores empleados en este *Trabajo* $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$,³ $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$,⁴ $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$,⁴ se han preparado según métodos descritos en la bibliografía. Los ligandos (*S,S*)-*i*Pr-pybox,⁵ (*R,R*)-Ph-pybox,⁶ (*S,S*)-*i*Pr-pybox-diPh⁷ y (*S,S*)-*i*Pr-phebox⁸ también se han sintetizado para este trabajo, al igual que el agente oxidante dicloroyodobenceno.⁹ El resto de reactivos utilizados se han adquirido de fuentes comerciales y se han utilizado sin purificación previa.

3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS CATIONICOS DE IRIDIO (I)-PYBOX₂ A PARTIR DEL COMPLEJO [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂

3.3.1. Síntesis y caracterización de los complejos [Ir(κ³-N,N,N-Ph-pybox)₂][X], (X= OTf(1), SbF₆(2))

Se añaden 3 mL de THF sobre una mezcla de los compuestos AgOTf (0.056 g, 0.22 mmol) o AgSbF₆ (0.077 g, 0.22 mmol) y el complejo [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂ (0.050 g, 0.056 mmol). La disolución resultante se agita durante 30 minutos en ausencia de luz. Transcurrido ese tiempo, la suspensión, de color naranja, se filtra sobre tierra de diatomeas. Inmediatamente, se añade el ligando Ph-pybox (0.082 g, 0.224 mmol) y la disolución se agita durante una hora. Posteriormente, el disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se extrae con 7 mL de diclorometano y se filtra con cánula. La disolución resultante se concentra de nuevo hasta aproximadamente 1-1.5 mL. Tras la adición de 40 mL de éter dietílico y 5 mL de hexano precipita el compuesto **1**, mientras que el compuesto **2** precipita con la adición de 10 mL de éter dietílico y 30 mL de hexano. Finalmente, se decanta el líquido y los sólidos se lavan con hexano (3x5 mL) y se secan a presión reducida.

1

Fórmula Molecular: $C_{47}H_{38}F_3IrN_6O_7S$

Peso molecular: 1080.12 g/mol

Rendimiento: 97 %

Color: marrón claro

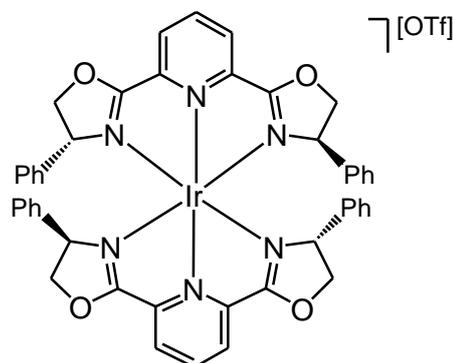
Conductividad molar (Me₂CO): $125 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

IR (KBr): 1266 (mf, a), 1151 (f), 1030 (f) cm^{-1} (OTf)

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.22 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, H⁴ C₅H₃N), 8.15 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 4H, H^{3,5} C₅H₃N), 7.20 (m, 20H, Ph), 5.43 (t, $J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, 4H, OCH₂), 5.03 (t, $J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, 4H, OCH₂), 4.32 (t, $J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, 4H, CHPh) ppm

¹³C{¹H} RMN (acetona-d₆, t.a., 100.62 MHz): 163.3 (s, OCN), 144.6 (s, C^{2,6} C₅H₃N), 140.7 (s, C^{ipso} Ph), 139.8 (s, C⁴ C₅H₃N), 128.5, 127.5, 126.5 (3s, Ph), 125.9 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 121.4 (c, $J_{\text{CF}} = 322 \text{ Hz}$, CF₃SO₃), 76.2 (s, OCH₂), 69.2 (s, CHPh) ppm

Análisis elemental (%): Calculado para $C_{47}H_{38}F_3IrN_6O_7S$: 52.26 % C, 3.55 % H, 7.78 % N. Encontrado: 51.76 % C, 3.97 % H, 7.37 % N



2

Fórmula Molecular: C₄₆H₃₈F₆IrN₆O₄Sb

Peso molecular: 1166.80 g/mol

Rendimiento: 71 %

Color: marrón claro

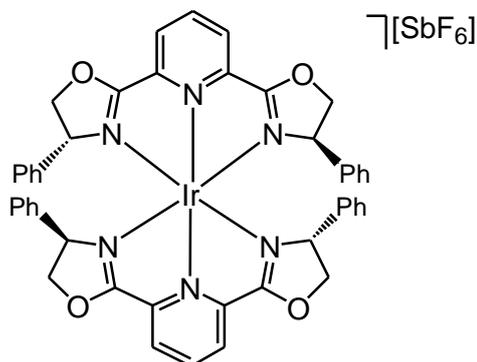
Conductividad molar (Me₂CO): 104 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

IR (KBr): 659 (mf) cm⁻¹ (SbF₆)

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.23 (sa, 6H, H^{3,4,5} C₅H₃N), 7.30 (m, 20H, Ph), 5.47 (t, J_{HH} = 9.0 Hz, 4H, OCH₂), 5.00 (t, J_{HH} = 9.0 Hz, 4H, OCH₂), 4.34 (t, J_{HH} = 9.0 Hz, 4H, CHPh) ppm

¹³C{¹H} RMN (acetona-d₆, t.a., 100.62 MHz): 163.4 (s, OCN), 146.0 (s, C^{2,6} C₅H₃N), 142.0 (s, C^{ipso} Ph), 139.0 (s, C⁴ C₅H₃N), 128.6, 127.5, 126.7 (3s, Ph), 125.9 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 75.6 (s, OCH₂), 69.7 (s, CHPh) ppm

Análisis elemental (%): Calculado para C₄₆H₃₈F₆IrN₆O₄Sb·1.5CH₂Cl₂: 44.06 % C, 3.17 % H, 6.49 % N. Encontrado: 44.58 % C, 3.79 % H, 5.82 % N



3.3.2. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox-diPh})_2][\text{X}]$,
($\text{X} = \text{OTf}$ (3), SbF_6 (4))

