

R.9709

x/636

999620

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS



ESTUDIO DE DIVERSOS ALQUILOS, ALQUENILOS,
ALQUILIDENOS Y OTROS COMPUESTOS
ORGANOMETÁLICOS DE LOS ELEMENTOS IRIDIO,
PALADIO Y PLATINO



Francisco Martínez Alías
Septiembre, 1997

ESTUDIO DE DIVERSOS ALQUILOS, ALQUENILOS,
ALQUILIDENOS Y OTROS COMPUESTOS
ORGANOMETALICOS DE LOS ELEMENTOS IRIDIO,
PALADIO Y PLATINO

por

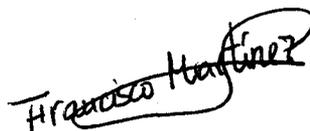
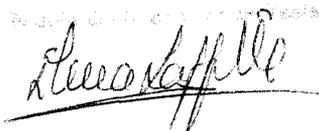
Francisco Martínez Alías

Trabajo presentado para aspirar
al Título de Doctor en Química.
Sevilla, Septiembre 1997

63

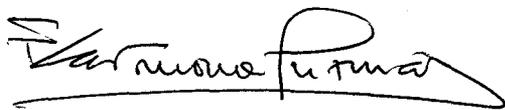
88

23 JUN. 1997



Fdo: Francisco Martínez Alías

Los Directores:



Fdo: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica



Fdo: Manuel López Poveda
Investigador del CSIC

Desearía expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Prof. Ernesto Carmona, por despertar en mí el interés en la Química Organometálica así como su gran apoyo y confianza a lo largo de estos cuatro años.

Al Dr. Manuel Poveda, por su valiosa ayuda y sus continuas enseñanzas.

A la Dra. Margarita Paneque, por su excelente ayuda y consejo.

A los Drs. Tomás Rodríguez y Paul Jamison Daff, por el gran estímulo recibido, y sobre todo por su amistad.

A la Dra. Murielle Sellin por su gran ayuda y colaboración.

A los Drs. Juan Cámpora, Pilar Palma y Leopoldo Contreras, por su desinteresada ayuda y su excelente trato.

A todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica, especialmente a los compañeros de laboratorio, por su comprensión y sus muestras de compañerismo.

Al Prof. Maurice Brookhart, por sus enseñanzas y su buena predisposición.

Al Ministerio de Educación y Ciencia y a la DGICYT, por la concesión de una Beca durante el tiempo de realización de esta Tesis.

A mi familia, por hacerme el camino más fácil y la paciencia que han tenido conmigo.

A Claudia

INDICE

ÍNDICE

CONSIDERACIONES GENERALES	1
CAPÍTULO I: FORMACIÓN Y REACTIVIDAD DE ALQUILIDENOS CATIONICOS DE Ir(III).	
I.1. INTRODUCCIÓN	
I.1.1. Alquilidenos de los metales de transición.	
Consideraciones generales.	11
I.1.2. Métodos de síntesis más utilizados.	12
I.1.3. Reactividad química de los alquilidenos electrófilos.	22
I.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	31
I.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
I.3.1. <i>Estudios de protonación de los vinilo complejos de composición</i> <i>[Tp*Ir(R)(CH=CHR')(L)].</i>	53
I.3.1.1. Protonación del complejo [Tp*Ir(C ₂ H ₅)(CH=CH ₂)(NCMe)] Mecanismo del acoplamiento C-C. Caracterización espectroscópica del etil-alquilideno [Tp*Ir(=CHMe)(C ₂ H ₅)(NCMe)] ⁺ , 3	62
I.3.1.2. Protonación del complejo [Tp*Ir(C ₂ H ₄) ₂] en MeCN. Síntesis y caracterización de la especie vinílica [Tp*Ir(CH=CH ₂)(NCMe) ₂][BAr ₄], 5	66
Protonación de los complejos:	
I.3.1.3. [Tp*Ir(C ₂ H ₅)(CH=CH ₂)(PMe ₃)]	68
I.3.1.4. [Tp*Ir(C ₂ H ₅)(CH=CH ₂)(CNBu ^t)]	70
I.3.1.5. [Tp*Ir(Pr ⁿ)(<i>trans</i> -CH=CHMe)(NCMe)]	70
I.3.1.6. [Tp*Ir(H)(CH=CHMe)(CH ₂ =CHMe)]	71
I.3.1.7. Estudio comparativo de las velocidades de emigración de los ligandos H y Et sobre un grupo etilideno coordinado, Ir=CH(Me)	73
I.3.2. <i>Estudios de protonación de los iridapirroles de composición</i> <i>[Tp*(R)Ir(C(R')-C(R'')-C(Me)-NH)]</i>	82
I.3.2.1. Protonación del iridapirrol [Tp*(Et)Ir(CH-CH-C(Me)-NH)]. Caracterización estructural y estudio del complejo [Tp*(H)Ir(MeCH=CHCH ₂ C(Me)=NH)][BAr ₄], 13	82
Mecanismo propuesto para la formación del complejo 13 .	

Experimentos de deuteración.....	85
I.3.2.2. Protonación del iridapirrol $[\text{Tp}^*(\text{Pr}^n)\text{Ir}(\overline{\text{CH}-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH}})]$. Caracterización estructural del complejo $[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(\text{EtCH}=\text{CHCH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 14.....	89
I.3.2.3. Protonación del iridapirrol $[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(\overline{\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH}})]$. Caracterización estructural y estudio del hidruro-alquilideno $[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$, 15	90
I.3.2.4. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\overline{\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH}})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, 16	95
I.4. BIBLIOGRAFÍA	99

CAPÍTULO II: SÍNTESIS DE METALAFULVENOS DE Pd(II) Y Pt(II).

II.1. INTRODUCCIÓN

II.1.1. Alquilos y arilos de Pd(II)	115
Preparación	115
Reactividad	116
II.1.2. Complejos de isonitrilo de Pd(II)	116
II.1.3. Alquilos y arilos de Pt(II)	117
Preparación	117
Reactividad	119
II.1.4. Complejos de isonitrilo de Pt(II)	125
II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	129
II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	151
II.3.1. <i>Compuestos organometálicos de Pd(II) que contienen el grupo alquilo voluminoso -CH(SiMe₃)₂. Síntesis de complejos metalafulvénicos de Pd(II).</i>	157
Preparación y caracterización de los complejos:	
II.3.1.1. $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNPr}^i)\}$, 1	157
II.3.1.2. $[\text{CpPd}\{\text{C}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]=\text{NPr}^i\}(\text{CNPr}^i)]$, 2	158
II.3.1.3. $\{\text{Pd}[\text{C}(\text{NHPr}^i)=\text{C}_5\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)\}$, 3.....	159
II.3.1.4. $\{(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)\}$, 4	160
II.3.1.5. $\{\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{C}_9\text{H}_6][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)\}$, 5.....	162

II.3.2. <i>Compuestos organometálicos de Pt(II) que contienen el grupo alquilo voluminoso -CH(SiMe₃)₂. Síntesis de un complejo metalafulvénico de Pt(II).</i>	164
Preparación y caracterización de los complejos:	
II.3.2.1. {Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(cod)}, 6	164
II.3.2.2. {Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(CNBut ^t) ₂ }, 7	165
II.3.2.3. {Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃) ₂ }, 8	166
II.3.2.4. {Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNBut ^t)}, 9	169
II.3.2.5. <i>trans</i> -{Pt[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃)(CNBut ^t) ₂ }Cl, 10 ...	170
II.3.2.6. {Pt[C(NHBut ^t)=C ₅ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNBut ^t)(PMe ₃)}, 11	171
II.4. BIBLIOGRAFÍA	177
CONCLUSIONES	185

CONSIDERACIONES GENERALES

La Química Organometálica de los elementos de las series de transición ha experimentado un notable desarrollo durante las últimas tres décadas y constituye en la actualidad un área de gran importancia debido no sólo al interés teórico que presentan muchos de estos compuestos sino, sobre todo, a sus muchas e importantes aplicaciones en síntesis orgánica y en procesos de interés técnico.

La presente Tesis Doctoral se ha concebido como un intento de contribuir a mejorar nuestro conocimiento sobre determinados aspectos de la Química Organometálica de los elementos iridio, paladio y platino. En particular, se aborda la síntesis, la caracterización estructural y el estudio de la reactividad de diversos alquilidenos de Ir(III), siguiendo una línea de investigación iniciada en fechas muy recientes en nuestro laboratorio. Los resultados referentes a la química del elemento paladio constituyen también la continuación de una línea de trabajo desarrollada con anterioridad en nuestro grupo, con complejos de Pd(II) que contienen al grupo alquilo voluminoso $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, y que ahora se extiende a los complejos análogos de Pt(II).

La propia naturaleza de los compuestos estudiados aconseja la división de esta Memoria en dos capítulos, cada uno de los cuales consta de una breve introducción, en la que se exponen los antecedentes bibliográficos de mayor relevancia, la parte experimental (métodos experimentales), en la que se describe la preparación de los nuevos complejos estudiados, la descripción de los resultados y la discusión de los mismos, así como la bibliografía empleada. Las conclusiones se exponen conjuntamente al final de la Memoria.

Los capítulos en los que se divide esta Tesis Doctoral son los siguientes:

I. Formación y reactividad de alquilidenos catiónicos de Ir(III).

Esta sección se encuentra dividida en dos apartados. En el primero de ellos se describen la generación y el estudio de la posterior evolución química de diversos complejos de Ir(III) de tipo alquilideno, a través de la protonación de especies vinílicas neutras de Ir(III) que contienen al ligando Tp^* . El segundo apartado está dedicado a los procesos análogos que acontecen como resultado de la protonación de complejos de tipo iridapirrol.

II. Síntesis de metalafulvenos de Pd(II) y Pt(II).

Este segundo capítulo también se divide en dos apartados bien diferenciados. En el primero se aborda la síntesis y la caracterización de diversos complejos de Pd(II) que contienen al grupo alquilo voluminoso $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, estudiándose una transformación que implica el acoplamiento C-C entre un ligando isonitrilo y un anión ciclopentadienilo. En el segundo apartado se lleva a cabo el estudio análogo en el correspondiente sistema de Pt(II). Como se discutirá en las secciones correspondientes, en un sentido formal el proceso corresponde a una reacción de inserción emigratoria del isonitrilo en un enlace M-Cp', aunque no se ha podido diferenciar de manera inequívoca entre esta ruta mecanicista y otra alternativa que implicaría el ataque del grupo Cp' sobre el ligando CNR coordinado.

La mayoría de los resultados aquí descritos se encuentran todavía sin publicar. Recientemente se han comunicado de forma preliminar algunos estudios incluidos en el segundo capítulo (*Organometallics* **1997**, *16*, 301) y en el momento de preparar esta Memoria se está, asimismo, elaborando otra comunicación preliminar, que contiene el estudio comparativo de la inserción emigratoria de los grupos H y C₂H₅, en el enlace Ir=CH(Me) de los compuestos que se describen en el primer apartado del Capítulo I.

Abreviaturas utilizadas.

Ar	arilo
Me	metilo, CH ₃
Et	etilo, C ₂ H ₅
Pr ⁿ	propilo, CH ₂ CH ₂ CH ₃
Pr ⁱ	isopropilo, CH(CH ₃) ₂
But	<i>terc</i> -butilo
cod	1,5-ciclooctadieno
Cp	ciclopentadienilo, C ₅ H ₅
Cp*	pentametilciclopentadienilo, C ₅ Me ₅
Ind	Indenilo, C ₉ H ₇
IR	Infrarrojo
δ	desplazamiento químico
a	ancho
s	singlete
t	triplete
d	doblete
dd	doblete de dobletes
dc	doblete de cuartete
m	multiplete
q	cuartete
THF	tetrahidrofurano
Tp*	hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
<i>k</i>	constante de velocidad
ΔG [‡]	energía libre de activación

CAPÍTULO I

*FORMACIÓN Y REACTIVIDAD DE ALQUILIDENOS CATIONICOS
DE Ir(III)*

I.1. INTRODUCCIÓN

I.1.1. Alquilidenos de los metales de transición. Consideraciones generales.

Existen pocos temas dentro de la Química Organometálica que hayan suscitado tanto interés y encontrado tantas aplicaciones como los complejos de tipo carbeno (compuestos con enlaces $M=C$) de los metales de transición. A pesar de que han transcurrido más de treinta años desde el descubrimiento de los primeros carbenos por Fischer y Maasböhl,¹ muchos aspectos de la química de estas sustancias siguen constituyendo un reto importante para los químicos organometálicos.

Los carbenos metálicos son especies intermedias en diversos procesos catalíticos tales como la metátesis de olefinas,² la ciclopropanación³ o la polimerización de diversos alquenos,⁴ la isomerización de hidrocarburos,⁵ la reducción del CO con H_2 ,⁶ y la reducción de Clemmensen.⁷ Igualmente, son de gran utilidad en síntesis orgánica en procesos muy diversos.⁸⁻¹¹

Inicialmente, la investigación en este campo se centró en los denominados carbenos de tipo Fischer, que se caracterizan por poseer uno o dos heteroátomos (halógeno, O, N, S) unidos al átomo de carbono divalente. Se trata, en general, de compuestos que presentan una estabilidad suficiente, cuyas propiedades químicas están de acuerdo con la naturaleza electrófila del átomo de carbono del fragmento carbeno que está unido directamente al metal (C_α).^{2e,8d-f,12}

En 1968 Öfele obtuvo el primer carbeno sin heteroátomos unidos al de carbono C_α .¹³ Estos compuestos, denominados alquilidenos de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, tienen la fórmula general $L_nM=CR^1R^2$, donde R^1 y R^2 son grupos H, alquilo o arilo. Dentro de los alquilideno complejos hay que distinguir dos tipos de comportamiento químico dependiendo de la naturaleza del metal y de los restantes ligandos. Con mucha frecuencia, los alquilidenos de los metales de los primeros grupos de las series de transición como, niobio, tántalo, molibdeno, etc, muchos de los cuales fueron obtenidos por Schrock y sus colaboradores,^{8g,14} se caracterizan por su nucleofilia, mientras que los correspondientes a los metales de los últimos grupos de transición son, en general electrófilos.

Roper y colaboradores han puesto, sin embargo, de manifiesto^{15b,c} que el carácter electrófilo o nucleófilo del ligando carbeno no se puede asociar de manera inequívoca con la naturaleza del metal, es decir con su posición en la tabla periódica o con su estado de oxidación formal, ni con la de los coligandos. Para evitar la confusión existente en la nomenclatura utilizada en la designación de los compuestos que contienen el grupo funcional $M=C<$, y sobre todo la correlación que suele hacerse entre la presencia o ausencia de un heteroátomo y la reactividad característica del átomo de carbono C_{α} , se ha propuesto^{15a} que todos los compuestos de esta clase se designen con el término alquilideno, reservándose el de carbeno para designar al ligando $C<$. Los alquilidenos de Fischer se caracterizarían porque el átomo de C_{α} del ligando carbeno tiene carácter electrófilo (con independencia de que contenga o no heteroátomos) mientras que por el contrario los alquilidenos de Schrock serían de naturaleza nucleófila. Sin embargo, también cabe mencionar que, en algunos casos, se ha empleado el término ambifílicos para dar cuenta de aquellos alquilidenos que reaccionan tanto con los electrófilos como con los nucleófilos.^{15d}

Por su relación con el trabajo experimental que se describe en este capítulo, a continuación se indican los métodos de síntesis empleados en la preparación de los alquilidenos de los metales de los últimos grupos (7-10) de las series de transición que no están estabilizados por heteroátomos, así como las reacciones de estos complejos que guardan relación con las investigaciones realizadas.

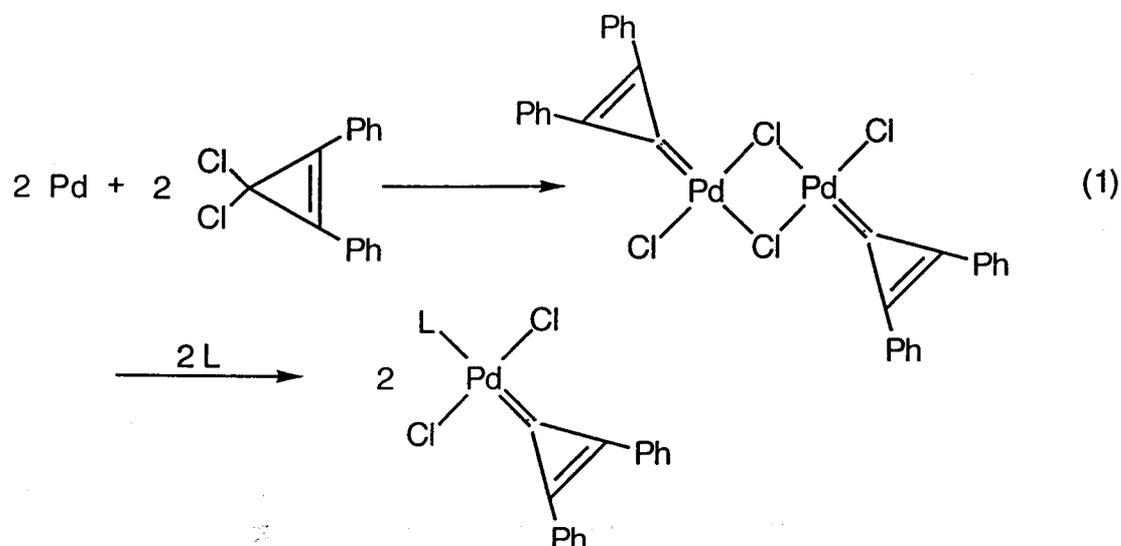
1.1.2. Métodos de síntesis más utilizados.

(i) *Transferencia de un grupo CR^1R^2 .*

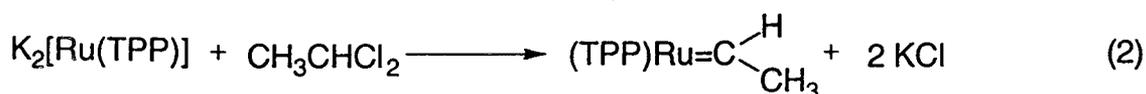
Se trata de reacciones en las que el grupo CR^1R^2 forma parte del reactivo de partida y se transfiere al metal mediante un proceso de reducción o una reacción de desplazamiento, resultando el complejo alquilideno $M=CR^1R^2$.

-Generación reductora a partir de $CR^1R^2Cl_2$.

Öfele¹⁶ llevó a cabo la síntesis de un alquilideno complejo de Pd a partir de la reacción de paladio metálico con un diclorociclopropeno geminal (ec. 1).



Collman y colaboradores¹⁷ han empleado este método para sintetizar un alquilideno de rutenio que contiene un ligando porfirina (ec. 2).

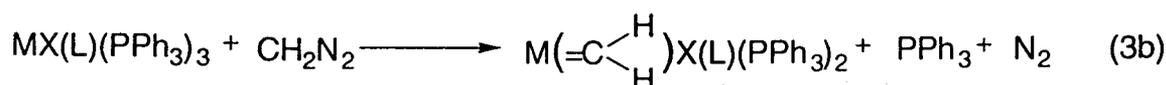
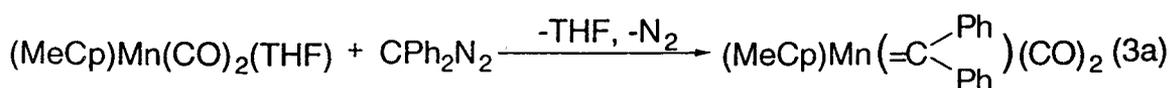


(TPP = tetrafenilporfirina)

-A partir de un diazocompuesto CR_2N_2 .^{18b}

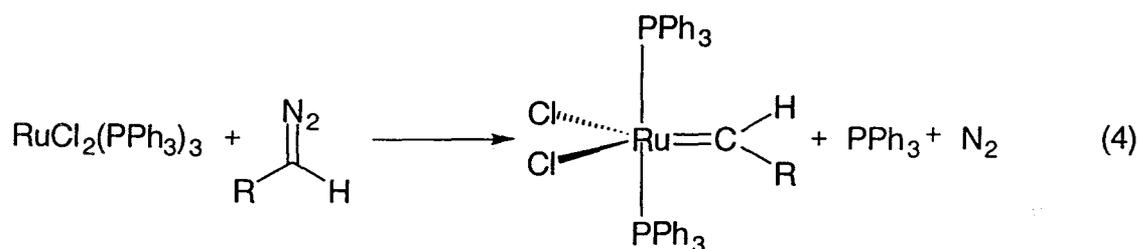
Este método fue utilizado por primera vez por Herrmann^{18a} en 1974 empleando como material de partida un complejo de manganeso coordinativamente insaturado (ec. 3a). La fuerza impulsora de estas reacciones es, por lo general, la eliminación de nitrógeno molecular.

Posteriormente Roper y colaboradores^{19b-e} obtuvieron mediante este procedimiento los primeros alquilidenos de osmio, rutenio e iridio (ec. 3b).



(M = Os, X = Cl, L = NO) (M = Ir, X = I, L = CO)

Muy recientemente, Grubbs y colaboradores²⁰ han desarrollado la síntesis de diversos alquilidenos pentacoordinados de rutenio mediante la reacción del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con distintos alquil, aril, y diarildiazoalcanos (ec. 4).



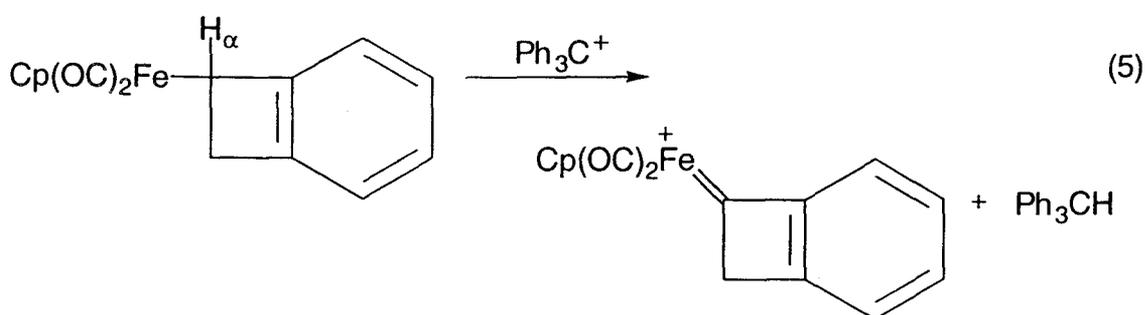
- A partir de un alquilideno metálico.

Aunque la transferencia de grupos $=\text{CR}^1\text{R}^2$ entre centros metálicos es posible, esta reacción carece de interés práctico.

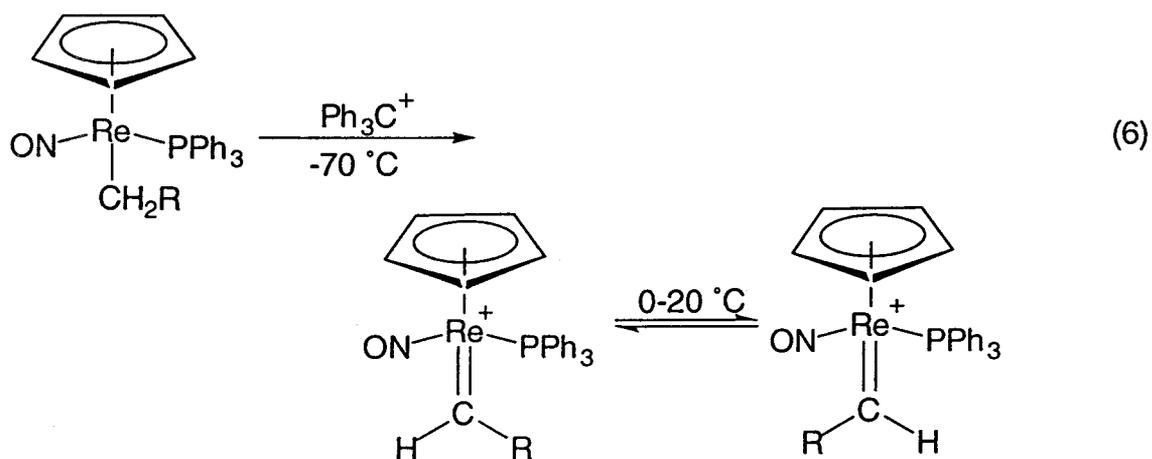
(ii) *Eliminación de un átomo de H en α de un alquilo metálico.*

- Intermolecular.

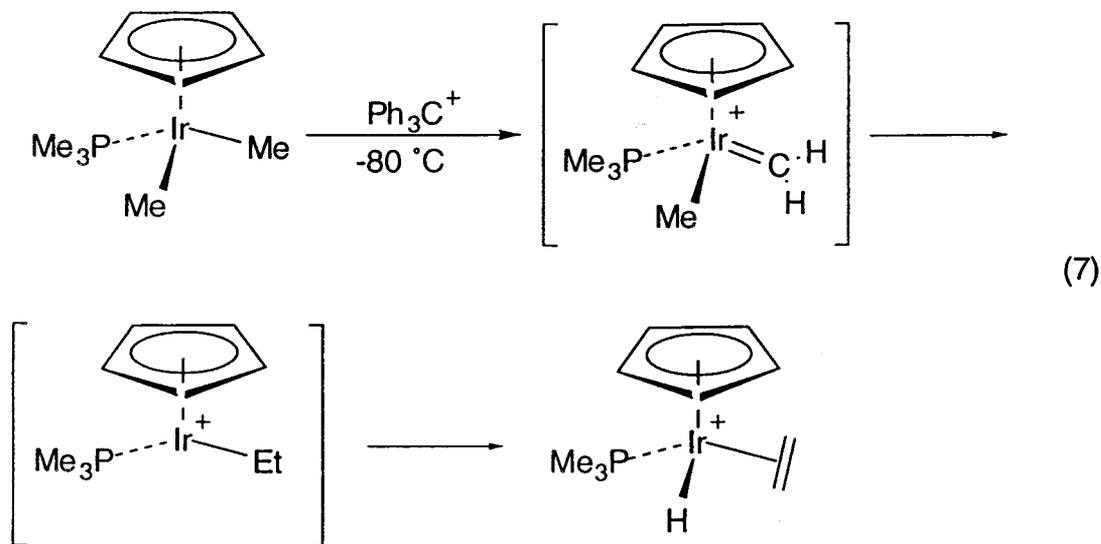
Este procedimiento es uno de los más utilizados para obtener alquilidenos catiónicos de acentuada electrofilia. En 1973, Giering y colaboradores prepararon el primer alquilideno de hierro²¹ empleando el catión tritilo para llevar a cabo la reacción de eliminación de un H_α (ec. 5):



Este método también permitió a Gladysz y colaboradores²² obtener una serie de alquilidenos catiónicos de renio de manera estereoselectiva (ec. 6).



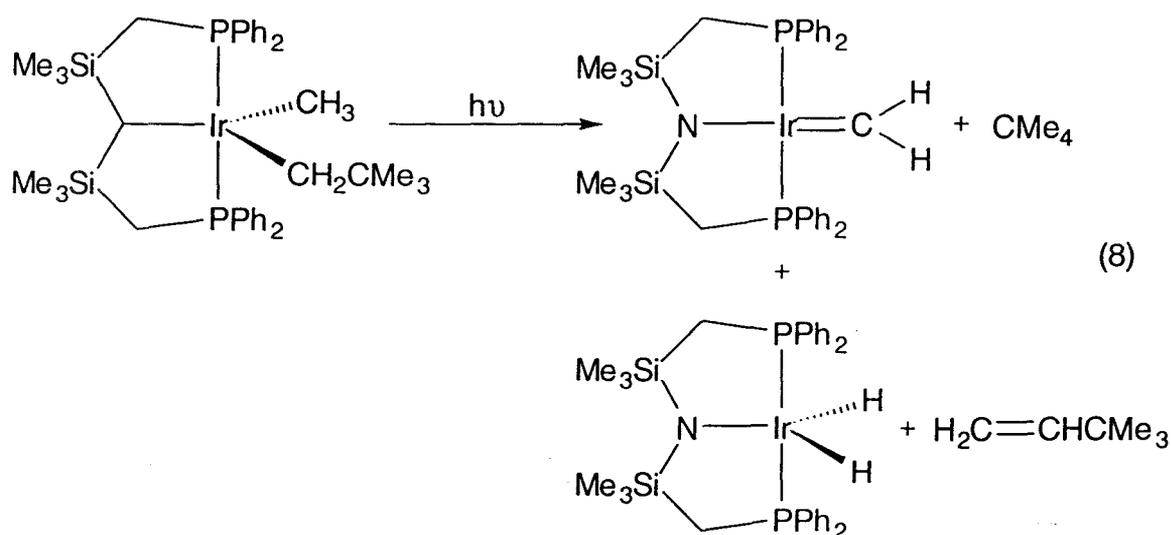
En algunos casos, el alquilideno que resulta no es estable y evoluciona mediante reacción con otros ligandos del centro metálico. Un ejemplo claro de lo anterior es el mostrado por Perutz y colaboradores²³ cuando obtuvieron el producto $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)] [\text{PF}_6]$ al tratar el complejo $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)]$ a bajas temperaturas con $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ (ec. 7).



- Intramolecular.

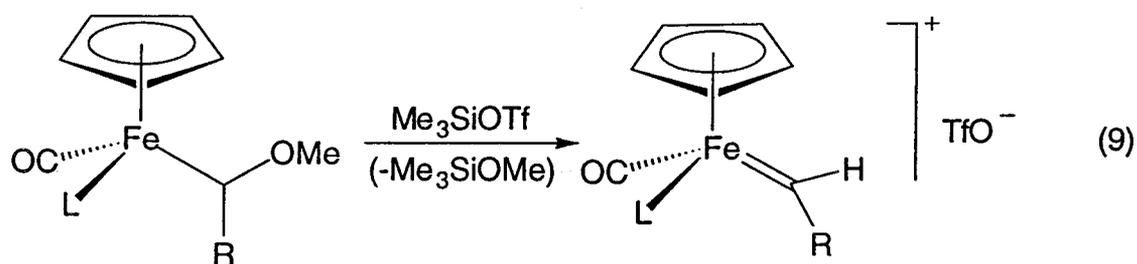
Este procedimiento, inicialmente desarrollado por el grupo de Schrock,¹⁴ consiste en la síntesis de un precursor que suele ser un complejo de dialquilo que presenta una gran congestión estérea en torno al centro metálico. Esto facilita la eliminación intramolecular de un átomo de hidrógeno en α y la consiguiente formación del alquilideno-complejo. Sin embargo, no se conocen muchos casos en los que este método se haya aplicado con éxito en alquilos de los metales de los grupos 7-10.²⁴ Incluso en algún caso el alquilideno que se forma no se puede detectar porque evoluciona rápidamente hacia especies termodinámicamente más estables. Este es el caso de un alquilideno que se postula como intermedio en la transformación de un metalacilo de Pt en un complejo π -olefina.^{24b}

Fryzuk y colaboradores^{24c} han descrito un proceso de este tipo inducido fotoquímicamente que permite obtener un metilideno de iridio junto con una especie dihidruro (ec. 8).

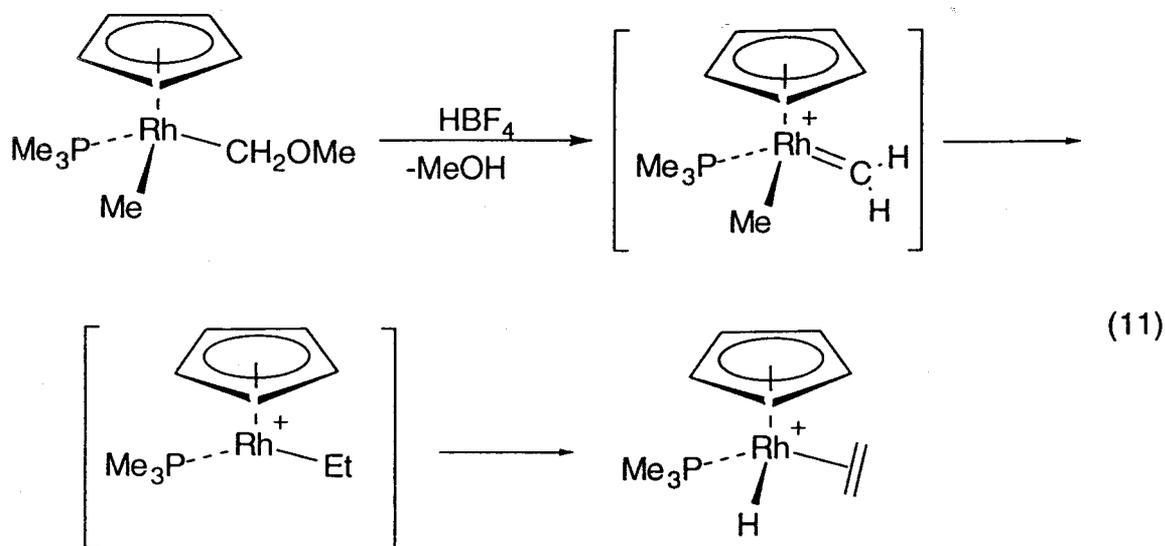
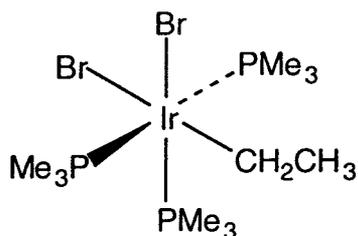
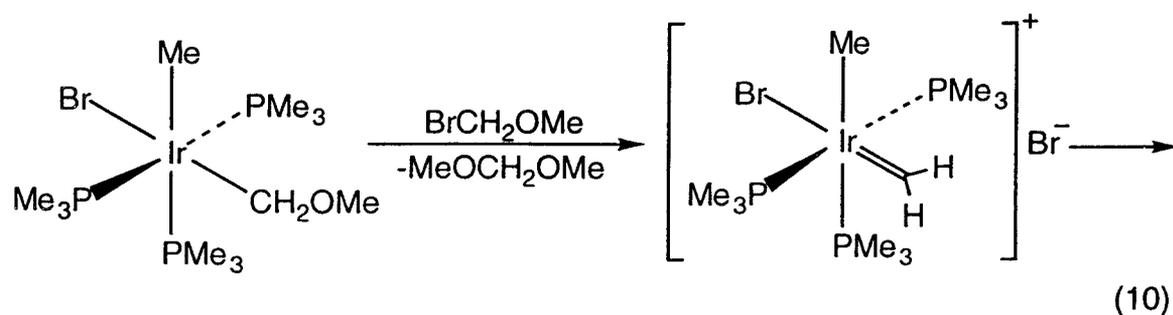


(iii) Eliminación de un fragmento alcóxido o similar, en un complejo de tipo alcoialquilo o relacionado.

La protonación de un grupo M-CH(R)X (X = OR', SR',...) permite la síntesis de los alquilidenos catiónicos correspondientes, M=CH(R)⁺. En un proceso similar, Brookhart y colaboradores²⁵ han llevado a cabo la síntesis de una serie de alquilidenos catiónicos de hierro utilizando el triflato de trimetilsililo para la eliminación de un grupo metoxo (ec. 9):

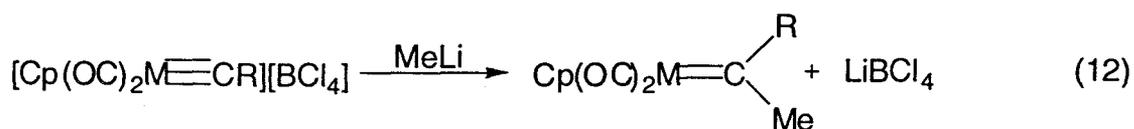


La protonación o alquilación de estos compuestos también puede originar carbenos catiónicos muy reactivos de Rh,²⁶ Ir²⁷ e incluso de Ni²⁸ que no se han podido aislar, ni tan siquiera caracterizar espectroscópicamente (véanse los ejemplos mostrados en las ecuaciones 10 y 11).

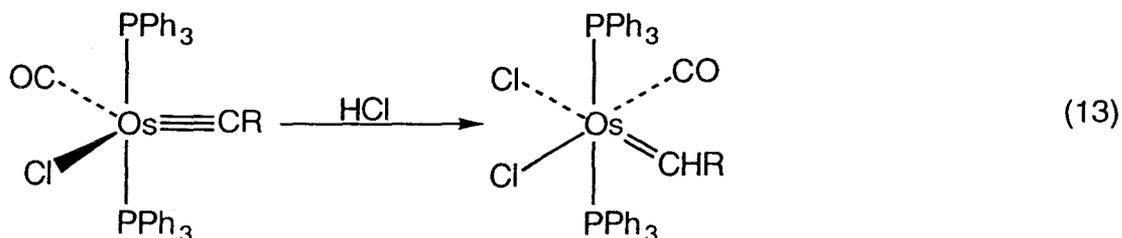


(iv) A partir de alquilidinos.

Durante los años 1976-1978, Fischer y colaboradores^{29a,b} sintetizaron diversos complejos alquilideno de renio y manganeso mediante la reacción de MeLi con compuestos de tipo alquilidino (ec. 12).



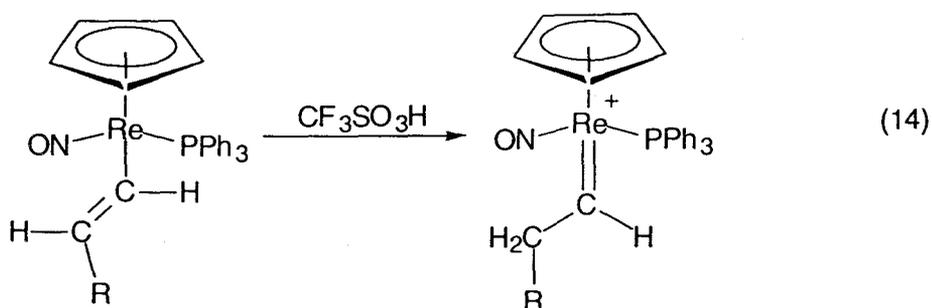
Determinados alquilidinos son básicos en el C $_{\alpha}$ y experimentan reacciones de protonación para dar alquilidenos.^{29c}



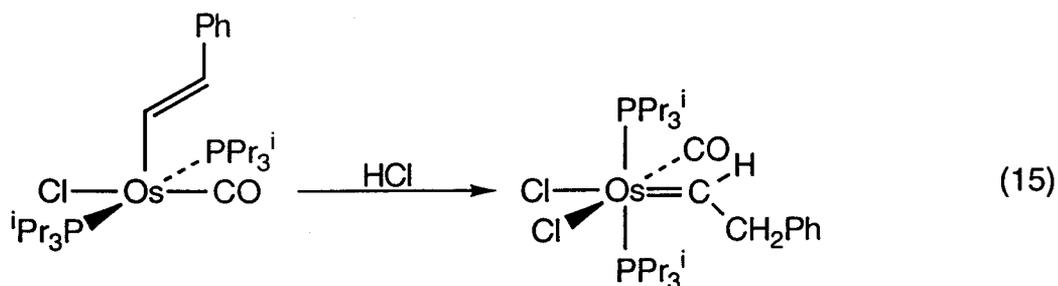
(v) Protonación de un vinilo metálico.

Los vinilos de los metales de los últimos grupos de las series de transición en estados de oxidación bajos reaccionan con frecuencia con los electrófilos, a través del átomo de carbono en β , de acuerdo con una aportación importante de la forma canónica dipolar $\overset{+}{\text{M}}=\text{CR}-\bar{\text{C}}\text{R}'\text{R}''$ a su estructura electrónica.

Gladysz y colaboradores³⁰ han llevado a cabo la síntesis de diversos alquilidenos catiónicos de renio mediante la protonación de especies de tipo vinilo, con total regioselectividad (ec. 14).



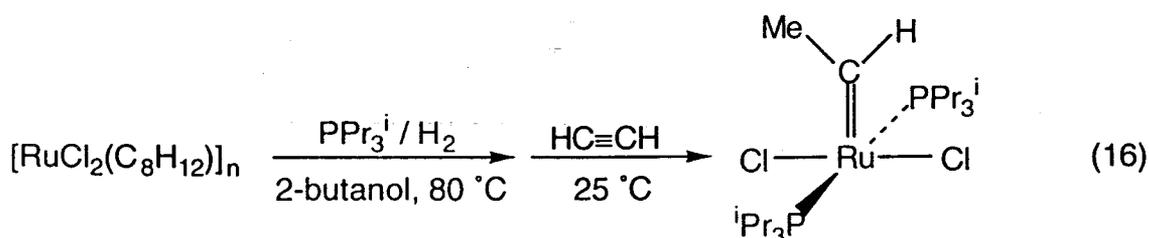
En la ecuación 15 se muestra otro ejemplo descrito por Esteruelas y sus colaboradores,³¹ consistente en la reacción de HCl con un vinilo de Os(II) para dar un complejo alquilideno neutro.



Aunque esta introducción no pretende tratar los complejos de tipo vinilideno (compuestos que presentan la agrupación $\text{M}=\text{C}=\text{C}<$) resulta de interés mencionar, por analogía con la reacción que estamos considerando, que la protonación de alquinilo complejos ($\text{L}_n\text{M}-\text{C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{R}$) puede tener lugar sobre el átomo C_β y producir vinilidenos catiónicos.³²

(vi) A partir de complejos π -alquinos.

El grupo de Werner ha sintetizado diversos alquilidenos de Ru mediante la reacción de acetilenos con una especie cuya naturaleza se desconoce y que se genera *in situ* al tratar $[\text{RuCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]_n$ con PPR_3^i en 2-butanol y en presencia de H_2 .³³



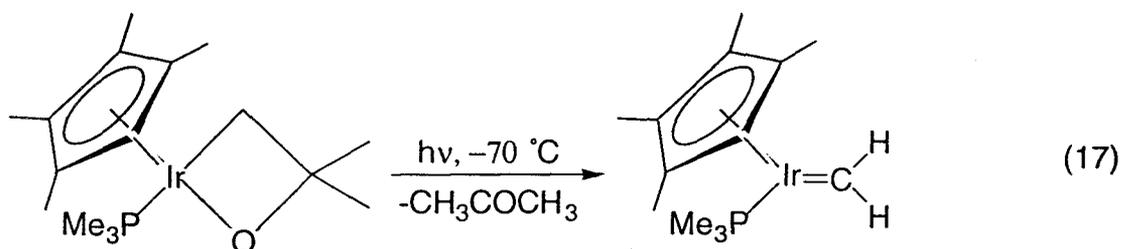
Curiosamente, el carbeno de Os representado en la ecuación 15 se obtiene también cuando se hace reaccionar el complejo de dihidrógeno $[\text{OsCl}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{PPR}_3^i)_2]$ con fenilacetileno.³¹



Conviene en este punto mencionar que los 1-alquinos experimentan un desplazamiento 1,2 del átomo de hidrógeno al reaccionar con ciertos complejos de los metales de transición, y este proceso constituye uno de los métodos de síntesis más generales para los complejos de tipo vinilideno.^{32a,34}

(vii) *A partir de un heterometalaciclo.*

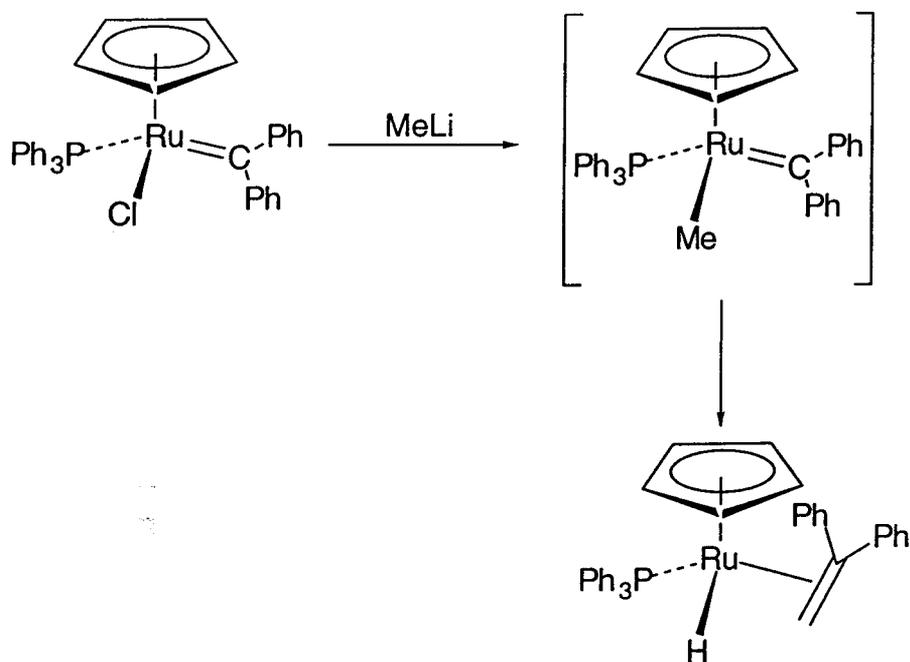
En 1989, el grupo de Bergman³⁵ generó a baja temperatura el primer alquilideno monómero de iridio que contiene un ligando ciclopentadienilo. Esta especie se produce junto con un equivalente de acetona libre, al irradiar a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ un complejo de tipo oxametaciclo (ec. 17). Se trata, sin embargo, de una especie inestable por encima de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ que no se ha podido aislar hasta el presente.



(viii) *Cambio de los coligandos.*

Un ejemplo interesante es el mostrado por Grubbs y colaboradores al intercambiar la fosfina PPh_3 en los compuestos de fórmula general $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2]$ por otras más básicas PR_3' ($\text{R}' = \text{Pr}^i, \text{Cy}$), ya que los complejos resultantes, de composición $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3')_2]$,^{20b} son catalizadores muy activos de la reacción de metátesis de olefinas y no requieren la presencia de ácidos de Lewis.

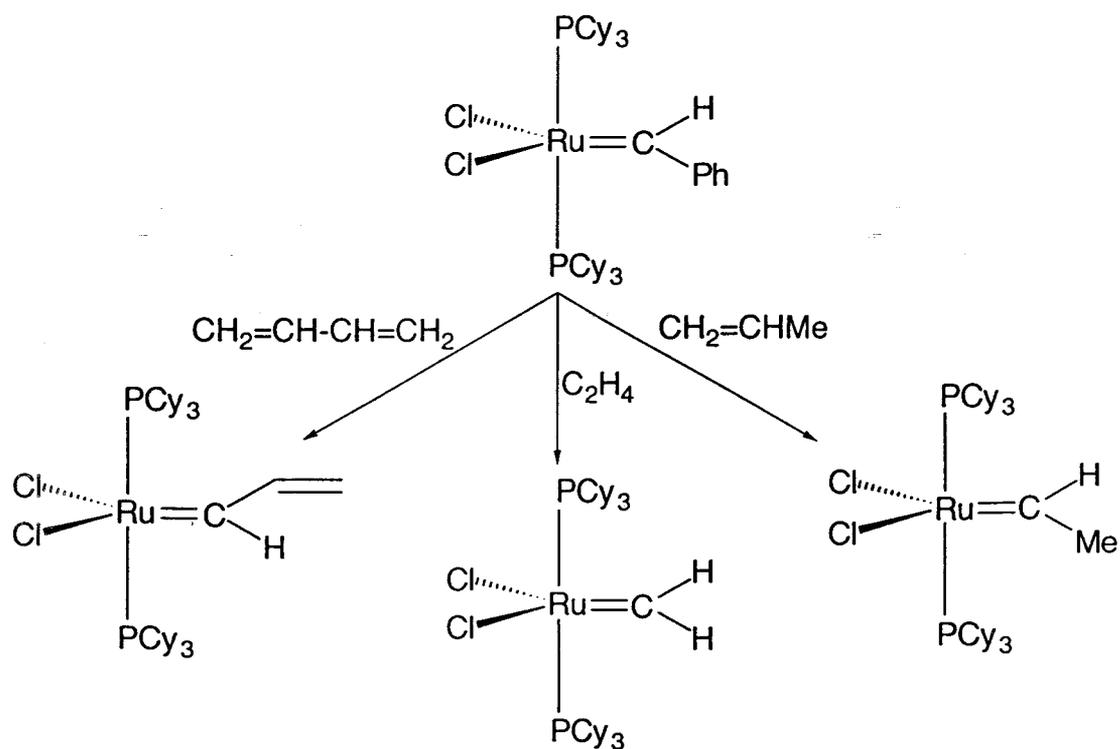
En el esquema 1 se muestra la sustitución, en un alquilideno complejo de Ru, de un ligando haluro por un grupo Me, que posteriormente experimenta un acoplamiento C-C con el fragmento carbeno.³⁶



Esquema 1

(ix) Cambio del ligando alquilideno (metátesis).

Como se muestra en el esquema 2, el complejo $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ reacciona fácilmente con diferentes olefinas terminales originando nuevos compuestos de tipo alquilideno.^{20b,c}



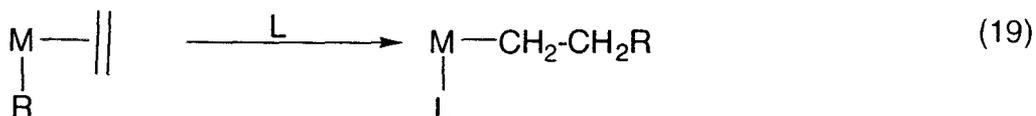
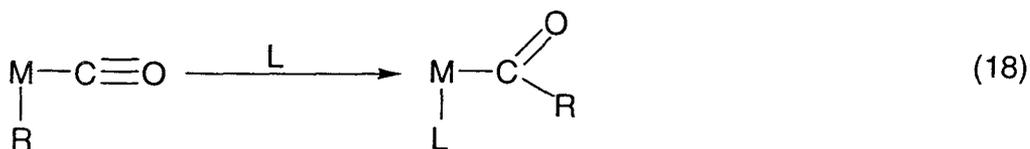
Esquema 2

I.1.3. Reactividad química de los alquilidenos electrófilos no estabilizados por heteroátomos.

A continuación se exponen algunas de las reacciones más características de los alquilidenos de los metales de transición que presentan electrofilia en el átomo C_{α} .

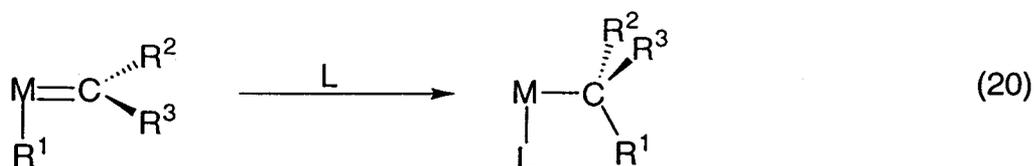
(i) Reacciones de inserción emigratoria.

Un método clásico que permite crear un enlace nuevo C-C dentro de la esfera de coordinación de un metal es el basado en la inserción del CO o del C_2H_4 (ec. 18 y 19), en un enlace M-C. En el primer caso, el ligando alquilo emigra hasta el átomo de carbono de la molécula de CO coordinada para dar un acilo metálico mientras que en el segundo, lo hace sobre el átomo de carbono del ligando etileno formando un nuevo grupo alquilo.^{37a}



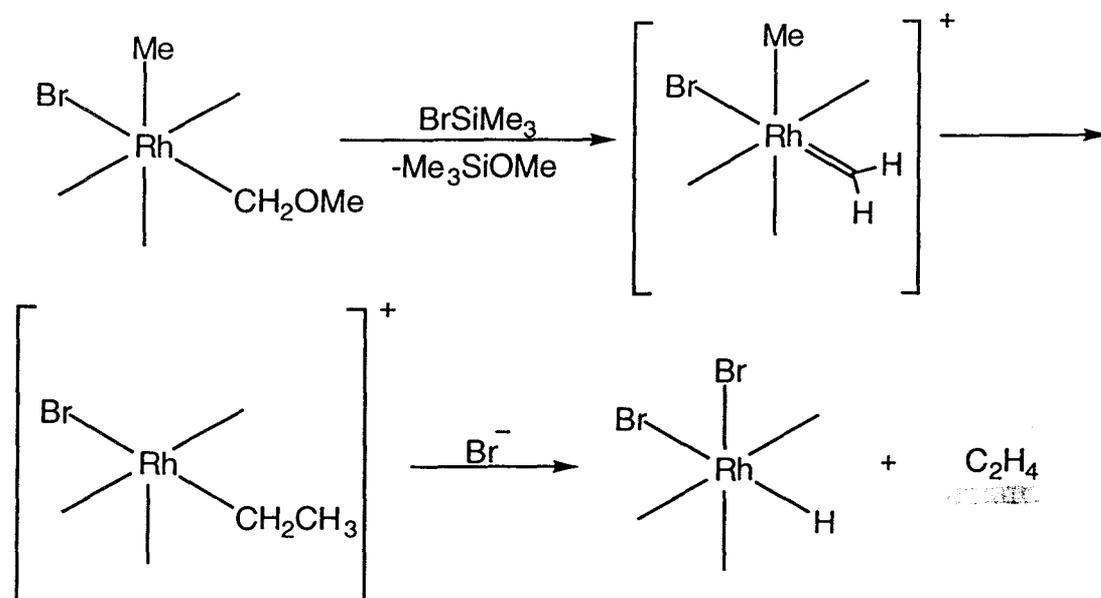
Cuando $R = H$, el proceso es termodinámicamente desfavorable en la mayoría de las reacciones del tipo descrito en la ecuación 18. No sucede así en las de inserción emigratoria de la olefina, encontrándose además que la emigración de un ligando hidruro ocurre mucho más rápidamente que la de un grupo alquilo.^{37b}

Aunque se trata de un proceso que está menos documentado, la emigración de un ligando alquilo o de uno hidruro sobre el átomo de C_{α} de un ligando carbeno coordinado, para formar un nuevo alquilo complejo (ec. 20) es una reacción de gran importancia.



