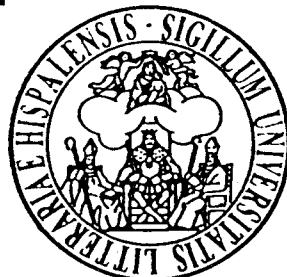


Universidad de Sevilla

X
528



CONTRIBUCION A LA QUIMICA
ORGANOMETALICA DE LOS ELEMENTOS
NIQUEL E IRIDIO



OLIVIER BOUTRY FREMONT
JUNIO 1994

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 25 número 92 del libro
correspondiente.

Sevilla, 23 MAYO 1994

El Jefe del Negociado de Tesis,

Pluma de oficio

Depositado en

de la

de esta Universidad desde el día

hasta el día

Sevilla 25 MAYO 1994
EL DIRECTOR DE

de 19

CONTRIBUCION A LA QUIMICA ORGANOMETALICA DE LOS
ELEMENTOS NIQUEL E IRIDIO

por

Olivier Boutry Frémont

trabajo presentado para aspirar
al título de Doctor en Química.
Sevilla, Junio de 1994.

Boutry

Fdo: Olivier Boutry

El director:

Ernesto Carmona Guzmán

Fdo: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica.

"Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits. Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance."

(Cuando algunas causas producen algunos efectos, los elementos de simetría de las causas deben encontrarse de nuevo en los efectos producidos. Cuando algunos efectos revelan cierta asimetría, esta asimetría debe encontrarse de nuevo en las causas que les han dado lugar.)

Pierre Curie.

"Je crois qu'un jour la Connaissance et la Paix triompheront de l'ignorance et la guerre." (creo que algún día el saber y la paz triunfarán sobre la ignorancia y la guerra.)

Louis Pasteur.

à mes Parents,

Quisiera agradecer en estas líneas a todos aquellos que me han ayudado a elaborar este trabajo:

Al departamento de Química Inorgánica de la universidad de Sevilla, por las facilidades ofrecidas durante la realización de esta memoria .

A la Comisión de la Comunidad Europea y en particular al departamento 'Science' por la concesión de una beca durante el tiempo de realización de esta Tesis.

Al director de este trabajo, el Prof. Dr. Ernesto Carmona Guzmán, por sus valiosos consejos e inestimable ayuda, apoyo y estímulo.

Al Dr. Manuel López Poveda por su inapreciable colaboración y su constante apoyo.

A todos los profesores e investigadores del grupo y en particular a la Dra. Margarita Paneque Sosa por sus valiosos consejos y enseñanzas.

Al personal administrativo del departamento sin el cual este trabajo hubiese sido más tedioso.

A todos mis compañeros de laboratorio responsables de que las horas de trabajo se hicieran más amenas.

A todos, amigos o compañeros que me han estimulado en este trabajo por su apoyos y en particular a Miguel angel , Jose luís y María jose.

Indice

_ Consideraciones generales.....	1
_ Abreviaciones.....	3
_ Consideraciones prácticas generales. Materiales y productos de partida.....	4
_ Capítulo 1: Síntesis y activación de enlace C-H de derivados olefinicos de Iridio I enlazado al ligando Tris-pirazolilborato.....	12
_ <i>I Introducción</i>	13
_ I. 1. El Ligando Tp y Tp*.....	14
_ I. 2. Los ligandos olefinicos.....	17
I. 2. 1. síntesis.....	17
I. 2. 2. naturaleza del enlace metal-olefina.....	17
_ I. 3. Compuestos con dienos conjugados.....	19
I. 3. 1. preparación.....	20
I. 3. 2. características estructurales y de enlace.....	20
_ I. 4. Activación de enlaces C-H de hidrocarburos.....	25
I. 4. 1. Alcanos.....	25
I. 4. 2. Compuestos aromáticos y olefínicos.....	26
I. 4. 3. la dimerización de las olefinas.....	29
_ Relación de los productos que se describen en este capítulo.....	32
_ <i>II Parte experimental</i>	33
_ <i>III Resultados y discusión</i>	39
_ III. 1. Síntesis y caracterización de compuestos de iridio(I) con ligandos insaturados.....	39
III. 1. 1. estructura molecular del derivado $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$..	39
III. 1. 2. reacción del compuesto $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$ con CO: síntesis y caracterización de $Tp^*Ir(CO)H(COOH)_2$	44
III. 1. 3. complejos de Ir(I) con ligandos dienos, síntesis y caracterización de derivados del tipo $TpIr(dieno)$ y $Tp^*Ir(dieno)$	47

_ III. 2. Activación térmica de los enlaces C-H olefinicos.....	55
III. 2. 1. formación de propenil-derivados de Ir(III).....	55
III. 2. 2. acoplamiento de los ligandos propenilo y propeno con formación de alilos derivados de Ir(III).....	61
III. 2. 3. mecanismos de formación de ligandos alilos.....	73
_ III. 3. Activación fotoquímica de los enlaces C-H de los dienos conjugados.....	76
_ Referencias bibliográficas	88
_ Capítulo 2: Síntesis y reactividad de derivados dialquílicos y acílicos de Níquel	93
_ I Introducción	94
_ I. 1. Alquilos y Acilos.....	94
I. 1. 1. Síntesis.....	94
<u>Alquilos</u>	94
<i>a) reacciones con derivados de tipo organolitio o magnesianos</i>	95
<i>b) reacciones de adición oxidante</i>	95
<u>Acilos</u>	95
<i>a) a partir de alquilos y CO</i>	95
<i>b) síntesis a partir de cloruros de acilo</i>	96
<i>c) obtención a partir de anhídridos orgánicos</i>	96
I. 1. 2. Estabilidad.....	97
_ I. 2. Metalaciclos.....	99
I. 2. 1. síntesis.....	99
<u>Métodos directos</u>	99
<i>a) a partir de reactivos de cadena abierta</i>	99
<i>b) a partir de reactivos cíclicos</i>	100
<u>Formación de metalaciclos por activación de los enlaces C-C y C-H de hidrocarburos</u>	100
<i>a) activación de enlace C-C</i>	100
<i>b) activación de enlace C-H</i>	101
_ Relación de los productos que se describen en este capítulo	103
_ Materiales y Métodos Experimentales	104

_ III Resultados y discusión	107
_ III. 1. Dialquilos de Ni(II).....	107
_ III. 2. Acilos de Ni(II).....	118
_ Referencias bibliograficas	124
_ Apendice	126

Consideraciones Generales.

La Química Organometálica de los elementos de la serie de transición ha experimentado un notable desarrollo durante las últimas tres décadas y en la actualidad constituye un área de gran importancia debido al interés teórico que presentan muchos de estos compuestos en diversas aplicaciones en síntesis orgánica y procesos de carácter técnico.

Nuestro grupo de trabajo viene realizando estudios sistemáticos sobre la química de una amplia variedad de compuestos de metales de transición de los últimos grupos como el Níquel o el Iridio y de los primeros como el Molibdeno o el Wolframio. Estas investigaciones se han traducido, entre otros resultados, en la coordinación y activación de moléculas pequeñas y en particular C_2H_4 , CO_2 , N_2 , etc.

Una de las áreas en las que mayor actividad se ha desarrollado, es en el estudio de los compuestos de estos elementos que contienen olefinas coordinadas, fundamentalmente etileno. En general, la investigación en este campo ha experimentado un fuerte impulso en estas últimas décadas debido fundamentalmente a la importancia técnica de muchos de estos compuestos, bien como intermedios o como catalizadores de un buen número de reacciones. Otros aspectos de la química de los compuestos de olefina que resultan de interés en la actualidad son los referentes al modo de unión con el metal, cuya descripción más apropiada sigue siendo la que proporciona el bien conocido modelo de Chatt, Dewar y Duncanson, a las preferencias conformacionales de los ligandos olefínicos y a su comportamiento fluxional, especialmente en los compuestos en los que existen más de un ligando olefina.

Otra área de la Química Organometálica en la que nuestro grupo de trabajo ha desarrollado un importante esfuerzo investigador en los últimos años es la que se refiere a los compuestos que contienen como coligandos moléculas o aniones que poseen átomos de N donadores y que se comportan como grupos quelatantes fuertemente donadores de electrones. Entre ellos se destacan los ligandos del tipo $Tris(pyrazolil)borato$.

La presente Tesis Doctoral se ha concebido como una continuación natural de trabajos realizados por nuestro grupo de investigación y pretende efectuar una nueva contribución a la química de los elementos Ni e Ir.

En el primer capítulo se estudian diversos complejos del elemento Ir con ligandos de tipo olefínico mientras que la segunda parte de este trabajo está dedicada a la síntesis y la caracterización estructural de diversos alquilos y acilos de Ni(II), siguiendo una línea de investigación desarrollada con anterioridad en nuestro grupo.

Los propios compuestos estudiados exigen la división de este 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, en la que se describe la preparación de los nuevos complejos estudiados, la exposición de los resultados y la discusión de los mismos, y la bibliografía empleada.

Abreviaciones usadas en esta Tesis

acac	Acetilacetato
bipy	Bipiridina
Bp	Dihidrobis(1-pirazolil)borato
Bp*	Dihidrobis(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
cod	Ciclooctadieno
coe	Cicloocteno
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
Cy	disolvente ciclohexano
dmpe	1,2-bis(dimetilfosfina)etano
depe	1,2-bis(dietilfosfina)etano
dippe	1,2-bis(di-isopropilfosfina)etano
neofilo	ligando Neofilo: $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$
silaneofilo	$\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$
s, d, t, q, h, m	singlete, doblete, triplete, cuadruplete, heptete, multiplete
f, M, F	banda débil, mediana, fuerte
Ph	Grupo fenilo: C_6H_5
py	Piridina
THF	Tetrahidrofurano
tmed	tetrametiletildiamina
TP	ligando Hidrotris(1-pirazolil)borato
TP*	ligando Hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
TP'	ligando TP en general

Consideraciones prácticas generales. Materiales y productos de partida.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos incluidos en esta memoria se han realizado en el centro Pascher Microanalytical Laboratory, Remagen, Alemania y 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 RMN en espectroscopios Varian, modelo XL-200 y Bruker, modelos AMX-300 y AMX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{31}P 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 respectivamente las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. La simulación de los espectros de RMN de ^1H de segundo orden y los cálculos de las constantes de acoplamiento se han realizado mediante el programa DAVINS y LAOCOON con ordenadores IBM modelo PC 2.86 y SILICON modelo 4.86¹.

Como la mayoría de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados reaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las preparaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos². Los disolventes se emplearon completamente anhidros procediéndose asimismo a la eliminación del oxígeno disuelto inmediatamente antes de su uso. La fracción de éter de petróleo utilizada tenía punto de ebullición 40-60°C.

Los ligandos trimetilfosfina³, hidrottris(1-pirazolil)borato de potasio⁴ e hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio⁵ se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. Las fosfinas quelatantes de fórmula $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$ con $\text{R} = \text{Me}$, dmpe y $\text{R} = \text{Et}$, depe así como $\text{R} = \text{isopropil}$, dippe se han preparado a partir del derivado comercial 1,2-bis(diclorofosfina)etano, $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCL}_2$ por reacción con el reactivo de Grignard apropiado, los cuales se han obtenido mediante los procedimientos convencionales. Los complejos $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ ⁶, $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ⁷ y $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ ⁸, se han preparado de acuerdo en las instrucciones bibliográficas.

Los derivados $\text{Ni}(\text{R})\text{X}(\text{PMe}_3)_2$ y $\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{R}]\text{X}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{neofilo}$ ⁹, trimetilsililmetilo⁹; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) así como el compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ¹⁰ se

han sintetizado mediante procedimientos descritos en trabajos realizados con anterioridad en este departamento de Química Inorgánica.

Los derivados comerciales mono y dimetil-butadieno, 1,3-ciclohexadieno, ciclopentadieno y norbornadieno, usados como reactivos, son respectivamente elaborados por Aldrich (los 3 primeros), Merck y EGA-Chemie. La determinación de pesos moleculares se ha realizado mediante el método de destilación isopéptica de Signer¹¹.

La determinación de las estructuras por rayos X han sido efectuada en el Laboratorio de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid por los Doctores E. Gutierrez, A. Monge y C. Ruiz.

Los espectros Raman del compuesto **19** han sido registrado en el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Cadiz por la Profesora MC. Puerta.

A continuación y a modo de ejemplo se describen pormenorizadamente algunas de las síntesis mencionadas:

NiCl₂(PMe₃)₂

Se disuelven en 300 ml de etanol desoxigenado 35.65 g de NiCl₂.6 H₂O (150 mmol) y a continuación se añaden suavemente, a la temperatura ambiente, 30 ml de fosfina pura (300 mmol). La mezcla se oscurece de inmediato y se deja reaccionar durante 3 horas, al cabo de las cuales el producto precipita desde la mezcla de color rojiza. Al enfriar las aguas madres de la mezcla a -20°C se obtiene otra fracción del producto que junto con la anterior supone un total de 35 g de NiCl₂(PMe₃)₂. (Rto: 82%)

NiCl₂(py)₄

A una disolución caliente de py (102 ml; 1.26 mol), en 100 ml de etanol, se le añade suavemente con agitación y en vitrina, una disolución casi en ebullición de 30 g (1.26 mmol) de NiCl₂.6 H₂O en 350 ml de etanol. La aparición de una disolución y un precipitado de color azul es instantánea. Al terminar la adición se deja la mezcla en agitación y se enfría hasta ~-20°C, filtrando a continuación sobre un embudo buchner. El precipitado de NiCl₂(py)₄ se lava con etanol frío (3 X 40 ml) y con éter etílico (3 X 20 ml) y se seca posteriormente bajo vacío. Se obtienen así 41 g de NiCl₂(py)₄ en forma de polvo cristalino de color azul. Rto: 75%.

Ni(cod)₂

Se disponen 38 g (85 mmol) de NiCl₂(py)₄ y 100 ml de THF bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz de tres bocas y la mezcla resultante se trata con 31 ml (253 mmol) de cod y con sodio cortado en trocitos (3.9g; 170 mmol) con precauciones. La mezcla se agita durante 4 horas, observándose que el color azul inicial se vuelve verdoso y posteriormente marrón. Después de evaporar el disolvente, se filtra el producto y se eliminan las impurezas mediante lavados sucesivos con agua y metanol. Después de un último lavado con éter etílico, el producto, secado bajo vacío se obtiene en forma de polvo de color amarillo. Durante esta operación se debe evitar el contacto con el aire puesto que la descomposición del Ni(cod)₂ es autocatalítica. (15 g ; Rto 65%).

Alternativamente, al término de la reacción, se puede evaporar el disolvente y suspender el producto que resulta en metanol (40 ml o más). La suspensión se lleva a una columna de filtración que contiene un poco de

sílice, de la que se extrae el $\text{Ni}(\text{cod})_2$ mediante lavados sucesivos con una mezcla calentada a 85°C (no sobrepasar los 90°C) de tolueno (250 ml) y cod (5 ml), como se indica en la figura 1. Se obtiene el producto en forma de agujas cristalinas de color amarillo al enfriar a -20°C las fracciones extraídas.

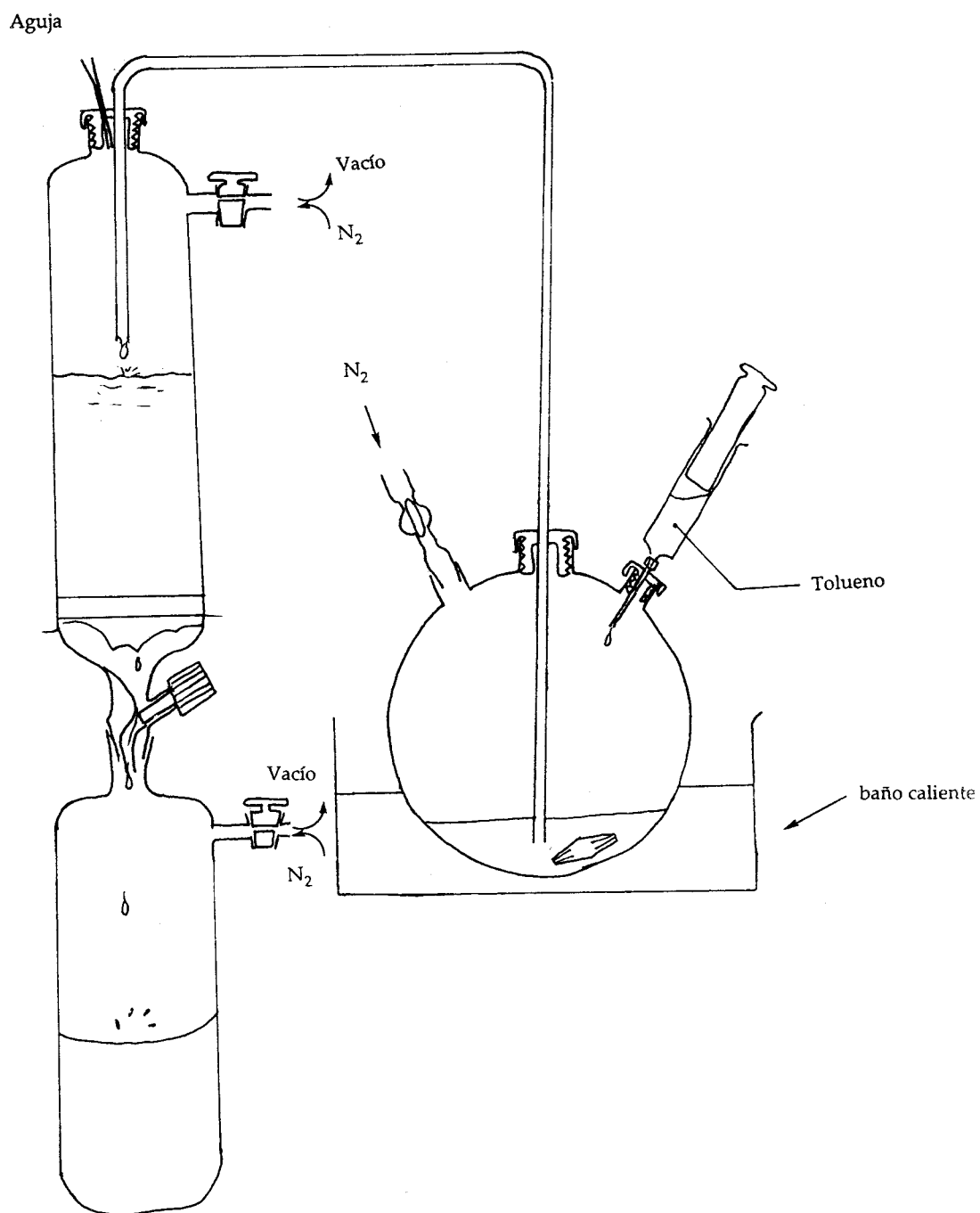


Figura 1: Extracción de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ en atmósfera inerte.

$[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$

Se suspenden 15 g (34 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ en una mezcla de agua destilada (135 ml), isopropanol (75 ml) y cicloocteno (30 ml) y se calienta a reflujo (alrededor de 110°C) durante 6 h. Al cabo de este tiempo se deja decantar, se tira cuidadosamente el líquido sobrenadante (Figura 2.a) y se añaden 190 ml de etanol absoluto sobre el sólido aceitoso de color naranja que se ha formado durante la reacción. Se agita vigorosamente la mezcla y se vuelve a eliminar el líquido, esta vez, mediante un filtro, dado que el producto se presenta en forma de polvo cristalino (Figura 2.b). Se repite esta operación una vez más con etanol y otra con éter de petróleo y el sólido que resulta se seca en vacío a 60°C durante 3 h (Figura 2.c). Se obtienen 25 g de $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ en forma de polvo de color anaranjado. Rto: 80%.

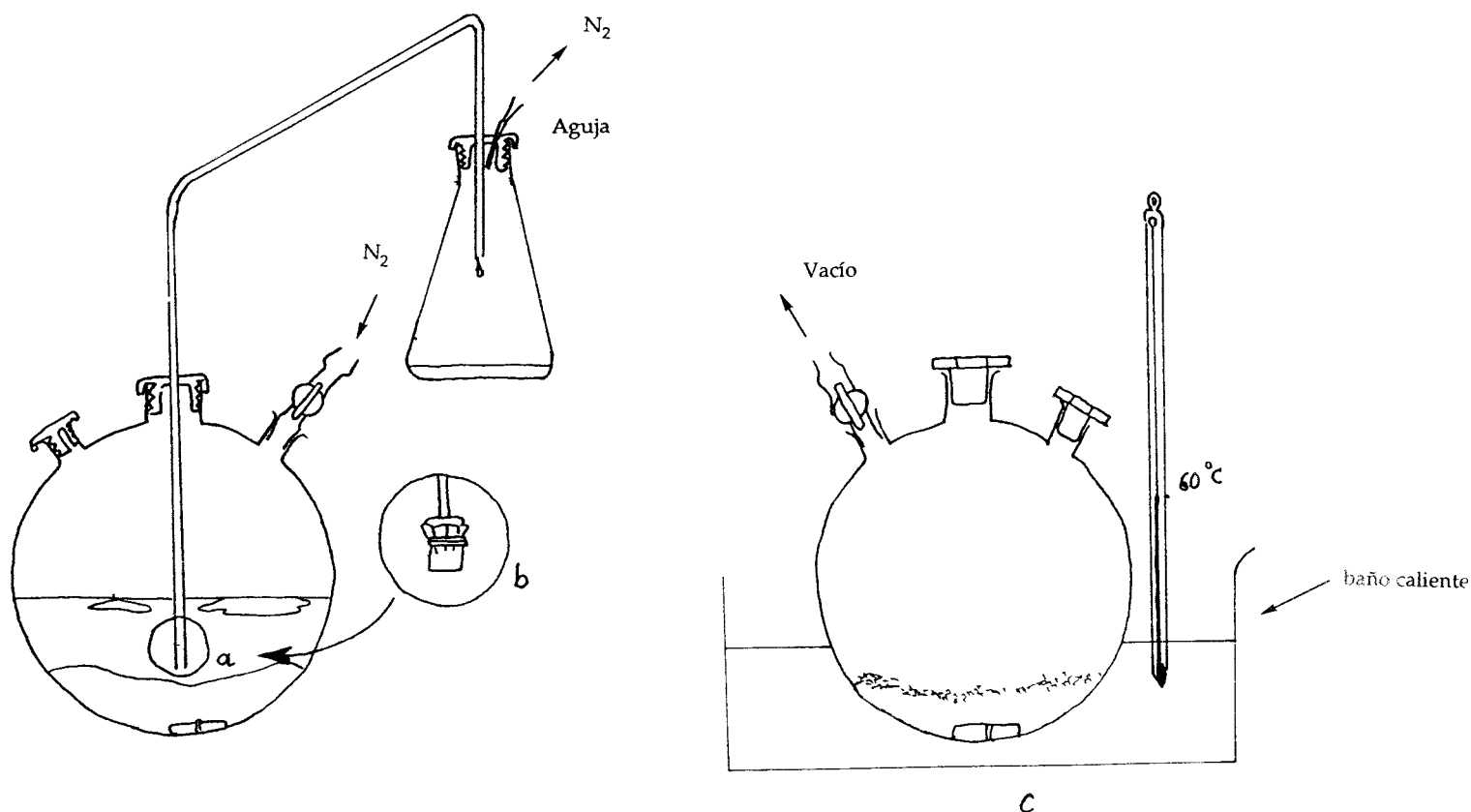


Figura 2 : Obtención del dimero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$

KTp

Se disponen en un matraz de 125 ml, provisto de un refrigerante, 8g de KBH_4 (148 mmol) y 42.5g de pirazol (625 mol; proporción relativa 1/4) y se calienta la mezcla bajo N_2 , controlando cuidadosamente la temperatura, de la manera siguiente:

Durante 8 h 30 min se agita la mezcla líquida a $90\text{-}98^\circ\text{C}$ y después de una etapa intermedia de calentamiento durante 4 h a 143°C se sube la temperatura hasta 187°C (Figura 3 y Esquema 1) y se mantiene durante 22 h 30 min, sin sobrepasar los 190°C . Se deja enfriar la mezcla hasta unos 100°C y se quita el burbujeo de nitrógeno. Se añaden 85 ml de tolueno caliente ($100\text{-}140^\circ\text{C}$) hasta formar una suspensión del producto que se transvasa a un embudo de filtración en el que se lava varias veces con tolueno templado y luego con éter de petróleo frío. El sólido cristalino resultante se seca bajo vacío para dar 28 g de producto (Rto: 80%).

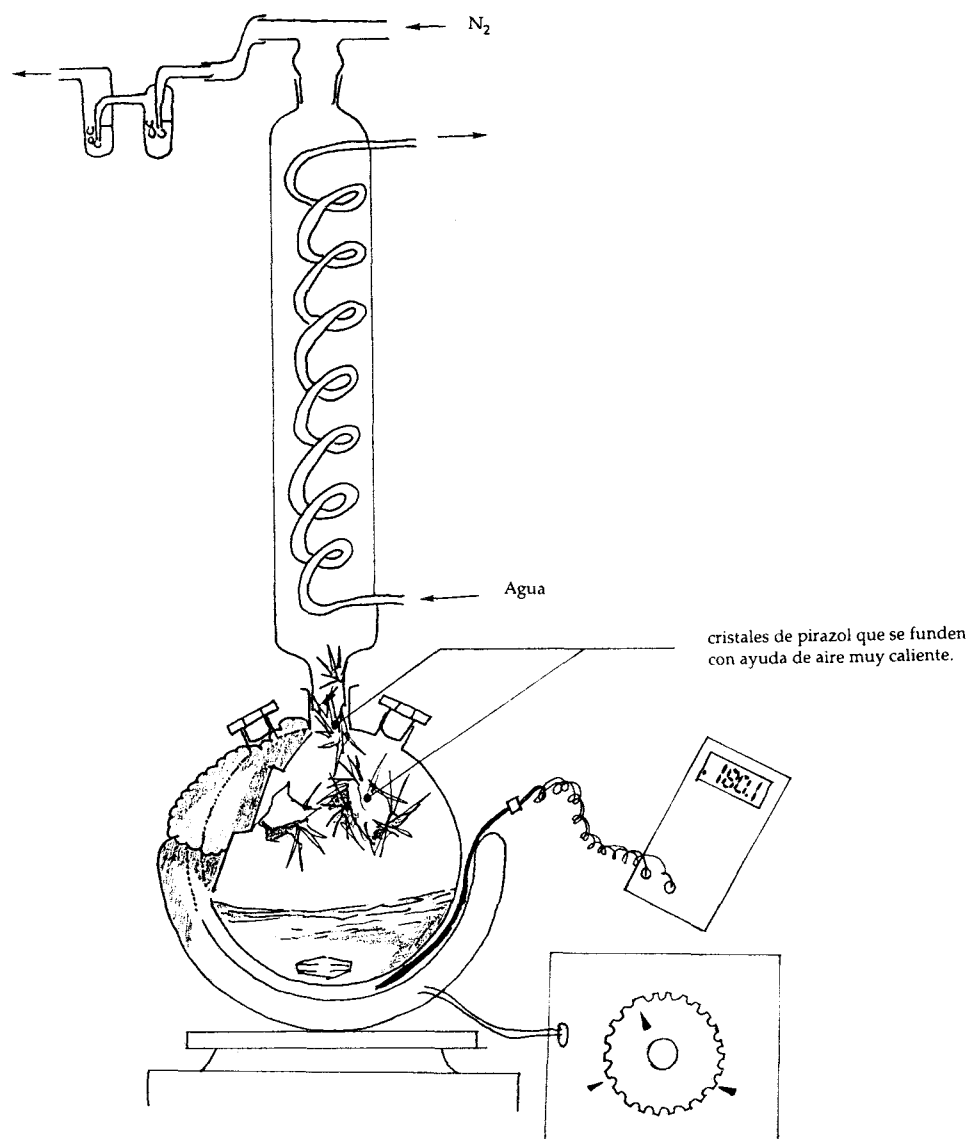
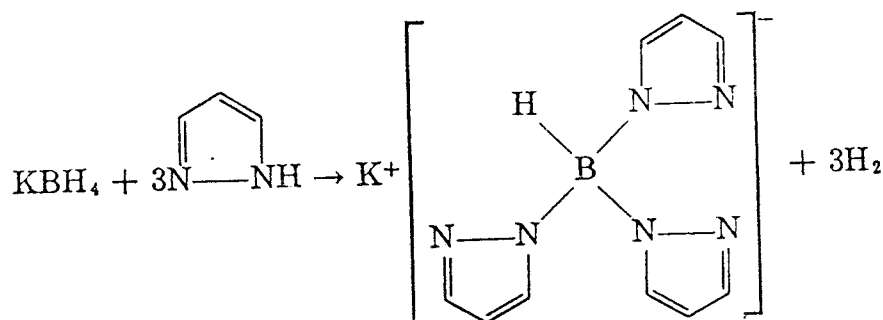


Figura 3: Obtención del reactivo KTp



Esquema 1: Obtención del reactivo KTp

KTp*

Se disponen en un matraz de 125 ml, provisto de un refrigerante, 8 g de KBH_4 (148 mmol) y 60 g de (3,5-dimetil)pirazol (625 mmol), y se calienta la mezcla bajo N_2 , controlando cuidadosamente la temperatura, de la manera siguiente:

Para que la mezcla se vuelva líquida, se calienta inicialmente hasta 180°C durante unas 2 h, después se mantiene la temperatura a 167°C durante 5 h, luego otras 2 h a 185°C y finalmente durante 10 h a 225°C , cuidando que no sobrepase los 230°C . La mezcla se enfría hasta unos 100°C y se quita el burbujeo de nitrógeno como en la síntesis anterior. Se añade tolueno caliente para formar una suspensión del producto y se transvasa a un embudo de filtración de placa porosa. La masa cristalina se lava con tolueno caliente (4 X 20 ml) y luego con éter de petróleo a la temperatura ambiente y se seca bajo vacío, obteniéndose el KTp* en forma de agujas cristalinas de color blanco con un Rto del 65% (33.3 g).

En las preparaciones anteriores se desprende una importante cantidad de H_2 , lo que exige extremar las precauciones.

- 1 Direct Analysis of Very Intricated Nmr Spectra y Least squares Adjustment Of Calculated On Observed Nmr Spectra. Programas elaborados por Alberto VACCA de la facultad de Química de Florencia.
- 2 (a) Shriver, D.F. *The manipulation of Air sensitive Compounds*, Willey-Interscience, 1986.
(b) A. L. Waida, M. Y. Darensbourg *Experimental Organometallic Chem?* Eds ACS-Symposium 1987
- 3 (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.
- ⁴ y ⁵ Trofimenko S. *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 99. y *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288.
- ⁶ Y. Nashita, S. Kida *Coord. Chem. Rev.* **1979**, 29, 275.
- ⁷ H. M. Colquhoun, J. Halton, D. J. Thompson, M. V. Twigg *New Pathways for organic Synthesis. Practical Application of Transition metals* Plenum-press 1984.
- ⁸ J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 19.
- ⁹ E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2108.
- ¹⁰ O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, MC. Nicasio, P. Perez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7288-90.
- ¹¹ E. P. Clark, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1941**, 13, 820.

CAPITULO PRIMERO

**Síntesis y activación de enlaces C-H de derivados Olefínicos de Iridio (I)
enlazado a ligandos del tipo Tris(pirazolil)borato.**

Capítulo primero

Síntesis y activación de enlaces C-H de derivados Olefínicos de Iridio (I) enlazado a ligandos del tipo Tris(pirazolil)borato.

I	Introducción
---	--------------

El iridio se encuentra en el globo terrestre en cantidades relativamente pequeñas, acompañando a los metales de la mena del platino. Tiene en total 77 electrones por lo que pertenece al grupo 9 de la tabla periódica y existe en forma de dos isotopos estables, el ^{191}Ir (37.3%; $I = 3/2$) y el ^{193}Ir (62.7%; $I = 3/2$).

La escasez de este elemento 1 (~0.001ppm), y la dificultad de su preparación en estado puro, explican su alto precio. Muchos de sus compuestos presentan propiedades catalíticas de gran interés y participan en infinidad de reacciones, algunas de ellas de importancia técnica². Sus configuraciones más favorables son MXL_4 (Ir^{I} ; o también la MXL_3 , plano cuadrada) y MX_3L_3 (Ir^{III}). Aunque su nombre tiene su origen en la gran variedad de colores que presentan sus complejos (del latín Iris) los compuestos de Ir(I) e Ir(III) que se discutirán en esta memoria son poco coloreados, por lo general incoloros o de tonalidad amarilla.

Antes de considerar las características de los compuestos que se han preparado y caracterizado estructuralmente como parte de la presente Tesis Doctoral conviene hacer mención, con la brevedad obligada, a la naturaleza y particularidades de los ligandos de tipo tris(pirazolil)borato, los cuales constituyen el núcleo básico de la esfera de coordinación del iridio en dichos compuestos, al tiempo que les confiere las propiedades específicas que aquí se discutirán.

I. 1. Los Ligandos Tp y Tp*.

La química del pirazol ha experimentado un desarrollo muy rápido en las últimas décadas³. Los estudios de las propiedades de los compuestos de coordinación de este ligando simple cíclico han sido de interés tanto en el desarrollo de métodos selectivos de extracción de metales⁴ como en aplicaciones puntuales como por ejemplo la fluorescencia⁵. La formación de polímeros con algunos metales como la plata, conocidos desde 1889,⁶ y la caracterización de algunos trímeros de los metales de transición están separados por 40 años de olvido de este ligando. El resurgimiento de su química de coordinación comienza con la observación de propiedades singulares en algunos de sus compuestos como por ejemplo el termocromismo de los polímeros de Ni, pero fue sin duda el descubrimiento de la reacción del pirazol con los hidruros de boro por Trofimenko en 1966,⁷ el acontecimiento que marcó una nueva etapa al permitir la síntesis de nuevos ligandos de tipo quelato conteniendo hasta cuatro anillos de pirazol. Tras muchos estudios del mismo autor y de otros investigadores,⁸ pueden destacarse la estabilidad, la peculiar reactividad y otras muchas características de los compuestos de los metales de transición que contienen estos ligandos, especialmente los de tipo hidrottris(pirazol)borato (Figura 1).

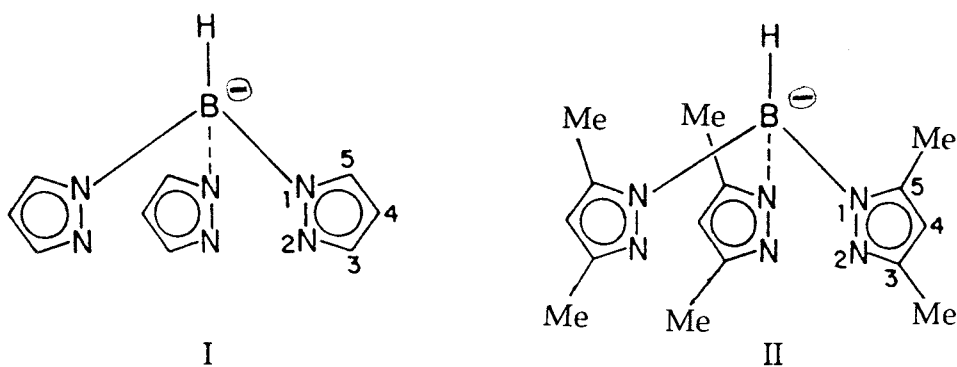
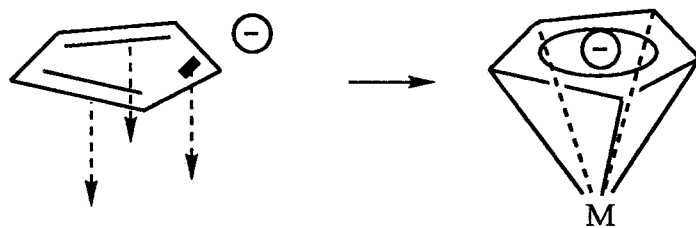


Figura 1.

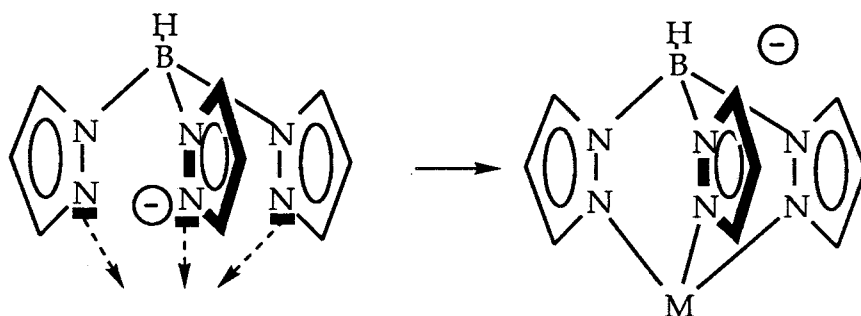
Aniones Tp⁻: Tp, Hidrottris(pirazolil)borato(I) y Tp*⁻,
Hidrottris(3,5-dimetil)(pirazolil)borato(II).

Los ligandos Tp' se consideran como análogos del bien conocido ciclopentadienilo, Cp (Esquema 1) siendo como éste, polidentado, $L3^-$ o XL_2 de acuerdo con el formalismo de Green.



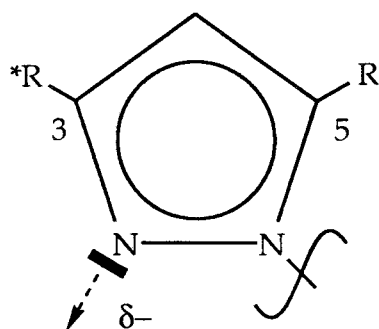
Esquema 1

De hecho, con frecuencia exhiben un comportamiento similar (Esquema 2) al Cp, aunque sus requerimientos estéricos son superiores. (ángulo cónico apreciablemente mayor¹⁰: Cp, 100°; Cp*, 142°; Tp, 184°; Tp*, 224°)



Esquema 2

Los ligandos de tipo tris(pirazolil)borato son de campo medio a fuerte¹¹ y pueden en consecuencia dar lugar a fenómenos de apareamiento de spin. La enorme variedad de posibilidades de sustitución en las posiciones 3 y 5 de los anillos de pirazolil permite mejorar sus características electrónicas y estéricas (Figura 2)⁸, y en consecuencia modular sus propiedades de enlace.



R = Me, Et, *i*Pr, Ph, CF₃...

Figura 2

Cabe recordar que estos ligandos pueden coordinarse de tres formas^{8, 12}, que son en principio análogas a las bien conocidas para los grupos ciclopentadienilos:

(a) Coordinación trihapto, η^3 -Tp', que implica a los tres átomos de N de los anillos de pirazolilo, y que supone una donación formal al metal de 5 electrones. Es análoga a la unión η^5 de los grupos Cp y se presenta por ejemplo en los compuestos octaédricos como M Tp₂ (M = Fe, Co,...)

(b) Unión dihapto, η^2 -Tp'. En este caso uno de los anillos de pirazolilo no participa de la unión con el metal, el cual aceptará por tanto sólo 3 electrones del ligando. Existe, entre otros muchos casos, en los complejos planos cuadrados de composición Pd Tp₂.