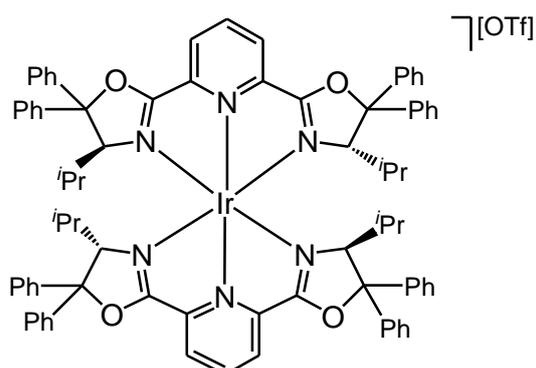
Se añaden 3 mL de THF sobre la mezcla de los compuestos AgOTf (0.056 g, 0.22 mmol) o AgSbF_6 (0.077 mg, 0.22 mmol) y el complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ (0.050 g, 0.056 mmol). La disolución resultante se agita durante 30 minutos en ausencia de luz. Transcurrido ese tiempo, la suspensión, de color naranja, se filtra sobre tierra de diatomeas. Inmediatamente, se añade el ligando $^i\text{Pr-pybox-diPh}$ (0.14 g, 0.224 mmol) produciéndose un oscurecimiento instantáneo de la disolución, la cual se agita durante una hora. Posteriormente, el disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se extrae con 7 mL de diclorometano y se filtra con cánula. La disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 1-1.5 mL. Tras la adición de 35 mL de éter dietílico precipitan los complejos **3** y **4**. Finalmente el líquido se decanta y los sólidos se lavan con éter dietílico (3x5 mL) y en el caso del complejo **4** también con hexano (3x5 mL) y se secan a presión reducida.

3

Fórmula Molecular: $\text{C}_{83}\text{H}_{78}\text{F}_3\text{IrN}_6\text{O}_7\text{S}$

Peso molecular: 1552.82 g/mol

Rendimiento: 52 %



Color: marrón claro

Conductividad molar (Me₂CO): 126 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

IR (KBr): 1275 (mf, a), 1224 (f), 1155 (f), 1030 (mf) cm⁻¹ (OTf)

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.75 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, H^{3,5} C₅H₃N), 8.62 (t, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H⁴ C₅H₃N), 7.62 (m, 8H, Ph), 7.53 (m, 12H, Ph), 7.36 (m, 20H, Ph), 4.47 (m, 4H, CHⁱPr), 1.72 (m, 4H, CHMe₂), 0.46 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CHMe₂), 0.28 (d, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 12H, CHMe₂) ppm

¹³C{¹H} RMN (acetona-d₆, t.a., 100.62 MHz): 160.4 (s, OCN), 144.6 (s, C^{2,6} C₅H₃N), 144.0 (s, C^{ipso} Ph), 141.5 (s, C⁴ C₅H₃N), 139.9 (s, C^{ipso} Ph), 128.7 (s, Ph), 128.3 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 127.9 (s, Ph), 127.7 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 126.6, 126.1 (2s, Ph), 121.2 (c, $J_{\text{CF}} = 322$ Hz, CF₃SO₃), 95.3 (s, OCPH₂), 79.9 (s, CHⁱPr), 29.4 (s, CHMe₂), 20.7, 17.0 (2s, CHMe₂) ppm

4

Fórmula Molecular: C₈₂H₇₈F₆IrN₆O₇Sb

Peso molecular: 1638.26 g/mol

Rendimiento: 30%

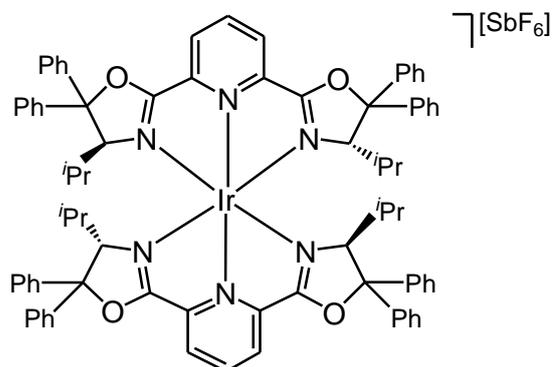
Color: beige

Conductividad molar (Me₂CO): 131 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

IR (KBr): 659 (mf) cm⁻¹ (SbF₆)

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.77 (m, 4H, H^{3,5} C₅H₃N), 8.63 (m, 2H, H⁴ C₅H₃N), 7.61 (m, 8H, Ph), 7.52 (m, 12H, Ph), 7.27 (m, 20H, Ph), 4.48 (m, 4H, CHⁱPr), 1.74 (m, 4H, CHMe₂), 0.47 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CHMe₂), 0.29 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 12H, CHMe₂) ppm

¹³C{¹H} RMN (acetona-d₆, t.a., 75.47 MHz): 162.2 (s, OCN), 144.6 (s, C^{2,6} C₅H₃N), 144.0 (s, C^{ipso} Ph), 141.5 (s, C⁴ C₅H₃N), 139.9 (s, C^{ipso} Ph), 128.7 (s, Ph), 128.4 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 128.0 (s, Ph), 127.7 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 126.6, 126.1 (2s, Ph), 95.4 (s, OCPH₂), 80.0 (s, CHⁱPr), 29.3 (s, CHMe₂), 20.8, 17.1 (2s, CHMe₂) ppm



3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS CATIONICOS DE IRIDIO (I)-PHEBOX₂ A PARTIR DEL COMPLEJO [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂.

3.4.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ir(κ²-N,N-ⁱPr-phebox)₂][OTf] (5)

Se añaden 3 mL de THF sobre una mezcla de los compuestos AgOTf (0.056 g, 0.22 mmol) y [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂ (0.050 g, 0.056 mmol). La disolución resultante se agita durante 30 minutos en ausencia de luz. Transcurrido ese tiempo, la suspensión se filtra sobre tierra de diatomeas. Inmediatamente, se añade el ligando ⁱPr-phebox (0.068 g, 0.224 mmol) y la disolución se agita durante una hora. Posteriormente, el disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se extrae con 7 mL de diclorometano y se filtra con cánula. La disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 1-1.5 mL. Tras la adición de 35 mL de éter dietílico y 10 mL de hexano precipita un sólido amarillo. Finalmente se decanta el líquido y el sólido se lava con hexano (3x5 mL) y se seca a presión reducida.