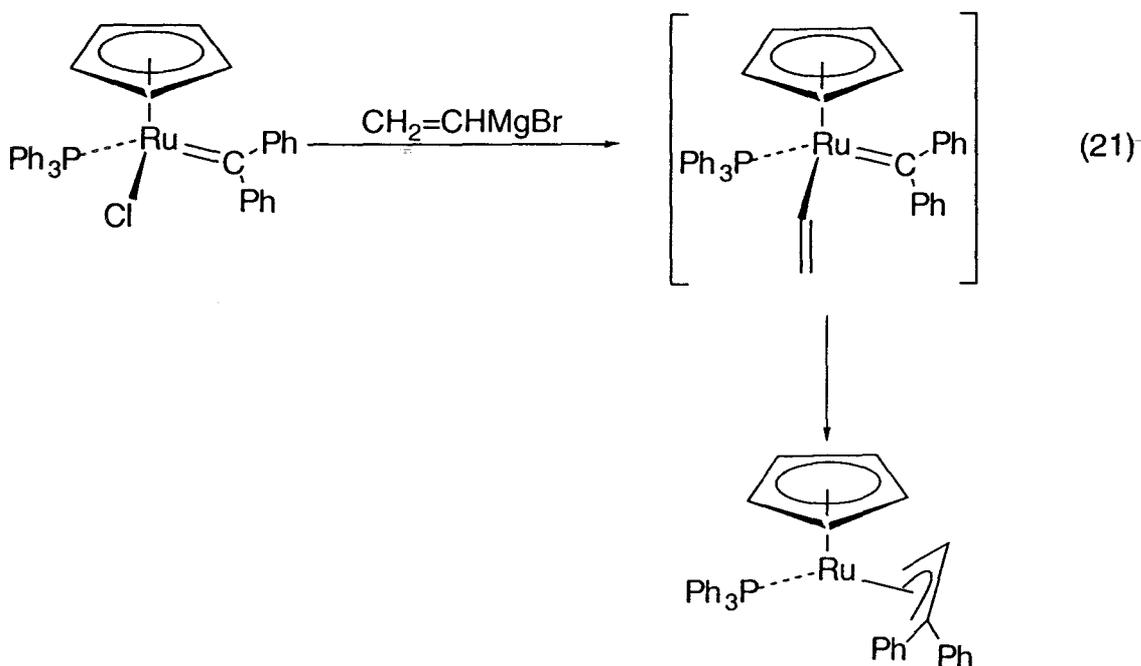
Una característica de interés adicional de este proceso es que cuando $R^1 \neq R^2 \neq R^3$, se forma un centro quiral, y si la estereoquímica del átomo de carbono en α se puede controlar, las aplicaciones potenciales de esta reacción en síntesis aumentan considerablemente. Por otra parte, estas transformaciones se postulan como las responsables de las etapas de iniciación y de crecimiento de la cadena en la síntesis de Fischer-Tropsch.⁶

Los complejos alquil-alquilideno e hidruro-alquilideno de los metales de comienzos de las series de transición no experimentan, en general, esta reacción debido a la nucleofilia pronunciada que presenta el átomo de carbono α del ligando alquilideno.¹⁴ Sin embargo, el único estudio en el que se han comparado las aptitudes emigratorias de los ligandos hidruro y alquilo en este tipo de procesos ha sido el realizado por Bercaw y colaboradores³⁸ con el sistema $\text{Cp}^*_2\text{Ta}(\text{CH}_2)(\text{R})$ ($\text{R} = \text{H}$ y Me), en el que se observa que a 50 °C el hidruro emigra 10^{10} veces más rápido que el grupo Me . Por su parte, los alquilidenos de los metales de la segunda mitad de las series de transición son más electrófilos y reaccionan fácilmente con los nucleófilos. En tales complejos, la reacción de inserción emigratoria ocurre con mayor facilidad y ello hace que existan pocos compuestos del tipo $[\text{MR}(\text{carbeno})\text{L}_n]$ ($\text{R} = \text{alquilo}$ o hidruro) no ya aislados, sino ni siquiera caracterizados espectroscópicamente, y en consecuencia que el proceso no se conozca con el detalle suficiente. En el esquema 3 se muestra una reacción para la que se postula un intermedio con ligandos metilo y metilideno que rápidamente experimenta el proceso de inserción emigratoria.³⁹ Recientemente, Schrock y colaboradores^{40e} han descrito un equilibrio entre las especies hidruro-ciclopentilideno $\{[\text{N}_3\text{N}]\text{W}(\text{C}_5\text{H}_8)\text{H}\}$ y ciclopentilo $\{[\text{N}_3\text{N}]\text{W}(\text{C}_5\text{H}_9)\}$ ($[\text{N}_3\text{N}]^{3-} = [(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}$). Resultan también de interés en este contexto los estudios realizados por Green y Cooper con las especies electrófilas $[\text{Cp}_2\text{W}(=\text{CH}_2)(\text{R})]^+$ ($\text{R} = \text{H}$, Me).^{40a-d}



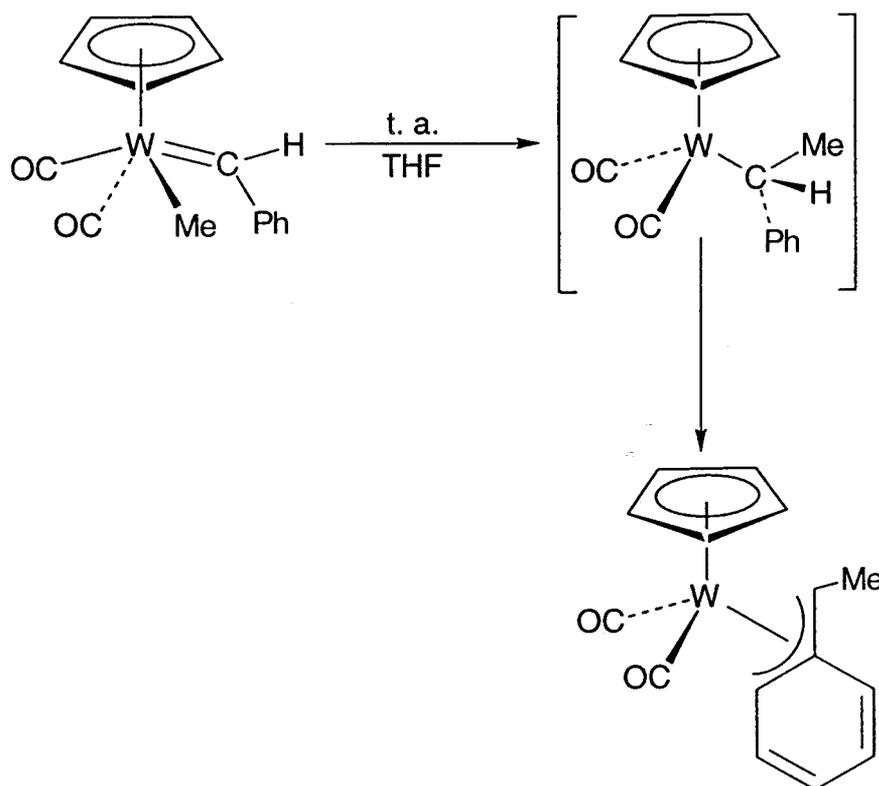
Esquema 3

Recientemente Werner y colaboradores han descrito una transformación que implica el acoplamiento de un ligando vinilo y un fragmento carbeno en la esfera de coordinación de un átomo de Ru para dar un complejo alílico. Para este proceso, se postula la formación de un complejo intermedio vinil-alquilideno que experimentaría una reacción de inserción emigratoria.³⁶



Uno de los casos más interesantes que se han descrito en la bibliografía es el presentado muy recientemente por Winter y colaboradores^{41b} en el sistema $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(=\text{CHPh})(\text{Me})]$, para el que se observa la emigración de un grupo metilo sobre el átomo de carbono en α del ligando alquilideno (esquema 4). Sin embargo, la protonación del precursor del alquilideno anterior, es decir, el anión $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(=\text{CHPh})]^-$, a -80°C , conduce directamente al derivado bencílico $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]$. De esta observación se dedujo que la velocidad con que emigra el ligando hidruro en este sistema es muy superior a la del grupo Me, pero no se tuvo en cuenta la posibilidad de que la protonación ocurriera directamente sobre el ligando carbeno.^{41a}

De la breve revisión anterior se desprende que no se conocen hasta el presente sistemas apropiados que permitan estudiar comparativamente la capacidad emigratoria de los grupos H y R sobre los ligandos carbeno de naturaleza electrófila. De ahí la importancia que parecen cobrar los estudios que se discuten en esta Memoria.

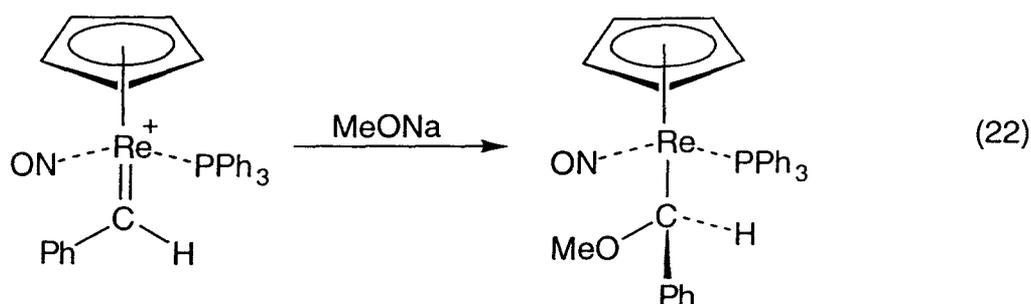


Esquema 4

(ii) Adición nucleófila (Nu^- , PMe_3 , py ,...).

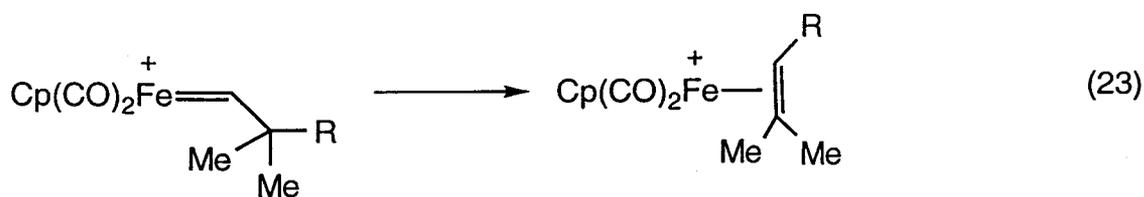
La síntesis asimétrica de moléculas orgánicas mediante el uso de reactivos organometálicos quirales constituye un área de investigación de gran interés. En este sentido, se ha prestado una considerable atención a las reacciones con complejos organometálicos quirales de geometría pseudotetraédrica, en los que se pueden generar nuevos centros estereogénicos a través de los ligandos. Así, el grupo de Gladysz ha desarrollado la síntesis de diversos alquilidenos catiónicos quirales de renio del tipo $[CpRe(NO)(PPh_3)(=CHR)]^+$ y estudiado sus reacciones con distintos nucleófilos, encontrando para éstas una alta diastereoselectividad. Como ejemplo, véase la ecuación 22.⁴²

Brookhart y colaboradores^{25c} han encontrado también altas diastereoselectividades en las reacciones de adición nucleófila en alquilidenos quirales de hierro de composición $[CpFe(CO)(PR_3)(=CHR')]^+$.



(iii) Desplazamiento 1,2 de un grupo R (H, alquilo o arilo).

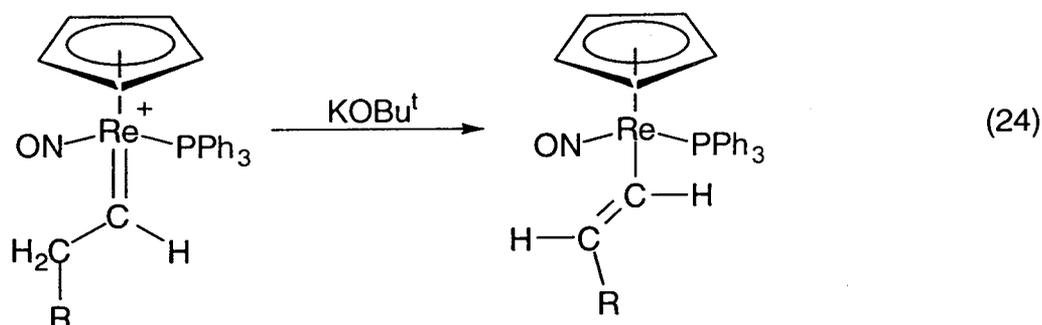
Este proceso consiste en la isomerización de un ligando alquilideno en una olefina, mediante el desplazamiento 1,2 de un átomo de hidrógeno o de un grupo alquilo o arilo en β . La facilidad con que se produce aumenta con la deficiencia electrónica del átomo de carbono en α del ligando carbeno (ec. 23).^{3b}



(R = Me o Ph)

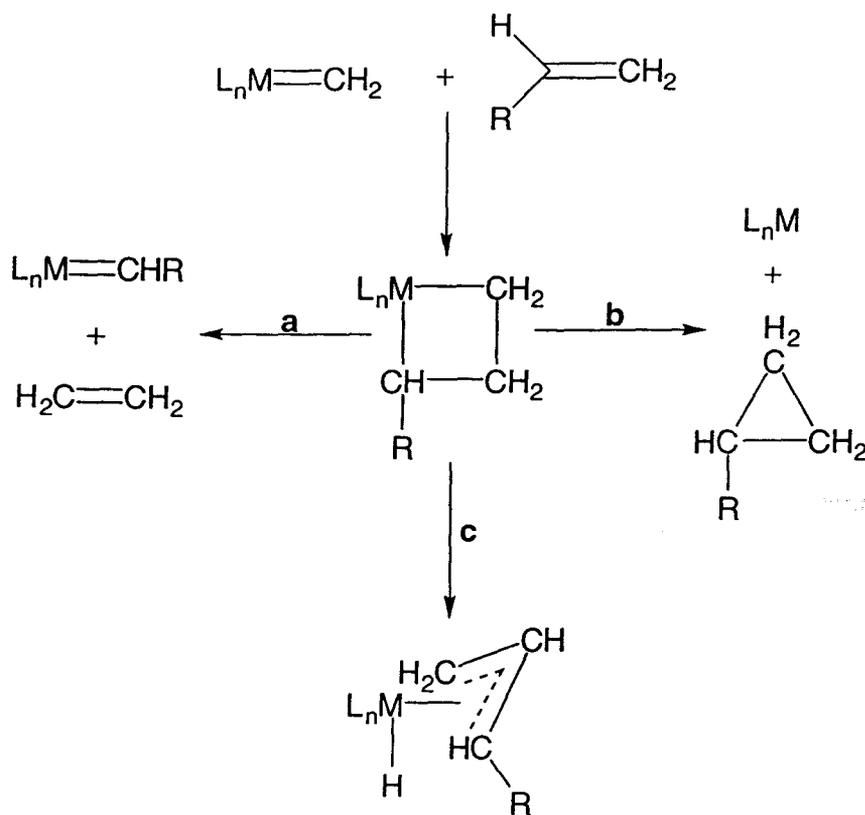
(iv) *Reacciones ácido-base.*

Los átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono en β de un carbeno cationico electrófilo presentan cierto carácter ácido y pueden por tanto reaccionar con las bases para originar complejos vinílicos neutros (véase el ejemplo presentado en la ecuación 24).³⁰



(v) *Reacciones con olefinas.*

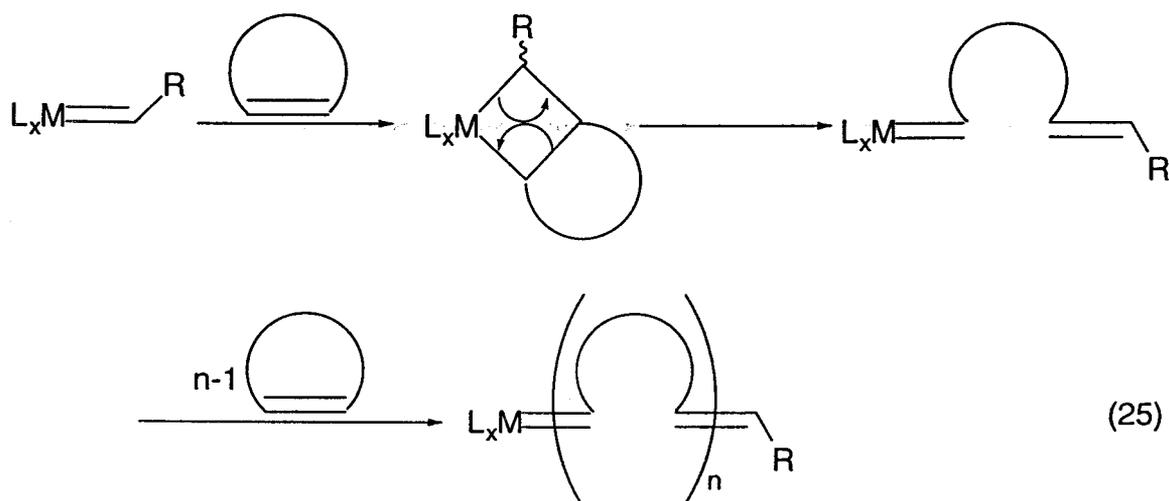
Los productos que resultan de las reacciones de los alquilidenos con las olefinas dependen tanto de la naturaleza del centro metálico como de los ligandos auxiliares.^{2c,e} El esquema 5 muestra este proceso con detalle.^{2b,24d,43} La especie intermedia común que se postula es un metalaciclobutano que evoluciona según uno de estos tres caminos de reacción: metátesis (camino a), ciclopropanación (camino b) o más raramente β -eliminación para dar un hidruro-alil complejo (camino c).



(a) *Metátesis de olefinas*

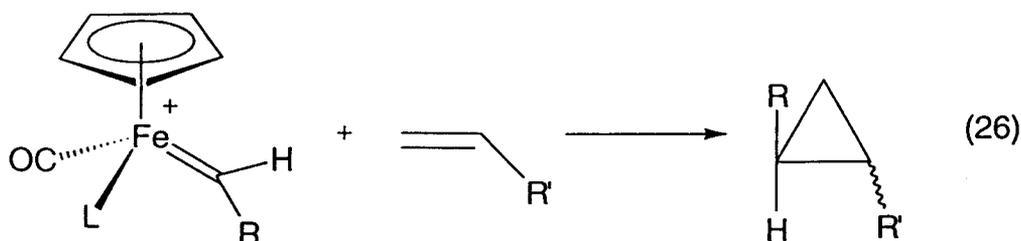
Un área de investigación de gran interés actual es la constituida por la polimerización mediante la metátesis con apertura del anillo de olefinas cíclicas tensionadas a través del uso de catalizadores bien definidos (ec. 25). Gran parte de los catalizadores empleados son alquilidenos de los primeros metales de las series de transición, pero éstos presentan algunos inconvenientes como su inestabilidad en medios protónicos, además de limitar la posibilidad de emplear monómeros con determinados grupos funcionales.^{2d,44} Sin embargo, los catalizadores basados en los metales de la segunda mitad de las series de transición, como rutenio, osmio e iridio, despliegan una gran tolerancia respecto a una gran variedad de grupos funcionales y son capaces de llevar a cabo la catálisis en presencia de ésteres, alcoholes, cetonas e incluso ácidos de Brönsted, aunque su actividad se reduce a olefinas bicíclicas muy tensionadas, tales como el norborneno y sus derivados.⁴⁵ En este sentido, cabe señalar la contribución del grupo de Grubbs con la síntesis de alquilidenos de rutenio capaces de llevar a cabo la polimerización de olefinas cíclicas funcionalizadas en medio acuoso.^{2g,46a}

También Grubbs ha descrito en fechas recientes un sistema catalítico de iridio, aunque se desconoce la naturaleza de la especie activa, capaz de llevar a cabo la metátesis de olefinas acíclicas funcionalizadas, y ha apuntado al descubrimiento de rutas de síntesis de alquilidenos de Ir(III) con ligandos lábiles como base para el desarrollo de nuevos catalizadores basados en este metal.^{46b}



(b) Reacciones de ciclopropanación.

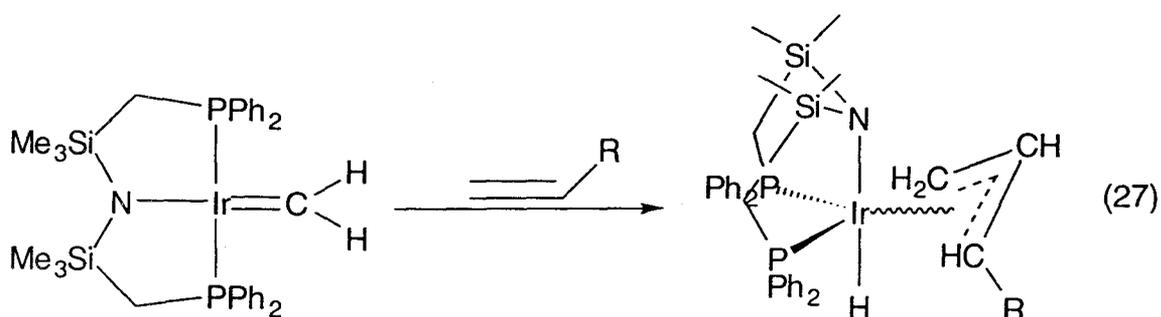
Los alquilidenos catiónicos de composición $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}=\text{CHR}]^+$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$; $\text{R} = \text{H}, \text{alquilo}, \text{arilo}$) son reactivos muy útiles para la transferencia de grupos carbeno a olefinas con formación de ciclopropanos (ec. 26).^{3a,b} Estas especies son de particular interés cuando los correspondientes carbenos libres o reactivos carbenoides clásicos son demasiado inestables. Cabe también destacar que las transferencias ocurran en la mayoría de los casos de manera selectiva.



Recientemente esta reacción se ha extendido a las iminas y constituye un nuevo método para la síntesis de aziridinas.⁴⁷

(c) *Formación de hidruro-alil complejos.*

Fryzuk y colaboradores^{24e} estudiaron la reactividad de un complejo metilideno de Ir(I) frente a las olefinas, y encontraron que en el caso de las olefinas con deficiencia electrónica se forman hidruro-alil derivados (ec. 27). Aunque se postula un intermedio de tipo metalaciclobutano⁴⁸ creemos que las pruebas espectroscópicas que se aportan para la caracterización de este intermedio no son del todo concluyentes.



I.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Consideraciones generales.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos incluidos en este Capítulo se han realizado en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en espectroscopios Perkin-Elmer modelos 883 y FT-16PC y los de resonancia magnética nuclear en espectrómetros Bruker, modelos AMX-300, AMX-500, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han determinado con respecto al H_3PO_4 (85%) como referencia externa, mientras que los de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

La sal de potasio del ligando hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato⁴⁹ y el ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4]$ $\{\text{BAr}_4 = \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{(CF}_3)_2)_4\}$ ⁵⁰ se han preparado mediante procedimientos ya descritos en la bibliografía. El complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$,⁵¹ así como los derivados $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)]$,⁵² $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)]$,⁵³ $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})]$,⁵⁴ $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Pr}^n)(\text{CH}=\text{CHMe})(\text{NCMe})]$,⁵⁴ $[\text{Tp}^*(\text{Et})\text{Ir}(\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$,⁵⁴ $[\text{Tp}^*(\text{Pr}^n)\text{Ir}(\text{CH}-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$ ⁵⁴ y $[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$ ⁵⁴ se han sintetizado mediante procedimientos propuestos en trabajos realizados con anterioridad por nuestro grupo de investigación.

Los estudios de difracción de RX de los compuestos incluidos en esta Memoria se han llevado a cabo por los Dres. Enrique Gutiérrez, Angeles Monge y Caridad Ruiz, de la Universidad Complutense-Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid.

Relación ordenada de los compuestos que se aislan en este capítulo.

$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHMe})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$	1 b
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{NCMe})_2][\text{BAr}_4]$	2
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})_2][\text{BAr}_4]$	5
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$	7
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-MeCH}=\text{CHMe})(\text{CNBu}^t)][\text{BAr}_4]$	8a
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{NCMe})_2][\text{BAr}_4]$	10
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$	13b
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-EtCH}=\text{CHCH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$	14b
$[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$	15a
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NH})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$	16a

Preparación de $[\text{Tp}^\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHMe})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, 1b*

Se disuelven 0.1 g del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})]$ (0.17 mmol) y 0.17 g del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4]$ (0.17 mmol) en 5 ml de CH_2Cl_2 a la temperatura ambiente, y se agita la mezcla durante 1 día. Al cabo de este período la disolución se lleva casi a sequedad, se enfría a -70°C , y se añaden, manteniendo la agitación, 5 ml de éter de petróleo observándose la precipitación de un sólido de color amarillo pálido que se separa por filtración. Este sólido se disuelve en una mezcla de 5 ml de Et_2O y 5 ml de éter de petróleo y la disolución resultante, tras filtración, se deja enfriar lentamente a -20°C . Cristalizan 0.1 g de un sólido blanco microcristalino (Rdto. 40%) identificado como el complejo **1b**.

Preparación de $[\text{Tp}^\text{Ir}(\text{H})(\text{NCMe})_2][\text{BAr}_4]$, 2*

Se disuelven 0.13 g del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Pr}^n)(\text{CH}=\text{CHMe})(\text{NCMe})]$ (0.21 mmol) y 0.21 g del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4]$ (0.21 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 a la temperatura ambiente. Después de 1 día de agitación se evapora el disolvente, se añaden 10 ml de MeCN y se calienta a 80°C durante una noche. Posteriormente se lleva de nuevo a sequedad y el residuo que se obtiene se lava con 5 ml de éter de petróleo a -70°C , resultando un sólido blanco que se disuelve en 10 ml de una mezcla Et_2O -

éter de petróleo 1:1. Al enfriar la disolución resultante a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se forman cristales de color blanco del compuesto **2** (0.09 g, Rdto. 30%).

*Preparación de [Tp*Ir(CH=CH₂)(NCMe)₂][BAr₄], **5***

Se mezclan 0.11 g del complejo [Tp*Ir(C₂H₄)₂] (0.2 mmol) y 0.20 g del ácido [H(OEt₂)₂][BAr₄] (0.2 mmol) en 5 ml de MeCN a la temperatura ambiente. Después de una noche de agitación, se lleva a sequedad y se extrae con 10 ml de una mezcla Et₂O-éter de petróleo 1:1. El enfriamiento lento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la disolución resultante permite el aislamiento del compuesto **5** como un sólido blanco cristalino con un rendimiento del 55% (0.16 g), que cristaliza junto con un 10% de la sustancia [Tp*Ir(C₂H₅)(NCMe)₂][BAr₄].

*Preparación de [Tp*Ir(H)(PMe₃)(NCMe)][BAr₄], **7***

Se disuelven 0.03 g del complejo [Tp*Ir(C₂H₅)(CH=CH₂)(PMe₃)] (0.048 mmol) y 0.05 g del ácido [H(OEt₂)₂][BAr₄] (0.048 mmol) en 5 ml de MeCN a la temperatura ambiente. Después de 5 h se evapora el disolvente y el residuo resultante se extrae con 3 ml de CH₂Cl₂ y 3 ml de éter de petróleo. Tras filtrar, se enfría la disolución a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se obtienen 0.035 g del complejo **7** en forma de cristales de color blanco (Rdto. 50%).

*Preparación de [Tp*Ir(H)(cis-MeCH=CHMe)(CNBu^t)][BAr₄], **8a***

Se disuelven 0.1 g del complejo [Tp*Ir(C₂H₅)(CH=CH₂)(CNBu^t)] (0.159 mmol) y 0.16 g del ácido [H(OEt₂)₂][BAr₄] (0.159 mmol) en 10 ml de CH₂Cl₂ a la temperatura ambiente y se agita la mezcla durante 10 min. A continuación el disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo resultante se disuelve en 10 ml de una mezcla éter dietílico-éter de petróleo 1:1. La disolución que se obtiene se filtra y, por enfriamiento lento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se obtiene un sólido blanco microcristalino que se separa por filtración y se seca mediante vacío. Se obtienen 0.14 g del producto (Rdto. 60%).

*Preparación de $[Tp^*Ir(CH_2CH_2CH_3)(NCMe)_2][BAr_4]$, **10***

Se disuelven 0.085 g del compuesto $[Tp^*Ir(H)(CH_2=CHMe)(CH=CHMe)]$ (0.14 mmol) y 0.15 g del ácido $[H(OEt_2)_2][BAr_4]$ (0.14 mmol) en 10 ml de MeCN a la temperatura ambiente y la disolución, inicialmente amarilla, se agita durante 5 h. Al cabo de este período se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 9 ml de una mezcla Et₂O:éter de petróleo 1:2. El enfriamiento lento de la disolución resultante a -20 °C produce la cristalización de 0.06 g del producto **10** en forma de agujas de color blanco (Rdto. 30%).

*Preparación de $[Tp^*Ir(H)(\overline{trans-MeCH=CHCH_2C(Me)=NH})][BAr_4]$, **13b***

Se disuelven 0.06 g de $[Tp^*(Et)Ir(\overline{CH-CH-C(Me)-NH})]$ (0.10 mmol) y 0.10 g del ácido $[H(OEt_2)_2][BAr_4]$ (0.10 mmol) en 10 ml de CH₂Cl₂, a temperatura ambiente, y la disolución incolora que se obtiene se deja agitando durante una noche. Posteriormente, se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo se extrae con 10 ml de una mezcla éter dietílico-éter de petróleo 1:1. La disolución que se obtiene se filtra y después de concentrarla y de su posterior enfriamiento a -20 °C se aíslan 0.09 g de un sólido blanco microcristalino (Rdto. 60%).

*Preparación de $[Tp^*Ir(H)(\overline{trans-EtCH=CHCH(Me)C(Me)=NH})][BAr_4]$, **14b***

Se disuelven 0.06 g de $[Tp^*(Pr^n)Ir(\overline{CH-C(Me)-C(Me)-NH})]$ (0.088 mmol) y 0.09 g del ácido $[H(OEt_2)_2][BAr_4]$ (0.088 mmol) en 10 ml de CH₂Cl₂, y la disolución incolora que resulta se calienta a 80 °C durante 1 día. Al cabo de este período, se evapora el disolvente bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 10 ml de una mezcla éter dietílico-éter de petróleo 1:1. La disolución que se obtiene se filtra, se concentra y se enfría lentamente a -20 °C, aislándose 0.07 g de un sólido blanco microcristalino (Rdto. 50%).

Preparación de $[Tp^(H)\overline{Ir(=C(Me)-C(Me)-C(Me)=NH)}][BAr_4]$, **15a***

Al disolver 0.08 g de $[Tp^*(H)\overline{Ir(C(Me)-C(Me)-C(Me)-NH)}]$ (0.136 mmol) y 0.14 g del ácido $[H(OEt_2)_2][BAr_4]$ (0.136 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 , a $-70\text{ }^\circ C$, resulta una disolución fuertemente anaranjada. Al cabo de diez minutos, se retira el baño y se evapora casi todo el disolvente bajo presión reducida. Se enfría de nuevo a $-70\text{ }^\circ C$, se añaden 10 ml de éter de petróleo y se agita vigorosamente durante unos minutos. A continuación se deja decantar el sólido que se forma como polvo de color naranja, el cual se separa por filtración y se disuelve en 15 ml de una mezcla de éter de petróleo-diclorometano 3:1. La disolución resultante, tras filtración, se deja enfriar lentamente a $-20\text{ }^\circ C$. Se aíslan 0.12 g de cristales de color naranja del compuesto **15a** (Rdto. 60%).

*Preparación de $[Tp^*Ir(\overline{CH(Me)-CH(Me)-C(Me)=NH})(NCMe)][BAr_4]$, **16a***

Se disuelven 0.07 g de $[Tp^*(H)\overline{Ir(C(Me)-C(Me)-C(Me)=NH)}]$ (0.12 mmol) en una mezcla formada por 10 ml de CH_2Cl_2 y 0.5 ml de MeCN y se enfría la disolución resultante a $-70\text{ }^\circ C$. A continuación se añaden, con ayuda de una cánula, 0.12 g del ácido $[H(OEt_2)_2][BAr_4]$ (0.12 mmol) disueltos en 5 ml de CH_2Cl_2 y se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Después de 15 min más de agitación, se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 10 ml de éter de petróleo y tras enfriar de nuevo a $-70\text{ }^\circ C$, se agita vigorosamente durante unos minutos obteniéndose un sólido pulverulento de color blanco. Este sólido se separa por filtración, se lava con 5 ml de éter de petróleo a la temperatura ambiente y finalmente se disuelve en 10 ml de una mezcla de éter de petróleo- CH_2Cl_2 (3:1). Por enfriamiento lento a $-20\text{ }^\circ C$ de la disolución resultante se obtienen 0.08 g de un sólido blanco microcristalino (Rdto. 45%).

TABLA I. Análisis elemental y datos de IR de los complejos 1, 2, 7, 10 y 13-16

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν_{IrH}	ν_{NH}
[Tp*Ir(H)(<i>trans</i> -MeCH=CHMe)(NCMe)][BAr ₄] 0.75 OEt ₂ , 1b	44.24 (44.66)	3.38 (3.55)	6.38 (6.50)	2220	
[Tp*Ir(H)(NCMe) ₂][BAr ₄], 2	42.24 (42.65)	2.79 (2.86)	7.56 (7.8)	2178	
[Tp*Ir(H)(PMe ₃)(NCMe)][BAr ₄], 7	41.69 (42.47)	2.98 (3.19)	6.07 (6.66)	2180	
[Tp*Ir(Pr ⁿ)(NCMe) ₂][BAr ₄], 10	44.26 (43.90)	3.30 (3.18)	7.35 (7.58)		
[Tp*(H)Ir(<i>trans</i> -MeCH=CHCH ₂ C(Me)=NH)][BAr ₄] \cdot OEt ₂ , 13b	44.92 (44.90)	3.64 (3.67)	6.19 (6.43)	2200	3185
Tp*(H)Ir(<i>trans</i> -EtCH=CHCH(Me)C(Me)=NH)][BAr ₄] \cdot OEt ₂ , 14b	55.59 (55.89)	8.56 (8.51)	4.57 (4.49)	2189	3191
[Tp*(H)Ir(=C(Me)CH(Me)C(Me)=NH)][BAr ₄], 15a	43.52 (43.88)	3.17 (3.17)	6.40 (6.75)	2152	3320
[Tp*Ir(CH(Me)-CH(Me)-C(Me)=NH)(NCMe)][BAr ₄], 16a	44.16 (44.29)	3.13 (3.28)	7.68 (7.51)		3346

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol. Valores en cm⁻¹.

TABLA II. Datos de IR de los complejos 8-9.

COMPUESTO	IR ^a	
	ν_{IrH}	ν_{CN}
[Tp*Ir(H)(<i>cis</i> -MeCH=CHMe)(CNBu ^t)][BAr ₄], 8a	2190	2190
[Tp*Ir(H)(<i>trans</i> -EtCH=CHEt)(NCMe)] [BAr ₄], 9b	2213	

^aEmulsión en Nujol. Valores en cm⁻¹.

TABLA III. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **1**, **6** y **8**.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$			BAr_4
	Ir- H^b	Tp^*	Otros ^c	
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-MeCH}=\text{CHMe})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, 1a	-19.5 s	<i>Me</i> (pz): 2.01 s, 2.13 s, 2.21 s, 2.26 s, 2.38 s, 2.47 s <i>CH</i> (pz): 5.75 s, 5.78 s, 5.99 s	1.35 d (6.3) <i>MeCH</i> 1.82 d (6.3) <i>MeCH</i> 4.68 dq (9.0, 6.3) CH_{olef} 5.73 m CH_{olef} 2.47 s <i>MeCN</i>	7.52 s 4H 7.70 s 8H
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHMe})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, 1b	-17.7 s	<i>Me</i> (pz): 2.22 s, 2.27 s, 2.29 s, 2.33 s, 2.36 s, 2.45 s <i>CH</i> (pz): 5.73 s, 5.82 s, 6.02 s	0.75 d (5.9) <i>MeCH</i> 2.0 d (5.7) <i>MeCH</i> 4.74 dq (12.6, 5.6) CH_{olef} 5.10 dq (12.6, 6) CH_{olef} 2.44 s <i>MeCN</i>	idem
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-MeCH}=\text{CHMe})(\text{CNBu}^t)][\text{BAr}_4]$, 8a	-17.65 s	<i>Me</i> (pz): 2.07 s, 2.20 s, 2.23 s (2 <i>Me</i>), 2.36 s, 2.45 s <i>CH</i> (pz): 5.77 s, 5.80 s, 6.0 s	1.44 s CNCMe_3 1.68 d (6.3) <i>MeCH</i> 1.91 d (6.2) <i>MeCH</i> 4.38 dq (9.0, 6.3) CH_{olef} 5.67 dq (9.0, 6.4) CH_{olef}	idem
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHMe})(\text{CNBu}^t)][\text{BAr}_4]$, 8b	-16.01 s	<i>Me</i> (pz): 2.20 s, 2.24 s, 2.30 s, 2.32 s, 2.42s, 2.44 s <i>CH</i> (pz): 5.79 s, 5.80 s, 6.04 s	1.42 s CNCMe_3 0.73 d (5.9) <i>MeCH</i> 2.28 d (5.7) <i>MeCH</i> 4.69 dq (12.8, 6.0) CH_{olef} 4.93 dq (12.8, 6.1) CH_{olef}	idem
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHMe})(\text{PMe}_3)][\text{BAr}_4]$, 6	-18.29 d (16.7)	<i>Me</i> (pz): 2.26 s, 2.27 s, 2.29 s, 2.31 s, 2.43s, 2.46 s <i>CH</i> (pz): 5.73 s, 5.84 s, 6.07 s	1.44 d (10) ^b PMe_3 0.71 d (5.6) <i>MeCH</i> 4.44 dq (12.7, 5.6) CH_{olef} 4.88 dq (12.7, 6.3) CH_{olef}	idem

^a Espectros registrados en CDCl_3 . Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^c $^3J_{\text{HH}}$ entre paréntesis.

TABLA IV. Datos de RMN de ^1H para los compuestos 2, 5, 7 y 9.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$			BAr ₄
	Ir-H ^b	Tp*	Otros ^c	
[Tp*Ir(H)(<i>cis</i> -EtCH=CH ₂ Et)(NCMe)][BAr ₄], 9a	-19.34 s	Me(pz): 2.0 s, 2.13 s, 2.21 s, 2.26 s, 2.38 s, 2.45 s CH(pz): 5.74 s, 5.78 s, 5.99 s	1.27 m, 1.62 m MeCH ₂ CH=C 0.91 t (7.4), 1.11 t (7.3) MeCH ₂ 4.56 m, 5.47 m CH _{olef} 2.46 s MeCN	idem
[Tp*Ir(H)(<i>trans</i> -EtCH=CH ₂ Et)(NCMe)][BAr ₄], 9b	-17.39 s	Me(pz): 2.21 s, 2.26 s, 2.27 s, 2.33 s, 2.35 s, 2.41 s CH(pz): 5.72 s, 5.82 s, 6.01 s	0.35 m, 0.98 m, 1.87 m MeCH ₂ CH=C 0.86 t (7.5), 1.23 t (7.4) MeCH ₂ 4.62 m, 4.95 m CH _{olef} 2.44 s MeCN	idem
[Tp*Ir(H)(NCMe) ₂][BAr ₄], 2	-19.74 s	Me(pz): 2.19 s (2 Me), 2.27 s (2 Me), 2.36 s (2 Me), 2.43 s CH(pz): 5.81 s (2 CH), 5.94 s	2.48 s MeCN	idem
[Tp*Ir(H)(NCMe)(PMe ₃)][BAr ₄], 7	-28.8 d (20.8)	Me(pz): 2.15 s, 2.16 s, 2.24 s (2 Me), 2.36 s, 2.42 s CH(pz): 5.74 s, 5.82 s, 5.91 s	1.46 d (10) ^b PMe ₃ 2.46 s MeCN	idem
[Tp*Ir(CH=CH ₂)(NCMe) ₂][BAr ₄], 5		Me(pz): 2.21 s (2 Me), 2.23 s, 2.37 s (2 Me), 2.38 s CH(pz): 5.78 s (2 CH), 5.9 s	2.52 s MeCN 5.11 dd (17.8, 1.2 ^d), 5.71 dd (9.8, 1.3 ^d) CH=CH ₂ 7.44 dd (17.8, 9.8) Ir-CH=C	idem

^a Espectros registrados en CDCl₃. Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^c $^3J_{\text{HH}}$ entre paréntesis. ^d $^2J_{\text{HH}}$.

TABLA V. Datos de RMN de ^1H para los compuestos 13 y 14.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$			
	Ir-H	Tp*	Otros ^b	BAr ₄
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-MeCH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 13a	-18.59 s	Me(pz): 1.88 s, 1.95 s, 2.11 s, 2.30 s, 2.40 s 2.46 s CH(pz): 5.75 s, 5.83 s, 5.92 s	1.54 d (6.6) MeCH 2.94 d (20.7 ^c), 3.47 dd (20.7 ^c , 7.6) CH ₂ 4.16 dq (8.5, 6.6), 6.15 m CH _{olef} 8.43 s a NH	idem
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 13b	-17.36 s	Me(pz): 2.03 s, 2.08 s, 2.13 s, 2.32 s, 2.36 s, 2.46 s CH(pz): 5.73 s, 5.84 s, 5.94 s	0.94 d (6.2) MeCH 2.17 d (1.0) ^d C(Me)=NH q AB 3.24 (20.1 ^c , 5.6, 1.7 ^d), 3.30 (20.1 ^c) CH ₂ 4.15 dq (11.8, 6.1), 5.37 dd (11.7, 5.4) CH _{olef} 8.65 s a NH	idem
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-EtCH}=\text{CHCH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 14a	-18.38 s	Me(pz): 1.94 s, 2.01 s, 2.30 s, 2.38 s, 2.43 s CH(pz): 5.73 s, 5.81 s (2 CH)	1.10 t (7.6) CH ₂ Me 1.47 d (7.3) CHMe 3.50 m CHMe 3.57 m CH ₂ CH _{olef} 5.89 dd (8.5, 7) CH _{olef} CH 8.40 s a NH	idem
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-EtCH}=\text{CHCH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 14b	-17.25 s	Me(pz): 1.99 s, 2.06 s, 2.11 s, 2.30 s, 2.35 s, 2.43 s CH(pz): 5.71 s, 5.83 s, 5.92 s	0.73 t (7.6) CH ₂ Me 0.9-1.1 m, 2H CH ₂ 1.45 d (7.3) CHMe 2.09 s C(Me)=NH 3.26 m CHMe 3.86 m (11.7, 9.0, 4.9) CH ₂ CH _{olef} 5.43 dd (11.7, 6.1) CH _{olef} CH 8.58 s a NH	idem

^a Espectros registrados en CDCl₃. Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^3J_{\text{HH}}$ entre paréntesis. ^c $^2J_{\text{HH}}$. ^d $^4J_{\text{HH}}$.

TABLA VI. Datos de RMN de ^1H para los compuestos 15 y 16.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$			BAr_4
	Ir-H	Tp^*	Otros ^b	
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 15a	-15.68 s	<i>Me</i> (pz): 1.88 s, 2.28 s, 2.40 s, 2.42 s, 2.45 s 2.53 s <i>CH</i> (pz): 5.75 s, 5.92 s (2 <i>CH</i>)	0.21 qd (7.4, 2 ^d) <i>CHMe</i> 1.37 s, 1.64 s 2 <i>Me</i> 1.72 d (7.4) <i>CHMe</i> 9.89 s a <i>NH</i>	idem
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 15b	-15.28 s	<i>Me</i> (pz): 2.03 s, 2.08 s, 2.13 s, 2.32 s, 2.36 s, 2.46 s <i>CH</i> (pz): 5.75 s, 5.92 s, 5.93 s	1.42 s <i>Me</i> 1.52 d (7.5) <i>CHMe</i> 2.67 q (7.5) <i>CHMe</i> 9.60 s a <i>NH</i>	idem
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, 16a		<i>Me</i> (pz): 1.93 s, 2.11 s, 2.33 s, 2.34 s, 2.35 s, 2.39 s <i>CH</i> (pz): 5.69 s, 5.83 s, 5.87 s	0.68 d (8.1) <i>CHMe</i> 1.34 d (7.7) <i>CHMe</i> 2.17 s <i>C(Me)=NH</i> 2.45 s <i>MeCN</i> 3.0 m (10, 7.7, 2 ^d) <i>CHMe</i> 4.22 dq (10, 8.1) <i>IrCHMe</i> 8.63 s a <i>NH</i>	idem
$[[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}(\text{Me})\text{CH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, 16b		<i>Me</i> (pz): 1.96 s, 2.15 s, 2.30 s, 2.34 s, 2.36 s, 2.38 s <i>CH</i> (pz): 5.70 s, 5.82 s, 5.88 s	0.78 d (7.6) <i>CHMe</i> 1.29 d (7.4) <i>CHMe</i> 2.20 d (1) ^d <i>C(Me)=NH</i> 2.49 s <i>MeCN</i> 2.81 qd (7.6, 4.1) <i>CHMe</i> 3.61 qd (7.4, 4.1) <i>IrCHMe</i> 8.75 s a <i>NH</i>	idem

^a Espectros registrados en CDCl_3 . Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^3J_{\text{HH}}$ entre paréntesis. ^c $^2J_{\text{HH}}$. ^d $^4J_{\text{HH}}$.

TABLA VII. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 1, 6 y 8.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a		
	Tp* + Me(olef)	Otros ^b	BAr ₄
[Tp*Ir(H)(<i>trans</i> -MeCH=CHMe)(NCMe)][BAr ₄], 1b	Me(pz) + Me(olef): 12.1 s, 12.2 s, 12.7 s, 14.2 s, 14.4 s, 16.3 s, 16.6 s, 21.2 s CH(pz): 106.9 s, 108.7 s, 109.2 s C _q (pz): 145.3 s, 145.4 s, 147.3 s, 149.7 s, 150.7 s, 151.8 s	2.8 s MeCN 75.0 s CH _{olef} 118.8 s MeCN	117.3 s p-CH 124.4 q (¹ J _{CF} = 272) CF ₃ 128.8 q (² J _{CF} = 30) m-C _q 134.7 s (o-CH) 161.6 q (¹ J _{CB} = 50) i-C _q
[Tp*Ir(H)(<i>cis</i> -MeCH=CHMe)(CNBu ^t)] [BAr ₄], 8a	Me(pz) + Me(olef): 12.2 s, 12.5 s, 12.6 s, 14.9 s, 15.6 s, 16.4 s, 16.7 s, 23.5 s CH(pz): 106.8 s, 108.7 s, 108.9 s C _q (pz): 145.7 s (2 C _q), 147.1 s, 150.1 s, 151.1 s, 151.4 s	29.8 s CNCMe ₃ 60.1 s CNCMe ₃ 76.0 s, 77.9 s CH _{olef}	idem
[Tp*Ir(H)(<i>trans</i> -MeCH=CHMe)(PMe ₃)] [BAr ₄], 6	Me(pz) + Me(olef): 12.5 s, 16.0 s, 16.6 s, 17.6 s (2 Me), 18.3 s, 18.6 s, 22.5 s CH(pz): 108.4 s, 108.6 s, 110.4 s C _q (pz): 145.7 s (2 C _q), 147.1 s, 150.1 s, 151.1 s, 151.4 s	12.7 d (40) PMe ₃ 68.2 s, 75.4 s CH _{olef}	idem

^a Espectros registrados en CDCl₃. Constantes de acoplamiento en Hz. ^b ¹J_{CP} entre paréntesis. ^c ³J_{CF} entre paréntesis.



TABLA VIII. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 2, 5 y 9.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$		
	Tp* + Me(olef)	Otros	BAr ₄
[Tp*Ir(H)(<i>trans</i> -EtCH=CH ₂ Et)(NCMe)][BAr ₄], 9b	Me(pz) + Me(olef): 12.3 s, 12.4 s, 13.0 s, 14.5 s, 14.6 s, 16.1 s, 16.6 s, 16.7 s CH(pz): 107.1 s, 108.9 s, 109.3 s C _q (pz): 145.3 s, 145.5 s, 147.4 s, 149.9 s, 150.8 s, 151.9 s	3.0 s MeCN 25.3 s, 29.0 s CH ₂ Me 77.8 s, 82.2 s CH _{olef} 118.8 s MeCN	idem
[Tp*Ir(H)(NCMe) ₂][BAr ₄], 2	Me(pz): 11.9 s, 12.4 s, 12.8 s, 14.6 s, (1:2:1:2) CH(pz): 106.8 s, 107.1 s, (2:1) C _q (pz): 145.0 s, 145.3 s, 150.2 s, 151.2 s, (1:2:1:2)	2.9 s MeCN 118.5 s MeCN	idem
[Tp*Ir(CH=CH ₂)(NCMe) ₂][BAr ₄], 5	Me(pz): 11.8 s, 12.4 s, 12.8 s, 13.9 s, (1:2:1:2) CH(pz): 107.3 s, 108.3 s, (1:2) C _q (pz): 144.9 s, 145.0 s, 150.1 s, 151.4 s, (1:2:1:2)	2.9 s MeCN 117.3 s MeCN 122.5 s Ir-CH 123.4 s CH=CH ₂	idem

^a Espectros registrados en CDCl₃. Constantes de acoplamiento en Hz.

TABLA IX. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 13 y 14.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a		
	Tp* + otros Me	Otros	BAr ₄
$[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-MeCH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 13b	<p>Me(pz) + otros: 12.1 s, 12.2 s, 12.5 s, 14.0 s, 14.1 s, 15.7 s, 16.1 s, 23.9 s</p> <p>CH(pz): 107.0 s, 108.2 s, 109.4 s</p> <p>C_q(pz): 145.5 s, 145.7 s, 146.0 s, 149.6 s, 151.0 s, 151.1 s</p>	<p>44.0 s CH₂</p> <p>68.0 s, 69.1 s CH_{olef}</p> <p>194.5 s C=N</p>	<p>117.4 s p-CH</p> <p>124.5 q ($^1J_{\text{CF}} = 272$) CF₃</p> <p>128.9 q ($^2J_{\text{CF}} = 31$) m-C_q</p> <p>134.7 s (o-CH)</p> <p>161.6 q ($^1J_{\text{CB}} = 50$) i-C_q</p>
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-EtCH}=\text{CHCH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 14b	<p>Me(pz) + otros: 12.1 s, 12.2 s, 12.5 s, 14.0 s, 14.1 s, 14.6 s, 15.1 s, 16.2 s, 18.7 s, 24.1 s</p> <p>CH(pz): 107.0 s, 108.2 s, 109.4 s</p> <p>C_q(pz): 145.5 s, 145.7 s, 146.0 s, 149.5 s, 151.0 s, 151.2 s</p>	<p>24.3 s CH₂Me</p> <p>49.2 s CHMe</p> <p>70.1 s, 73.9 s CH_{olef}</p> <p>195.4 s C=N</p>	idem

^a Espectros registrados en CDCl₃.

TABLA X. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 15 y 16.

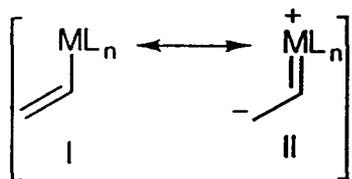
COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$		
	Tp* + otros Me	Otros	BAr ₄
[Tp*Ir(H)(=C(Me)CH(Me)C(Me)=NH)][BAr ₄], 15a	<p>Me(pz) + otros: 11.1 s, 12.1 s (2 Me), 12.7 s, 13.0 s, 14.2 s, 15.8 s, 23.1 s, 48.2 s</p> <p>CH(pz): 107.3 s, 107.4 s, 107.5 s</p> <p>C_q(pz): 145.3 s, 146.1 s, 146.6 s, 148.6 s, 150.8 s, 151.7 s</p>	<p>82.2 s CH 192.3 s C=N 324.5 s Ir=C</p>	idem
[Tp*Ir(CH(Me)CH(Me)C(Me)=NH)(NCMe)][BAr ₄], 16a	<p>Me(pz) + otros: 11.9 s, 12.0 s, 12.6 s, 12.9 s, 13.1 s, 13.4 s, 14.3 s, 19.5 s, 22.8 s, 23.7 s</p> <p>CH(pz): 107.0 s, 108.8 s, 109.5 s</p> <p>C_q(pz): 144.4 s, 144.5 s, 145.2 s, 149.1 s, 149.4 s, 150.9 s</p>	<p>3.1 s MeCN 58.7 s CHMe 206.2 s C=N</p>	idem

^a Espectros registrados en CDCl₃.