(c) Unión monohapto, η^1 -Tp'. Es un modo de coordinación poco usual que hasta el presente sólo se ha demostrado en algunos complejos de Ni, por ej. trans-Tp^{tBu}Ni(C₆H₄-p-Me)(PMe₃)₂, preparados por nuestro grupo de trabajo¹². En esta forma, el ligando Tp' se une al átomo metálico tan sólo a través de uno de los anillos de pirazolilo y le proporciona formalmente 1 electrón. En la figura 3 se representa un ejemplo de cada uno de estos modos de coordinación:

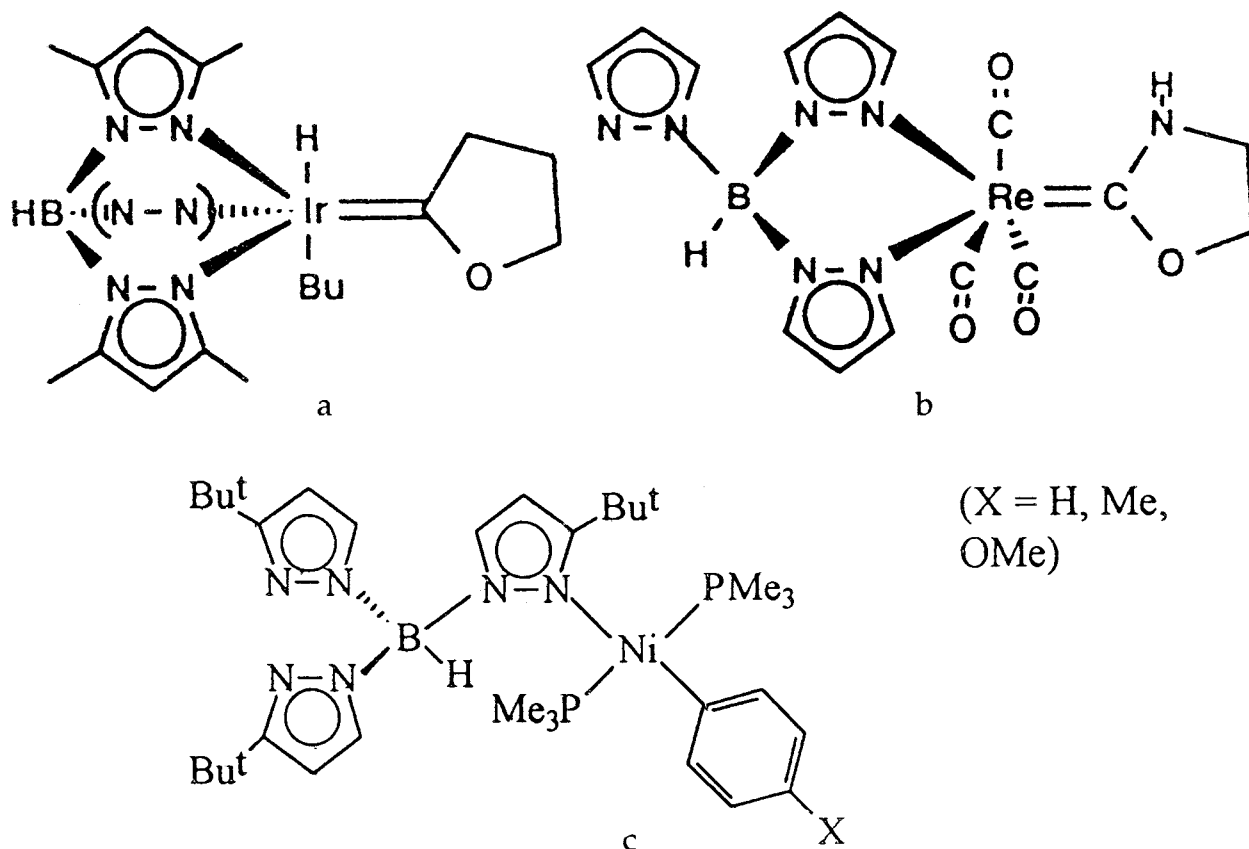


Figura 3

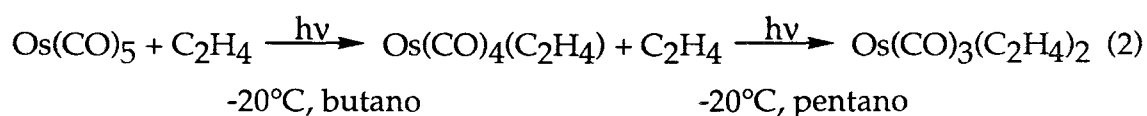
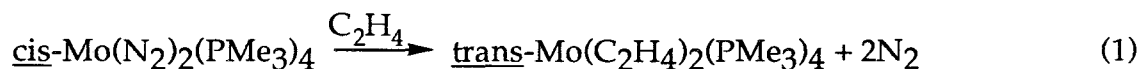
Puede, para finalizar, mencionarse, que el grupo Tp' puede actuar también como un anión no coordinado aunque este hecho resulta muy poco frecuente

I. 2. Los ligandos olefinicos

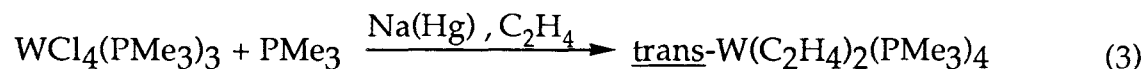
El etileno, y en general las olefinas, constituyen un importante tipo de ligandos en Química Organometálica, de tal manera que en la actualidad se conoce un gran número de compuestos de estos hidrocarburos con los metales de transición¹³. Estas especies juegan un importante papel en numerosas reacciones que transcurren en fase homogénea catalizadas por compuestos organometálicos de los metales de transición, y entre las que figuran las de hidrogenación, oligomerización, polimerización, ciclación, hidroformilación, isomerización y oxidación de olefinas.¹⁴

I. 2. 1. Síntesis.

La síntesis de los compuestos de este tipo se lleva a menudo a cabo por sustitución de ligando lábiles (Ec. 1)^{15a} en ocasiones inducida por la expulsión, provocada por irradiación, de restos lábiles (Ec. 2)¹⁶:



Otra ruta para obtener estos complejos consiste en una reacción de reducción en presencia de la olefina (Ec. 3)^{15b}:



I. 2. 2. Naturaleza del enlace Metal-Olefina

El primer compuesto M-C₂H₄ se obtuvo en 1827 por el farmacéutico danés W.C. Zeise¹⁷: la reacción de PtCl₂ y PtCl₄ con etanol en presencia de

KCl, conduce a un compuesto que Zeise formuló sobre la base de su análisis elemental, como $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{KCl}(\text{H}_2\text{O})$. Su estructura fue determinada en 1954 poniéndose de manifiesto la existencia de un enlace $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_4$. Tal enlace metal-olefina, con el metal coordinado al etileno lateralmente, se denomina enlace Π , y fué explicado teóricamente por Dewar en 1951^{18a} y posteriormente por Chatt y Duncanson en 1953^{18b}, por lo que este modelo de enlace Π se conoce como "Modelo de Dewar, Chatt y Duncanson". De acuerdo con el mismo, la interacción metal-olefina consta de dos componentes de enlace que observan un fenómeno de sinergia: ambos componentes se refuerzan de manera mutua y el enlace resultante es más fuerte de lo previsto.

Las componentes de naturaleza σ y π , se muestran en la Figura 4 para el complejo $(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ¹⁹.

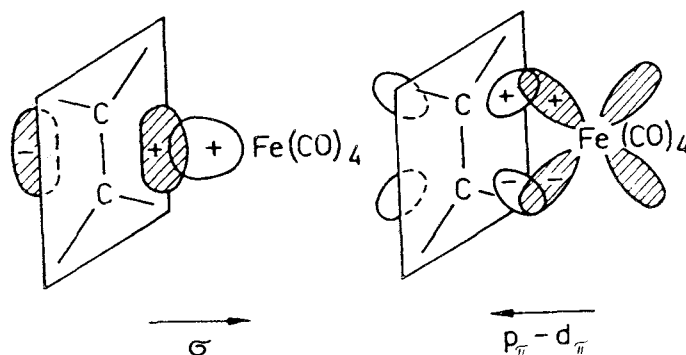


Figura 4

La importancia relativa de los efectos σ -donador y π -atractor de algunos ligandos simples se representan de manera esquemática en la figura 5.

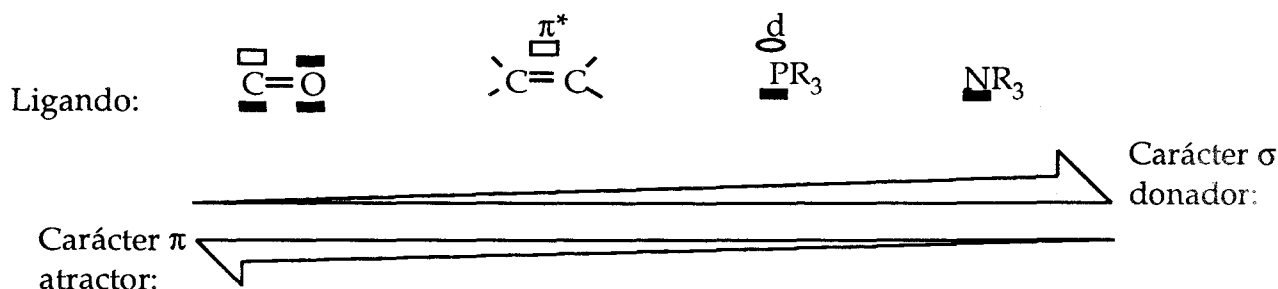


Figura 5

En el caso de las olefinas, la retrodonación produce una desestabilización del enlace π ($\text{C}=\text{C}$), lo cual se traduce en un aumento de la

d_{C-C} : en el etileno libre la distancia $C=C$ es de 1.337\AA , aumenta en la sal de Zeise a 1.375\AA , llega a ser de 1.43\AA en el complejo $Ni(C_2H_4)(PPh_3)_2$ y acaba como enlace esencialmente simple en el compuesto $CpTa(CHCMe_3)(\eta^2-C_2H_4)(PMe_3)$ a 1.477\AA . En este último caso los átomos de carbono presentan una hibridación sp^3 . El efecto anterior se ilustra en la Figura 6, tomando como ejemplo algunos estudios de complejos de $Ti-C_2H_4$ ²⁰.

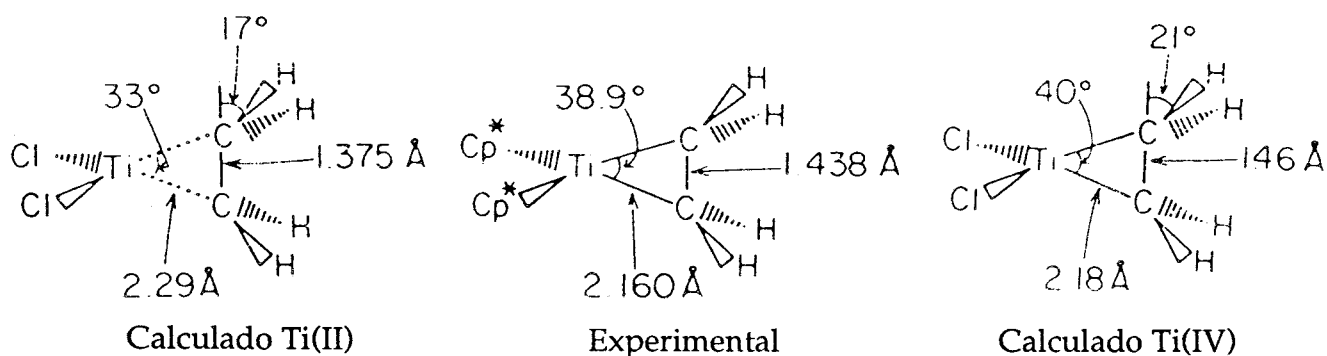
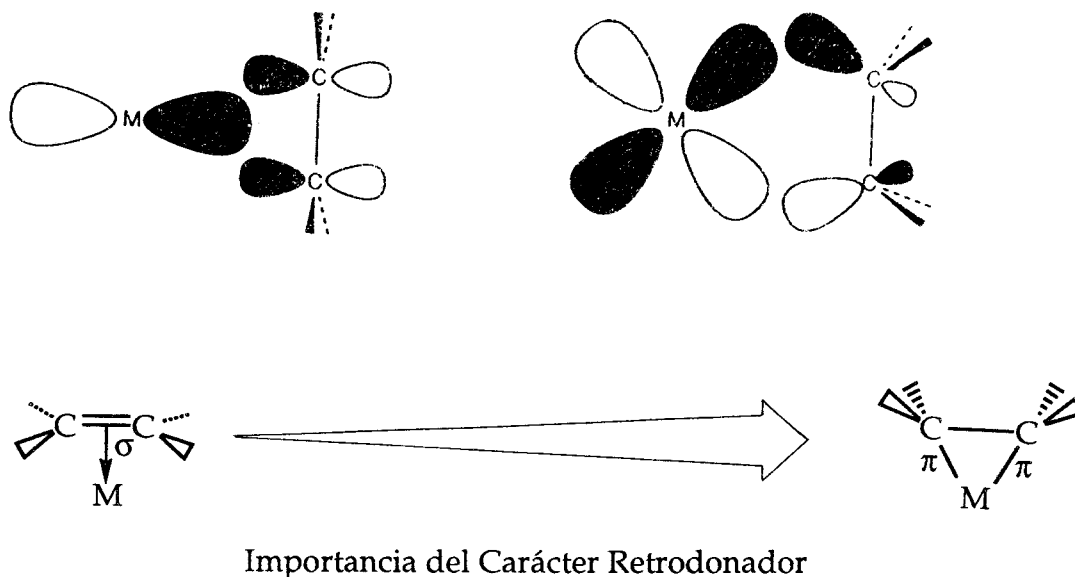


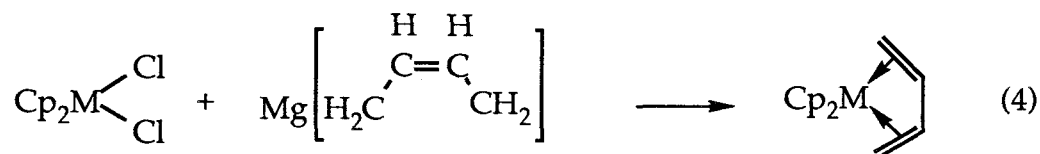
Figura 6

I. 3. Compuestos con dienos conjugados

Unos de los capítulos de esta Tesis Doctoral se dedica al estudio de diversos complejos que contienen dienos (fundamentalmente conjugados) como ligandos. A continuación se describirán brevemente las características de estos derivados centrándose la discusión en el dieno conjugado más común, el butadieno.

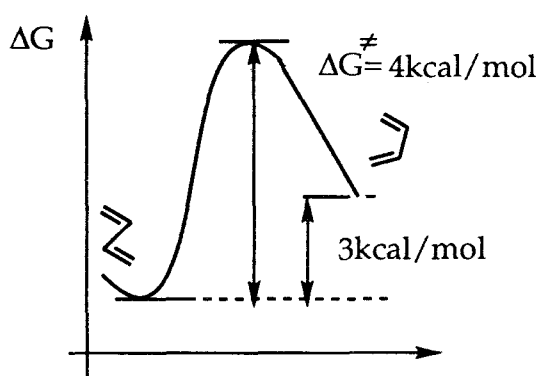
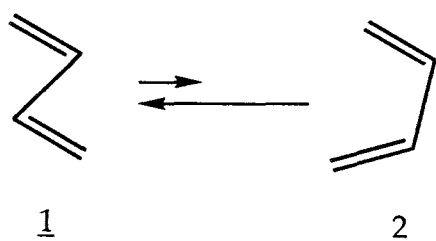
I. 3. 1. Preparación

Las preparación de estos compuestos se efectúa de manera análoga a la ya indicada para los complejos con olefinas. Existen además otros procedimientos alternativos²¹ como el que se indica en la ecuación 4:



I. 3. 2. Características estructurales y de enlace.

El butadieno posee dos conformaciones planas que se diferencian en la posición de sus mitades vinílicas con referencia al enlace σ central C-C, que se conocen como s-trans (1) y s-cis-butadieno (2) respectivamente²¹ (Esquema 3)



Como se observa en la Figura 7 ²², el butadieno en condiciones normales se presenta como una mezcla de los dos isómeros en la que claramente predomina la forma s-trans (99%).^{23, 24}

Esta situación cambia cuando la molécula está enlazada a un centro metálico, de forma que en la mayoría de los compuestos mononucleares organometálicos que contienen a este ligando el sistema de orbitales de valencia del fragmento L_nM favorece la configuración s-cis.²⁵

Aunque existen algunos compuestos "s-trans- η^4 -diene" ^{26, 27}, que parecen ser los productos cinéticos de las respectivas reacciones de

formación (Figura 8)²¹, la mayoría de ellos son termodinámicamente inestables (el isomero de tipo 5 tiene generalmente energía muy inferior a la que se indica en la figura) y no suelen observarse.^{21, 28}

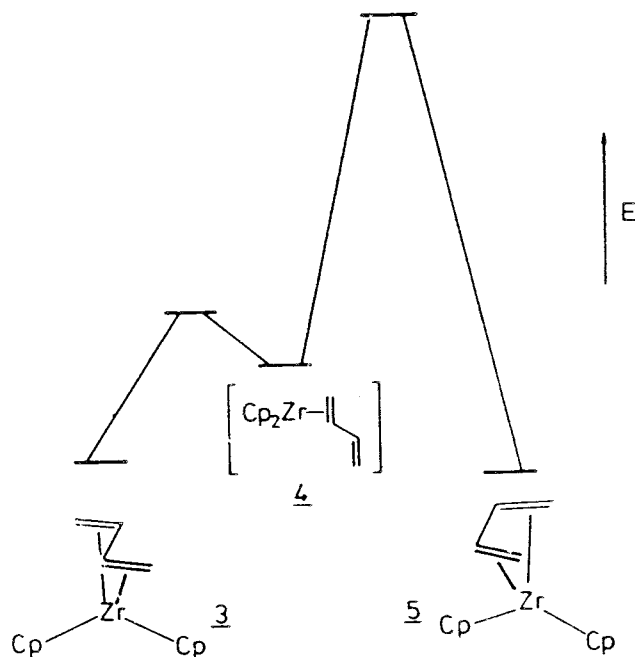
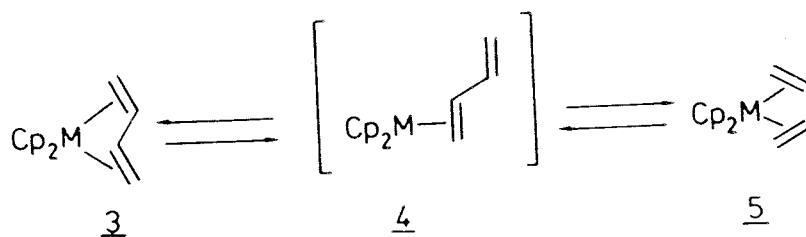


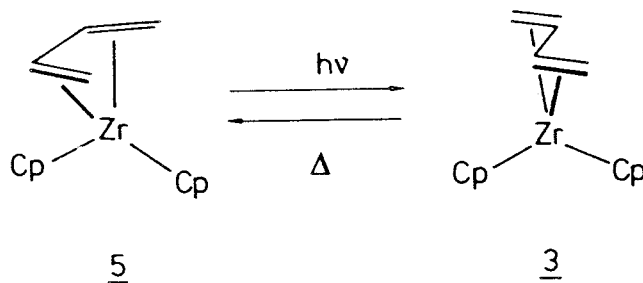
Figura 8



Esquema 4

La mayoría de los autores considera a las especies de tipo 4 como intermedias en la síntesis de estos compuestos y en los procesos de isomerización "s-cis-s-trans" que se observan en los mismos (Esquema 4)²¹. El equilibrio simbolizado en el esquema 5 es perfectamente compatible con las afirmaciones anteriores: al calentar, se favorece la formación del isómero

termodinámicamente más estable (*s-cis*) mientras que la irradiación conduce al intermedio 4 que se transforma rápidamente en el isómero 3.



Esquema 5

Si la mayoría de los compuestos con dienos conjugados se presentan en la forma *s-cis*, es en parte debido, como ya se ha indicado, a los solapamientos más favorables de los orbitales π del dieno con los *d* del metal^{24, 25}. Por lo que respecta a la retrodonación π , la mayoría de los autores postula la interacción de los orbitales fronteras de simetría adecuada del fragmento L_nM con la $\pi 3^*$ del butadieno (Figura 9)^{24, 29}.

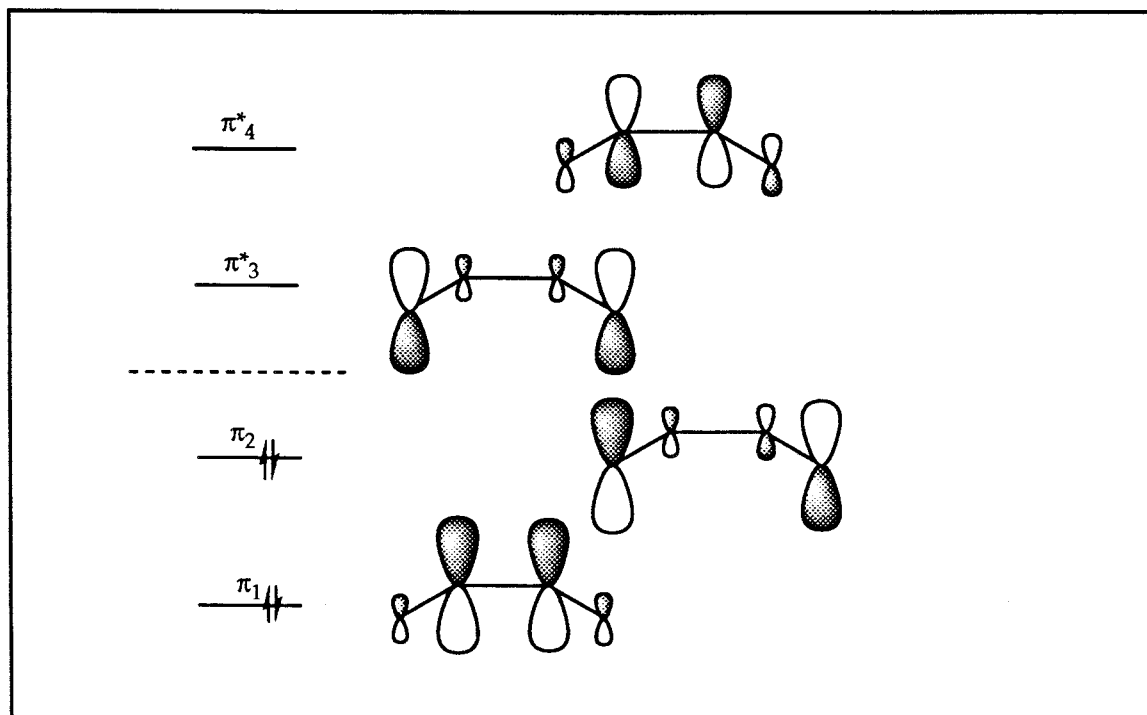


Fig. 9: Distribución y simetría de las orbitales π del butadieno²⁹

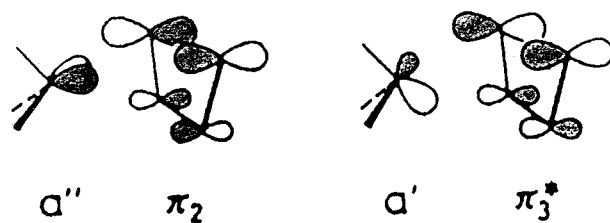
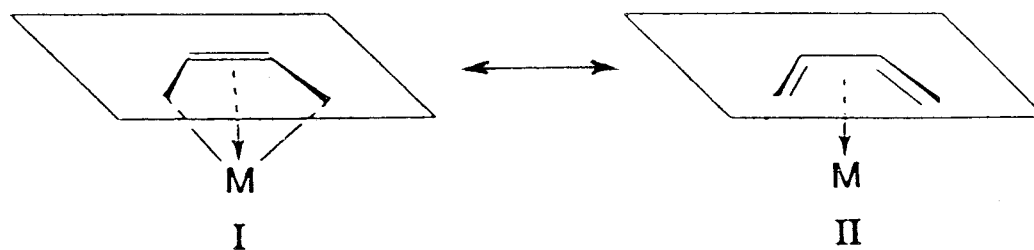


Figura 10

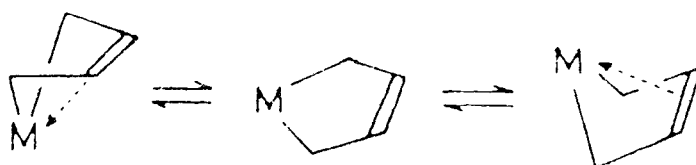
La Figura 10 muestra un ejemplo de interacción entre los orbitales fronteras de un fragmento ML_3 y los HOMO y LUMO del butadieno ²⁴.

Las interacciones con el o. m. π_3^* no son muy fuertes debido a que los solapamientos orbitales resultan poco efectivos y en muchos casos insuficientes para mantener la configuración del enlace fija. De hecho pueden considerarse dos formas resonantes límite, la II que implica a ambos dobles enlaces y la I en la que existe una interacción π y dos de tipo σ ³⁰. (Esq.6)



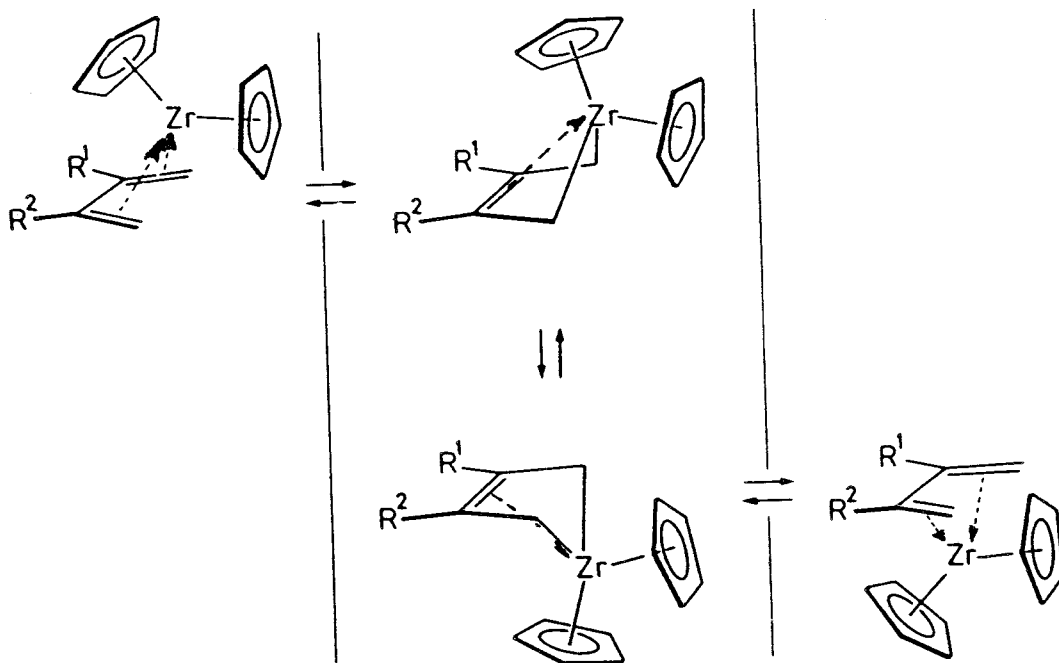
Esquema 6

La adopción de este modo de coordinación permite el intercambio de las estructuras equivalentes que se muestra en el Esquema 7 y así



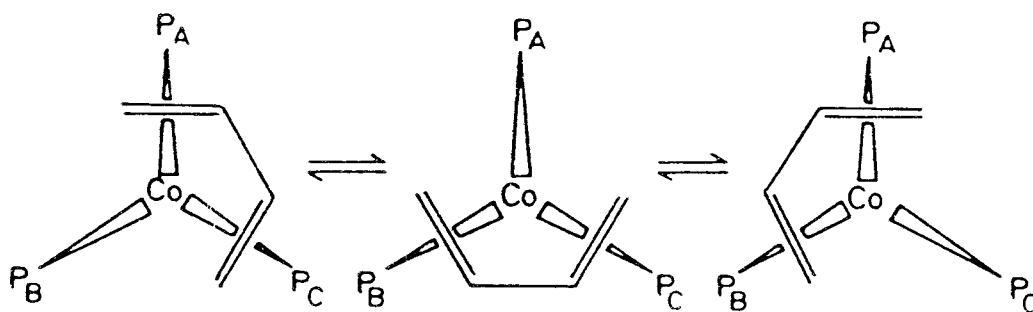
Esquema 7.

este tipo de procesos es con frecuencia responsable de la fluxionalidad observada en estos compuestos, que se ilustra en el Esquema 8 para los compuestos de composición $Cp_2Zr(CH_2-CR^1-CR^2-CH_2)$ ²¹.



Esquema 8.

Al parecer la estructura I está más favorecida que la II para los elementos de los primeros grupos de las series de transición ³⁰. La fluxionalidad de los compuestos análogos de los elementos de los últimos grupos (Gr. 7 a 10) se explica con frecuencia mediante procesos de rotación ³¹, ³² como el que se muestra en el Esquema 9.



Esquema 9

En la Figura 11 se representa una combinación de los dos tipos de mecanismos, balanceo (a) y rotación (b).³⁰

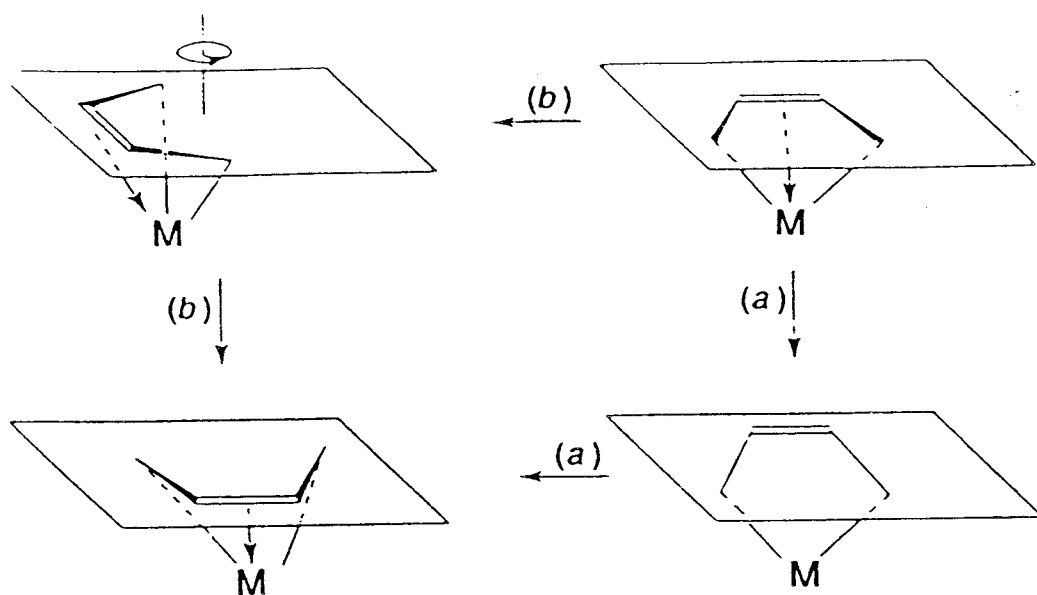


Figura 11

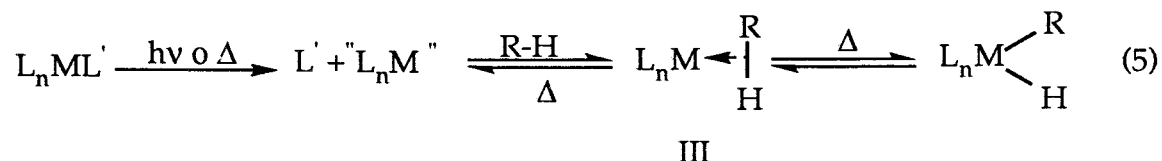
I. 4. Activación de enlaces C-H de hidrocarburos.

I. 4. 1. Alcanos.

Las parafinas o alcanos, al no tener enlaces múltiples ni pares de electrones no compartidos, tienen su reactividad limitada a la ruptura de los enlaces C-C y C-H. Ambas transformaciones son energéticamente muy costosas pero se pueden llevar a cabo si el proceso correspondiente lleva también consigo la formación de otros enlaces fuertes. Así, la activación de los enlaces C-H se observa con cierta frecuencia mediante complejos de los metales de transición y constituye un área de investigación de gran interés y actualidad.

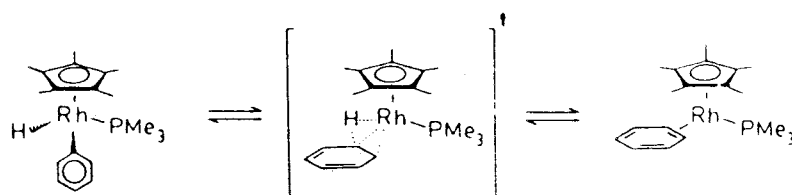
A pesar de los esfuerzos realizados durante los últimos años se conocen muy pocos sistemas que reaccionen con los hidrocarburos saturados y por ello, la información de que se dispone es muy escasa. La activación se puede inducir térmica o fotoquímicamente^{33, 34}. En ambos casos, la primera etapa parece llevar consigo la creación de una posición de coordinación vacante por disociación de un ligando L lábil (CO, PMe₃, etileno..., alilo) o por eliminación reductora de dos ligandos aniónicos X formando una especie X₂ (H₂...) o H-R. En una segunda etapa se produciría el acercamiento de una molécula R-H con formación de un enlace de "tres

centros-dos electrones III" que posteriormente puede evolucionar hasta dar el complejo final (Ecuación 5)



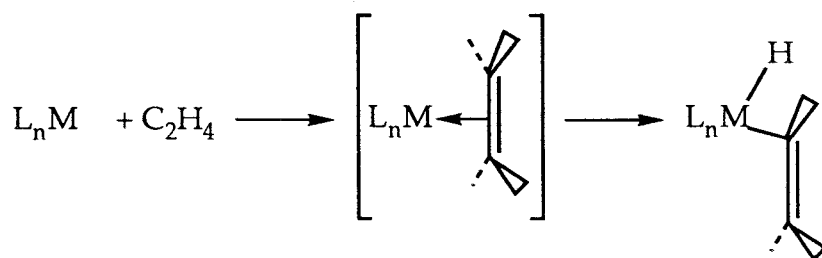
I. 4. 2. Compuestos aromáticos y olefínicos.

En la activación de los hidrocarburos aromáticos se ha demostrado³⁵ que el proceso implica la formación de una especie intermedia que contiene al areno coordinado (Esquema 10).



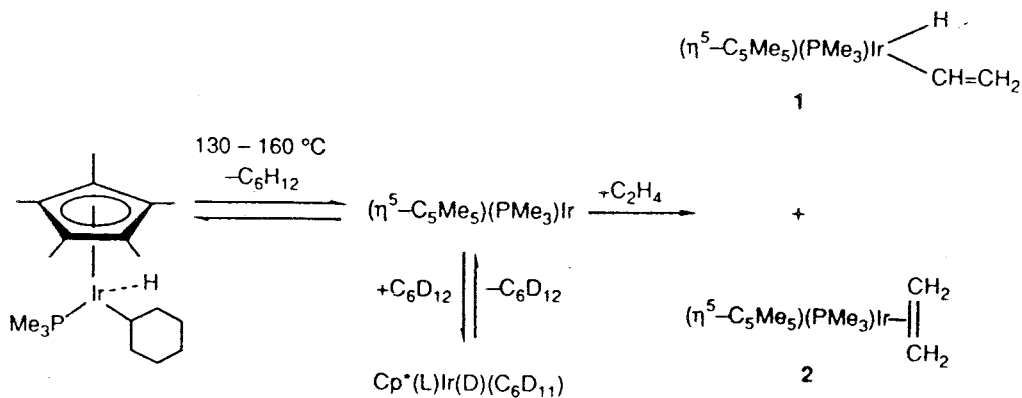
Esquema 10

Por extensión, se podría considerar un mecanismo análogo para la activación de los enlaces C-H olefínicos (Esquema 11), lo que en principio explicaría la facilidad con que se activan los enlaces C-H de las olefinas, a pesar de su mayor fortaleza en comparación con los de los alcanos (aprox 110 kcal/mol vs 96-102 kcal/mol).



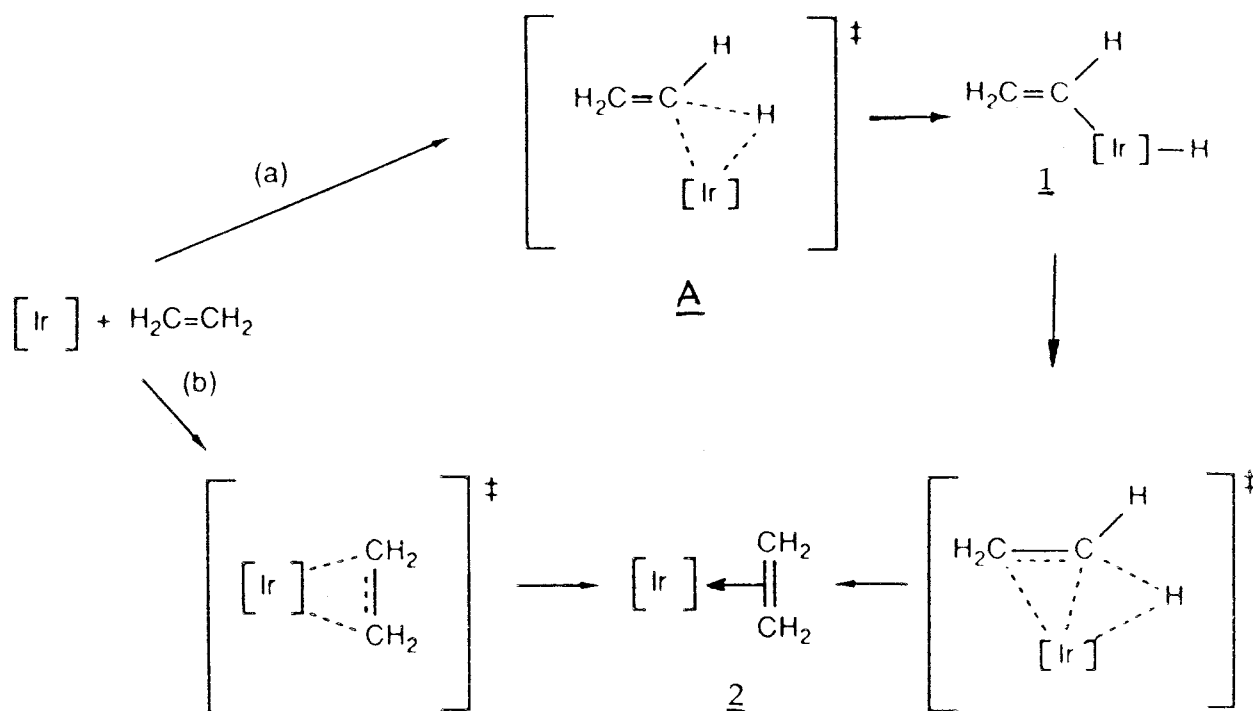
Esquema 11

Sin embargo Bergman y col. han demostrado que los complejos M-olefina (por ejemplo M-C₂H₄) no son necesariamente intermedios en la activación de los correspondientes enlaces C-H y surgieren la existencia de otro camino de reacción³⁶ (Esquema 12).



Esquema 12

Así el calentamiento del complejo $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{H})(\text{PMe}_3)$ en ciclohexano genera la especie coordinativa y electrónicamente insaturada " $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)$ ", la cual en presencia de C_2H_4 produce una mezcla de dos compuestos: el hidruro vinilo 1 y el complejo de etileno 2. La proporción de esos dos productos es independiente de la temperatura y del tiempo de reacción, lo que sugiere que ambos se forman a través de caminos de reacción diferentes (Esquema 13).



Esquema 13

Bergman ha sugerido que la formación del hidruro-vinilo I implica un estado de transición de tres centros (A, en el Esquema 13; Figura 12).³⁶

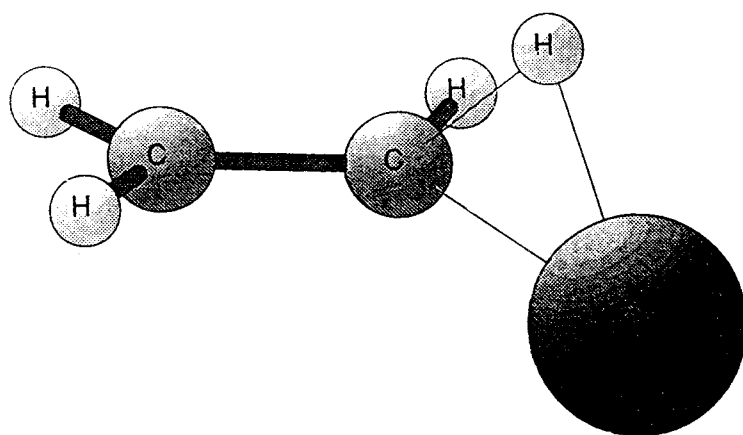
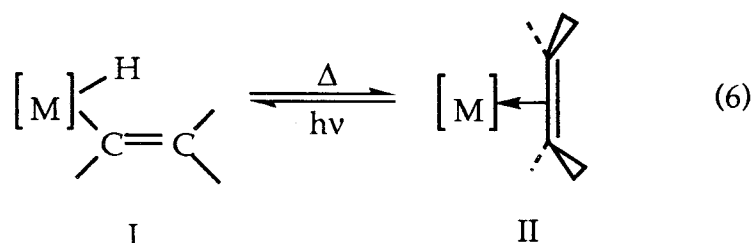


Figura 12: Estado de transición A

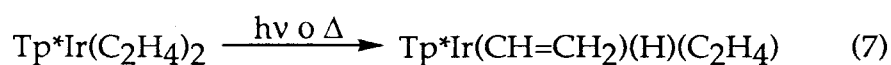
Los estudios de este autor y de otros investigadores³⁷ ponen de manifiesto que en muchos sistemas el hidruro vinilo 1 y el compuesto η^2 etileno 2 se convierten uno en el otro bajo condiciones de reacción apropiadas según la ecuación 6 donde la especie olefínica está favorecida termodinámicamente.



[M] = fragmento metálico, por ejemplo, $\text{Fe}(\text{depe})_2$ o $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{PMe}_3)_2$

En los complejos polinucleares este equilibrio se puede invertir debido probablemente a la interacción del grupo vinilo con más de un centro metálico³⁸.

Debe sin embargo señalarse que se conocen algunos sistemas en los que el hidruro vinilo^{39,40} es termodinámicamente más estable que el isómero olefínico(Ec. 7) ,

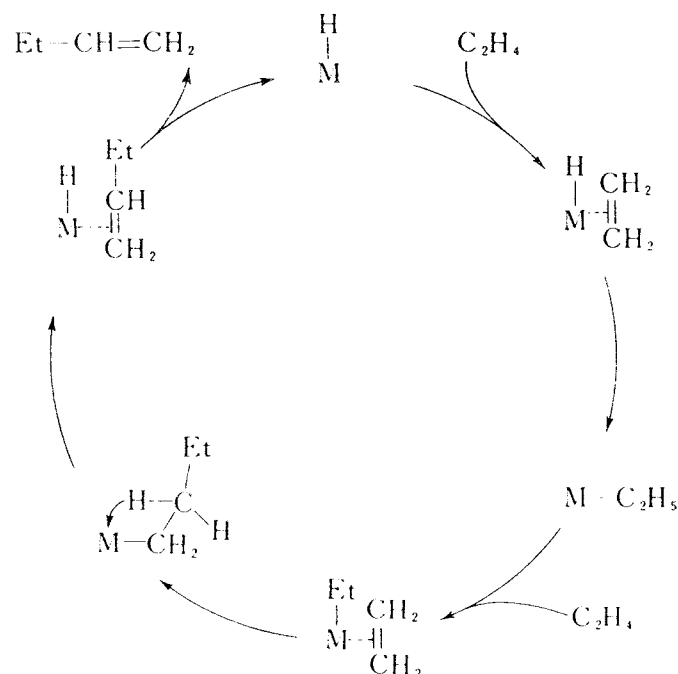


I. 4. 3. La dimerización de olefinas.

Un aspecto de gran importancia de la química de los compuestos con olefinas es el que refiere a los procesos de oligo o polimerización de alquenos para dar olefinas superiores o polímeros.⁴¹ Entre dichos procesos conviene destacar, por su relación con algunos de los resultados que se describen en esta memoria, las reacciones de dimerización^{42,43}, que en muchos casos constituyen importantes rutas para la síntesis de olefinas de interés.

La dimerización de C_2H_4 , C_3H_6 y otras α -olefinas se puede catalizar mediante una gran variedad de sistemas, algunos de los cuales son catalizadores de tipo Ziegler. Uno de los más estudiados es el constituido por mezclas de sales de Ni ($NiCl_2$, $Ni(acac)_2$, ...) y $AlEt_3$. Estas mezclas originan un etil derivado de níquel, el cual es inestable respecto a la β -eliminación de hidrógeno y forma en consecuencia un hidruro que es al parecer la especie catalíticamente activa en el proceso de dimerización.⁴⁴ El ciclo catalítico correspondiente se muestra en el Esquema 14, en el que para simplificar se han omitido los ligandos unidos al átomo metálico.