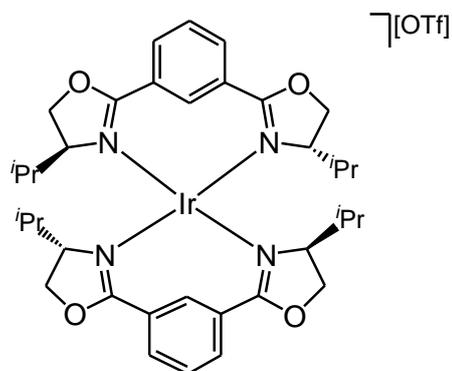
5

Fórmula Molecular: C₃₇H₄₈F₃IrN₄O₇S

Peso molecular: 942.08 g/mol

Rendimiento: 76 %

Color: amarillo



Conductividad molar (Me₂CO): 129 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

EM (ESI): $m/z = 1092$ [Ir(ⁱPr-phebox)₃]⁺ (21 %), 791 [Ir(ⁱPr-phebox)₂]⁺ (30 %), 491 [Ir(ⁱPr-phebox)]⁺ (69 %), 323 [ⁱPr-phebox+Na]⁺ (100 %)

IR (KBr): 1243 (mf, a), 1163 (f), 1028 (mf) cm⁻¹ (OTf)

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.57 (s, 2H, H¹ C₆H₄), 8.30 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, H^{3,5} C₆H₄), 7.37 (sa, 2H, H⁴ C₆H₄), 4.83 (t, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 4H, OCH₂), 4.68 (t, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 4H, OCH₂), 4.61 (m, 4H, CHⁱPr), 2.23 (m, 4H, CHMe₂), 1.05 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CHMe₂), 0.98 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12H, CHMe₂) ppm

¹³C{¹H} RMN (acetona-d₆, t.a., 100.62 MHz): 167.6 (s, OCN), 132.2 (s, C^{3,5} C₆H₄), 129.6 (s, C¹ C₆H₄), 127.6 (s, C⁴ C₆H₄), 126.8 (s, C^{2,6} C₆H₄), 121.1 (c, $J_{\text{CF}} = 322$ Hz, CF₃SO₃), 71.4 (s, OCH₂), 71.0 (s, CHⁱPr), 31.5 (s, CHMe₂), 17.7, 15.9 (s, CHMe₂) ppm

3.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE IRIDIO (I)-PYBOX. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO [Ir(η²-C₂H₄)₂(κ³-N,N,N-ⁱPr-pybox)][PF₆] FRENTE A ALQUINOS

3.5.1. Síntesis y caracterización del complejo [Ir(η²-EtO₂CC≡CCO₂Et)₂(κ³-N,N,N-ⁱPr-pybox)][PF₆] (6)

En un Schlenk se añaden sucesivamente el complejo [Ir(η²-C₂H₄)₂(κ³-N,N,N-ⁱPr-pybox)][PF₆] (0.152 g, 0.22 mmol), 3 mL de acetonitrilo y acetilendicarboxilato de dietilo (0.088 mL, 0.55 mmol). La disolución resultante se agita durante 1 minuto y 30 segundos. Transcurrido ese tiempo se añaden 55 mL de éter dietílico y 20 mL de hexano obteniéndose un aceite. La disolución se concentra hasta aproximadamente 30

mL y sobre la suspensión resultante se añaden 20 mL de éter dietílico. El líquido se decanta y el sólido obtenido se lava con éter dietílico (3x5 mL) y se seca a presión reducida.

6

Fórmula Molecular: C₃₃H₄₃F₆IrN₃O₁₀P

Peso molecular: 978.89 g/mol

Rendimiento: 79 %

Color: marrón oscuro

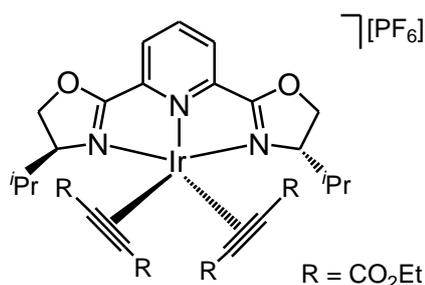
Conductividad molar (Me₂CO): 140 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

EM (ESI): $m/z = 834$ [Ir(EtO₂CC≡CCO₂Et)₂(ⁱPr-pybox)]⁺ (22 %), 664 [Ir

(EtO₂CC≡CCO₂Et)(ⁱPr-pybox)]⁺ (100 %)

IR (KBr): 1849 (m) (C≡C), 1707 (mf), 1632 (f) (CO₂Et), 843 (mf) cm⁻¹ (PF₆).

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.82 (t, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H, H⁴ C₅H₃N), 8.60 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H^{3,5} C₅H₃N), 5.12 (m, 2H, OCH₂), 4.98 (m, 2H, OCH₂), 4.45 (m, 4H, CO₂CH₂CH₃), 3.91 (m, 6H, CO₂CH₂CH₃, CH^{*i*}Pr), 2.05 (m, 2H, CHMe₂), 1.40 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CO₂CH₂CH₃), 0.94 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CO₂CH₂CH₃), 0.90 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CHMe₂), 0.62 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CHMe₂) ppm



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (acetona- d_6 , t.a., 75.47 MHz): 171.7 (s, OCN), 160.9, 155.6 (2s, CO_2Et), 147.8 (s, $\text{C}^{2,6}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 143.5 (s, C^4 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 127.6 (s, $\text{C}^{3,5}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 83.5, 74.3 (2s, CCO_2Et), 72.5 (s, OCH_2), 68.4 (s, CH^iPr), 62.2, 61.2 (2s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.5 (s, CHMe_2), 27.6 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.3 (s, CHMe_2), 18.7 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.7, 13.4, 13.2 (3s, CHMe_2) ppm

Análisis elemental (%): Calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{IrN}_3\text{O}_{10}\text{P}$: 40.49 % C; 4.43 % H, 4.29 % N. Encontrado: 40.42 % C, 4.59 % H, 4.28 % N

3.6. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE COMPLEJOS CATIONICOS DE IRIDIO (I)-PYBOX

3.6.1. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE EL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$

3.6.1.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (7)

Sobre una disolución del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (0.040 g, 0.058 mmol) en acetona (1 mL) se añade dicloroyodobenceno (0.016 g, 0.058 mmol). La disolución se agita durante 5 minutos. Se obtiene un sólido naranja-marrón tras la adición de 25 mL de éter dietílico. Finalmente el líquido se decanta y el sólido se lava con éter dietílico (3x5 mL) y se seca bajo presión reducida.