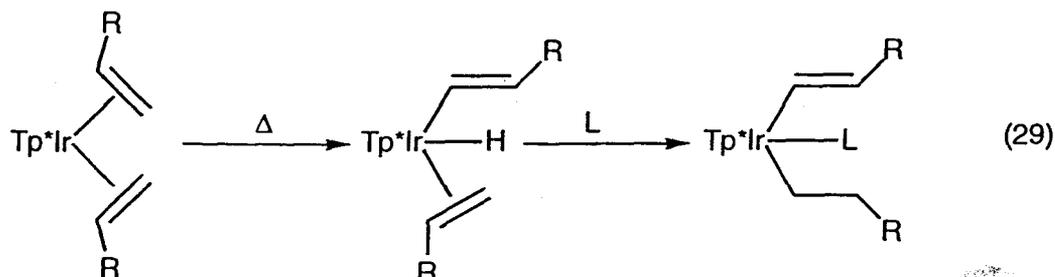
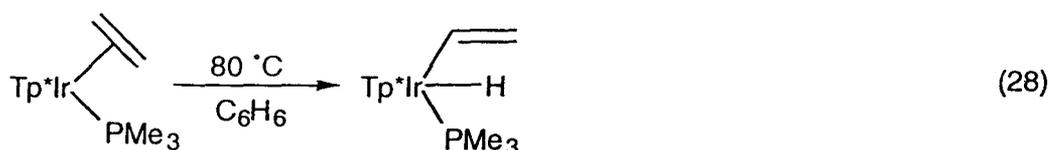
I.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los complejos de los metales de transición que contienen ligandos de tipo vinilo, o en general alqueno, $L_nM(CR=CR'R'')$, se conocen desde hace muchos años.^{30,55} A pesar de que recientemente se ha prestado una gran atención a esta clase de compuestos todavía existe un número escaso de revisiones sobre los mismos en la bibliografía especializada. El interés que concitan en la actualidad, se debe en parte a los efectos que ejercen los sustituyentes sobre las propiedades y la reactividad de los enlaces dobles $C=C$. Por ejemplo, numerosas reacciones orgánicas útiles en síntesis requieren una polarización adecuada del enlace $C=C$, y como existen muchos sistemas L_nM que pueden ser donadores o aceptores de electrones y presentar además quiralidad, la modificación de los ligandos ofrece la oportunidad de modular las propiedades del doble enlace $C=C$. Por otro lado, el estudio de los vinilos metálicos puede proporcionar información sobre procesos en los que participen como intermedios reactivos, tales como la reacción de Fischer-Tropsch,^{6f} la de dimerización de olefinas,^{51b,56,57} el acoplamiento de haluros de vinilo y triflatos⁵⁸ o la hidrogenación de acetileno.⁵⁹

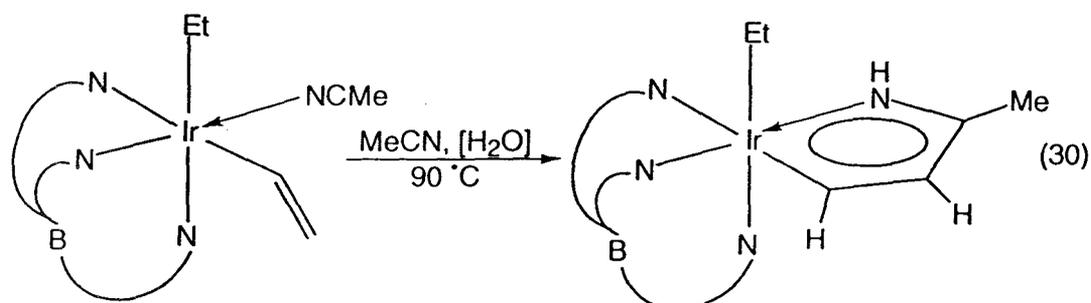
En los vinilos de los metales que poseen una elevada densidad electrónica, la forma canónica II tiene una contribución importante al híbrido de resonancia. Tales vinilos deben, al igual que las enaminas,⁶⁰ exhibir un carácter nucleófilo en el átomo de carbono en β y, en consecuencia, reaccionar con los electrófilos.^{30,31} También cabe mencionar que se conocen algunos casos de ataque por electrófilos sobre el átomo de carbono en α de estos ligandos vinilo aunque es posible que las reacciones transcurran a través de mecanismos que no impliquen el ataque directo a dicho átomo.⁶¹



Recientemente, en nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la síntesis de complejos vinílicos de Ir(III) que contienen al ligando Tp^* (hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato) con la siguiente composición $[Tp^*Ir(R)(CH=CHR')L]$ ($R = H, Et$ o Pr ; $R' = H$ o Me ; $L = PMe_3, CNBu^t, MeCN$ u olefina; ec. 28, 29).^{51-54,62}



En presencia de cantidades catalíticas de agua, el complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})]$ experimenta una reacción de acoplamiento intramolecular de los ligandos vinilo y acetonitrilo para dar un compuesto que contiene un anillo de cinco miembros con deslocalización electrónica a través del anillo (ec. 30). El mecanismo que se propone para esta transformación postula una reacción de acoplamiento carbono-carbono entre el átomo de carbono C_β , nucleófilo, del grupo vinilo y el de carbono cuaternario electrófilo del ligando nitrilo, resultando una especie de tipo irida-azaciclopentadieno, que no se ha podido detectar, y que posteriormente experimenta una tautomerización catalizada por el agua para formar el complejo final de iridapirrol.^{54,63} (En adelante, en las estructuras desarrolladas, el ligando vinilo se representará, para mayor simplicidad, eclipsando uno de los enlaces Ir-N(pirazol) aunque se sabe a partir de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ ⁵² y de experimentos de NOESY que existe una distorsión considerable de manera que se encuentra bisecando a dos de los enlaces Ir-N(pirazol). De todas formas y aunque sean posibles, en mayor o menor proporción, otros rotámeros en disolución^{30b,64c} parece razonable pensar que existe giro libre alrededor del enlace Ir-vinilo.

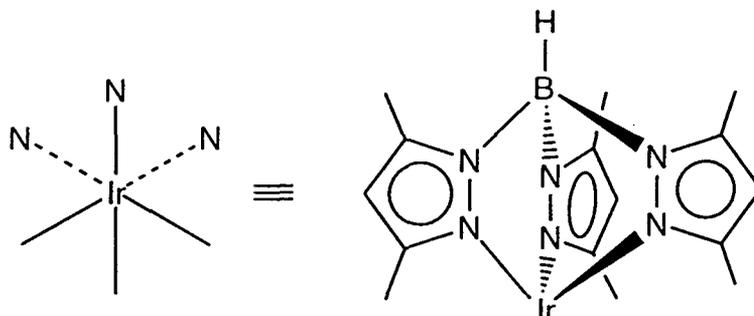


Atendiendo a estos resultados, nuestro grupo de trabajo inició el estudio de la reactividad de estas especies vinílicas de Ir(III) frente a diversos electrófilos. En la presente Tesis Doctoral, se han investigado las reacciones de protonación de dichas especies, así como las de los iridapirroles de composición $[Tp^*(R)\overline{Ir(C(R')-C(R'')-C(Me)-NH)}]$ (R, R' y $R'' = H, Me$ y $Me; Et, H$ y $H; Pr, H$ y Me) que se pueden obtener mediante la transformación descrita anteriormente.

Para llevar a cabo estos estudios se ha empleado de manera prácticamente general y casi exclusiva el ácido $[H(OEt_2)_2][BAr_4]$ ($Ar = 3,5-C_6H_3-(CF_3)_2$),⁵⁰ que es un reactivo muy útil para la generación y estabilización de complejos metálicos catiónicos de marcado carácter electrófilo, mediante reacciones de protonación. Por otra parte, sus propiedades le confieren importantes ventajas en relación con otros ácidos. Así, su cristalinidad y alto peso molecular permiten una gran precisión al pesar cantidades pequeñas de esta sustancia, y ello unido a su alta solubilidad, y a la de sus sales, le convierten en un reactivo ideal para llevar a cabo estudios mediante espectroscopía de RMN a distintas temperaturas. Entre las desventajas que su uso comporta, cabe reseñar la presencia de dos moléculas de Et_2O de cristalización, así como la dificultad que plantea el elevado número de grupos CF_3 en la resolución de las estructuras de Rayos X, debido a los problemas de desorden.

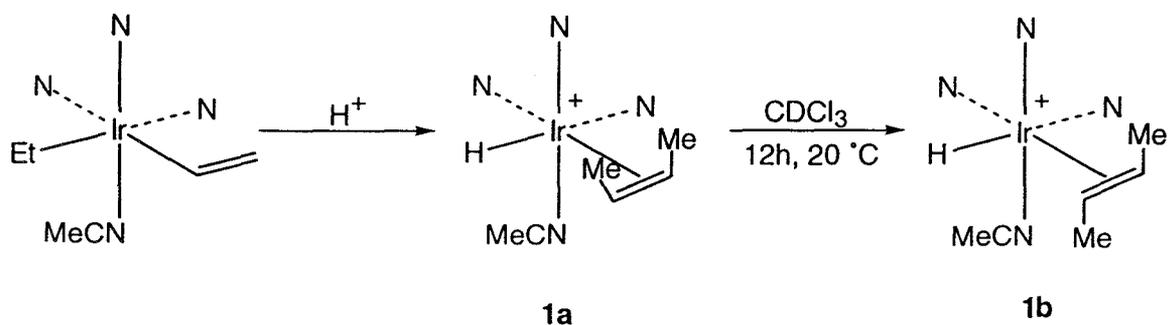
I.3.1. Estudios de protonación de los vinilo complejos de composición $[Tp^*Ir(R)(CH=CHR')(L)]$.

De ahora en adelante, el fragmento Tp^*Ir se representará mediante un octaedro, con los tres átomos de N ocupando las posiciones de coordinación que corresponden a una de las caras del mismo.



I.3.1.1. Protonación del complejo [Tp*Ir(C₂H₅)(CH=CH₂)(NCMe)].

La reacción del complejo [Tp*Ir(C₂H₅)(CH=CH₂)(NCMe)] con un equivalente del ácido [H(OEt₂)₂][BAr₄] (esquema 6) se ha llevado a cabo en diclorometano a la temperatura ambiente. El análisis del producto bruto de la reacción mediante espectroscopía de RMN de ¹H, en CDCl₃, indica la formación del complejo **1a** que contiene un ligando hidruro y una molécula de *cis*-2-buteno coordinada al centro metálico de Ir(III). Tras una noche en disolución, a la temperatura ambiente, este complejo se transforma en una nueva especie hidruro-olefina **1b**, mediante la isomerización de la olefina *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno, observándose, asimismo, la descomposición parcial (aproximadamente 20%) del producto **1a**. Este complejo **1b**, termodinámicamente más estable que el **1a**, se puede aislar mediante cristalización desde mezclas éter dietílico-éter de petróleo 1:1, en forma de cristales de color blanco. Como resulta evidente, el ligando olefina (2-buteno) se forma merced a un proceso de acoplamiento de los grupos vinilo y etilo promovido por el ácido.



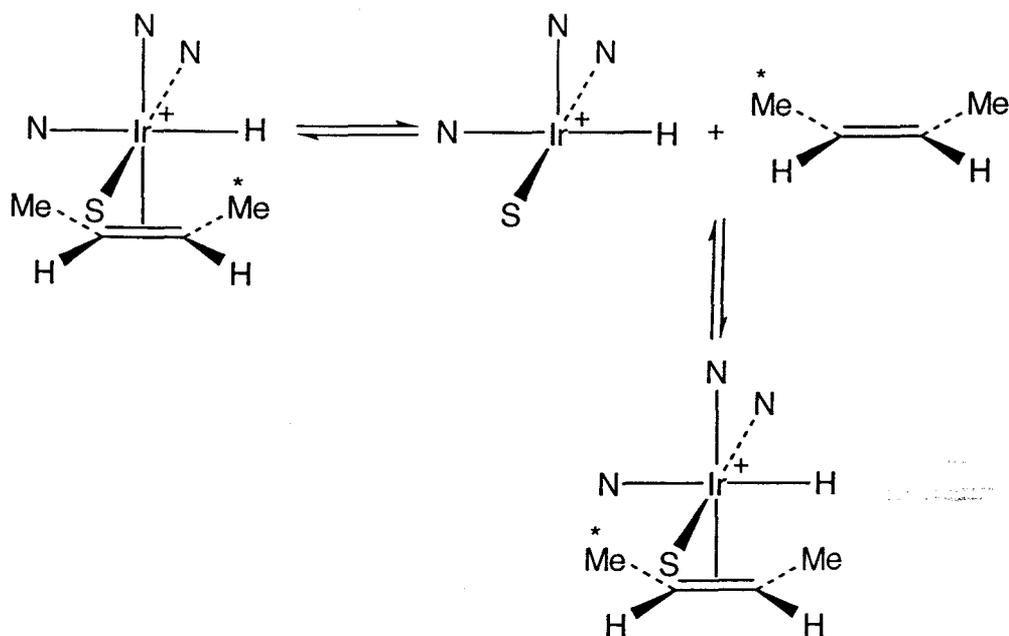
Esquema 6

La descomposición observada durante el proceso de isomerización, a la que se ha aludido anteriormente, se puede asociar con la salida de la olefina, *cis*-2-buteno, de la esfera de coordinación del metal, según se desprende de la observación de las señales correspondientes a dicha olefina libre en el espectro de RMN de ¹H. Paralelamente con la olefina, aparece una especie adicional de Ir que contiene a los ligandos Tp* e hidruro y que no se ha podido identificar. Por último, puede también observarse que, con el tiempo, la olefina libre *cis* evoluciona hacia la mezcla termodinámica *cis-trans* (~ 1:4). La naturaleza de esta transformación catalítica no se ha investigado.

El espectro de RMN de ^1H del complejo **1a** muestra, además de las señales del ligando Tp^* , una resonancia a campo alto ($\delta -19.5$) correspondiente al ligando hidruro. Los dos protones olefínicos resuenan a 4.68 (dc, $^3J_{\text{HH}} = 9$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz) y 5.73 (dc, $^3J_{\text{HH}} = 9$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz) ppm como sendos multipletes, mientras que los dos grupos metilo de la olefina lo hacen como dobletes a 1.35 y 1.82 ppm. La constante de acoplamiento observada entre los dos protones olefínicos ($^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz) indica que ambos ocupan posiciones mutuamente *cis*. Aunque no se conoce si existe giro libre alrededor del enlace Ir-olefina, parece razonable suponer que este proceso esté muy impedido por razones de espacio, y en consecuencia, que esta especie exista fundamentalmente como un único rotámero (A). En el esquema 6 se muestra una estructura probable para este compuesto con la cual están de acuerdo los datos de los experimentos de NOESY.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los átomos de carbono olefínicos originan sendas señales a δ 79.3 ($^1J_{\text{CH}} = 165$ Hz) y 83.3 ppm ($^1J_{\text{CH}} = 165$ Hz), consistentes con los observados para olefinas coordinadas en complejos catiónicos de Ir(III).^{52,65}

Un hecho que resulta interesante comentar es la observación de transferencia de magnetización (RMN de ^1H) entre los grupos *Me* del ligando olefina así como entre sus grupos *CH*, sin implicación del ligando hidruro en este proceso. Ello indica que dichos grupos se intercambian a la temperatura ambiente, en la escala de tiempos de dicho experimento, deduciéndose un valor de $\sim 1 \text{ s}^{-1}$ para la constante de velocidad observada, k_{obs} . Existen diferentes mecanismos que se pueden postular para explicar este proceso de intercambio. El más simple de todos (esquema 7) consiste en la disociación de la olefina y consiguiente cambio de cara de la misma antes de volverse a coordinar. Como no se detectan otros rotámeros, este proceso sería muy selectivo, bien por motivos cinéticos o por razones termodinámicas. El hecho de que en presencia de un buen agente atrapante, como resulta ser el MeCN en el sistema que nos ocupa, la sustitución de la olefina se produzca mucho más lentamente que el proceso de intercambio permite descartar esta vía disociativa, a menos que esta transformación tenga lugar en el entorno de coordinación inmediato (primeras esferas de coordinación o "cage").^{23,66}

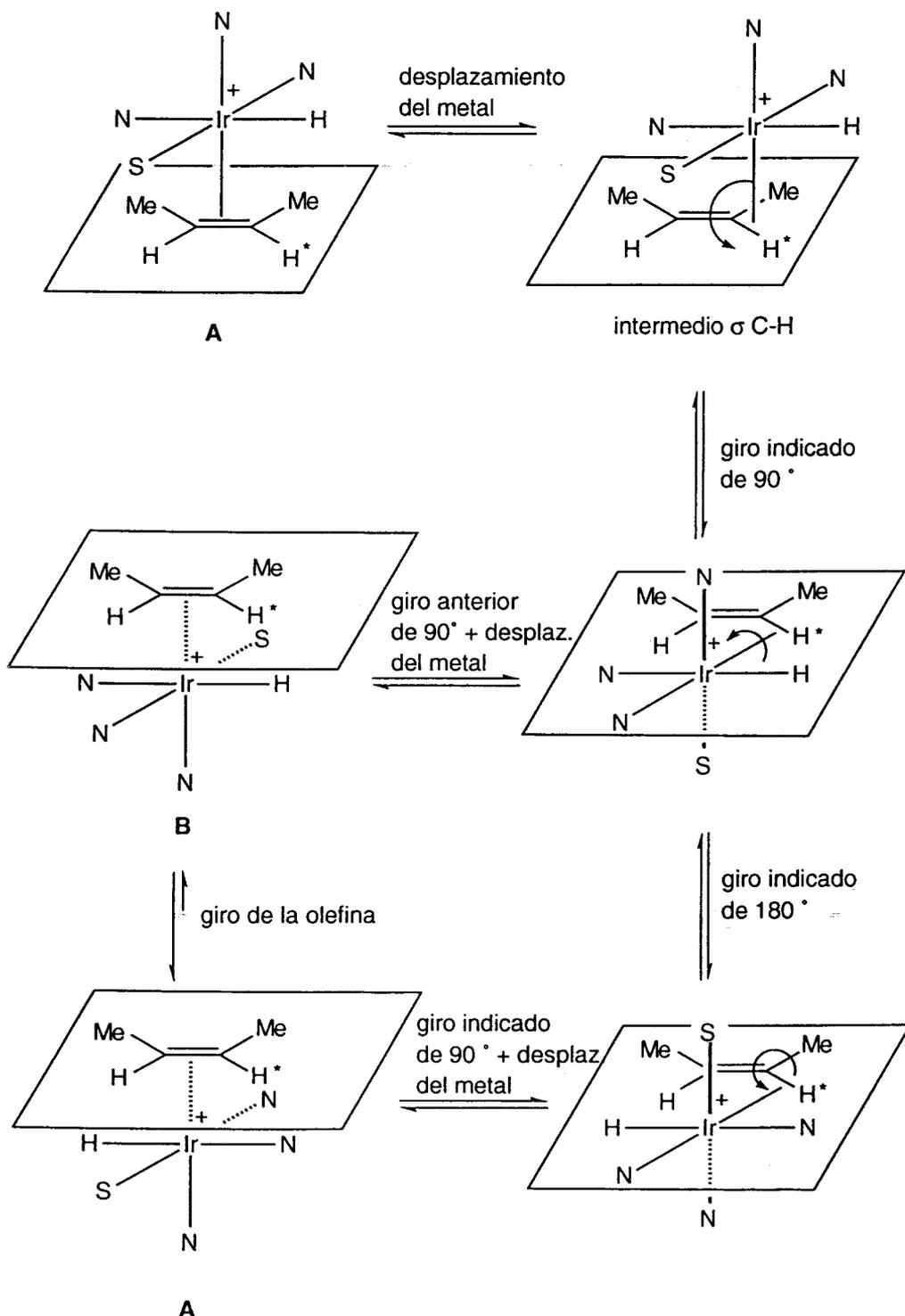


Esquema 7

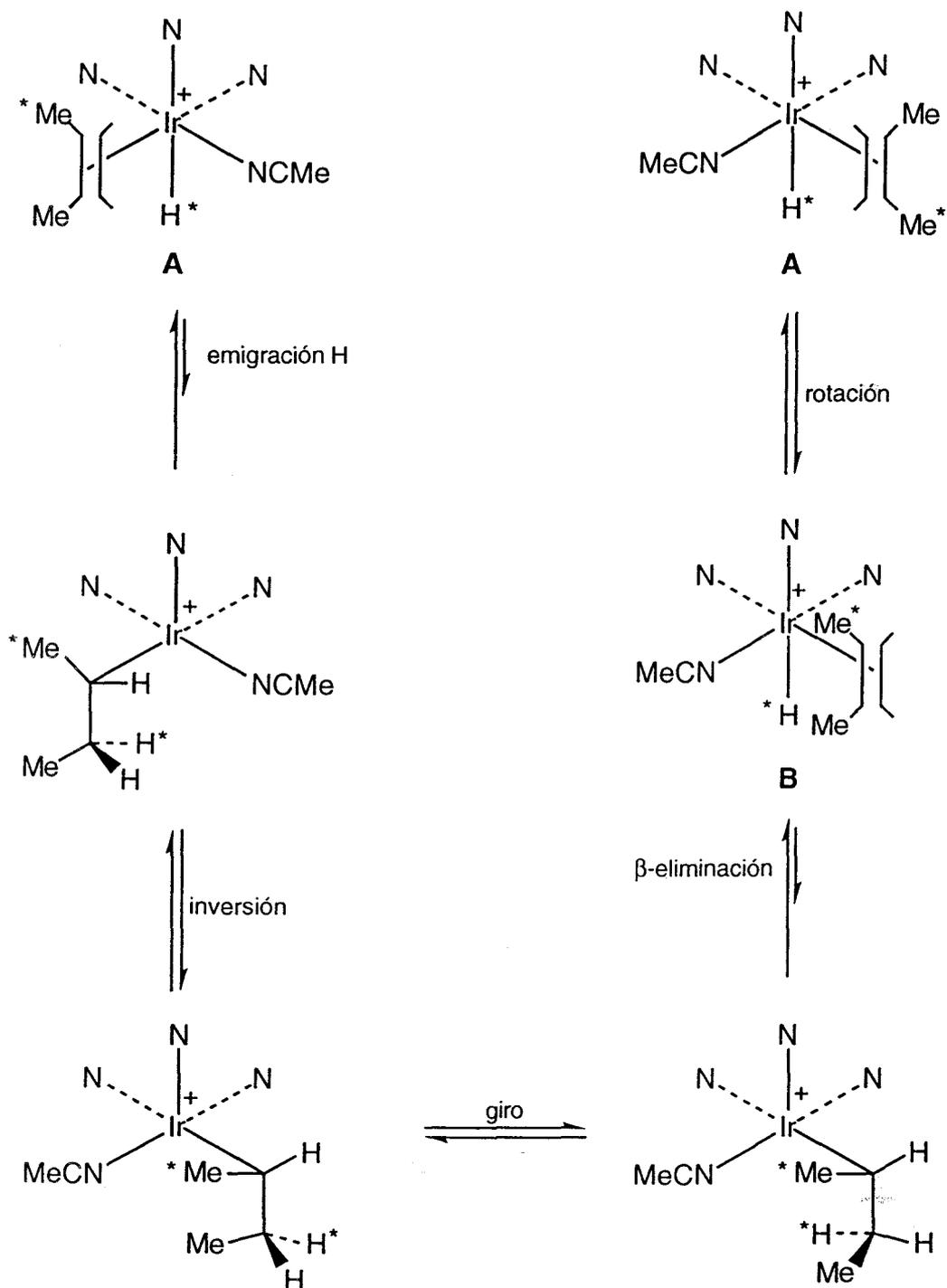
Una segunda ruta a considerar sería una modificación de la propuesta por Gladysz.^{66a,b} Se trata de un proceso intramolecular que implica el paso a través de un complejo en el que la olefina y el metal interaccionan en el plano de aquélla, formando un intermedio σ C-H (esquema 8). La modificación con respecto al mecanismo de Gladysz consiste en introducir una rotación del fragmento ML_n alrededor del eje del enlace L_nM-C-H entre los dos procesos de giro de 90° del fragmento metálico alrededor del eje del enlace C-H olefínico que preceden a la restauración del complejo olefínico. Como puede apreciarse en el esquema 8, estrictamente el mecanismo de Gladysz conduciría al rotámero **B**, y sería necesaria una rotación adicional del ligando olefina alrededor del enlace Ir-olefina para obtener el rotámero **A**, proceso que, en estos compuestos, resulta muy impedido por razones estéricas, a lo que se hará mención al discutir las propiedades espectroscópicas del complejo **1b**.

Por último, cabría también considerar una tercera posibilidad mecanicista que consistiría en la inserción reversible de la olefina en el enlace Ir-H, con inversión de la configuración del centro metálico de Ir. Este proceso se muestra en detalle en el esquema 9 y postula la formación del rotámero **B**, no observado.

Este último mecanismo tiene igualmente en su contra la dificultad de rotación del ligando 2-buteno. Siguiendo la argumentación de Gladysz, y dado que el proceso de intercambio parece ser esencialmente independiente del medio de reacción, transcurriendo de manera similar en CDCl_3 y CD_3CN , proponemos como más probable la ruta 2 (esquema 8).



Esquema 8



En el espectro de RMN de ^1H del isómero **1b** en CDCl_3 (figura 1), la señal del ligando hidruro aparece a δ -17.7 y las correspondientes a los protones olefínicos a δ 4.74 (dc, $^3J_{\text{HH}} = 12.6$, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz) y 5.10 (dc, $^3J_{\text{HH}} = 12.6$, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz), siendo la constante de acoplamiento

observada entre ambos ($^3J_{HH} = 12.6$ Hz) indicativa de una disposición mutuamente *trans*. Por su parte, los grupos metilo de la olefina resuenan a 0.75 y 2.0 ppm como dobletes. En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, uno de los átomos de carbono olefínicos resuena a 75.0 ppm ($^1J_{CH} = 150$ Hz) mientras que la señal correspondiente al otro queda oculta por la del disolvente.

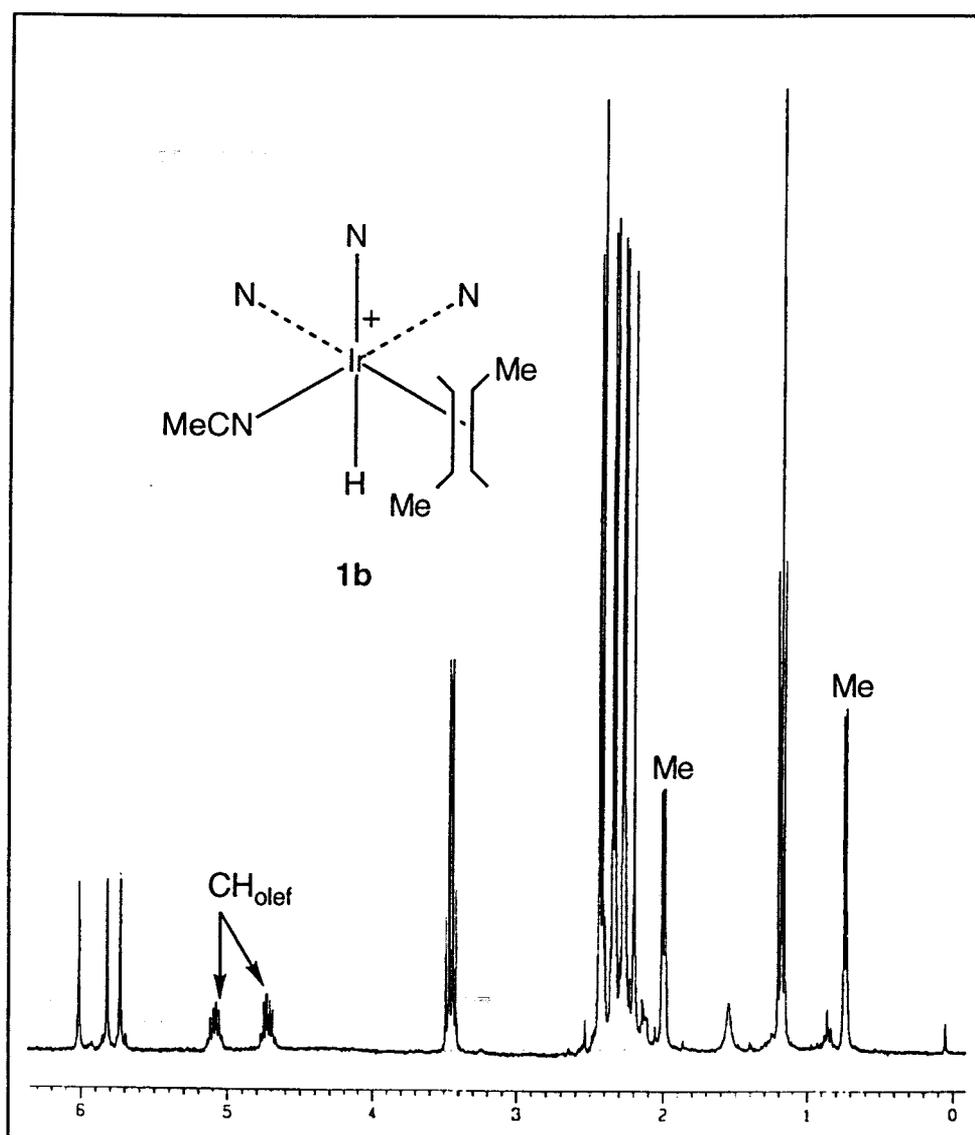


Figura 1. Espectro de RMN de 1H del complejo **1b** en $CDCl_3$ a 20 °C. Región comprendida entre 0 y 6.4 ppm.

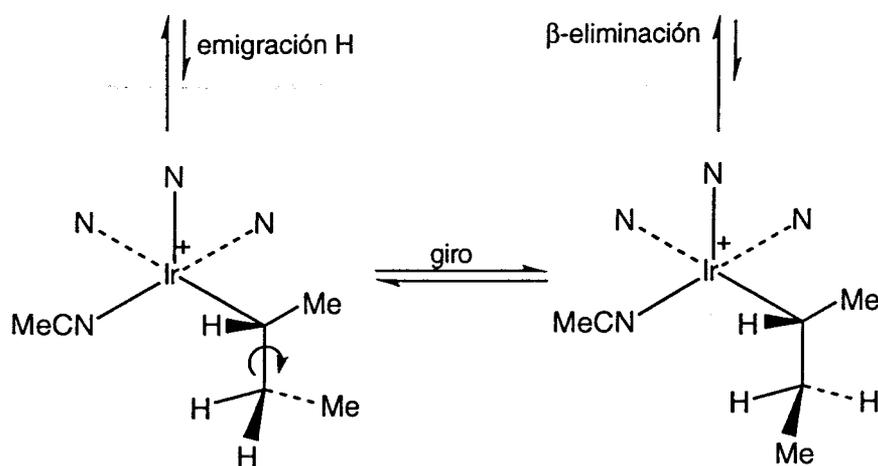
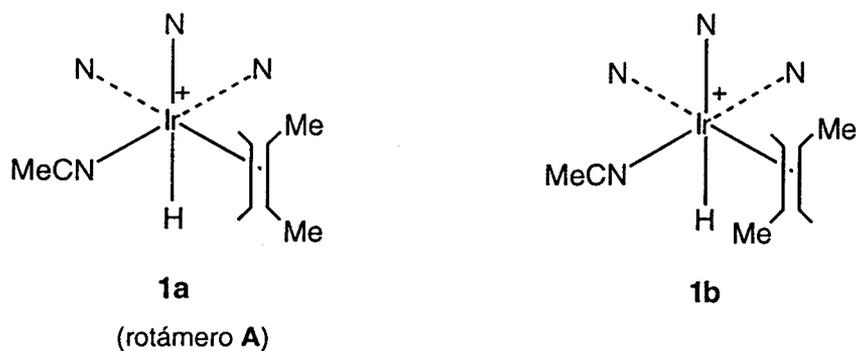
Esta inequivalencia de las dos mitades de la olefina (grupos CH y Me) observada en los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, pone de manifiesto que la olefina *trans*-2-buteno no gira alrededor del eje del

enlace metal-olefina en la escala de tiempos de RMN, a la temperatura ambiente, y ni siquiera lo hace en la escala de tiempos del experimento de transferencia de magnetización a dicha temperatura. Obviamente, la razón es de tipo estereo, ya que se conocen muchos complejos catiónicos de Ir(III) para los que se observa una rápida rotación de los ligandos olefina, entre ellos, los derivados $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)][\text{BAr}_4]$ preparados en nuestro laboratorio.⁵²

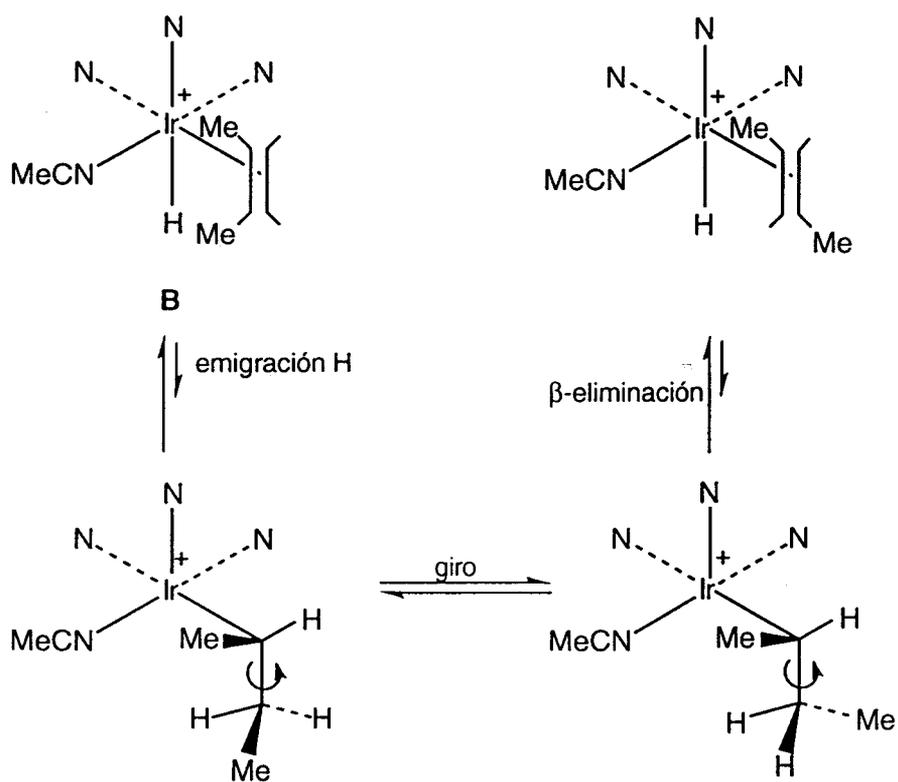
Del complejo **1b** existe sólo un estereoisómero en disolución, para el que se propone una estructura análoga a la determinada mediante un estudio de difracción de RX para el complejo similar que contiene al ligando hidrottris(3,5-dimetil-1,2,4-triazol-1-il)borato, en lugar de Tp^* . Dicho compuesto ha sido preparado por la Dra. Murielle Sellin, en trabajos realizados con independencia a los descritos en esta Memoria. Desconocemos si el estereoisómero observado es el producto cinético de la reacción o si se forma bajo control termodinámico. La estructura propuesta aparece representada en la figura 1.

El mecanismo clásico que permite explicar la isomerización del complejo **1a** en el **1b** (esquema 10) consiste en la emigración del ligando hidruro sobre la olefina, posterior giro alrededor del enlace $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$, y finalmente β -eliminación para dar el complejo hidruro-*trans*-olefina.⁶⁷ Como puede observarse, sólo el rotámero **A** conduce al complejo **1b** (el **B** originaría un diastereoisómero de **1b** como se muestra en el esquema 11) y de ahí nuestra asignación estructural para el compuesto **1a**. Cuando la transformación tiene lugar en CD_3CN se observa paralelamente la formación de la especie $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{NCMe})(\text{NCCD}_3)][\text{BAr}_4]$ como resultado de la salida de la olefina *cis*-2-buteno y el consiguiente atrapamiento con CD_3CN , y una tercera especie que todavía no se ha podido identificar.

Debe finalmente reseñarse que el calentamiento a 80 °C, durante 3 h, de las disoluciones del compuesto **1b** en MeCN produce la sustitución de la olefina por otra molécula de acetonitrilo, resultando un hidruro-complejo muy estable termodinámicamente de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{NCMe})_2][\text{BAr}_4]$, **2**. Esta observación está de acuerdo con la reactividad observada para los derivados que contienen olefinas coordinadas a centros catiónicos de Ir(III), en los que la retrodonación es prácticamente inexistente (inserciones migratorias, extrusión, ataques nucleofílicos, etc).^{37,52}



Esquema 10

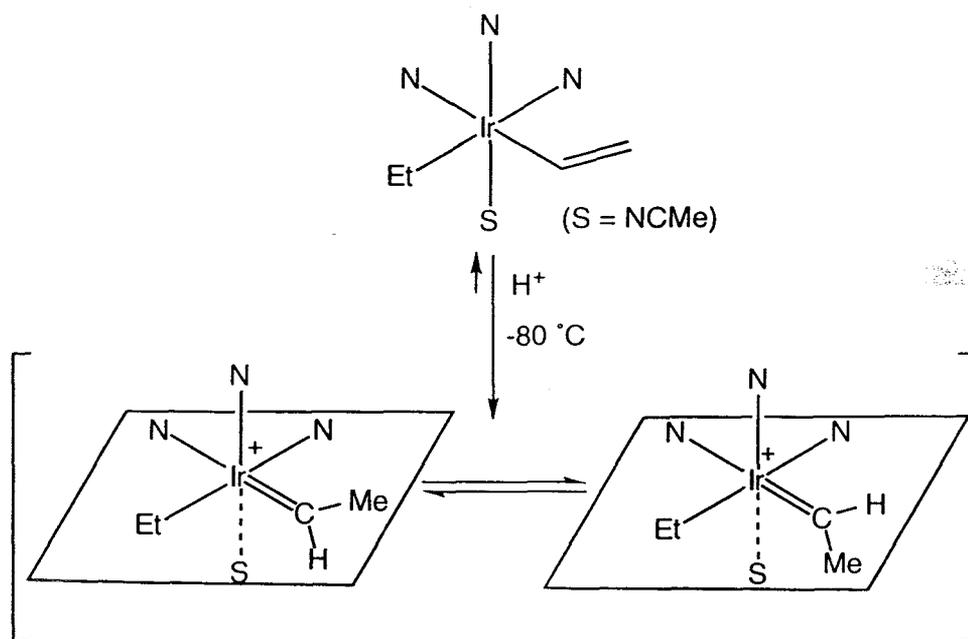


Esquema 11

*Mecanismo del acoplamiento C-C. Caracterización espectroscópica del etil-alquilideno [Tp*Ir(=CHMe)(C₂H₅)(NCMe)]⁺, 3.*

Aunque podría en principio pensarse que la protonación del ligando vinilo tiene lugar sobre el átomo de carbono en α ,⁶¹ el carácter nucleófilo del C β sugería la posibilidad de su protonación y formación consiguiente de un fragmento de tipo carbeno. Para dilucidar esta cuestión y obtener información mecanicista sobre el proceso que conduce al ligando 2-buteno, se llevaron a cabo diversos estudios mediante espectroscopía de RMN a baja temperatura.

Si la protonación del complejo [Tp*Ir(C₂H₅)(CH=CH₂)(NCMe)] se lleva a cabo en CD₂Cl₂, a -80 °C, se puede observar mediante RMN de ¹H la formación casi cuantitativa del alquilideno catiónico 3 (esquema 12), como una mezcla termodinámica de dos isómeros geométricos en proporción 4:1. Aunque en la estructura que se muestra para estos dos isómeros en dicho esquema el eje Ir-Et aparece en el mismo plano que contiene al ligando alquilideno, los estudios de NOESY llevados a cabo recientemente en nuestro laboratorio parecen indicar que el ligando carbeno biseca el ángulo formado por dos enlaces Ir-N(pirazol), disposición que resultaría directamente de la protonación del vinilo en sus conformaciones preferidas.^{52,64c} El mismo razonamiento ha sido empleado por Gladysz en sus estudios sobre alquilidenos catiónicos de Re.³⁰



Esquema 12

En el espectro de RMN de ^1H , a $-80\text{ }^\circ\text{C}$, aparecen dos cuartetos a campo muy bajo (δ 20.40 y 20.61) correspondientes al átomo H_α del ligando etilideno de cada rotámero (figura 2), es decir, con desplazamientos químicos característicos de los alquilidenos electrófilos como consecuencia de la contribución de la forma canónica $[\text{Ir}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}(\text{Me})]$ al híbrido de resonancia.^{22,25} Por otra parte, el grupo metilo unido al C_α da lugar a un doblete a δ 1.72 para el isómero mayoritario, mientras que la señal correspondiente al minoritario queda oculta por otras del espectro. Por último, el grupo metilo del ligando etilo aparece en ambos rotámeros como triplete a 0.42 y 0.33 ppm.

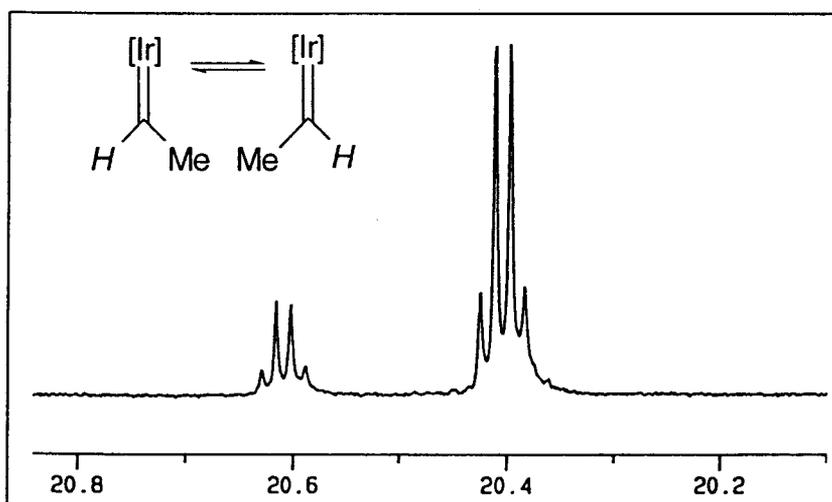


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H del alquilideno **3** en CD_2Cl_2 a $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Región de campo bajo.

El espectro de RMN de ^{13}C ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) contiene una señal ancha a campo muy bajo (δ 315.0, d, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 133\text{ Hz}$) característica del átomo de carbono α de un ligando alquilideno. Probablemente, el valor encontrado para la $^1\text{J}_{\text{CH}}$ sea un promedio de las constantes correspondientes a los dos rotámeros, y es muy parecido al encontrado por Bergman y colaboradores para una de las dos constantes $^1\text{J}_{\text{CH}}$ observadas para el ligando metilideno (134 y 146 Hz) en el complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}(=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)$.³⁵ Este hecho sugiere que los isómeros se encuentran en equilibrio rápido, en estas condiciones, probablemente a través de un mecanismo de rotación alrededor del enlace $\text{Ir}=\text{C}$.^{22, 25}

La especie de tipo alquilideno es estable en disolución hasta $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, por encima de esta temperatura, se observa que los rotámeros desaparecen, aproximadamente con la misma velocidad, para dar el complejo hidruro-olefina **1a**. Al aumentar la temperatura se aprecia también un ensanchamiento en las señales cuartete del H_{α} , lo que de nuevo sugiere la interconversión rápida de los rotámeros ($\Delta G_1^{\ddagger} = 12.6\text{ kcal/mol}$, $k_1 = 10\text{ s}^{-1}$; $\Delta G_{-1}^{\ddagger} = 11.9\text{ kcal/mol}$, $k_{-1} = 41\text{ s}^{-1}$, a $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La caracterización espectroscópica del alquilideno **3** resulta de gran interés si se tiene en cuenta el escaso número de alquilidenos de Ir que hay descritos en la bibliografía,^{19b,24c,35} que en cualquier caso contienen al metal en el estado de oxidación I. En la ref. 27 se postula un alquilideno de Ir(III) como especie intermedia no caracterizada.

El alquilideno **3** podría evolucionar, para dar el complejo **1a**, a través de dos vías diferentes:

a) Emigración nucleófila del grupo etilo sobre el átomo de carbono α del ligando etilideno^{27,40} para dar un intermedio que contiene un ligando alquilo, el cual se transformaría en el complejo hidruro-olefina **1a** mediante una reacción de eliminación selectiva de un átomo H_{β} . Los resultados obtenidos están de acuerdo con que sólo uno de los alquilidenos rotámeros sea la especie reactiva (el rotámero representado a la izquierda del esquema 12). Si se aceptan las consideraciones anteriores sobre la orientación relativa de los ligandos etilo y alquilideno en el complejo **3** resulta evidente que el ligando carbeno debe rotar parcialmente para que se produzca la emigración del grupo Et.⁶⁸

b) Desplazamiento 1,2 de un átomo de H del grupo metilo del ligando etilideno para dar una molécula de etileno coordinada^{10b} que posteriormente podría insertarse en el enlace Ir- C_2H_5 y dar, tras las correspondientes etapas de β -eliminación e isomerización, el complejo **1a**. Este segundo mecanismo se puede descartar puesto que, como se verá a continuación, el complejo que participaría como intermedio, $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Et})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NCMe})]^+$, evoluciona de manera distinta.

Cuando la reacción de protonación descrita se lleva a cabo, a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, en presencia de MeOD, se observa la incorporación selectiva de deuterio en el grupo metilo del ligando carbeno, de manera que después de una hora a dicha temperatura la deuteración es prácticamente completa resultando el alquilideno $\{\text{Tp}^*\text{Ir}[\text{=CH}(\text{CD}_3)](\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NCMe})\}^+$, **3 - d₃**. Este

comportamiento está de acuerdo con el carácter ácido de los β -H de alquilidenos electrófilos y pone de manifiesto que la protonación del ligando vinilo es reversible.³⁰ La evolución de este complejo deuterado se ha seguido mediante espectroscopía de RMN de ^1H , observándose, a -45°C , la aparición de un producto cinético de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-CH}_3\text{CH}=\text{CHCD}_3)(\text{NCMe})]^+$, **1a-d₃** (estereoisómero **A**), cuya estructura se basa en la observación de NOE entre el hidruro y el H olefínico vecino al grupo CH_3 (figura 3). Al aumentar la temperatura, esta especie se transforma en el estereoisómero **A*** (esquema 13) y, a -10°C , se alcanza el equilibrio, encontrándose ambos estereoisómeros en idéntica proporción.

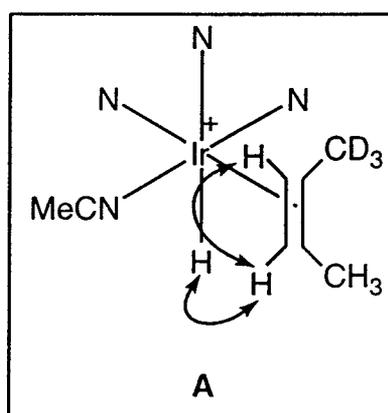
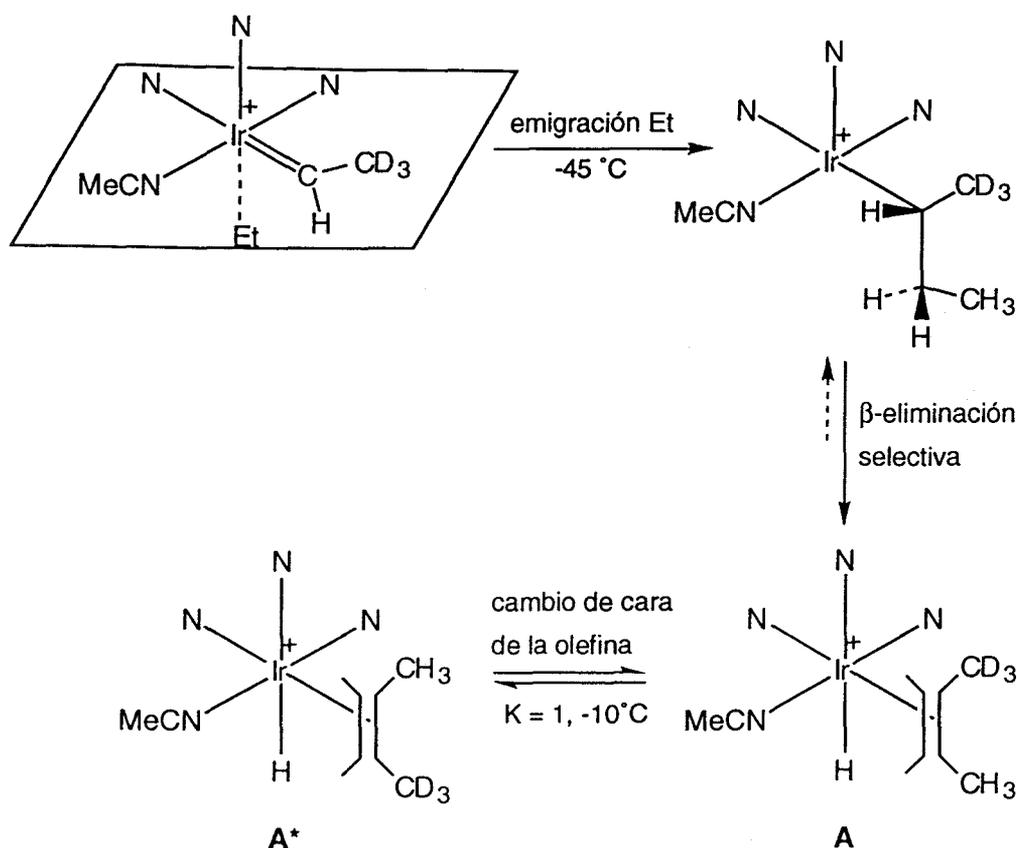


Figura 3. NOEs representativos del estereoisómero **A**.

Estos resultados indican claramente que la reacción de β -eliminación es muy rápida y a la vez selectiva, ya que, no se observa la redistribución de los átomos de deuterio entre las diferentes posiciones de la olefina *cis*-2-buteno coordinada (si el grupo CD_3 experimentara con facilidad la β -eliminación, a pesar del efecto cinético isotópico, los grupos CH olefínicos deberían contener un porcentaje observable de D). Esto último también constituye una prueba adicional de que la formación del ligando olefina no tiene lugar a través de un desplazamiento 1,2 de un H del ligando carbeno.

Conviene por último señalar que tanto en el esquema 13, como en otros que ya se han discutido o que se tratarán con posterioridad a lo largo de este capítulo, el alquilo complejo que resulta de la reacción de inserción emigratoria se ha representado de manera simplificada como una especie insaturada. Creemos probable, aunque la evidencia de que se dispone sea sólo circunstancial, que tales alquilos satisfagan sus requerimientos de

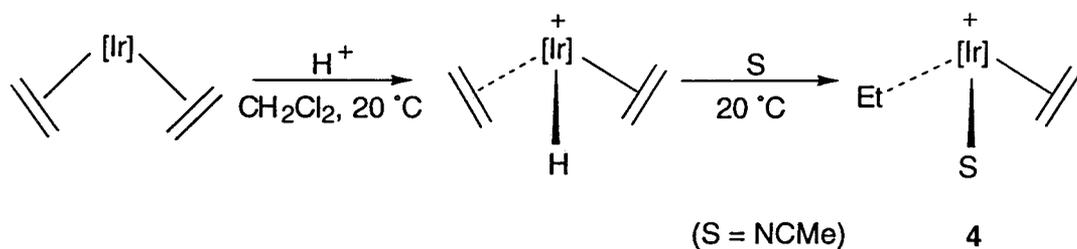
coordinación mediante una interacción de tipo agóstico en la que participaría uno de los enlaces β -C-H del grupo alquilo.



I.3.1.2. Protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ en MeCN. Síntesis y caracterización de la especie vinílica $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})_2]^+$, 5.