El proceso se inicia con la inserción de C_2H_4 en el enlace Ni-H para dar un etilo complejo, el cual puede experimentar la inserción de una

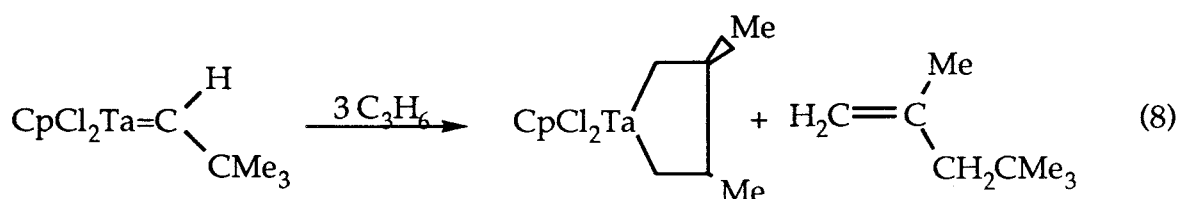


Esquema 14

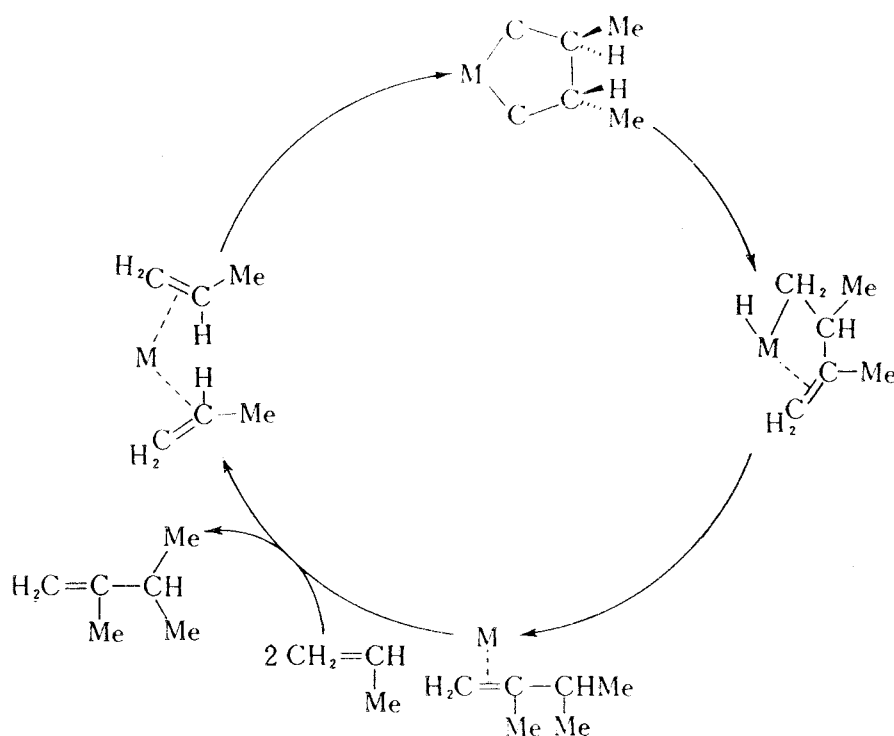
segunda molécula de C_2H_4 formando un butil derivado. La eliminación de un átomo de H en β regenera el hidruro de níquel y produce 1-buteno, es decir, el producto de la dimerización.

Los avances realizados en los últimos años en la química de los metalociclos han permitido proponer un mecanismo alternativo para la dimerización selectiva de olefinas (Esquema 15)⁴⁵.

En el caso del propeno, que en principio puede dar lugar a la formación de ocho olefinas isoméricas, la reacción con el compuesto $CpTa(=CHCMe_3)Cl_2$ transcurre con formación de un tantalociclopentano, como se muestra en la ecuación 8.



El complejo metalociclo actúa como catalizador de la dimerización del propeno y produce 2,3-dimetilbuteno-1 con una selectividad superior al 95%, a 35°C.



Esquema 15

En el Esquema 15 se muestra el ciclo propuesto, en el que, para mayor simplicidad, no se han representado los ligandos unidos al átomo metálico. Como puede observarse, la eliminación de un átomo de H en β origina un hidruro-alquilo cuya eliminación reductora produce 2,3-dimetilbuteno-1. La coordinación de dos moléculas de olefina al fragmento metálico resultante regenera el catalizador y permite, en consecuencia, reiniciar el ciclo. La elevada selectividad de esta transformación, a la que se ha hecho referencia, se puede atribuir al mayor impedimento estérico que supondría la unión al metal a través del átomo de carbono central.

Relación de los compuestos que se describen en este capítulo

$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$	1
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{COOH})(\text{H})$	2
$\text{TpIr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	3
$\text{TpIr}(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	4
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_4\text{H}_6)$	5
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)$	6
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	7
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_8)$	8
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)$	9
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_6)$	10
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}=\text{CHCH}_3)(\text{H})(\text{C}_3\text{H}_6)$	11
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{MeCH}-\text{CH}-\text{CHEt})(\text{H})$	12 y 13
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CH}=\text{CHCH}_3)(\text{PMe}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$	14a y b
$(\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\text{Ph}))_2(\mu-\text{N}_2)$	15
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\eta^3-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	16
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\eta^3-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)$	17
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\eta^3-\text{C}(:\text{CH}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	18
$\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{H})(\eta^3-\text{C}(:\text{CH}_2)\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)$	19

Algunos trabajos relacionados con este capítulo se han publicado en la siguiente comunicación:

"Double C-H activation at the α -Carbon of Cyclic Ethers by $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ". O. Boutry, E. Gutiérrez, A. Monge, M.C. Nicasio, P.J. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7288-90.

*Reacción del complejo $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$ con Monóxido de Carbono.*

*Obtención de los complejos $Tp^*Ir(CO)(C_2H_4)$ 1 y $Tp^*Ir(H)(CO)(CO_2H)$ 2.*

Al burbujear CO a la temperatura ambiente a través de una disolución en éter etílico o THF del compuesto $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$ durante 5 min se origina una mezcla de dos productos 1 y 2 en proporción 7/3 respectivamente, según se desprende de los estudios de espectroscopía de RMN de 1H . Si el burbujeo se continúa hasta un tiempo total de 10 min se obtiene 2 como único producto. Los dos compuestos son bastante insolubles y precipitan en forma de polvo blanco al efectuar la reacción en éter etílico. La mezcla de 2 y 1 así obtenida puede separarse gracias a la distinta solubilidad de ambos a baja temperatura en THF: así, mientras que el complejo 2 es relativamente insoluble, el 1 se disuelve con gran facilidad en dicho disolvente.

Existe otro método alternativo para obtener el producto 1 a partir del dímero $[Ir(coe)(CO)(\mu-Cl)]_2$, etileno y KTp^* 49.

El compuesto 2 se obtiene puro sometiendo las disoluciones del compuesto $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$ bajo una presión de 2 atm de CO durante varias horas. (A veces se observa la formación de un tercer producto transitorio: el $Tp^*Ir(CO)_2$, ver resultados y discusión).

*Preparación de los compuestos $TpIr(C_4H_6)$ 3 y $Tp^*Ir(C_4H_6)$ 5*

A través de una disolución del dímero $[Ir(coe)_2(\mu-Cl)]_2$ en THF (200 mg, 0.22 mmol en 25 ml) enfriada a $-15^\circ C$ se burbujea butadieno durante 5 min, observándose la decoloración de la disolución naranja inicial (puede aparecer un precipitado blanco). A continuación se añade una disolución de KTp^* (155 mg) en 20 ml de THF antes de retirar el matraz de reacción del baño frío. Después de 5 h de reacción a la temperatura ambiente la disolución incolora y ligeramente turbia que resulta se lleva a sequedad bajo vacío. El residuo se extrae con una mezcla éter etílico-diclorometano en proporción 5/1 (40 ml) y, después de centrifugar se enfría a $-20^\circ C$. Se obtiene el producto 5 en forma de polvo blanco cristalino. Rto. 80%.

El complejo 3 se obtiene de manera análoga aunque la extracción se efectúa con éter etílico. Este producto presenta algunos problemas para cristalizar. El mejor método encontrado consiste en dejar una disolución de

petróleo o éter a la temperatura ambiente en un tubo de Schlenk con un septum, lo que permite obtener cristales incoloros en forma de agujas. Rto. 70%.

*Preparación del complejo $Tp^*Ir(2-Me-C_4H_5)$ 6*

Se suspenden 100 mg (0.11 mmol) del dímero $[Ir(coe)_2(\mu-Cl)]_2$ en 20 ml de THF y la mezcla se enfría a $-20^\circ C$. Se añaden a continuación 0.5 ml (5 mmol) de 2-metil-butadieno mediante una jeringa, observándose que la mezcla adquiere un color amarillo pálido al cabo de unos 10 min de agitación. Se transfiere a continuación una disolución de KTp^* (77 mg, 0.23 mmol en 20 ml de THF) y se agita la mezcla durante 4 h. El disolvente se evapora mediante vacío y el residuo se extrae con 20 ml de éter etílico. Se centrifuga y la disolución se enfría a $-20^\circ C$, obteniéndose un polvo cristalino de color blanco del complejo 6. Rto. 80%.

*Obtención de los productos $TpIr(2,3-Me_2-C_4H_4)$ 4 y $Tp^*Ir(2,3-Me_2-C_4H_4)$ 7*

Se suspenden, a la temperatura ambiente, 500 mg (0.56 mmol) del compuesto $[Ir(coe)_2(\mu-Cl)]_2$ en 30 ml de THF y se añade 1 ml (10 mmol) de dimetilbutadieno con ayuda de una jeringa, agitándose la mezcla durante 3 h. La disolución toma un color amarillo claro pudiendo aparecer un precipitado blanco. Transcurrido este tiempo se añade una disolución de 380 mg de KTp^* en 30 ml de THF, y la mezcla se agita durante 5 h más. El disolvente se evapora bajo vacío y el residuo se extrae con una mezcla de éter de petróleo (30 ml) y éter etílico (50 ml). Se centrifuga, se concentra bajo vacío y se enfría a $-20^\circ C$ obteniéndose el compuesto 7 en forma de polvo amarillo cristalino. Rto. 80%.

El compuesto análogo de Tp 4 se aísla mediante un procedimiento similar en forma microcristalina con un rendimiento ligeramente inferior (~ 70%).

*Preparación del compuesto $Tp^*Ir(C_7H_8)$ 8*

Con ayuda de una jeringa, se añade 1 ml (8.6 mmol) de norbornadieno a una suspensión del dímero $[Ir(coe)_2(\mu-Cl)]_2$ (100 mg, 0.11 mmol en 20 ml de THF) enfriada a $-20^\circ C$. Tras 5 min de agitación se transfiere una disolución de KTp^* (77 mg en 20 ml de THF) y se saca el matraz de reacción del baño frío. La mezcla experimenta un cambio de color

desde el naranja al rojizo al cabo de 1 h y al rojo-marrón a las 5 h de reacción. Se evapora el disolvente bajo vacío y el residuo se extrae con una mezcla de éter de petróleo (20 ml) y diclorometano (5 ml). Se centrifuga, se concentra a presión reducida y al enfriar a -20°C se obtiene el compuesto **8** en forma de un polvo cristalino de color blanco ligeramente oscurecido. Rto. 70%.

Obtención del complejo $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ **9**.*

Se añaden 0.5 ml (5.25 mmol) de 1,3-ciclohexadieno sobre una disolución del dímero usado en las reacciones precedentes (100 mg, 0,11 mmol en 15 ml de THF) a -20°C . La mezcla se aclara al amarillo al cabo de 10 min y tras ese tiempo, se transfiere una disolución de KTp^* (77 mg en 15 ml de THF) y posteriormente se retira del baño, observándose primero una coloración rojo salmón (1 h) para decolorarse casi totalmente a las 5 h de reacción. Tras ese tiempo se evapora el THF, y se redisuelve el residuo en una mezcla de éter etílico (30 ml) y diclorometano (10 ml). Después de centrifugar y enfriar la disolución así obtenida a -20°C , se obtiene el complejo **9** en forma de un precipitado blanco. Rto. 75%.

Preparación del compuesto $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_6)$ **10**.*

Se suspenden 100 mg (0.11 mmol) del dímero $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ en 10 ml de THF a la temperatura ambiente y se añaden 2 ml (24 mmol) de ciclopentadieno recientemente craqueado. El color de la mezcla se aclara hasta el amarillo después de 20 min. Tras ese tiempo se transfiere una disolución de KTp^* (77 mg en 10 ml de THF) y se deja unas 3 h más. Se evapora el disolvente bajo vacío y el residuo se extrae con una mezcla de éter etílico (20 ml) y diclorometano (10 ml). Al enfriar esta disolución a -20°C se obtiene el complejo **10** bajo la forma de un sólido microcristalino de color blanco. Rto. 40%.

Obtención del complejo $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{CH}=\text{CHMe})(\text{H})(\text{C}_3\text{H}_6)$ **11***

Se suspenden 200 mg (0.22 mmol) del compuesto $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ en 30 ml de THF, se enfría la mezcla a -20°C y se burbujea propeno durante 3 min a través de la misma. A la disolución naranja así obtenida, se le añade otra disolución de KTp^* (155 mg, 0.44 mmol) en THF (15 ml). Al retirar el baño frío, la mezcla de reacción se oscurece hacia un color rojizo y al cabo de 4 a 5

h de agitación a la temperatura ambiente, se observa una coloración violeta. El disolvente se evapora bajo vacío, y el residuo se extrae con 25 ml de acetona anhidra. Se centrifuga para eliminar el KCl formado durante la reacción, y después de haber concentrado bajo vacío la disolución se enfría a -78°C . Se obtienen 190 mg de cristales incoloros del compuesto **11** que pueden recristalizarse desde éter de petróleo a -20°C . Rto. 74%.

Activación térmica del complejo 11. Aislamiento de los isómeros de composición $\text{Tp}^\text{Ir}(\text{H})[\text{Me}(\text{H})\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{CEt}(\text{H})]$ 12 y 13.*

Al calentar 1.4 g (2,54 mmol) del complejo **11** en 15 ml de ciclohexano a 60°C durante 12 h la disolución, ligeramente violeta al inicio de la reacción, se oscurece hasta adquirir un color marrón. Transcurrido este tiempo, la mezcla resultante se lleva a sequedad. Los estudios por RMN de protón realizados con el residuo indican claramente la existencia de dos especies de Ir(III) en proporción 4/1. Dichas especies pueden obtenerse puras por cristalización fraccionada desde sus disoluciones en éter de petróleo. Se obtienen 270 mg del compuesto **12**, y 20 mg del complejo **13**, ambos en forma de cristales incoloros.

Preparación del complejo $\text{Tp}^\text{Ir}(n\text{-propil})[\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{Me}](\text{PMe}_3)$ 14a.*

Se suspenden 100 mg (0.17 mmol) del complejo **11** en 1 ml de trimetilfosfina pura y la mezcla se calienta durante 10 h en un baño termostático a 60°C . Tras evaporar el disolvente bajo presión reducida, el residuo se disuelve en éter de petróleo (10 ml). La mezcla se filtra, se concentra mediante la aplicación de vacío, y al enfriar la disolución resultante a -20°C se obtienen 75 mg de cristales incoloros del complejo **14a** mezclado con un 10% de un estereoisómero **14b**. Rto. 70%.

Activación térmica del Benceno mediante el compuesto 7. Obtención del compuesto $[\text{Tp}^\text{Ir}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\mu\text{-N}_2)$ 15.*

Cuando se calienta una disolución de **7** (150 mg) en 5 ml de benceno a 120°C , durante una hora, se observa un cambio de coloración a marrón oscuro. Después de evaporar el benceno se redisuelve el residuo en 70 ml de éter etílico, y al enfriar la disolución así obtenida a -20°C resulta un precipitado blanco de **15**.

Irradiación del compuesto 5. Formación del hidruro alilo
 $Tp^*IrH[\eta^3-(CH_2)C(H)C=CH_2]$ **19**

Se disuelve 1 g de **5** en 100 ml de THF y se irradia la disolución mediante una lámpara ultravioleta durante 48 h. El agua del circuito de refrigeración cerrado se mantiene por debajo de 35°C. La mezcla del reactor fotoquímico adquiere una coloración marrón oscuro. El compuesto sufre una transformación con un rendimiento de 40% determinado por espectroscopía de RMN de 1H del residuo después de la evaporación del disolvente. La primera extracción con 20 cc de petróleo permite disolver, y separar de este residuo, el producto **19**. Sin embargo es necesario cromatografiar para aislar **19** con suficiente pureza. Una vez separado de numerosas impurezas y de **5**, el compuesto cristaliza desde éter de petróleo en forma de polvo cristalino blanco. Rto. (después de la cromatografía) 20%.

Purificación de 19 por cromatografía

Se eluye con éter de petróleo el residuo obtenido (1 g) en una columna de gel de sílice de 50 mm de diámetro y 60 mm de altura, y se obtienen unos 200 mg del producto **19** puro.

Activación fotoquímica del compuesto 6. Formación de los complejos
 $Tp^*Ir(H)[\eta^3-(CH_2)C(Me)C=CH_2]$ **18** y $Tp^*Ir(H)[\eta^3-(CH_2)_2C-C(H)=CH_2]$ **17**.

Una disolución de 300 mg del complejo **7** en 100 ml de THF, se irradia durante 20 h con una lámpara ultravioleta de vapor de mercurio cuidando de que la temperatura del agua del circuito de refrigeración cerrado no sobrepase los 35°C. Al cabo de este tiempo el disolvente se evapora obteniéndose un residuo de color marrón. El estudio por espectroscopía de RMN de protón demuestra una conversión del complejo **6** del 70%. Las proporciones estimadas mediante dicha técnica son respectivamente de 80 y 20% para los dos nuevos productos **17** y **18**. Esos compuestos se pueden separar mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como soporte y éter de petróleo como eluyente, como se describe a continuación.

Separación de los compuestos de la activación fotoquímica de 6.

Se eluyen los productos (300 mg) con éter de petróleo en una columna de gel de sílice SiO_2 de 20 mm de diámetro y 300 mm de altura. Se consigue

aislar después de la evaporación del disolvente los productos 17 (60 mg) y 18 (<20 mg) de sus disoluciones incoloras. Los dos complejos se presentan bajo la forma de polvos microcristalinos de color blanco.

*Activación fotoquímica del compuesto 7. Transformación en el complejo $Tp^*Ir(H)[\eta^3-(CH_2)_2C-C(Me)=CH_2]$ 16.*

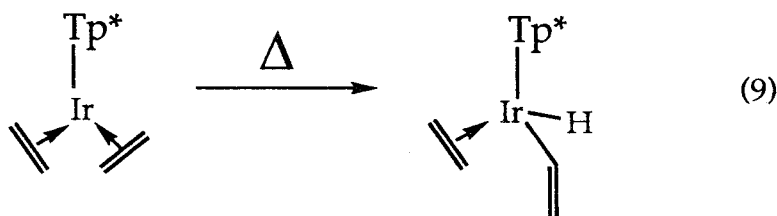
Se disuelven 300 mg de 7 en 100 ml de THF y la disolución se transfiere a un fotoreactor en el que se irradia con una lámpara de descarga de vapor de mercurio durante 8 h. La temperatura del agua del circuito de refrigeración del reactor se mantiene constante alrededor de 18°C. Al cabo de ese tiempo se evapora el disolvente y el residuo obtenido, correspondiente al nuevo compuesto 16, se cristaliza desde una mezcla de éter de petróleo (10 ml) y éter etílico (2 ml) enfriada a -20°C. Rto. >80%.

III. 1. Síntesis y caracterización de compuestos de Iridio(I) con ligandos insaturados.

III. 1. 1. Estructura molecular del derivado $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.

El compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, un material de partida frecuentemente utilizado en los trabajos que realiza nuestro grupo de investigación, se obtiene fácilmente mediante la reacción del dímico $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ ($\text{coe} = \text{C}_8\text{H}_{14}$, cicloocteno) con la sal de potasio del anión tris(3,5-dimetilpirazolil)borato, en presencia de etileno.

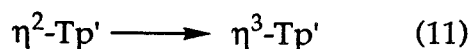
Una de las características químicas más importantes de este complejo es la facilidad con que se convierte, por activación térmica ó fotoquímica en un hidruro-vinil derivado de Ir(III) según se muestra en la ecuación 9⁴⁰.



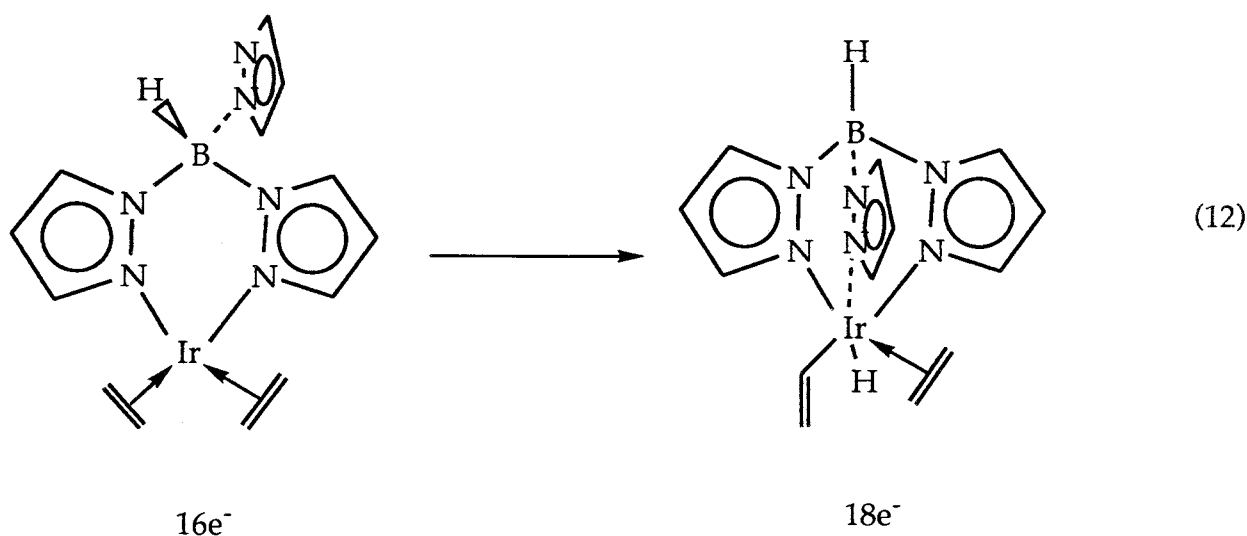
Este sistema, junto con otro muy semejante investigado por Graham y col³⁹, constituyen hasta el presente los únicos ejemplos conocidos en los que los derivados mononucleares de hidruro-vinilo son termodinámicamente más estables que sus isómeros de etileno. Esta observación contrasta con la tendencia que se observa con carácter general en los sistemas de esta clase, en los que resulta favorecido el isómero $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$ ³⁷. Para explicar este comportamiento inusual Graham propone que la transformación representada en la ecuación 10,



va acompañada de un cambio en el modo de coordinación del ligando Tp', desde la forma dihapto o la trihapto (Ec. 11).

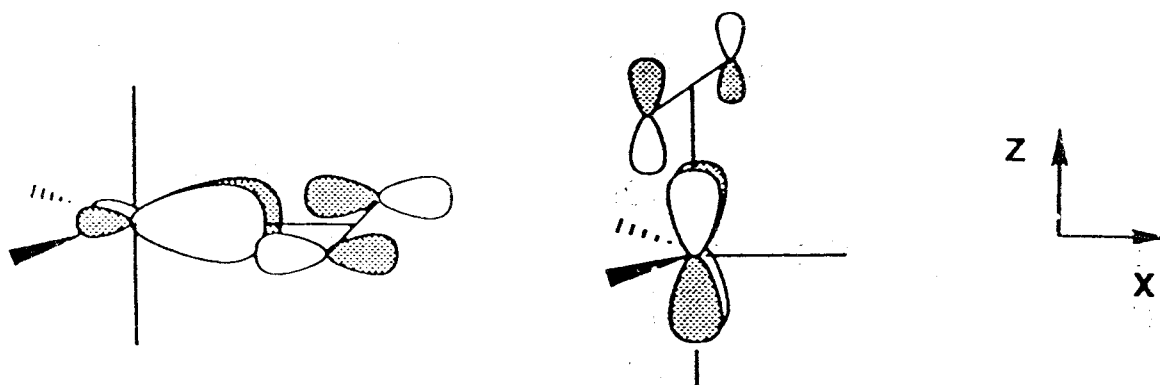


Es decir, el complejo de Ir(I) de $16e^-$ ($\eta^2\text{-Tp}'$) se transformaría en un derivado isomérico de Ir(III) de $18e^-$ y la coordinación adicional del anillo de pirazol libre en el complejo de Ir(I), compensaría al parecer, la barrera termodinámica desfavorable asociada con la transformación del ligando etileno (Ec. 12).



Esta suposición encuentra cierto soporte experimental en diversos estudios recientes de Werner y col.⁴⁶ quienes observan que determinados complejos olefínicos de Ir(I), con geometría plano cuadrada forman, en presencia de piridina, derivados hexacoordinados de Ir(III), en los que la activación de uno de los enlaces C-H de la olefina origina fragmentos hidruro y vinilo. La propuesta de Graham se basa en la suposición de una coordinación dihapto del ligando Tp', hipótesis que, aunque basada en datos espectroscópicos, no ha encontrado el respaldo definitivo de una determinación estructural mediante difracción de rayos X. Para nuestro complejo $\text{Tp}'\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, diversos estudios espectroscópicos realizados con anterioridad parecen estar más de acuerdo con su formulación como una especie pentacoordinada de $18e^-$. Resulta en consecuencia, evidente el interés

de la determinación de la estructura de este compuesto en estado sólido mediante difracción de rayos X. No sin dificultad, y tras numerosos intentos, pudieron obtenerse monocristales de tamaño adecuado mediante cristalización cuidadosa de sus disoluciones a 5°C (200 mg en 20 ml de Et₂O y 8 ml de CH₂Cl₂, 5°C, 2 días). Los estudios de difracción han sido realizados por la Dra. Ruíz (CSIC-Universidad Complutense de Madrid) y sus resultados se resumen en la Figura 13 en forma de perspectiva ORTEP. Si se considera que cada uno de los ligandos etileno ocupa una única posición de coordinación, la geometría molecular se aproxima a la de una bipirámide trigonal, con el ligando Tp* coordinado al centro metálico en la forma trihapto, a través de los átomos de nitrógeno N(2) de los anillos de pirazol. Las distancias Ir-N varían entre 2,15 y 2,17 Å (Tabla I, Apéndice 1), pero todas ellas están de acuerdo con la existencia de enlaces simples, N->Ir. Por lo que respecta a los ligandos etileno, uno de ellos ocupa una posición ecuatorial C₃C₄ de la bipirámide trigonal mientras que el otro C₁C₂ se sitúa en una posición axial. Los dos átomos de C del etileno ecuatorial son coplanares con los átomos de nitrógeno ecuatoriales, el plano definido por estos átomos es prácticamente perpendicular (ángulo diedro de ~ 96°) con el plano que forman los átomos de carbono del etileno restante y el átomo de nitrógeno axial. Es interesante destacar que la geometría encontrada para este compuesto está en buen acuerdo con las predicciones teóricas realizadas por Caulton y col (Fig. 14)⁴⁷



Interacciones de las orbitales del etileno con un fragmento L₄Ir⁺ de geometría bipirámide de base triangular.

Figura 14

para complejos de etileno de Ir(I) estabilizados mediante ligandos fosfina,

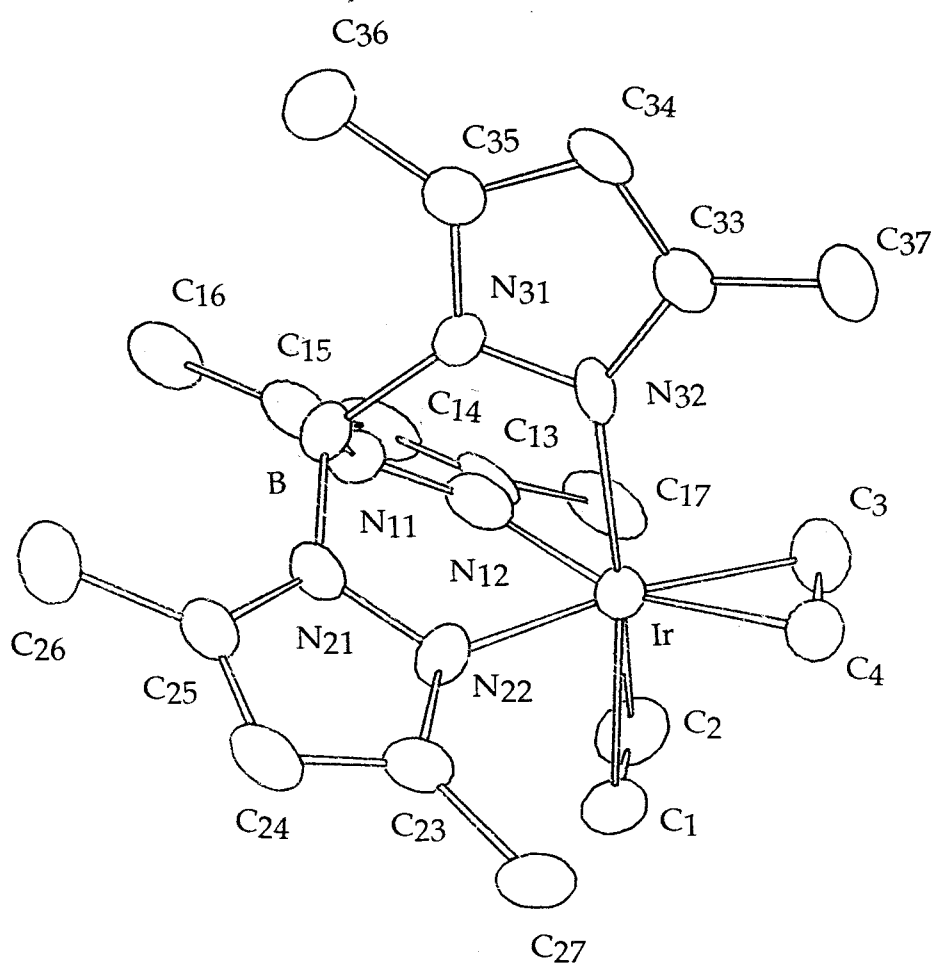
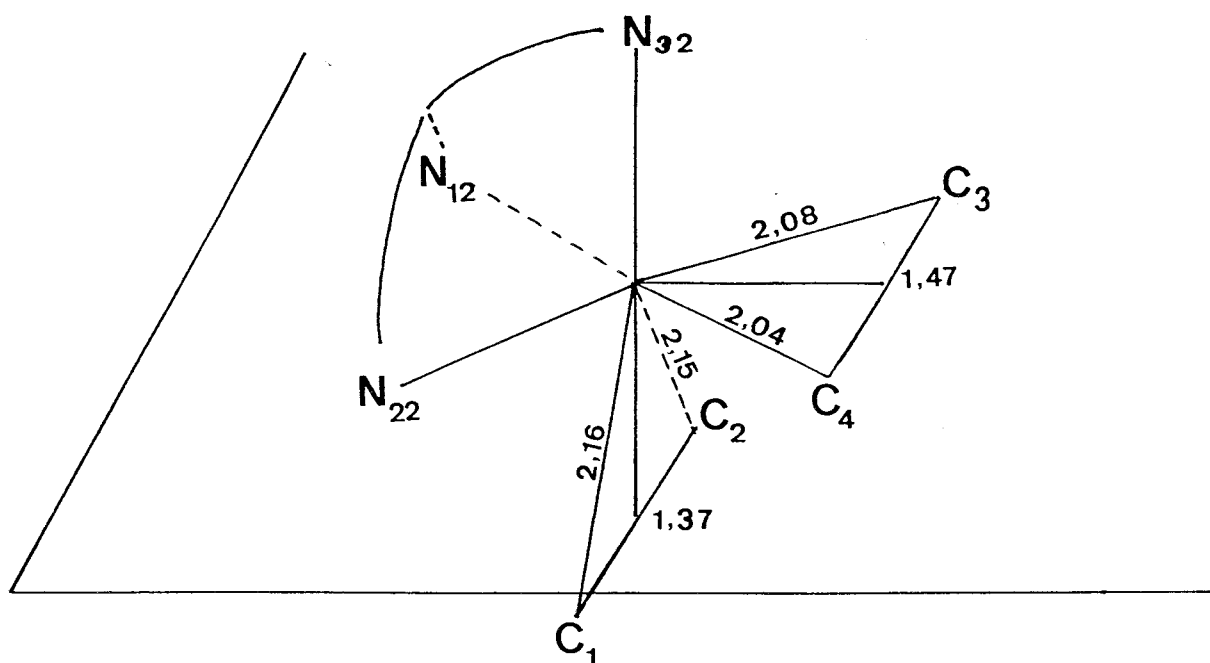


Figura 3: Estructura Molecular (ORTEP) del compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

aunque existen ligeras discrepancias en lo que se refiere a la disposición relativa de la molécula de C_2H_4 que ocupa la posición axial.

El análisis detallado de las interacciones del átomo metálico con los ligandos etileno revela diferencias significativas entre las posiciones axial y ecuatorial.

Como se observa en el esquema 16, el ligando etileno ecuatorial está más firmemente unido al centro metálico que su homólogo axial, siendo en el primer caso las distancias Ir-C más cortas (2.06 Å, frente a 2.15 Å, valores promedios). La interacción más fuerte Ir-C con el ligando ecuatorial se traduce, lógicamente, en un alargamiento superior del doble enlace olefínico en comparación con el C_2H_4 libre siendo la distancia C-C igual a 1.47 Å. Todos estos datos se pueden explicar satisfactoriamente mediante el bien



Esquema 16

(las distancias están expresadas en Å)

conocido modelo de Dewar-Chatt-Duncanson, en el que se combinan los efectos de la donación electrónica desde el o.m. π de enlace del etileno a un orbital d vacío del átomo metálico y la retrodonación de este último, desde un orbital d lleno al orbital π^* vacío de la olefina. Ambas interacciones actúan de modo sinérgico y de acuerdo con los datos anteriores son de fuerza mayor para

el etileno que ocupa la posición ecuatorial. Este hecho experimental está también en excelente acuerdo con los cálculos teóricos de Caulton y col: en la posición ecuatorial, con los dos átomos de carbono coplanares con los átomos de $N_{\text{ecuatorial}}$, la

interacción del orbital π^* del C=C con el HOMO del fragmento metálico (fundamentalmente dxy) está especialmente favorecida, lo que se traduce en una fuerte retrodonación $M(d) \gg L(\pi^*)$ a la olefina. Por el contrario, si la olefina se encuentra en la posición axial la retrodonación se produce desde un orbital d (en nuestro caso dyz) cuya energía es tal que permite solamente una ligera retrodonación al orbital π^* de la olefina.

De lo expuesto anteriormente se deduce que el fragmento $M-C_2H_4$ que ocupa la posición ecuatorial posee un importante carácter de metalaciclopropano (Figura 15A), mientras que la interacción de la olefina axial con el Ir se describe más apropiadamente como una unión clásica M-olefina (B). Estas observaciones están en buen acuerdo con las características espectroscópicas de este compuesto y de otros con él relacionados.

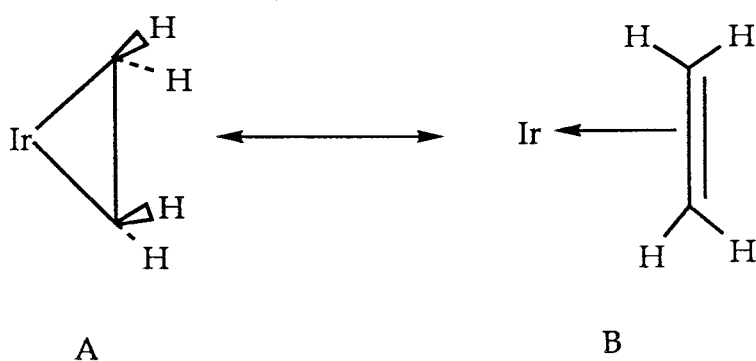


Figura 15

III. 1. 2. Reacción del compuesto $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$ con CO. Síntesis y caracterización del complejo $Tp^*Ir(CO)H(COOH)_2$.

Con objetivos diferentes a los expuestos en esta Memoria, se precisaba sintetizar el compuesto $Tp^*Ir(CO)_2$, previamente descrito en forma preliminar por Graham y col⁴⁸. Teniendo en cuenta la facilidad de preparación del derivado de etileno $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$, se consideró de interés el estudio de su interacción con CO, como ruta sintética alternativa del derivado dicarbonílico. Cuando se hace burbujear monóxido de carbono, a la temperatura ambiente, a

través de una disolución de $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en THF, se observa (espectroscopía de IR) la desaparición gradual del producto de partida. Al cabo de unos minutos de burbujeo, y tras la evaporación del disolvente, el residuo blanco y cristalino resultante no presenta, sorprendentemente, las bandas de IR esperadas para el compuesto dicarbonílico, ni presenta la solubilidad previsible para la especie buscada, ya que sólo se disuelve apreciablemente en disolventes del tipo del cloroformo. Su espectro de RMN de ^1H (Fig. 16) pone de manifiesto la inequivalencia de los anillos de pirazol del ligando Tp^* , y la presencia de un ligando hidruro (señal a -15.8 ppm). Por su parte, la espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ permite deducir la existencia de dos funciones carbonílicas que resuenan a $\delta = 166$ y 168 ppm. De otro lado, el espectro de IR muestra una absorción ancha a 2720 cm^{-1} que sugiere la presencia de un grupo ácido (Figs. Apen. 1-2). De los datos comentados y de otros que aparecen en las Tablas correspondientes, II, III y IV (apéndice), puede deducirse para este compuesto una formulación como la que se muestra a continuación (Fig. 17).

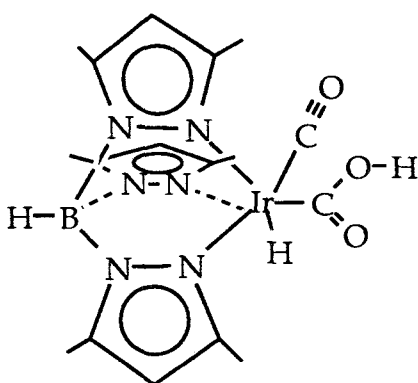


Figura 17: Estructura propuesta para el compuesto 2

El análisis cuidadoso del espectro de RMN de ^1H revela la existencia de una señal ancha a 8.8 ppm que se debe al protón del grupo carboxílico. Todo parece indicar que en la reacción del $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con CO se produce el derivado dicarbonílico buscado, $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ A, el cual parece ser extraordinariamente sensible a la humedad y forman el producto de adición de una molécula de agua, como se representa en el Esquema 17.

Me(pz)

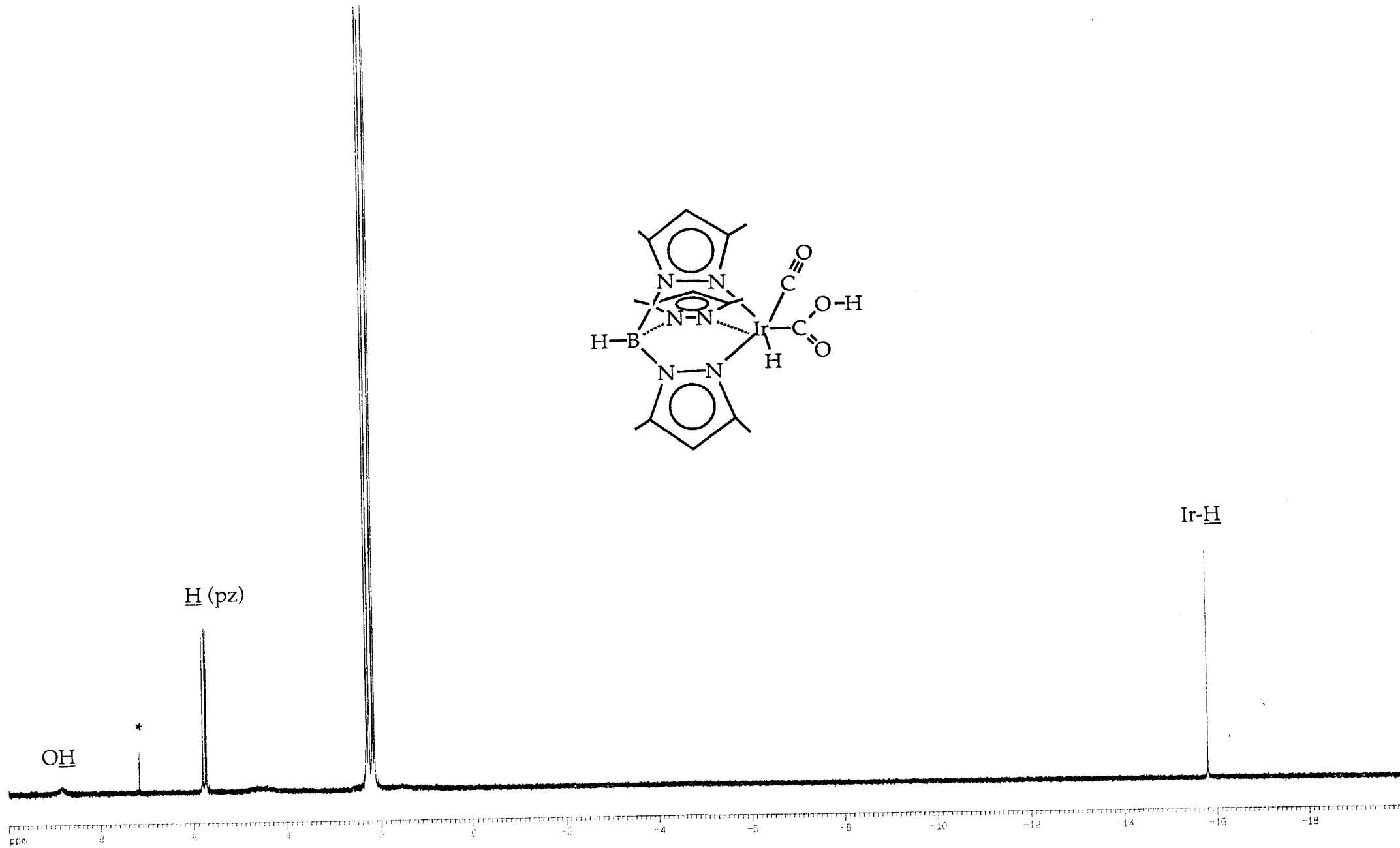
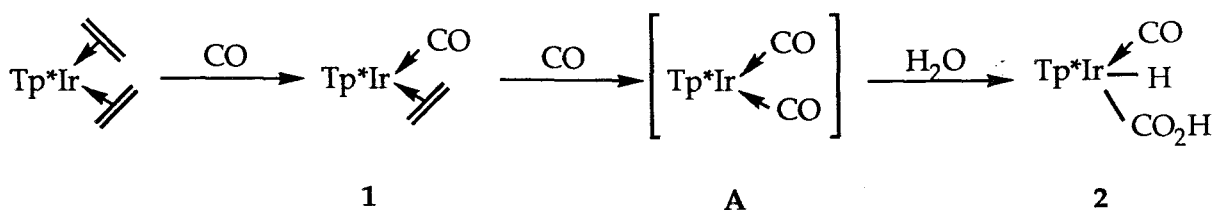


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2 (CDCl_3).