7

Fórmula Molecular: C₁₉H₂₇C₁₂F₆IrN₃O₂P

Peso molecular: 737.5 g/mol

Rendimiento: 85 %

Color: naranja-marrón

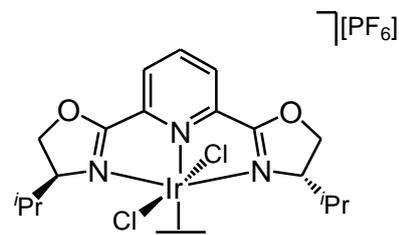
Conductividad molar (Me₂CO): 134 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

EM (ESI): *m/z* = 592 [IrCl₂(C₂H₄)(^{*i*}Pr-pybox)]⁺ (100 %)

IR (KBr): 1635 (m) (C=C), 843 (mf) cm⁻¹ (PF₆).

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.84 (m, 1H, H⁴ C₅H₃N), 8.65 (m, 2H, H^{3,5} C₅H₃N), 5.95 (m, 1H, C₂H₄), 5.82 (m, 1H, C₂H₄), 5.72 (m, 2H, C₂H₄), 5.53 (m, 2H, OCH₂), 5.51 (m, 2H, OCH₂), 4.90 (m, 1H, CH^{*i*}Pr), 4.85 (m, 1H, CH^{*i*}Pr), 2.39 (m, 2H, CHMe₂), 1.16 (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CHMe₂), 0.83 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂) ppm

¹³C{¹H} RMN (acetona-d₆, t.a., 100.62 MHz): 171.5 (s, OCN), 144.4 (s, C⁴ C₅H₃N), 141.9 (s, C^{2,6} C₅H₃N), 129.7 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 76.9, 75.9 (2s, C₂H₄), 74.6 (s, OCH₂), 70.2 (s, CH^{*i*}Pr), 30.0 (s, CHMe₂), 17.7, 13.8 (2s, CHMe₂) ppm



3.6.1.2. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrBr}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Br})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (8)

En un Schlenk se disuelve el complejo precursor $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (0.060 g, 0.086 mmol) en 1.2 mL de diclorometano. Seguidamente se añade bromo (4.41 μL , 0.086 mmol), observándose que la disolución se aclara ligeramente. Ésta se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido naranja tras la adición de 100 mL de éter dietílico. Finalmente se decanta el líquido y el sólido se lava con éter dietílico (3x5 mL) y se seca bajo presión reducida.

8

Fórmula Molecular: $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{F}_6\text{IrN}_3\text{O}_2\text{P}$

Peso molecular: 854.5 g/mol

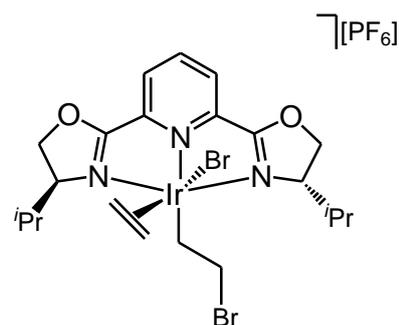
Rendimiento: 81 %

Color: naranja

Conductividad molar (Me_2CO): $119 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

EM (ESI): $m/z = 632$ $[\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_4)(^i\text{Pr-pybox})]^+$ (100 %), 574 $[\text{IrBr}(^i\text{Pr-pybox})]^+$ (40 %)

IR (KBr): 1635 (m) (C=C), 839 (mf) cm^{-1} (PF_6).



^1H RMN (acetona- d_6 , t.a., 400.13 MHz): 8.70 (t, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H^4 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.56 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, $\text{H}^{3,5}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 5.48 (m, 2H, C_2H_4), 5.34 (m, 1H, C_2H_4), 5.28 (m, 2H, OCH_2), 5.22 (m, 1H, C_2H_4), 5.11 (m, 2H, OCH_2), 4.95 (m, 1H, CH^iPr), 4.75 (m, 1H, CH^iPr), 3.18 (m, 1H, CH_2Br), 3.08 (m, 1H, CH_2Br), 2.52 (m, 1H, CHMe_2), 2.44 (m, 1H, CHMe_2), 1.96 (m, 2H, IrCH_2), 1.14 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CHMe_2), 1.10 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CHMe_2), 1.01 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CHMe_2), 0.97 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CHMe_2) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (acetona- d_6 , t.a., 75.47 MHz): 171.1, 170.2 (2s, OCN), 143.0 (s, $\text{C}^{2,6}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 142.5 (s, C^4 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 142.4 (s, $\text{C}^{2,6}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 129.1, 128.8 (2s, $\text{C}^{3,5}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 74.4 (s, OCH_2), 71.5 (s, CH^iPr), 71.2 (s, C_2H_4), 70.5 (s, CH^iPr), 33.6 (s, CH_2Br), 30.6, 30.2 (2s, CHMe_2), 19.0, 18.7, 14.8, 14.2 (4s, CHMe_2), 5.22 (s, IrCH_2) ppm

3.6.2. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE EL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-N,N,N}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$

3.6.2.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrCl}_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^3\text{-N,N,N}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (9)

Se añade a 0 °C $\text{HCl}\cdot\text{OEt}_2$ (81.5 μL , 0.163 mmol, 2M) sobre una disolución del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-N,N,N}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (0.030 g, 0.032 mmol) en 3 mL diclorometano. La disolución se agita a 0 °C durante 5 minutos aproximadamente y, a continuación, se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Tras la adición de 10 mL de éter dietílico y 30 mL de hexano precipita un sólido naranja. Finalmente se decanta el líquido y el sólido se lava con hexano (3x5 mL) y se seca a presión reducida.