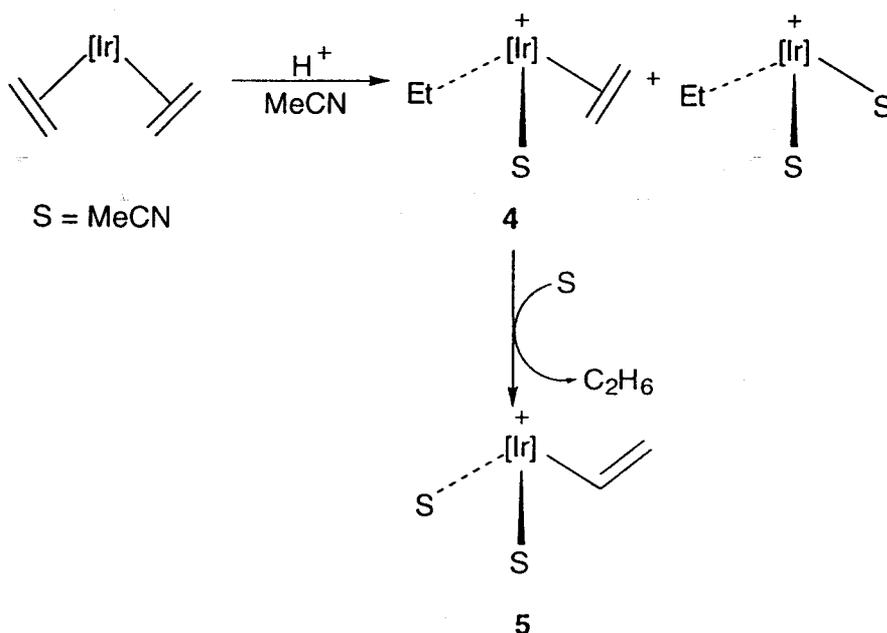
En nuestro grupo de investigación se llevó a cabo con anterioridad la reacción del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con un equivalente del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4]$, en disolventes no coordinantes como el CH_2Cl_2 , obteniéndose la especie catiónica hidruro-bis-etileno $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$.⁵² Esta especie, en presencia de un disolvente coordinante S, evoluciona a través de la inserción de una de las moléculas de etileno en el enlace Ir-H para dar compuestos catiónicos del tipo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{S})]^+$ (esquema 14). Cuando $\text{S} = \text{MeCN}$, la especie resultante sería idéntica al intermedio que se obtendría si el alquilideno 3 evolucionase según un desplazamiento 1,2 de un átomo de H del grupo

metilo del ligando carbeno y, por tanto, si éste fuese el camino de reacción, debería de transformarse en 1a.



Esquema 14

La reacción del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con un equivalente del ácido se ha estudiado mediante espectroscopía de RMN de ^1H en CD_3CN a la temperatura ambiente (esquema 15). Inicialmente, se detecta la presencia de la especie catiónica de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NCCD}_3)]^+$, 4. Así, las señales a δ 0.97 (t, CH_3), 2.48 y 2.93 (m, CH_2) indican la presencia de un grupo etilo, mientras que los cuatro protones de la molécula de etileno coordinada dan lugar a un sistema de spin AA'BB' (δ 4.18 y 4.86). Ello sugiere que la olefina gira rápidamente, en la escala de tiempos de RMN, a la temperatura ambiente. Además del complejo anterior se observa una especie muy minoritaria, cuyos datos espectroscópicos sugieren su formulación como $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NCCD}_3)_2]^+$. Este derivado se encuentra presente desde el comienzo de la reacción y su proporción no varía a lo largo del tiempo.



Esquema 15

Por su parte, la especie $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NCMe})]^+$ **4**, evoluciona con el tiempo y se transforma en otra de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})_2]^+$ (tras 8 h a la temperatura ambiente la transformación es completa). El ligando Tp^* de este nuevo complejo **5** se caracteriza porque dos de los tres anillos de pirazol son equivalentes, y en el espectro de RMN de ^1H se observan además señales a campo bajo características de un sistema de spin AMX, atribuibles a los protones de un grupo vinilo (δ_{A} 7.47, dd; δ_{M} 5.69, dd; δ_{X} 5.20, dd; $^3J_{\text{AM}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = 17.7$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = 1.8$ Hz).⁵¹ De acuerdo con estos y con otros datos, se puede formular como un complejo vinílico, el cual puede aislarse mediante cristalización desde una mezcla éter dietílico-éter de petróleo 1:1, en forma de sólido cristalino de color blanco que cristaliza conjuntamente con la especie minoritaria $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NCMe})_2][\text{BAr}_4]$.

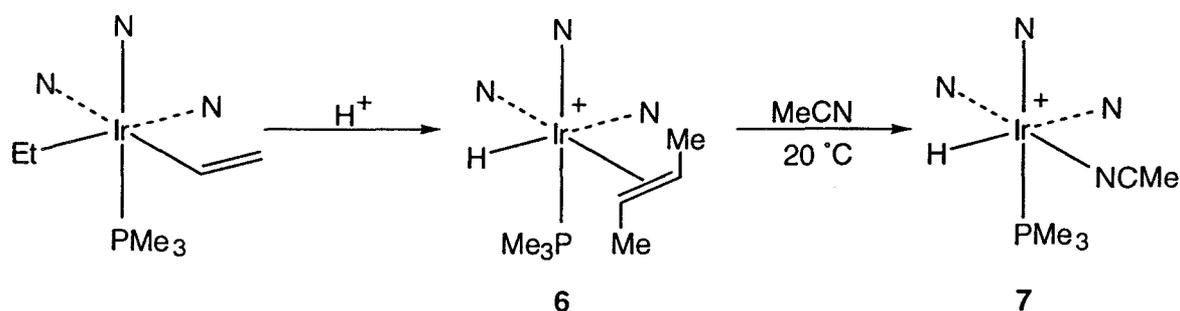
La formación del complejo **3** se puede explicar suponiendo la activación de un enlace C-H de la molécula de etileno, con eliminación simultánea de etano, cuya presencia se ha detectado cuando la reacción se estudia mediante RMN de ^1H en CD_3CN . La vacante de coordinación que resulta es ocupada por un nueva molécula de acetonitrilo. Esta activación vinílica a la temperatura ambiente resulta interesante *per se* si se tiene en cuenta el interés actual en la búsqueda de sistemas metálicos capaces de llevar a cabo activaciones de enlaces C-H en condiciones muy suaves.⁶⁹

Los datos anteriores ponen claramente de manifiesto que la especie $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NCMe})]^+$, **4** evoluciona en acetonitrilo para dar el compuesto **5** y no el **1a**. Si se tiene en cuenta que la protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})]$ en CD_3CN ocurre de la misma manera que en CH_2Cl_2 , puede descartarse el desplazamiento 1,2 de H como vía para la evolución del alquilideno **3**, y concluirse que el proceso de acoplamiento C-C que produce la olefina 2-buteno consiste en la emigración del grupo Et sobre el átomo de carbono α del ligando alquilideno.

I.3.1.3. Protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)]$.

La reacción del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)]$ con un equivalente del ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4]$ tiene lugar en diclorometano, a la

temperatura ambiente, como se indica en el esquema 16. El análisis por espectroscopía de RMN de ^1H de la mezcla de reacción, indica la formación del hidruro-olefina complejo **6**. Así, se observa una señal a campo alto (δ -18.29, d, $^2J_{\text{HP}} = 16.7$ Hz) correspondiente a un ligando hidruro y dos señales multiplete (δ 4.44 y 4.88) correspondientes a dos protones olefínicos en disposición *trans* ($^3J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz). Por su parte, uno de los grupos metilo de la olefina 2-buteno da una señal doblete a δ 0.71, mientras que la señal que corresponde al otro se encuentra solapada por las de los grupos Me del ligando Tp^* . Una vez más, suponemos la misma estereoquímica que en **1b** para el único diastereoisómero observado.



Esquema 16

El complejo **6** es poco estable en disolución y se transforma rápidamente, a la temperatura ambiente, en varias especies que no se han podido identificar. Sin embargo, en presencia de acetonitrilo se forma un compuesto muy estable de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, **7** que se ha aislado mediante cristalización desde mezclas éter de petróleo- CH_2Cl_2 1:1, en forma de cristales de color blanco.

En el espectro de RMN de ^1H , a la temperatura ambiente, no se ha observado la especie análoga a **1a**, con la olefina *cis*-2-buteno coordinada al centro metálico de Ir(III). Sin embargo, y como se verá más adelante, dicha especie se puede detectar a baja temperatura mediante esta misma técnica.

I.3.1.4. Protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CNBu}^t)]$.

En este caso, se forma un compuesto similar, de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-2-buteno})(\text{CNBu}^t)][\text{BAR}_4]$, **8a** que puede aislarse en forma de cristales de color blanco mediante cristalización desde una mezcla 1:1 de éter de petróleo y éter dietílico. La isomerización de la olefina coordinada, *cis*-2-buteno, ocurre ahora más lentamente que en el caso del derivado de acetonitrilo de tal manera que el complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-2-buteno})(\text{CNBu}^t)]^+$, **8b** requiere para su formación el calentamiento en disolución a 60 °C durante tres horas. En estado sólido, la transformación ocurre de manera mucho más limpia por calefacción durante un día a la misma temperatura.

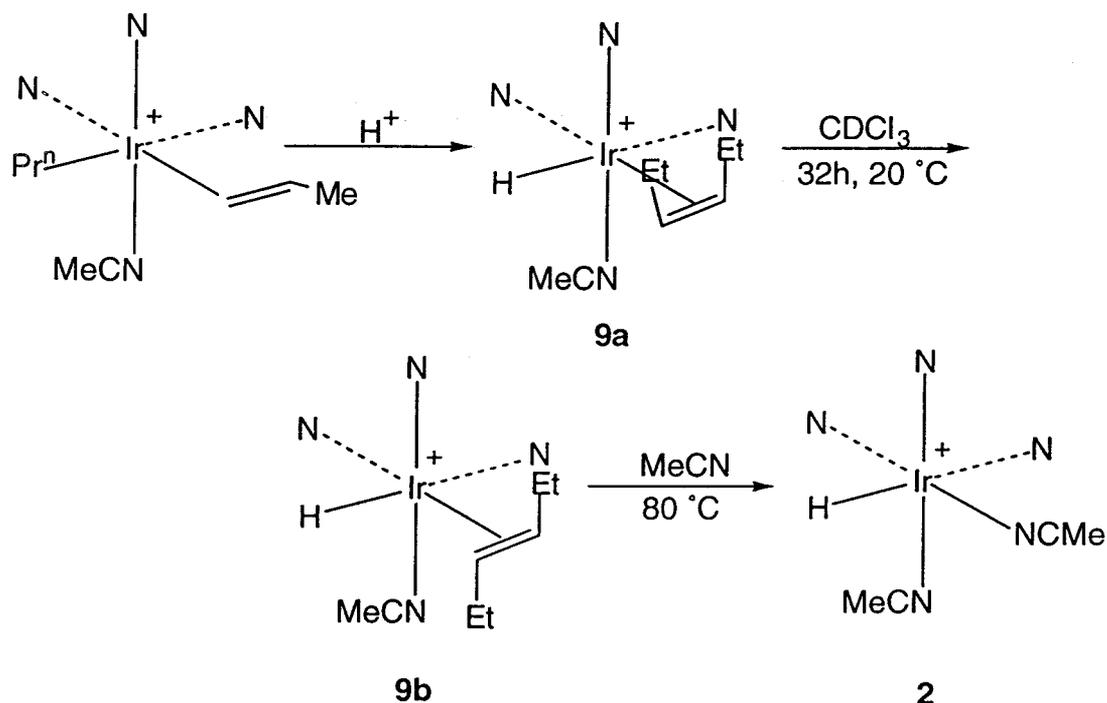
La velocidad con que se produce la isomerización del *cis*-2-buteno coordinado en el *trans*-2-buteno depende de la naturaleza de la base de Lewis L, y varía según la secuencia $\text{PMe}_3 > \text{MeCN} > \text{CNBu}^t$. De una manera cualitativa, esta ordenación parece estar de acuerdo con la que cabe en principio esperar atendiendo a la fuerza del enlace Ir-H ($\text{CNBu}^t > \text{NCMe} > \text{PMe}_3$) y, en consecuencia, a la capacidad de emigración del ligando hidruro (contraria a la anterior) sobre la olefina coordinada (esquema 11). Es probable que el grupo PMe_3 tenga además un efecto desestabilizador sobre la unión Ir-*cis*-buteno por motivos estéreos, y de hecho, la inestabilidad frente a la disociación de la olefina es evidente en el caso del isómero *trans*. Por el contrario, los ligandos con geometría aproximadamente lineal como el MeCN o el CNBu^t ejercen menos impedimento espacial y proporcionan a la olefina una situación más favorable.

I.3.1.5. Protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Pr}^n)(\text{trans CH}=\text{CH}(\text{Me}))(\text{NCMe})]$

La protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Pr}^n)(\text{trans-CH}=\text{CHMe})(\text{NCMe})]$ en CH_2Cl_2 , a la temperatura ambiente, produce la especie $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis-EtCH}=\text{CHEt})(\text{NCMe})]^+$, **9a**, que después de 32 h en disolución a dicha temperatura se transforma en $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans-EtCH}=\text{CHEt})(\text{NCMe})]^+$, **9b** junto con un 50% de descomposición como consecuencia de la salida de la olefina *cis*-3-hexeno de la esfera de coordinación del metal (esquema 17). El complejo **9b** se puede aislar, como sal del anión BAR_4^- , aunque con

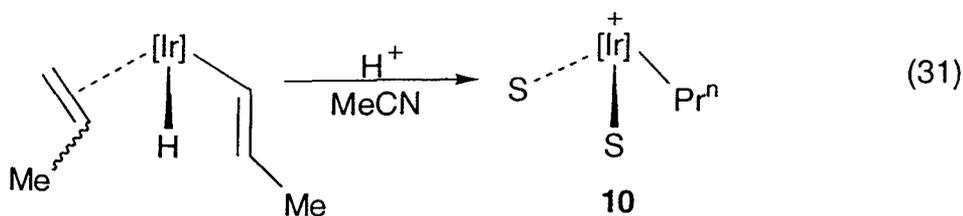
bajos rendimientos, mediante su cristalización desde mezclas CH_2Cl_2 -éter de petróleo 1:1, en forma de cristales de color blanco. Estos resultados están en excelente acuerdo con la mayor congestión estérea que supone la introducción de grupos más voluminosos (en este caso Et) en la olefina.

El calentamiento de las disoluciones del complejo **9b** en CH_3CN a $80\text{ }^\circ\text{C}$, permite obtener el **2** junto con la olefina libre *trans*-3-hexeno.

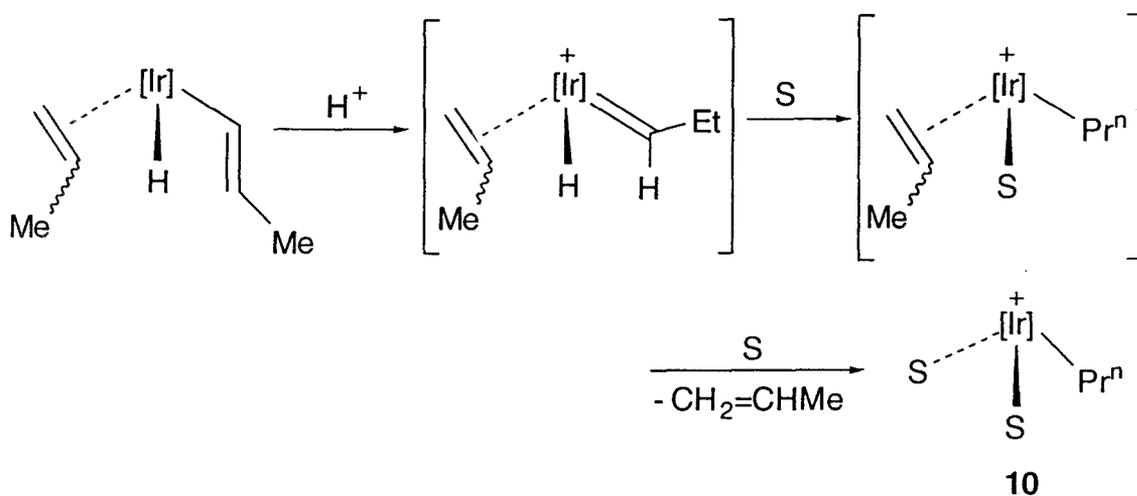


I.3.1.6. Protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CHMe})(\text{CH}_2=\text{CHMe)]$ ($\text{CH}_2=\text{CHMe}$).

La protonación del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CHMe})(\text{CH}_2=\text{CHMe)]$ en CH_2Cl_2 , a la temperatura ambiente, produce una mezcla compleja de especies cuya naturaleza no se ha podido determinar. Sin embargo, si se utiliza el MeCN como disolvente, se puede obtener un compuesto de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{NCMe})_2]^+$ (ec. 31) el cual se aísla mediante cristalización desde mezclas Et_2O -éter de petróleo 1:1, como sal del anión BAr_4^- en forma de un sólido cristalino de color blanco.



Los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para esta sustancia están de acuerdo con la formulación propuesta para la misma. En el esquema 18 se representa un posible camino de reacción, basado en los datos discutidos con anterioridad, que explicaría la formación de este compuesto.



Esquema 18

Si el mecanismo propuesto en este esquema es el correcto, es interesante destacar la extraordinaria labilidad que confiere el grupo propilo a la olefina coordinada. Recuérdese que especies similares con la olefina *trans*-MeCH=CHMe coordinada y un ligando hidruro son perfectamente estables. Puede deducirse asimismo que el hidruro emigra preferencialmente sobre el ligando carbeno, pues si lo hiciera sobre la olefina cabría esperar que el acetonitrilo atrapara la especie intermedia de tipo alquilideno resultante, que en este caso, coincidiría además con la responsable de la formación del complejo **9a** del esquema 17, y este último no se observa en la reacción. Por otra parte, y aunque no se haya caracterizado espectroscópicamente el alquilideno propuesto, esta especie es de gran interés ya que contiene un conjunto de ligandos sin precedente

en la bibliografía (hidruro, carbeno y olefina). Las especies con esta combinación de ligandos han sido postuladas por Green y colaboradores como intermedios en las reacciones de polimerización de olefinas. En la actualidad, se están llevando a cabo en nuestro laboratorio estudios encaminados a la caracterización espectroscópica y al estudio de la evolución de este tipo de especies en disolución.

I.3.1.7. Estudio comparativo de las velocidades de emigración de los ligandos *H* y *Et* sobre un grupo etilideno coordinado, $\text{Ir}=\text{CH}(\text{Me})$.

La posibilidad de acceder con relativa sencillez a los compuestos $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{R})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)]$ ($\text{R} = \text{H}$ y Et) ha permitido llevar a cabo un estudio comparativo de la velocidad de emigración de los ligandos hidruro y etilo sobre el fragmento alquilideno coordinado. El experimento inicial consistió en efectuar la protonación de una mezcla de los dos vinilos (relación 1.5:1), con $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4]$, en CD_2Cl_2 a -90°C y estudiar, mediante espectroscopía de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, la evolución de las especies resultantes al aumentar la temperatura.

Los espectros registrados, a -80°C , muestran la formación inmediata de las dos especies hidruro-etilideno **11** y etilo-etilideno **12** en forma de sus correspondientes rotámeros (respecto al ligando carbeno, esquema 19). Así, en el espectro de RMN de ^1H de la primera de ellas se aprecia la presencia de dos señales de hidruro muy próximas (δ -16.02, d, $^2J_{\text{HP}} = 24$; -16.04, dd, $^2J_{\text{HP}} = 24$, $^3J_{\text{HH}} = 3$ Hz; una señal para cada rotámero) y de una señal multiplete ancha centrada a δ 20.10 (H_α). Para el compuesto **12**, la señal característica del ligando carbeno aparece a δ 20.23 (multiplete ancho). El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirma la presencia de dos rotámeros en ambos casos, observándose señales singlete a δ -44.1 y -46.5 para el **11** y a -46.0 y -48.7 para el **12**. La proporción de los rotámeros (razón termodinámica) es de 1:1 en ambos casos.

Al aumentar la temperatura, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (fig. 5) permiten apreciar para ambos alquilidenos la interconversión de sus rotámeros, la cual ocurre más rápidamente en el caso del **11**.

A -60°C , las señales que aparecen a campo bajo en el espectro de RMN de ^1H se resuelven mejor (fig. 4) y al desacoplar los núcleos de ^{31}P resultan dos quartetes a δ 20.29 y 20.16 ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, en ambos casos).

También cabe señalar que se observa una única señal de hidruro (δ -16.03, d , ${}^2J_{HP} = 24$ Hz) correspondiente al alquilideno **11**. Los datos disponibles indican que, a dicha temperatura, los desplazamientos químicos de los rotámeros del complejo **12** coinciden mientras que los del **11** se promedian como consecuencia de su rápida interconversión. En el espectro de RMN de 1H también se puede medir para el H_{α} de uno de los isómeros de **12** una

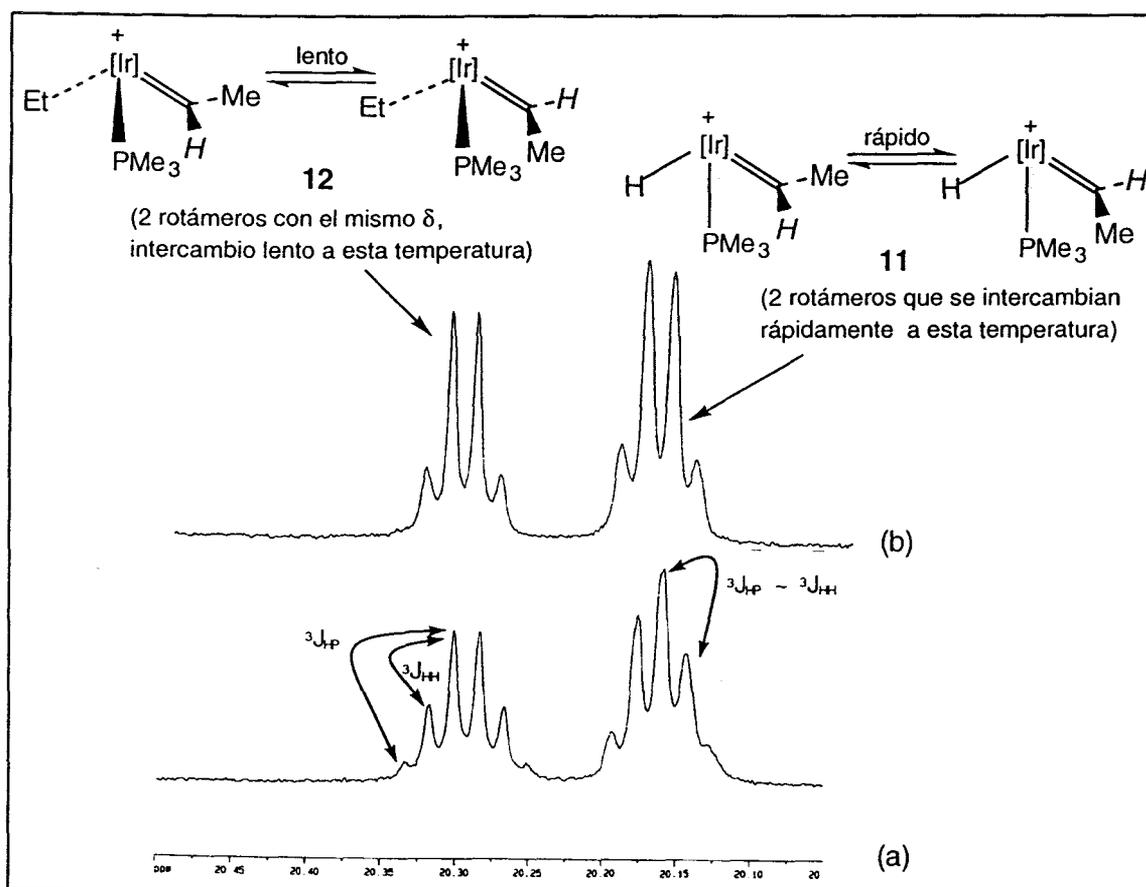


Figura 4. (a) Espectro de RMN de 1H de la mezcla de **11** y **12** en CD_2Cl_2 a -60 °C en la región de campo bajo. (b) Espectro de RMN de 1H desacoplando ${}^{31}P$.

constante ${}^3J_{HP} = 13$ Hz mientras que para el otro no se observa dicho acoplamiento. En el caso de **11**, al igual que sucede con los desplazamientos químicos, se observa un valor promedio para dicha constante de acoplamiento (7 Hz). Asimismo, aunque a más alta temperatura, la resolución es tal que se puede observar un valor promedio de ${}^3J_{HH_{hidr.}} \sim 1.5$ Hz (a -80 °C se observa en la región de hidruros una ${}^3J_{HH_{hidr.}}$ de 3 Hz para uno de los rotámeros). Del conjunto de estos datos espectroscópicos podemos suponer razonablemente que el grupo etilideno

de ambos complejos, **11** y **12**, tiene la misma orientación espacial respecto a los restantes ligandos. La asignación de las estructuras específicas **C** y **D** a los rotámeros está basada en los datos de $^3J_{HP}$ encontrados por Brookhart y colaboradores en alquilidenos catiónicos de Fe^{25a} y W^{25b} .

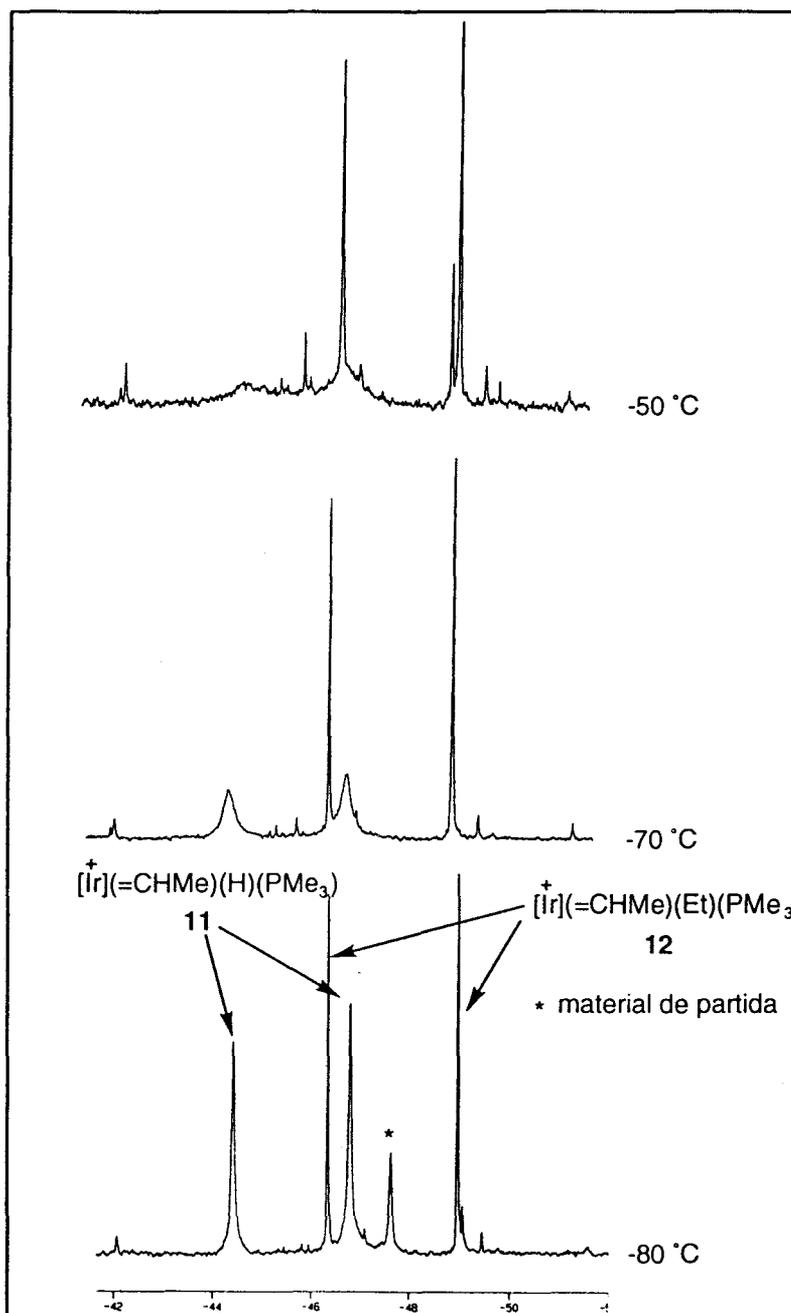
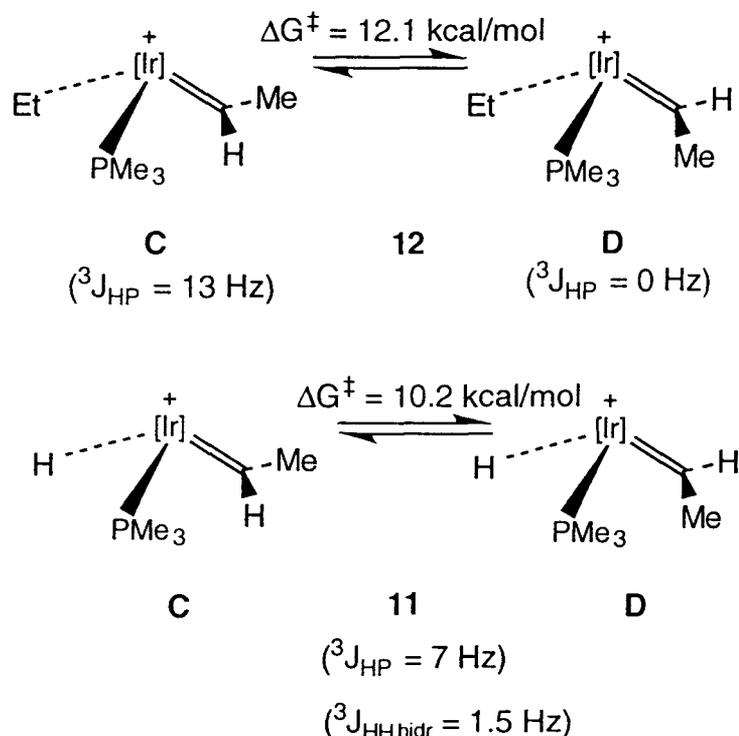


Figura 5. Espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de la mezcla de **11** y **12** a diferentes temperaturas.

Mediante el *Análisis de la forma de la señal de resonancia* de los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ se han deducido los valores de las constantes de velocidad y de las energías libres de activación asociadas con

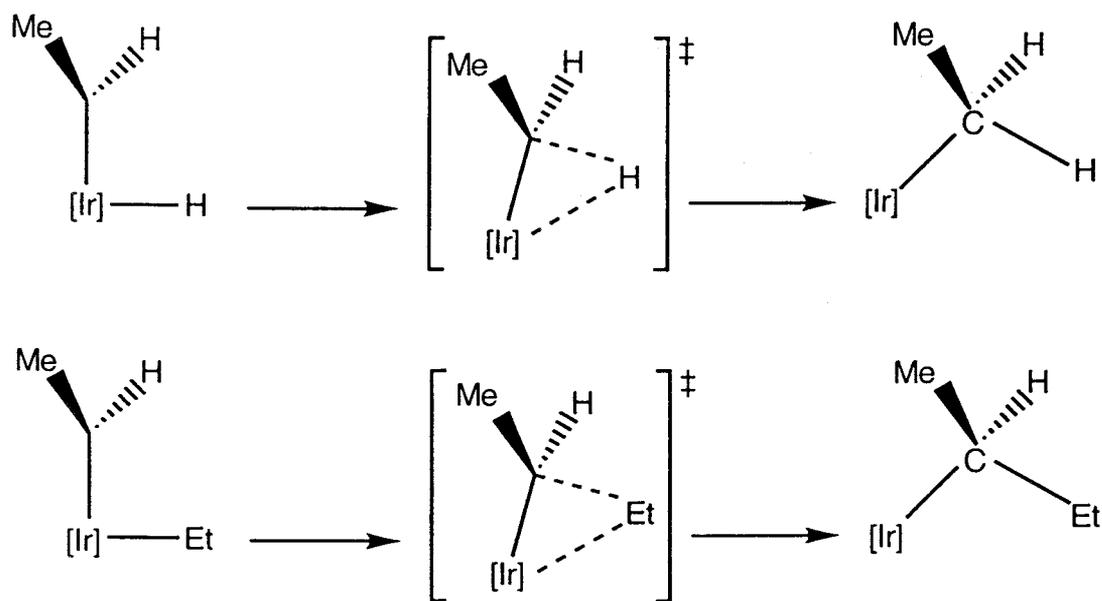
los procesos de interconversión de los rotámeros **C** y **D** de ambos alquilidenos, que resultan ser para el **11**, a $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$, $k_{\text{obs}} = 185\text{ s}^{-1}$ y $\Delta G^{\ddagger} = 10.2\text{ kcal/mol}$, y para el **12**, a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $k_{\text{obs}} = 38\text{ s}^{-1}$ y $\Delta G^{\ddagger} = 12.1\text{ kcal/mol}$. Parece razonable suponer que la interconversión de los rotámeros **C** y **D** se produce mediante la rotación alrededor del eje del enlace Ir=C. Aunque no resulta fácil racionalizar con el suficiente detalle la diferencia que existe entre las dos barreras de activación, resulta asimismo plausible que la mayor barrera de energía encontrada para la rotación del ligando carbeno en el compuesto **12** se deba al mayor volumen espacial del grupo Et en comparación con el H y a su mayor capacidad donadora σ .



Esquema 19

En la discusión precedente, se ha puesto especial énfasis en la caracterización estructural mediante RMN de los hidruro-etilideno y etil-etilideno complejos **11** y **12**, respectivamente. Como ya se ha señalado, los complejos de esta clase suelen ser muy proclives a experimentar la reacción de inserción emigratoria del ligando alquilideno en el enlace M-H o M-C, respectivamente, y en consecuencia sólo se han detectado en muy contadas ocasiones.^{38,41b} Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, los compuestos de esta clase que se discuten en la presente Memoria

constituyen el primer ejemplo que se describe en la bibliografía de sistemas análogos $[M]-H$ y $[M]-R$, que contienen además un ligando alquilideno de naturaleza electrófila. Aparte de su importancia intrínseca, el interés fundamental de estas sustancias radica en la posibilidad de analizar, de manera comparativa, el proceso de inserción, especialmente la velocidad con que transcurre en ambos casos. En principio, cabría esperar que la emigración del ligando hidruro ocurriera mucho más rápidamente que la del alquilo, debido por una parte a la naturaleza, por lo general más exotérmica de la primera reacción, en comparación con la segunda, y por otra, a las propiedades de simetría de los orbitales de valencia de los grupos que se desplazan: la simetría esférica del orbital $1s$ del átomo de H le permite formar un enlace puente incipiente (se acepta comúnmente^{38,41b} que en estos procesos de inserción emigratoria el estado de transición es tricéntrico, $M \cdots R \cdots CR_2'$) sin necesidad de reorganización, mientras que el grupo alquilo debe reorientar su orbital híbrido sp^3 , para conseguir el mismo fin (esquema 20).

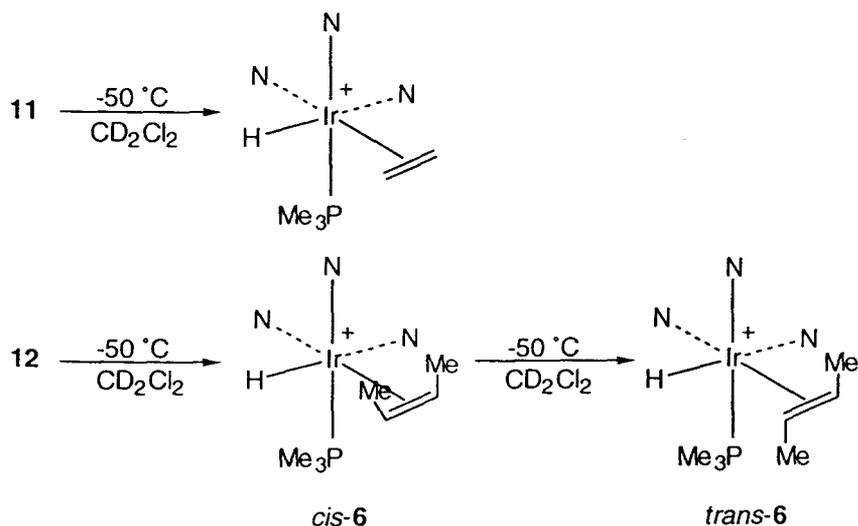


Esquema 20

En buen acuerdo con estas consideraciones, los estudios realizados por Bercaw y colaboradores³⁸ han puesto de manifiesto que en los compuestos de composición $Cp_2^*TaR(=CH_2)$ ($R = H, Me$), la relación de las constantes de velocidad, $k_H/k_{Et} = 10^{10}$, de lo que se deduce un valor para $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 14$ kcal/mol (50 °C). También resulta de interés en este sentido la relación $k_H/k_{Et} = 10^7-10^8$ (25 °C, $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 10.3$ kcal/mol)

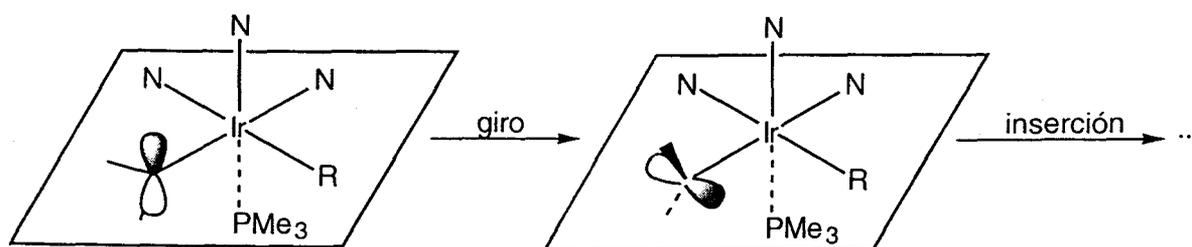
encontrada por Brookhart y colaboradores^{37b} para la inserción emigratoria análoga de los grupos H y Et sobre una molécula de etileno coordinada en los complejos $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{R})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}(\text{OMe}_3))^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Et}$). Finalmente, cabe señalar que los cálculos teóricos efectuados con los sistemas modelo $\text{CIRuR}(\text{CH}_2)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)⁶⁸ predicen, igualmente, una energía de activación mucho mayor para $\text{R} = \text{Me}$ que para $\text{R} = \text{H}$ ($\Delta\Delta G^\ddagger \approx 10\text{-}15$ kcal/mol, $k_{\text{H}}/k_{\text{Et}} = 10^8\text{-}10^{10}$) aunque estos cálculos se han realizado suponiendo que los enlaces Ru-H y Ru-Me son de fuerza comparable, suposición que no está muy de acuerdo con los datos experimentales existentes, que se comentarán en breve.

Sorprendentemente, los hidruro y etilo etilideno-complejos catiónicos, **11** y **12**, respectivamente, evolucionan, para dar los productos finales de reacción (esquema 21), con *velocidades comparables*. De las experiencias cinéticas realizadas con mezclas de ambos alquilidenos a -50°C , se desprende un valor para la relación $k_{\text{H}}/k_{\text{Et}}$ de aproximadamente 0.8 (es decir, *la emigración del hidruro resulta incluso algo más lenta que la del grupo Et*), con $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 0$. En ambos casos, se ha seguido la desaparición de las especies **11** y **12** mediante espectroscopía de RMN de ^1H , resultando cinéticas de primer orden. Aunque el interés de este resultado parece suficiente como para merecer un análisis teórico detallado, así como estudios experimentales adicionales que proporcionen una explicación satisfactoria del mismo, estimamos mientras tanto procedente efectuar algunos comentarios al respecto.



Esquema 21

1. De la estructura molecular del compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{H}(\text{PMe}_2\text{Ph})$, caracterizado por nuestro grupo mediante difracción de RX, aunque con independencia a este trabajo,⁵² se puede deducir que el ligando etilideno que resulta de la protonación del vinilo no tiene la orientación adecuada para experimentar, directamente, la inserción emigratoria y debe, por tanto, girar a fin de que el orbital $p\pi$ del átomo de C carbénico se alinee con el enlace Ir-R (R = H, Et; esquema 22). Si este proceso está asociado con la inserción, como en ambos casos supone aproximadamente los 2/3 de la barrera total del proceso de inserción, el efecto de las diferencias en las barreras ΔG^\ddagger correspondientes a la etapa específica de la emigración de los ligandos H y Et, quedaría bastante atenuado.



Esquema 22

2. La inserción emigratoria de los grupos H y Me unidos a átomos de Ru superficiales, sobre fragmentos de tipo CH_2 , asimismo superficiales (superficie de Ru metálico) presenta una barrera de energía más baja cuando R = Me que cuando R = H, circunstancia que sugiere que los enlaces Ru-Me con los átomos de la superficie son más débiles que los Ru-H, en una magnitud aproximada de 10-15 kcal/mol.^{6a,6b,68} Aunque no existen, como ya se ha mencionado, demasiados datos disponibles sobre la fuerza de los enlaces Ir-H e Ir-Me, atendiendo a los obtenidos para el sistema $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{R})_2(\text{PMe}_3)$ ^{64a,b} se puede estimar una diferencia de alrededor de 18-20 kcal/mol para los enlaces Ir-H e Ir- C_2H_5 . La influencia de esta diferencia en la energía de activación de la reacción global de inserción emigratoria se compensaría en parte por las que existen entre los enlaces C-H y C-C que se forman como consecuencia de la emigración (aproximadamente 10-15 kcal/mol), pero en cualquier caso favorecen la transposición del grupo etilo frente a la del hidruro.

3. En tercer lugar, aunque en este caso con más necesidad que en los puntos anteriores de los resultados de los cálculos teóricos, no pueden olvidarse las particulares características electrónicas y espaciales (en cuanto al volumen que ocupa), del ligando Tp^* , que creemos ejercen una influencia decisiva en los hechos discutidos. Su elevado ángulo cónico (224° ,⁷⁰) junto con su tendencia a forzar la adopción de geometría octaédrica por el centro metálico⁷¹ (estereoquímica que resulta especialmente favorable para el Ir(III), que es un sistema d^6) deben ser, en buena medida, responsables del comportamiento aparentemente singular de nuestros complejos respecto a la reacción de inserción emigratoria de los grupos H y C_2H_5 sobre el fragmento $Ir=CH(Me)$. De hecho, la protonación a bajas temperaturas de los complejos análogos de composición $[Cp^*Ir(CH=CH_2)R(PMe_3)]$ ($R = H, Me$; $Cp^* = C_5Me_5$), efectuada en nuestro laboratorio por la Dra. Murielle Sellin de manera paralela al trabajo que se discute en este capítulo, proporciona como únicas especies observables, los correspondientes complejos de tipo hidruro-olefina $[Cp^*IrH(olefina)PMe_3]^+$ (olefina = C_2H_4 o C_3H_6).

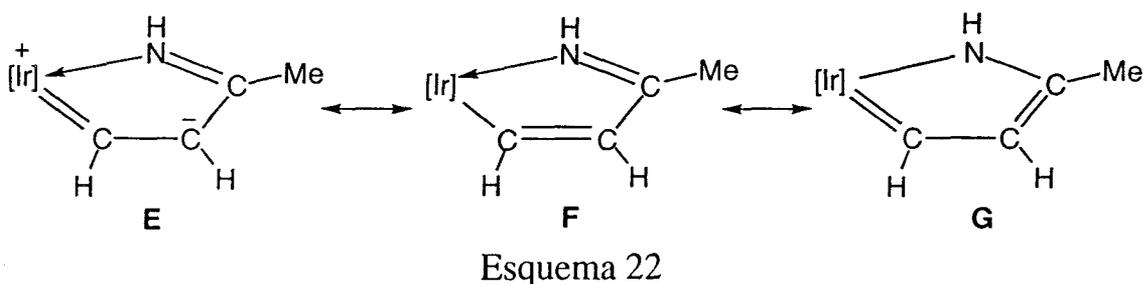
4. Aunque no se observa transferencia de magnetización a $-50^\circ C$ entre el $H_{hidr.}$ y el H_α , la Dra. Murielle Sellin ha demostrado en fechas muy recientes que el proceso de inserción emigratoria del ligando hidruro es reversible, al encontrar un efecto isotópico cinético $k_H/k_D = 2.1$ para la reacción de transformación del compuesto **11-d₃** ($[Ir]=CHCD_3$) en el correspondiente complejo de hidruro-etileno. Este hecho tiene una importancia decisiva en las observaciones experimentales que se están analizando y supone un paso importante, aunque no el último, en su interpretación definitiva.

A modo de resumen, puede señalarse que los resultados que se han presentado en este primer apartado ponen de manifiesto que la protonación de las especies vinílicas de Ir(III) con el ligando Tp^* tiene lugar sobre el átomo de carbono β de la función M-vinilo, lo cual, además de proporcionar evidencias adicionales acerca del mecanismo de formación de los complejos de iridapirrol, proporciona una ruta adecuada para la síntesis de los primeros alquil e hidruro-alquilidenos catiónicos de Ir(III), cuya caracterización estructural se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de RMN a bajas temperaturas. Mediante esta técnica se ha estudiado, asimismo, la evolución de dichos alquilidenos a través de la reacción de

inserción emigratoria, proceso que resulta característico de los alquilidenos electrófilos. Un hecho de especial relevancia que merece destacarse una vez más, es la observación de que los grupos H y Et emigran con velocidades muy similares. Como se ha indicado con anterioridad, sobre la base de los datos existentes, aunque escasos, en la bibliografía se esperaba una capacidad emigratoria muy superior para el H que para el Et.

I.3.2. Estudios de la protonación de los iridapirroles de composición $[\text{Tp}^*(\text{R})\overline{\text{Ir}(\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{R}'')-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})}]$.

Si se recuerda que una de las formas canónicas que se postulan para los complejos de iridapirrol es de naturaleza vinílica⁶³ (**F**, esquema 22) y que la contribución de la forma dipolar **E** conferiría carácter nucleófilo al átomo de carbono en β , la decisión de llevar a cabo el estudio de la protonación de estas especies queda plenamente justificada.

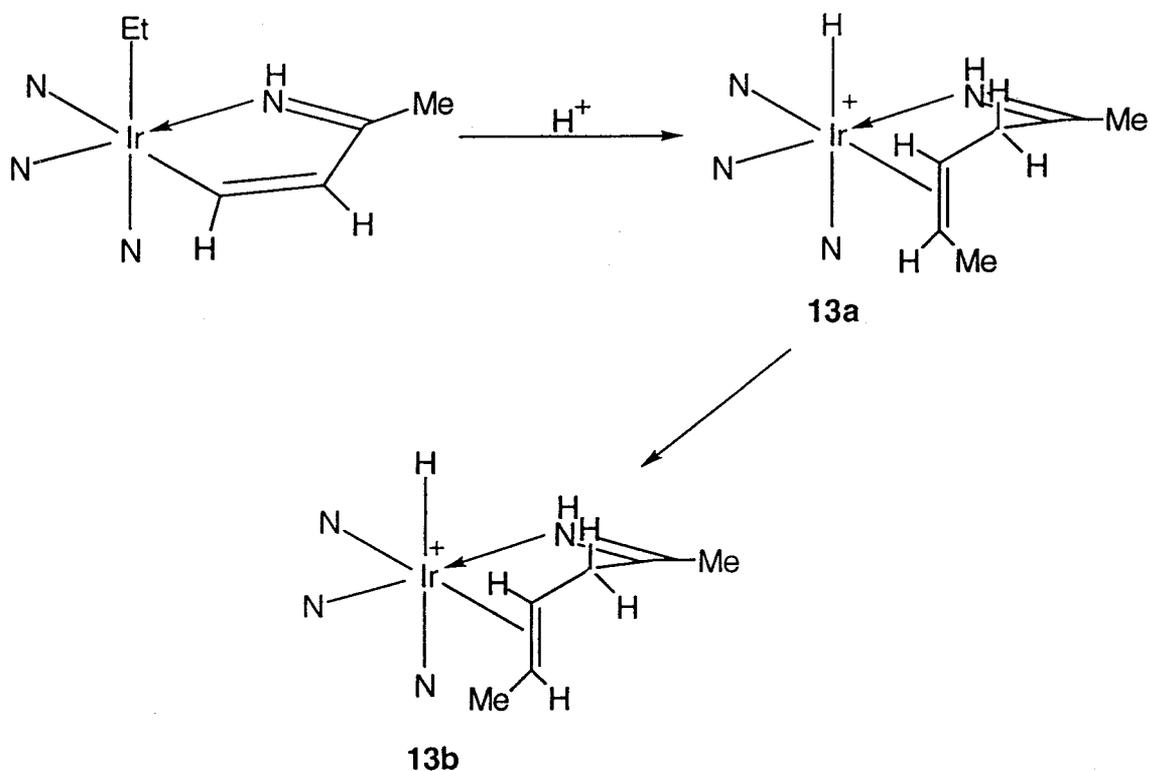


I.3.2.1. Protonación del iridapirrol $[\text{Tp}^*(\text{Et})\overline{\text{Ir}(\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})}]$.

Caracterización estructural y estudio del complejo

$[\text{Tp}^*(\text{H})\overline{\text{Ir}(\text{MeCH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NH})}][\text{BAR}_4]$, 13.

La protonación del complejo $[\text{Tp}^*(\text{Et})\overline{\text{Ir}(\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})}]$ se ha realizado en diclorometano a la temperatura ambiente con el ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}_4]$ y también con el triflic. La transformación que se muestra en el esquema 23 ocurre de manera casi cuantitativa y al estudiarla mediante RMN, en CDCl_3 , se observa la formación inicial del complejo catiónico hidruro-*cis*-olefina **13a**, el cual evoluciona en disolución hasta convertirse en el correspondiente *trans*-**13b** ($t_{1/2} \sim 10-15$ min a la temperatura ambiente). Esta última especie, termodinámicamente más estable, se puede aislar en forma de cristales incoloros, con BAR_4^- como contraión, mediante cristalización desde mezclas éter dietílico-éter de petróleo 1:1.



Esquema 23

El espectro de RMN de ^1H del compuesto 13a presenta la señal correspondiente al ligando hidruro a δ -18.59, mientras que los dos protones olefínicos (fig. 5) resuenan a δ 4.16 (dc, H1) y 6.15 (t, H2). La constante de acoplamiento observada entre ambos ($^3J_{\text{H1H2}} = 8.5$ Hz) pone de manifiesto su disposición *cis*. Los protones H3 y H4 son diastereotópicos: H3 resuena a δ 3.47 (dd, $^2J_{\text{H3H4}} = 20.7$, $^2J_{\text{H2H3}} = 8$ Hz) y H4 a 2.94 (d, $^2J_{\text{H3H4}} = 20.7$ Hz), no presentando este último acoplamiento con el H2. También se ha llevado a cabo un experimento de NOESY que ayuda a confirmar la estructura propuesta (figura 5).

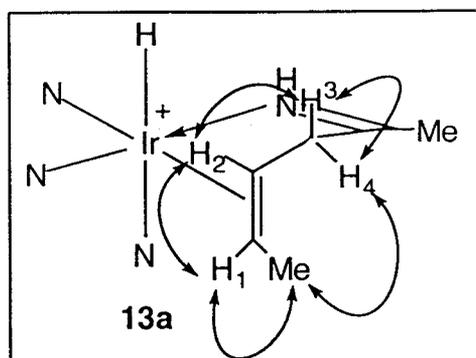


Figura 5. Estructura propuesta para 13a. Resultados del experimento de NOESY.

La estructura que se sugiere (figura 6) para el isómero **13b** está también basada en los datos espectroscópicos registrados. Así, en el espectro de RMN de ^1H aparece una señal a campo alto (δ -17.36) correspondiente al ligando hidruro, y otras dos en la región olefínica, a δ 4.15 (dc, H1) y 5.37 (dd, H2). El acoplamiento observado entre ambos ($^3J_{\text{H1H2}} = 11.8$ Hz) indica claramente que adoptan una disposición mutuamente *trans*. Los protones H3 y H4 constituyen la parte AB de un sistema de spin ABX: El H3 resuena a δ 3.24 y se acopla con el H2 ($^3J_{\text{H2H3}} = 5.6$ Hz), mientras que el H4 aparece a 3.30 y no presenta acoplamiento con el H2. La constante de acoplamiento $^2J_{\text{H3H4}}$ vale 20.1 Hz.

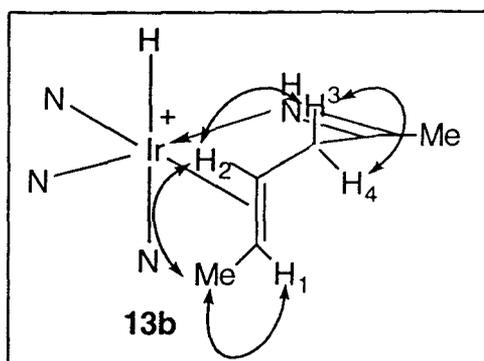


Figura 6. Estructura propuesta para **13b**.
Resultados del experimento de NOESY.