De acuerdo con esta propuesta se ha podido detectar, aunque con baja conversión, el producto intermedio $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ 1, que por otra parte se había obtenido con anterioridad en nuestro laboratorio mediante un procedimiento de síntesis más específico⁴⁹. Los ácidos metalocarboxílicos, al igual que sus correspondientes metalocarboxilatos, son sustancias de gran interés por su implicación en los ciclos catalíticos de conversión del gas de agua (Ec. 13).



Aunque se conocen otras diversas rutas sintéticas, los metalocarboxilatos y sus correspondientes formas protonadas, se pueden obtener a partir de derivados carbonílicos e ion hidróxido (Ec. 14)



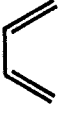
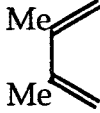
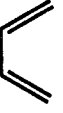
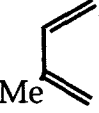
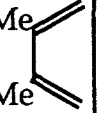

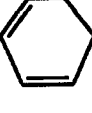

En nuestro caso, la adición de H_2O al derivado dicarbonílico en condiciones tan suaves carece de antecedentes bibliográficos y en consecuencia merecería una investigación más detallada de la expuesta. Debe señalarse que sin embargo, y cuando estos estudios se encontraban todavía en su fase de inicial, Oro y col.⁵⁰ publicaron de forma independiente resultados análogos por lo que se decidió interrumpir estas investigaciones.

III. 1. 3. Complejos de Ir(I) con ligandos dienos. Síntesis y caracterización de derivados del tipo $\text{TpIr}(\text{dieno})$ y $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{dieno})$.

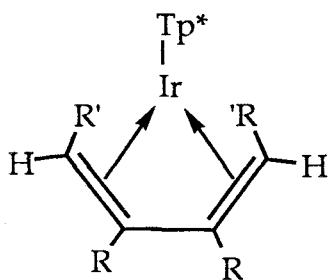
La facilidad de obtención del derivado $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, y de su análogo $\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Tp = tris(pirazolil)borato)⁵¹ sugiere que los dienos conjugados

deben también coordinarse a los fragmentos metálicos de Ir(I) que contienen ligandos Tp y Tp*.

En efecto, la reacción del dímero $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ con la sal de Na^+ o K^+ del anión Tp o Tp* en presencia del dieno correspondiente conduce a la formación, con rendimientos elevados, de los productos 3-10 :

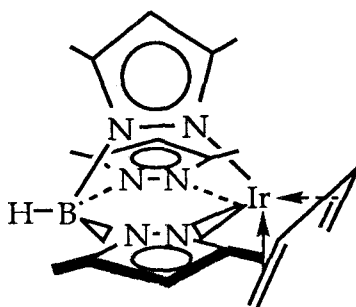
tipo de Tp'	Tp	Tp	Tp*	Tp*	Tp*	Tp*	Tp*	Tp*
dieno L2								
compuesto nº	3	4	5	6	7	8	9	10

Estos compuestos son sólidos blancos que se aislan en general con gran facilidad desde sus disoluciones en éter dietílico. Los estudios espectroscópicos (Figs. 18-19 y Apen. 3-13), que se comentarán con algún detalle a continuación y que se recogen de manera completa en las Tablas V-X (Apéndice) están de acuerdo con una formulación del tipo que se representa en el Esquema 18 para el caso de los dienos conjugados.



Esquema 18

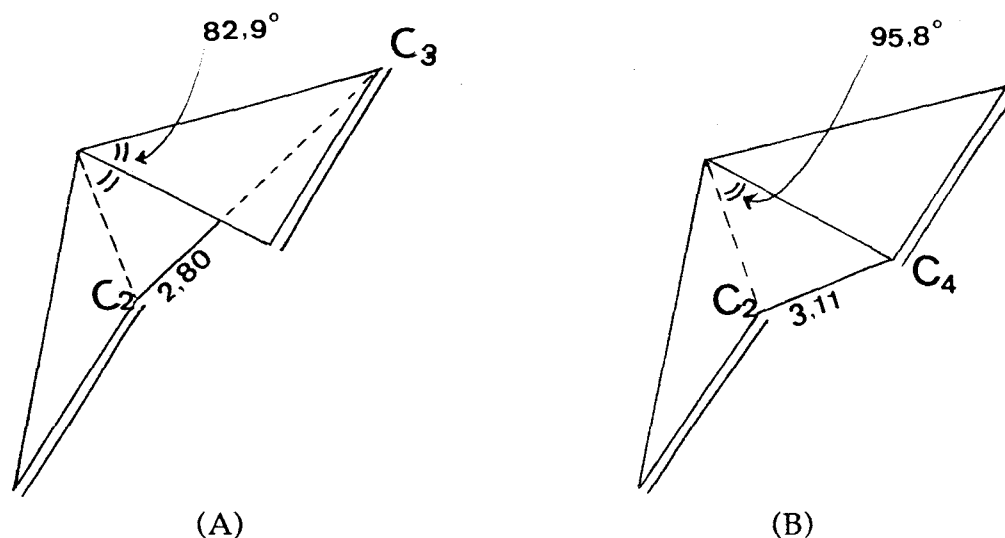
De acuerdo con lo encontrado habitualmente²¹ el dieno adopta al coordinarse al centro metálico una configuración cis e interacciona con el mismo como si se tratase de una bis(olefina) (Esq. 9).



Esquema 19

El esquema 20 representa los cálculos de los ángulos y distancias (Å) que tendría el butadieno coordinado con la misma estructura molecular que el derivado $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en configuración Cis (A) y Trans (B).

Los compuestos obtenidos son en muchos casos fluxionales en disolución, según se deduce de los experimentos de RMN, registrados a distintas temperaturas para algunos derivados concretos. Los procesos fluxionales se favorecen al aumentar la congestión estérica en el metal y por ello se postula que se trata de procesos en los que uno de los brazos del ligando poli(pirazolil)borato se disocia y coordina de manera reversible, con formación de intermedios insaturados de $16e^-$.



Esquema 20

Cuando estos procesos son rápidos en la escala de tiempos del experimento de RMN, los espectros de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se simplifican de

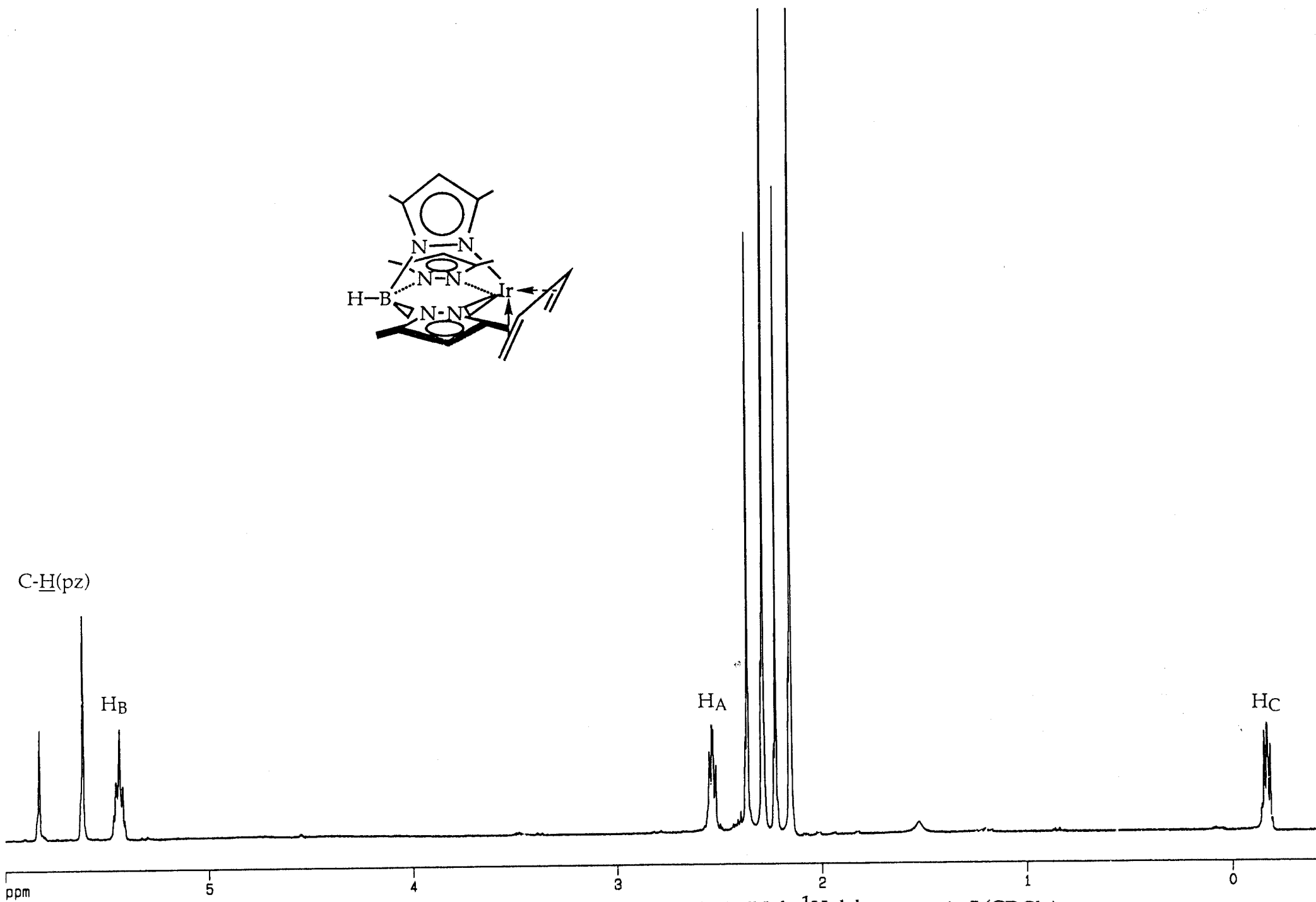
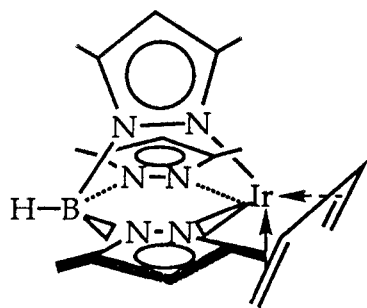
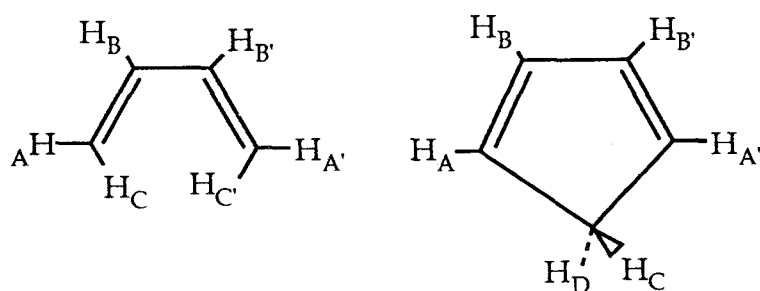


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 5 (CDCl_3).

manera importante aunque estos fenómenos no afectan de manera significativa a la interacción Ir-dieno.

En algunos complejos la estructura del dieno es tal que sus espectros de RMN de ^1H son de primer orden, mientras que en otros se originan situaciones más complejas, como las que se discuten a continuación, en las que los datos de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se han deducido a partir de experimentos de desacoplamiento selectivo y mediante simulación interactiva de los espectros experimentales utilizando el programa DAVINS. Las Figuras 20 y 21 representan los motivos H_A , H_B y H_C (Esq. 20) de los espectros de RMN de ^1H experimentales y simulados de los productos **5** y **10**.



Esquema 20

Como puede observarse a continuación, la constante $J_{BB'}$ presenta un valor pequeño (2.5-4 Hz) lo que está plenamente de acuerdo con una configuración cis del dieno (obviamente en el caso del derivado de ciclopentadieno **10** esta configuración es la única posible).

Constantes	5	10
$J_{AA'}$	0.06 Hz	1.94 Hz
J_{AB}	-0.50 Hz	0.56 Hz
$J_{AB'}$	-5.67 Hz	2.36 Hz
J_{AC}	3.87 Hz	0 Hz
$J_{AC'}$ o AD	0.14 Hz	1.9 Hz
$J_{BB'}$	-3.76 Hz	-2.62 Hz
J_{BC}	-6.25 Hz	0 Hz
$J_{BC'}$ o BD	0.92 Hz	0 Hz
$J_{CC'}$ o CD	-0.11 Hz	9.6 Hz

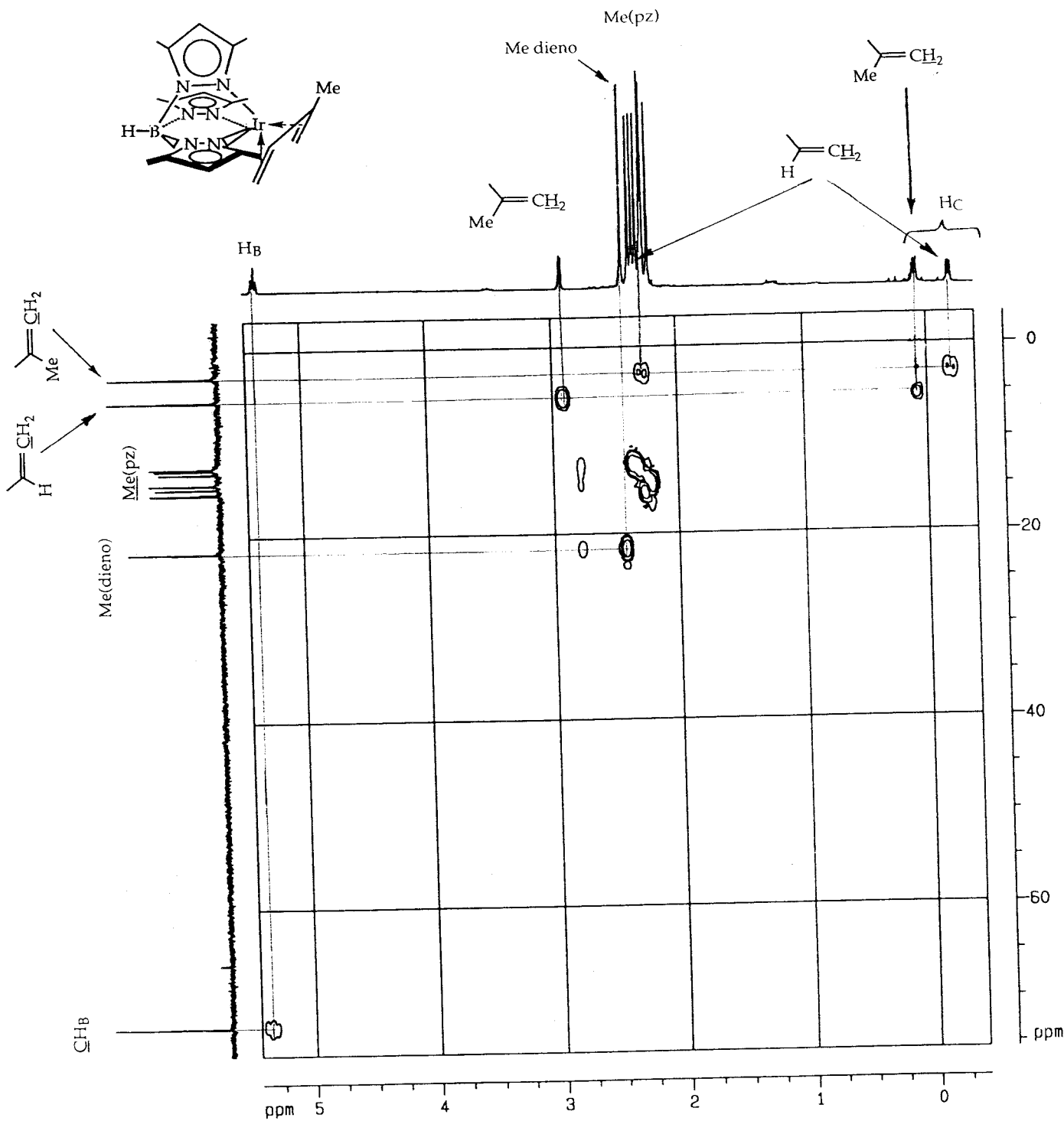


Figura 19. Espectro HETCOR del compuesto 6 (CDCl_3).

Figura 20. Simulación del espectro de RMN de ^1H del butadieno coordinado en los compuestos 5.

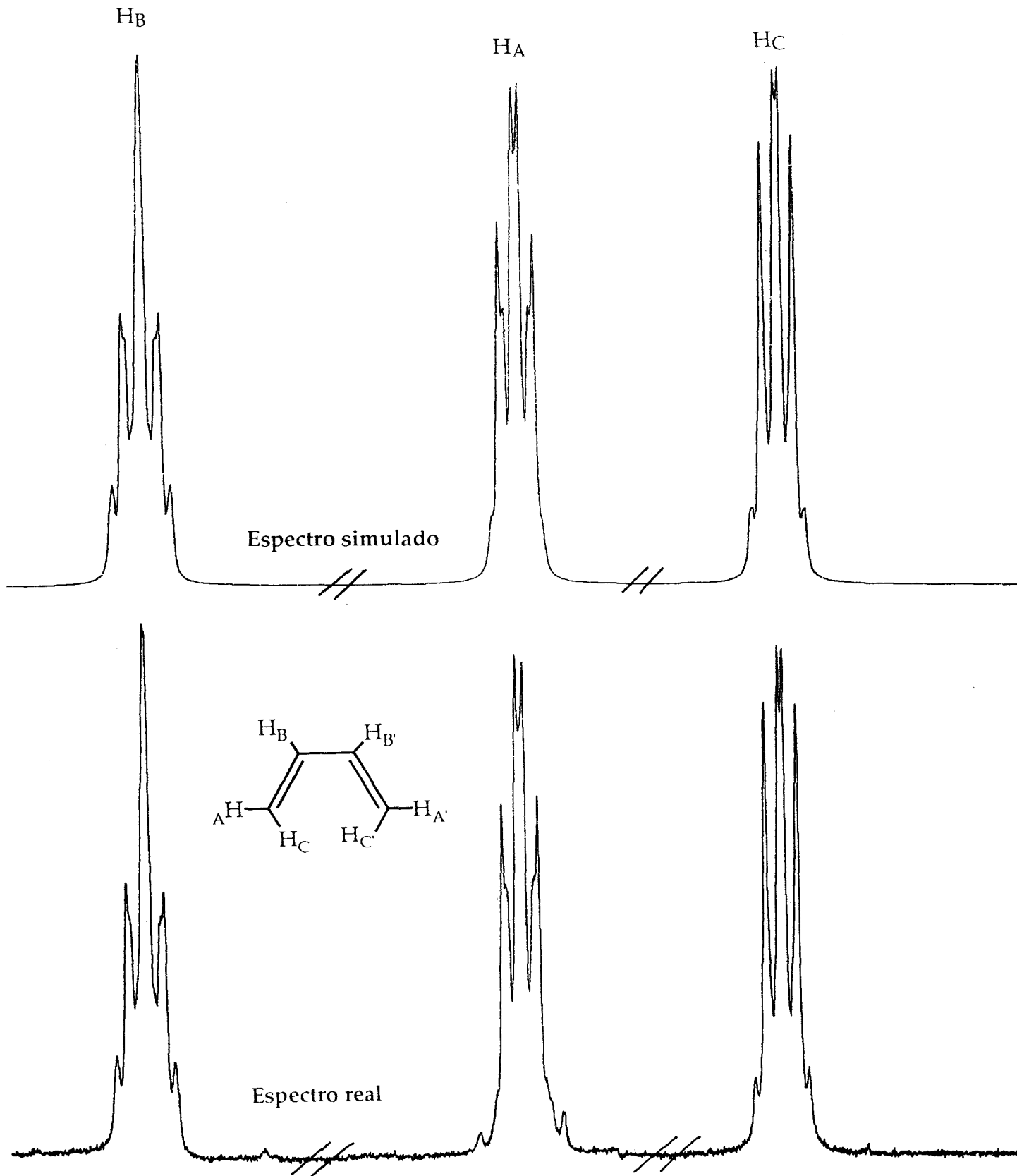
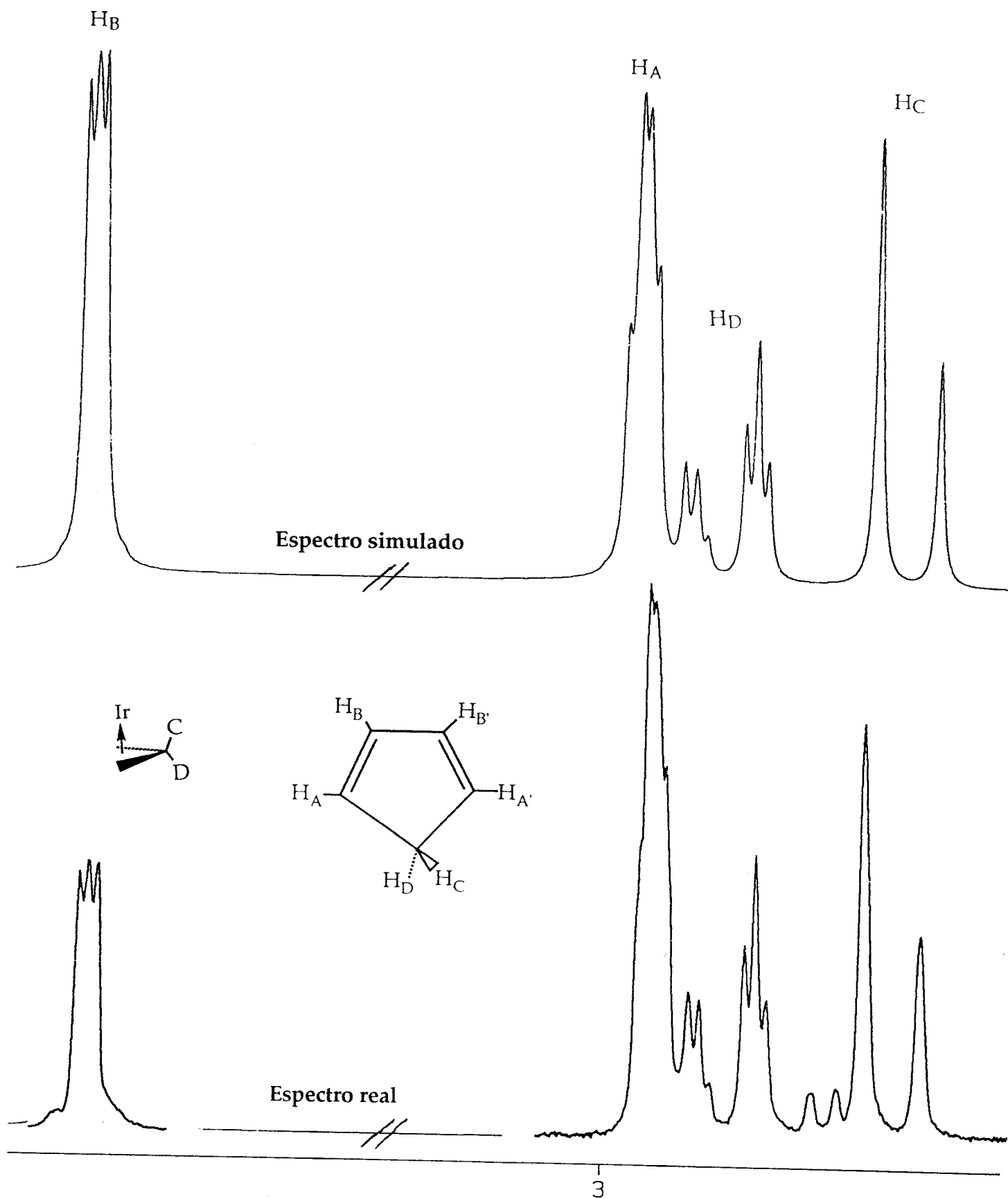
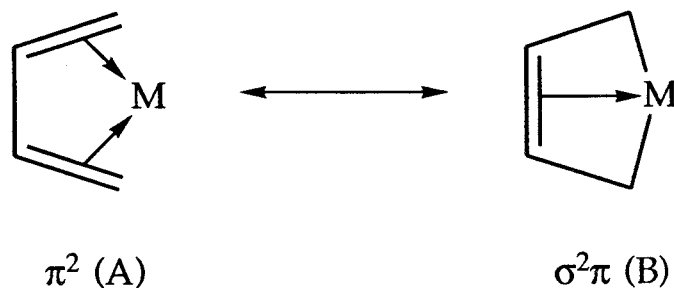


Figura 21. Simulación del espectro de RMN de ^1H del ciclopentadieno coordinado en el compuesto 10.



De los valores del desplazamiento químico de los átomos de carbono olefínicos del ligando dieno (Tablas VII y IX, Apéndice) y de sus constantes de acoplamiento $^1J_{CH}$ que se exponen a continuación puede deducirse que la hibridación de todos ellos es muy próxima a sp^2 y en consecuencia que la estructura de resonancia B (Esq. 21), tan importante en los derivados diénicos de los elementos de transición del Grupo 4²¹ apenas tiene relevancia en estos compuestos de iridio.



Esquema 21

Constantes $^1J_{CH}$ (Hz) para el carbono 1 del butadieno

Complejo:	3	5	6	4	7	9	10
$^1J_{CH}$			158.7				
	153	152	y 163.5	150	150.5	151.9	166.1

III. 2. Activación térmica de los enlaces C-H olefínicos.

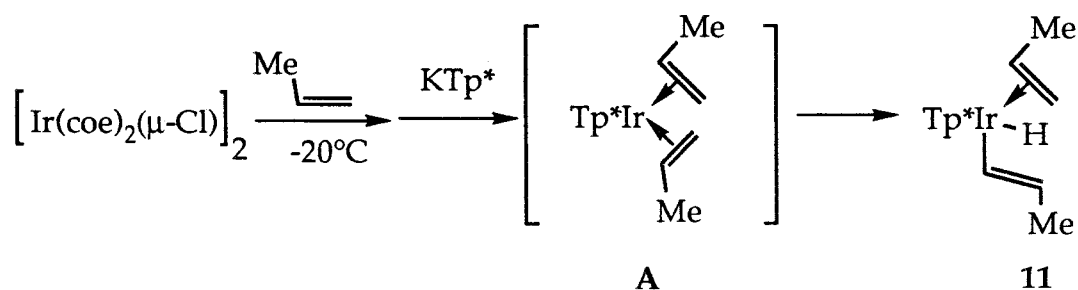
III. 2. 1. Formación de propenil-derivados de Ir(III).

Como se ha comentado con anterioridad el compuesto $Tp^*Ir(C_2H_4)_2$ se convierte mediante calentamiento en el hidruro-vinil derivado $Tp^*Ir(C_2H_4)(H)(CH=CH_2)$. Con objeto de mejorar nuestro conocimiento de los factores que afectan a esta isomerización se ha procedido a estudiar el sistema análogo de propeno.

Cuando sobre una disolución del complejo $[Ir(coe)_2(\mu-Cl)]_2$ en THF, saturada con propeno gaseoso, se añade a $-20^\circ C$ un equivalente de la sal de potasio del ligando Tp^* , se obtiene una mezcla de la que se pueden aislar cristales blancos de un complejo de la composición esperada,

"Tp*Ir(propeno)₂". Los estudios espectroscópicos (IR, RMN) revelan sin embargo que este compuesto no es la especie bis-olefínica de Ir(I) buscada (Fig. 22 y 23), sino que se trata en realidad del isómero de Ir(III)

Tp*Ir(propeno)(H)(propenilo) **11**. Es por ello evidente que la activación de uno de los enlaces C-H olefínicos del propeno tiene lugar de manera espontánea⁵¹ a pesar de que la temperatura de la mezcla de reacción no sobrepasa en ningún momento la ambiental. Aunque su detección no ha resultado posible, es muy probable que el compuesto deseado Tp*Ir(propeno)₂ **A** sea un intermedio activo, no aislable, en esta reacción de activación de enlaces C-H (Esq. 22).



Esquema 22

El espectro de RMN de ¹H del producto bruto de la reacción registrado a 500 MHz muestra la presencia de tres especies en relación 100:10:5, todas ellas conteniendo ligandos hidruro, propenilo y propeno.

Los compuestos mayoritario y minoritario presentan al ligando propenilo en configuración trans, como se deduce de la constante de acoplamiento ³J_{HH} de ~ 15 Hz (Tabla XII, Apéndice) de los protones olefínicos del citado ligando. A partir de los datos de RMN se pueden proponer dos formulaciones alternativas para estos compuestos. En la primera de ellas, las dos especies en cuestión serían rotámeros, originados por una considerable barrera de energía a la rotación alrededor del enlace Ir-olefina (estructuras **A** y **B** del esquema 23).

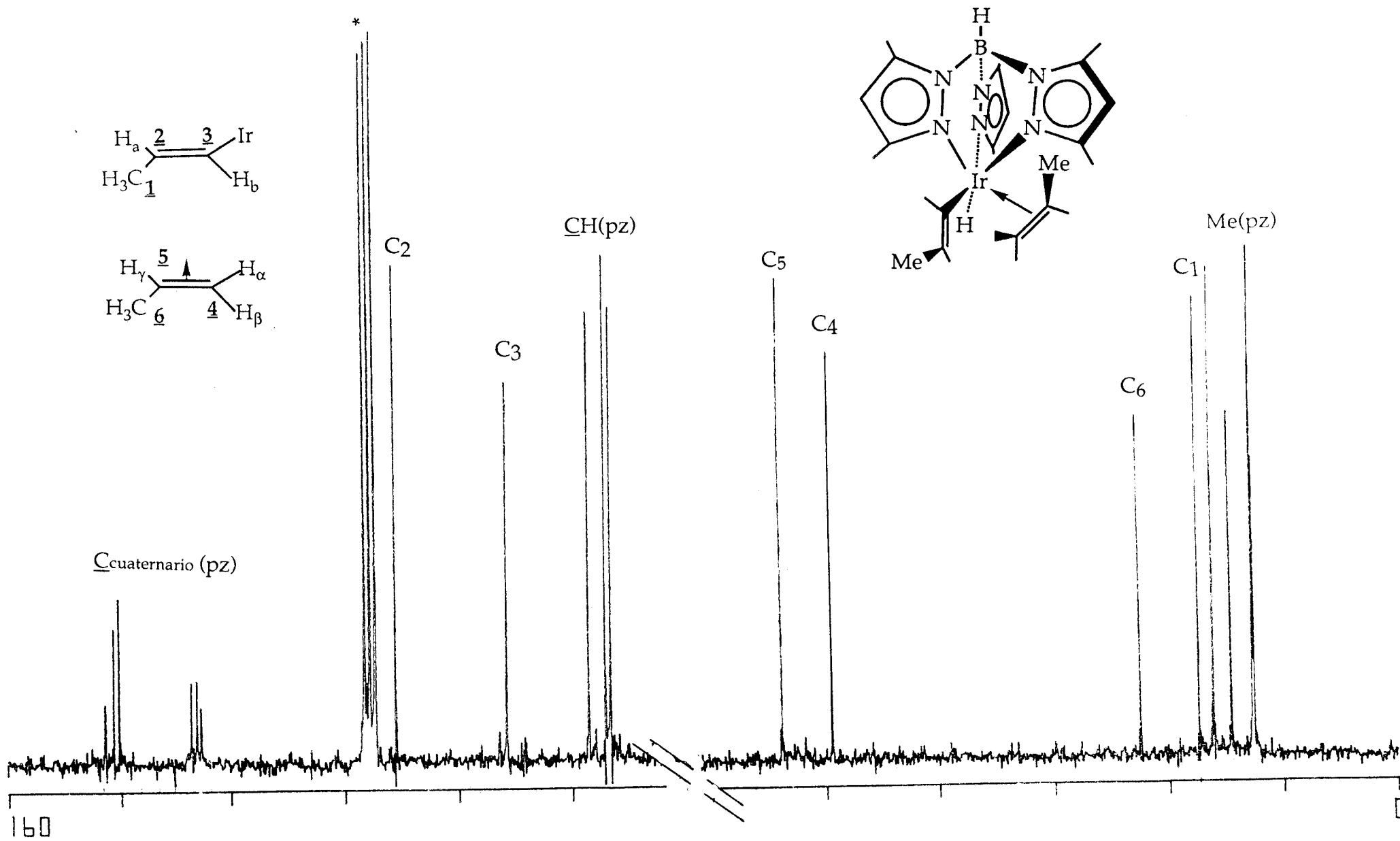


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 11 (C_6D_6).

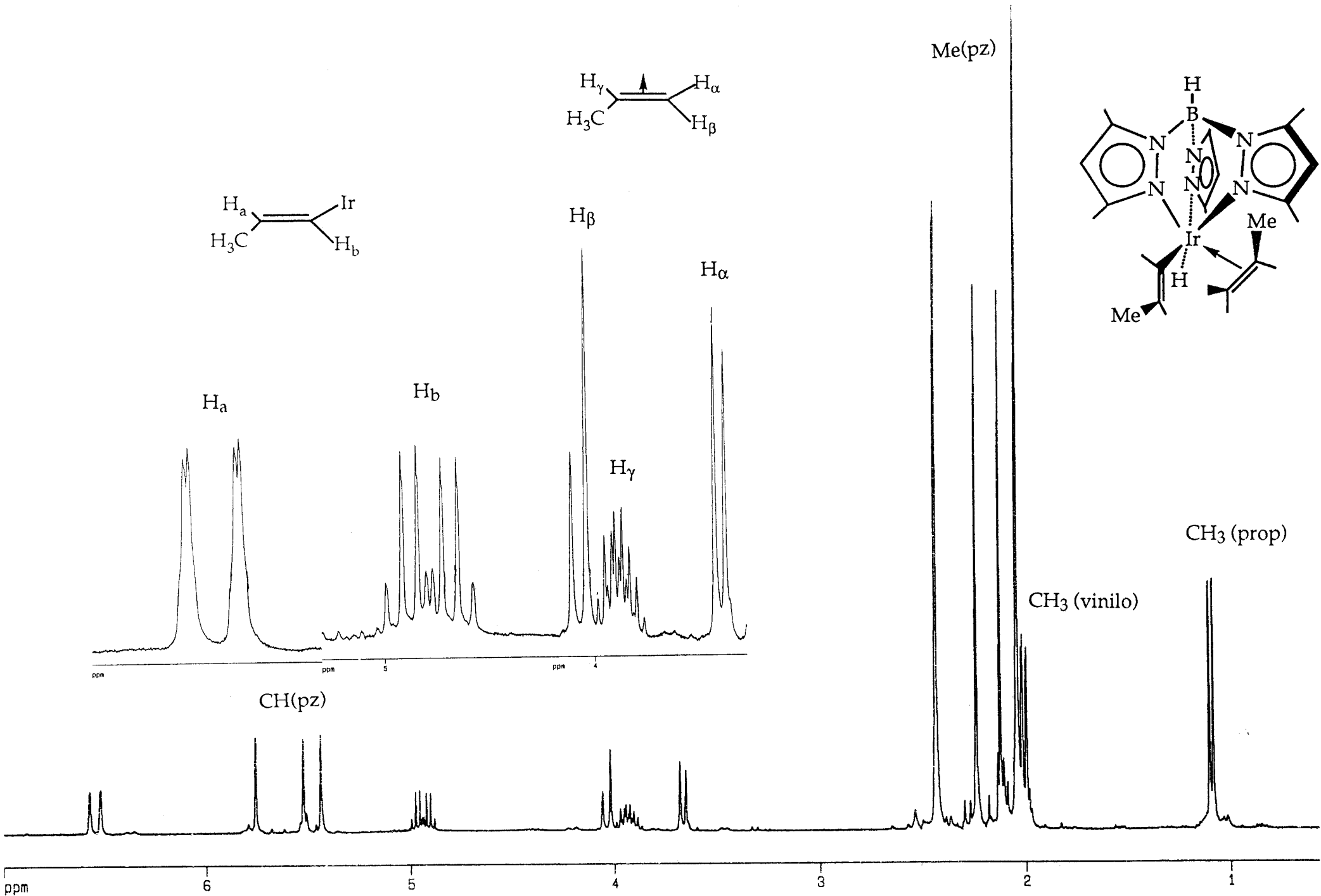
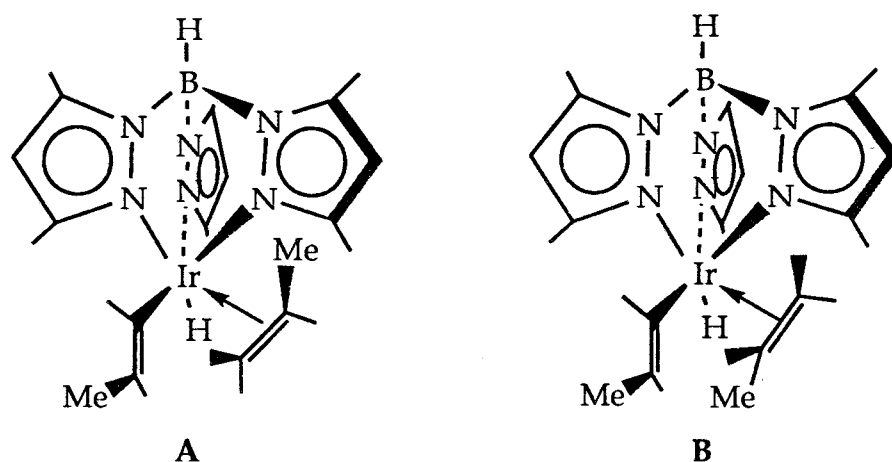


Figura 23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 11 (C_6D_6).



Esquema 23

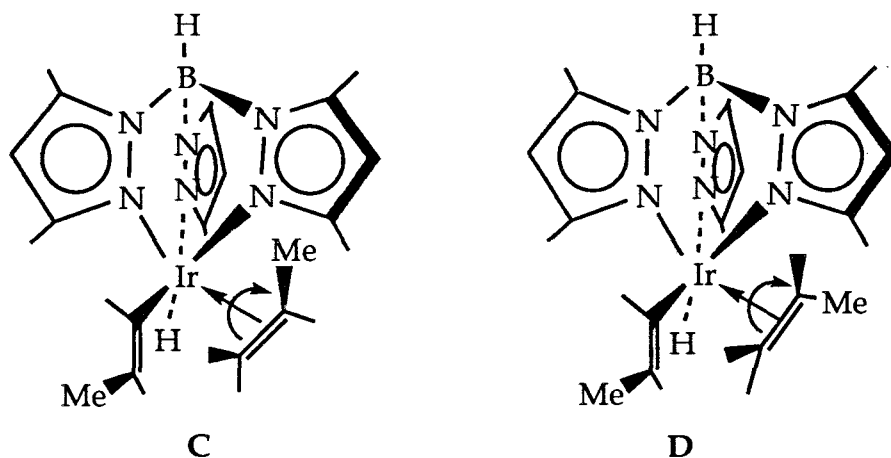
En esta posibilidad debe aceptarse que el ligando propeno se une al centro de Ir(III) de una manera altamente selectiva exclusivamente a través de una de sus enantiocaras (en **A** y **B** se representa una de las dos posibilidades).

Como por otra parte en todos los compuestos obtenidos hasta el presente que contienen a un ligando etileno unido a un fragmento $\text{Tp}^*\text{Ir(III)}$ esta molécula gira rápidamente en la escala de tiempos de RMN, es probable que los rotámeros representados en **A** y **B** den lugar a un único espectro de resonancia a temperatura ambiente, en cuyo caso las dos especies en cuestión podrían formularse más adecuadamente como los estereoisómeros representados en **C** y **D** (Esq. 24), en los que el ligando propeno se une al centro metálico a través de sus dos enantiocaras.

Los datos disponibles no permiten la asignación específica de la especie mayoritaria a una de las estructuras expuestas, pero es interesante destacar que su síntesis es marcadamente estereoselectiva.

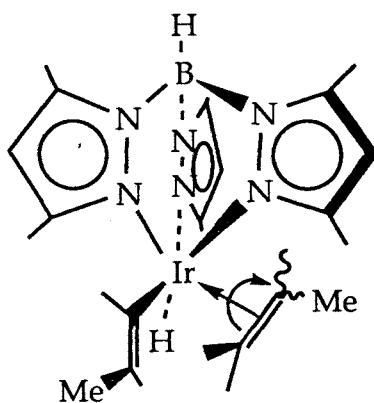
Con respecto a la especie minoritaria restante, todos los datos están de acuerdo con su formulación como el isómero representado en el esquema 25, es decir, una especie que contiene un ligando *cis*-propenilo, como se deduce de la constante $^3J_{\text{HH}}$ de 10 Hz encontrada para los dos átomos de hidrógeno





Esquema 24

olefínicos del citado ligando. La estereoquímica de la unión Ir-propeno tampoco ha podido esclarecerse, pero la similitud de los desplazamientos químicos de ¹H de esta especie con los de la especie mayoritaria están de acuerdo con que ambos compuestos están relacionados.