9

Fórmula Molecular: C₂₃H₂₉F₆Cl₂IrN₃O₆P

Peso molecular: 851.6 g/mol

Rendimiento: 60 %

Color: naranja

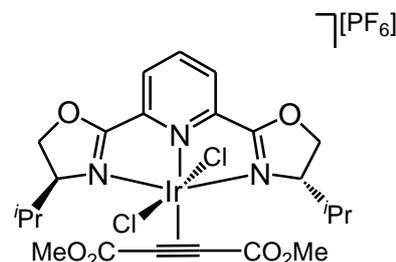
Conductividad molar (Me₂CO): 88 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

EM (ESI): *m/z* = 730 [IrCl₂(MeO₂CC≡CCO₂Me)(^{*i*}Pr-pybox) + Na]⁺ (100%)

IR (KBr): 1706 (m) (CO₂Me), 844 (mf) cm⁻¹ (PF₆).

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.33 (t, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H⁴ C₅H₃N), 8.23 (d, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H^{3,5} C₅H₃N), 5.17 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, OCH₂), 5.10 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, OCH₂), 4.38 (m, 2H, CH^{*i*}Pr), 3.67, 3.60 (2s, 6H, CO₂Me), 2.56 (m, 2H, CHMe₂), 0.92 (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CHMe₂), 0.83 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂) ppm

¹³C{¹H} RMN (acetona-d₆, t.a., 100.62 MHz): 178.8 (s, CO₂Me), 170.9 (s, OCN), 163.7 (s, CO₂Me), 145.1 (s, C^{2,6} C₅H₃N), 140.6 (s, C⁴ C₅H₃N), 126.1 (s, C^{3,5} C₅H₃N), 91.6 (s, CCO₂Me), 72.8 (s, OCH₂), 67.9 (s, CH^{*i*}Pr), 49.5, 48.8 (2s, CO₂CH₃), 28.5 (s, CHMe₂), 18.5, 14.3 (s, CHMe₂) ppm



3.6.2.2. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrI}_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (10)

Se añade una disolución de yodo en diclorometano (0.027 mg en 1 mL, 0.108 mmol, 0.108M) sobre una disolución del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (0.050 g, 0.054 mmol) en diclorometano (1 mL). Se mantiene la agitación durante 45 minutos. Tras la adición de 30 mL de éter dietílico y 40 mL de hexano precipita un sólido naranja. Finalmente, el líquido se decanta y el sólido se lava con hexano (4x5 mL) y se seca a presión reducida.

10

Fórmula Molecular: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{I}_2\text{IrN}_3\text{O}_6\text{P}$

Peso molecular: 1034.48 g/mol

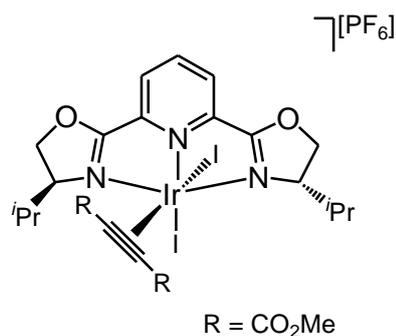
Rendimiento: 73 %

Color: naranja

Conductividad molar (Me_2CO): $116 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

EM (ESI): $m/z = 890$ $[\text{IrI}_2(\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(^i\text{Pr-pybox})]^+$ (100 %), 748 $[\text{IrI}_2(^i\text{Pr-pybox})]^+$ (66 %), 621 $[\text{IrI}(^i\text{Pr-pybox})]^+$ (15 %)

IR (KBr): 1717 (m) (CO_2Me), 843 (mf) cm^{-1} (PF_6).



^1H RMN (acetona- d_6 , 243 K., 400.13 MHz): 8.56 (m, 1H, H^4 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.52 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 5.37 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, OCH_2), 4.44 (m, 1H, CH^iPr), 4.35 (m, 1H, CH^iPr), 3.84, 3.79 (2s, 6H, CO_2Me), 2.60 (m, 1H, CHMe_2), 2.33 (m, 1H, CHMe_2), 0.96 (m, 12H, CHMe_2) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (acetona- d_6 , 243 K., 100.62 MHz): 172.4, 172.2 (2s, OCN), 154.5, 146.3 (2s, CO_2Me), 145.3, 145.2 (2s, $\text{C}^{2,6}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 142.4 (s, C^4 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 128.1, 128.0 (2s, $\text{C}^{3,5}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 92.4 (s, CCO_2Me), 73.9, 73.7 (2s, OCH_2), 70.4, 68.4 (2s, CH^iPr), 53.0, 51.3 (2s, CO_2CH_3), 27.8 (s, CHMe_2), 18.7, 15.1 (2s, CHMe_2) ppm

3.6.2.3. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrI}(\text{MeCN})_2(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\kappa^2\text{-N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{I}][\text{PF}_6]$ (11)

En un Schlenk se disuelve el complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (0.052 g, 0.056 mmol) en 1 mL de acetonitrilo. A continuación se añade una disolución de yodo en diclorometano (0.015 g en 1 mL, 0.057 mmol, 0.057 M) y se mantiene la agitación durante una hora. Tras la adición de 100 mL de éter dietílico precipita un sólido de color amarillo. Dicho sólido se lava con éter dietílico (3x5 mL) y después con hexano (3x5 mL). Finalmente se seca a presión reducida.