La estructura encontrada para el complejo **13b** en disolución coincide con la determinada en el estado sólido mediante un estudio de difracción de RX, realizado de manera independiente a esta Tesis Doctoral (figura 7). Como puede apreciarse, su geometría se aproxima a la de un octaedro distorsionado, en el que los átomos de nitrógeno del ligando Tp^* ocupan, como por otra parte resulta obligado, los tres vértices de una de las caras triangulares del poliedro. La distancia de enlace Ir-N(12) con el ligando Tp^* , 2.24 (2) Å, es apreciablemente mayor que las otras dos (Ir-N(22), 2.02 (2) Å, e Ir-N(32), 2.05 (2) Å), muy posiblemente debido a la elevada influencia *trans* del ligando hidruro. Aunque con un cierto grado de desviación, la olefina está alineada con los enlaces Ir-H(1) e Ir-N(12), de tal manera que prácticamente eclipsa al vector que define a la agrupación H(1)-Ir-N(12).

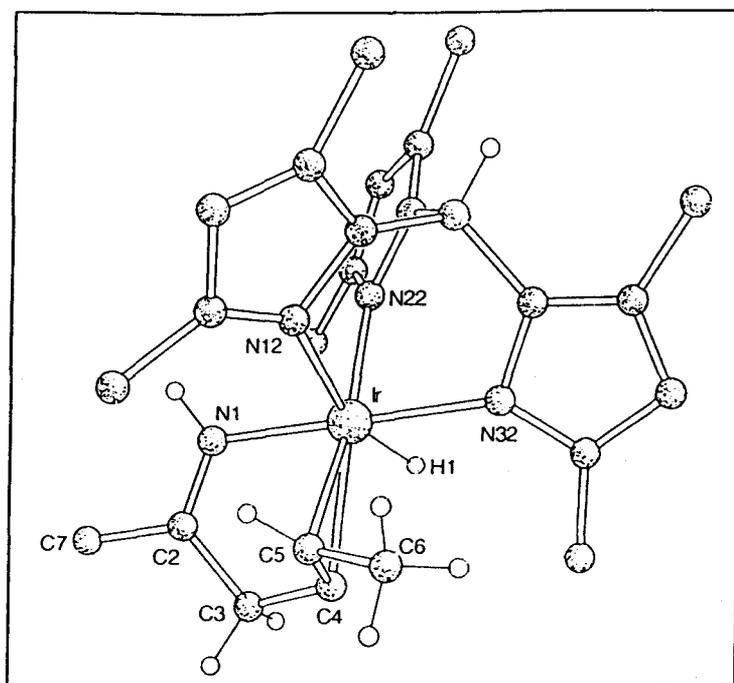


Figura 7. Estructura de RX del complejo **13b**.

Mecanismo propuesto para la formación del compuesto 13. Experimentos de deuteración.

Con objeto de obtener información sobre el mecanismo de esta transformación y averiguar si la entrada del protón ocurre de manera estereoselectiva, esto es, por una sola de las dos caras geoméricamente distintas del plano constituido por el anillo de iridapirrol, se han llevado a cabo diversos estudios empleando el ácido deuterado correspondiente.

El ácido $[D(OEt_2)_2][BAR_4]$ se ha utilizado *in situ*, mediante la adición de MeOD sobre una disolución en CD_2Cl_2 del ácido sin deuterar⁵² y los porcentajes de deuteración obtenidos son prácticamente del 100% como se deduce de la integración de las señales en el espectro de RMN de 1H . En el del isómero **13a-d₁** se observa la desaparición de la señal debida al protón H3 mientras que el H4 resuena a δ 2.90 como un singlete ancho. Para el isómero **13b-d₁** desaparece también la señal correspondiente al H3, y el H4 origina un singlete ancho a δ 3.26. Esta sustitución de uno de los protones metilénicos por un deuterio produce ligeros desplazamientos a campo alto (~ 0.04 ppm) en la señal del protón vecinal.⁷² Las anchuras de las señales singlete observadas para el H4 tanto en el complejo **13a-d₁** como en el **13b-d₁** están de acuerdo con una $^1J_{HD} \approx 3$ Hz no resuelta.⁷³

Los experimentos de NOESY también apoyan las estructuras que se proponen para **13a-d₁** y **13b-d₁** (figuras 8 y 9).

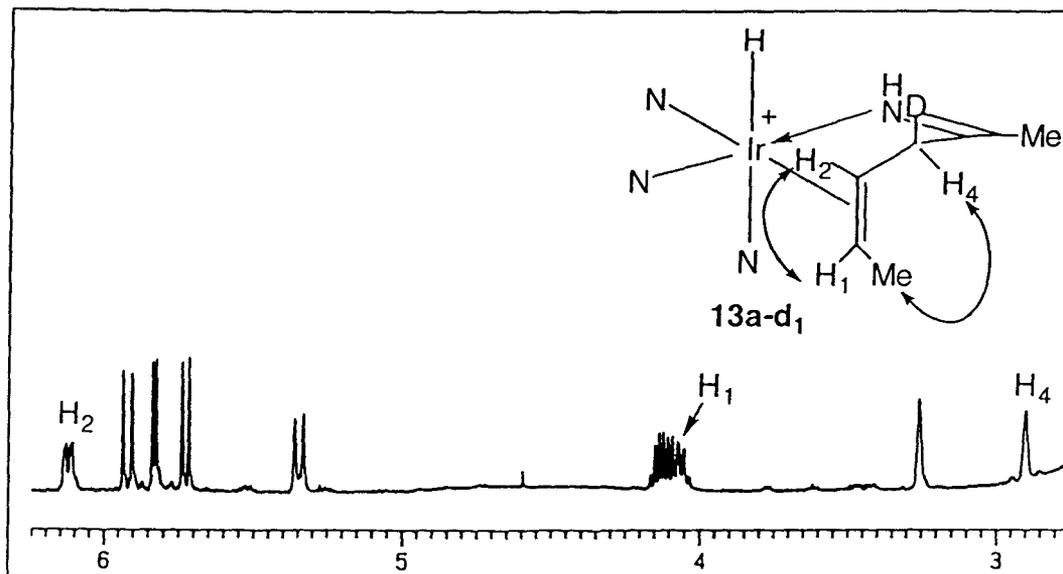


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H de una mezcla de **13a-d₁** y **13b-d₁** (región comprendida entre 2.7 y 6.3 ppm) y NOEs característicos para **13a-d₁**.

Sobre la base de estas observaciones, se puede sugerir el mecanismo que se muestra en el esquema 24, que consiste en el ataque del protón sobre el átomo de carbono β del anillo de iridapirrol para dar una especie etilalquilideno, no observable incluso si la protonación se lleva a cabo a $-100\text{ }^\circ\text{C}$ en CD_2Cl_2 . Dicha especie evoluciona mediante la emigración del grupo etilo sobre el átomo de carbono C_α y en una etapa posterior de β -eliminación de hidrógeno origina el complejo olefínico en forma de un estereoisómero no observado **J**, el cual se isomeriza para dar el complejo **13a**. Bleeke y colaboradores⁷⁴ han descrito recientemente un ataque similar de un protón sobre el átomo de carbono en β de un iridatiaclopenteno para dar un complejo de iridatiofeno.

La imposibilidad de detectar el alquilideno intermedio que se propone en el esquema 24 se puede explicar considerando que posee la orientación adecuada para que el grupo etilo emigre (es decir, con su orbital $p\pi$ alineado con el enlace Ir-Et). En este caso resulta obvio que la rotación alrededor del enlace Ir=C (que por otra parte estaría impedida por

la rigidez del anillo) no contribuye en modo alguno a la barrera de energía del proceso de inserción migratoria.

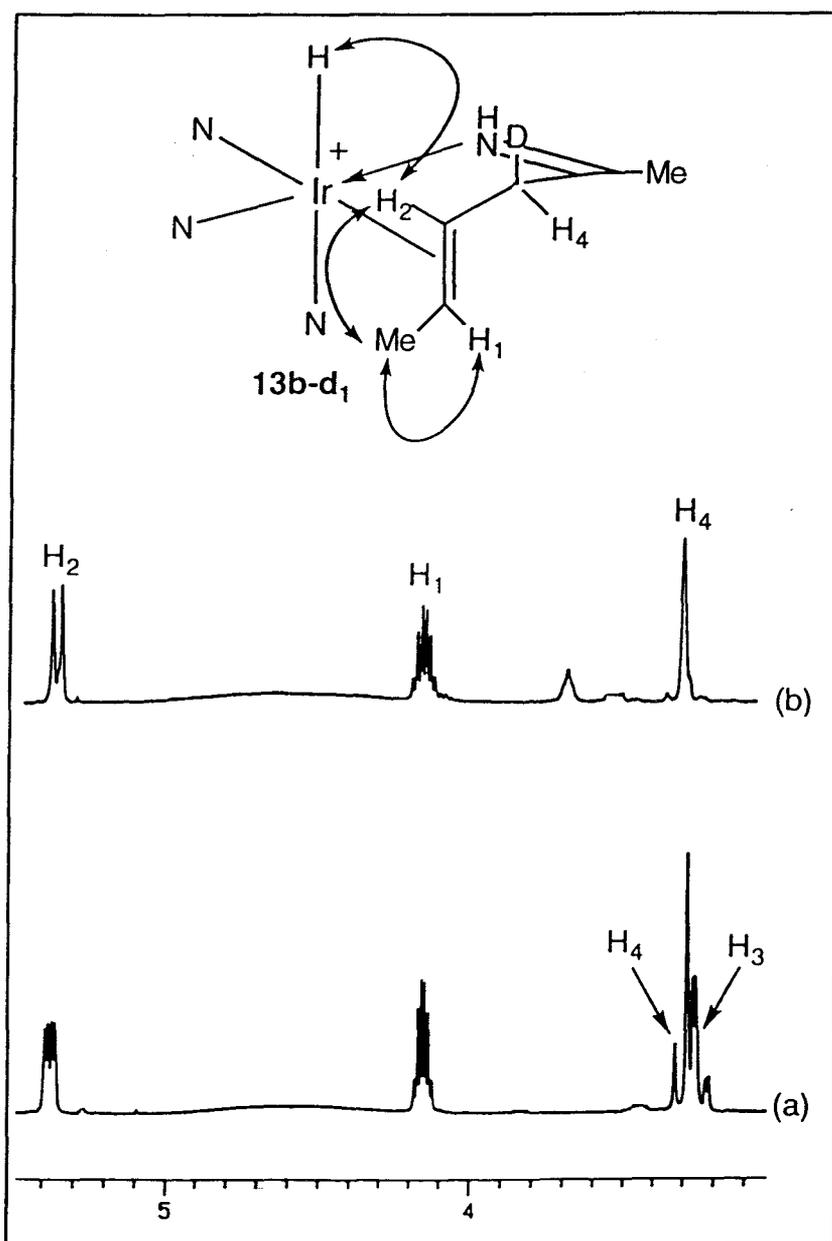


Figura 9. (a) Espectro de RMN de ^1H de **13b** en CDCl_3 . Región comprendida entre 3.0 y 5.5 ppm. (b) Mismo espectro para **13b-d₁** y NOEs más importantes.

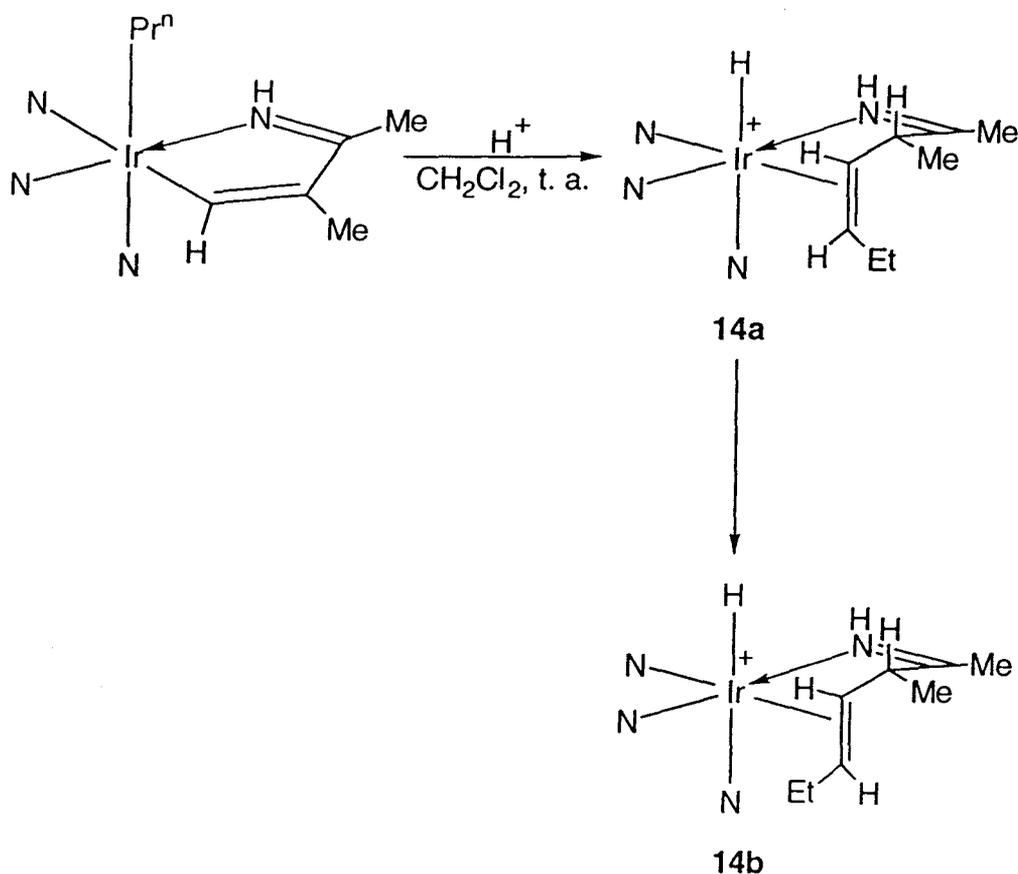
Los experimentos de deuteración indican que la protonación es estereoselectiva y que la entrada del protón se produce, exclusivamente, por la cara "superior" ("superior" en la representación hecha; de un modo más estricto, por la cara adyacente al grupo Et. En lo sucesivo, se utilizará el término "superior" con este mismo significado e "inferior" con el

contrario) del anillo de iridapirrol (esquema 24), probablemente como consecuencia de la protección estérea que ejerce uno de los anillos de pirazol sobre la cara "inferior". En el esquema 24 se puede apreciar también cómo la isomerización *cis*→*trans* tiene lugar a través de las especies **J** y **K**, no detectadas, que se postulan como presentes en cantidades pequeñas en equilibrio con **13a** y **13b** respectivamente. Las transformaciones de **J** en **13a** y de **K** en **13b** implican el cambio de cara de la olefina y esta isomerización se podría explicar fácilmente mediante un mecanismo disociativo o a través de complejos σ C-H. Adviértase, que el grupo CHD no interviene en la reacción de β -eliminación puesto que daría lugar a una olefina con una gran tensión. Por último, también conviene hacer constar que cuando la protonación se efectúa en MeCN, a la temperatura ambiente, los resultados encontrados son análogos, lo cual indica que ninguno de los intermedios coordinativamente insaturados son atrapados por el disolvente. Esta falta de reactividad frente al MeCN, observada en otros sistemas ya descritos, se debe, probablemente, a motivos estéreos aunque también es posible que la reacción de β -eliminación de estas especies alquílicas sustituidas sea más rápida que las correspondientes a otros intermedios etilo, que resultan atrapados con facilidad y eficacia por este disolvente.

I.3.2.2. Protonación del iridapirrol $[\text{Tp}^*(\text{Pr}^n)\text{Ir}(\text{CH}-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$.
Caracterización estructural del complejo
 $[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(\text{EtCH}=\text{CHCH}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$, 14.

La protonación del iridapirrol $[\text{Tp}^*(\text{Pr}^n)\text{Ir}(\text{CH}-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$, en diclorometano a la temperatura ambiente, da lugar al compuesto **14a**, que evoluciona lentamente hasta convertirse en su isómero **14b** ($t_{1/2} \sim 8$ h a la temperatura ambiente, esquema 25). El calentamiento de dicha mezcla a 80 °C durante una noche permite la transformación completa del isómero *cis* en el *trans*, pudiendo aislarse este último mediante cristalización desde mezclas éter dietílico-éter de petróleo (1:1) como un sólido blanco microcristalino.





Esquema 25

Como era de esperar, los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos isómeros son muy parecidos a los correspondientes al compuesto **13** y están de acuerdo con las estructuras propuestas. En este caso, la isomerización *cis*→*trans* del ligando olefina tiene lugar mucho más lentamente, circunstancia que puede deberse a la mayor congestión estérica que supone la presencia de grupos más voluminosos en la olefina, que desestabilizarían el intermedio de tipo I (esquema 24) responsable de la isomerización.

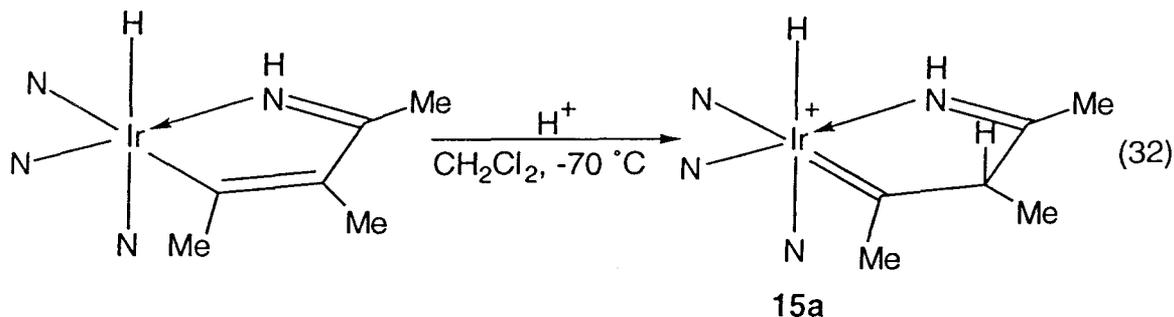
I.3.2.3. Protonación del iridapirrol [$\text{Tp}^*(\text{H})\overline{\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})}$].

Caracterización estructural y estudio del hidruro-alquilideno

[$\text{Tp}^*(\text{H})\overline{\text{Ir}(=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})}$], **15**.

La protonación del iridapirrol [$\text{Tp}^*(\text{H})\overline{\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})}$] en diclorometano, a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, produce un complejo catiónico hidruro-

alquilideno **15a** (ec. 32) que puede aislarse como sal del anión BAr_4^- , mediante cristalización desde mezclas éter de petróleo-diclorometano (3:1) en forma de cristales de color naranja.



En el espectro de RMN de ^1H de este compuesto (fig. 10) cabe destacar la presencia de una señal a campo alto (δ -15.68) que indica la presencia de un ligando hidruro. La señal multiplete a δ 0.21 y la doblete a δ 1.72 corresponden respectivamente al protón y al grupo metilo que se encuentran unidos al átomo de carbono en β . Por otro lado, el grupo NH da lugar a un singlete ancho a 9.89 ppm y la irradiación de dicho protón pone de manifiesto que existe un pequeño acoplamiento ($^4J_{\text{HH}} = 2 \text{ Hz}$) con el protón que resuena a 0.21 ppm.

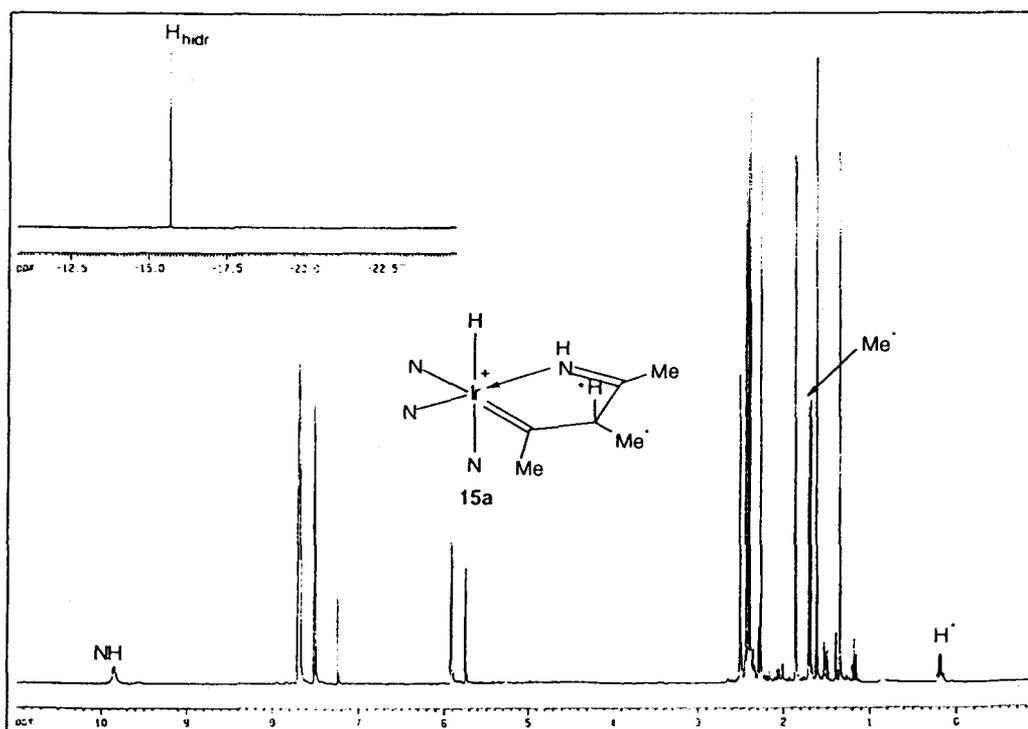


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H del alquilideno **15a** en CDCl_3 .

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (fig. 11) resulta de especial interés ya que pone claramente de manifiesto la presencia de un ligando carbeno (señal a campo muy bajo, δ 324.5). El átomo de carbono de la función imina resuena a 192.3 ppm.

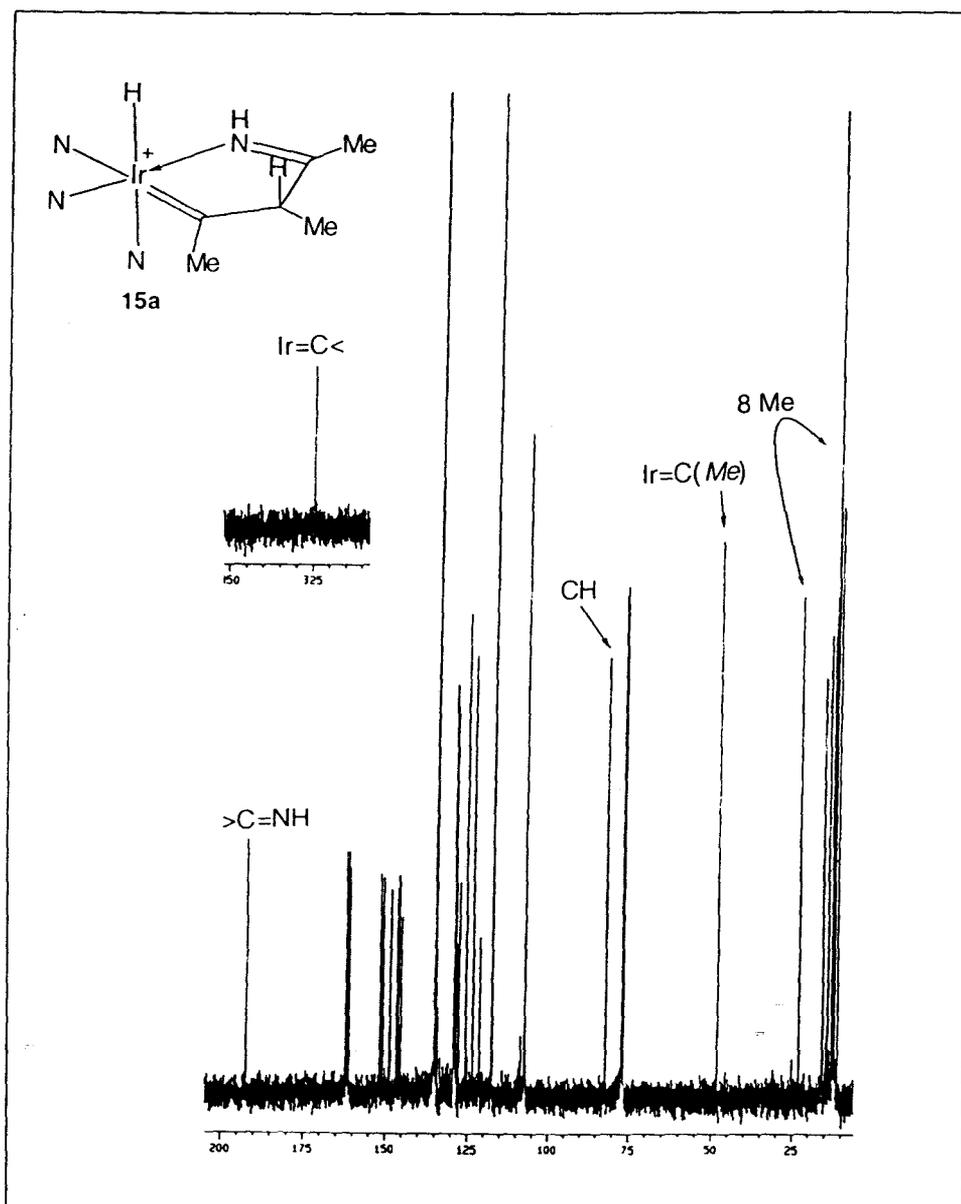


Figura 11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del alquilideno 15a en CDCl_3 .

Dependiendo de la configuración del átomo de carbono β pueden existir dos diastereoisómeros para el complejo 15a. Para su completa caracterización estructural fue necesario un estudio de difracción de RX, efectuado, como otros que también se incluyen en esta Tesis Doctoral, de

manera independiente a la misma. Sus resultados se muestran en la figura 12. Al igual que sucedía con la estructura anteriormente comentada, la geometría del complejo es pseudo-octaédrica y los átomos de nitrógeno del ligando Tp* ocupan las posiciones de coordinación que definen una de las caras triangulares del poliedro. El átomo de carbono C(1) tiene una hibridación sp^2 y la distancia de enlace Ir-C(1), 1.80 (3) Å, es algo más corta que las distancias encontradas para los enlaces Ir=C en los complejos $\{Ir(=CH_2)[N(SiMe_2CH_2PPh_2)_2]\}^{24c}$ e $[IrCl_3(=CCl_2)(PPh_3)_2]$ ⁷⁵ (1.869 (9) y 1.872 (7) Å respectivamente). En la perspectiva que se muestra en la figura 12 también se puede apreciar que los átomos H(1) y H(3) adoptan una distribución espacial *syn*. De mayor importancia resulta la disposición, anteriormente comentada, casi perpendicular del plano que contiene al ligando alquilideno con respecto al eje H-Ir-N. De hecho el ángulo de torsión del enlace Ir-N(11) con respecto al C_α -Me (C(1)-C(2)) vale $\sim 18^\circ$.

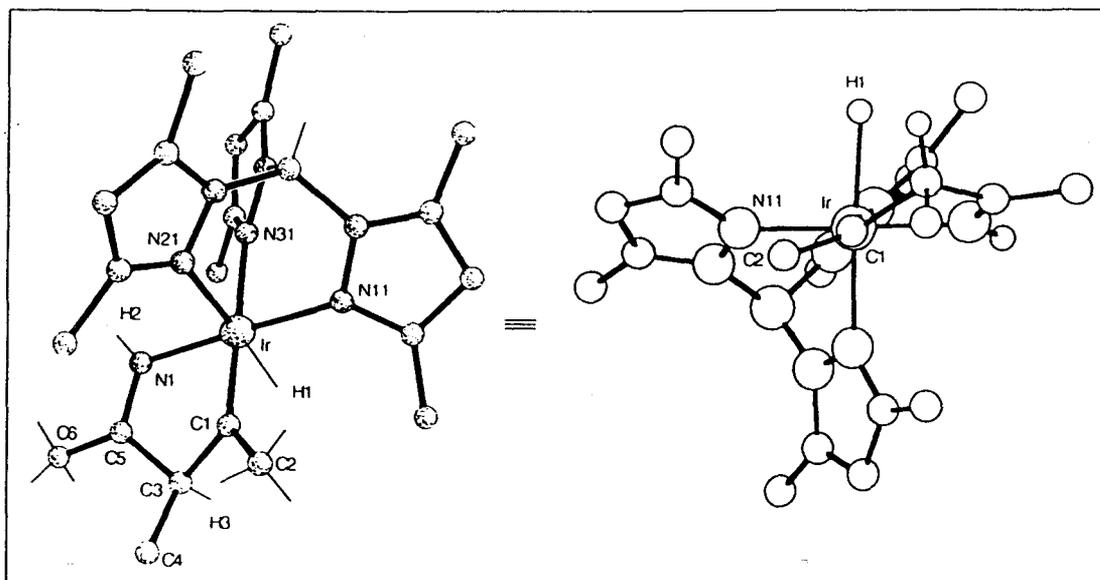
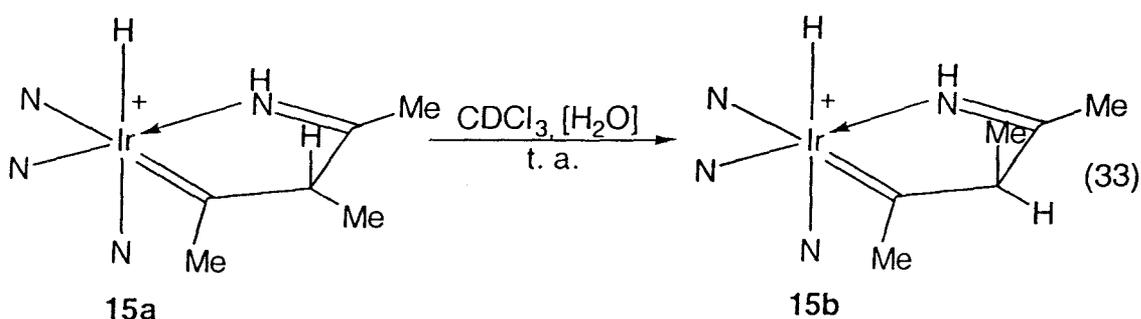


Figura 12. Estructura de RX del complejo 15a.

La formación exclusiva del diastereoisómero 15a indica que la protonación ocurre de manera estereoespecífica, a baja temperatura, y que la entrada del protón tiene lugar únicamente por la cara "superior" del plano que constituye el iridaciclo. Sin embargo, cuando el complejo 15a se disuelve a la temperatura ambiente en $CDCl_3$ previamente humedecido con trazas de H_2O se transforma en el diastereoisómero 15b, en un proceso que parece catalizado por el H_2O (ec. 33). Este proceso se ha analizado

mediante espectroscopía de RMN de ^1H , apreciándose con simultaneidad a la desaparición de las señales correspondientes a **15a**, la aparición de una nueva señal de hidruro a -15.28 ppm, así como de las señales a δ 2.67 (q, CH) y 1.52 (d, Me). El NH resuena a 9.6 ppm y en este caso no se observa acoplamiento con el CH metínico. Por su parte, la señal correspondiente al átomo de carbono carbénico, C_α , en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparece a 325.7 ppm.

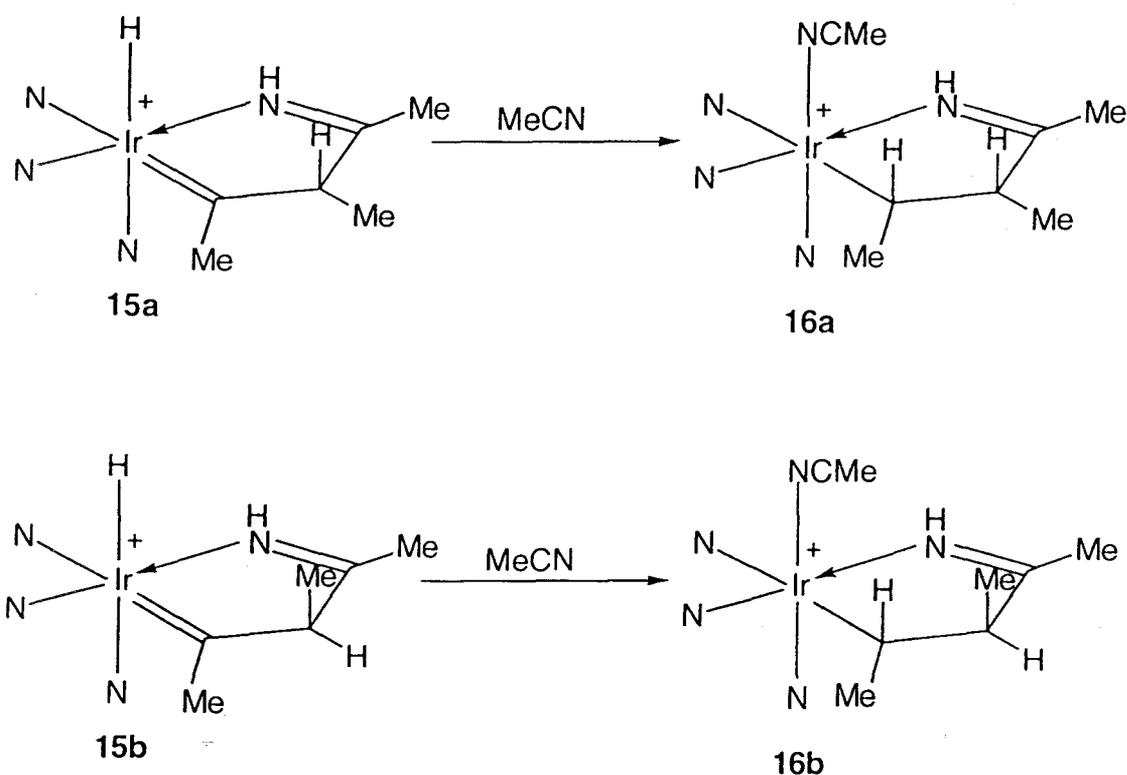


Estos resultados indican que el complejo **15a** es el isómero cinético y el **15b** el termodinámico. Aunque no se dispone de datos suficientes que permitan saber cómo tiene lugar la transformación de **15a** en **15b** una explicación posible podría ser la eliminación del átomo de H del grupo CH(Me) en forma de H^+ por una base (en este caso el H_2O) y su posterior entrada por la cara "inferior" (la más impedida) del iridacyclo. El tratamiento de las disoluciones de **15a** y **15b** en CH_2Cl_2 con un exceso de K_2CO_3 permite obtener de manera casi cuantitativa el iridapirrol de partida, demostrándose así que la protonación es reversible.³⁰

El complejo catiónico **15a** es estable en disolventes no coordinantes y como se ha mostrado, se puede aislar en forma cristalina. Es importante señalar que *se trata del primer ejemplo de un alquilideno de Ir(III) que se ha podido aislar y caracterizar estructuralmente mediante difracción de RX*. Si se recuerda la extraordinaria labilidad de los alquilidenos análogos postulados en la formación de los complejos **13** y **14**, cabría preguntarse acerca de las razones que explican la estabilidad del compuesto **15**. En el siguiente apartado se dará respuesta a tan importante cuestión.

I.3.2.4. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$, 16.

La adición de MeCN a una disolución del compuesto **15** en CH_2Cl_2 , a la temperatura ambiente, produce la inmediata formación de una nueva especie de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NH})(\text{NCMe})][\text{BAr}_4]$ (**16a** ó **16b**, dependiendo del diastereoisómero de partida, **15a** ó **15b**). El complejo **16a** ó **16b** se puede aislar mediante cristalización desde mezclas éter de petróleo-diclorometano 3:1 en forma de cristales de color blanco.



Esquema 25

El espectro de RMN de ^1H del isómero **16a** muestra la presencia de dos multipletes (δ 3.0 y 4.22) para los protones H1 y H2 y de dos dobletes (δ 0.69 y 1.35) para los grupos Me1 y Me2. La constante de acoplamiento observada entre ambos protones metínicos ($^3J_{\text{H1H2}} = 10$ Hz) así como los experimentos de NOE, están de acuerdo con la stereoquímica propuesta (figura 13).

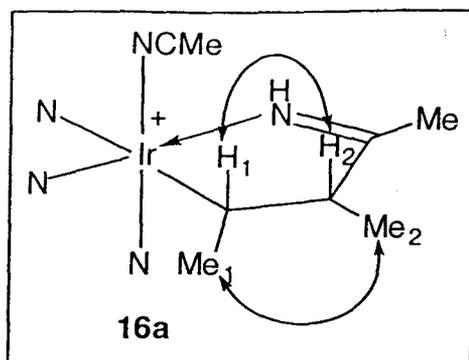


Figura 13. NOEs representativos de **16a**.

En el complejo **16b** los protones H1 y H2 resuenan a δ 2.81 y 3.61 respectivamente, y el acoplamiento que presentan ($^3J_{H_1H_2} = 4$ Hz) y los experimentos de NOE de nuevo ayudan a la elucidación de la estereoquímica (fig. 14).

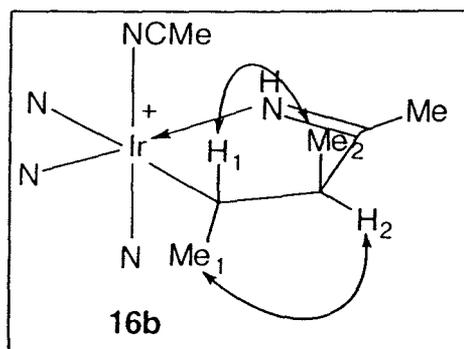
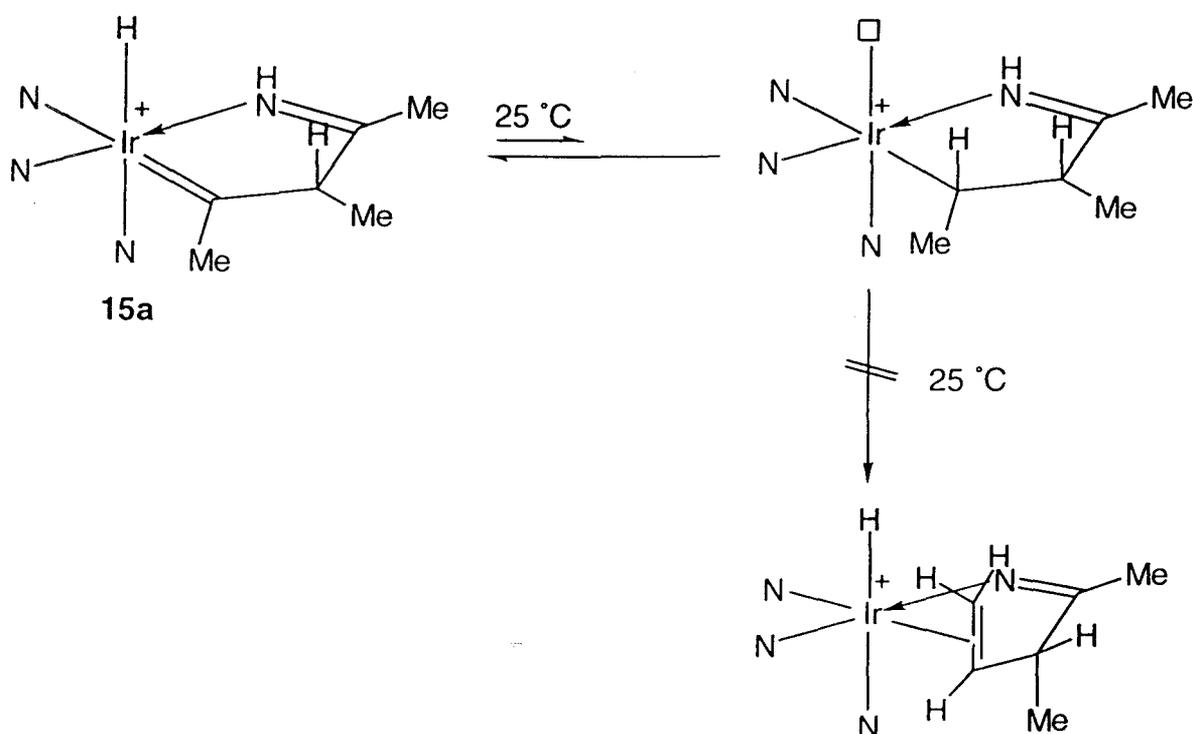


Figura 14. NOEs representativos de **16b**.

La formación del compuesto **16** se podría explicar mediante la emigración del ligando hidruro sobre el átomo de carbono en α del ligando alquilideno y posterior entrada de una molécula de MeCN en la vacante de coordinación resultante. Este mismo proceso ocurre en presencia de otras bases de Lewis como el H₂O o el MeOH aunque los correspondientes aductos no se han podido aislar ya que al evaporar el disolvente tiene lugar la α -eliminación de hidrógeno para dar el hidruro-alquilideno **15a** ó **b** según se trate del diastereoisómero **16a** ó **b**. Resulta obvio que la emigración del hidruro al alquilideno es un proceso reversible^{40e,76} y creemos probable que tenga incluso lugar en ausencia de bases de Lewis,

las cuales actuarían, si así fuera, como meros agentes atrapantes y no como inductores de la emigración. En este caso, la formación de los posibles derivados olefínicos esperados, similares a los complejos **13**, estaría muy desfavorecida cinéticamente,^{38,40e} dada la posición *anti* del grupo metilo en C_{α} con respecto a la vacante de coordinación (esquema 26). Este impedimento, junto con la estabilización del alquilideno por la presencia de dos grupos alquílicos y por el efecto quelato (cuando se compara con el derivado alquilidénico de acetonitrilo ya descrito), explicarían su estabilidad y en consecuencia la posibilidad de su aislamiento. Aunque sería de interés conocer las aptitudes emigratorias de los ligandos H y Et en estos alquilidenos, a ser posible en derivados análogos, y compararlas con las obtenidas en el apartado anterior, no se dispone, por el momento, de los materiales de partida adecuados.



Esquema 26

Los resultados que se han discutido en este segundo apartado demuestran que los iridapirroles son también susceptibles al ataque de los ácidos, y que éste tiene lugar, de manera estereoselectiva sobre el átomo de carbono en β del anillo, y por lo que se ha denominado la cara "superior" del mismo, para dar alquilidenos catiónicos de Ir(III). La evolución de

estos alquilidenos mediante procesos de inserción emigratoria del grupo alquilo unido al metal, produce fragmentos orgánicos coordinados que pueden ser de interés por su propia naturaleza. Por ello, en la actualidad se trabaja con el objetivo de inducir su disociación del centro metálico de Ir(III). Tal vez el resultado más llamativo de este apartado, sin demérito de los otros también discutidos, sea el aislamiento y la caracterización mediante métodos espectroscópicos e igualmente de difracción de RX, del primer hidruro-alquilideno complejo de Ir(III). El estudio de su comportamiento ha permitido demostrar que la protonación del iridapirrol de partida es reversible y asimismo que el proceso de α -emigración del ligando hidruro sobre el alquilideno es igualmente reversible.

I.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- (2) (a) Grubbs, R. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1982; Vol. 8, p 499. (b) Weiss, K. *Transition Metal Carbene Complexes*; Verlag: Weinheim, 1983; p 237. (c) Doyle, M. P. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919. (d) Grubbs, R. H.; Tumas, W. *Science* **1989**, 243. (e) Schubert, U. *Advances in Metal Carbene Chemistry*; Kluwer Academic: Dordrecht, 1989; Vol. 279. (f) Parshall, G. W.; Ittel, S. D. *Homogeneous Catalysis*, 1992; cap. 9, p. 224. (g) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446. (h) Mol, J. C. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; VCH, Weinheim, 1996, vol. 1, cap. 2, p. 318. (i) Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- (3) (a) Brookhart, M.; Studabaker, W. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411. (b) Helquist, P. *Advances in Metal-Organic Chemistry*; Liebeskind, L. S., Ed.; JAI Press Ltd.: London, 1991, vol 2, p 143. (c) Parshall, G. W.; Ittel, S. D. *Homogeneous Catalysis*, 1992; cap. 9, p. 227. (d) Demonceau, A.; Hubert, A. J.; Noels, A. F. *Metal Promoted Selectivity in Organic Synthesis*, Noels, A. F., Graziani, M., Hubert, A. J., Eds.; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, p. 237. (e) Padwa, A.; Austin, D. J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1797. (f) Doyle, M. P. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, p 387. (g) Noels, A. F.; Demonceau, A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; VCH, Weinheim, 1996, vol. 2, cap. 3, p. 733.
- (4) (a) Turner, H. W.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2331. (b) Ivin, K. J.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D.; Green, M. L. H.; Mahtab, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604. (c) Kress, J.; Osborn, J. A.; Greene, R. M. T.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 899. (d) Schlund, R.; Schrock, R. R.; Crowe, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004. (e) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858. (d) Moore, J. S. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, p 1209.

- (5) (a) Garin, F.; Gault, F. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4466. (b) Kembball, C. *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 375.
- (6) (a) Braddy III, R. C.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6181. (b) Braddy III, R. C.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1287. (c) Rofer-Depoorter, C. K. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 447. (d) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 117. (e) Sheldon, R. A. *Chemicals from Synthesis Gas*; D. Reidel Publishing Co.: Dordrecht, 1983, p 67. (f) Maitlis, P. M.; Long, H. C.; Quayoum, R.; Turner, M. L., Wang, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1.
- (7) Burdon, J.; Price, R. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 893.
- (8) (a) Dotz, K. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587. (b) Dötz, K. H. *Organometallics in Organic Synthesis*, de Meijere, A., tom Dieck, H., Eds.; Springer-Verlag Berlín Heidelberg 1987, p. 85. (c) Wulff, W. D. *Advances in Metal-Organic Chemistry*; Liebeskind, L. S., Ed.; JAI Press Inc.: London, 1989, vol 1, p 209. (d) Wulff, W. D. *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon: New York, 1991; Vol. 5, p 1065. (e) Doyle, M. P. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, p 469. (f) Hegedus, L. S. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, p 549. (g) Stille, J. R. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, p 577.
- (9) (a) Kauffmann, T.; Ennen, B.; Sander, J.; Wieschollek, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 294. (b) Kauffmann, T.; Fiegerbaum, P.; Wieschollek, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 531. (c) Clift, S. M.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8300. (d) Agüero, A.; Kress, J.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 531.
- (10) (a) Pine, S. H.; Zhaler, R.; Evans, D. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3270. (b) Boncella, J. M.; Nel, L. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2649.
- (11) (a) Barluenga, J.; Tomás, M.; Rubio, E.; López-Pelegrín, J. A.; García-Granda, S.; Pertierra, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 695. (b) Barluenga, J.; Rodríguez, F.; Vadecard, J.; Bendix, M.; Fañanás, F. J.; López-Ortiz, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6090. (c) Barluenga, J.; Trabanco, A. A.;

- Flórez, J.; García-Granda, S.; Martín, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13099.
- (12) (a) Cardin, D. J.; Centikaya, B.; Doyle, M. J.; Lappert, M. F. *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2*, 99. (b) Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1. (c) Brown, F. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, *27*, 1.
- (13) Öfele, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 950.
- (14) (a) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98. (b) Feldman, J.; Schrock, R. R. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1.
- (15) (a) Hahn, J. E. *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *31*, 205. (b) Gallop, M. A.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121. (c) Brothers, P. J.; Roper, W. R. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1293. (d) Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5750.
- (16) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C9.
- (17) Collman, J. P.; Brothers, P. J.; McElwee-White, L.; Rose, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6110.
- (18) (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 599. (b) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800. (c) Herrmann, W. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159.
- (19) (a) Roper, W. R.; Waters, J. M.; Wright, R. J.; Van Meurs, F. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, C27. (b) Clark, G. R.; Roper, W. R.; Wright, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, C17. (c) Hill, A. F.; Roper, W. R.; Waters, J. M.; Wright, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5939. (d) Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167.
- (20) (a) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858. (b) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039. (c) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- (21) Saunders, A.; Cohen, L.; Giering, W. P.; Kenedy, D.; Magatti, C. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *96*, 5430.
- (22) (a) Tam, W.; Lin, G. Y.; Wong, W. K.; Kiel, W. A.; Kong, V. K.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 141. (b) Kiel, W. A.; Lin, G.

Y.; Constable, A. G.; McCormick, F. B.; Strouse, C. E.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4865. (c) Kiel, W. A.; Lin, G. Y.; Bodnar, G. S.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4985.

(23) Bell, T. W.; Haddleton, D. M.; McCamley, A.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N.; Willner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9212.

(24) (a) Crocker, C.; Empsall, H. D.; Ernington, R. J., McDonald, W. S., Markham, R.; Norton, M. C.; Shaw, B. L.; Weeks, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1217. (b) Ling, S. S. M.; Puddephatt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 412. (c) Fryzuk, M. D.; MacNeil, P. A.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6708. (d) Para una síntesis mejorada de este metilideno de iridio véase Fryzuk, M. D.; Gao, X.; Joshi, K.; MacNeil, P. A.; Massey, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10581. (e) Fryzuk, M. D.; Gao, X.; Rettig, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3106.

(25) (a) Brookhart, M.; Tucker, J. R.; Flood, T. C.; Jensen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1203. (b) Kegley, S.; Brookhart, M.; Husk, G. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 760. (c) Brookhart, M.; Yumin, L.; Buck, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2337. (d) Brookhart, M.; Studabaker, W. B.; Husk, G. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 943. (e) Brookhart, M.; Studabaker, W. B. *Organometallics* **1987**, *6*, 1114.

(26) Werner, H.; Kletzin, H.; Höhn, W.; Paul, W.; Knaup, W. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 227.

(27) Thorn, D. L.; Tulip, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5984.

(28) Davidson, J. G.; Barefield, E.; Van Derveer, D. *Organometallics* **1985**, *4*, 1178.

(29) (a) Fischer, E. O.; Clough, R. O.; Besl, G.; Kreiss, F. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 543. (b) Fischer, E. O.; Clough, R. L.; Stuckler, P. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, C6. (c) Clark, G. R.; Marsden, W. R.; Roper, W. R.; Wright, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6570.

(30) (a) Hatton, W. G.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6157. (b) Bodner, G. S.; Smith, D. E.; Hatton, W. G.; Georgiou, S.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J.; Hutchinson, J. P.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7688.

- (31) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Valero, C.; Zeier, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7935.
- (32) (a) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197. (b) Gamasa, M. P., Gimeno, J.; Lastra, E.; Martín, B. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 1373. (c) Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Martín, B. M.; Borge, J.; García, S.; Pérez, E. *Organometallics* **1994**, *13*, 4045.
- (33) Grünwald, C.; Gevert, O.; Wolf, J.; González, P.; Werner, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 1960.
- (34) (a) Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077. (b) Werner, H.; Baum, M.; Schneider, D.; Windmüller, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1089. (c) Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2547. (d) De los Ríos, I.; Jiménez Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6529.
- (35) Klein, D. P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3079.
- (36) Braun, T.; Gevert, O.; Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7291.
- (37) (a) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 1987; Chapters 6 and 11. (b) Brookhart, M.; Hauptman, E.; Lincoln, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10394.
- (38) Parkin, G.; Bunel, E.; Burger, J.; Trimmer, M. S.; Van Asselt, A.; Bercaw, J. E. *J. Mol. Cat.* **1987**, *41*, 21.
- (39) Thorn, D. L. *Organometallics* **1986**, *5*, 1897.
- (40) (a) Cooper, N. J.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1121. (b) Hayes, J. C.; Pearson, G. D. N.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4648. (c) Hayes, J. C.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5570. (d) Jernakoff, P.; Cooper, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3026. (e) Schrock, R. R.; Shih, K.; Dobbs, D. A.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609.

- (41) (a) Winter, M. J.; Woodward, S. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C18. (b) Adams, H.; Bailey, N. A.; Bentley, G. W.; Tattershall, C. E.; Taylor, B. F.; Winter, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1765.
- (42) (a) Constable, A. G.; Gladysz, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C21. (b) Kiel, W. A.; Lin, G.; Constable, A. G.; McCormick, F. B.; Strouse, C. E.; Eisenstein, O.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4865. (c) Merrifield, J. H.; Strouse, C. E.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 1204.
- (43) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 1988, ch 11, p 256.
- (44) (a) Feldman, J.; Schrock, R. R. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1. (b) Breslow, D. S. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1141.
- (45) Ivin, K. J. *Olefin Metathesis*; Academic Press: New York, 1983.
- (46) (a) France, M. B.; Feldman, J.; Grubbs, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1307. (b) Lynn, D. M.; Kanaoka, S.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 784.
- (47) Gunnoe, T. B.; White, P. S.; Templeton, J. L.; Casarrubios, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3171.
- (48) Thorn, D. L. *Organometallics* **1982**, *1*, 879.
- (49) (a) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288. (b) Trofimenko, S. *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 99.
- (50) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. Jr *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- (51) (a) Pedro J. Pérez Romero. *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 1991. (b) Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P. J.; Ruíz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.*, **1997**, *6*, 860.
- (52) Resultados de nuestro laboratorio sin publicar. Luis Rey Goñi. *Tesis Doctoral*, en fase de redacción.
- (53) M. Carmen Nicasio Jaramillo. *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 1993.