Esquema 25

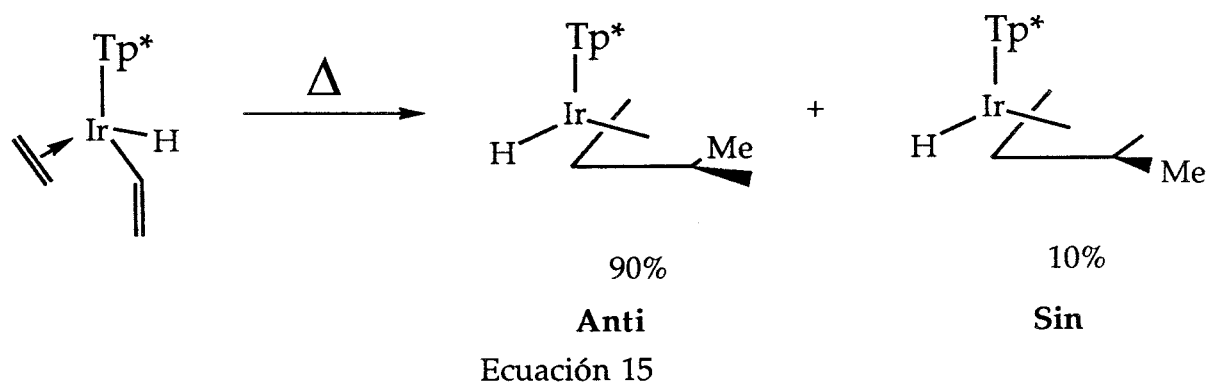
Parece en principio razonable que el otro estereoisómero esperado para el *cis*-propenilo se encuentre también en disolución, aunque en cantidades tan pequeñas que impiden su detección.

De lo expuesto anteriormente se deduce que el propeno experimenta la activación térmica de un enlace C-H vinílico más fácilmente que el etileno. Aunque por el momento no resulta posible discernir entre los factores (estéricos y/o electrónicos) que determinan la mayor o menor facilidad con que ocurre esta transformación es interesante hacer notar que nuestros resultados

están de acuerdo con los datos bibliográficos recogidos para otras olefinas sustituidas, por ejemplo el cicloocteno, las cuales se activan con facilidad a la temperatura ambiente o inferior en presencia del fragmento $\text{Tp}^*\text{Ir(I)}$ ⁵¹. En nuestro sistema la activación del enlace C-H vinílico *trans* al grupo metilo se encuentra favorecida cinéticamente, aunque también se observa la activación de la posición *cis*. Sin embargo y probablemente debido a efectos de naturaleza estérica, no se observa activación del enlace C-H geminal al grupo metilo.

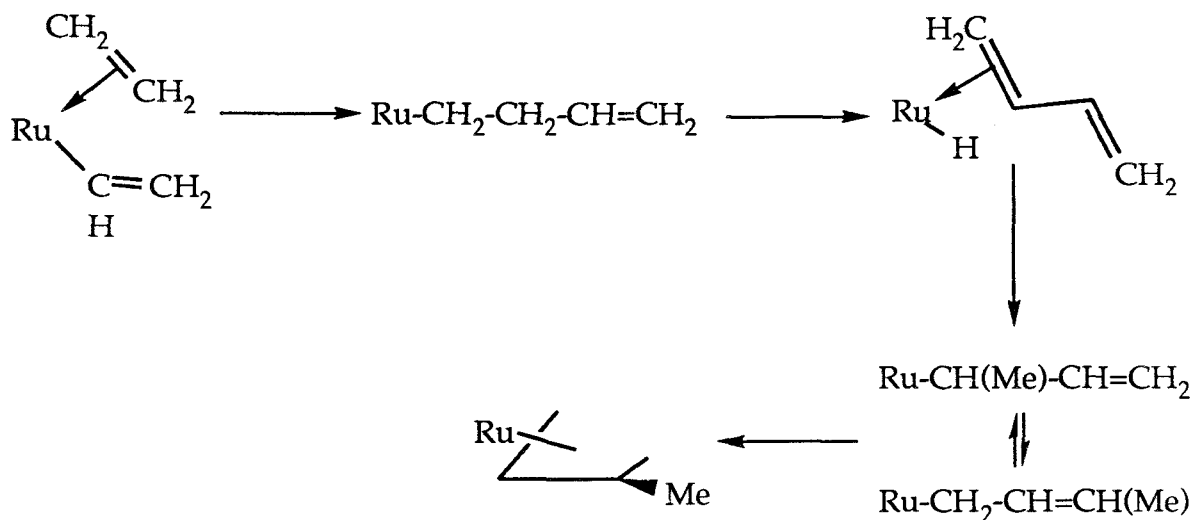
III. 2. 2. Acoplamiento de los ligandos propenilo y propeno con formación de alil-derivados de Ir(III).

En un trabajo llevado a cabo en nuestro laboratorio se ha observado la reacción que se representa a continuación (ecuación 15)⁴⁰ en la que un ligando vinilo y otro etileno experimentan una reacción de acoplamiento con formación de un grupo alilo.



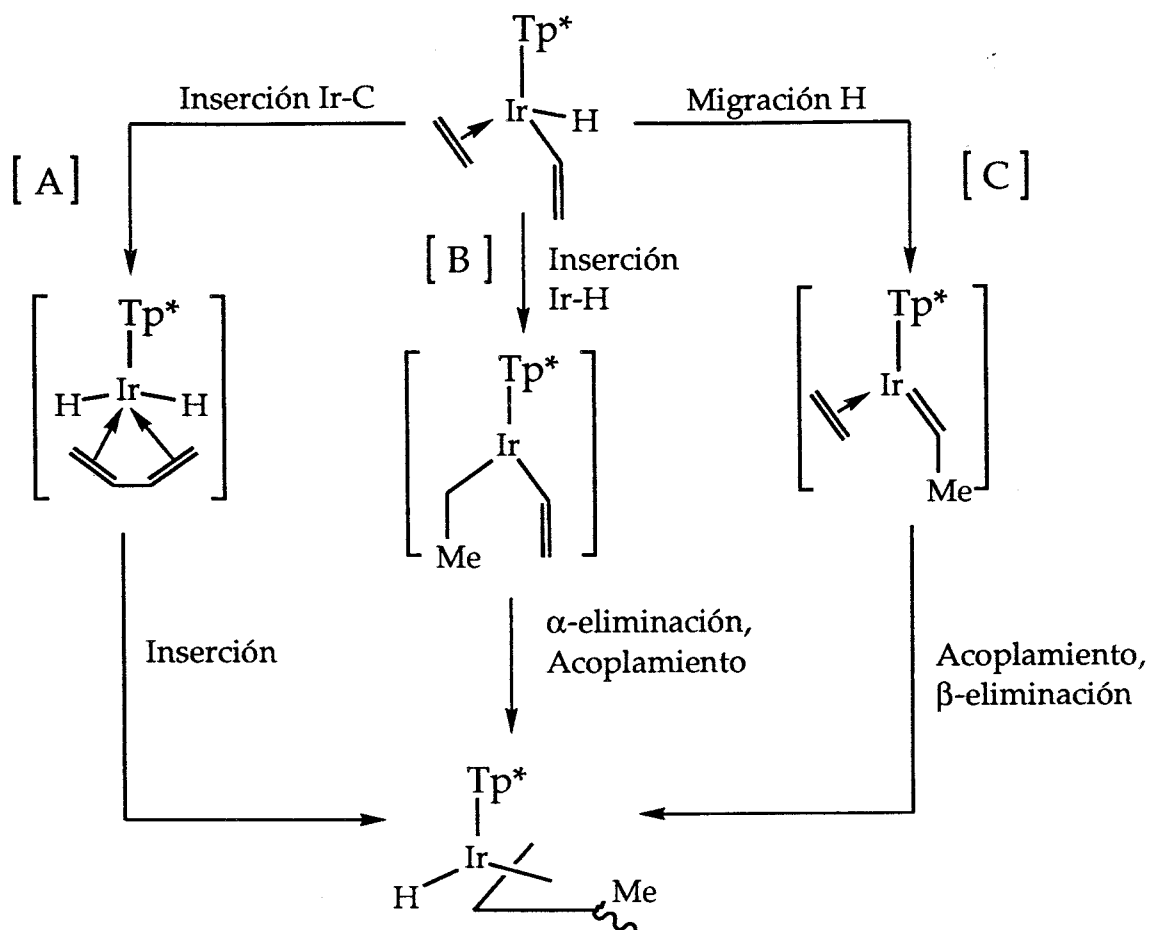
Aunque este tipo de acoplamiento se había descrito con anterioridad en la bibliografía en compuestos de Ru⁵², en el caso que nos ocupa y puesto que el hidruro-vinilo de Ir(III) proviene de un bis(etileno) complejo de Ir(I), el resultado global corresponde a una reacción de dimerización del etileno en la esfera de coordinación de un metal de transición, mediante un nuevo mecanismo que implica la participación de un intermedio de hidruro-vinilo. Por otra parte hay que tener en cuenta que la formación cinética preferente del isómero *anti*-alílico (generalmente el isómero menos estable termodinámicamente) está en desacuerdo con lo observado en los complejos de Ru y en consecuencia el mecanismo de acoplamiento en ambos sistemas debe de ser diferente. Para el sistema de Ru el mecanismo propuesto se

muestra en el Esquema 26⁵², en el que se postula la inserción del etileno en el enlace Ru-vinilo con formación de una especie alquílica que sufre la eliminación de un átomo de H en β y posteriormente la inserción del ligando olefina en el enlace Ru-H origina el ligando alílico.



Esquema 26

En los complejos de Ir que se están considerando, y en otros similares ya estudiados la formación preferente del isómero alílico anti puede explicarse con ayuda de diferentes mecanismos que se resumen a continuación en el esquema 27 y que se discutieron con detalle en una reciente Tesis Doctoral⁵³.



Dado que las deuteriaciones selectivas no se pueden efectuar en este sistema, se ha pretendido distinguir entre las diferentes posibilidades mecanicistas mediante un análisis cuidadoso de la reacción de acoplamiento de los ligandos propenilo y propeno en los compuestos antes descritos, con la esperanza de que la complejidad del sistema permitirá descartar algunas de las posibilidades expuestas.

Cuando se calienta la mezcla de estereoisómeros del Ir-propenilo en C_6D_{12} a $60^\circ C$ se observa la desaparición gradual del producto inicial, concomitante con la aparición de dos nuevas especies de Ir(III) que contienen ligandos hidruro en la región típica de derivados del tipo hidruro-alilo de Ir(III) (~ -28 ppm). La proporción 4:1 de los dos nuevos alilos no varía a lo largo del experimento y dado que una vez separados no se transforman entre sí a $60^\circ C$ se deduce que su formación está bajo control cinético (Fig. 24). Ambos productos se pueden

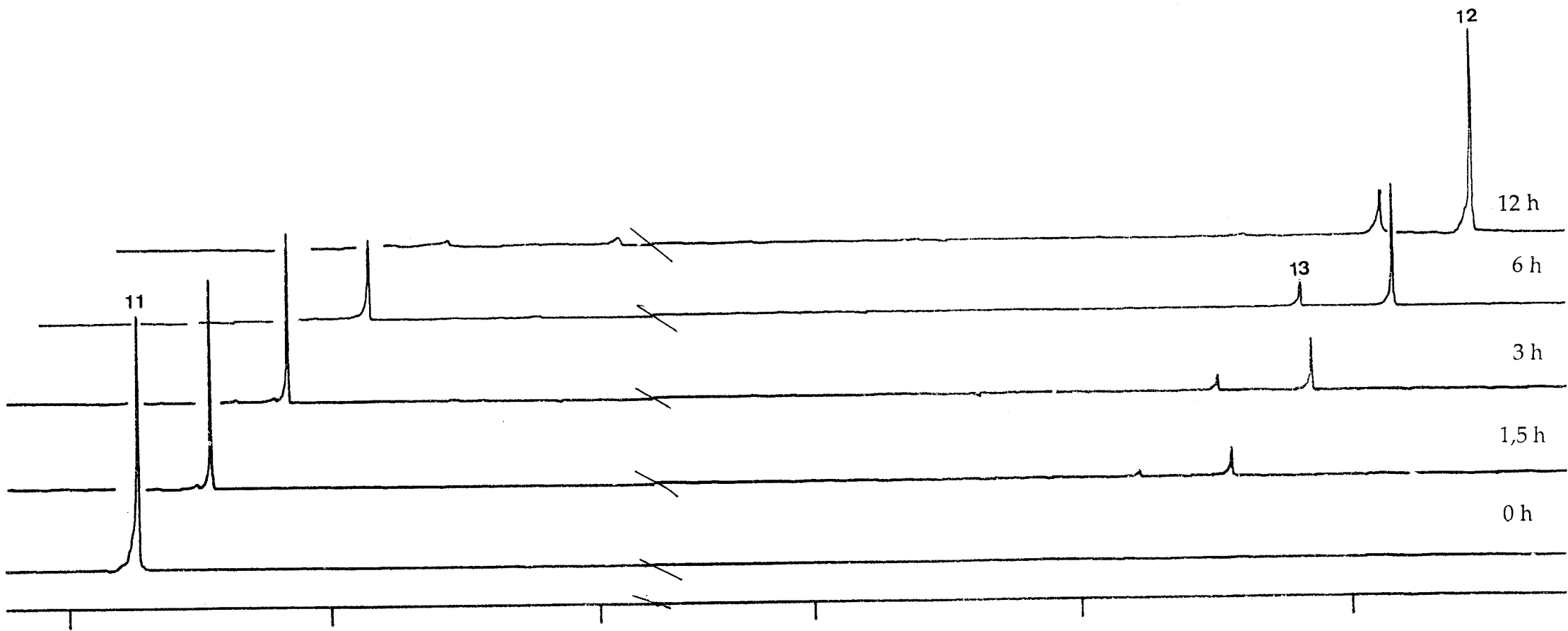


Figura 24. Seguimiento de la transformación del compuesto 11 en 12 y 13 por RMN de ^1H en C_6D_{12} (Zona de hidruros).

separar mediante técnicas de cristalización fraccionada aunque el compuesto minoritario no se ha conseguido aislar en estado de pureza analítica (pureza ~ 90%). Para el compuesto mayoritario **12** se propone la estructura que se muestra a continuación (Fig. 25), es decir se trata de un derivado alílico en el que dos grupos etilo y metilo se encuentran situados en los carbonos terminales con disposición *anti* y *sin* con respecto al átomo de H del carbono central respectivamente.

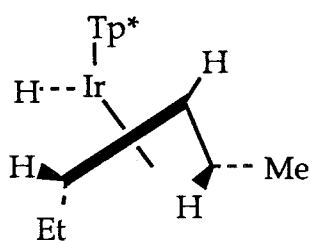


Figura 25

Esta estructura está en perfecto acuerdo con los desplazamientos químicos encontrados en los espectros de RMN de ^1H , las diferentes J_{HH} observadas y los datos deducidos de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C gated, COSY, HETCOR y experiencias de NOEDIFF (Figs. 26-27, Apen. 14, Tablas XII-XIII).

Constantes de acoplamiento $^1\text{H}^1\text{H}$ del del compuesto 12 en Hz							Resto :
$\text{C}_4\text{H}=\text{C}_3\text{H}=\text{C}_2\text{H}-\text{C}_1\text{H}_3$	$\text{H}-\text{C}_5-\text{H}^*$	C_6H_3					
d(dd)	t	dq	d	dqd	ddq	t	multiplicidad
				7.3	7.3		C_6H_3
10.7				13.8		$3J$	H^*
2.7					$2J_{\text{gem}}$	$3J$	C_5H
		5.8					C_1H_3
	9.6		$3J$				C_2H
7.3		$3J_{\text{anti}}$					C_3H
	$3J_{\text{sin}}$			J_{cisoide}	$J_{\text{transoide}}$		C_4H

* cerca Hidruro

Estos últimas ponen además de manifiesto la conformación *exo* del grupo alilo. Es interesante destacar que los desplazamientos químicos de los átomos de H central, y *sin* y *anti* responden también a la conformación *exo* de

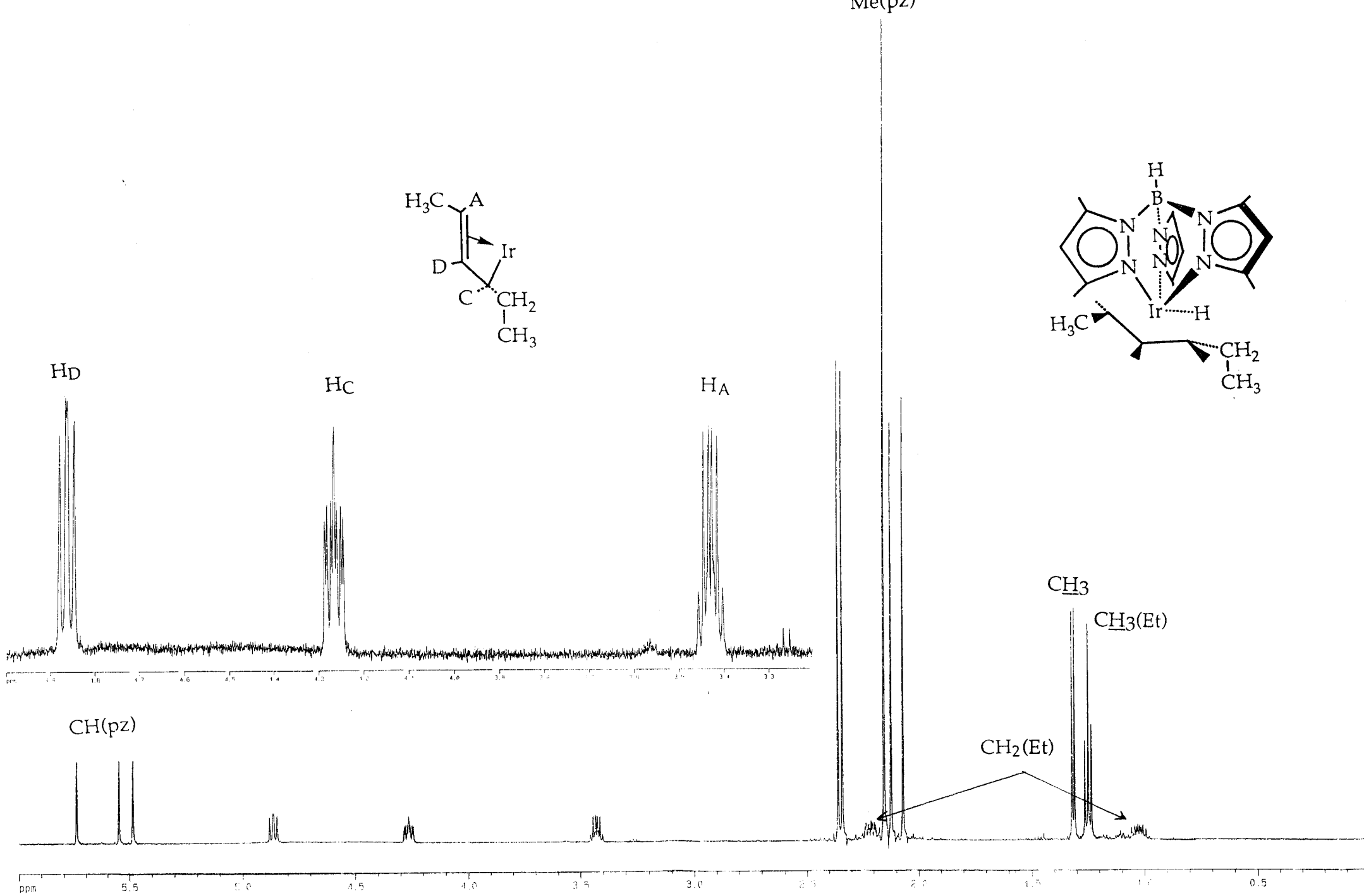


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 12 (C_6D_6).

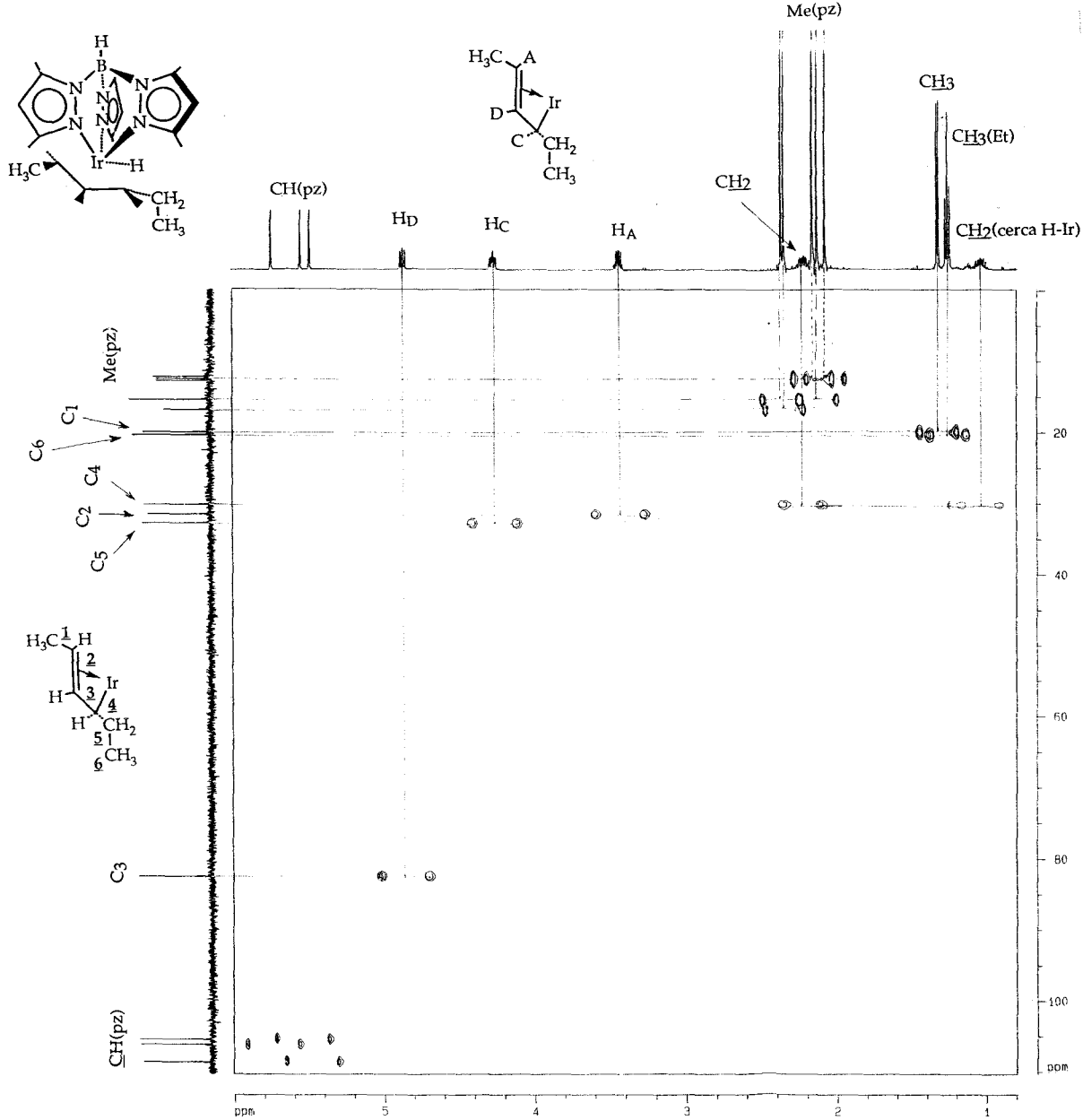


Figura 27. Espectro HETCOR-gated del compuesto 12 (C_6D_6).

acuerdo con los criterios empíricos puestos de manifiesto por Sutton y col⁵⁴

Por lo que respecto al isómero minoritario, la combinación de las técnicas de RMN mono y bidimensionales (Figs. 28-29 y Apen. 15) antes mencionadas permite su formulación como un estereoisómero en el que los sustituyentes Me y Et de los átomos de carbono terminales se encuentran ambos en posiciones *sin* con respecto al átomo de hidrógeno del carbono central (Fig.30). En este caso, y debido probablemente a la mayor congestión estérica, el compuesto en cuestión se presenta en la conformación *endo* (NOE entre el H central y el ligando hidruro).

Constantes de acoplamiento $^1\text{H}^1\text{H}$ del del compuesto 13 en Hz							
$\text{C}_4\text{H}=\text{C}_3\text{H}=\text{C}_2\text{H}-\text{C}_1\text{H}_3$				$\text{H}-\text{C}_5-\text{H}^*$		C_6H_3	Resto :
d(dd)	t	dq	d	dqd	ddq	t	multiplicidad
				7.2	7.2		C_6H_3
4.0				13.2		3J	H^*
9.3					2J_{gem}	3J	C_5H
		5.8					C_1H_3
	9.6		3J				C_2H
9.6		3J_{anti}					C_3H
	3J_{anti}			$\text{J}_{\text{transoide}}$	$\text{J}_{\text{cisoide}}$		C_4H

* cerca Hidruro

Hay que hacer notar que la adopción de la formación *exo* o *endo* por un compuesto determinado carece de importancia desde un punto de vista mecanicista puesto que la interconversión de ambas formas es relativamente fácil en estos compuestos y en otros semejantes, incluso a la temperatura ambiente, por lo que este tipo de isomería queda siempre bajo control termodinámico en el sistema que nos ocupa.

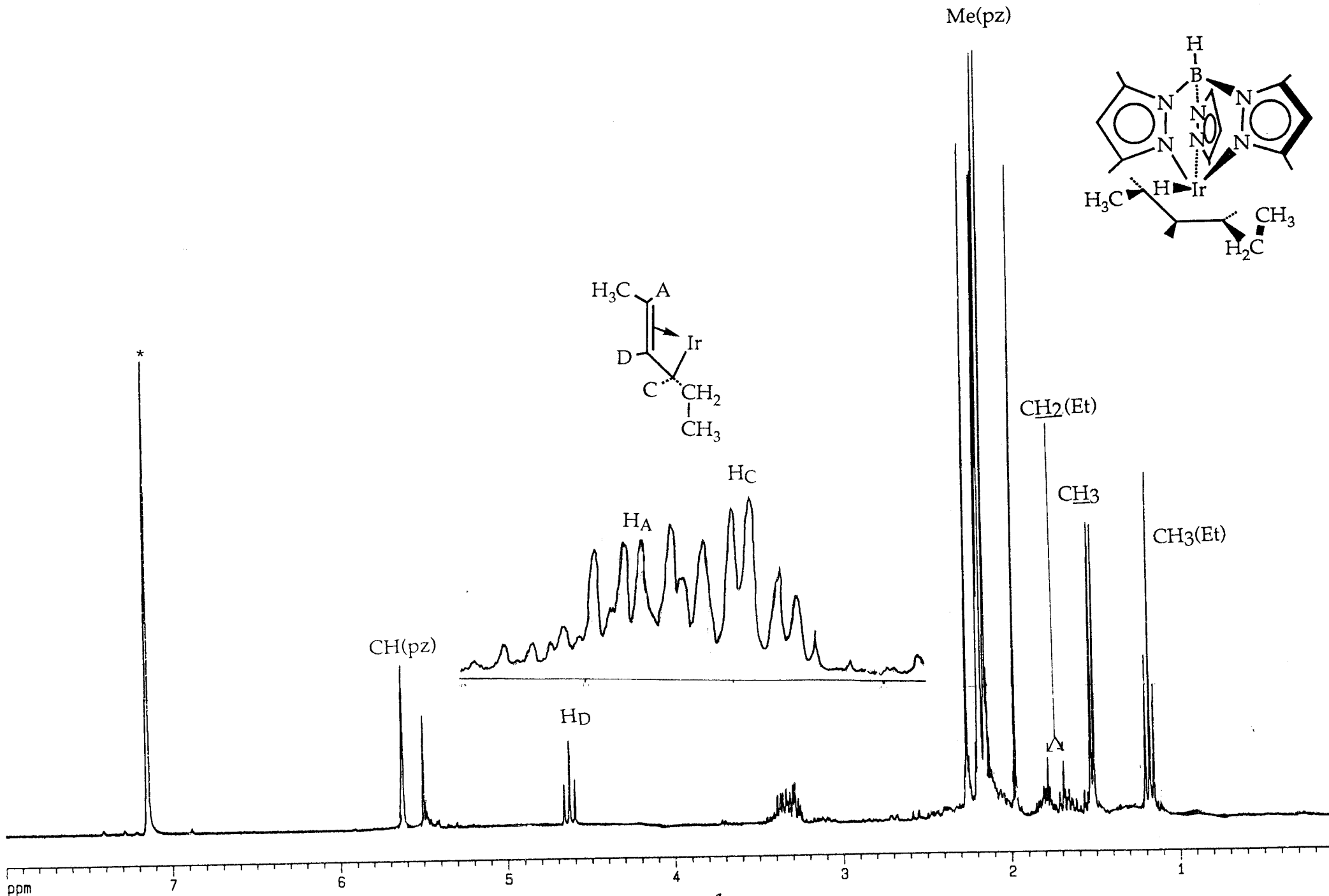
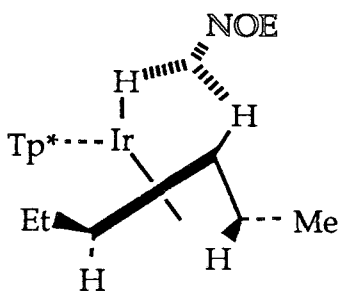


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 13 (C_6D_6).



(alilo minoritario 13)

Figura 30

Compuesto:	valores de $^1J_{CH}$	
	10	9
Carbono 1	126 Hz	123 Hz
Carbono 2	151 Hz	162 Hz
Carbono 3	155 Hz	162 Hz
Carbono 4	147 Hz	147 Hz
Carbono 5	126 Hz	123/125*Hz
Carbono 6	126 Hz	123 Hz

* cerca Hidruro

Con objeto de confirmar las estructuras propuestas para estos derivados alílicos se han llevado a cabo estudios de difracción de rayos X de monocristal (12, Et₂O, 5°C; 13, petróleo, t. a. , evaporación lenta) cuyos resultados se resumen en las Figuras 31 y 32 y las tablas XIV y XV (Apéndice) en las que puede observarse que los ligandos alílicos presentan las configuraciones deducidas de los espectros de RMN.

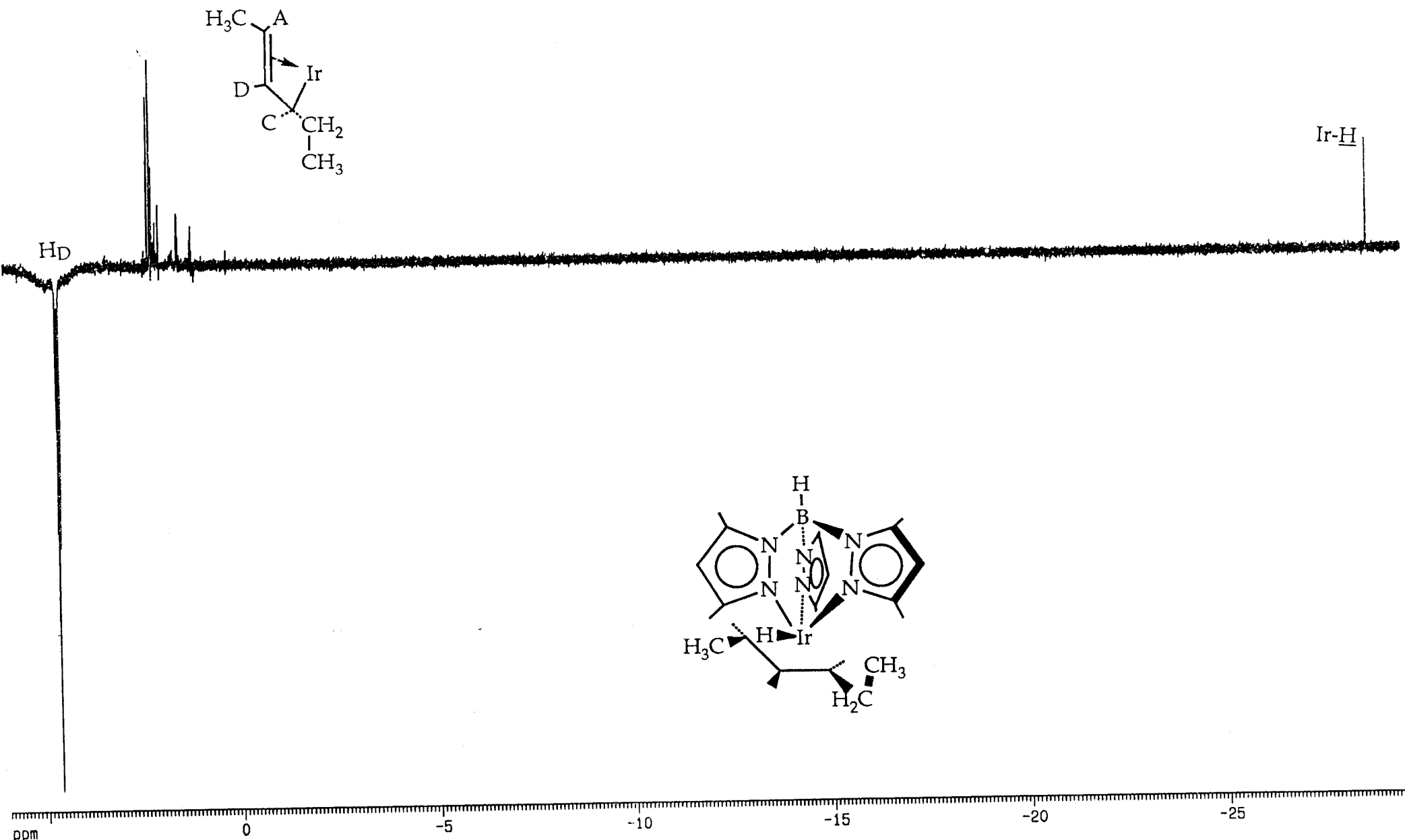


Figura 48. Espectro de NOE del compuesto 10 (C_6D_6).

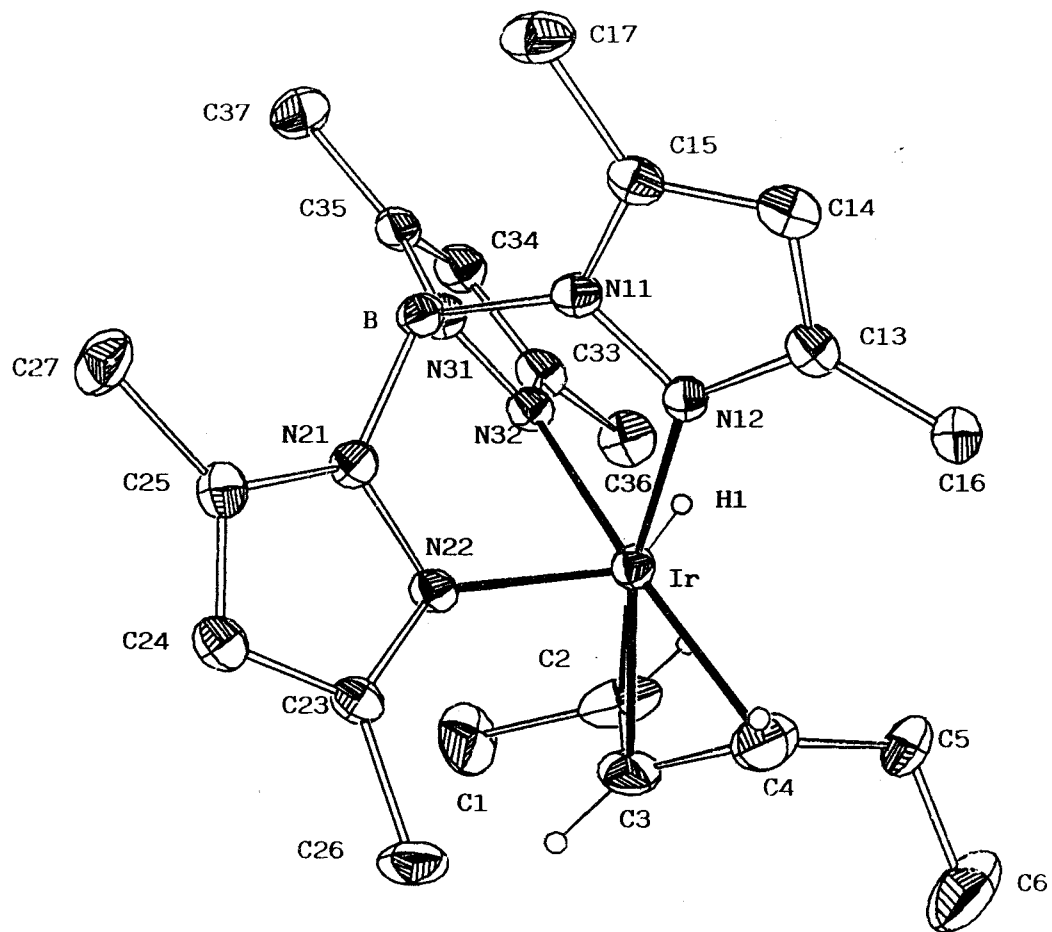


Figura 31. Estructura molecular (ORTEP) del compuesto 12.

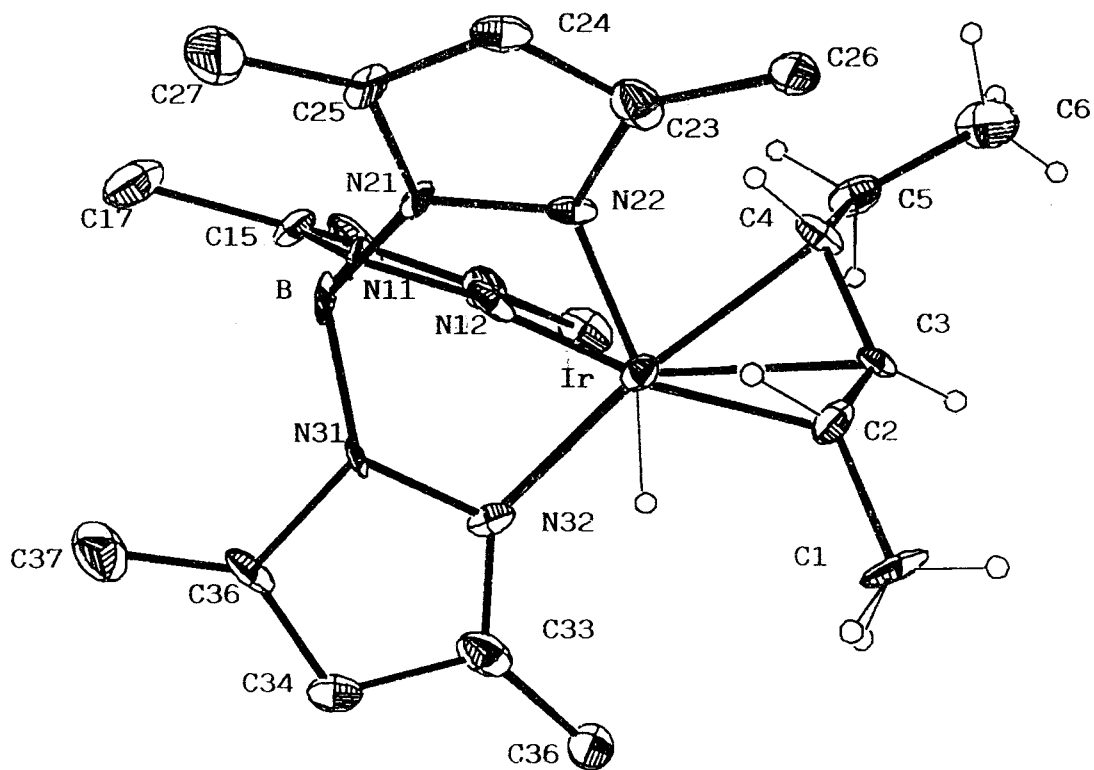
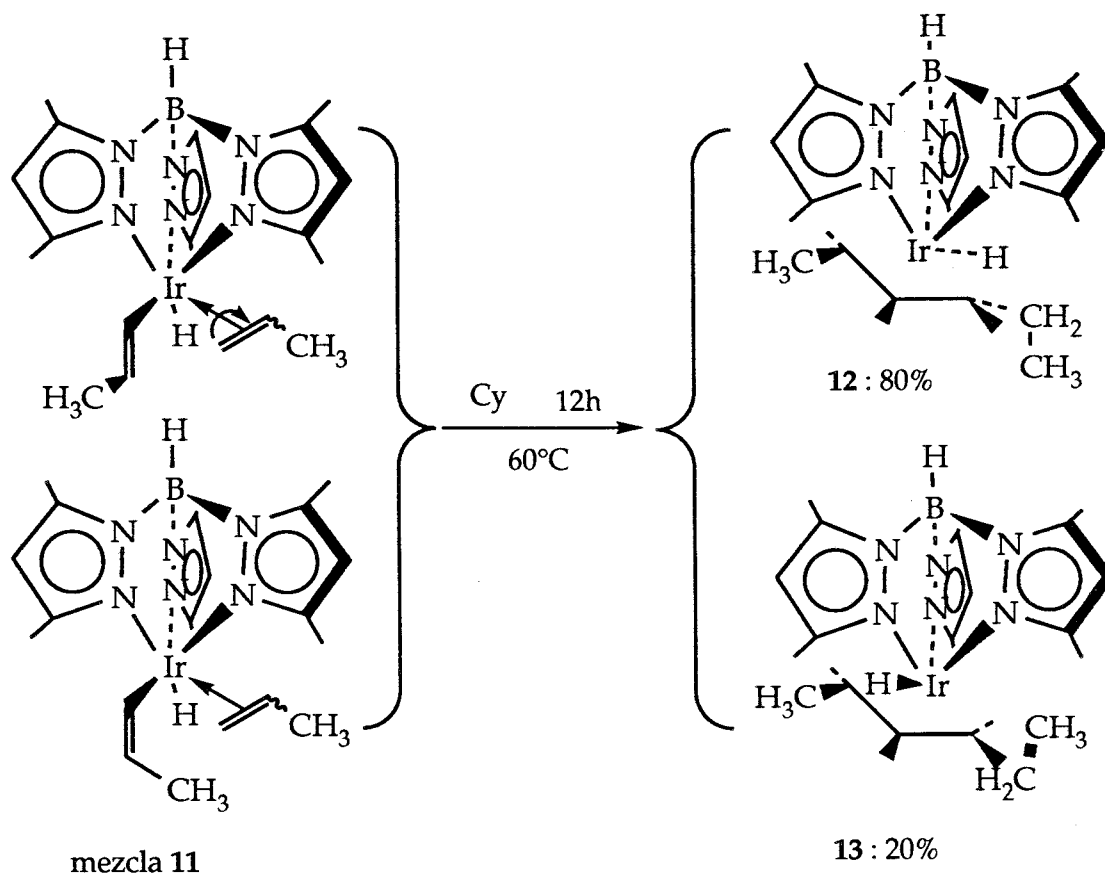


Figura 32. Estructura molecular (ORTEP) del compuesto 13.