11

Fórmula Molecular: C₂₇H₃₅F₆I₂IrN₅O₆P

Peso molecular: 1116.6 g/mol

Rendimiento: 72 %

Color: amarillo

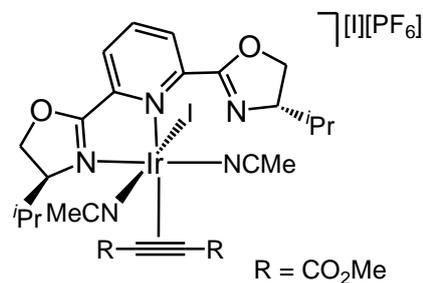
Conductividad molar (Me₂CO): 192 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

EM (ESI): m/z = 931 [IrI₂(MeCN)(MeO₂CC≡CCO₂Me)(ⁱPr-pybox)]⁺ (100 %), 890 [IrI₂(MeO₂CC≡CCO₂Me)(ⁱPr-pybox)]⁺ (36 %), 748 [IrI₂(ⁱPr-pybox)]⁺ (11 %)

IR (KBr): 1716 (m) (CO₂Me), 843 (mf) cm⁻¹ (PF₆).

¹H RMN (CD₂Cl₂, t.a., 400.13 MHz): 8.47 (t, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H⁴ C₅H₃N), 8.24 (d, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H^{3,5} C₅H₃N), 8.20 (d, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H^{3,5} C₅H₃N), 5.10 (m, 5H, OCH₂, CH^{*i*}Pr), 4.71 (m, 1H, CH^{*i*}Pr), 3.66, 3.28 (2s, 6H, CO₂Me), 3.03, 2.58 (2s, 6H, MeCN), 2.41 (m, 1H, CHMe₂), 2.22 (m, 1H, CHMe₂), 1.11 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 1.03 (d, *J*_{HH} = 6.4 Hz, 6H, CHMe₂) ppm

¹H RMN (CD₃CN, t.a., 400.13 MHz): 8.49 (t, *J*_{HH} = 8.4 Hz, 1H, H⁴ C₅H₃N), 8.22 (d, *J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H^{3,5} C₅H₃N), 5.20 (m, 4H, OCH₂), 4.97 (m, 1H, CH^{*i*}Pr), 4.47 (m, 1H, CH^{*i*}Pr) 3.61, 3.27 (2s, 6H, CO₂Me), 2.92, 2.40 (2s, 6H, MeCN), 2.23 (m, 2H, CHMe₂), 1.08 (d, *J*_H = 7.2 Hz, 3H, CHMe₂), 1.06 (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 3H, CHMe₂), 1.00 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CHMe₂), 0.95 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CHMe₂) ppm



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN , t.a., 100.62 MHz): 172.9, 172.6 (2s, OCN), 171.6, 163.8 (2s, CO_2Me), 148.2, 146.9 (s, $\text{C}^{2,6}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 144.8 (s, C^4 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 129.2 (s, $\text{C}^{3,5}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 126.2, 125.2 (2s, MeCN), 122.2, 98.9 (2s, CCO_2Me), 74.9, 73.9 (2s, OCH_2), 69.7, 69.5 (2s, CH^iPr), 53.2, 51.9 (2s, CO_2Me), 29.4, 28.9 (2s, CHMe_2), 19.1, 18.5, 15.2, 13.8 (4s, CHMe_2), 4.25, 3.32 (2s, MeCN) ppm

3.6.3. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE SOBRE EL COMPLEJO $[\text{Ir}(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$

3.6.3.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{IrCl}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (12)

En un Schlenk se añaden sucesivamente el complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}^i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ (0.035 g, 0.036 mmol), 3.5 mL de acetona y cloruro de alilo (0.012 mL, 0.144 mmol). Tras agitar la disolución durante una hora a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida y el aceite resultante se disuelve en 4 mL de diclorometano. La disolución obtenida se filtra con cánula, se concentra a presión reducida hasta 1.5-2 mL y se añaden 20 ml de una mezcla de éter dietílico/hexano (2:1). El producto precipita como un sólido de color beige. Dicho sólido se lava con la misma mezcla de disolventes (3x5 mL) y se seca a presión reducida.

12

Fórmula Molecular: C₂₈H₃₈ClF₆IrN₃O₆P

Peso molecular: 885.25 g/mol

Rendimiento: 94 %

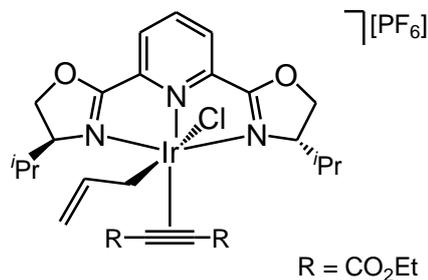
Color: beige

Conductividad molar (Me₂CO): 129 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

EM (FAB): m/z: 740 [IrCl(C₃H₅)(EtO₂CC≡CCO₂Et)(ⁱPr-pybox)]⁺ (100 %), 699 [IrCl(EtO₂CC≡CCO₂Et)(ⁱPr-pybox)]⁺ (14 %), 664 [Ir(EtO₂CC≡CCO₂Et)(ⁱPr-pybox)]⁺ (8 %)

IR (KBr): 1714 (m) (CO₂Et), 1586 (m) (CH₂=CH), 843 (mf) cm⁻¹ (PF₆).

¹H RMN (acetona-d₆, t.a., 400.13 MHz): 8.46 (t, *J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H⁴ C₅H₃N), 8.36 (d, *J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H^{3,5} C₅H₃N), 8.29 (d, *J*_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H^{3,5} C₅H₃N), 5.20 (m, 5H, HC=CH₂, OCH₂), 4.75 (d, *J*_{HH} = 10.0 Hz, 1H, HC=CH₂), 4.55 (d, *J*_{HH} = 16.8 Hz, 1H, HC=CH₂), 4.46 (c, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CO₂CH₂CH₃), 4.37 (m, 3H, CO₂CH₂CH₃, CH^{*i*}Pr), 4.18 (m, 1H, CH^{*i*}Pr), 2.79 (t, *J*_{HH} = 8.6 Hz, 1H, IrCH₂), 2.57 (m, 1H, CHMe₂), 2.29 (t, *J*_{HH} = 8.6 Hz, 1H, IrCH₂), 2.00 (m, 1H, CHMe₂), 1.41 (t, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CO₂CH₂CH₃), 1.29 (t, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CO₂CH₂CH₃), 0.98 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CHMe₂), 0.85 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CHMe₂), 0.69 (d, *J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, CHMe₂) ppm