- (54) Ysaías J. Alvarado. *Tesis Doctoral*, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, 1996.
- (55) Seyferth, D. *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, *3*, 129.
- (56) Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *8*.
- (57) (a) Lehmkuhl, H. *Pure and Appl. Chem.* **1990**, *62*, 731. (b) Knox, S. A. R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 255.
- (58) (a) Baillargeon, V. P.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 452. (b) Kowalski, M. H.; Stang, P. J. *Organometallics* **1986**, *5*, 2392.
- (59) Burch, R. R.; Shusterman, A. J.; Muetterties, E. L.; Teller, R. G.; Williams, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3546.
- (60) (a) Hickmott, P. W. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1975. (b) Eades, R. A.; Weil, D. A.; Farneth, W. E.; Dixon, D. A.; Douglass, C. H. Jr *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *103*, 5372.
- (61) (a) Schrock, R. R.; Parshall, G. W. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 243. (b) Luinstra, G. A.; Cate, L. C.; Heeres, H. J.; Pattiasina, J. W.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 3227. (c) O'Connor, J. M.; Hiibner, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1209. (d) Glushove, D.; Hogarth, G.; Lavender, M. H. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 3.
- (62) Olivier Boutry. *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 1994.
- (63) Alvarado, Y.; Daff, P. J.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Sánchez-Delgado, R.; Carmona, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 2192.
- (64) (a) Nolan, S. P.; Hoff, C. D.; Stoutland, P. O.; Newman, L. J.; Buchanan, J. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3143. (b) Stoutland, P. O.; Bergman, R. G.; Nolan, S. P.; Hoff, C. D. *Polyhedron* **1988**, *7*, 1429. (c) Stoutland, P. O.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5732.
- (65) (a) Ciriano, M. A.; Fernández, M. J.; Modrego, J.; Rodríguez, M. J.; Oro, L. A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 249. (b) Hauptman, E.; Sabo-Etienne, S.; White, P. S.; Brookhart, M.; Garner, M. G.; Fagan, P. J.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8038.

- (66) (a) Peng, T.; Gladysz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4174. (b) Casey, C. P.; Underiner, T. L.; Vosejpk, P. C.; Slough, G. A.; Gavney, J. A.; Hayashi, R. K. *Organometallics* **1997**, *16*, 2189. (c) Periana, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7332.
- (67) (45) Pruchnik, F. P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: New York, 1990; ch 13, p 673.
- (68) Carter, E. A.; Goddard III, W. A. *Organometallics* **1988**, *7*, 675.
- (69) (a) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462. (b) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G. *Science* **1995**, *270*, 1970. (c) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154.
- (70) (a) Davies, C. E.; Gardiner, Y. M.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Hazel, N. J.; Grebenik, P. D.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 669. (b) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- (71) (a) Curtis, M. D.; Shiu, K. B.; Butler, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550. (b) Curtis, M. D.; Shiu, K. B.; Butler, W. M.; Huffman, J. C. *ibid.* **1986**, *108*, 3335.
- (72) (a) Batiz-Hernández, H.; Bernheim, R. A. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1967**, *3*, 63. (b) Hanson, P. E.; *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1983**, *15*, 105.
- (73) O'Connor, J. M.; Uhrhammer, R.; Rheingold, A. L.; Roddick, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4530.
- (74) Bleeke, J. R.; Ortwerth, M. F.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 985.
- (75) Clark, G. R.; Roper, W. R.; Wright, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C7.
- (76) (a) Green, M. L. H.; Canestrari, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1789. (b) Turner, H. W.; Schrock, R. R.; Fellman, J. D.; Holmes, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4942. (c) Luecke, H. F.; Arndsten, B. A.; Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2517.

Green, M. L. H.; Sella, A.; Wong, L. *Organometallics* **1992**, *11*, 2650.

CAPÍTULO II

SÍNTESIS DE METALAFULVENOS DE Pd(II) Y Pt(II)

II.1. INTRODUCCIÓN

La química organometálica del paladio y el platino, y la utilización de muchos de sus complejos en catálisis homogénea, han experimentado un gran desarrollo desde comienzos de la década de los años setenta, coincidiendo con la aparición de algunas obras muy completas que describen en toda su extensión la química de estos metales.¹ Los avances producidos en este área hasta 1979 fueron objeto de revisión en la obra "Comprehensive Organometallic Chemistry, 1ª Edición",² habiendo aparecido con posterioridad tratamientos análogos más actualizados.^{3,4}

Por su relación con el trabajo que se ha desarrollado en la presente Tesis Doctoral a continuación se introducirán los aspectos asociados con la síntesis y la reactividad de los complejos de tipo alquilo e isonitrilo de Pd y Pt en estado de oxidación II, si bien la parte correspondiente al Pd será muy concisa, ya que en fechas recientes se ha desarrollado de manera bastante completa en la Tesis Doctoral de T. R. Belderraín, recientemente presentada por nuestro grupo.⁵

II.1.1. Alquilos y arilos de Pd(II).¹⁻⁶

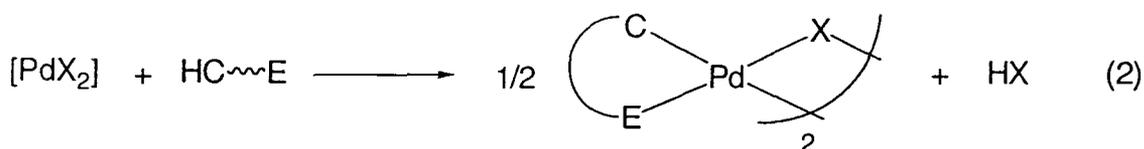
-Preparación

La reacción de adición oxidante de los complejos de Pd(0) con haluros orgánicos (ec. 1) constituye uno de los métodos de síntesis más generales dentro de la química organometálica del Pd(II).⁶



Otra ruta de síntesis muy utilizada en la preparación de los complejos de Pd(II) con enlaces σ metal-carbono consiste en el uso de reactivos organometálicos, tales como los de organo-litio o los reactivos de Grignard, a través de su reacción con precursores de Pd(II).

Por otra parte, la facilidad que presenta el Pd(II) para experimentar las reacciones de ciclopaladación (ec. 2) ha permitido un rápido desarrollo de la química de los correspondientes metalaciclos.⁷



-Reactividad

Las reacciones de los alquilos y arilos de Pd(II) se pueden clasificar en tres categorías:

- i) reacciones en las que no se altera el enlace σ Pd-C (metátesis o desplazamiento de los coligandos),
- ii) reacciones en las que se rompe el enlace Pd-C (descomposición térmica, tratamiento con ácidos o halógenos),
- iii) reacciones de inserción de moléculas insaturadas (CO, isonitrilos, alquenos, alquinos) en los enlaces Pd-C.

II.1.2. Complejos de isonitrilo de Pd(II).³⁻⁶

Los isonitrilos constituyen excelentes ligandos en la química del paladio, especialmente cuando este elemento se encuentra en estado de oxidación II. Los complejos que resultan son más estables que sus isoelectrónicos de monóxido de carbono, y esto se asocia con la mayor capacidad donadora σ de los isonitrilos respecto al CO. En consecuencia, se puede acceder a una gran variedad de complejos de isonitrilo simples a través de las rutas directas comunes para los ligandos donadores.

Aunque en algunos casos los isonitrilos son ligandos esencialmente inertes, conviene señalar que su capacidad para producir reacciones de inserción en los enlaces Pd-C ha permitido el desarrollo de una química muy rica y variada. Puesto que los productos que resultan de la inserción de un isonitrilo todavía contienen enlaces Pd-C, resulta evidente que son posibles nuevas reacciones de inserción y en algunos casos se pueden obtener productos de inserción múltiple o de naturaleza heterocíclica poco común.

La otra reacción de gran importancia que presentan los isonitrilos coordinados es la que deriva de la acción de los ácidos protónicos para dar complejos de tipo carbeno, como se muestra en la ecuación 3.



II.1.3. Alquilos y arilos de Pt(II).¹⁻⁶

Aunque el platino ha sido mucho menos utilizado que el paladio en catálisis, su química organometálica ha adquirido recientemente una gran importancia debido en buena medida a la existencia de un gran número de complejos estables, que presentan estructuras y propiedades poco usuales, y que en algunos casos tienen además aplicaciones como sistemas catalíticos homogéneos. La inercia relativa del platino, en comparación con el paladio, permite en ocasiones estudiar con detalle los ciclos catalíticos basados en este segundo metal, mediante el uso de complejos de platino.

-Preparación

Existen diversos métodos de síntesis disponibles para la preparación de complejos de tipo alquilo y arilo de Pt(II). Los más utilizados se describen a continuación.

i) Reacciones de adición oxidante.

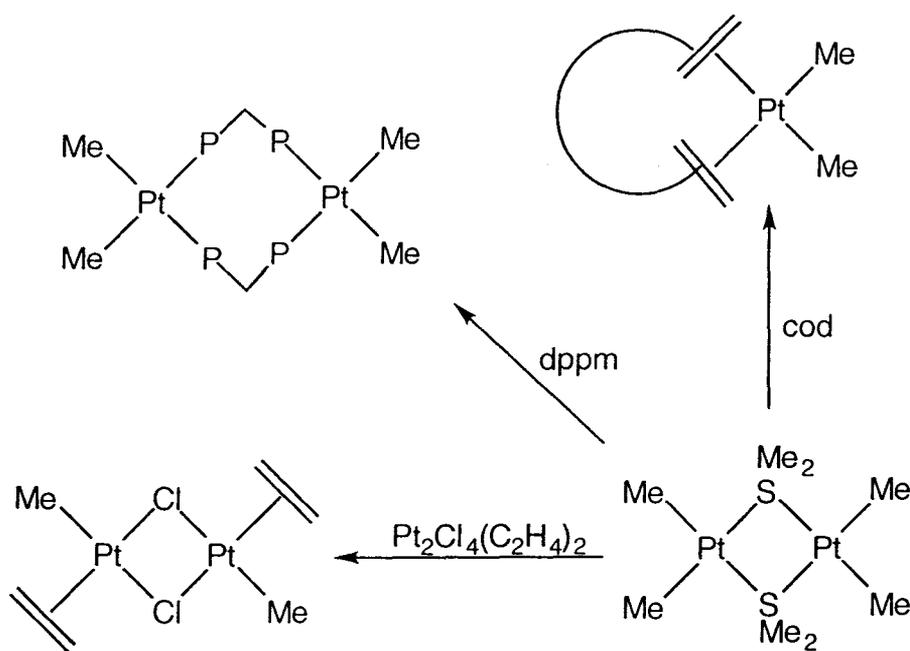
Este procedimiento constituye uno de los más simples y generales, y consiste en la adición oxidante de un haluro orgánico a un precursor de Pt(0), como por ejemplo $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ ó $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]$. Pueden encontrarse muchos ejemplos recientes en los que se utilizan haluros orgánicos funcionalizados. Así, por ejemplo, la adición de ClCH_2SR a $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ en benceno a reflujo produce *trans*- $[\text{PtCl}(\text{CH}_2\text{SR})(\text{PPh}_3)_2]$, mientras que la adición de $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ da lugar al compuesto *trans*- $[\text{PtBr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh})(\text{PPh}_3)_2]$.^{8,9}

La reducción del *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ origina la formación de una especie de Pt(0) con dos ligandos fosfina, y por tanto insaturada, en lo que a la coordinación se refiere, que fácilmente experimenta reacciones de adición oxidante para formar complejos organometálicos de Pt(II).¹⁰

ii) Reacciones con reactivos organometálicos de los grupos principales.

Los agentes alquilantes más utilizados son los litiados (LiR) y los reactivos de Grignard (Mg(R)X), que reaccionan intercambiando el grupo R por un haluro originalmente unido al centro metálico de Pt.

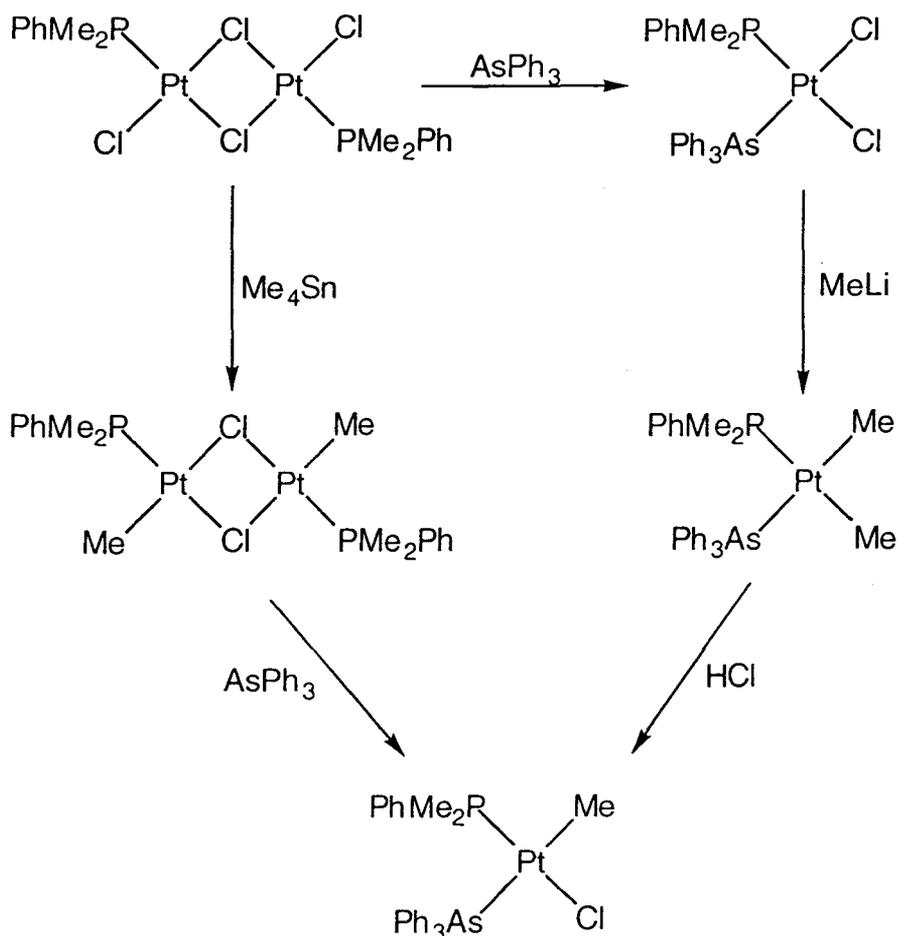
Los alquilos y arilos de Pt(II) preparados por este método que contienen ligandos fácilmente desplazables tales como [PtR₂(dieno)], [PtClR(dieno)],¹¹ *cis*-[PtR₂(DMSO)₂], o [PtClR(DMSO)₂],¹² son de especial utilidad, ya que sirven de precursores de una amplia variedad de compuestos organometálicos, merced a la sustitución de los coligandos neutros. Otro precursor de gran valor es el dímero [Pt₂Me₄(μ-SMe₂)₂], que se obtiene mediante el tratamiento del *cis*-[PtCl₂(SMe₂)₂] con MeLi.¹³ Este precursor se ha empleado en la síntesis mejorada del [PtMe₂(cod)],¹⁴ y su versatilidad queda patente en el esquema 1.



Esquema 1

En algunos casos resulta conveniente llevar a cabo la alquilación con compuestos de estaño, ya que éstos permiten no sólo condiciones de reacción más suaves, sino también una mayor selectividad. Este hecho se puede ilustrar con las dos síntesis del complejo [PtClMe(PMe₂Ph)(AsPh₃)] que se muestran en el esquema 2. Con LiMe se reemplazan ambos

cloruros, y posteriormente con HCl se obtiene el complejo deseado, sin embargo, con el uso de un estannano este paso extra se puede evitar.¹⁵



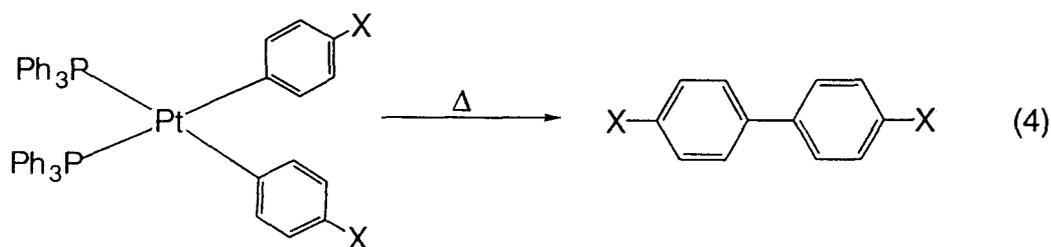
-Reactividad

i) Reacciones de descomposición térmica. Activación C-H.

La adición oxidante a un compuesto de Pt(0) y la eliminación reductora de los enlaces H-H, C-H, o C-C en los complejos de Pt(II) (y en los análogos de paladio) han sido objeto de numerosos estudios teóricos.¹⁶ La barrera cinética para la eliminación reductora de metano en el complejo *cis*-[PtHMe(PMe₃)₂] es pequeña, y el acoplamiento carbono-hidrógeno de los grupos en *cis* ocurre fácilmente en los complejos de Pt(II). Sin embargo, el acoplamiento carbono-carbono de dos fragmentos alquílicos tiene lugar con mayor facilidad en las especies de Pd(II) que en las de Pt(II).^{16d} En general se encuentra que en la eliminación reductora

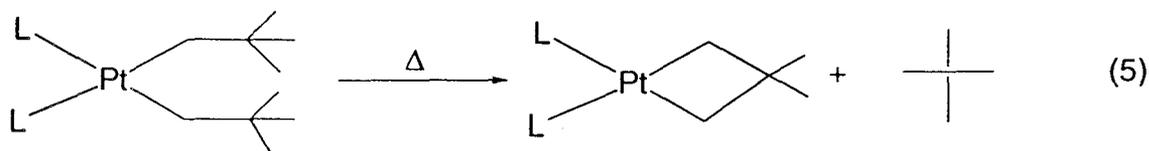
desde fragmentos de Pd, PdR_1R_2 , no hay esencialmente barrera de activación si $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, y que ésta es del orden de 10 y 20 kcalmol^{-1} cuando R_1 o $\text{R}_2 = \text{H}$ y $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$, respectivamente.^{16b}

El mayor número de reacciones de eliminación reductora corresponde a la eliminación de dos grupos arilo, que puede inducirse térmica o fotoquímicamente. Así, la eliminación reductora desde $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4)_2(\text{PPh}_3)_2]$ produce $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4$ (véase ec. 4).^{16e}



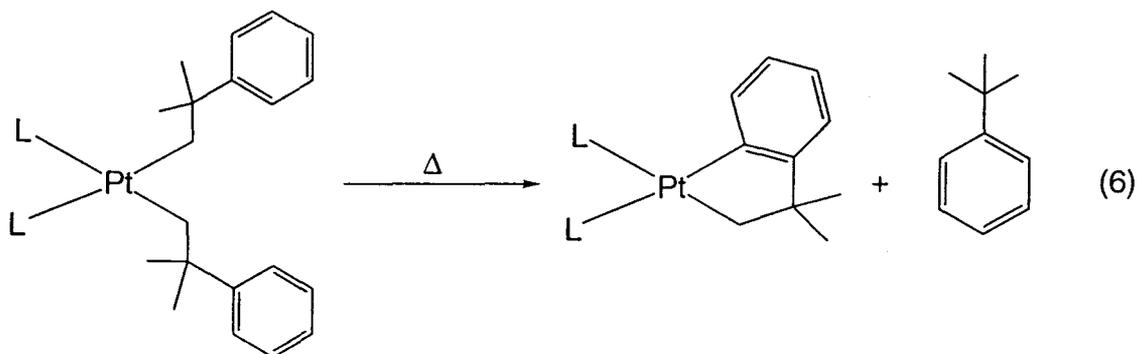
Las reacciones de descomposición térmica de los complejos del tipo *cis*- $[\text{PtR}^1\text{R}^2\text{L}_2]$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 =$ alquilo) se han estudiado de manera exhaustiva. En general, ocurren a través de la disociación de un ligando, seguida de la adición oxidante de un enlace C-H al centro de Pt y, finalmente, una eliminación reductora del alcano.¹⁷ Cuando los grupos alquilo presentan átomos de hidrógeno en β , la β -eliminación constituye el camino de reacción predominante.¹⁸

En los dialquilo complejos que no poseen átomos de hidrógeno en el $\text{C}\beta$, los productos mayoritarios derivan de la activación C-H intramolecular, seguida de la eliminación reductora, pero sólo ocurre a temperaturas muy elevadas. Así, el complejo *cis*- $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{Bu}^t)_2(\text{PEt}_3)_2]$ se descompone para dar neopentano y un complejo de platinaciclobutano, como se aprecia en la ecuación 5.¹⁹



La descomposición térmica de los complejos del tipo *cis*- $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3; \text{L}_2 = \text{cod}, \text{bipy}, \text{phen}, \text{dppe}$) tiene

lugar mediante la activación de un enlace C-H δ del anillo aromático, como se muestra en la ecuación 6.²⁰

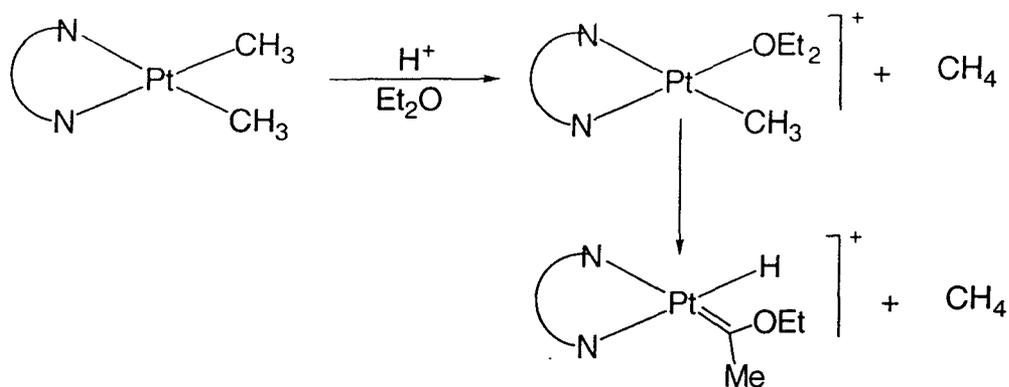


Además de los procesos intramoleculares de activación de los enlaces C-H que transcurren con formación de metalaciclos (ciclometalación), se conocen también sistemas de Pt capaces de reaccionar con los enlaces C-H de manera intermolecular.

El primer sistema homogéneo de Pt capaz de funcionalizar alcanos fue descubierto por Shilov hace más de veinte años, y consiste en una mezcla de sales de Pt(II) y Pt(IV) en disolución acuosa.²¹ Los estudios más recientes acerca de este proceso parecen indicar que la etapa clave del mismo, la activación de un enlace C-H, tiene lugar mediante la reacción del alcano con un complejo de Pt(II).²²

Bercaw y colaboradores han realizado estudios sobre la protonólisis de alquilos de Pt(II), tales como $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{tmeda})$, y han encontrado evidencias acerca de la participación de un complejo σ , $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{RH})$, y de un hidruro-alquilo complejo, $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{R})(\text{H})$, como intermedios en la etapa de activación C-H.²³

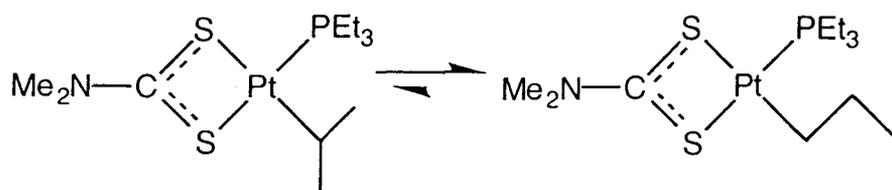
La protonación del complejo $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{tmeda})]$ con el ácido $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}_4]$ $\{\text{BAr}_4 = \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4\}$, en éter, da lugar a la formación de un hidruro-carbeno complejo a través de un proceso de activación C-H (esquema 3).²⁴



Esquema 3

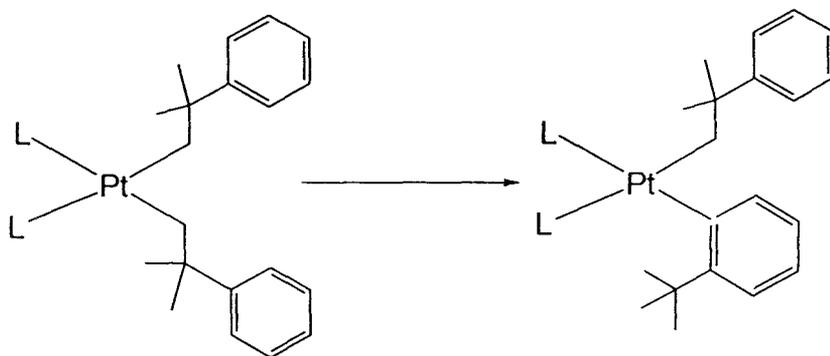
ii) *Isomerización del ligando alquilo.*

Reger y colaboradores²⁵ han estudiado la isomerización del grupo alquilo de los complejos de fórmula general $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PR}_3)(\text{R}')] (\text{R}' = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{etc})$. Para el ejemplo que se muestra en el esquema 4 la relación alquilo primario/alquilo secundario es de 9 : 1 en el equilibrio.



Esquema 4

Otra reacción de isomerización interesante es la transformación de un ligando neofilo en un grupo arílico. Así, a partir de las disoluciones de *cis*- $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{PEt}_3)_2]$ en mezclas THF- CH_3OH , a baja temperatura, se obtiene con bajo rendimiento el isómero *cis*- $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CMe}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ (esquema 5).²⁶



Esquema 5

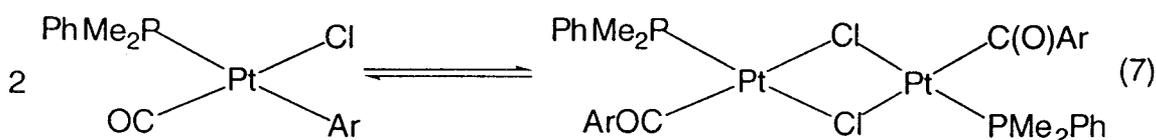
iii) *Rotura electrofílica de los enlaces platino-carbono.*

Puede por ejemplo mencionarse que el tratamiento de los complejos *cis*-[PtPh₂(PEt₂Ph)₂] o *trans*-[PtXR(PEt₂Ph)₂] (X = Cl, Br; R = Me, Et, Pr, Bu) con HX produce la rotura de un enlace Pt-C para dar *cis*-[PtXPh(PEt₂Ph)₂] o *trans*-[PtX₂(PEt₂Ph)₂].²⁷

iv) *Reacciones de inserción.*

Se ha descrito un gran número de procesos que implican la inserción formal de monóxido de carbono, isonitrilos, dióxido de azufre, alquenos y alquinos en los enlaces platino-carbono.²

Los casos que se mencionan a continuación, dan cuenta de la complejidad que a menudo caracteriza a estos procesos. Así, el complejo [PtClPh(cod)] reacciona fácilmente con monóxido de carbono a la temperatura ambiente para dar {PtCl[C(O)Ph](cod)}, mientras que el correspondiente compuesto de metilo no lo hace bajo estas mismas condiciones. Por su parte, los derivados de dimetilo y difenilo no experimentan inserción de CO, en cambio sí tiene lugar el desplazamiento del dieno.²⁸ Las reacciones de los complejos *cis*-[PtCl₂(CO)L] (L = PEt₃, PMe₂Ph, PMePh₂, PPh₃) con reactivos organometálicos de mercurio conducen a derivados de composición [PtClR(CO)L] que se encuentran en equilibrio con las especies dímeras de acilo {Pt₂(μ-Cl)₂[C(O)R]₂L₂} (ec. 7).²⁹



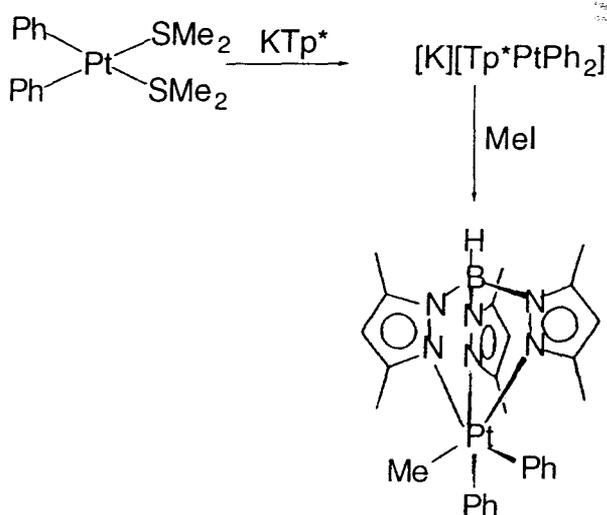
iv) *Reacciones de adición oxidante.*

La adición oxidante de los haluros orgánicos a los complejos organometálicos de Pt(II) produce especies de Pt(IV), muchas de las cuales son termodinámicamente estables.

Un precursor organometálico de Pt(IV) muy conveniente es el [Pt₂Me₈(μ-SMe₂)₂], que puede obtenerse mediante tratamiento del complejo *cis*-[PtCl₂(SMe₂)₂] con un exceso de MeLi y yoduro de metilo. Los ligandos tioéter puente se pueden desplazar por un gran número de

ligandos neutros para generar especies del tipo *cis*-[PtMe₄L₂] (L = PMe₂Ph, PMePh₂; L₂ = bipy, phen, dppe, dppm).³⁰

Asímismo se han descrito numerosas reacciones de adición oxidante que implican a complejos organometálicos de Pt(II) que contienen ligandos nitrogenados. La reacción del complejo *cis*-PtPh₂(SMe₂)₂ con la sal de potasio del ligando hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato (Tp*) produce la especie [K][Tp*PtPh₂], que posteriormente reacciona con yoduro de metilo para dar [Tp*PtPh₂Me] (esquema 6).³¹



Esquema 6

v) *Reacciones de sustitución y de transposición de ligandos.*

Se han llevado a cabo diversos estudios sobre las reacciones de sustitución de ligandos en compuestos organometálicos de Pt(II), y en general se ha observado la siguiente ley de velocidad en la que

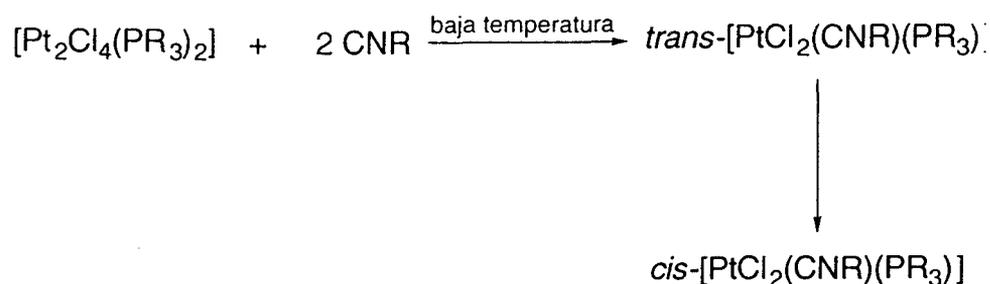
$$k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{Y}]$$

la importancia relativa de ambos términos depende de la capacidad aceptora π del ligando entrante Y.^{2,32} Las reacciones de sustitución que implican a las fosfinas terciarias se han estudiado con mayor detalle y se han postulado rutas de naturaleza asociativa, aunque también se conocen casos de mecanismos de tipo disociativo, a través de la formación de intermedios tri-coordinados, en forma de T.³³

La isomerización en los complejos halogenados plano-cuadrados de Pt(II) ha sido también objeto de una investigación exhaustiva.³⁴ El mecanismo tradicionalmente aceptado es de carácter asociativo, con formación de un intermedio iónico, aunque para las isomerizaciones que tienen lugar en disolventes no polares se ha postulado un proceso de pseudo-rotación que implica a un intermedio neutro.

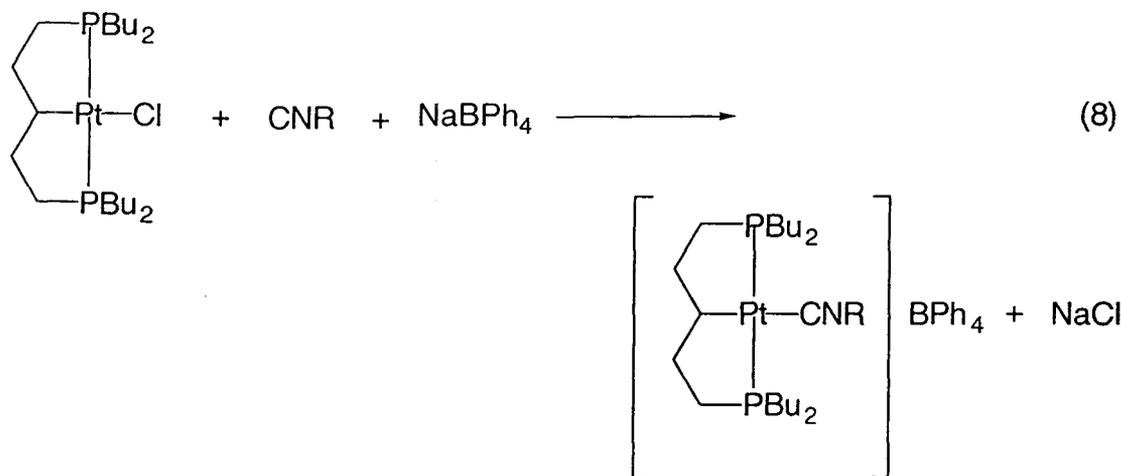
II.1.4. Complejos de isonitrilo de Pt(II).

Uno de los métodos más convenientes para la síntesis de esta clase de compuestos consiste en hacer reaccionar un complejo binuclear con puentes de haluro con el correspondiente isonitrilo libre. Al igual que sucede con los análogos de carbonilo, los isómeros *trans* se forman en primer lugar.³⁵ Estos isómeros pueden aislarse a bajas temperaturas, y en ausencia de isonitrilo libre, el cual puede catalizar diversas isomerizaciones. A la temperatura ambiente, sin embargo, tiene lugar la isomerización hacia la correspondiente forma *cis* (esquema 7).



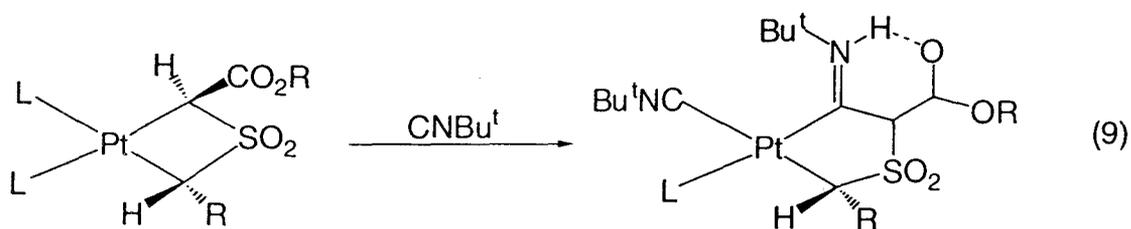
Esquema 7

La formación de complejos de isonitrilo mediante el desplazamiento de otros ligandos constituye también un proceso bastante común. Así, los ligandos débiles como el THF³⁶ o el cod³⁷ se pueden desplazar fácilmente por el CNR. También se conocen bastantes casos en los que el CNR puede desplazar a ligandos de tipo haluro (ec. 8).³⁸

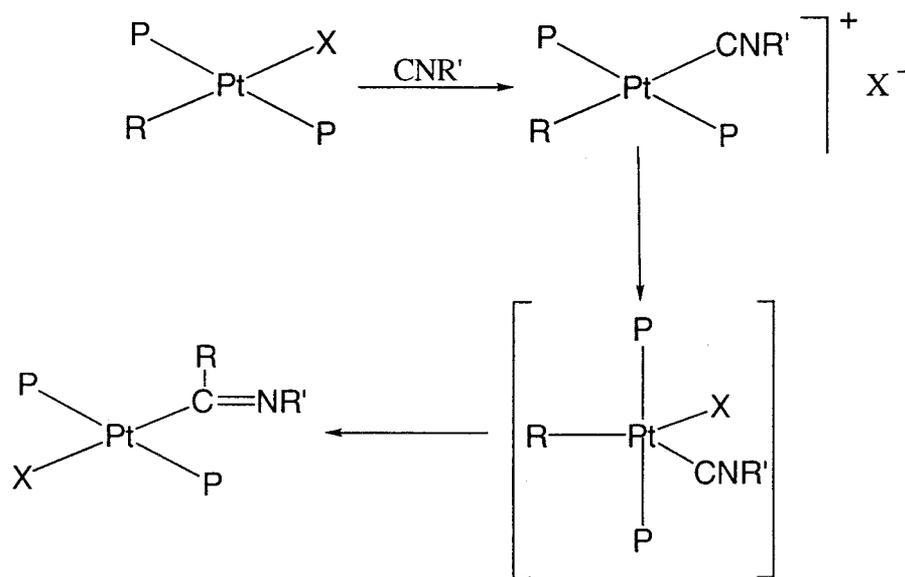


Una de las reacciones más importantes que presentan los complejos de isonitrilo es su transformación en complejos de tipo carbeno mediante el ataque nucleófilo de los alcoholes, las aminas o los tioles sobre el átomo de carbono coordinado. Así, por ejemplo, la amina $\text{NH}_2(\text{p-Tol})$ reacciona con el complejo *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CN}(\text{p-Tol}))(\text{PR}_3)]$ para formar la especie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}(\text{NH-p-Tol})_2)(\text{PR}_3)]$.³⁵ El mecanismo que se propone para esta transformación postula como primera etapa el ataque directo del átomo de nitrógeno de la amina sobre el de carbono del ligando isonitrilo, y la velocidad con que se produce depende de factores tales como la capacidad donadora de la amina, el carácter electrófilo del isonitrilo, la congestión estérea en torno al metal y el disolvente. Posteriormente tiene lugar una transferencia de protón que puede ocurrir intramolecularmente o ser catalizada por una segunda molécula de la amina.³⁹

Otra clase importante de reacciones son las de inserción en los enlaces Pt-C, aunque se han descrito muchos más casos en complejos de paladio que de platino. Como ejemplo, véase la inserción de CNBu^t en el siguiente anillo de cuatro miembros (ec. 9).⁴⁰



Se han llevado a cabo diversos estudios sobre el mecanismo de la inserción de los isonitrilos en complejos del tipo *trans*-[PtRX(PPh₃)₂] (X = Br o I y R = Me o Ph). El mecanismo propuesto implica la formación de una especie pentacoordinada que presenta una geometría de bipirámide trigonal, y que se transforma irreversiblemente en el producto de la inserción (esquema 8).⁴¹

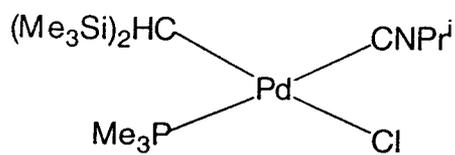


Esquema 8

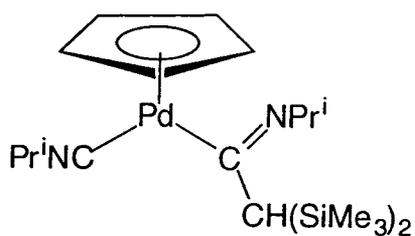
II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Relación ordenada de los compuestos que se describen en este capítulo

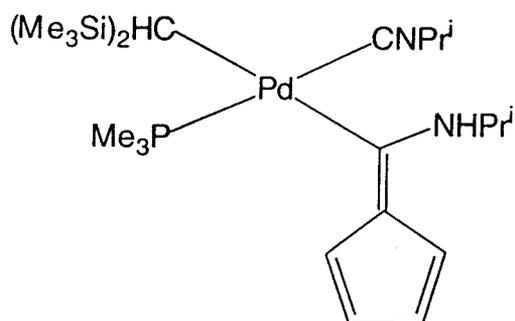
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNPri)	1
CpPd{C[CH(SiMe ₃) ₂]=NPri}(CNPri)	2
Pd[C(NHPri)=C ₅ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNPri)(PMe ₃)	3
(η ³ -C ₉ H ₇)Pd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃)	4
Pd[C(NHBU ^t)=C ₉ H ₆][CH(SiMe ₃) ₂](CNBU ^t)(PMe ₃)	5
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(cod)	6
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(CNBU ^t) ₂	7
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃) ₂	8
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNBU ^t)	9
{Pt[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃)(CNBU ^t) ₂ }Cl	10
Pt[C(NHBU ^t)=C ₅ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNBU ^t)(PMe ₃)	11



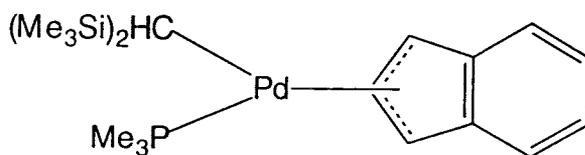
1



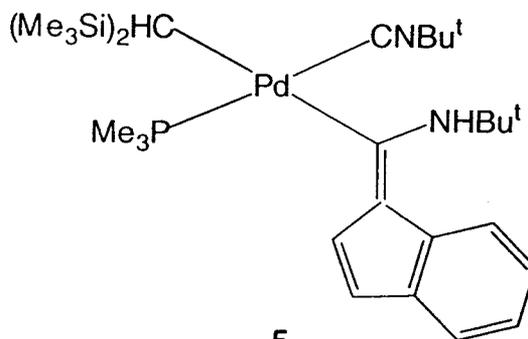
2



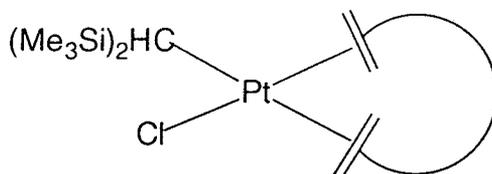
3



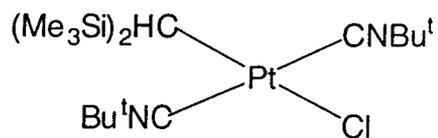
4



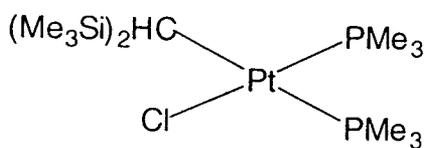
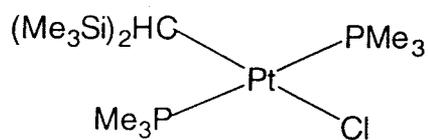
5



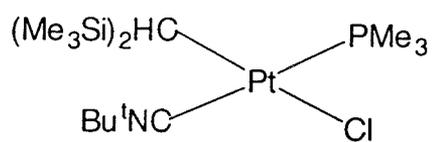
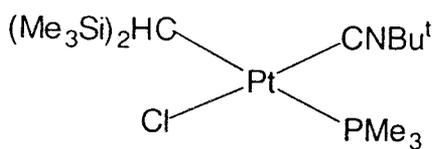
6



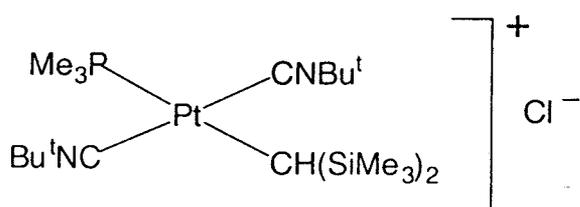
7

*cis**trans*

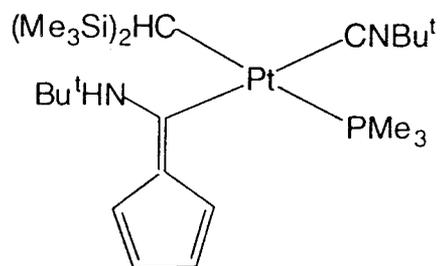
8



9



10



11

Consideraciones generales.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos incluidos en este Capítulo se han realizado en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en espectroscopios Perkin-Elmer modelos 883 y FT-16PC y los de resonancia magnética nuclear en espectrómetros Bruker, modelos AMX-300, AMX-500, DRX-400 y DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han determinado con respecto al H_3PO_4 (85%) como referencia externa, mientras que los de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

Como algunos de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados reaccionan rápidamente con el oxígeno y la humedad ambientales, todas las preparaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos.⁴² Los disolventes se han utilizado recién destilados, anhidros y desoxigenados. La fracción de éter de petróleo utilizada tiene su punto de ebullición entre 40 y 60 °C.

Los ligandos trimetilfosfina⁴³ y *terc*-butilisonitrilo⁴⁴ se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía.

El compuesto NaC_5H_5 y el reactivo de Grignard $\text{Mg}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}$ se han preparado utilizando los métodos convencionales. Las concentraciones de sus disoluciones en éter dietílico o THF se han determinado por valoración, con HCl acuoso, de alícuotas previamente hidrolizadas.

Los compuestos $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$,⁵ $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{cod})\}_5$ y $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]^{45}$ (cod = 1,5-ciclo-octadieno) se han preparado también siguiendo los métodos previamente descritos.

Preparación de {Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(PMe₃)(CNPrⁱ)}, 1

Sobre una disolución de 0.207 g de {Pd[CH(SiMe₃)₂](PMe₃)(μ-Cl)}₂ (0.26 mmol) en 15 ml de Et₂O, a -30 °C, se añaden 0.6 ml de otra 0.87 M de CNPrⁱ en THF (0.52 mmol). La disolución se decolora de manera instantánea. Se agita durante media hora a baja temperatura y, transcurrido ese tiempo, se lleva a sequedad, extrayéndose el residuo con una mezcla de 10 ml de Et₂O y otros 10 de éter de petróleo. Al concentrar y enfriar a -20 °C la disolución resultante, se aísla el compuesto **1** como un sólido en forma de polvo de color blanco, con un rendimiento del 65%.

Preparación de [CpPd{C[CH(SiMe₃)₂]=NPrⁱ}(CNPrⁱ)], 2

Sobre una disolución de 0.21 g de {Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(cod)} (0.55 mmol) en 40 ml de Et₂O, a -30 °C, se añaden 1.1 ml de una disolución 1 M de CNPrⁱ en THF (1.1 mmol). La mezcla de reacción se agita a dicha temperatura durante 15 min, al cabo de los cuales se añaden 1.6 ml de una disolución 0.35 M de NaCp en THF (0.55 mmol), observándose la aparición de una coloración rojo-anaranjada. Al cabo de otros 15 min se retira el baño frío y se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente. La mezcla se lleva a sequedad, se extrae con 20 ml de Et₂O:éter de petróleo 1:1, se filtra, y se concentra. Al enfriar la disolución resultante a -20 °C se obtienen 0.07 g de cristales de color rojo-anaranjado del complejo **2** (Rdto. 35%).

Preparación de {Pd[C(NHPrⁱ)=C₅H₄][CH(SiMe₃)₂](CNPrⁱ)(PMe₃)}, 3

Una disolución de {Pd[CH(SiMe₃)₂](PMe₃)(μ-Cl)}₂ en Et₂O (0.31 g, 0.41 mmol en 60 ml) que se mantiene a -30 °C, se trata con 1.6 ml de otra 1 M de CNPrⁱ en THF (1.6 mmol) y la mezcla se agita a dicha temperatura durante media hora. Transcurrido este tiempo se añaden 2.3 ml de una disolución 0.35 M de NaCp en THF (0.80 mmol) y la mezcla, que adquiere una coloración anaranjada, se mantiene a -30 °C durante 1 hora y se lleva a sequedad, a esta misma temperatura. El residuo se cromatografía a través de una columna, enfriada a -30 °C, empleándose como soporte alúmina ácida y como eluyente una mezcla CH₂Cl₂-Et₂O (1:1). La fracción eluida se lleva a sequedad y el sólido resultante se redissuelve en 15 ml de

Et₂O. Por concentración y enfriamiento a -20 °C se aislan 0.06 g del complejo **3** como un sólido cristalino de color blanco (Rdto. 30%).

*Preparación de $\{(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)\}$, **4***

Sobre una disolución de 0.18 g de $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$ (0.24 mmol) en 30 ml de Et₂O, a -30 °C, se añade una disolución de LiInd (Ind = C₉H₇) (0.48 mmol) preparada mediante el tratamiento de una mezcla de 20 ml de Et₂O y 1.2 ml de una disolución 0.42 M de indeno en éter de petróleo, con LiBuⁿ. La mezcla de reacción se agita durante 15 min. a baja temperatura y después se deja a la temperatura ambiente durante otros 15 min. A continuación se lleva a sequedad, se extrae con 10 ml de éter de petróleo, se filtra, y mediante concentración y posterior enfriamiento de la disolución resultante a -20 °C se aislan cristales de color naranja (0.15 g, Rdto: 70%).

*Preparación de $\text{Pd}[\text{C}(\text{NH}\text{Bu}^t)=\text{C}_9\text{H}_6][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CN}\text{Bu}^t)(\text{PMe}_3)$, **5***

Una disolución de $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$ (0.22 g, 0.28 mmol) en 25 ml de Et₂O, a -30 °C, se trata con 1.2 ml de otra 1 M de CNBu^t en THF (1.2 mmol) y se agita a dicha temperatura durante media hora, para posteriormente, añadir LiInd (0.57 mmol), generado in situ por reacción de 0.3 ml de una disolución de indeno (1.92 M en éter de petróleo) en 20 ml de Et₂O con LiBuⁿ. Tras la adición, la mezcla de reacción toma un color amarillo intenso. Después de 30 min. de agitación a baja temperatura se lleva a sequedad y el residuo se cromatografía sobre una columna, a -15 °C, empleándose como soporte alúmina ácida y como eluyente una mezcla éter dietílico-éter de petróleo (1:1). La fracción eluida se concentra y por enfriamiento a -20 °C se obtiene un sólido en forma de polvo de color amarillo con un rendimiento del 40% (0.14 g).

*Preparación de $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{cod})\}$, **6***

Sobre una suspensión de $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ (2.35 g, 6.28 mmol) en 30 ml de Et₂O, a -70 °C, se añaden gota a gota 28 ml de una disolución 0.22 M de $\text{Mg}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}$ en Et₂O (6.28 mmol). La mezcla de reacción se deja

que alcance la temperatura ambiente y posteriormente se agita durante dos días. Al cabo de este tiempo la mezcla se enfría a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se añaden gota a gota 20 ml de una disolución saturada de cloruro amónico acuoso. La fracción etérea se separa, se seca sobre MgSO_4 , se concentra, y mediante enfriamiento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtienen 1.6 g de un sólido cristalino de color blanco, **6** (Rdto. 45%).

*Preparación de $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{CNBu}^t)_2\}$, **7***

Sobre una disolución de 0.26 g del compuesto **6** (0.52 mmol) en 15 ml de Et_2O , a la temperatura ambiente, se adicionan 2.2 ml de una disolución de CNBu^t 0.49 M en tolueno (1.04 mmol). Se deja agitando 8 h y posteriormente se lleva a sequedad. El residuo aceitoso resultante se extrae con 10 ml de éter de petróleo, se filtra, y mediante concentración y enfriamiento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la disolución resultante se obtienen 0.14 g del complejo **7** en forma de polvo de color blanco (Rdto. 50%).

*Preparación de $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2\}$, **8***

Sobre una disolución de **6** (0.26 g, 0.52 mmol) en 15 ml de Et_2O , a la temperatura ambiente, se adicionan 1.2 ml de una disolución de PMe_3 , 1 M en Et_2O (1.2 mmol). A continuación se deja agitando durante 8 h, y al cabo de este tiempo se lleva a sequedad. El residuo blanco aceitoso que resulta se extrae con una mezcla de 10 ml de éter de petróleo y 5 ml de éter dietílico, se filtra, y la disolución resultante se concentra y se enfría a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, resultando el isómero *cis*-**8** en forma de cristales blancos (0.14 g, Rdto. 50%). La concentración y enfriamiento de las aguas madres produjo el isómero *trans*-**8**, también en forma de cristales de color blanco (0.03 g, Rdto. 10%).

*Preparación de $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)\}$, **9***

Se disuelven 0.045 g de **7** (0.08 mmol) y 0.045 g de *cis*-**8** en 10 ml de Et_2O . A continuación se añade una alícuota de CNBu^t y se deja agitando durante 8 h. a la temperatura ambiente. Posteriormente se lleva a sequedad, se extrae con 10 ml de una mezcla éter de petróleo- Et_2O (3:1) y mediante

concentración y enfriamiento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la disolución resultante se obtienen 0.048 g de un sólido cristalino de color blanco, **9** (Rdto. 50%).

*Preparación de $\{Pt[CH(SiMe_3)_2](PMe_3)(CNBu^t)_2\}Cl$, **10***

Sobre una disolución de **9** (0.13 g, 0.24 mmol) en 10 ml de Et_2O , a la temperatura ambiente, se adicionan 0.74 ml de una disolución de $CNBut$ 1 M en Et_2O (0.74 mmol), observándose al poco tiempo la formación de un precipitado de color blanco. La mezcla se agita durante media hora y posteriormente se lleva a sequedad. El sólido blanco resultante se lava con 10 ml de éter de petróleo, se filtra, y posteriormente se seca mediante la aplicación de vacío. Se obtienen 0.11 g de **10** (Rdto. 75%).