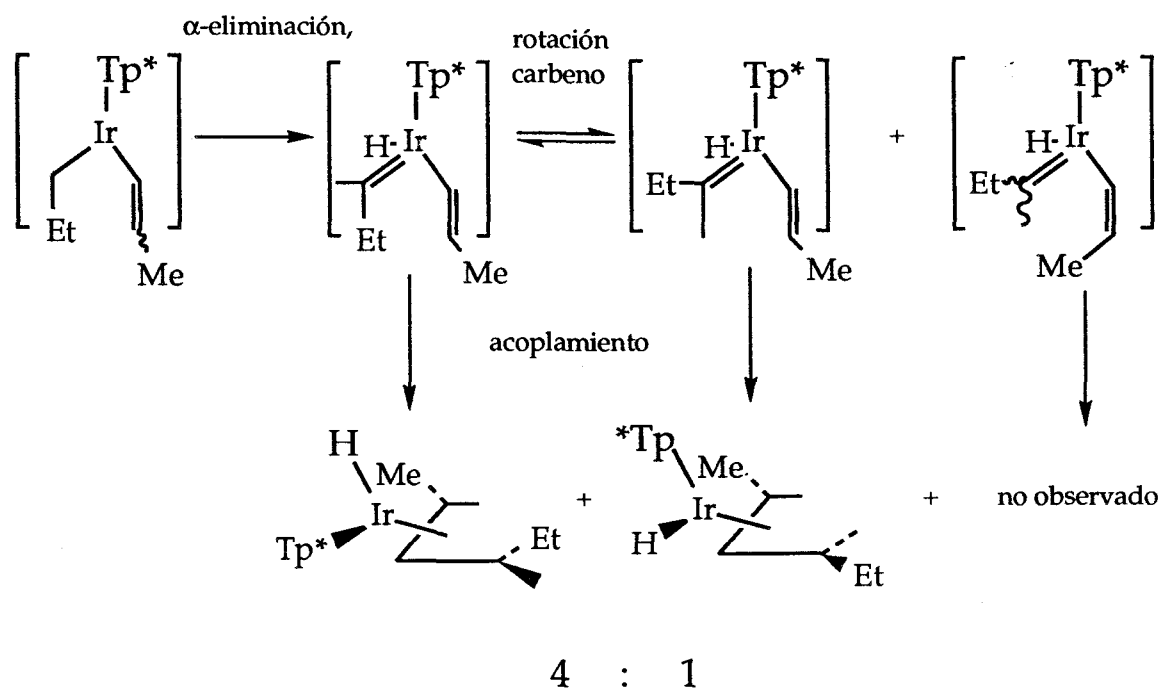
III. 2. 3. Mecanismos de formación de ligandos alilo

Los resultados experimentales de la formación de ligandos alilo en el sistema de propeno se pueden resumir como sigue (Esq. 28):



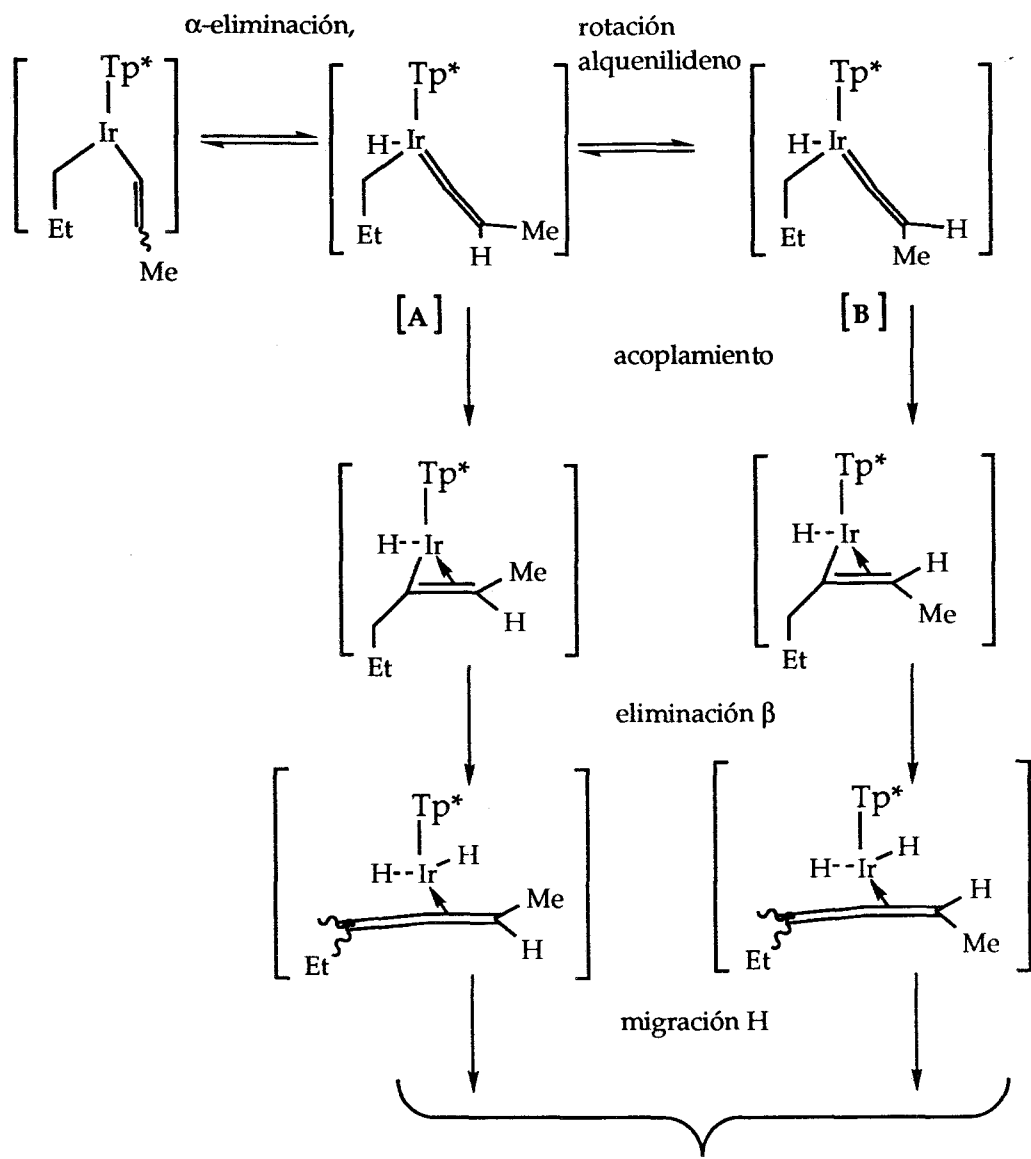
Esquema 28

Sin entrar en excesivos detalles, podemos concluir que las rutas A y C (Esquema 27 anteriormente expuesto), que transcurren a través de intermedios de tipo butadieno y carbeno-olefina respectivamente, son poco probables puesto que llevarían consigo unas características de selectividad difícilmente aceptables. En cuanto a la ruta B la consideración detallada de los intermedios de reacción para la eliminación α de la cadena alquílica daría los resultados que se exponen a continuación (Esq. 29).



Esquema 29

Aunque este mecanismo permite explicar los resultados experimentales si se admiten algunas restricciones a la formación y descomposición de los intermedios, creemos que existen razones fundadas para suponer que la eliminación α tiene lugar no en la cadena alquílica sino en el ligando alquénilo (Esq. 30). El proceso de eliminación α del ligando alquénilo permite soslayar, si la rotación del ligando alquénilideno es rápida, el problema de los isómeros *cis* y *trans* del alquénilo. Aunque la eliminación α térmica de ligandos alquilo en complejos de Ir se ha propuesto en la bibliografía⁵⁵, este no es el caso para los ligandos alquénilos⁵⁶. Sin embargo recientemente Bercaw y col. han observado esta reacción de eliminación α en alquénilos de Ta⁵⁷. Por otra parte el acoplamiento de ligandos alquénilidenos y cadenas carbonadas también encuentra precedentes en la química del Ir⁵⁸ y en el caso de que la cadena sea un grupo alquilo los productos son alilos de Ir^{58a}. Las secuencias restantes a partir del posible intermedio η^2 -vinilo (β -eliminación para dar especies alénicas y la conversión de estas últimas en ligandos alilos por emigración de un hidruro al átomo de carbono central del aleno) son similares a las que se postulan en algunos sistema de Ta^{57a} y Ir^{58a}.



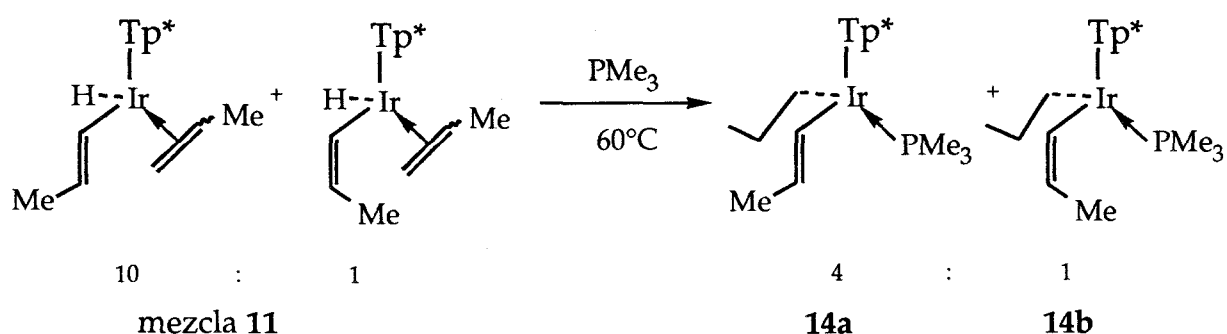
Alilos

Esquema 30

Aunque en principio podría parecer poco razonable comparar los procesos que tienen lugar en los complejos de Ir con los que ocurren en los complejos de los metales de los primeros grupos de las series de transición, estudios recientes han puesto de manifiesto que las especies de Ir(III) presentan un comportamiento electrofílico similar a los de los elementos anteriormente mencionados^{59, 60}.

En nuestro caso la selectividad del proceso de formación de alilos se

explicaría si la especie alquenilidénica **A** estuviera especialmente favorecida en el equilibrio propuesto o si su reacción de acoplamiento es más rápida que la de un rotámero **B**. Existen evidencias importantes que indican que el proceso inicial de α -eliminación del ligando alquenilo está especialmente favorecido en estas especies insaturadas de Ir(III). Una de ellas se manifiesta en los experimentos de atrapamiento realizados con PMe_3 . Cuando la mezcla de alquenilos se calienta en presencia de un grán exceso de PMe_3 se forman los productos **14a** y **14b** esperados pero la proporción de los isómeros *cis* y *trans* del ligando alquenilo no es la que presentaba el producto de partida (ecuación 16). La única explicación satisfactoria es que tenga lugar el proceso reversible de eliminación- α que aparecía en el esquema anterior.



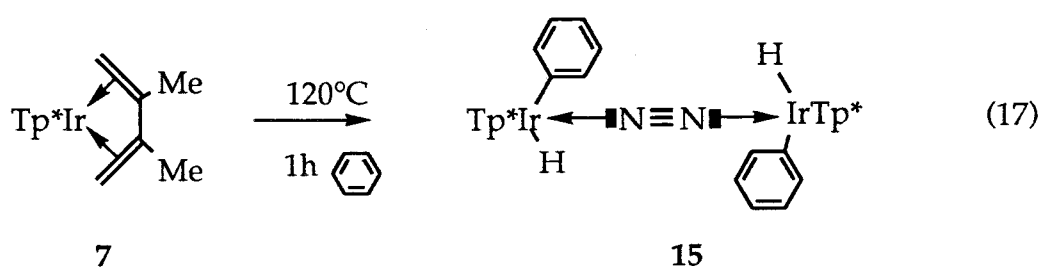
Ecuación 16

III. 3. Activación fotoquímica de los enlaces C-H de los dienos conjugados:

Como se ha indicado con anterioridad las olefinas unidas al fragmento $\text{Tp}^*\text{Ir(I)}$ se activan térmicamente en ciclohexano u otros disolventes inertes con formación de vinil-derivados de Ir(III). La evolución del derivado de propeno indica que los enlaces C-H sp^2 se activan preferentemente a los C-H sp^3 del grupo metilo. Con objeto de completar estos estudios se ha procedido a intentar la activación de los diferentes enlaces C-H presentes en los compuestos de dienos conjugados descritos con anterioridad en el apartado III. 1. 3 de esta Memoria. En comparación con los compuestos $\text{Tp}^*\text{Ir(olefina)}_2$, los derivados $\text{Tp}^*\text{Ir(dieno)}$ son más robustos y estables térmicamente y se recobran inalterados cuando sus disoluciones en ciclohexano se calientan a 60°C durante períodos de varias horas. Dada la marcada estabilidad del estado de oxidación III en nuestro sistema es probable que la inercia de los complejos de

dieno se deba a razones puramente cinéticas, aunque no existe ninguna evidencia experimental que permita sostener esta aseveración.

Es de destacar sin embargo que estos complejos son capaces de activar los enlaces C-H aromáticos, como por ejemplo los presentes en el benceno. Aunque estas investigaciones están aún en fase de realización se han obtenido algunos resultados definitivos utilizando compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{CMe-CMe}=\text{CH}_2)$ 7. Cuando se calientan las disoluciones bencénicas de este derivado a altas temperaturas (120°C) se observa la formación mayoritaria de un nuevo producto 15, cuyos datos de IR, RAMAN (Fig. 33), RMN (Fig. 34 y Apen. 16) y peso molecular (método de Signer) están de acuerdo con su formulación (Tablas XVI-XVIII, Apéndice) como el dímero que se expone en la ecuación 17.



Como puede observarse el producto final es el resultado de la activación de un enlace C-H aromático y la coordinación de una molécula de N_2 que actúa como puente entre los dos centros metálicos. Este derivado constituye un ejemplo muy poco frecuente de compuestos estables de dinitrógeno de Ir(III), alguno de los cuales se han sintetizado en nuestro laboratorio siguiendo rutas parecidas⁵⁹. De acuerdo con los espectros de RMN la rotación alrededor del enlace Ir-Ph está restringida y sólo una de las formas posible (meso o rac.) está presente en cantidades medibles.

Dada la dificultad ya comentada de activar térmicamente los enlaces C-H de los ligandos butadieno se ha procedido a estudiar su activación mediante fotólisis. La activación fotolítica de los enlaces C-H vinílicos en este tipo de sistemas encuentra precedentes en la reacción, que constituye la ruta sintética preferida para la formación del hidruro-vinilo $\text{Tp}^*\text{IrH}(\text{CHCH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$ (Ec. 18).

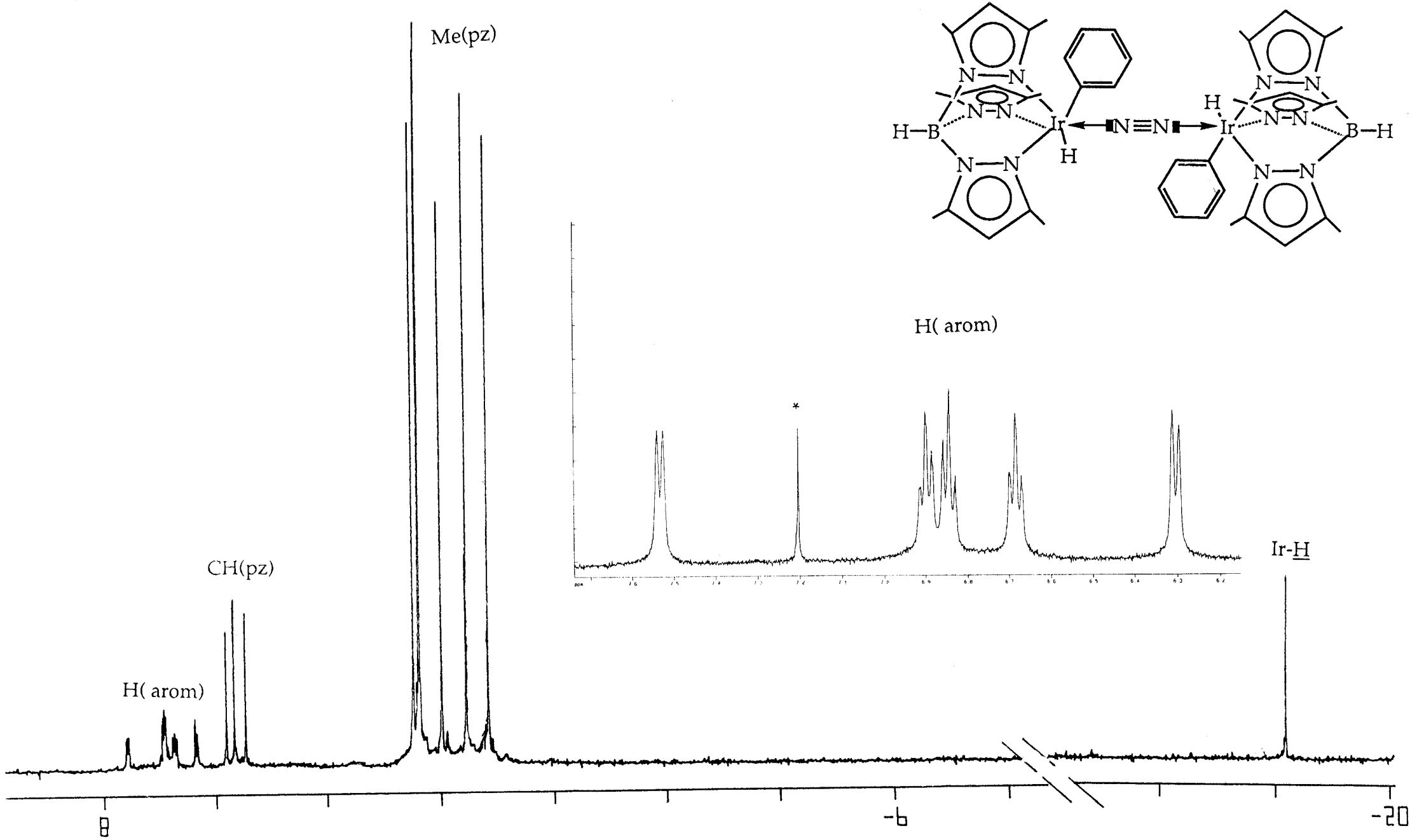
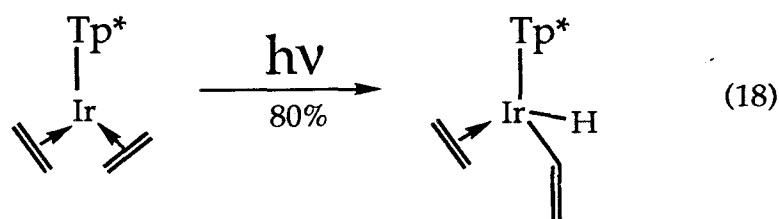
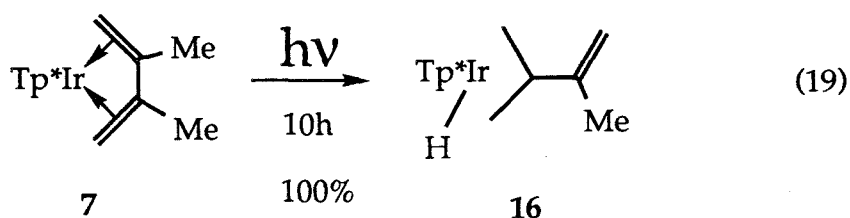


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 15 (CDCl_3).

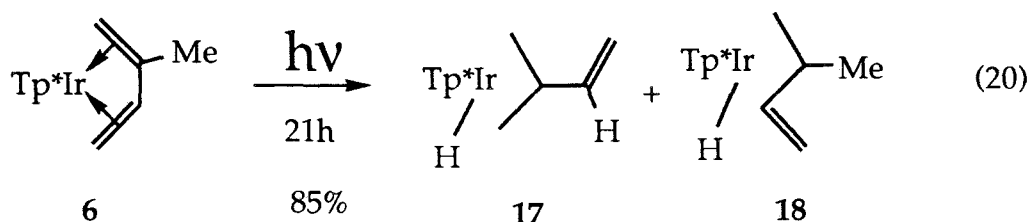


Cuando una disolución del dieno-complejo **7** en THF se somete a luz ultravioleta durante 8 horas se observa la formación de un nuevo compuesto en rendimientos muy elevados (Ec. 19).



La estructura de este derivado alílico de Ir(III) **16** se deduce de modo inequívoco del estudio de sus espectros de RMN mono y bidimensionales (Figs. 35 y Apen 17-18). Como puede observarse, el enlace C-H que se ha activado es uno de los C-H sp^3 de un grupo metilo. Esta observación constituye el primer ejemplo, de activación, si bien fotoquímica de un enlace C-H sp^3 (Fig. 36) con preferencia a uno olefínico en los sistemas $[\text{Tp}^*\text{Ir}]$. Aunque la activación de los enlaces C-H de la posición α de los éteres cíclicos se había demostrado previamente⁶¹, en estos casos no existía la posible competencia frente a la activación, C-H sp^2 (Los datos espectroscópicos del compuesto **16** y siguientes se encuentran en las Tablas XVI-XVIII, Apéndice).

Cuando se efectúa la fotólisis del derivado de mono-metilbutadieno **6** se observa la aparición mayoritaria de un producto **17** que resulta ser el derivado alílico correspondiente a la activación C-H del grupo metilo (ecuación 20, Fig. Apen. 19).



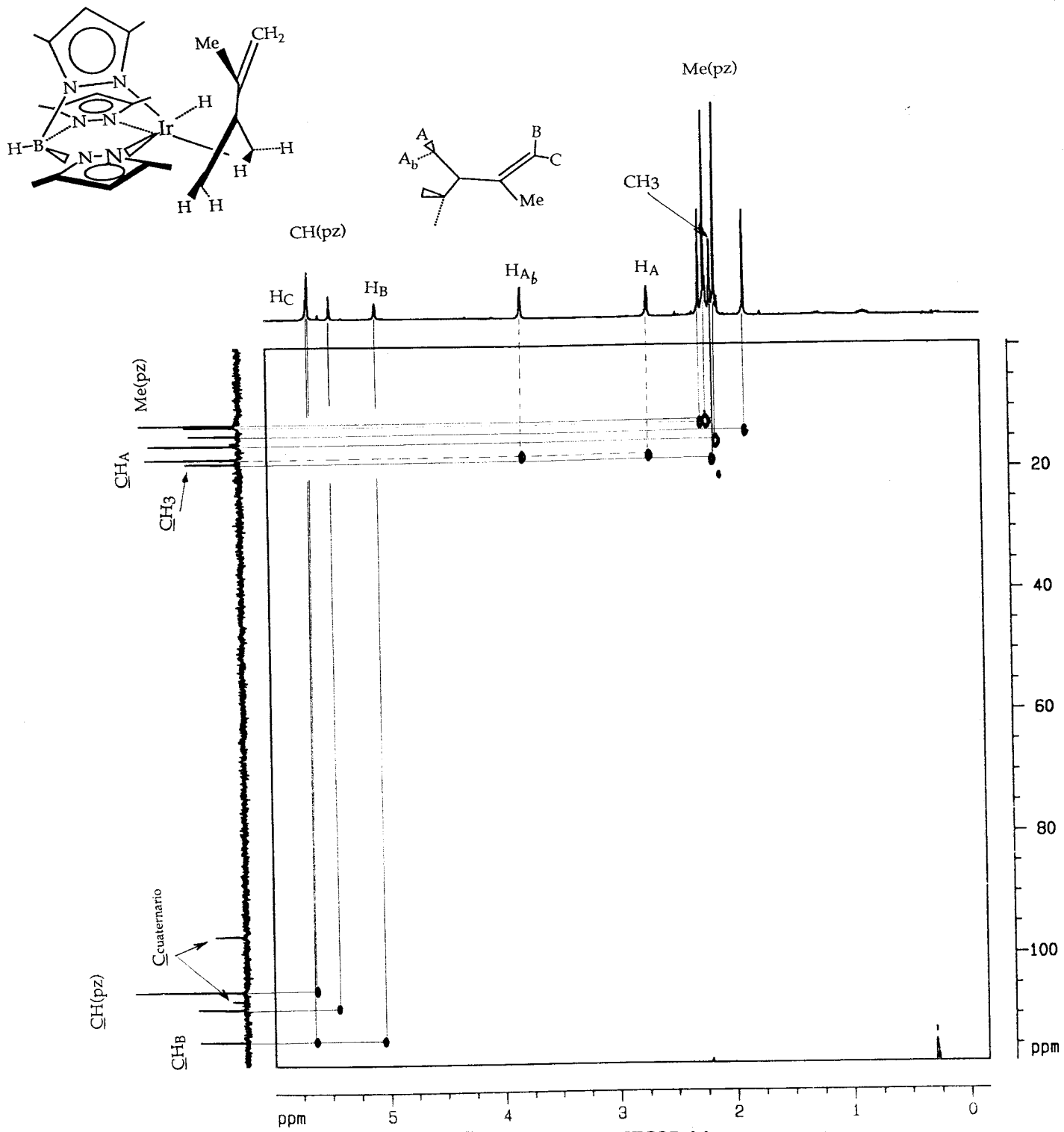


Figura 37. Espectro HETCOR del compuesto 16 (C₆D₆).

Sin embargo en este caso la reacción no es tan simple como la anteriormente descrita y la formación un segundo producto minoritario resulta evidente. Ambos compuestos 17 y 18 se pueden separar mediante cromatografía y ello ha permitido un estudio pormenorizado de las características espectroscópicas del compuesto minoritario (Figuras 37-38).

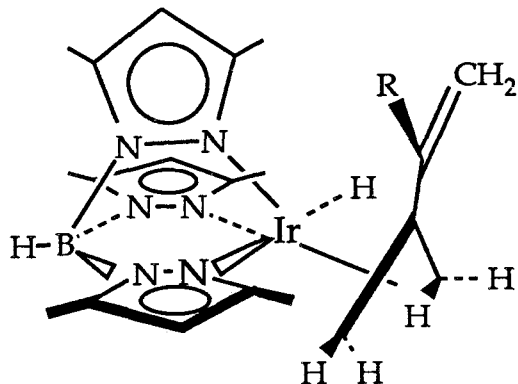


Figura 36 R = Me 16, R = H 17.

Como puede observarse el compuesto 18 resulta de la activación del enlace C-H vinílico interno del ligando butadieno.

Se trata pues de un complejo de butadienilo de Ir(III) que completa su capa de valencia mediante (Fig. 39) interacción con un doble enlace y formación en consecuencia de una estructura tipo alílica. Recientemente se han descrito ejemplos del ligando η^{1-2} -butadienilo (A)^{62, 58b} y de los derivados simples del citado radical actuando como ligando σ, π (η^3 , B)^{62, 63}, aunque con bastante anterioridad se conocían derivados (C) o versiones heteronucleares (D)^{64, 65} (Fig. 40).

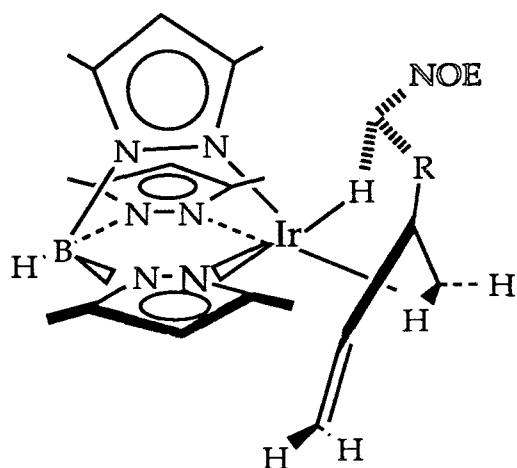


Figura 39 R = Me 18, R = H 19.

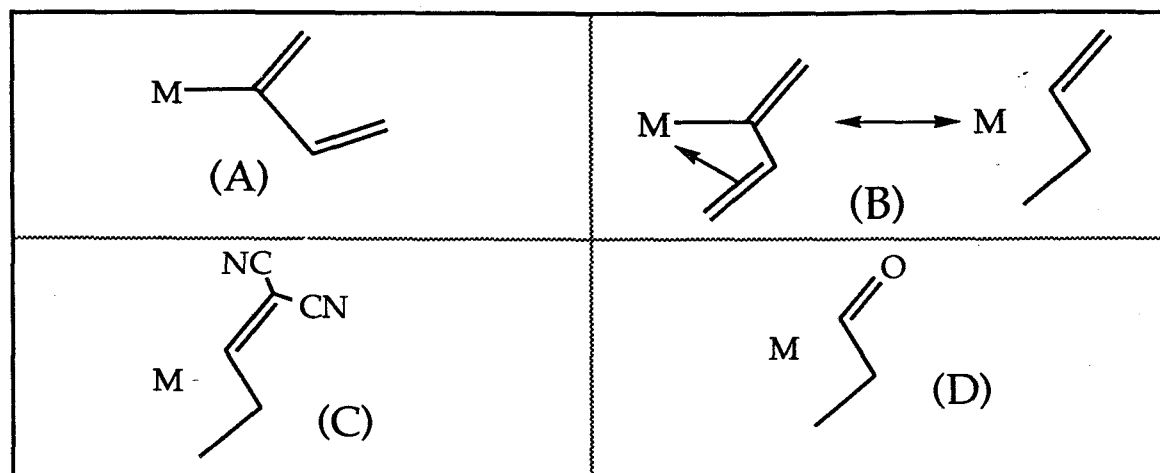
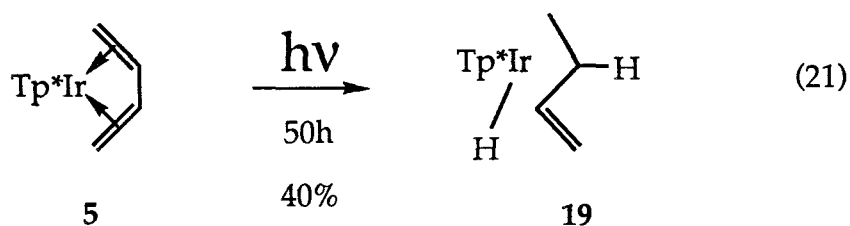


Figura 40

Obviamente la fotólisis del compuesto induce la activación competitiva de los enlaces C-H del grupo metilo y del carbono interno olefínico del dieno. Dado que la proporción de estos productos obtenida es de ~ 6 , y teniendo en cuenta la corrección estadística debida al número de enlaces C-H existentes en cada caso se puede concluir que los enlaces C-H sp^3 de esta molécula se activan con una facilidad aproximadamente doble que los C-H sp^2 internos.

Con objeto de completar estos estudios se sometió a irradiación UV el más simple de los dieno-complejos preparados, es decir, el compuesto 5. En este caso y de acuerdo con la tendencia de los resultados ya comentados se obtiene un nuevo producto 19, aunque con rendimientos muy bajos incluso después largos períodos de irradiación. Dada su inestabilidad térmica es aconsejable trabajar la mezcla de reacción cuando la conversión del producto de partida no es elevada y separar el derivado mediante cromatografía (ecuación 21).



Como en casos anteriores, el compuesto 19 (Fig. 39) se ha caracterizado mediante espectroscopía de RMN mono y bidimensional. La similitud de los desplazamientos químicos tanto en los espectros de ^1H como en los de ^{13}C de

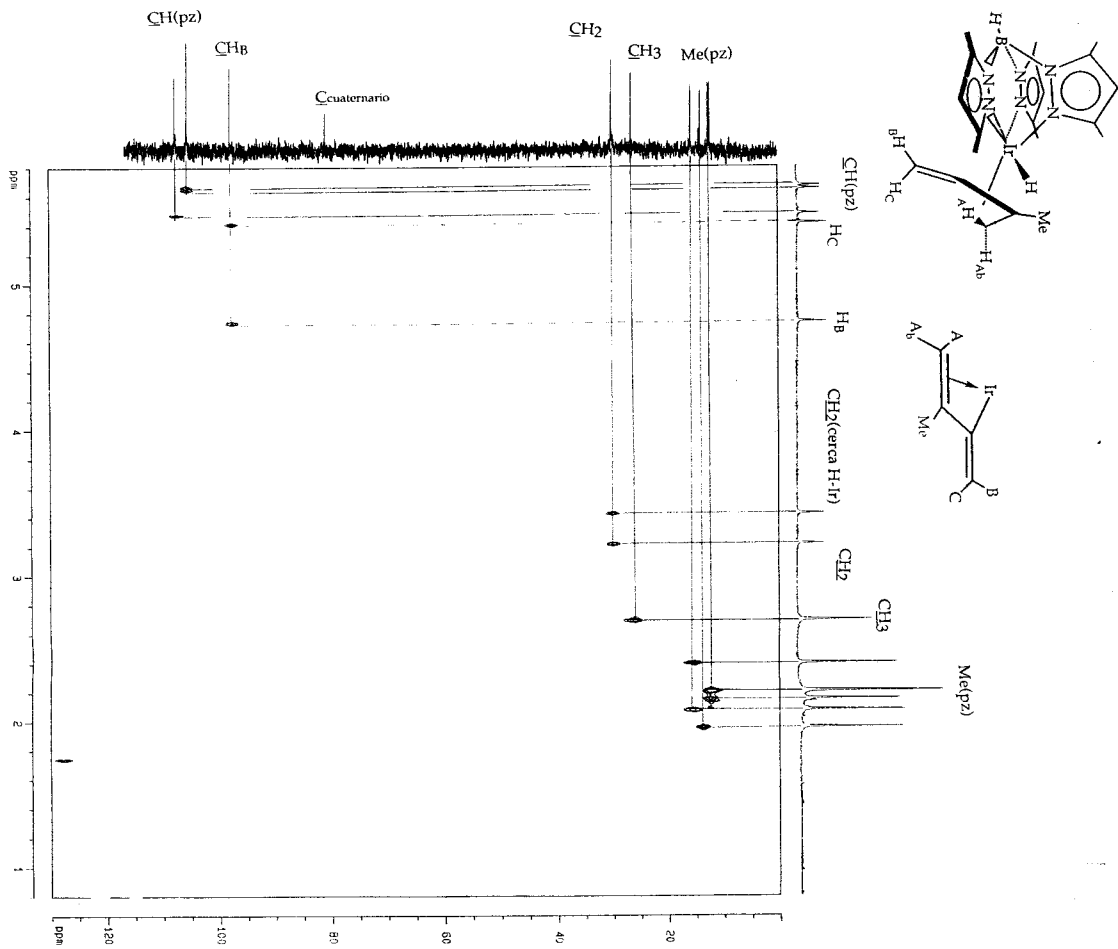


Figura 40. Espectro de HETCOR del compuesto 18 (C_6D_6).

los compuestos 19 y 18 no sólo pone de manifiesto su pertenencia a un mismo tipo de compuestos sino que indica también que existe semejanza estructural en lo que se refiere a la adopción de la conformación *exo* o la *endo* con respecto al átomo de Ir. Las experiencias de NOEDIFF llevadas a cabo con ambos derivados indican que la confirmación preferente es la que se expone a continuación, es decir la *endo* (Fig. 41).

Si se comparan las conformaciones adoptadas por estos compuestos con las exhibidas por los alilos anteriormente comentados, resulta evidente que la adopción de una conformación particular no es exclusivamente reflejo de la congestión estérica que existe en la molécula sino que ciertos factores electrónicos deben influir asimismo sobre este particular. De manera alternativa es también posible que los efectos estéricos sean de naturaleza compleja de forma que actúen en diferentes direcciones, dependiendo de la mono o bisustitución *sin* del ligando alilo o incluso que dependan de modo complicado de los sustituyentes.

A modo de conclusión puede compararse la facilidad de activación térmica y fotoquímica de los distintos enlaces C-H presentes en una olefina unida al fragmento Tp^*Ir . Los resultados experimentales se exponen gráficamente a continuación (Fig. 42).

Como puede observarse la activación térmica y fotoquímica es fácil para el C-H vinílico del ligando etileno. Este tipo de activación vinílica es la única observada por vía térmica para el ligando propeno aunque en este caso sólo se observa la reacción de activación en el grupo CH_2 . Para los dienos conjugados, la activación fotoquímica del sustituyente metílico está favorecida, aunque también se observa activación vinílica interna. Por el contrario la de los grupos CH terminales es especialmente desfavorable y no se observa experimentalmente.

Por desgracia los complejos de butadieno son térmicamente muy robustos mientras que el complejo de propeno es tan inestable que no ha podido aislarse para proceder de modo directo a su transformación fotoquímica.

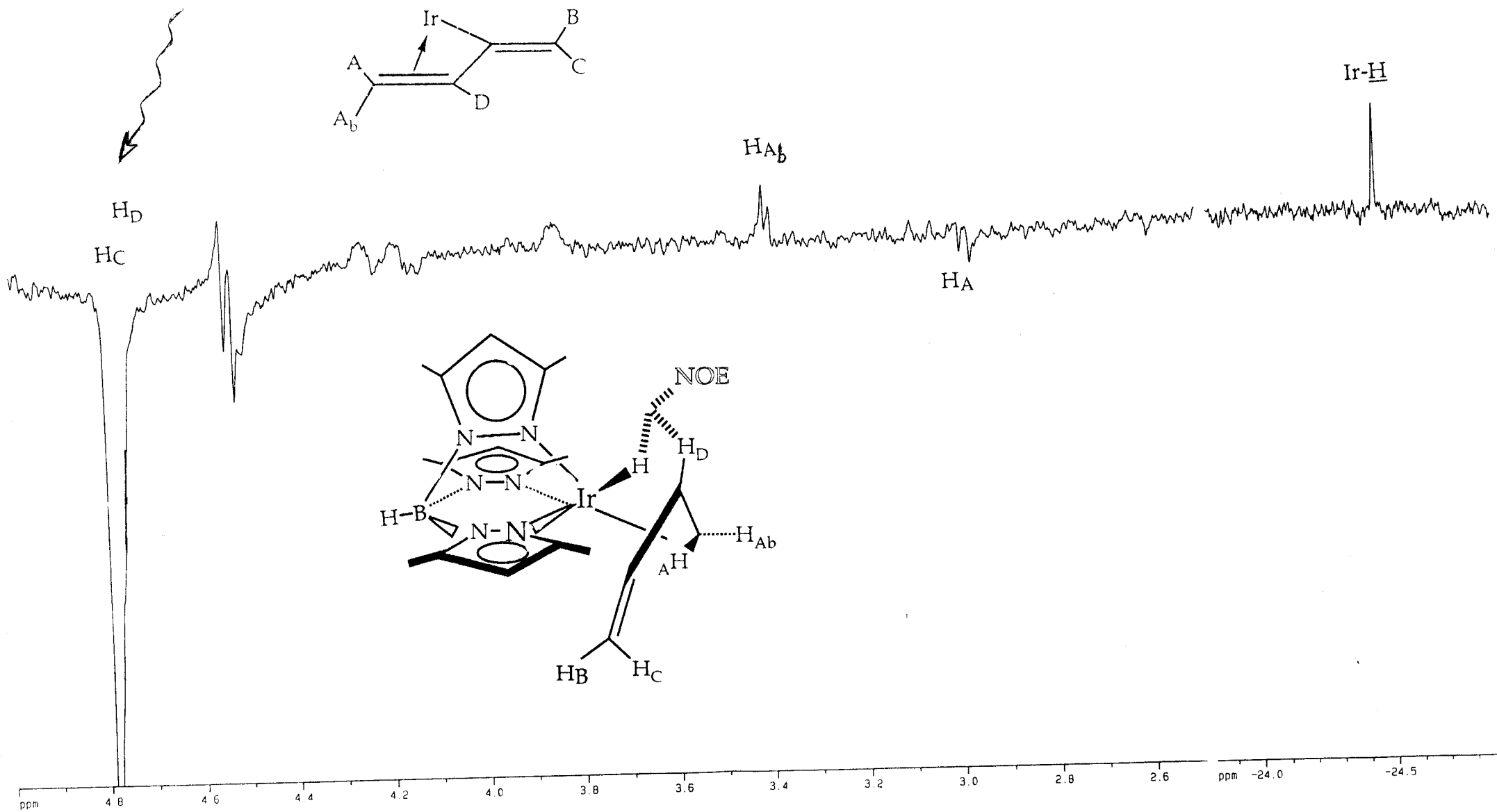


Figura 41. Espectro NOE-Diff del compuesto 19 (C_6D_6).

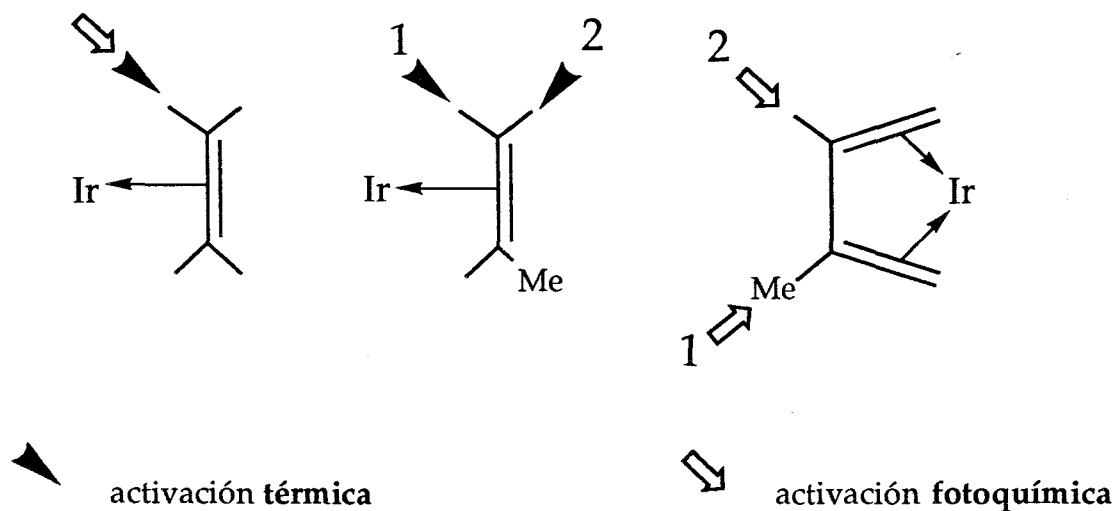


Figura 42

En consecuencia resulta imposible deducir si existe una pauta general para cualquier tipo de olefina o si el tipo de reactividad observado depende fundamentalmente de la naturaleza mono o bidentada de la olefina en cuestión.