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (acetona- d_6 , t.a., 100.62 MHz): 180.3, 178.6 (2s, CO_2Et), 172.9, 172.7 (2s, OCN), 144.9 (s, $\text{C}^{2,6}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 142.0 (s, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 140.4 (s, C^4 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 127.3 (s, $\text{C}^{3,5}$ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 110.4 (s, CCO_2Et), 109.4 (s, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 73.4 (s, OCH_2), 70.1, 68.4 (2s, CH^iPr), 65.1, 60.4 (2s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.4, 27.5 (2s, CHMe_2), 18.7, 18.1 (2s, CHMe_2), 14.1, 13.9 (2s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.3, 13.2 (2s, CHMe_2), -5.64 (s, IrCH_2) ppm

Análisis elemental (%): Calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{IrN}_3\text{O}_6\text{P}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: 35.90 % C; 4.16 % H, 4.33 % N. Encontrado: 35.60 % C, 4.27 % H, 4.76 % N

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

En este trabajo:

- a) Se han sintetizado y caracterizado nuevos complejos catiónicos de iridio (I) con diferentes ligandos pybox en los que se consigue la coordinación de dos de estos ligandos sobre el centro metálico.
- b) Se ha sintetizado y caracterizado el primer complejo catiónico de iridio (I) con el ligando *i*Pr-pybox coordinado de manera bidentada κ^2 -*N,N*, como queda reflejado en los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- c) Se ha estudiado la reactividad del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ frente al alquino acetilendicarboxilato de dietilo. En esta reacción se logra la sustitución de los dos grupos olefina por dos moléculas de alquino.
- d) Se han sintetizado nuevos complejos de iridio (III) a través de reacciones de adición oxidante sobre complejos catiónicos de iridio (I). Se han empleado como precursores los complejos $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$, $[\text{Ir}(\eta^2\text{-MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\eta^2\text{-EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})_2(\kappa^3\text{-N,N,N-}i\text{Pr-pybox})][\text{PF}_6]$.

5. BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCIÓN

¹ (a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**. (b) *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds), Springer, New York, **1999**, (c) *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, R. H. Crabtree, D. M. Mingos (Eds.), Elsevier, **2007**. (d) P. J. Walsh, H. Li, C. A. de Parrodi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2503. (e) *Fundamentals of Asymmetric Catalysis*, P. J. Walsh, M. C. Kozlowski; University Science Books: Sausalito, CA. **2008**.

² (a) F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lomaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159. (b) H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151. (c) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561. (d) S. Dagorne, S. Bellemin-Lapponnaz, A. Maise-François, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 913. (e) R. Rasappan, D. Laventine, O. Reiser, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 702. (f) J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 624.

³ H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horiata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846.

⁴ Revisión sobre la utilidad de los ligandos trisoxazolina enantiopuros en catálisis asimétrica: (a) J. Zhou, Y. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 664.

⁵ Revisiones recientes sobre la síntesis y empleo de ligandos phebox en catálisis asimétrica: (a) H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133. (b) H. Nishiyama, J. Ito, *Chem. Rev.* **2007**, *7*, 159. (c) H. Nishiyama, J. Ito, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 203. (d) J. Ito, H. Nishiyama, *Synlett* **2012**, *23*, 509.

- ⁶ Primeros estudios de catálisis asimétrica: H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500
- ⁷ G. Desimoni, G. Faita, P. Quadrelli, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119.
- ⁸ Algunas publicaciones recientes de síntesis enantioselectivas empleando complejos con ligandos pybox: (a) T. Suzuki, T. Sengoku, M. Takahashi, H. Yoda, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4701. (b) E. Milczek, N. Boudet, S. Blakey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6825. (c) G. Lu, M. Hiroyuki, S. Shigeki, M. Shibaski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6847. (d) J. F. Zhao, H. Y. Tsui, P. J. Wu, J. Lu, T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16492. (e) A. M. Tondreau, J. M. Darmon, B. M. Wile, S. K. Floyd, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2009**, *28*, 3928. (f) C. McDonagh, P. O'Leary, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 979.
- ⁹ C-X. Zhao, M. O. Duffey, S. J. Taylor, J. P. Morken, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1829.
- ¹⁰ Sustituciones alílicas catalizadas por iridio: (a) H. Miyabe, A. Matsumura, K. Moriyama, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2004**, *6* (24), 4631. (b) H. Miyabe, K. Yoshida, M. Yamauchi, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2148. (c) M. Hideto, Y. Takemoto, *Synlett* **2005**, *11*, 1641. (d) H. Miyabe, A. Matsumura, K. Yoshida, Y. Takemoto, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4464. (e) H. Miyabe, K. Yoshida, V. K. Reddy, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 305. (f) H. Miyabe, K. Moriyama, Y. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* **2011**, *59*, 714.
- ¹¹ Revisiones sobre sustituciones alílicas aromáticas: B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921.
- ¹² Algunas publicaciones con síntesis de complejos de iridio- pybox: (a) P. Paredes, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, *24*, 1799. (b) P. Paredes, J.

Díez, M. P. Gamasa, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 3681. (c) P. Paredes, J. Díez, M. P. Gamasa, *Polyhedron* **2009**, 28, 57. (d) P. Paredes, E. Vega, J. Díez, M. P. Gamasa, *Organometallics* **2012**, 31, 3798.

¹³ P. Paredes, J. Díez, M. P. Gamasa, *Organometallics* **2008**, 27, 2597.

¹⁴ Algunas publicaciones de complejos Rh-phebox: (a) Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2001**, 20, 1580. (b) Y. Motoyama, K. Shimosono, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2002**, 21, 1684. (c) J. Ito, T. Miyakawa, H. Nishiyama, *Organometallics* **2006**, 25, 5216. (d) T. Ohshima, T. Kawabata, Y. Takeuchi, T. Kakinuma, T. Iwasaki, T. Yonezawa, H. Murakami, H. Nishiyama, K. Mashima *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6296.