*Preparación del complejo **10** con el anión BAR_4^- ($Ar = 3,5$ -bis(trifluorometil)-fenilo)*

Se disuelven 0.10 g de **10** (0.18 mmol) y 0.16 g de $NaBAR_4$ (0.18 mmol) en 15 ml de Et_2O a la temperatura ambiente, observándose la inmediata aparición de turbidez. Después de 15 min de agitación, la mezcla de reacción se filtra, y se reduce hasta 5 ml el volumen de la disolución resultante. A continuación se enfría a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se añaden 10 ml de éter de petróleo. El sólido que precipita de color amarillo pálido se separa mediante filtración y se seca bajo vacío. Se obtienen 0.14 g del complejo **10** con el grupo BAR_4 como anión que compensa la carga positiva del catión complejo (Rdto. 50%).

*Preparación de $\{Pt[C(NHBut^t)=C_5H_4][CH(SiMe_3)_2](CNBut^t)(PMe_3)\}$, **11***

Sobre una suspensión de **10** (0.08 g, 0.128 mmol) en 20 ml de Et_2O , a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, se añaden 3.2 ml de una disolución 0.04 M de $CpNa$ en THF (0.13 mmol). Inmediatamente después de la adición se retira el baño frío y se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente. Una vez transcurridos 30 min, se lleva a sequedad y el residuo que resulta se extrae con 10 ml de éter de petróleo y 5 ml de Et_2O . Después de filtrar, resulta una disolución amarilla que se concentra, y por enfriamiento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se

obtienen 0.035 g del compuesto **11** en forma de cristales de color amarillo-verdoso (Rdto. 40%).

TABLA I. Análisis elemental y datos de IR de los complejos 1-5.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν _{CN}	ν _{NH}
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNPr ⁱ), 1	37.90 (37.65)	8.50 (7.80)	2.97 (3.13)	2202	
CpPd{C[CH(SiMe ₃) ₂]=NPr ⁱ }(CNPr ⁱ), 2	51.17 (51.10)	8.22 (8.30)	6.23 (5.96)	2174, 1628	
Pd[C(NHPr ⁱ)=C ₅ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNPr ⁱ)(PMe ₃), 3	51.18 (50.68)	8.73 (8.63)	5.07 (5.14)	2180, 1514	3340
(η ³ -C ₉ H ₇)Pd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃), 4	49.72 (49.95)	7.52 (7.66)			
Pd[C(NHBu ^t)=C ₉ H ₆][CH(SiMe ₃) ₂](CNBu ^t)(PMe ₃), 5	55.59 (55.89)	8.56 (8.51)	4.57 (4.49)	2180, 1530	3390

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol. Valores en cm⁻¹.

TABLA II. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 1-3

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$					$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$
	CH^b	SiMe_3	Pr^i c	PMe_3^e	Otros c	PMe_3
$\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNPr}^i)$, 1		0.31 s	0.72 d (6.6) 2.98 h (6.6)	1.14 d (10)		-9.6 s
$\text{CpPd}\{\text{C}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]=\text{NPr}^i\}(\text{CNPr}^i)$, 2	2.25 s	0.34 s	0.59 d (6.6) 1.30 d (6.3) 2.9 h (6.6) 3.69 h (6.3)		5.94 s Cp	
$\text{Pd}[\text{C}(\text{NHPr}^i)=\text{C}_5\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)$, 3	-0.56 d (14)	0.33 s 0.46 s	0.68 d, 3H (6.5) 0.69 d, 3H (6.5) 0.90 d, 3H (6.4) 1.12 d, 3H (6.4) 2.83 hd, 1H (6.6, 0.8 d) 4.27 dh, 1H (9.3, 6.6)	0.94 d (9)	4 CH_{fulv} : 6.66 m, 1H 6.83 m, 2H 7.12 m, 1H 6.22 d a, 1H (9.5) NH	-15.8 s

a Espectros registrados en C_6D_6 . Constantes de acoplamiento en Hz. b $^3\text{J}_{\text{HP}}$ entre paréntesis. c $^3\text{J}_{\text{HH}}$ entre paréntesis. d $^4\text{J}_{\text{HP}}$. e $^2\text{J}_{\text{HP}}$ entre paréntesis.

TABLA III. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 4 y 5.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$				$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$
	CH ^b	SiMe ₃	PMe ₃ ^c	Otros ^d	PMe ₃
$(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)$ 4	-1.06 d (11)	-0.12 s	1.4 d (10)	5.74 s a, 2H CH _{pos. 1, 3} (Ind) 6.51 t, 1H (3.1) CH _{pos. 2} (Ind) 6.81 m, 2H CH _{benc} (Ind) 7.12 m, 2H CH _{benc} (Ind)	-11.1 s
$\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{C}_9\text{H}_6][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)$ 5	-0.66 d (14)	0.37 s 0.51 s	0.87 d (9)	0.76 s CNCMe ₃ 1.4 s NHCMe ₃ CH anillo Cp: 6.99 d, 1H (4.7) 7.76 d, 1H (4.7) CH anillo benc. : 7.29 dd, 1H (14.7, 7.4) 7.38 dd, 1H (14.8, 7.6) 7.83 d, 1H (7.5) 7.94 d, 1H (7.8) 7.27 s a NH	-16.1 s

^a Espectros registrados en acetona-d₆ para 4 y C₆D₆ para 5. Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^3J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^c $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^d $^3J_{\text{HH}}$ entre paréntesis.

TABLA IV. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 1-3.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$				
	CH ^b	SiMe ₃	Pr ⁱ	PMe ₃ ^c	Otros ^b
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNPr ⁱ), 1	7.65 s	4.0 s	21.5 s CNCHMe ₂ 47.8 s CNCHMe ₂	13.8 d (31)	138.6 d (168) CNCHMe ₂
CpPd{C[CH(SiMe ₃) ₂]=NPr ⁱ }(CNPr ⁱ), 2	47.6 s	1.5 s	22.0 s CNCHMe ₂ 23.5 s CNCHMe ₂ 49.3 s CNCHMe ₂ 62.8 s CNCHMe ₂		96.2 s Cp 168.2 s Pd-C=N
Pd[C(NHPr ⁱ)=C ₅ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNPr ⁱ)(PMe ₃), 3	0.91 d (4)	4.68 s 4.83 s	22.3, 22.5 s CNCHMe ₂ 23.5, 24.1 s NHCHMe ₂ 49.0 s CNCHCMe ₂ 52.8 s NHCHCMe ₂	15.3 d (32)	103.1 s CH _{fulv} 114.3 s CH _{fulv} 115.8 s CH _{fulv} 122.7 s CH _{fulv} 126.7 s C=CC ₄ H ₄ 206.7 d (10) Pd-C=CC ₄ H ₄

^a Espectros registrados en C₆D₆. Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^2J_{\text{CP}}$ entre paréntesis. ^c $^1J_{\text{CP}}$ entre paréntesis.

TABLA V. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **4** y **5**.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{\text{a}}$			
	CH ^b	SiMe ₃	PMe ₃ ^c	Otros ^b
$(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)$ 4	-3.1 d (6)	4.4 s	18.3 d (29)	80.2 s a CH _{pos. 1, 3} (Ind) 110.8 s CH _{pos. 2} (Ind) 117.6, 122.6 s CH _{benc} (Ind) 135.8 s C _{pos. 3a, 7a} (Ind)
$\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{C}_9\text{H}_6][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)$ 5	-0.1 d (5)	4.9 s 5.2 s	14.5 d (30)	28.7 s CNCMe ₃ 31.4 s NHCMe ₃ 52.8 s CNCMe ₃ 56.9 s NHCMe ₃ 112.4, 118.0 s CH (Cp) 119.8 s C=CC ₈ H ₆ 120.3, 120.8, 134.3 s CH _{benc} 129.9, 140.6 s C _{benc} 196.7 d (9) Pd-C=CC ₈ H ₆

^a Espectros registrados en acetona-d₆ para **4** y C₆D₆ para **5**. Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^2J_{\text{CP}}$ entre paréntesis. ^c $^1J_{\text{CP}}$ entre paréntesis.

TABLA VI. Análisis elemental y datos de IR de los complejos 6-11.

COMPUESTO	Análisis (%) ^a			IR ^b	
	C	H	N	ν _{CN}	ν _{NH}
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(cod), 6	36.23 (36.16)	6.44 (6.23)			
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(CNBu ^t) ₂ , 7	36.93 (36.71)	6.75 (6.66)	4.69 (5.04)	2192	
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃) ₂ , 8	28.43 (28.79)	7.01 (6.83)			
Pt[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNBu ^t), 9	33.10 (32.8)	6.95 (6.74)	2.52 (2.55)	2178	
{Pt[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃)(CNBu ^t) ₂ }BAr ₄ , ^c 10	42.05 (41.77)	3.92 (3.88)	1.84 (1.87)	2200	
Pt[C(NHBu ^t)=C ₅ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNBu ^t)(PMe ₃), 11	45.45 (45.36)	7.80 (7.77)	3.90 (4.23)	2160, 1520	3350

^aValores calculados entre paréntesis.

^bEmulsión en Nujol. Valores en cm⁻¹.

^cAr = 3,5-bis(trifluorometil)-fenilo

TABLA VII. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 6-9.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$				$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$
	CH^b	SiMe_3	PMe_3^c	Otros	PMe_3
$\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}(\text{cod})]$, 6	0.57 s ($^2J_{\text{HPt}} = 64$)	0.12 s		2.1-2.6 m, 8H $\text{CH}_2(\text{cod})$ 4.42 m, 2H ($^2J_{\text{HPt}} = 73$) $\text{CH}(\text{cod})$ 5.35 m, 2H ($^2J_{\text{HPt}} = 36$) $\text{CH}(\text{cod})$	
$\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}(\text{CNBu}^t)_2]$, 7	0.42 s ($^2J_{\text{HPt}} = 93$)	0.05 s		1.52 s, 18H CNCMe_3	
<i>cis</i> - $\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]$, 8	0.18 dd (11, 9)	0.55 s	1.02 d (10) 1.06 d (8.9)		-17.3 d ($^2J_{\text{PP}} = 15$) ^e -28.2 d ($^2J_{\text{PP}} = 15$) ^f
<i>trans</i> - $\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]$, 8	0.48 dd (15, 10)	0.03 s 0.06 s	1.46 dd (8.6, 1 ^d) 1.56 dd (8.4, 2 ^d)		q AB -12.0 ($^2J_{\text{PP}} = 500$) ^g -19.1 ($^2J_{\text{PP}} = 500$) ^h
$\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)]$, 9 (isom. mayor.)		0.45 s	1.09 d (10)	0.97 s CNCMe_3	-18.0 s ($^1J_{\text{PPt}} = 1660$)
$\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)]$, 9 (isom. minor.)		0.64 s	1.06 d (10)	0.87 s CNCMe_3	-15.3 s ($^1J_{\text{PPt}} = 1750$)

^a Espectros registrados en C_6D_6 excepto los correspondientes a 6 y 7, obtenidos en CDCl_3 . Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^3J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^c $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^d $^4J_{\text{HP}}$. ^e $^1J_{\text{PPt}} = 1830$. ^f $^1J_{\text{PPt}} = 4150$. ^g $^1J_{\text{PPt}} = 2760$. ^h $^1J_{\text{PPt}} = 2840$.

TABLA VIII. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **10** y **11**.

COMPUESTO	$^1\text{H}^a$				$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$
	CH^b	SiMe_3	PMe_3^c	Otros	PMe_3
$\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)\}\text{Cl}$, 10	0.7 d (8) $^2J_{\text{HPt}} = 71$	0.15 s	1.95 d (10)	1.63 s CNCMe_3	-21.5 s ($^1J_{\text{PPt}} = 1560$)
$\text{Pt}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{C}_5\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)$ 11		-0.18 s 0.08 s	1.35 d (10)	1.5 s CNCMe_3 4 CH_{fulv} : 5.70 m, 1H 5.74 m, 1H 6.14 m, 1H 6.60 m, 1H 7.60 s a ($^3J_{\text{HPt}} = 105$), NH	-24.2 s ($^1J_{\text{PPt}} = 1970$)

^a Espectros registrados en CDCl_3 para **10**, y en acetona- d_6 , a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, para **11**. Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^3J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^c $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis.

TABLA IX. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 6-9.

COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{\text{a}}$			
	CH^{b}	SiMe_3	PMe_3^{c}	Otros
$\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{cod}), \mathbf{6}$	23.2 s ($^1J_{\text{CPt}} = 570$)	4.2 s		28.2 s CH_2 (cod) $^2J_{\text{CPt}} = 9$ 31.7 s CH_2 (cod) $^2J_{\text{CPt}} = 10$ 85.0 s CH (cod) $^1J_{\text{CPt}} = 213$ 111.3 s CH (cod) $^1J_{\text{CPt}} = 42$
$\text{trans-Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{CNBu}^{\text{t}})_2, \mathbf{7}$	-7.5 s ($^1J_{\text{CPt}} = 509$)	3.71 s		29.9 s CNCMe_3 58.0 s CNCMe_3 129.5 s CNCMe_3
$\text{cis-Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2, \mathbf{8}$	11.8 d (77) ($^1J_{\text{CPt}} = 447$)	6.1 s	14.8 d (30) 17.3 dd (42, 3 ^d)	
$\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^{\text{t}}), \mathbf{9}$ (isom. mayor.)	16.0 d (77)	4.4 s	14.1 d (30)	30.0 s CNCMe_3 58.0 s CNCMe_3

^a Espectros registrados en CDCl_3 excepto el correspondiente a **8**, obtenido en C_6D_6 . Constantes de acoplamiento en Hz. ^b $^2J_{\text{CP}}$ entre paréntesis. ^c $^1J_{\text{CP}}$ entre paréntesis. ^d $^3J_{\text{CP}}$.

TABLA X Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **10** y **11**.

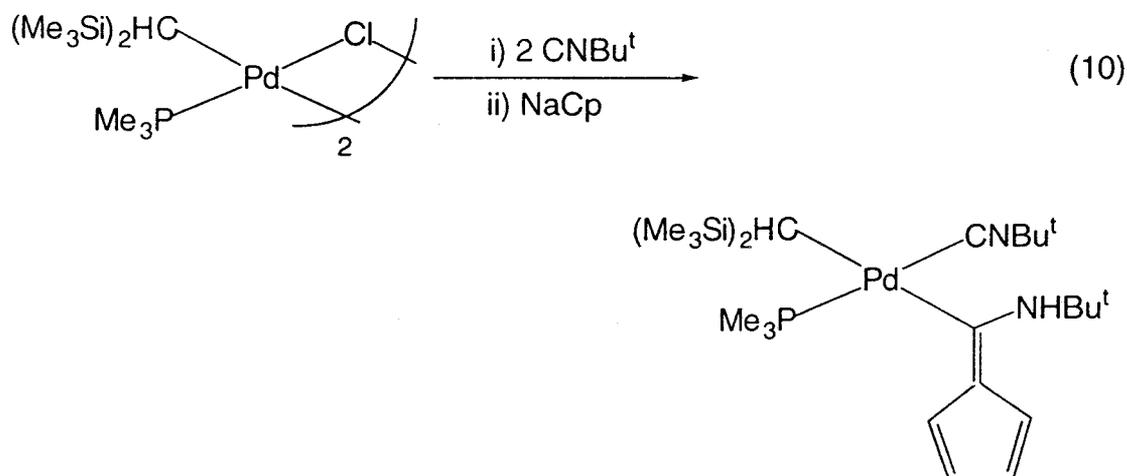
COMPUESTO	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a			
	CH ^b	SiMe ₃	PMe ₃ ^c	Otros
trans-{Pt[CH(SiMe ₃) ₂](CNBu ^t) ₂ (PMe ₃)}Cl, 10	7.6 d (54) ¹ J _{C_{Pt}} = 332	4.3 s	15.6 d (35)	29.8, 29.9 s CNCMe ₃ 60.3, 60.6 s CNCMe ₃ 125.8 s ¹ J _{C_{Pt}} = 1460 CNCMe ₃ 127.3 s ¹ J _{C_{Pt}} = 1430 CNCMe ₃
Pt[C(NHBu ^t)=C ₅ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNBu ^t)(PMe ₃) 11	-3.0 d (69)	5.6 s 6.5 s	13.9 d (33)	29.9 s CNCMe ₃ 31.4 s NHCMe ₃ 54.3 s CNCMe ₃ 59.1 s NHCMe ₃ 105.1, 113.9, 115.6, 124.8 s CH _{fulv} 128.4 s C=CC ₄ H ₄ 193.8 d (11) ^b Pt-C=CC ₄ H ₄

^a Espectro registrado en CDCl₃ para **10**, y en acetona-d₆, a -50 °C, para **11** Constantes de acoplamiento en Hz. ^b ²J_{CP} entre paréntesis.

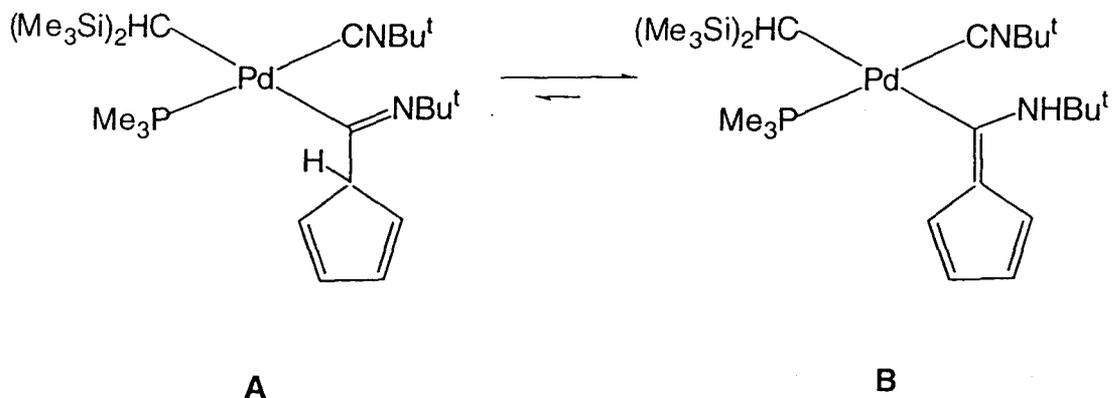
^c ¹J_{CP} entre paréntesis.

II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En nuestro grupo de investigación se ha llevado previamente a cabo la síntesis y el estudio de la reactividad de la especie dímica de composición $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$, que contiene el ligando alquilo voluminoso bis-(trimetilsilil)metilo. El tratamiento de ésta, a baja temperatura, con dos equivalentes de CNBu^t y, posteriormente, con un equivalente de NaCp , da lugar a la formación de un derivado de composición $\{\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{C}_5\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)\}$, de manera que se produce la incorporación de dos moléculas de CNBu^t y un anión Cp^- (ec. 10).^{5,46}



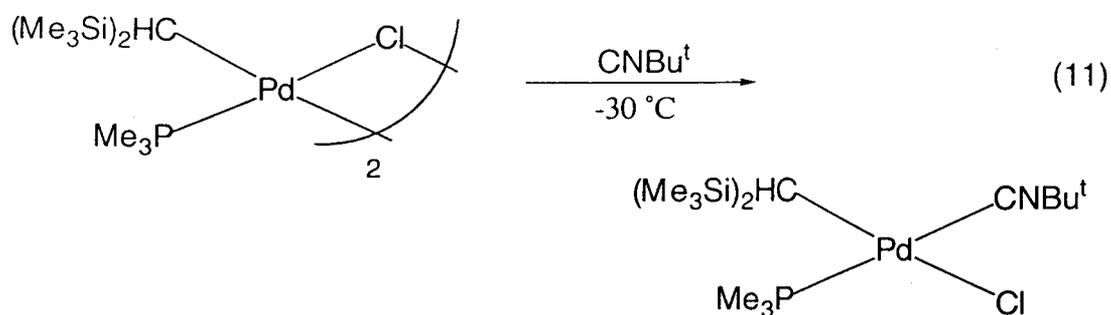
En un sentido formal, se puede considerar que ha tenido lugar la inserción de una molécula de CNBu^t en un enlace $\text{Pd}-\eta^1\text{-Cp}$ para dar la especie de tipo imina **A**, que posteriormente experimentaría una tautomerización hacia la forma de enamina **B**, termodinámicamente más estable (esquema 9). La mayor estabilidad de la forma de enamina resulta poco usual dentro de la química de los iminoacilos de los metales de transición, en la que predominan las estructuras de tipo imina.⁴⁷ Floriani y colaboradores han descrito recientemente un proceso de tautomerización imina-enamina gobernado por la formación de un heterociclo estabilizado por un puente de hidrógeno.⁴⁸ En otros trabajos realizados por nuestro grupo⁴⁷ se ha encontrado un equilibrio entre las formas de imina y de enamina en los complejos de tipo iminoacilo de composición *trans*- $\{\text{Pd}[\text{C}(=\text{NBU}^t)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-X})]\text{Cl}(\text{PR}_3)_2\}$. En el presente caso, es probable que la formación de la unidad fulvénica sea la que proporcione la fuerza impulsora necesaria para que la transformación se lleve a cabo.⁴⁹



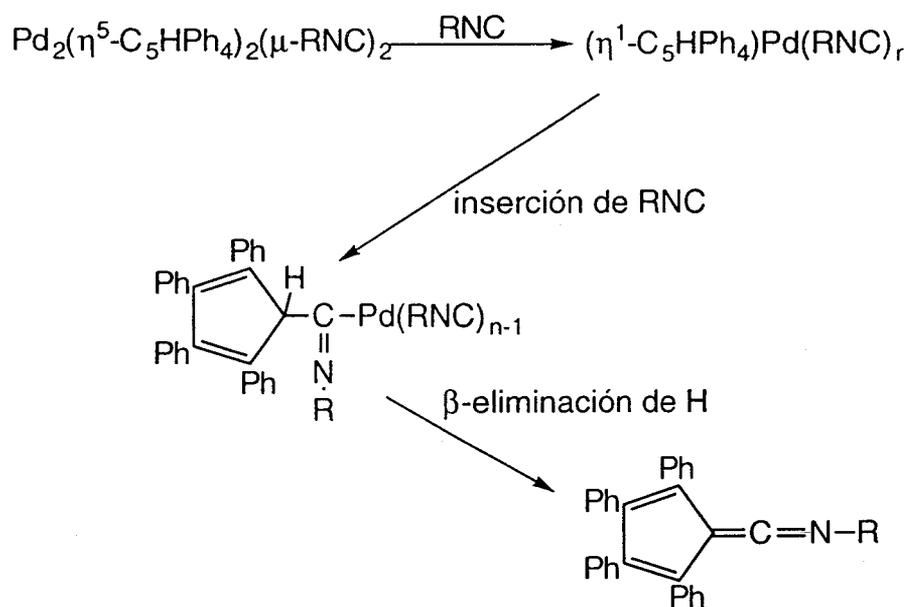
Esquema 9

Existen dos posibles vías mecanicistas para explicar la formación del ligando fulveno. La primera de ellas implicaría la emigración de un ligando Cp (coordinado en la forma monohapto) sobre el átomo de carbono de un ligando isonitrilo, asimismo coordinado, en una especie intermedia de composición $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\}$,⁵⁰ mientras que la segunda supondría un ataque nucleófilo directo del anión Cp^- sobre dicho átomo de carbono en la especie catiónica $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)\}^+$.⁵¹

Con el objetivo de obtener información sobre el mecanismo de la transformación se han llevado a cabo los estudios que se describen a continuación. La reacción de la especie dímera $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$ con un solo equivalente de CNBu^t tiene lugar con la ruptura del puente de Cl y la formación del complejo $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)\text{Cl}\}$, que contiene un ligando isonitrilo coordinado de modo terminal (ec. 11). Teniendo en cuenta los precedentes bibliográficos,⁵² se puede pensar que este complejo reaccionaría con un segundo equivalente de CNBu^t para formar un derivado catiónico de composición $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)_2\}\text{Cl}$, el cual podría estar implicado en la formación de la especie metalafulvénica. Los intentos dirigidos al aislamiento y caracterización de dicha especie han resultado, sin embargo, infructuosos.

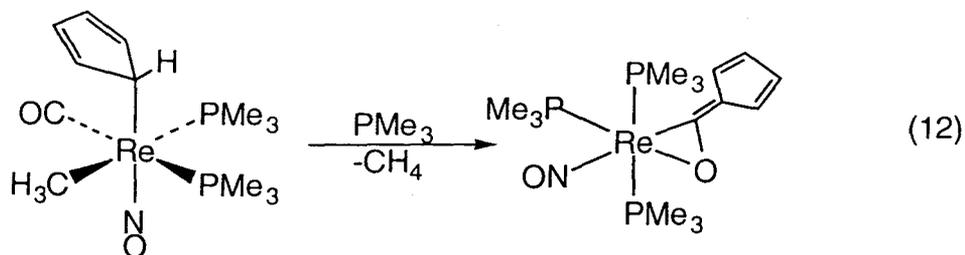


Cabe decir, que a pesar de los precedentes bibliográficos que existen para el modo de coordinación monohapto del ligando Cp,⁵³ se conocen muy pocos casos de productos de inserción derivados de esta agrupación Cp. Yamamoto ha propuesto una especie del tipo A como intermedio en la transformación que se muestra en el esquema 10, pero sin aportar evidencia experimental sobre la misma.⁵⁴

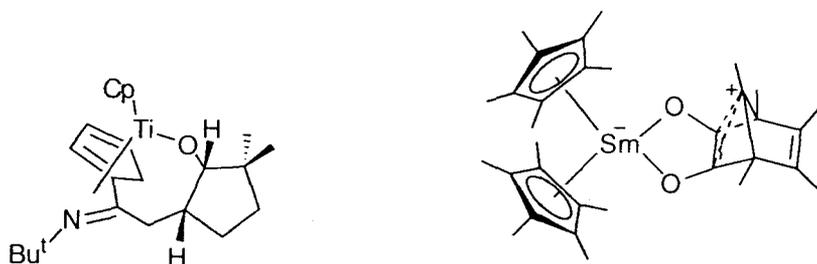


Esquema 10

Por su parte, Casey y colaboradores han descrito una transformación singular que podría explicarse suponiendo la inserción de una molécula de CO en un enlace Re- η^1 -Cp, con posterior evolución del acilo de Cp formado (ec. 12).⁵⁵



También en fechas muy recientes se ha descrito un proceso de inserción de isonitrilo en un metalaciclo de Ti, con la participación de un ligando ciclopentadienilo en la formación del producto final.⁵⁶ Y por último cabe asimismo mencionar una reacción que implica el acoplamiento de dos moléculas de CO y un ligando Cp en la esfera de coordinación de un centro metálico de Sm(III).⁵⁷



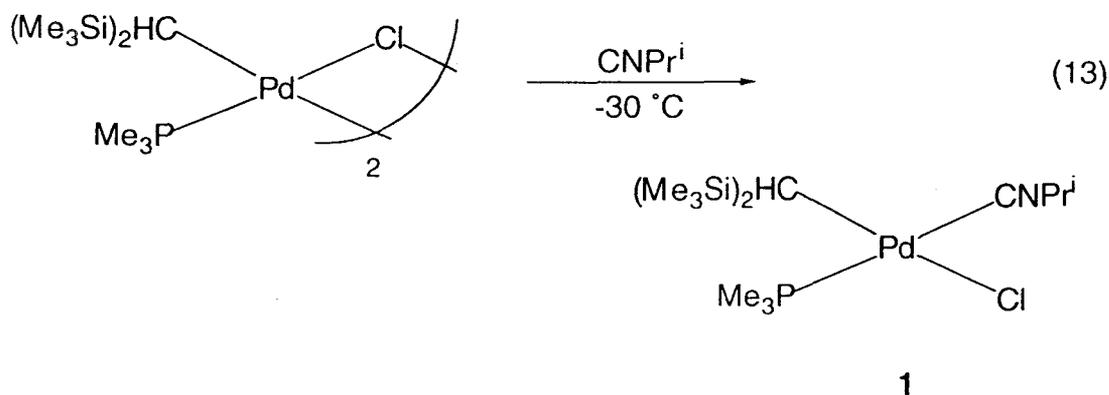
Como continuación al trabajo presentado en la Tesis Doctoral de T. R. Belderraín,⁵ en la presente se ha tratado de completar el estudio del sistema anterior consiguiendo información adicional sobre el mismo mediante el empleo de un isonitrilo menos voluminoso (CNPrⁱ), y de otro ligando semejante a los ciclopentadienilo, el indenilo, Ind. Con el mismo deseo de obtener un mejor conocimiento del mecanismo de la reacción de formación del ligando fulveno, aislando y caracterizando posibles especies intermedias, se ha abordado el estudio análogo del correspondiente sistema de Pt.

II.3.1. Compuestos organometálicos de Pd(II) que contienen el grupo alquilo voluminoso $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de complejos metalafulvénicos de Pd(II).

Todos los compuestos de Pd que se describen en este capítulo son térmicamente estables en estado sólido. Durante períodos cortos de tiempo se pueden manipular, en contacto con la atmósfera, aunque en disolución son muy inestables frente al oxígeno y la humedad. Son solubles, en general, en los disolventes orgánicos habituales (éter de petróleo, éter dietílico, benceno, etc), lo que permite su fácil cristalización y caracterización.

II.3.1.1. Preparación y caracterización del complejo $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNPr}^i)\}$, 1.

El complejo **1** resulta de la adición de un equivalente de CNPr^i sobre las disoluciones etéreas de la especie dímera $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$, enfriadas a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, (ec. 13). Se cristaliza desde mezclas éter de petróleo-éter dietílico en forma de sólido pulverulento de color blanco. Como puede observarse, la reacción de ruptura del puente de Cl es completamente estereoselectiva al igual que ocurría con el CNBu^t .^{58a}

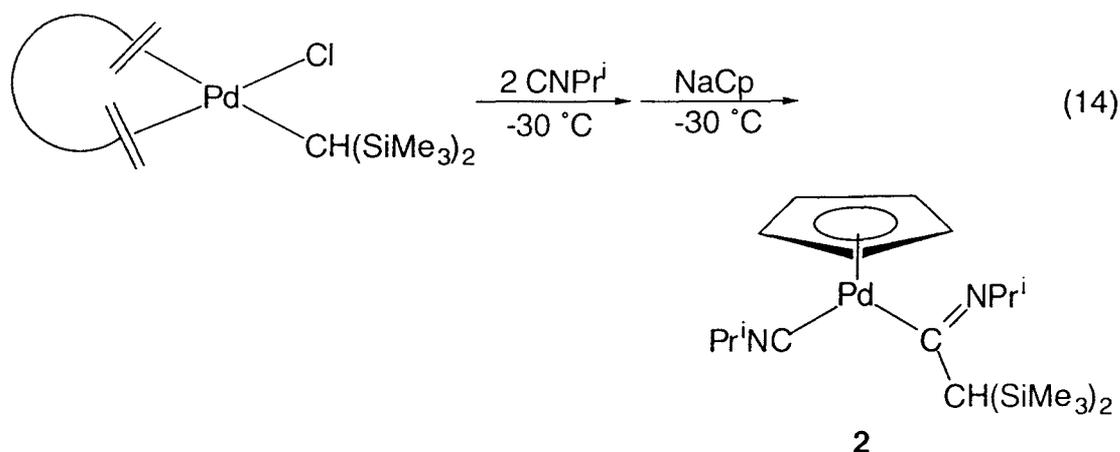


La aparición en el espectro de IR de una banda a 2200 cm^{-1} pone de manifiesto la presencia de un ligando isonitrilo coordinado de modo terminal.⁵⁹

Por otra parte, la constante de acoplamiento $^2J_{C-P}$, correspondiente al átomo de carbono $CNPr^i$ (δ 138.6, d, 168 Hz), observada en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, es indicativa de una disposición mutuamente *trans* de los ligandos $CNPr^i$ y PMe_3 .^{58a, 60} A la misma conclusión conduce la observación de una señal de tipo singlete para el grupo Pd-CH, en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$.

II.3.1.2. Preparación y caracterización del complejo [CpPd{C[CH(SiMe₃)₂]=NPrⁱ}(CNPrⁱ)], 2.

La adición consecutiva de 2 equivalentes de $CNPr^i$ y un equivalente de NaCp sobre las disoluciones de $\{Pd[CH(SiMe_3)_2]Cl(cod)\}$, mantenidas a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, permite, mediante manipulación adecuada, la obtención del complejo **2** en forma de cristales de color rojo-anaranjado (ec. 14).



La aparición en el espectro de IR de una banda a 2170 cm^{-1} indica la presencia de un ligando isonitrilo terminal coordinado al centro metálico de Pd(II).

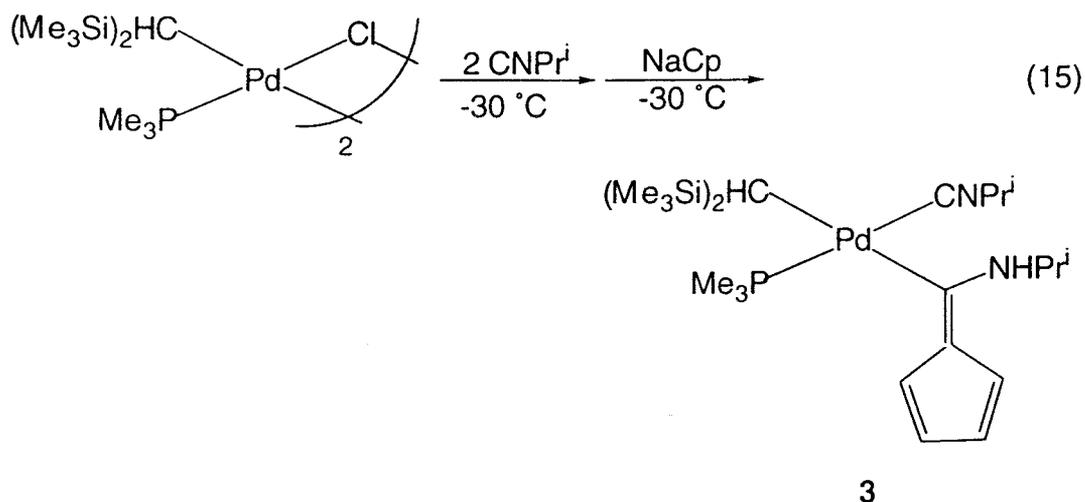
Por otro lado, el desplazamiento observado hacia campo bajo para las señales correspondientes a la agrupación $CH(SiMe_3)_2$ (δ 2.25 en el espectro de RMN de 1H y 47.6 en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$) pone de manifiesto que el grupo alquilo no está unido directamente al metal. La absorción en el IR a 1630 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) y la señal en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ a δ 168.2 confirman que ha tenido lugar la inserción emigratoria de una

molécula de CNPr^i en el enlace $\text{Pd-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ para dar un ligando de tipo iminoacilo monohapto.^{52b} Por su parte, la observación de una señal a δ 5.94 en el espectro de RMN de ^1H , con una intensidad relativa correspondiente a cinco protones indica que la molécula también contiene un ligando Cp coordinado del modo usual pentahapto.

II.3.1.3. Preparación y caracterización del complejo

$\{\text{Pd}[\text{C}(\text{NHPr}^i)=\text{C}_5\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)\}$, 3.

La reacción del dímero $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$, a baja temperatura, primero con dos equivalentes de CNPr^i y posteriormente con un equivalente de NaCp , produce una mezcla compleja de productos. Sin embargo, mediante cromatografía de columna a baja temperatura se puede aislar un compuesto cuyos datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formulación propuesta **3** (ec. 15).



La observación en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de pequeños acoplamientos entre el átomo de fósforo del ligando PMe_3 y los átomos de carbono $\text{Pd-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ y el *exo* de la unidad fulvénica (δ 0.9, d, $^2J_{\text{C-P}} = 4$ y δ 206.7, d, $^2J_{\text{C-P}} = 10$ Hz respectivamente), sugieren una disposición *cis* del ligando fosfina con respecto a ambos grupos.

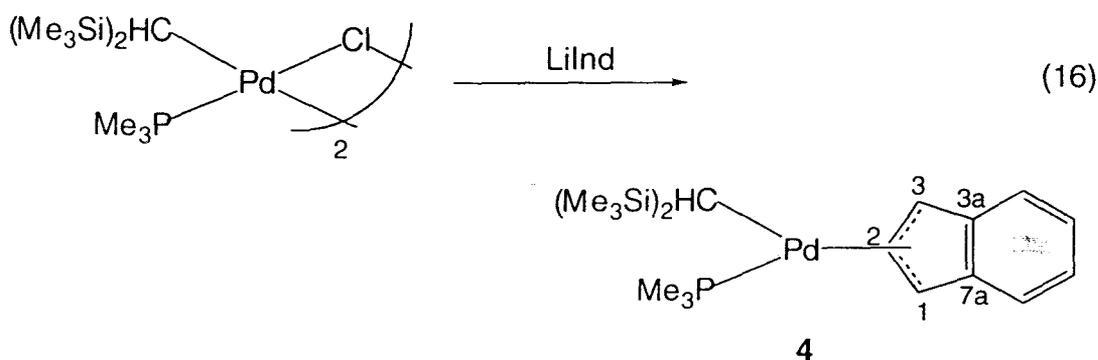
El espectro de IR contiene una absorción débil a 3340 cm^{-1} , indicativa de la presencia de un enlace N-H, cuya existencia se confirma mediante la observación de una señal singlete ancha, a $\delta\ 6.22$, en el espectro de RMN de ^1H . Como sucedía con el metalafulveno derivado de CNBu^t la rotación alrededor del doble enlace $\text{Pd-C}=\text{C}$ es lenta en la escala de tiempos de RMN, a la temperatura ambiente. Cabe finalmente señalar que la gran congestión estérica que existe en este compuesto impide que el plano molecular sea un plano efectivo de simetría y hace, en consecuencia, que los dos grupos SiMe_3 sean diasterotópicos a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

El complejo **3** es un producto térmicamente inestable que se descompone con rapidez en disolución a la temperatura ambiente.

II.3.1.4. Preparación y caracterización del complejo

$\{(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)\}$, **4**.

Cuando sobre una disolución en éter del dímero $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$ se añade un equivalente de LiC_9H_7 , se forma el complejo **4** (ec. 16), el cual se puede aislar en forma de cristales de color naranja mediante cristalización desde sus disoluciones en éter de petróleo.



La comparación de los desplazamientos químicos de los átomos de carbono C-1 y C-3, C-2, C-3a y C-7a del ligando indenilo ($\delta\ 80.2$, 110.8 y 135.8 respectivamente) con los correspondientes del complejo $\{(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{PdCl}\}_2$ ($\delta\ 85.4$, 114.0 y 136.9)⁶¹ indica claramente su coordinación en el modo trihapto y, por tanto, que se trata de un complejo de 16

electrones de valencia. Baker y Tulip han puesto de manifiesto la existencia de una correlación entre la diferencia de los desplazamientos químicos de los carbonos 3a y 7a del ligando indenilo de un complejo y del indenilo de sodio ($\Delta\delta(\text{C-3a}, 7\text{a})$), y la hapticidad de dicho ligando.⁶² Según este estudio, los valores de este parámetro comprendidos entre -20 y -40 ppm son indicativos de indenilos η^5 planos, entre -10 y -20, de indenilos η^5 distorsionados, y entre +5 y +30, de indenilos η^3 . En el caso de **4** el valor encontrado es de 5.1 ppm de acuerdo con la coordinación propuesta.

Por otra parte, la observación de señales anchas a δ 5.74 en el espectro de RMN de ^1H y a δ 80.2 en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (fig. 1 y 2) parece indicar la existencia de un proceso fluxional. Es probable que éste implique la rotación restringida del ligando indenilo alrededor del enlace Pd-C₉H₇^{62,63} aunque, a la temperatura ambiente, la situación es próxima al límite de intercambio rápido.

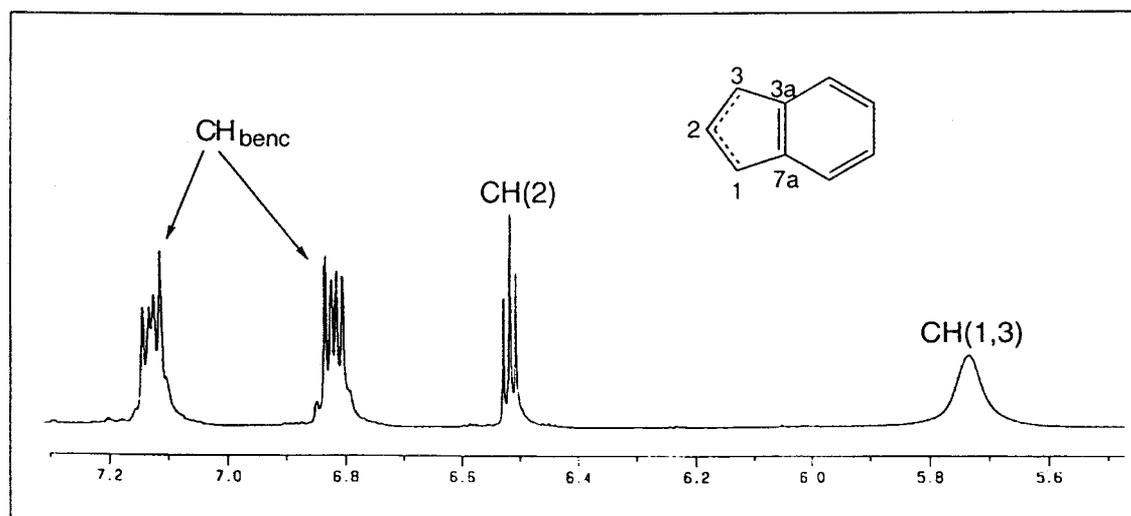


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** en acetona- d_6 . Región de campo bajo.



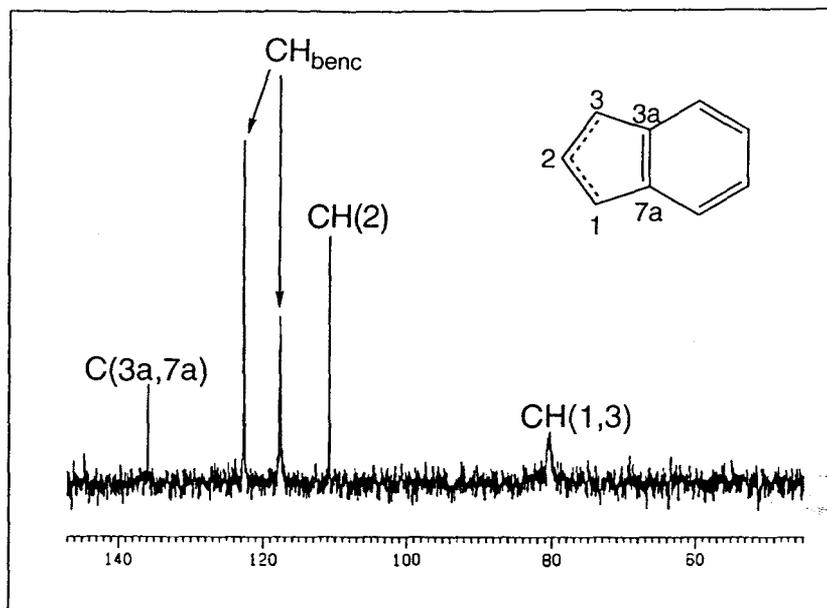
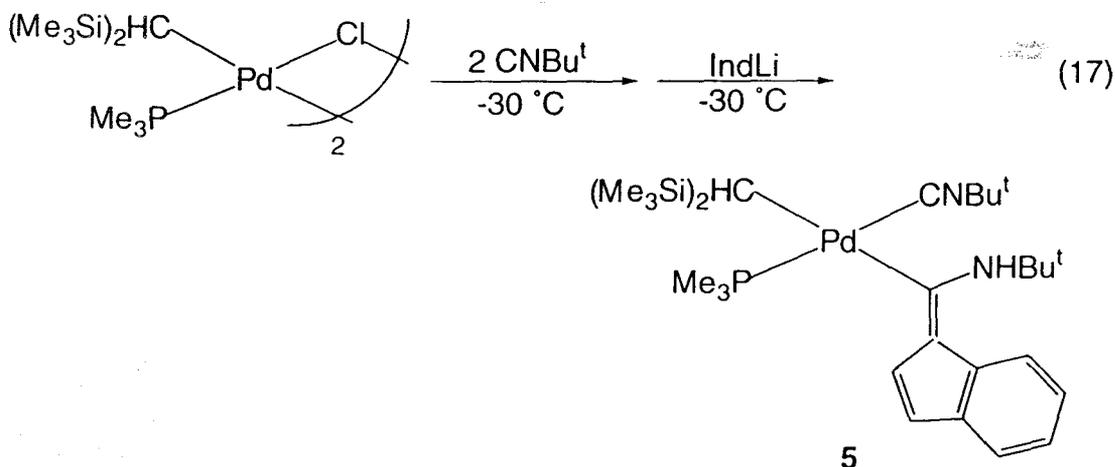


Figura 2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** en acetona- d_6 . Región aromática.

II.3.1.5. Preparación y caracterización del complejo



La síntesis del complejo **5** se lleva a cabo como se indica en la ecuación 17, es decir, mediante la adición consecutiva de dos equivalentes de CNBu^t y un equivalente de LiC_9H_7 a una disolución de $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$ en Et_2O , a baja temperatura:



La presencia de una absorción débil a 3390 cm^{-1} en el espectro de IR y de una señal singlete ancha a 7.27 ppm en el espectro de RMN de ^1H (correspondientes a la agrupación N-H), así como de señales en el rango $100\text{-}150\text{ ppm}$ en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ponen de manifiesto la existencia de una unidad fulvénica (esta vez con un anillo bencénico fusionado) que se encuentra unida al metal a través del átomo de carbono *exo* que resuena a $\delta\ 196.7$.

Una vez más, los pequeños acoplamientos encontrados entre el átomo de fósforo del ligando PMe_3 y los átomos de carbono unidos directamente al metal de los ligandos alquilo y fulveno ($\delta\ -0.1$, d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 5$ y $\delta\ 196.7$, d, 9 Hz respectivamente) son indicativos de una disposición *cis* de ambos respecto al ligando fosfina.

Dependiendo de la posición del anillo bencénico y teniendo en cuenta que la rotación alrededor del doble enlace $\text{Pd-C}=\text{C}$ no es libre pueden resultar dos estereoisómeros **C** y **D**, de los que sólo uno se observa mediante espectroscopía de RMN. Los experimentos de NOE realizados pusieron de manifiesto que el estereoisómero presente en disolución es el **C**.

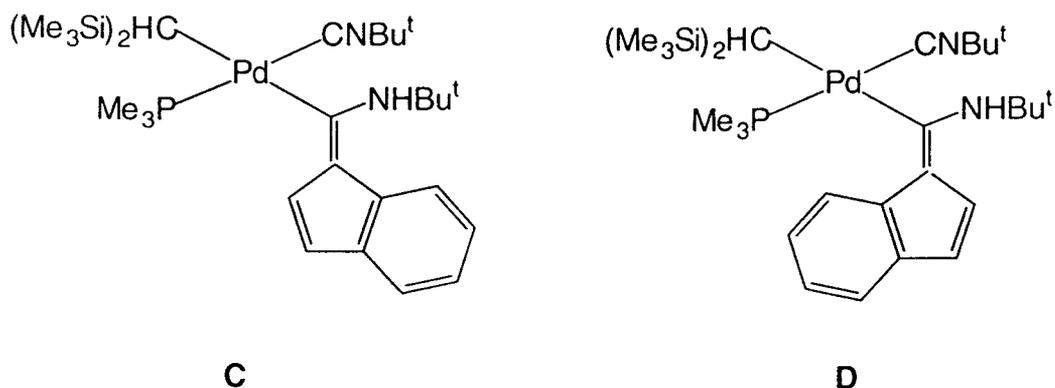


Figura 3. Estereoisómeros posibles para el complejo **5**.

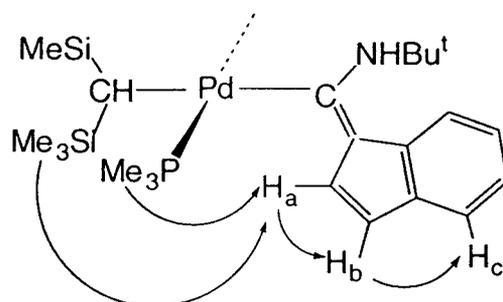


Figura 4. Experimentos de NOE.

Los resultados obtenidos en este apartado cuya discusión se acaba de realizar, ponen de manifiesto que tanto el uso de un isonitrilo menos voluminoso (CNPrⁱ) como el de otro ligando de tipo ciclopentadienilo (indenilo) permite obtener nuevas especies metalafulvénicas de Pd con idéntica estereoquímica. En el caso del CNPrⁱ, el fulveno que se forma es menos estable que el análogo con CNBut^t y por ello, se precisó de un mayor esfuerzo experimental para su aislamiento. Por su parte, el uso del indenilo, además de demostrar la generalidad de la reacción para los aniones Cp', permite obtener un compuesto termodinámicamente más estable, como consecuencia de la introducción de un anillo bencénico fusionado con la unidad fulvénica.

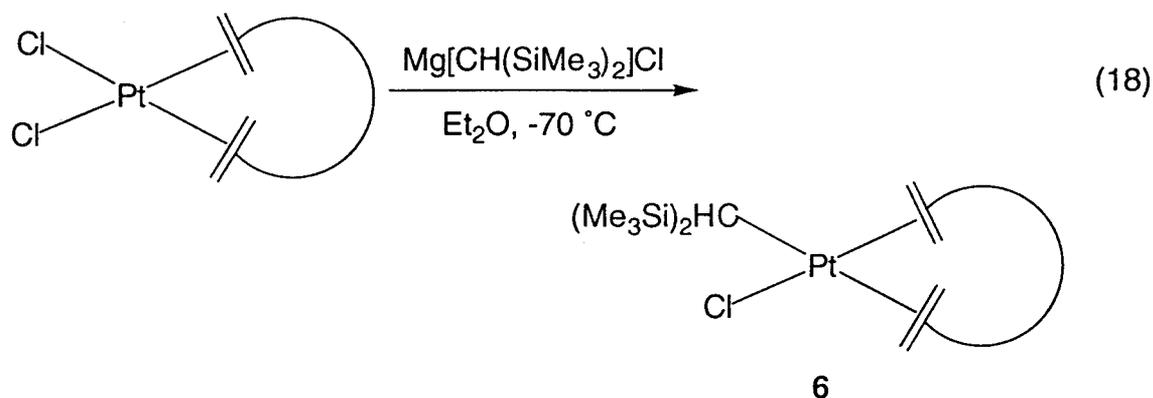
II.3.2. *Compuestos organometálicos de Pt(II) que contienen el grupo alquilo voluminoso -CH(SiMe₃)₂. Síntesis de un complejo metalafulvénico de Pt(II).*

Todos los compuestos de Pt que se describen en este capítulo son estables frente a la acción del aire, tanto en estado sólido como en disolución, a excepción del **11**, que se descompone en disolución, a velocidad apreciable, en contacto con la atmósfera. Todos ellos son solubles en éter dietílico y en disolventes clorados, excepto el **10** que es poco soluble en Et₂O.

II.3.2.1. Preparación y caracterización del complejo {Pt[CH(SiMe₃)₂]Cl(cod)}, **6.**

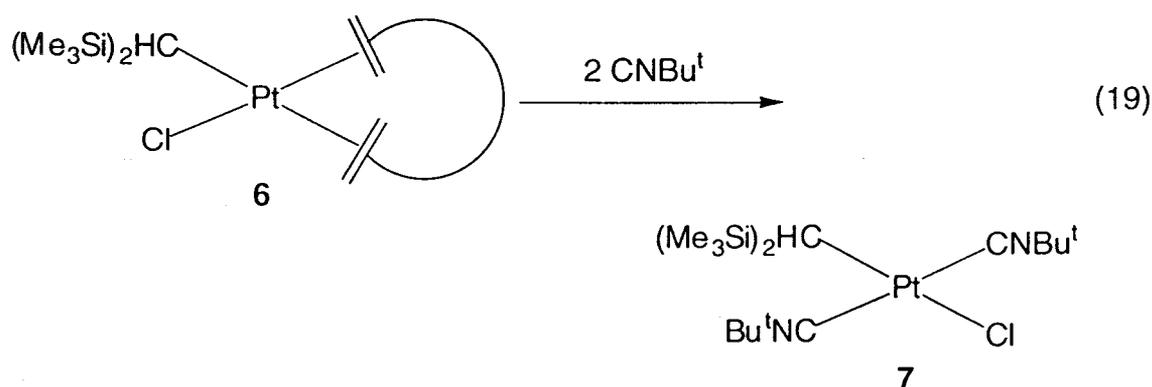
La preparación de **6** se llevó a cabo siguiendo un procedimiento de síntesis similar al empleado por Young y colaboradores para la síntesis de otros alquilos de Pt.⁶⁴ Así, la reacción del [PtCl₂(cod)] con un equivalente del reactivo de Grignard Mg[CH(SiMe₃)₂]Cl (ec. 18) permite el aislamiento del compuesto **6**, como un sólido cristalino de color blanco con un rendimiento moderado (45%). Esta sustancia es un buen material de partida para la síntesis de otros compuestos de Pt. La facilidad con que

puede desplazarse el cod da lugar a la formación de varios aductos, con CNBu^t y PMe_3 , que se describen a continuación.