Referencias bibliográficas del Capítulo 1

- 1 Pascal, *Tome XIX Iridium* Masson.
- 2 A. Landrussow, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 45.
- 3(a) A. N. Kost, I. I. Grandberg *Adv. Heterocycl. Chem.* **1966**, 6, 347.
(b) N. A. Daugherty, J. H. Swisher, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1957.
(c) J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* **1969**, 88, 1451.
- 4 V. M. Dziomko, V. N. Avilina, O. V. Ivanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1969**, 184, 98.
- 5 I. I. Grandberg, S. V. Tabak, A. N. Kost, *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, 33, 525.
- 6 E. Buchner, *Ber.* **1889**, 22, 842.
- 7(a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842.
(b) S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 17.
- 8 S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943
- 9 C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313
- 10 R. Han, G. Parkin, *Organometallics* **1991**, 10, 1010 y referencias citadas en este trabajo.
- 11 C. W. Reiman, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 561.
- 12(a) M. C. Nicasio, *Tesis Doctoral* Univ. Sevilla, **1993**
(b) S. Hudson, E. Gutierrez, A. Monge, MC. Nicasio, M. Paneque, E. Carmona, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2651 y referencias citadas en este trabajo.

- 13 J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and applications of transition metal Chemistry*, Univ. Science book (California), Oxford Univ. Press, Mill Valley C. A, 1987.
- 14 C. Masters, *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*, Chapman and hall: New York, 1986.
- 15(a) E. Carmona, J. M. Marín, M. L. Poveda, J. L. Atwood R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3014.
(b) E. Carmona, A. Galindo, M. L. Poveda, R. D. Rogers *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4033.
- 16 G. Y. Kiel, J. Takats, F. W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2227.
- 17 W. C. Zeise *Mag. Pharm.* **1830**, *35*, 105.
- 18 (a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79.
(b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- 19 R. D. Murdoch, E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster *Helv. Chim. Acta.* **1963**, *46*, 288.
- 20 M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5028.
- 21 G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organometal. Chem.* **1985**, *24*, 1.
- 22 M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3657.
- 23 P. W. Mui, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6562.
- 24 H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120.
- 25 R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* **1982**, *21*, 711.
- 26 G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300.

- 27 A. Hunter, P. Legzdins, C. R. Nurse, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1791.
- 28 R. Pettit, G. F. Emerson *Adv. Organometal. Chem.* **1964**, *1*, 1.
- 29 A. Hunter, P. Legzdins, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, B. E. Bursten, M. G. Gatter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3843.
- 30 G. M. Diamond, M. L. H. Green, N. M. Walker, J. A. K. Howard, S. A. Mason *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2641.
- 31 L. C. Ananias de Carvahlo, Y. Péres, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. L. Beauchamp, *Organometallics* **1985**, *4*, 2021.
- 32 Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1193.
- 33 *Selective Hydrocarbon Activation*, J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg, Eds., VCH: New York, **1990**.
- 34 *Activation and Functionalization of Alkanes*, C. L. Hill, Ed., Wiley: New York, **1989**.
- 35 W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91
- 36 P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5732.
- 37 T. W. Bell, D. M. Haddleton, A. McCamley, M. G. Partridge, R. N. Perutz, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9212 y referencias citadas en este trabajo.
- 38 C. Ting, L. Messerles, *J. Am. Chem. Soc.* **1987** *109*, 6506.
- 39 C. K. Ghost, J. K. Hoyano, K. Kreutz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5480.
- 40 P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 8.
- 41 G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley: New York, **1980**.

- 42 S. M. Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 353.
- 43 H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 723.
- 44 B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 105.
- 45 S. J. McLain, J. Sancho, R. R. Schrok, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1315.
- 46 M. Shulz, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 2790.
- 47 E. G. Lundquist, K. Folting, W. E. Strerb, J. C. Huffman, O. Eisenstein, G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* 855-63
- 48 R. G. Ball, C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 341.
- 49 E. Carmona y col. Resultados no publicados.
- 50 M. A. Ciriano, M. J. Fernández, J. Modrego, M. J. Rodríguez, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **1993** *443* 249-252.
- 51(a) R. S. Tanke, R. H. Crabtree *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3444.
(b) M. J. Fernández, M. J. Rodríguez, L. A. Oro, F. J. Lahoz *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2073.
- 52(a) H. Lemkuhl, M. Bellenbaum, J. grundke, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1719.
(b) H. Lehmkuhl, *Pure and Appl. Chem.* **1990**, *62*, 731.
- 53 P. Perez, *Tesis Doctoral*, Univ. Sevilla, **1991**.
- 54 R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, J. M. Zhuang, D. Sutton *J. Organomet. Chem.* **1990**, *69*, 397.
- 55 M. D. Fryzuk, K. Joshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4498.

- 56 Eliminación α fotoquímica en alquenos de Ir: D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Am. Soc. , Chem. Commun.* **1986**, 1734.
- 57(a) V. C. Gibson, G. Parkin, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1991**, *10*, 220.
(b) A. van Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *108*, 5347.
- 58(a) M. D. Fryzuk, L. Huang, N. T. McManus, P. Paglia, S. J. Rettig, G. S. White, *Organometallics* **1992**, *11*, 2979.
(b) H. E. Selnau, J. S. Merola, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4008.
- 59 E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 791.
- 60 P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462.
- 61 O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Perez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* , 7288.
- 62 S. A. Benyunes, L. Brandt, M. Green, A. W. Parkins, *Organometallics* **1991**, *10*, 57.
- 63(a) B. J. Brisdon, R. J. Deeth, A. G. W. Hudson, C. M. Kemp, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *Organometallics* **1991**, *10*, 1107.
(b) S. A. Benyunes, R. J. Deeth, A. Fries, M. green, M. McPartlin, C. B. M. Nation, *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* **1992**, 3453.
(c) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, Y. Maruyama, I. Shimizu, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C60.
- 64 M. J. Bruce, T. W. Hambley, M. R. Snow, A. G. Swincer *Organometallics* **1985**, *4*, 494.
- 65 N. Nakatsu, Y. Inai, T. Mitsudo, Y. Watanabe, H. Nakanishi, Y. Takegami, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 111.

CAPITULO SEGUNDO

Síntesis y Reactividad de derivados dialquílicos y acílicos de Níquel

Capítulo Segundo

Síntesis y Reactividad de derivados dialquílicos y acílicos de Níquel

I.

Introducción

La química organometálica del níquel es un área de investigación de gran interés y actualidad que ha experimentado un auge espectacular en las últimas décadas¹. Uno de los campos de mayor interés es el que se refiere a la química de los alquil derivados de este elemento. Aunque los alquilos binarios simples de composición NiR_2 son especies muy inestables, prácticamente desconocidas, se han caracterizado numerosos compuestos de fórmula $NiR(X)L_2$ y NiR_2L_2 , en los que el fragmento organometálico se estabiliza mediante ligandos L que contienen por lo general átomos de N o de P como donadores^{1, 2}.

A continuación se describen brevemente algunos aspectos de interés de la química de estas sustancias.

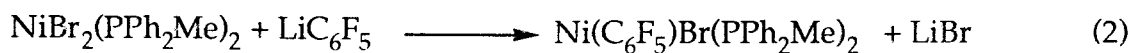
I. 1. Alquilos y Acilos

I. 1. 1. Síntesis

Alquilos:

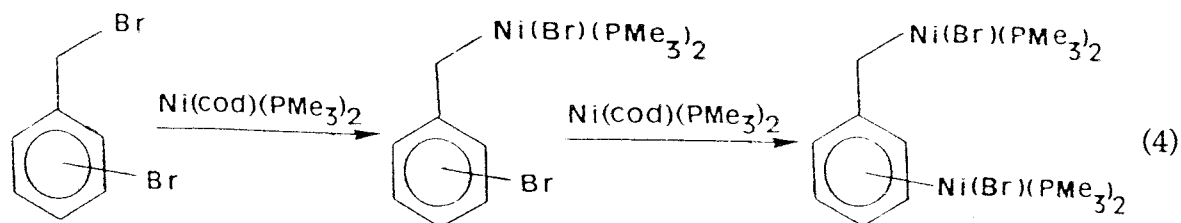
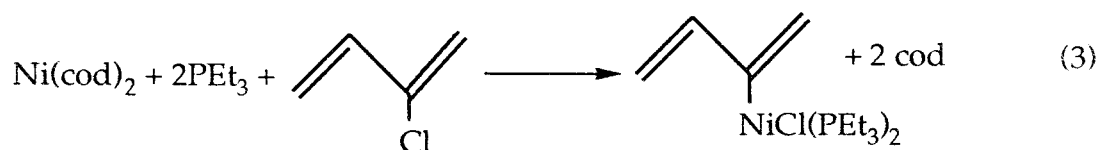
En general, los alquilos de níquel que contienen ligandos estabilizadores de tipo fosfina o similar se obtienen por reacción de un agente de alquilación (con frecuencia derivados organomagnesianos o de litio) con el dihaluro de níquel apropiado, o mediante procesos de sustitución o adición oxidante en complejos de níquel en estado de oxidación cero.^{1, 3}

a) Reacciones con derivados de tipo organolitio o magnesianos:



Los dialquilos correspondientes se obtienen en general mediante la adición de dos equivalentes del agente alquilante al precursor adecuado de níquel. La geometría *cis* o *trans* presente en el producto final depende de la naturaleza de los ligandos R y L y de las condiciones de la reacción.

b) Reacciones de adición oxidante:



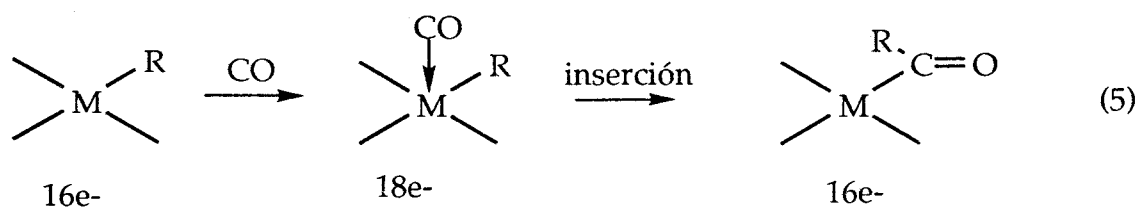
En estas reacciones el estado de oxidación del níquel pasa de 0 a 2, por coordinación de dos restos aniónicos (ec. 3 y 4)⁴.

Acilos:

Los acilos metálicos en general, y los de níquel en particular, se pueden obtener mediante diversos procedimientos:

a) A partir de alquilos y CO:

La síntesis de los acilos de níquel está generalmente precedida por la obtención de sus correspondientes alquilos, los cuales en presencia de CO dan el producto esperado (Ec. 5)

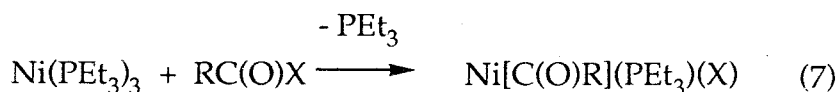


En la ec. 6 se muestra un ejemplo de este tipo de reacciones.⁵

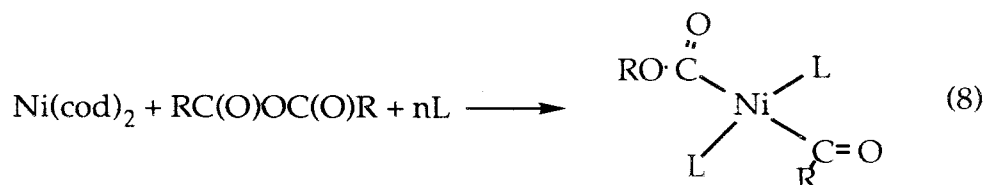


Aunque la inserción del CO en el enlace Ni-C tiene lugar por lo general bajo condiciones suaves y con altos rendimientos existen otros métodos para la preparación de los acilos, que se resumen a continuación:

b) Síntesis a partir de los cloruros de acilo:⁶



c) Obtención a partir de los anhídridos orgánicos:⁷

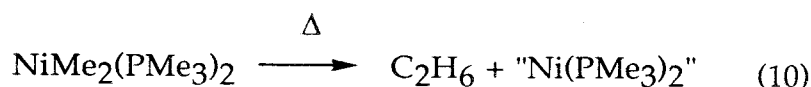


Los derivados acílicos son en general más estables térmicamente que los correspondientes alquilos pero con frecuencia experimentan también reacciones de descomposición complejas¹:



I. 1. 2. Estabilidad

Los complejos de los metales de transición que contienen dos grupos alquilo en posiciones mutuamente *cis* se han estudiado por numerosas razones, y en particular en lo que se refiere al mecanismo de sus reacciones de descomposición térmica⁸. En efecto, aunque se conocen algunos compuestos de composición NiR_2L_2 que son estables a la temperatura ambiente, con mucha frecuencia estos compuestos se descomponen a altas temperaturas y mediante reacciones de eliminación reductora^{1,9} por rotura homolítica de los enlaces C-M (Ec. 10).

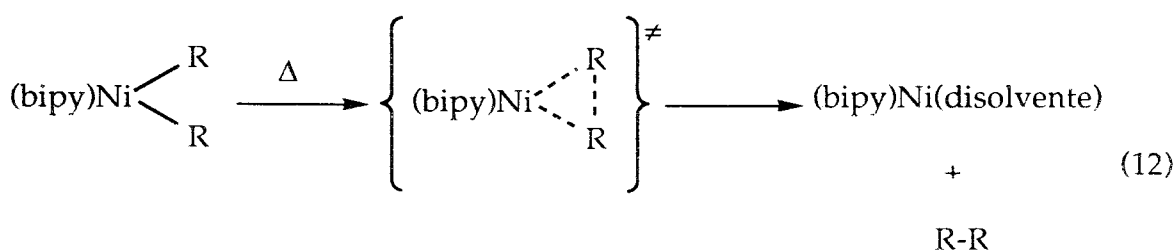


Otro tipo de proceso que puede ocurrir es una reacción de β -eliminación (Ec. 11).

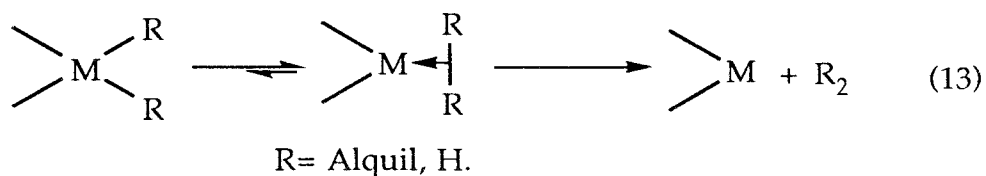


En este proceso de eliminación reductora, dos enlaces C-M se rompen y se forma un enlace olefínico C=C. Generalmente se coordinan además algunas moléculas de disolvente al fragmento metálico resultante.

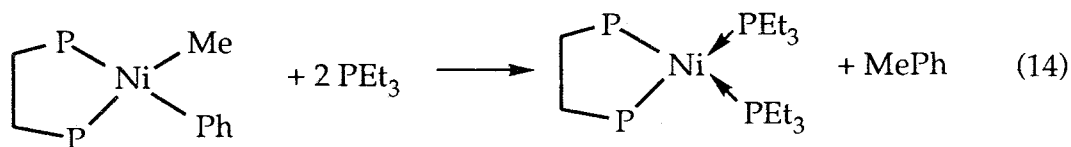
Dado que algunos complejos como " $bipyNiEt_2$ " o " $bipyNiMe_2$ " se descomponen sin disociación previa de ligandos para producir un intermedio, se ha propuesto un mecanismo concertado como el que se representa en la Ec. 12.⁹



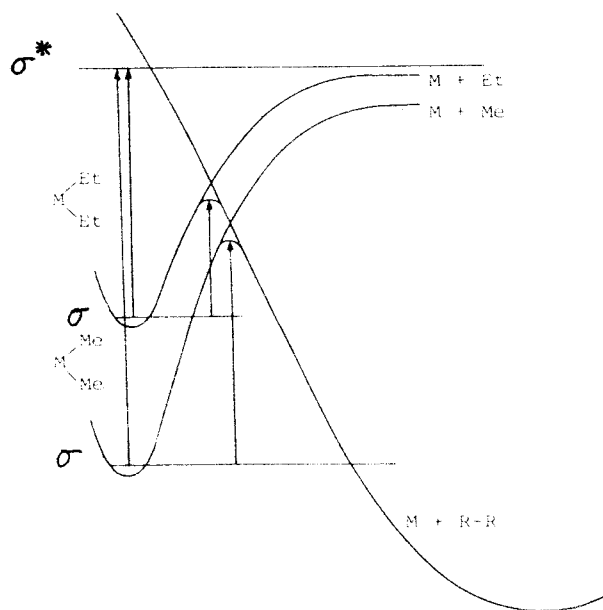
Otros autores proponen un desplazamiento hacia la derecha del equilibrio esquematizado en la ec. 13, muy favorecido en el caso del níquel.¹⁰



Este proceso de descomposición se acelera por la presencia de ligandos donadores L, como las fosfinas (Ec. 14).¹¹



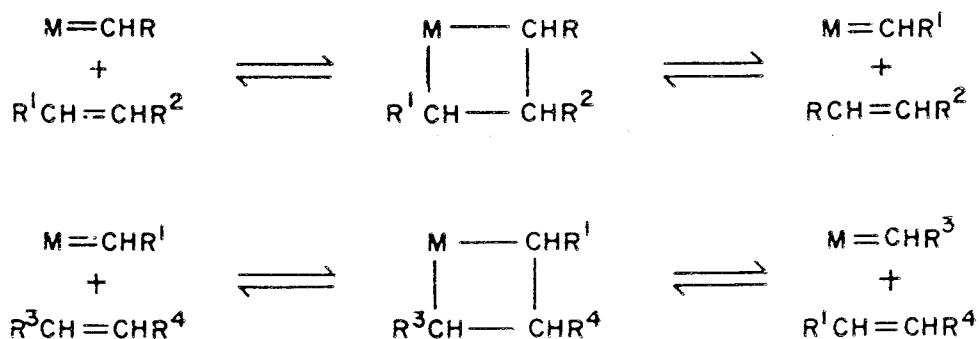
Según algunos autores¹ la escasa estabilidad de esas especies se puede explicar por la proximidad de los orbitales HOMO y LUMO, el primero correspondiente a un orbital de tipo d del metal y el segundo al σ^* del enlace C-M. Cuanto mayor sea la diferencia de energía entre ellos, más elevada será la estabilidad térmica del compuesto.¹ El Esquema 1 representa la energía de los fragmentos mencionados en forma de curvas de Morse.⁹



Esquema 1

I. 2. Metalaciclos

El estudio de los metalaciclos es un campo de gran interés dentro de la química organometálica ya que estos compuestos forman parte, como intermedios, en procesos de interés tales como la metátesis de olefinas¹⁰ (Esq. 2).



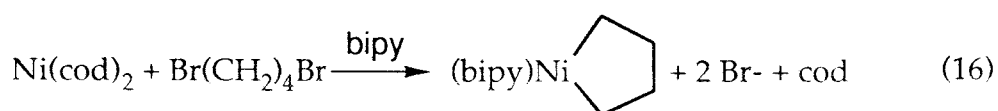
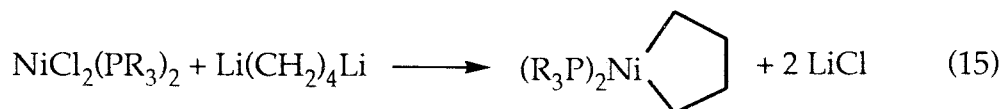
Esquema 2

I. 2. 1. Síntesis

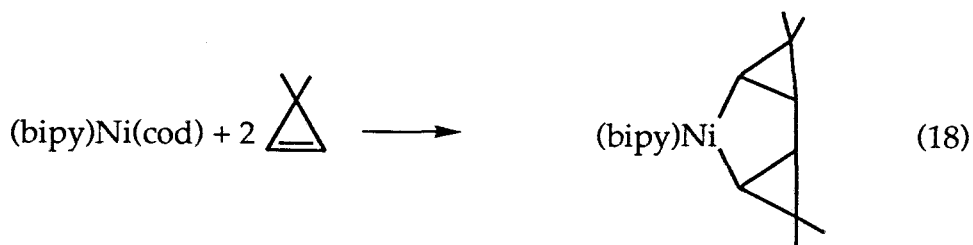
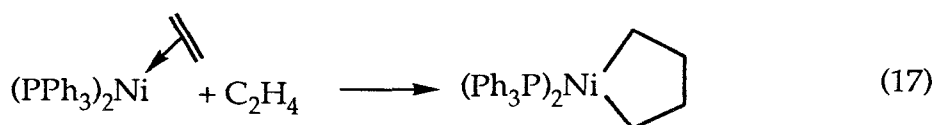
Métodos Directos

a) A partir de reactivos de cadena abierta:

Para este tipo de síntesis se emplean compuestos organometálicos, reactivos de Grignard u otros apropiados, que se hacen reaccionar con compuestos de Ni(II) (Ec. 15) o se adicionan oxidativamente a compuestos de Ni(0) (Ec. 16).⁹

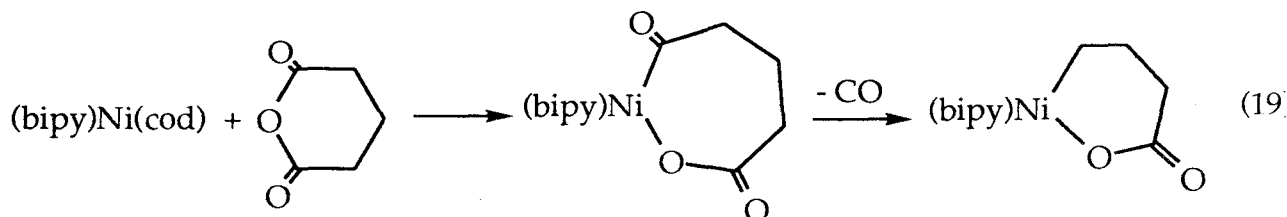


Dentro de este apartado se pueden incluir las reacciones en las que se forman metalaciclos mediante el acoplamiento de ligandos (Ec. 17 y 18).



b) A partir de reactivos cíclicos:

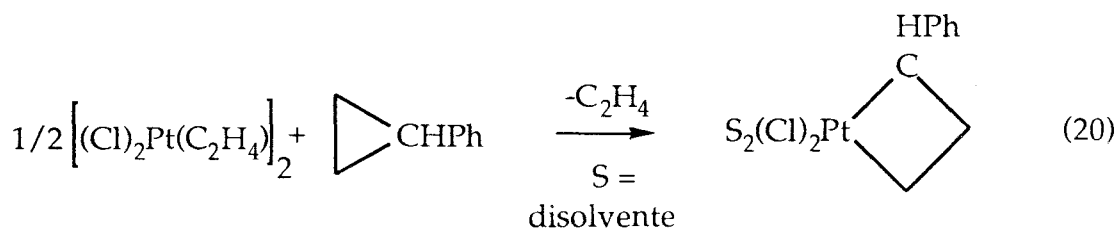
Estas reacciones son análogas a las mencionadas anteriormente pero utilizando anhídridos cíclicos (Ec. 19)¹⁶.



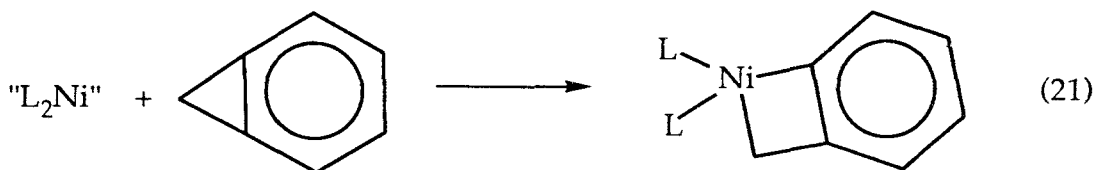
Formación de metalaciclos por activación de los enlaces C-C y C-H de hidrocarburos:

La última reacción descrita en el apartado anterior se puede considerar como una "activación" y apertura de un enlace C-O, seguida de una desinserción del monóxido de carbono. En esta parte se considera la activación de los enlaces C-C y C-H. Debido a la baja polaridad y la alta energía de estos enlaces, se trata de uniones muy difíciles de romper.

a) Activación de enlaces C-C: (Ec. 20)

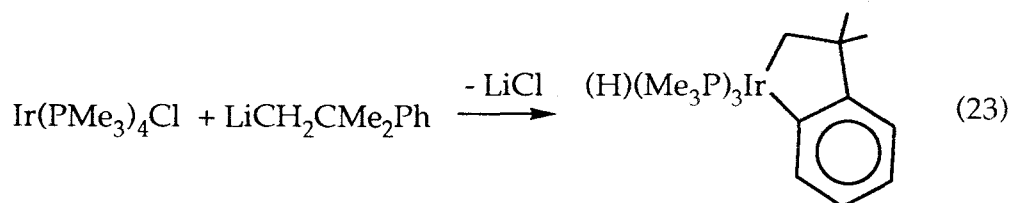
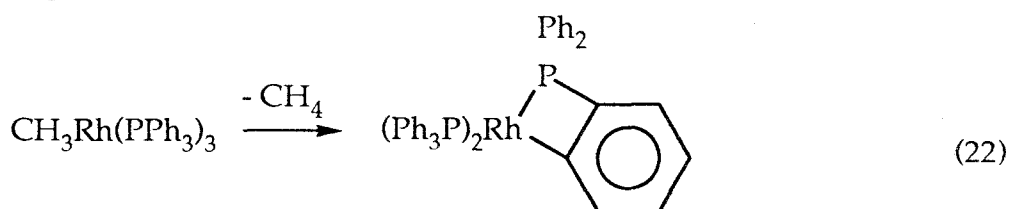


En el caso del níquel ese tipo de reacción es raro, aunque existen ejemplos en la bibliografía (Ec. 21).

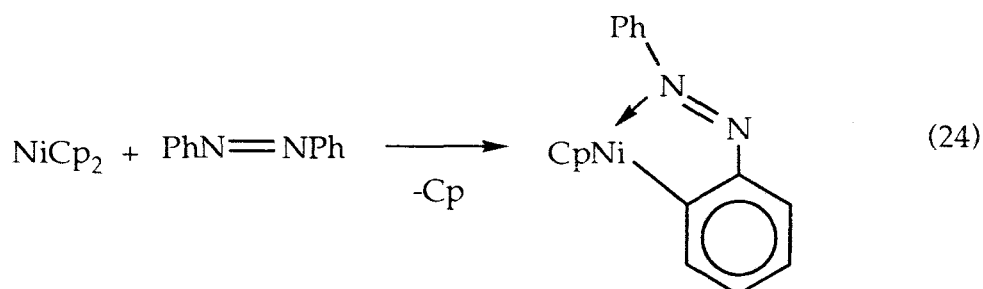


b) Activación de enlaces C-H:

En estas reacciones un enlace C-H se rompe y se forma al menos un enlace M-C. Un ejemplo clásico dentro de este apartado es la activación de un grupo arilo de un ligando fosfina. Cuando dicha activación tiene lugar en la posición orto del anillo se le llama ortometalación (Ec. 22, 23).

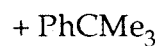
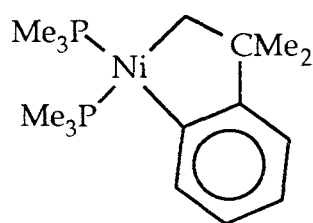
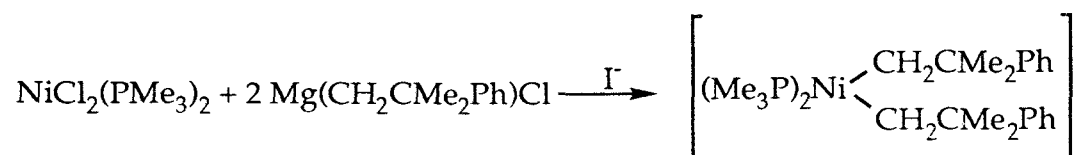


En el caso del níquel se conocen algunas reacciones en las que se obtienen metalaciclos, generalmente conteniendo heteroátomos como se representa en la Ec. 24.



En investigaciones llevadas a cabo con anterioridad en este departamento de Química Inorgánica se ha preparado un metalaciclo de fórmula $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-o-C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2$, como se representa en la ec. 25, en un proceso que corresponde a la eliminación δ de un átomo de H de la

posición orto del grupo fenilo de un ligando neofilo^{12a}. Diversos trabajos realizados con este metalacido han permitido la obtención de una gran variedad de compuestos orgánicos¹² cuya síntesis por los métodos convencionales resulta muy difícil. En esta tesis doctoral se ha intentado sin éxito la activación del ligando análogo CH₂SiMe₂Ph.



(25)

Relación de los compuestos sintetizados en este capítulo

Ni(CH ₂ SiMe ₂ Ph) ₂ (tmed)	1
Ni(CH ₂ SiMe ₂ Ph) ₂ (dmpe)	2
Ni(CH ₂ SiMe ₂ Ph) ₂ (depe)	3
Ni(CH ₂ SiMe ₂ Ph) ₂ (dippe)	4
trans-Ni[C(O)CH ₂ SiMe ₂ Ph](Cl)(PMe ₃) ₂	5
TpNi[C(O)CH ₂ SiMe ₂ Ph](PMe ₃)	6
TpNi[C(O)CH ₂ CMe ₂ Ph](PMe ₃)	7

Parte de los trabajos realizados en este capítulo se han publicado en el siguiente artículo:

"Dialkyl complexes of Ni^{II} containing chelating diphosphines. The crystal structure of [Ni(CH₂SiMe₂Ph)₂ⁱPr₂PCH₂CH₂PⁱPr₂]"

O. Boutry, M. C. Nicasio, M. Paneque, E. Carmona,

E. Gutierrez, and C. Ruiz, *J.Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 245.

Síntesis de Ni(CH₂SiMe₂C₆H₅)₂(tmed) 1

Este compuesto se utiliza como producto de partida para los derivados 2-4 y aunque su síntesis se encuentra descrita en la literatura^{2c}, conviene reiterar su preparación. Debido a la alta inestabilidad de este compuesto frente al O₂ o al H₂O, su síntesis y manipulación deben efectuarse bajo atmósfera de argón o de nitrógeno de alta pureza.

Se suspenden 0.89 g (2 mmol) de NiCl₂(py)₄ en 40 ml de éter etílico y sobre esta suspensión se añaden 0.75 ml (0.58 g, 5 mmol) de tmed mediante una jeringa al tiempo que se enfría la mezcla a -50°C. Sobre ella se adicionan 5 ml (4 mmol) de una disolución 0.8 M de Mg(CH₂SiMe₂C₆H₅)Cl también por medio de una jeringa. Tras 15 min de reacción se saca la mezcla del baño frío, observándose una coloración amarilla en la disolución. Después de 1.5 h, la mezcla se lleva a sequedad aunque antes de evaporar todo el disolvente, se añaden 0.2 ml de tmed. El residuo se extrae con 60 ml de una mezcla de éter de petróleo y éter etílico en proporción respectiva 5/2. Se filtra, y se enfría la disolución a -20°C para obtener 0.52 g del compuesto 1 en forma de cristales de color amarillo. Rto. 60%.

Preparación del complejo Ni(CH₂SiMe₂C₆H₅)₂(dmpe) 2

Se disuelven 0.6 g del compuesto 1 (1.3 mmol) en 60 ml de éter etílico y se enfría la disolución así obtenida a -50°C. Se añaden 1.2 ml de disolución 1 M de dmpe en THF (1.2 mmol). Se retira la mezcla del baño frío tras 15 min y al cabo de 1.5 h, se evapora el disolvente. El residuo se redissuelve en 40 ml de éter de petróleo, se filtra y se obtienen, al enfriar la disolución a -20°C, 0.30 g del complejo 2 en forma de agujas cristalinas de color amarillo. Rto. 50%.

Preparación del compuesto Ni(CH₂SiMe₂C₆H₅)₂(depe) 3

Se disuelven 0.3 g del compuesto 1 (0.69 mmol) en 40 ml de éter etílico y se enfría la disolución a -50°C. Se añaden 0.7 ml de disolución 1 M de depe en THF (0.7 mmol) y se retira la mezcla del baño frío tras 10 min de agitación. Al cabo de 1.5 h, se evapora el disolvente y el residuo se

redisuelve en 25 ml de éter de petróleo y se filtra. Se obtienen al enfriar la disolución a -20°C , 0,20 g del complejo **3** en forma de cristales de color anaranjado. Rto. 50%.

*Preparación del complejo $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{dippe})$ **4***

Se disuelven 0.30 g del compuesto **1** (0.67 mmol) en 40 ml de éter etílico y se enfría la disolución así obtenida a -50°C . Se añaden 0.8 ml de disolución 1 M de dippe en THF (0.8 mmol). Se retira la mezcla del baño frío tras 10 min de agitación y al cabo de 1.5 h, se evapora el disolvente. El residuo se redisuelve en 20 ml de éter de petróleo, se filtra y se obtienen, al enfriar la disolución a -20°C , 0.24 g del complejo **4** en forma de agujas cristalinas de color rojo. Rto. 60%.

*Preparación del producto $\text{trans-Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ **5***

El burbujeo de CO durante 4 min a través de una disolución de 0.29 g del compuesto trans- $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ **2c** produce la decoloración de la mezcla inicialmente naranja, y la aparición de un precipitado de color amarillo de **5**. La suspensión se lleva a sequedad y se redisuelve el residuo con 80 ml de una mezcla de éter etílico y acetona en proporción de 8/1. Se centrifuga y al enfriar la disolución a -20°C , se obtienen 0.26 g del producto **5** en forma de cristales de color naranja. Rto. 84%.

*Obtención del compuesto $\text{TpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}](\text{PMe}_3)$ **6***

Se disuelven 0.5 g (1.2 mmol) de **5** en 40 ml de THF y se enfría la disolución así obtenida a -30°C . Se transfiere dicha mezcla a un matraz conteniendo 0.34 g (1.35 mmol) de KTp previamente desoxigenado. La disolución toma una coloración roja que se va oscureciendo al mismo tiempo que aparece turbidez. Después de 6 h de reacción a la temperatura ambiente, se evapora el disolvente y se redisuelve en 60 ml de una mezcla 2:1 de éter de petróleo y éter etílico. Al enfriar esta disolución se obtienen 0.28 g de **6** en forma de cristales de color rojo-malva. Rto. 42%.

*Preparación del compuesto $\text{TpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}](\text{PMe}_3)$ **7***

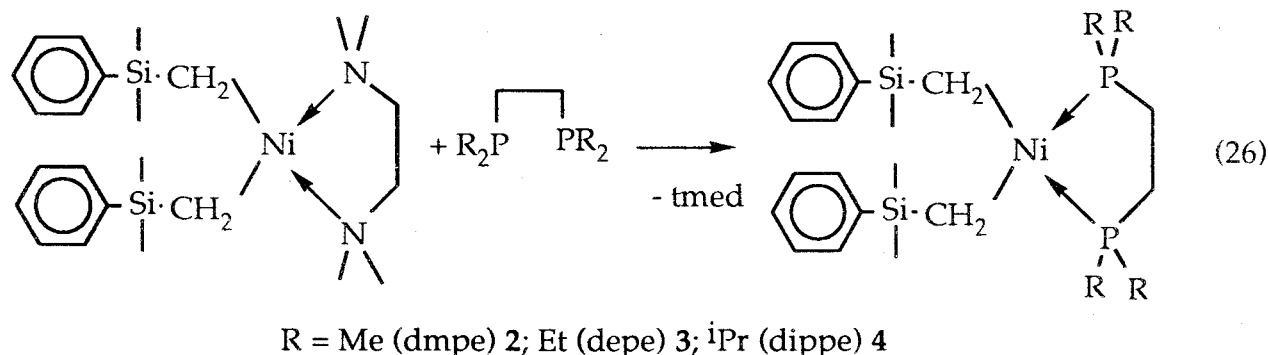
Se disuelven 0.32 g (0.8 mmol) del complejo trans- $\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ **13** en 40 ml de THF y se enfría la disolución

así obtenida a -30°C . Se transfiere dicha mezcla a un matraz que contiene 0.23 g (0.9mmol) de KTp previamente desoxigenado. La disolución adquiere una coloración malva que se va oscureciendo al mismo tiempo que aparece turbidez. Después de 6 h de reacción a la temperatura ambiente, se evapora el disolvente y se redisuelve el residuo en 60 ml de una mezcla 1:1 de éter de petróleo y éter etílico. Se concentra dicha disolución a presión reducida y al enfriar a -20°C se obtienen 0.16 g de 7 en forma de sólido de color marrón. Rto. 40%.

III. 1. Dialquilos de níquel (II)

En este apartado se describen la síntesis y caracterización espectroscópica, y el estudio de la estabilidad térmica, de diversos dialquilos de Ni(II) que contienen al ligando $-\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$. En trabajos previos realizados por otros investigadores^{2c} se ha referido la preparación del compuesto $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{tmed})$ 1, el cual ha servido como base para la obtención de los derivados $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{L-L})$ que se describen en esta Tesis Doctoral.

Los intentos de aislamiento del dialquilo $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_2$ han resultado infructuosos debido probablemente a la inestabilidad de esta especie. Igual ocurre con el derivado análogo de la difosfina $\text{MePCH}_2\text{PMe}_2$ (*dmpe*), hecho que contrasta con la facilidad con que se obtienen los tres dialquilos que se representan en la Ec. 26.



Los tres compuestos mencionados, 2-4, se obtienen en forma de cristales de color amarillo a rojo (ver Tabla I) y son solubles en los disolventes orgánicos comunes. Se pueden conservar durante largo tiempo en forma cristalina, bajo argón, sin descomposición pero se alteran rápidamente en presencia del aire con el orden de sensibilidad siguiente 1 > 2 > 3 > 4. El último dialquilo puede manipularse al aire durante algunos minutos sin descomposición apreciable.

Las características espectroscópicas de los compuestos 2-4 están de acuerdo con la formulación propuesta (Tablas II y III y Figuras 1-4). Todos ellos presentan en el espectro de IR dos bandas intensas a aprox. 1240 y 1260 cm^{-1} asociadas con el enlace Si-C. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de cada uno de ellos muestra un singlete correspondiente a la fosfina coordinada (Tabla II). Los acoplamientos observados entre los núcleos de ^1H y ^{13}C de los grupos CH_2 y los núcleos de ^{31}P de la difosfina valen respectivamente

Tabla I: Análisis y Características I. R. de los compuestos 1-7

	Dialquilos con R= CH ₂ SiMe ₂ Ph				Acilo	Acilos TpNi[C(O)R]PMe ₃	
	(tmed)NiR ₂ 1	(dmpe)NiR ₂ 2	(depe)NiR ₂ 3	(d ⁱ pe)NiR ₂ 4	5	CH ₂ SiMe ₂ Ph 6	CH ₂ CMe ₂ Ph 7
Peso Mol. :		508.97	565.08	619.64	423.62	509.04	525.12
Análisis C:		56.64	59.51	62.03	45.37	54.27	50.32
calculado H:		8.32	8.92	9.43	7.38	6.34	6.14
% N:		-	-	-	-	16.31	16.00
Análisis C:		57.39	59.30	61.66	45.24	52.93	49.16
práctico H:		8.54	8.99	9.59	7.31	7.28	6.82
% N:		-	-	-	-	16.33	16.11
Bandas Ar-H:	aprox 3070; 3050; 3020; 3010 M; 3140; 3090. f				3090...2990 f	3090...3010 f	3090...3020 f
IR Si-C:	aprox 1240 F; 1260 M				1240; 1260 M	1240 F	-
cm ⁻¹ C=O:					1640 F	1620 F	1630 F
PMe ₃ /Tp:					900 F (PMe ₃)	1500 (C=N) M	2460 (B-H) M
Cristales:	Amarillos	Amarillos	Anaranjados	Rojos	Anaranjados	Rojos	Rojos
Rto:.....	60%	50%	60%	60%	81%	60%	40%

f = debil, M = mediana, F= fuerte.

Tabla II: Datos de RMN ^1H y ^{31}P de los compuestos 1-7

^1H	Dialquilos con R= $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$				Acilo	Acilos $\text{TpNi}[\text{C}(\text{O})\text{R}]\text{PMe}_3$	
	(tmed)NiR ₂ ^a	(dmpe)NiR ₂	(depe)NiR ₂	(d ⁱ pe)NiR ₂		$\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$
δ en ppm	1	2	3	4	5	6	7
Fosfina							
CH ₃	1.65s (12)	0.67d (² J _{HP} =7.7)	0.73dt (³ J _{HH} =7; ³ J _{HP} =14.2)	0.73dd; 0.97dd (³ J _{HH} =7; ³ J _{HP} =15)	0.94s	0.77s ancho	1.17d (² J _{PH} =9.2)
Me-CH ₂			1.23dq	1.75dh			
(Me) ₂ CH			(³ J _{HH} = ² J _{HP} =7.3)	(³ J _{HH} = ² J _{HP} =7)			
-CH ₂ -CH ₂ -	1.03s	0.6dd* (² J _{HP} =23; ³ J _{HH} =8.5)	0.77dd (² J _{HP} =23; ³ J _{HH} =8.5)	0.8 oculta			
R							
Si-CH ₃	0.80s	0.61s	0.64s	0.64s	0.33s	0.00s	1.13s
Si-CH ₂ -	-1.29s	0.35dd (³ J _{PH} =5.6; 15.8)	0.41dd (³ J _{PH} =5.6; 14.9)	0.47dd (³ J _{PH} =5.14)	2.86s	3.00s	3.14s ancho
Ph-Si	7.30m 8.12d (1.6; 7.8)	7.25m 7.93dd	7.3m 7.91dd (1.6; 7.9)	7.26m 7.84dd (2; 7.4)	7.53m 7.18m	7.5m oculta 7.2	7.15m
Tp							
CH laterales						7.50d (2) 7.55d (2)	7.48d (2.2) 7.72d (1.85)
CH centrales						5.96s	6.17pt(2.05)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-	33.70	54.31	72.81	-17.04	-17.55	-5.66

Espectros realizados en C_6D_6 , excepto 7 (deuteroacetona). * algunas valores de J para 2 han sido comprobadas en CDCl_3 .
() valores de J en Hz. { } valor de integral. a A efectos de comparación.