¹⁵ Publicaciones recientes de complejos Pd-phebox: (a) T. Takemoto, S. Iwasa, H. Hamada, K. Shibatomi, M. Kameyama, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3397. (b) A. Bugarin, B. T. Connell, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7218. Ru-phebox: (c) J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Organometallics* **2009**, 28, 630. (d) J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4986. Ni-phebox: (e) M. Stol, D. J. M. Snelders, M. D. Golbole, R. W. A. Havenith, D. Haddleton, G. Clarkson, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2007**, 26, 3985. (f) A. Bugarin, B. T. Connell, *Organometallics* **2008**, 27, 4357.

¹⁶ (a) J. Ito, T. Shiomi, H. Nishiyama, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1235. (b) H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1133. (c) J. Ito, T. Kaneda, H. Nishiyama, *Organometallics* **2012**, 31, 4442.

¹⁷ T. Kimura, Y. Uozumi, *Organometallics* **2008**, 27, 5159.

¹⁸ Y. Zhao, L-L. Zhai, G-C. Lv, X. Zhou, W-Y. Sun, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, DOI: 10.1016/j.ica.2012.06.035.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

¹ (a) R. Usón, V. Riera, J. Gimeno, M. P. Gamasa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 996. (b) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405. (c) J. Cipot, R. McDonald, M. J. Ferguson, G. Schatte, M. Stradiotto, *Organometallics* **2007**, 26, 594. (d) T. Hayashida, H. Kondo, J. Terasawa, K. Kirchner, Y. Sunada, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 382. (e) J. L. Rhinehart, K. A. Manbeck, S. K. Buzak, G. M. Lippa, W. W. Brennessel, K. I. Goldberg, W. D. Jones, *Organometallics* **2012**, 31, 1943.

² (a) R. R. Schorrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3089. (b) H. Salem, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2006**, 25, 2292.

³ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 8.

⁴ D. H. Johnston, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1045.

⁵ *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, K. Nakamoto, Vol. 2, 5^a ed. **1997**.

⁶ E. Vega. *Memoria de Investigación. Bienio de Doctorado 2007/2009*. Universidad de Oviedo.

⁷ (a) D. Cuervo, J. Díez, M. P. Gamasa, S. García-Granda, J. Gimeno, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4999. (b) D. Cuervo, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics*

2005, *24*, 2224. (c) D. Cuervo, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, P. Paredes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *13*, 599.

⁸ (a) H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133. (b) J. Ito, H. Nishiyama, *Synlett* **2012**, *23*, 509.

⁹ P. Paredes, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, *24*, 1799.

¹⁰ *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, R. H. Crabtree, 5^a Ed. Wiley, **2009**.

¹¹ *Organotransition Metal Chemistry*, J. Hartwig, University Science Books: Sausalito, CA. **2010**.

¹² A. Doppiu, U. Englert, A. Salzer, *Chem. Commun.* **2004**, 2166.

¹³ Algunos ejemplos recientes de adiciones oxidantes en *cis* usando dicloroyodobenceno: (a) A. C. Filippou, B. Lungwitz, G. Kociok-Kohn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *11*, 1905. (b) J. Ruíz, J. F. J. López, V. Rodríguez, J. Pérez, M. C. Rodríguez de Arellano, G. López, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, *18*, 2683. (c) A. J. Martínez, M. T. Chicote, D. Bautista, J. Vicente, *Organometallics* **2012**, *31*, 3711. (d) M. Hofer, C. Nevado, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1338. (e) T-P. Lin, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, DOI: 10.1021/ja3046074.

¹⁴ Algunos ejemplos recientes de adiciones oxidantes en *trans* usando dicloroyodobenceno: (a) B. Lungwitz, A. C. Filippou, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 91. (b) J. Vicente, M. T. Chicote, R. Guerrero, I. Vicente-Hernández, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5206. (c) A. I. Nguyen, R. A. Zarkesh, D. C. Lacy, M. K. Thorson, A. F. Heyduk, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 166.

- ¹⁵ M. A. Bennet, G. J. Erskine, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1260.
- ¹⁶ M. P. Fanizzi, L. Maresca, C. Pacifico, G. Natile, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1351.
- ¹⁷ Otros ejemplos de bromaciones sobre el centro metálico y una olefina coordinada: (a) K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1994**, *13*, 5054. (b) C. Gemel, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1996**, *15*, 532. (c) R. P. Hughes, R. B. Laritchev, A. Williamson, C. D. Incarvito, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2003**, *22*, 2134.
- ¹⁸ P. Paredes, J. Díez, M. P. Gamasa, *Organometallics* **2008**, *27*, 2597.
- ¹⁹ Publicaciones recientes: (a) G. Canepa, E. Sola, M. Martín, F. J. Lahoz, *Organometallics* **2003**, *22*, 2153. (b) T. Dirnberger, H. Werner, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1339. (c) D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, K. Singh, *Organometallics* **2010**, *29*, 1413. (d) J. J. Adams, A. Lau, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, *30*, 695. (e) Y. Li, Y. Liu, M. Zhou, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3807.

PARTE EXPERIMENTAL

- ¹ *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*. W. Henderson, J. Scott McIndoe. Willey, **2005**.
- ² *Purification of Laboratory Chemicals*, D. D. Perrin, W. L. Armarego, D. D. Perrin, 5^a Ed., Butterworth – Heinemann, **2003**.
- ³ A. van der Ent, A. L. Orderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92.

- ⁴ P. Paredes, J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, *24*, 1799.
- ⁵ H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846.
- ⁶ H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500.
- ⁷ A. D. Gupta, D. Bhuniya, V. K. Singh, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13725.
- ⁸ Y. Kanazawa, Y. Tsuchiya, K. Kobayashi, T. Shiomi, J. Itoh, M. Kikuchi, Y. Yamamoto, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 63.
- ⁹ J. F. Zhao, C. Zhang, *Synthesis* **2007**, 551.