II.3.2.2. Preparación y caracterización del complejo *trans*- $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{CNBu}^t)_2\}$, 7.

El aducto 7 se obtiene mediante el tratamiento de las disoluciones etéreas del 6 con dos equivalentes de CNBu^t , a la temperatura ambiente (ec. 19), pudiéndose aislar como un sólido pulverulento de color blanco.

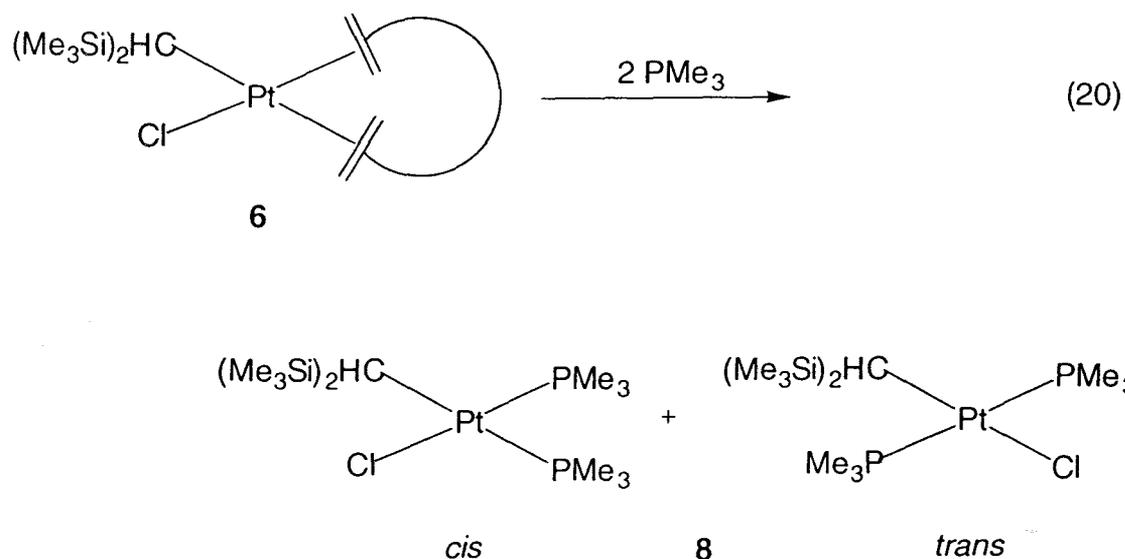


La presencia en el espectro de IR de una banda de absorción a 2190 cm^{-1} pone de manifiesto que hay al menos un ligando isonitrilo coordinado de manera terminal. El hecho de que en el espectro de RMN de ^1H aparezca una única señal singlete para 18 protones a δ 1.52, indica la

presencia de dos ligandos isonitrilo que adoptan una disposición mutuamente *trans*. Por otra parte, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparece una señal a δ 129.5 y que corresponde a los átomos de carbono CNBu^t.

II.3.2.3. Preparación y caracterización del complejo $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2\}$, **8**.

La adición de dos equivalentes de PMe_3 , a la temperatura ambiente, sobre las disoluciones etéreas del compuesto **6** produce el **8**, como una mezcla cinética de dos isómeros (*cis* y *trans*) en proporción 3:1 (ec. 20). La separación de ambos isómeros se puede conseguir mediante su cristalización fraccionada desde mezclas éter de petróleo:éter dietílico.



El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del isómero *cis* (fig. 5) muestra la inequivalencia de los dos ligandos PMe_3 , así como el pequeño acoplamiento esperado entre ambos núcleos de ^{31}P ($^2J_{\text{P-P}} = 16$ Hz). También se pueden observar para cada una de las señales los satélites que resultan del acoplamiento spin-spin del ^{31}P con el ^{195}Pt ($I = 1/2$, abundancia natural 33.8%). La asignación de las señales se realiza sobre la

base de las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{PPt}}$. Así, el valor encontrado para el átomo de fósforo de la fosfina en *trans* respecto al ligando cloruro es mucho mayor (δ -28.2, $^1J_{\text{PPt}} = 4150$ Hz) que el correspondiente a la fosfina situada en *trans* en relación con el ligando alquilo (δ -17.3, $^1J_{\text{PPt}} = 1830$ Hz).⁶⁵

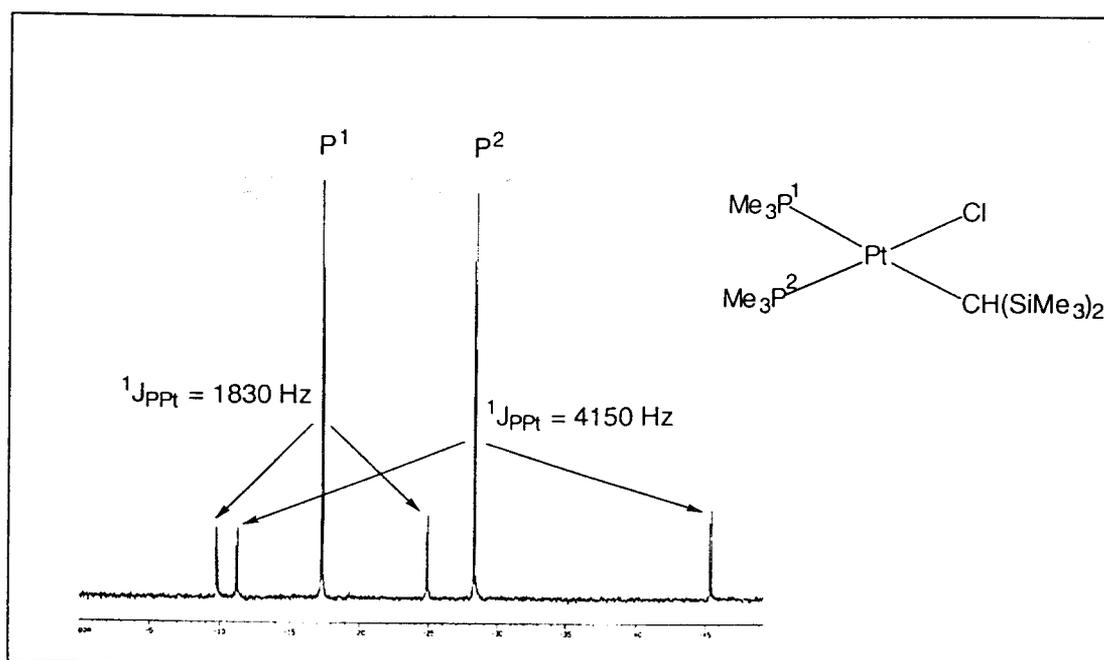


Figura 5. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del isómero *cis*-8 en CDCl_3 .

El análisis del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del isómero *trans* (fig. 6) resulta algo más complejo, ya que se superponen un sistema de spin AB correspondiente a las moléculas que contienen ^{196}Pt y un sistema ABX para las moléculas isotópómeras (en realidad isotopólogas) de ^{195}Pt . La disposición mutuamente *trans* que adoptan los dos ligandos PMe_3 se pone de manifiesto en el fuerte acoplamiento observado entre los dos núcleos de fósforo ($^2J_{\text{P-P}} = 500$ Hz).⁶⁶ La inequivalencia observada para los ligandos fosfina se puede atribuir a una elevada barrera para la rotación del grupo alquilo $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, (estructura E), alrededor del enlace Pt-C, un fenómeno que ya se ha observado en nuestro laboratorio en compuestos similares.^{58b}

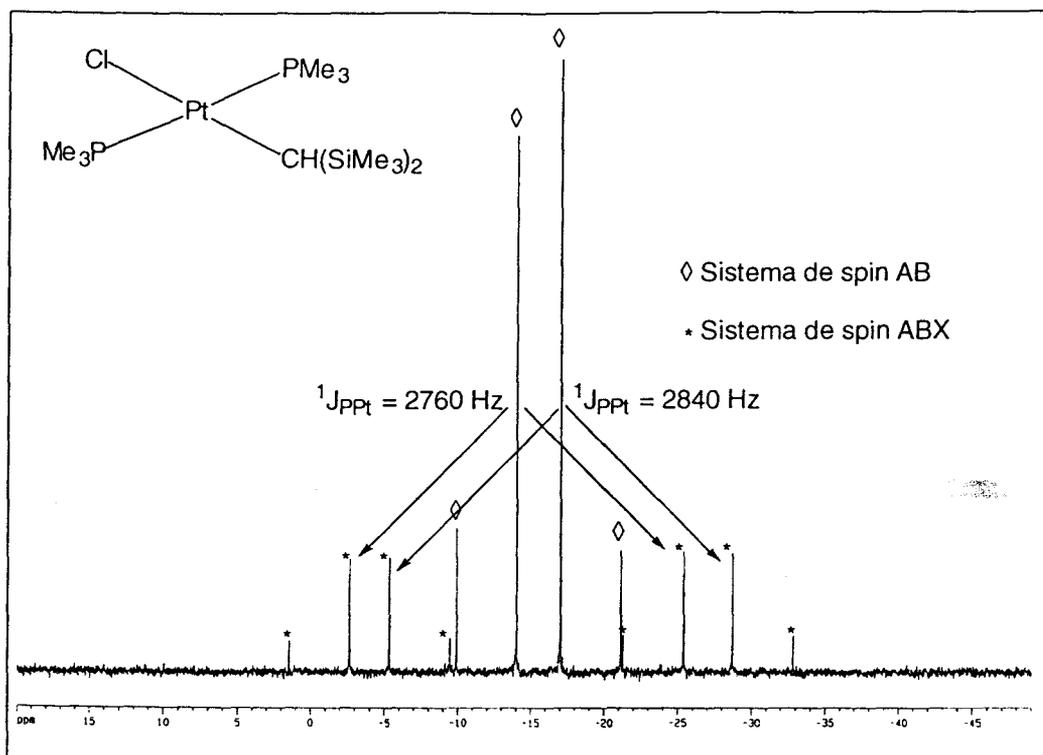
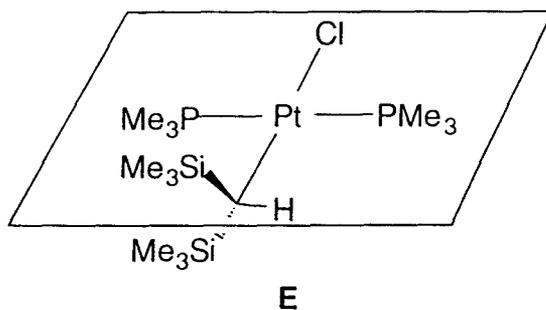


Figura 6. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del isómero *trans*-8 en CDCl_3 .



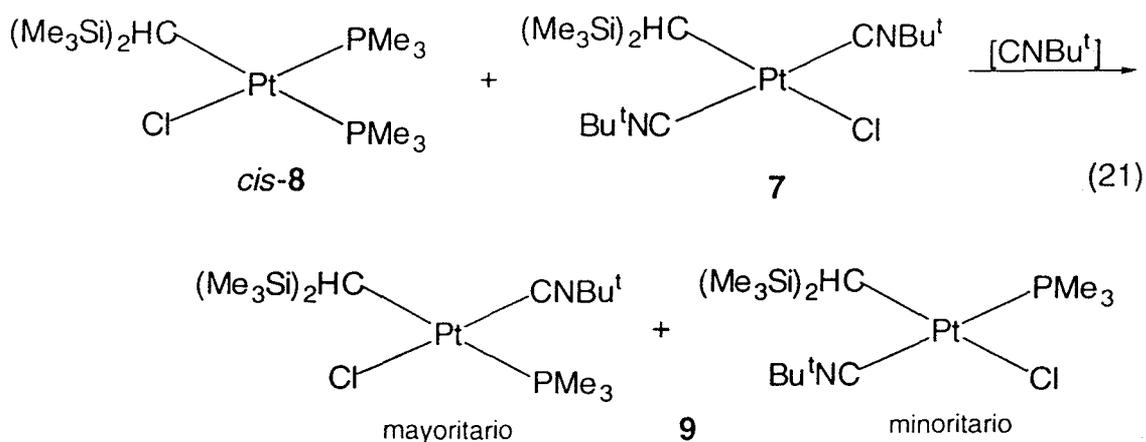
Los isómeros *cis* y *trans* son estables en disolución en cloroformo o benceno, a la temperatura ambiente, y no se ha observado la interconversión entre ambos. Esto último contrasta con las especies análogas de Pd(II) para las cuales sí se ha observado isomerización.^{58c}

Al contrario de lo que sucede en el sistema de Pd, la reacción del complejo **6** con un sólo equivalente de PMe_3 no produce una especie dímica con ligandos haluro puente,^{58d} que es el precursor deseado para la síntesis del correspondiente fulveno complejo, sino la transformación en el

compuesto **8** con una conversión del 50%. Este hecho nos obligó a modificar la ruta de síntesis conducente a la especie metalafulvénica de Pt.

II.3.2.4. Preparación y caracterización del complejo $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)\}$, **9**.

Este complejo se genera a través de una reacción de comproporción que implica la adición de una pequeña cantidad de CNBu^t (o de PMe_3), que actúa como catalizador, sobre una disolución equimolar de **7** y *cis*-**8** (ec. 21).⁶⁷ De esta manera, se genera el complejo **9** como una mezcla de dos isómeros en proporción 4:1. El compuesto **9** se obtiene en forma de cristales de color blanco desde mezclas éter de petróleo:éter dietílico, y los dos isómeros cristalizan de manera conjunta aproximadamente en la misma proporción en la que se observan en la mezcla de reacción.

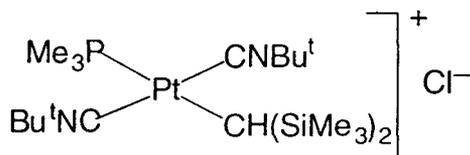
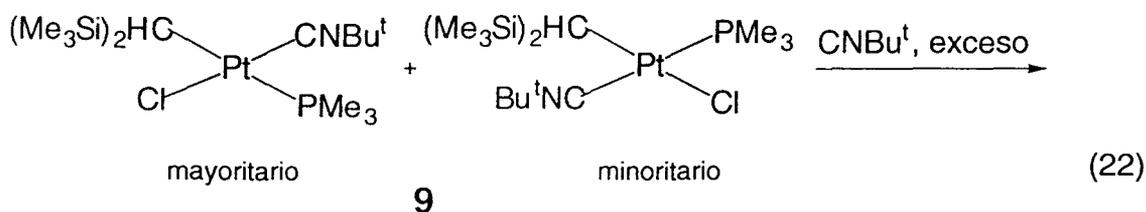


La configuración propuesta para el isómero mayoritario se hace sobre la base del fuerte acoplamiento observado en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ entre el carbono metínico $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ y el átomo de fósforo del ligando PMe_3 (δ 16.0, d, $^2J_{\text{C-P}} = 77$ Hz),^{64a} el cual es indicativo de una disposición mutuamente *trans* entre ambos ligandos. Para el isómero minoritario, sólo hay una stereoquímica posible teniendo en cuenta que el ligando PMe_3 se encuentra en *cis* con respecto al Cl, como se deduce del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ -15.3 s, $^1J_{\text{PPt}} = 1750$ Hz).⁶⁵ Es interesante destacar que este último isómero tiene la misma stereoquímica que el

obtenido en el sistema de paladio, a pesar de que las rutas de síntesis son diferentes.

II.3.2.5. Preparación y caracterización del complejo catiónico *trans*-{Pt[CH(SiMe₃)₂](PMe₃)(CNBu^t)₂}Cl, **10**.

La adición de un exceso de CNBu^t sobre las disoluciones etéreas del complejo **9** produce el **10** (ec. 22), el cual precipita del medio de reacción en forma de sólido aspecto pulverulento, de color blanco.



10

El desplazamiento de un ligando haluro por otro isonitrilo de la esfera de coordinación del metal es un hecho bien conocido en la química de los complejos plano-cuadrados de Pt(II).³⁸

La señal en el espectro de RMN de ¹H a δ 1.63 que integra para 18 protones indica la presencia de dos ligandos CNBu^t que adoptan una disposición mutuamente *trans*. En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} aparece una señal doblete a δ 7.6 ppm correspondiente al átomo de carbono metínico CH(SiMe₃)₂. La constante de acoplamiento observada (²J_{C-P} = 54 Hz) está de acuerdo con una disposición mutuamente *trans* de los ligandos alquilo y fosfina.

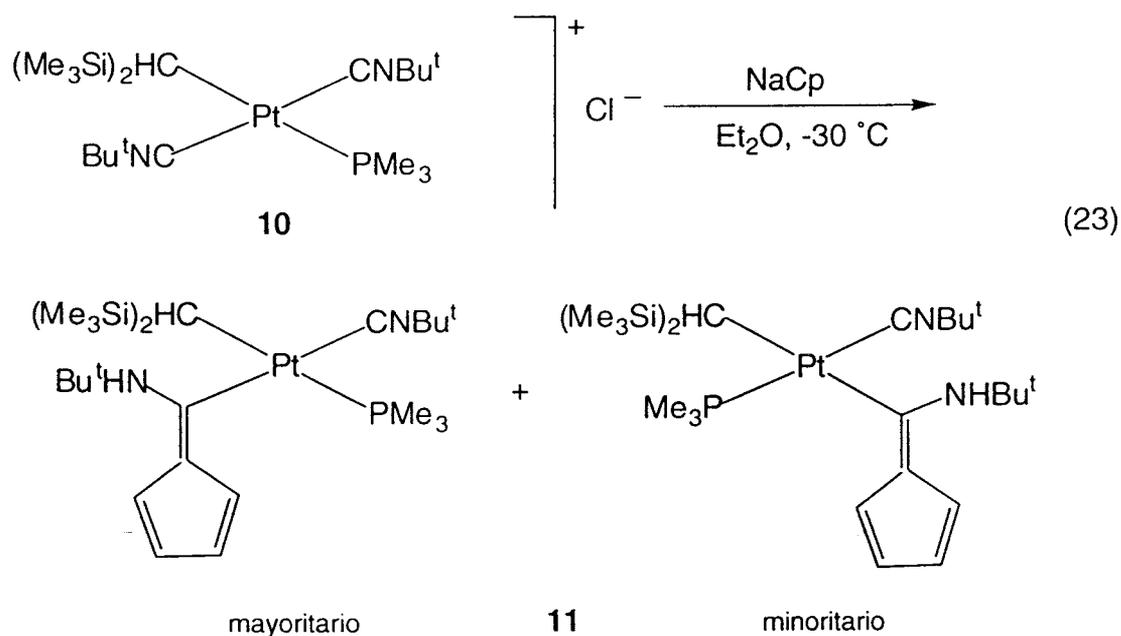
La formulación iónica propuesta para el compuesto **10** se apoya no sólo en su insolubilidad en Et₂O sino también en la observación de que el intercambio del cloruro por el anión no coordinante BAr₄⁻ (Ar = 3,5-

bis(trifluorometil)fenilo)⁶⁸ produce un compuesto con características espectroscópicas casi idénticas a las del **10**.

II.3.2.6. Preparación y caracterización del complejo

{Pt[C(NHBu^t)=C₅H₄][CH(SiMe₃)₂](CNBu^t)(PMe₃)}, **11**.

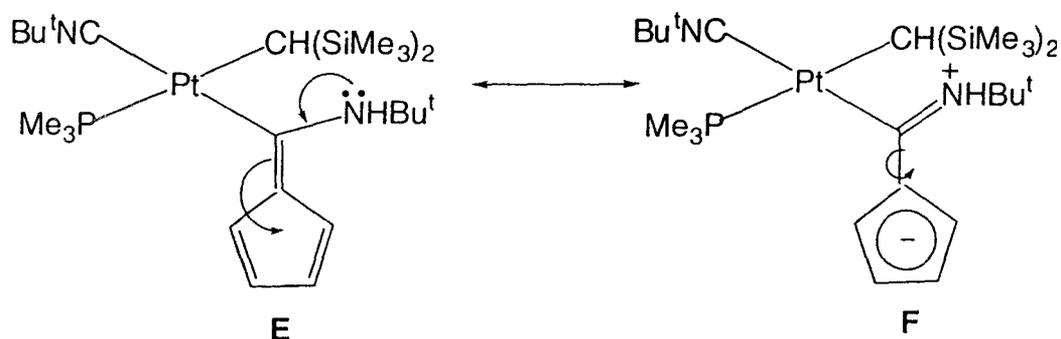
La reacción del compuesto **10**, a baja temperatura, con NaCp permite el aislamiento del **11** (ec. 23) en forma de cristales de color amarillo-verdoso (como un sólo isómero) desde mezclas éter de petróleo-éter dietílico. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con su formulación como una especie metalafulvénica. El análisis por RMN del bruto de la reacción también indica la existencia de otro isómero minoritario, obtenido bajo control cinético, y una tercera especie cuya naturaleza no se ha podido determinar.



Como en otros compuestos ya discutidos, el valor de la constante de acoplamiento observada para el carbono metínico CH(SiMe₃)₂ (δ -3.0, d, $^2J_{\text{C-P}} = 69$ Hz) indica una disposición mutuamente *trans* de los ligandos alquilo y fosfina. En cambio, para el isómero minoritario se propone una disposición *cis* de los ligandos alquilo y fulveno respecto a la fosfina sobre la base de los pequeños acoplamientos encontrados para el carbono metínico y el *exo* del ligando fulveno (δ -7.5, d, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ y δ 195.2, d,

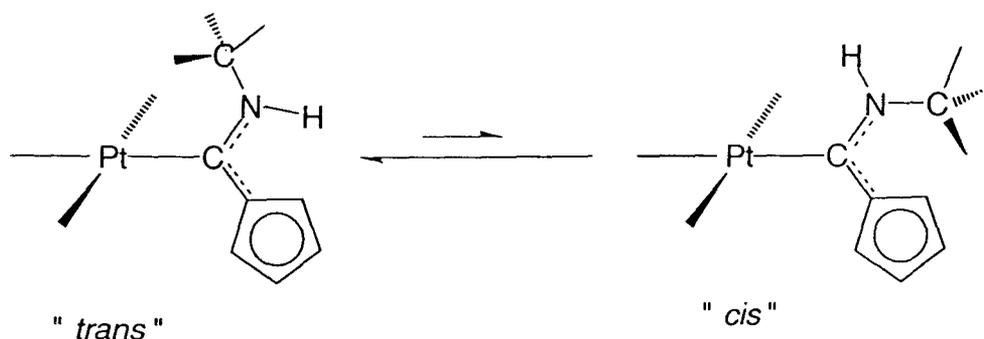
$^2J_{C-P} = 9$ Hz respectivamente). Curiosamente, el isómero minoritario tiene la misma estereoquímica que la especie metalafulvénica que resulta en el sistema de Pd (véase el apartado de Pd y la referencia 58e).

El isómero aislado presenta un comportamiento fluxional en disolución que puede interpretarse suponiendo que no hay rotación libre alrededor del enlace $C_{exo}-N$, lo que sería consecuencia de una contribución significativa de la forma canónica dipolar **F** al híbrido de resonancia (esquema 9). Los rotámeros que resultan designados en adelante con los términos "*cis*" y "*trans*" por referencia a la distribución espacial de los grupos Bu^t y Cp de la agrupación $Cp-C-N(H)Bu^t$ se representan en el esquema 10.



Esquema 9

La interconversión de los rotámeros al aumentar la temperatura se puede seguir mediante RMN de 1H (fig. 7 y 8). Aparte de la información que contienen estas figuras, cabe reseñar que a $110^\circ C$, en tolueno- d_8 , se ha observado una señal promedio para el protón amínico a δ 5.97 con una constante $^3J_{PtCNH}$ de 60 Hz.



Esquema 10

El espectro de RMN de ^1H , a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, registrado en acetona permite observar a estos dos rotámeros en equilibrio. Cabe señalar que el valor encontrado para la constante de acoplamiento $^3J_{\text{PtCNH}}$ (105 Hz) correspondiente al rotámero mayoritario permite identificar a éste como el "trans".^{69a} Para el rotámero minoritario la correspondiente constante $^3J_{\text{PtCNH}}$ no se ha podido observar en este disolvente, debido al solapamiento parcial de los satélites de Pt con otras señales del espectro. Sin embargo, en tolueno- d_8 , a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, se puede determinar para la misma un valor de 40 Hz. Estos datos están de acuerdo con los observados por otros autores en compuestos similares.^{69b} La diferencia de estabilidad entre ambos rotámeros tiene, posiblemente, un origen estéreo.

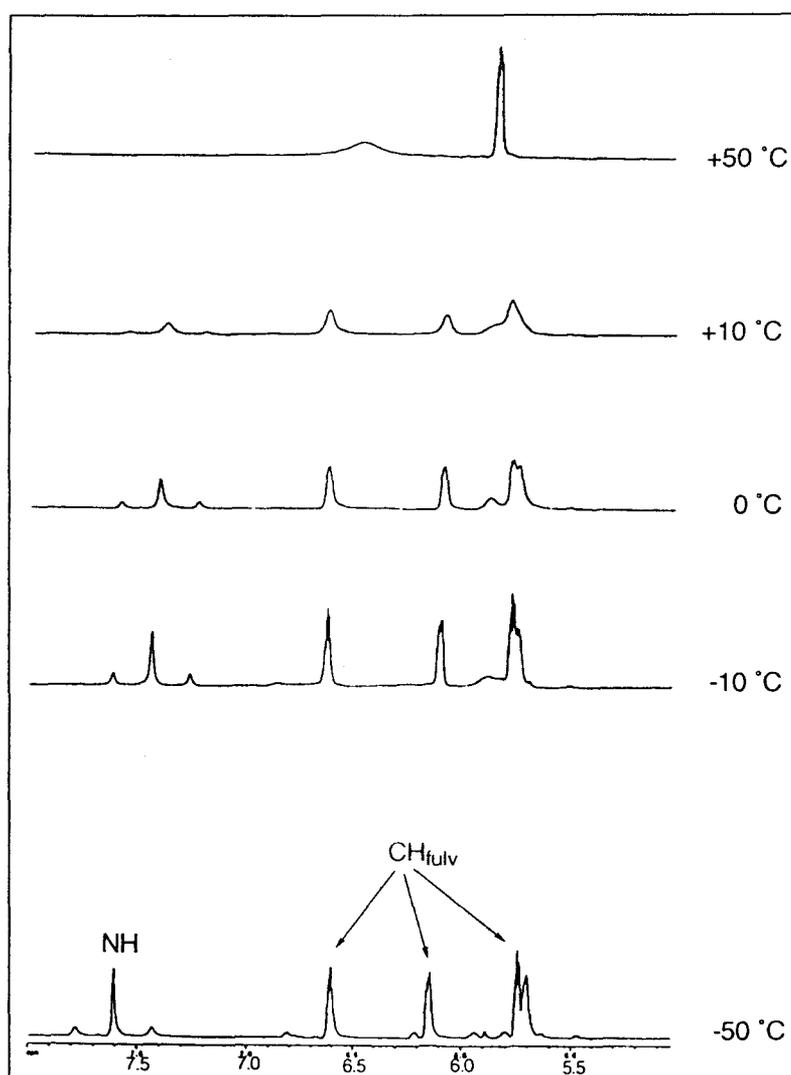


Figura 7. Espectros de RMN de ^1H a temperatura variable de **11** en acetona- d_6 . Región de campo bajo.

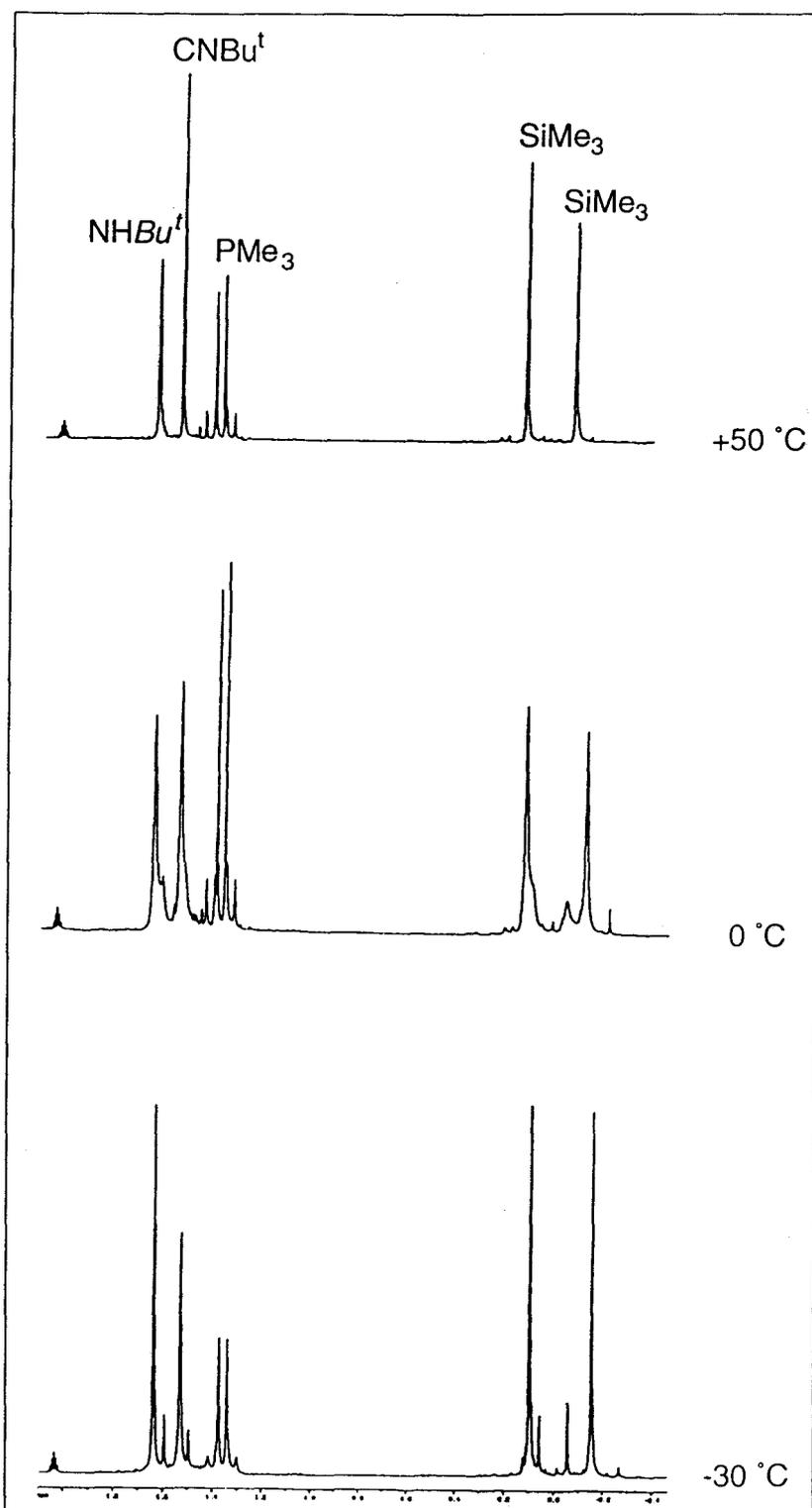


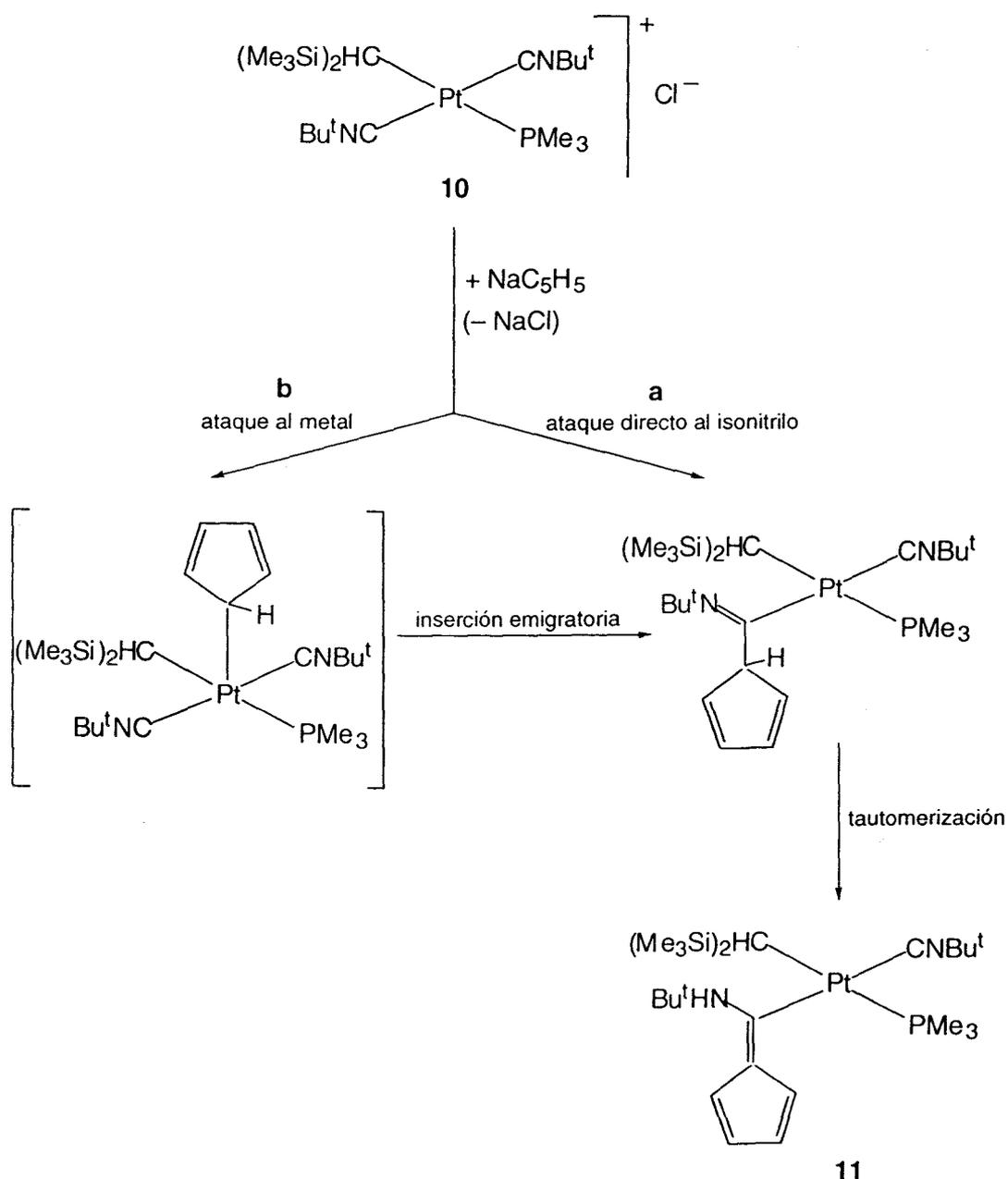
Figura 8. Espectros de RMN de ^1H a temperatura variable de **11** en acetona- d_6 . Región comprendida entre -0.4 y 2.0 ppm.

La contribución de la forma canónica dipolar **F** también explica la observación paralela de que a alta temperatura en el espectro de RMN de ^1H sólo aparecen dos señales de resonancia para los protones del fragmento C_5H_4 . Curiosamente, el isómero minoritario, que presenta como se ha comentado una estructura análoga a la de los complejos fulvénicos de Pd, no presenta este tipo de fluxionalidad y tiene, en consecuencia, un comportamiento similar al de los paladafulvenos. En estos casos, la menor contribución de la estructura **F** al híbrido de resonancia explicaría la mayor barrera de energía asociada con la rotación del doble enlace $\text{M}-\text{C}=\text{C}$, y al mismo tiempo la mayor facilidad del giro alrededor del enlace $\text{C}_{\text{exo}}-\text{N}$. De hecho los rotámeros "*trans*" y "*cis*" del isómero minoritario deben de estar presentes en disolución aunque se interconviertan más rápidamente que en el caso del isómero mayoritario. La observación de una $^3\text{J}_{\text{PtCNH}}$ de 70 Hz para el protón amínico es indicativa de una relación de rotámeros similar a la encontrada para el isómero mayoritario.

Por último, cabe mencionar a este respecto que no parecen existir en principio razones aparentes que expliquen por qué la disposición *trans* del ligando isonitrilo con respecto a la entidad fulvénica favorece a la estructura **F**. No obstante, las importantes diferencias electrónicas que existen entre los ligandos alquilo e isonitrilo deben influir de maneras bien distintas en los orbitales responsables de las uniones con los ligandos situados en *trans* respecto a ellos.

Los comentarios finales de este capítulo merecen dedicarse al mecanismo de la reacción que conduce a los compuestos de Pd y Pt de tipo metalafulveno. La formación de estos últimos por reacción del complejo catiónico **10** con NaCp (ec. 23) sugiere la implicación de especies catiónicas similares en el proceso que conduce a los fulvenos análogos de paladio. A pesar de los esfuerzos realizados, no se ha podido, sin embargo, definir el modo en que se produce el ataque del grupo ciclopentadienilo al complejo metálico. Dicho ataque puede tener lugar sobre el metal (ruta a del esquema 11) originando un complejo que contiene una agrupación $\text{Pd}-\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5$, que posteriormente experimentaría una reacción de inserción emigratoria sobre el ligando isonitrilo, o alternativamente de manera directa sobre el ligando isonitrilo coordinado (ruta b). Ambas hipótesis parecen razonables. La segunda encuentra sostén en los datos existentes en la bibliografía científica relativos a otras reacciones de adición de nucleófilos sobre ligandos isonitrilo en complejos de Pd(II) y Pt(II).³⁹ En cuanto a la primera, se conocen numerosos complejos de Pd y Pt que

contienen ligandos $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ ^{53b} y asimismo muchos complejos pentacoordinados de estos elementos M(II).⁷⁰ Por otro lado, la formación bajo control cinético en el sistema de platino de un metalafulveno (el minoritario antes reseñado) cuyos ligandos ocupan posiciones diferentes a las que poseían en el precursor catiónico **10** apoyaría la formación de una especie pentacoordinada neutra, para la que cabría esperar una gran capacidad de reorganización incluso a bajas temperaturas.⁷¹



Esquema 11

II.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) (a) Hartley, F. R. *The Chemistry of Platinum and Palladium*; Applied Science: London, 1973. (b) Belluco, U. *The Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*; Academic Press: London, 1974.
- (2) Hartley, F. R. *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1982; Vol. 6, p 471.
- (3) Anderson, G. K. *The Chemistry of the Platinum Group Metals. Recent Developments*; Hartley, F. R., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1991; p 338.
- (4) Cross, R. J.; Anderson, G. K.; Young, G. B. *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1995; Vol. 9, p 391.
- (5) Tomás Rodríguez Belderráin. *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 1994.
- (6) Stille, J. K. *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*; Hartley, F. R., Patai, S., Eds.; Wiley: New York, 1985; Vol. 2, p 625.
- (7) (a) Byers, P. K.; Canty, A. J.; Honeyman, R. T. *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 1. (b) Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- (8) McPherson, H. D.; Wardell, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 261.
- (9) Komiya, S.; Shindo, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1672.
- (10) Davies, J. A.; Eagle, C. T.; Otis, D. E.; Venkataraman U. *Organometallics* **1986**, *5*, 1264.
- (11) Clark, H. C.; Manzer, L. E. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411.
- (12) Eaborn, C.; Kundu, K.; Pidcock, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 933.
- (13) Puddephatt, R. J.; Thomson, M. A.; Muir, K. W.; Frew, A. A.; Brown, M. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 805.

(14) Bassan, R.; Bryaas, K. H.; Judd, L.; Platt, A. W. G.; Pringle, P. G. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *121*, L41.

(15) Clark, H. C.; Goel A. B.; Jain V. K.; Tyers, K. G.; Wong, C. S. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 123.

(16) (a) Low, J. J.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6115. (b) Low, J. J.; Goddard, W. A. *Organometallics*, **1986**, *5*, 609. (c) Flores-Riveros, A.; Novaro, O. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 383. (d) Low, J. J.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6115. (e) Merwin, R. K.; Schnabel, R. C.; Koola, J. D.; Roddick, D. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2972. (f) Calhorda, M. J.; Brown, J. M.; Cooley, N. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 1431.

(17) Whitesides, G. M. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 287.

(18) Komiya, S.; Morimoto, Y.; Yamamoto, A.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1982**, *1*, 1528.

(19) (a) Foley, P.; DiCosimo, R.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6713. (b) Ibers, J. A.; DiCosimo, R.; Whitesides, G. M. *Organometallics* **1982**, *1*, 13.

(20) (a) Griffiths, D. C.; Young, G. B. *Organometallics* **1989**, *8*, 2068. (b) Ankianiec, B. C.; Hardy, T. D.; Thomson, S. K.; Watkins, W. N.; Young, G. B. *Organometallics* **1992**, *11*, 2591.

(21) Goldshleger, N. F.; Eskova, V. V.; Shilov, A. E.; Shteinman, A. A. *Zh. Fiz. Khim.* **1972**, *46*, 1353.

(22) (a) Luinstra, G. A.; Wang, L.; Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 75. (b) Luinstra, G. A.; Wang, L.; Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1994**, *13*, 755.

(23) (a) Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9371. (b) Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5961.

- (24) Holtcamp, M. W.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 848.
- (25) (a) Reger, D. L.; Baxter, J. C.; Garza, D. G. *Organometallics* **1990**, *9*, 16. (b) Reger, D. L.; Garza, D. G.; Baxter, J. C. *Organometallics* **1990**, *9*, 873.
- (26) Griffiths, D. C.; Joy, L. G.; Skapski, A. C.; Wilkes, D. J.; Young, G. B. *Organometallics* **1986**, *5*, 1744.
- (27) (19) Alibrandi, G. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 107.
- (28) Anderson, G. K.; Clark, H. C.; Davies, J. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1636.
- (29) Anderson, G. K.; Cross, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 712.
- (30) Lashanizadehgan, M.; Rashidi, M.; Hux, J. E.; Puddephat, R. J.; Ling, S. S. M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 317.
- (31) O' Reilly, S. A.; White, P. S.; Templeton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5684.
- (32) Cross, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 219.
- (33) (a) Romeo, R.; Grassi, A.; Scolaro, L. M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4383. (b) Frey, U.; Helm, L.; Merbach, A. E.; Romeo, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8161.
- (34) Anderson, G. K.; Cross, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 185.
- (35) Briggs, J. R.; Crocker, C.; Shaw, B. L. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *51*, 15.
- (36) Uson, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Navarro, R.; Lalinde, E. *Transition Met. Chem.* **1984**, *9*, 277.
- (37) Boag, N. M.; Green, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1208.

- (38) Briggs, J. R.; Constable, A. G.; Mc Donald, W. S.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1225.
- (39) Belluco, U.; Crociani, B.; Michelin, R.; Uguagliati, P. *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 47.
- (40) Henderson, W.; Kemmitt, R. D. W.; Prouse, L. J. S.; Russell, D. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 781.
- (41) Treichel, P. M.; Wagner, K. P.; Hess, R. W. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1471.
- (42) Shriver, D. F. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*; Willey, Interscience: New York, 1986.
- (43) (a) Wolfsberger, W.; Schmidbaur, H. *Synth. and React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, 4, 194. (b) Luetkens, M. L. Jr.; Sattelberger, A. P.; Murray, H. H.; Basil, J. D.; Fackler, J. P. Jr. *Inorg. Synth.* **1990**, 26, 7.
- (44) Gokel, G. W.; Widera, R. P.; Weber, W. P. *Org. Synth.* **1976**, 55, 96.
- (45) McDermott, J. X.; White, J. F.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521.
- (46) Alías, F. M.; Belderraín, T. R.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Organometallics* **1997**, 16, 301.
- (47) Cámpora, J.; Hudson, S. A.; Carmona, E. *Organometallics*, **1995**, 14, 2151.
- (48) Veya, P.; Floriani, C. *Organometallics* **1993**, 12, 4899.
- (49) Bergman, E. D. *Chem. Rev.* **1968**, 68, 41.
- (50) Dupont, J.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3193.
- (51) (a) Chen, J.; Huang, T.; Cheng, M.; Wang, Y. *Organometallics* **1990**, 9, 539. (b) Treichel, P. M.; Stenson, J. P. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2563.

- (52) (a) Onitsuka, K.; Ogawa, H.; Joh, T.; Takahashi, S.; Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1531. (b) Delis, J. G. P.; Aubel, P. G.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K.; Veldman, N.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2233.
- (53) (a) O'Connor, J. M.; Casey, C. P. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307. (b) Anderson, G. K. *Synlett* **1995**, 681. Para un ejemplo muy reciente véase: (c) Cross, R. J.; Farrugia, L. J.; Kuma, K. E. A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 273.
- (54) Tanase, T.; Fukushima, T.; Nomura, T.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 32.
- (55) Casey, C. P.; O'Connor, J. M.; Haller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1241.
- (56) Crowe, W. E.; Vu, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5508.
- (57) Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12635.
- (58) Tesis Doctoral de T. R. Belderraín. (a) p. 50. (b) p. 49. (c) p. 47. (d) p. 43. (e) p. 54.
- (59) (a) Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Pueyo, L.; Lalinde, E. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 251. (b) Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Lalinde, E. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 220, 393.
- (60) Anderson, G. K.; Clark, H. C.; Davies, J. A. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 944.
- (61) Nakasuji, K.; Yamaguchi, M.; Murata, I.; Tatsumi, K.; Nakamura, A. *Organometallics* **1984**, 3, 1257.
- (62) Baker, R. T.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1986**, 5, 839.
- (63) Barr, R. D.; Green, M.; Marder, T. B.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1261.

- (64) (a) Thomson, S. K.; Young, G. B. *Polyhedron* **1988**, 7, 1953. (b) Kelly, R. D.; Young, G. B. *Polyhedron* **1989**, 8, 433.
- (65) Appleton, T. G.; Clark, H. C.; Manzer, L. E. *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335.
- (66) (a) Anderson, G. K.; Black, D. M.; Cross, R. J.; Robertson, F. J.; Rycroft, D. S.; Wat, R. K. M. *Organometallics* **1990**, 9, 2568. (b) Siedle, A. R.; Gleason, W. B.; Newmark, R. A. *Organometallics* **1986**, 5, 1969.
- (67) Cooper, D. G.; Powell, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1102.
- (68) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. Jr. *Organometallics* **1992**, 11, 3920.
- (69) (a) Cross, R. J.; Davidson, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1147. (b) Crociani, B.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 693.
- (70) (a) Canty, A. J.; van Koten, G. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 406. (b) Resultados de nuestro laboratorio sin publicar.
- (71) Jesson, J. P., Muetterties, E. L. *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Jackman, L. M.; Cotton, F. A., Eds.; Academic Press: New York, 1975; p 266.

CONCLUSIONES

1. La protonación de los complejos neutros de tipo vinilo, de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}=\text{CHR})(\text{CH}_2\text{R}')(\text{L})]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{L} = \text{MeCN}, \text{CNBu}^t, \text{PMe}_3$), origina los alquilidenos catiónicos de Ir(III) $[\text{Tp}^*\text{Ir}(=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R})(\text{CH}_2\text{R}')(\text{L})]^+$, como una mezcla de dos rotámeros en equilibrio que son estables en disolución a temperaturas por debajo de -50°C , por lo que su caracterización se pudo llevar a cabo mediante técnicas de RMN. La evolución espontánea de estos alquilidenos origina, como productos iniciales, los complejos catiónicos de composición $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{cis}-\text{R}'\text{CH}=\text{CHR}')(\text{L})][\text{BAr}_4]$ que presentan un ligando hidruro y una molécula de la olefina *cis*- $\text{R}'\text{CH}=\text{CHR}'$, coordinada al centro metálico de Ir(III). Estas especies se transforman en disolución en los isómeros termodinámicamente más estables $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{trans}-\text{R}'\text{CH}=\text{CHR}')(\text{L})][\text{BAr}_4]$.

2. Los datos disponibles permiten concluir que la formación de los compuestos anteriores tiene lugar a través de un proceso de acoplamiento C-C que implica la emigración del grupo $\text{CH}_2\text{R}'$ sobre el C_α electrófilo del ligando alquilideno y la posterior reacción de β -eliminación en el ligando alquilo resultante. Asimismo se concluye que la velocidad con que tiene lugar el proceso de isomerización *cis* \rightarrow *trans* de la olefina coordinada, y la estabilidad de los complejos respecto a la disociación de la olefina, dependen en buena medida de la naturaleza de la base de Lewis L y del tamaño de la olefina.

3. Los resultados del estudio comparativo de las velocidades del proceso de inserción emigratoria de los grupos H y Et sobre el etilideno en los complejos $[\text{Tp}^*\text{IrR}(=\text{CHMe})(\text{PMe}_3)]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) indican que $\Delta G_{\text{H}}^\ddagger \approx \Delta G_{\text{Et}}^\ddagger \approx 17 \text{ kcal/mol}$. Este valor resulta sorprendente si se tiene en cuenta que sobre la base de los antecedentes bibliográficos cabría esperar en principio una mayor facilidad para la emigración del ligando hidruro en comparación con el alquilo.

La protonación análoga de los complejos de iridapirrol de composición $[\text{Tp}^*(\text{CH}_2\text{R})\text{Ir}(\text{CH}-\text{CR}'-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$) tiene también lugar de manera estereoselectiva sobre el átomo C_β , aunque los alquilidenos catiónicos que resultan son muy reactivos y no se han podido detectar mediante espectroscopía de RMN a baja temperatura. Es probable que ello se deba no sólo a la mayor reactividad asociada con la presencia de un anillo de cinco miembros (en comparación con un grupo $\text{Ir}=\text{CH}(\text{Me})$),

sino también a que la orientación del grupo alquilo que emigra respecto al plano que contiene al enlace $\text{Ir}=\text{C}<$ es, en el caso de los derivados de iridapirrol, la adecuada. Ello permite concluir que la rotación del grupo $=\text{CH}(\text{Me})$ alrededor de dicho enlace tiene una contribución importante a la barrera de energía del proceso global de inserción emigratoria en los compuestos $[\text{Tp}^*\text{IrR}(=\text{CHMe})(\text{PMe}_3)]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$).

4. Los estudios de deuteración llevados a cabo con los compuestos de tipo iridapirrol llevan a la conclusión de que el ataque del H^+ se produce, exclusivamente, por la cara del anillo adyacente al grupo alquilo. Cuando se protona el compuesto $[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})-\text{NH})]$, resulta un alquilideno catiónico estable de composición $[\text{Tp}^*(\text{H})\text{Ir}(=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NH})][\text{BAr}_4]$. Los estudios de reactividad química y de caracterización estructural llevados a cabo permiten extraer las siguientes conclusiones: (a) El diasteroisómero cinético que resulta (H de la protonación en *syn* respecto al ligando hidruro) se isomeriza, en presencia de pequeñas cantidades de agua al *anti* (H respecto a H), termodinámicamente más estable. (b) La protonación es reversible. (c) Se trata del primer alquilideno de $\text{Ir}(\text{III})$ caracterizado estructuralmente mediante difracción de RX . (d) La emigración posterior del ligando hidruro al grupo alquilideno es también reversible, pudiéndose aislar el intermedio de reacción en presencia de disolventes coordinantes.

5. La síntesis y caracterización de nuevas especies de tipo metalafulveno $\{\text{Pd}[\text{C}(\text{NHPr}^i)=\text{C}_5\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNPr}^i)(\text{PMe}_3)\}$ y $\{\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{C}_9\text{H}_6][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)\}$ permiten concluir que se trata de un proceso de carácter bastante general en sistemas de esta clase.

6. El compuesto $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{cod})\}$ constituye un buen material de partida para la síntesis de otros alquilos de $\text{Pt}(\text{II})$. La facilidad con que puede desplazarse el 1,5-ciclooctadieno (cod) permite obtener, a través de diferentes pasos, los aductos de composición $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{ClL}_2\}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{CNBu}^t$), $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)\}$ y $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)\text{Cl}$.

7. La reacción del complejo catiónico $\{\text{Pt}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)_2(\text{PMe}_3)\text{Cl}$ con NaCp origina la especie metalafulvénica $\{\text{Pt}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{C}_5\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)\}$. De

la posible implicación de especies catiónicas similares en el proceso que conduce a los fulvenos análogos de paladio.

FRANCISCO MARTÍNEZ ALÍAS
Estudio de diversos alquinos, alque-
nidos, alquilideno y otros compuestos orga-
no metálicos de los elementos Sr, Pb y Pt
APTO CUM LAUDE

12

Septiembre

97

Francisco



Francisco
Martínez

Francisco



Francisco Martínez



500999620