Tabla III: Datos de RMN ^{13}C de los compuestos 1-7

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ δ en ppm	Dialquilos con R= $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$				Acilo	Acilos $\text{TpNi}[\text{C}(\text{O})\text{R}]\text{PMe}_3$	
	(tmed)NiR ₂ ^a 1	(dmpe)NiR ₂ 2	(depe)NiR ₂ 3	(di ⁱ pe)NiR ₂ 4	5	$\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ 6	$\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ 7
<u>CH</u> ₃ <i>Fosfina</i> Me- <u>CH</u> ₂ (Me) <u>CH</u> -CH ₂ -CH ₂ -	47,16q (138)	11,7dq (131) (¹ J _{PC} =20,4)	8,2q (126) 16,8dt (127) (¹ J _{CP} =20,2)	18,1q; 19,9dq (126) (¹ J _{PC} =5)	12,98q (131)		13,5dq (128) (¹ J _{PC} =26,5)
R Si- <u>CH</u> ₃ Si- <u>CH</u> ₂ - Ph-Si <u>C</u> -Si	3,52q (117) -17,25t (112) 127,18dm (158) 134,27ptd (156) 146s	3,6q (117) -0,3ddt (116) (³ J _{CP} =64; 17) 127,1; 127,4dd 134,1ptd (156) 146,7s	3,8q (117) 1,3ddt (119) (³ J _{CP} =64; 17,8) 127,2; 127,4dd 134ptd (156) (J _{HH} =6) 146,9s	4,1q (119) -4,5ddt (119) (³ J _{CP} =65; 18) 127,2; 127,4dd 134ptd (156) (J _{HH} =5,5) 147s	-1,97q (121) 41,13t (117) 127,7 ₍₂₎ ; 129,1 ₍₁₎ 133,9 ₍₂₎ d (158) 138,6s		28,27q (123) 64,12t (124) 127 ₍₂₎ ; 126,1 ₍₂₎ 125,2 ₍₁₎ d (127) <u>C</u> -Si: 34s 149,3s
<i>Tp</i> <u>CH</u> laterales <u>CH</u> centrales <u>C</u> =O							140,5dm (181) 134,9dm (184) 104,4dm (175) 251,8s 153,8s

() J en Hz, {} integral. a A efectos de comparación.

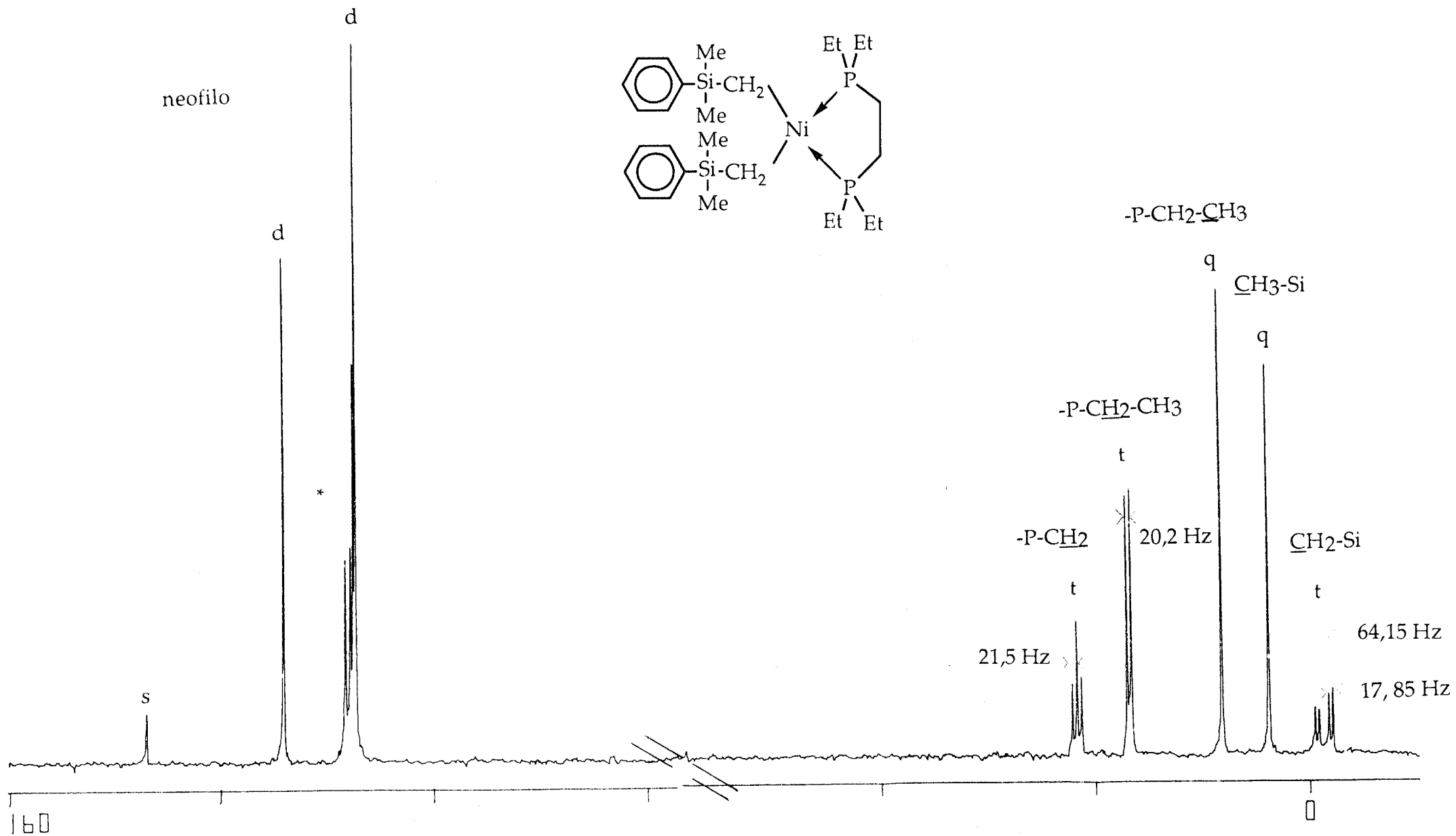


Figura 2: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 3 (C_6D_6)

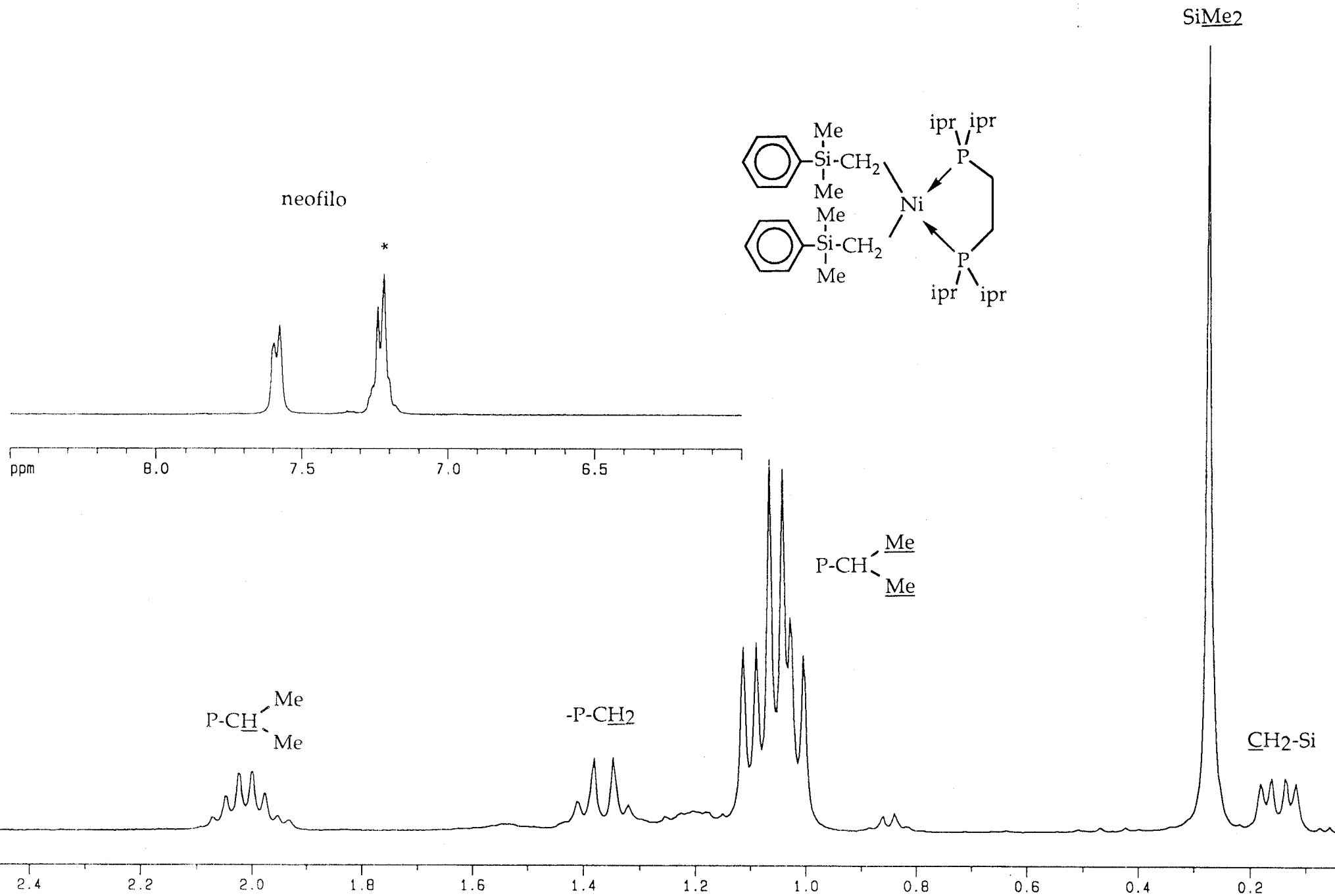


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** (CDCl_3)

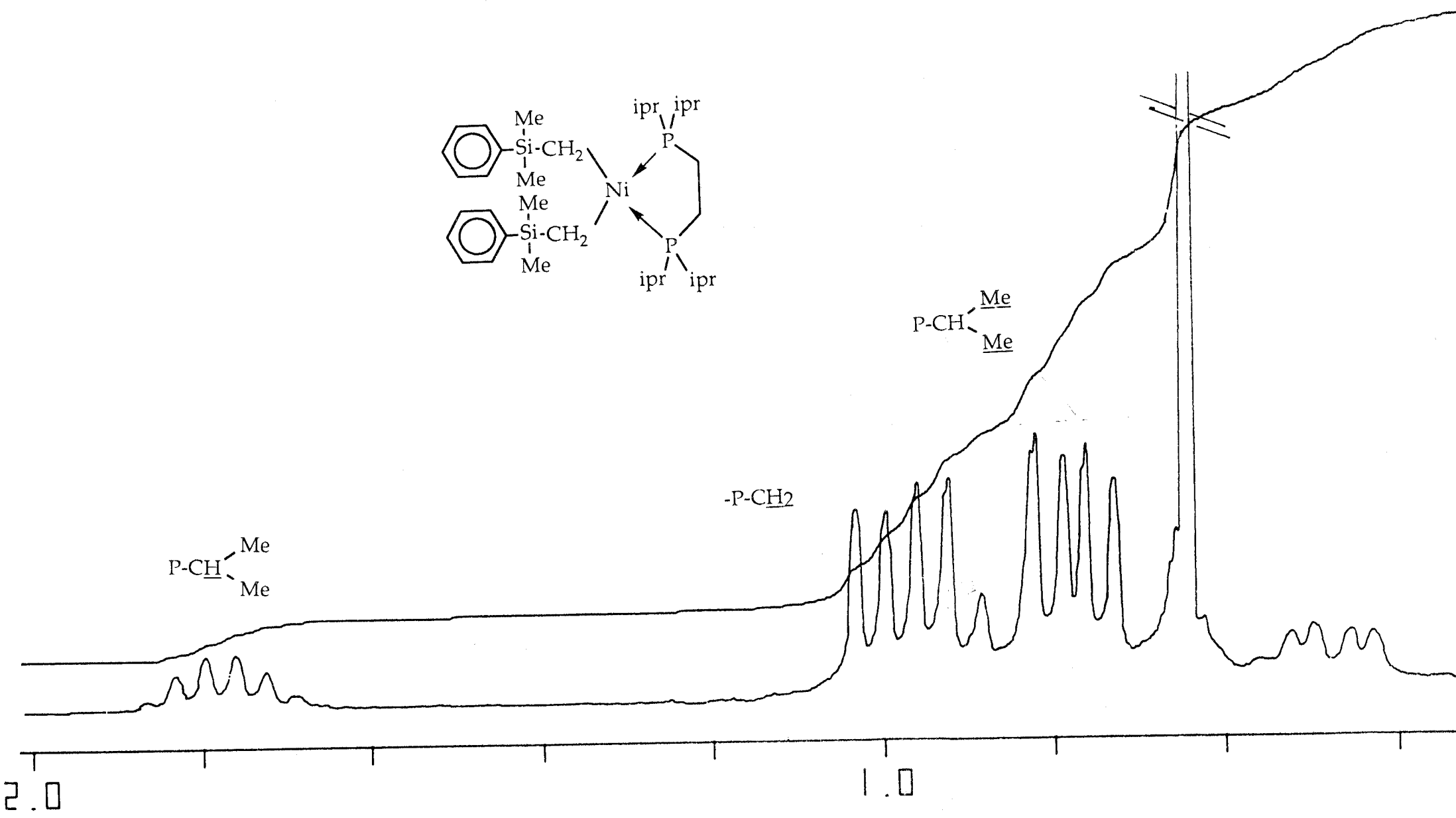


Figura 4: detalles del Espectro de RMN de ¹H del compuesto 4 (C₆D₆)

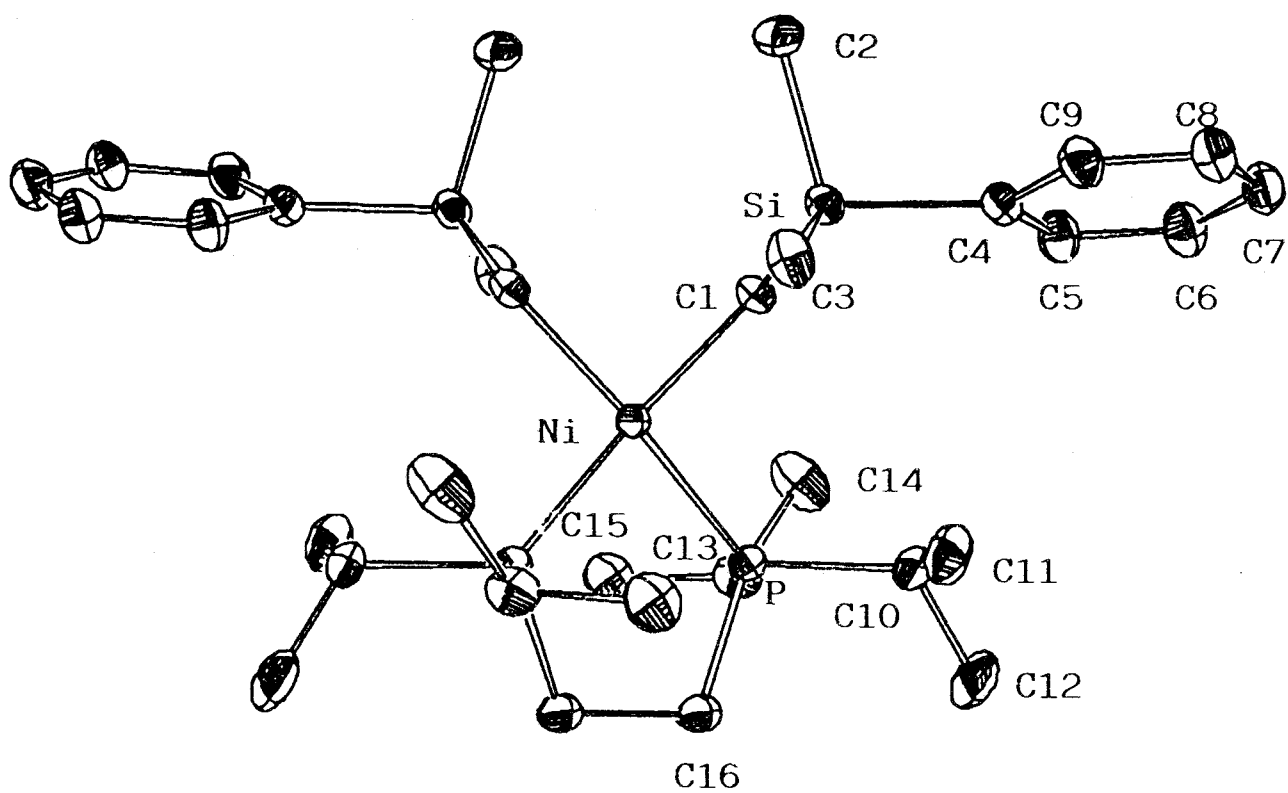


Figura 5: Estructura molecular (ORTEP) del compuesto 4

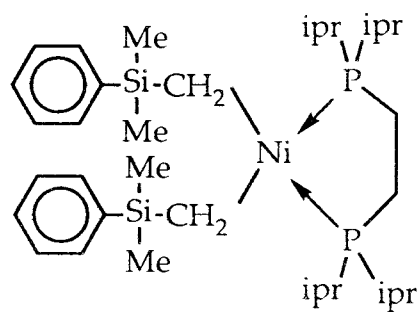


Tabla IV: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto 4

NI - P	2.188 (1)	C4 - C9	1.399 (6)
NI - C1	2.014 (4)	C5 - C6	1.386 (7)
P - C10	1.849 (5)	C6 - C7	1.370 (7)
P - C13	1.860 (5)	C7 - C8	1.362 (9)
P - C16	1.815 (5)	C8 - C9	1.389 (7)
SI - C1	1.847 (4)	C10 - C11	1.510 (8)
SI - C2	1.872 (5)	C10 - C12	1.529 (9)
SI - C3	1.875 (5)	C13 - C14	1.494 (8)
SI - C4	1.893 (5)	C13 - C15	1.523 (8)
C4 - C5	1.390 (7)		

P - NI - C1	92.7 (1)	SI - C4 - C9	120.1 (3)
NI - P - C16	111.3 (2)	SI - C4 - C5	123.8 (3)
NI - P - C13	114.5 (2)	C5 - C4 - C9	116.0 (4)
NI - P - C10	122.0 (2)	C4 - C5 - C6	121.7 (5)
C13 - P - C16	102.4 (2)	C5 - C6 - C7	120.7 (5)
C10 - P - C16	102.2 (2)	C6 - C7 - C8	119.2 (5)
C10 - P - C13	102.0 (2)	C7 - C8 - C9	120.3 (5)
C3 - SI - C4	105.6 (2)	C4 - C9 - C8	121.9 (5)
C2 - SI - C4	104.8 (2)	P - C10 - C12	114.8 (4)
C2 - SI - C3	104.4 (2)	P - C10 - C11	110.9 (4)
C1 - SI - C4	110.9 (2)	C11 - C10 - C12	110.0 (5)
C1 - SI - C3	117.3 (2)	P - C13 - C15	110.9 (3)
C1 - SI - C2	112.8 (2)	P - C13 - C14	113.1 (4)
NI - C1 - SI	116.3 (2)	C14 - C13 - C15	109.9 (4)

$^3J_{PH} = 5$ y 15 Hz (Tabla II) y $^2J_{PC} = 17$ y 64 Hz (Tabla III), semejantes a los descritos en la bibliografía para otros compuestos similares. Así, para el metalaciclo $\overline{\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-o-C}_6\text{H}_4)\text{dmpe}}$ ^{12b} las constantes de acoplamiento $^2J_{CP}$ son parecidas: 18 y 66 Hz. Los desplazamientos químicos de ^{13}C del grupo $\underline{\text{CH}_2}$ coordinado aparecen entre 0 y -5 ppm, como cabe esperar para un fragmento M-CH_2 unido además a un átomo de Si.

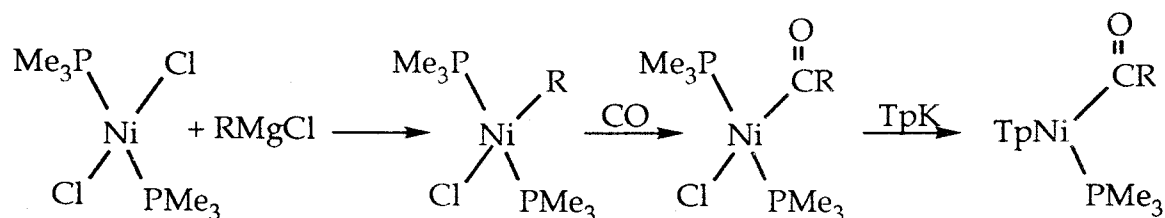
Uno de los objetivos perseguidos con la síntesis de estos dialquilos era la obtención de metalacilos del tipo de $\overline{\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{-o-C}_6\text{H}_4)(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2)}$ por activación térmica de átomo de H en la posición δ del ligando alquílico. Este tipo de activación ha permitido el aislamiento del complejo $\overline{\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-o-C}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2}$ conteniendo un ligando neofilo metalado.^{12a} Los intentos de metalar los complejos 1-4 se han llevado a cabo mediante el calentamiento de sus disoluciones en C_6D_6 , analizando periódicamente el transcurso de la reacción mediante espectroscopías de RMN de ^1H y ^{31}P . Después de 21 días de calentamiento a 75°C , los espectros indican la ausencia de reactividad de los productos de partida, detectándose únicamente pequeñas cantidades de otros compuestos sin identificar, cuyas características espectroscópicas no están de acuerdo con la asignación para los mismos de una estructura de metalacilo. La inercia de estos dialquilos que contienen grupos sililalquilos frente a la ciclometalación no resulta en exceso sorprendente a la vista de los resultados de trabajos anteriores con sistemas análogos^{2c,15}. La prolongación del calentamiento de los complejos 1-4 a $80\text{-}90^\circ\text{C}$ durante una semana no sólo no ha conducido a la obtención de los metalacilos deseados sino que ha producido un alto porcentaje de productos de descomposición en los dialquilos.

La geometría propuesta para los dialquilos 2-4 sintetizados en este capítulo sobre la base de los estudios espectroscópicos realizados, se ha confirmado mediante una determinación estructural por difracción de rayos X de un monocristal del complejo 4. La Figura 3 muestra una perspectiva ORTEP del mismo y la Tabla IV recoge las distancias y ángulos de enlace más importantes. Las fuerzas de van der Waals aseguran la cohesión intermolecular del cristal y el níquel presenta una configuración plano cuadrada. El valor de $89.0(1)^\circ$ obtenido para el ángulo $\text{C}_1\text{-Ni-C}_1'$ es muy cercano al valor ideal 90° y muy similar al de $87.6(7)$ encontrado para el compuesto $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$ ^{2b}. La longitud del enlace Ni-C de $2.014(4)$ Å es normal y del mismo orden que en otros alquilos de Ni(II), por

ejemplo 1.89(1) Å en $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{py}_2]^{2a}$, 2.08(2) Å en $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]^{2b}$ y 1.95(2) en $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]^{14}$. Las distancias Ni-P, tienen un valor medio de 2.188(1) Å y resultan también acordes con las encontradas en otros alquilo tales como $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2]$ (2.158(4) Å^{2b}) y $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (2.188(5) Å¹⁶).

III. 2. Acilos de níquel (II)

En el esquema 3 se muestra la secuencia de reacciones utilizada para la obtención de los acilos de Ni que se describen en esta memoria, consistente en la reacción de la sal KTp con los acilos $\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{R}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, obtenidos a partir de los correspondientes alquilo $\text{Ni}(\text{R})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ (R = $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ 6, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$ 7) por burbujeo de monóxido de carbono.



Esquema 3

Las reacciones con KTp transcurren, en THF, con formación de un precipitado de la sal KCl y de disoluciones de color marrón anaranjado de las que pueden separarse, mediante evaporación hasta sequedad, extracción y enfriamiento, cristales de color rojo anaranjado en el caso de 6 o un producto pulverulento 7 de color marrón. Los espectros de IR registrados para estas sustancias revelan la presencia del ligando PMe_3 (banda intensa a aprox. 900 cm^{-1}), del grupo acilo (banda de intensidad media entre 1620 y 1680 cm^{-1}), y del grupo Tp coordinado (absorción poca intensa a 2460 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\nu_{\text{B-H}}$). Estos datos y los de análisis elemental permiten asignar a los compuestos 6 y 7 la composición $\text{TpNi}[\text{C}(\text{O})\text{R}](\text{PMe}_3)$. Sin embargo cuando se registran los espectros RMN, se observa un cambio de color en las disoluciones y la aparición de un precipitado blanco. Los espectros obtenidos revelan que durante el experimento se ha producido la descomposición parcial de estas sustancias pudiéndose identificar entre los productos de la alteración química las especies NiTp_2 y $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (ec. 26), junto con algún producto orgánico no identificado. De hecho, cuando se mantiene a baja temperatura una disolución del compuesto 6 en éter de

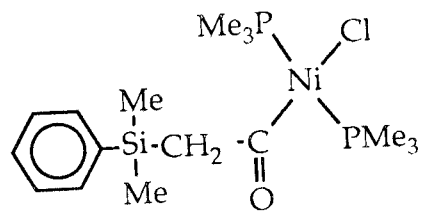
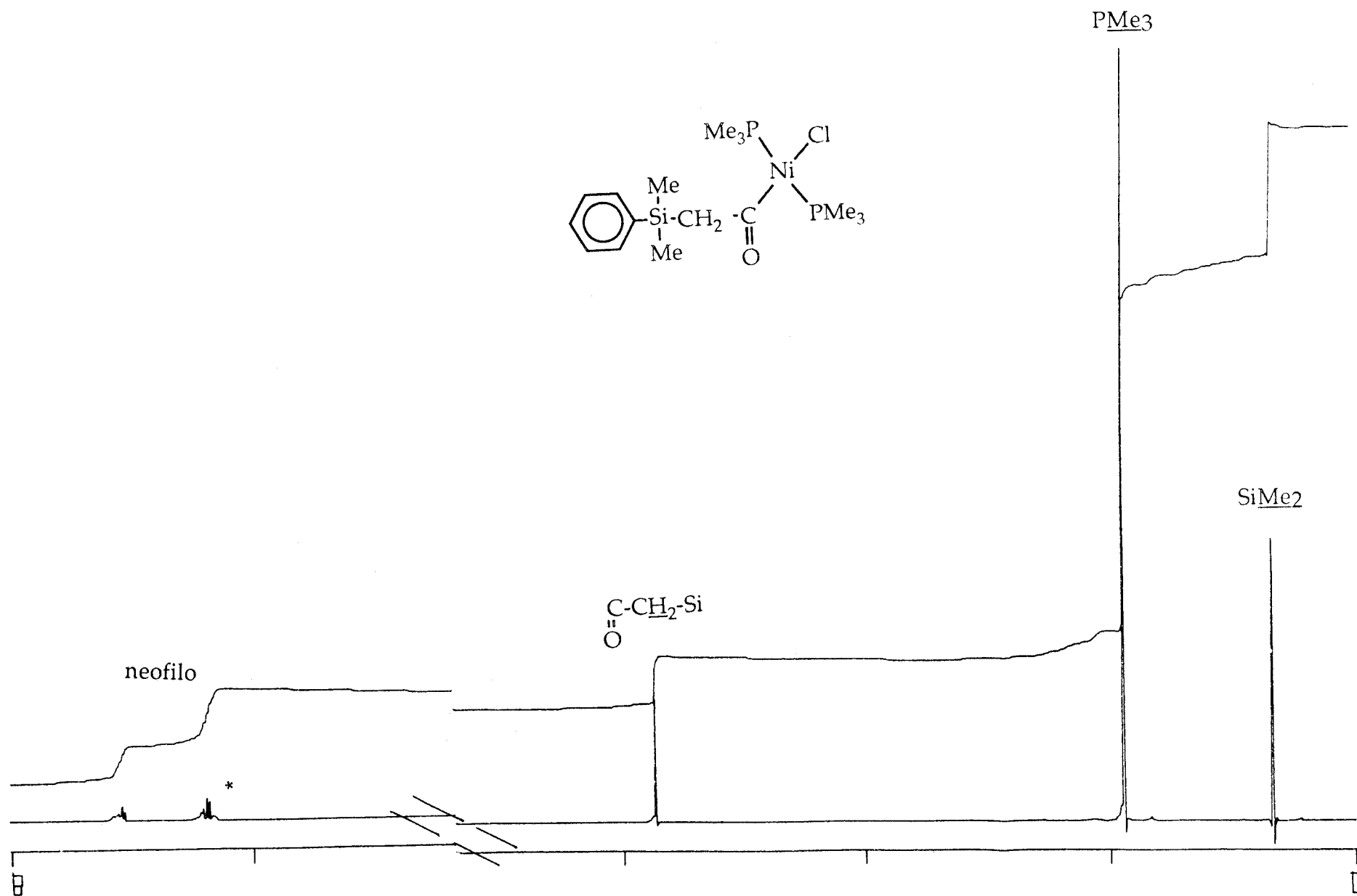


Figura 6: Espectro de RMN de ¹H del compuesto 5 (C₆D₆)

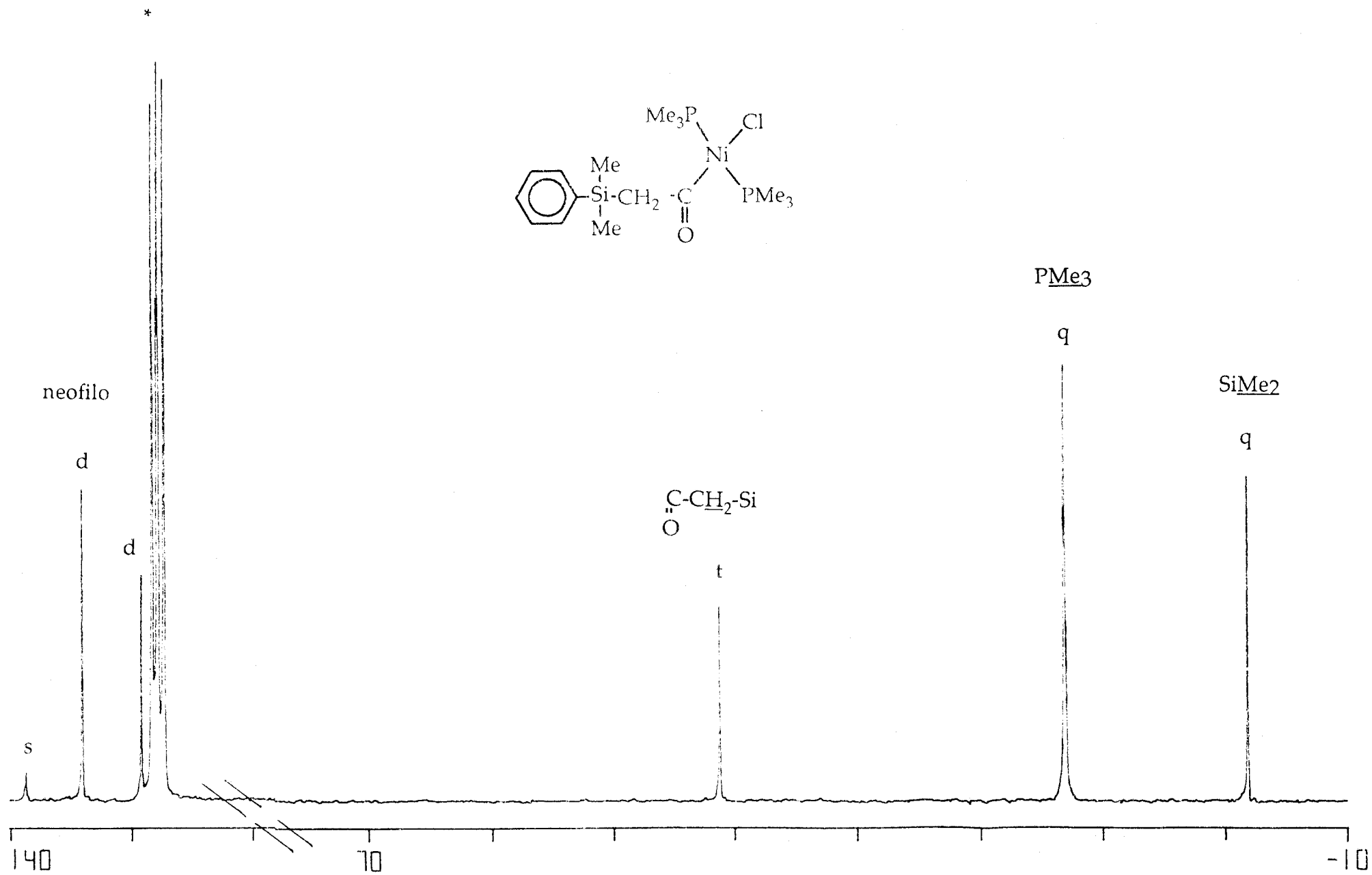


Figura 7: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 5 (C_6D_6)

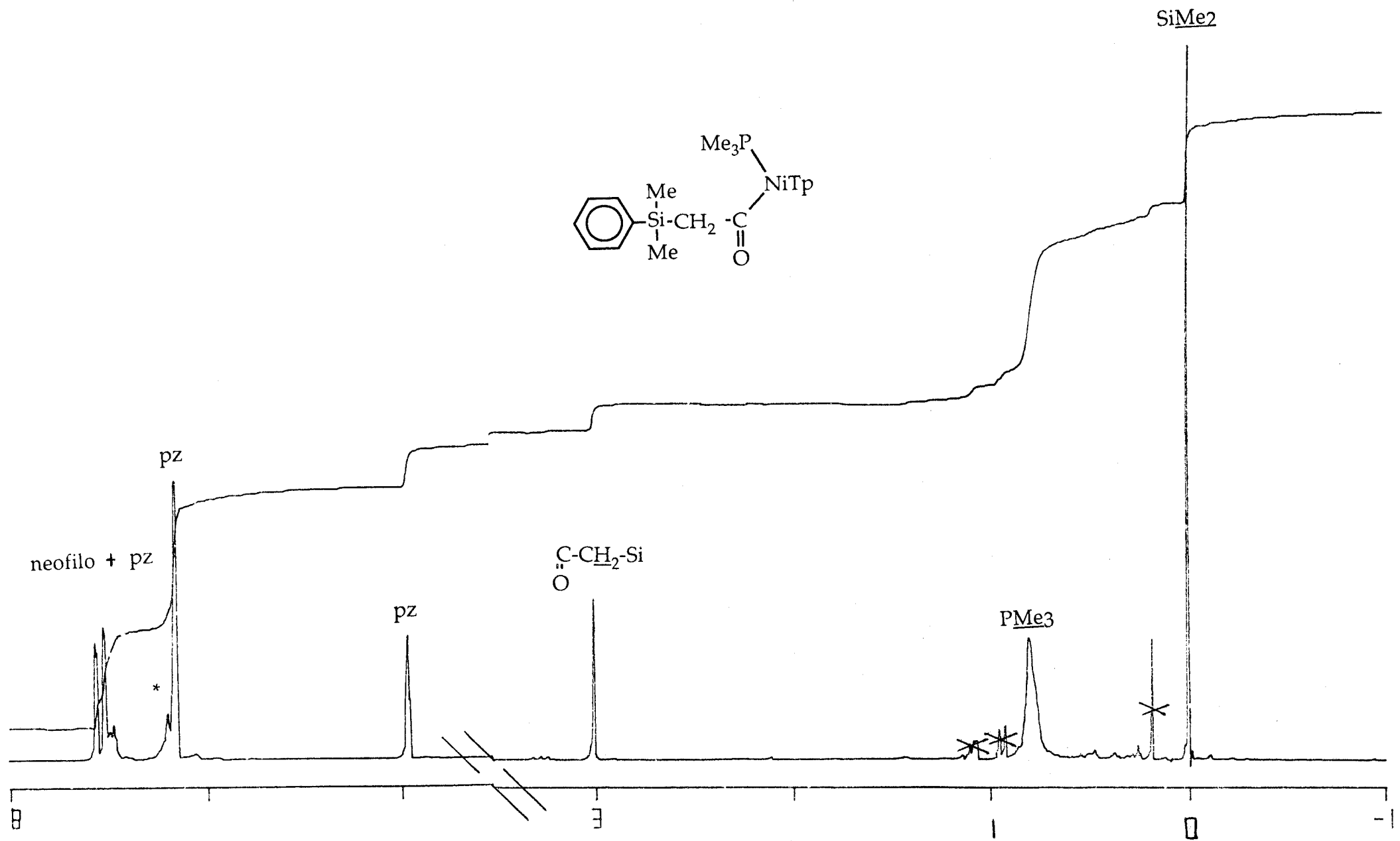


Figura 8: Espectro de RMN de ¹H del compuesto 6 (C₆D₆)

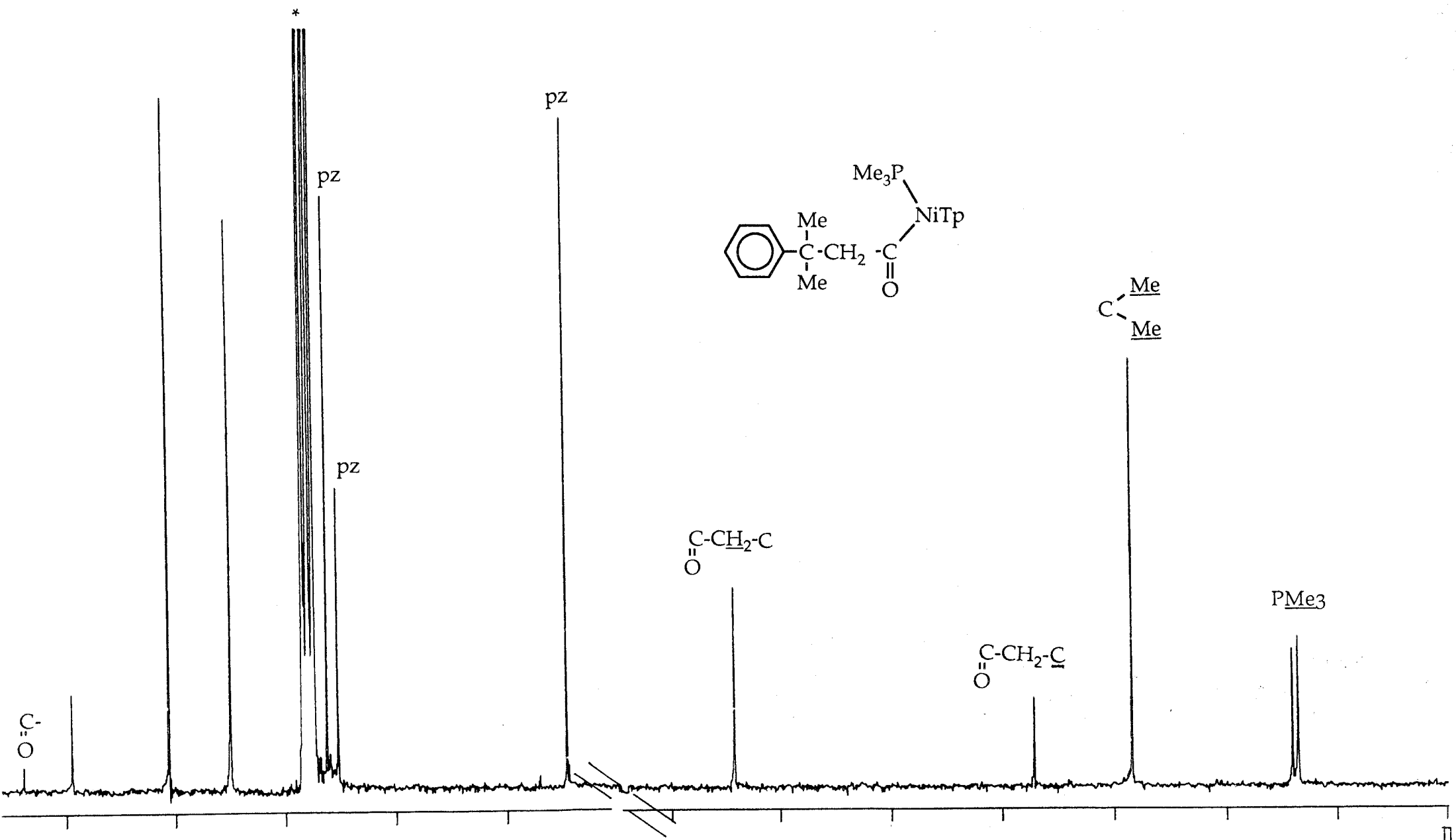
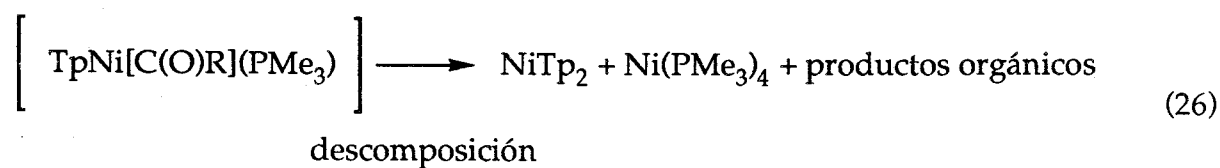


Figura 9: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 7 (C_6D_6)

petróleo, se pueden aislar tres tipos de cristales: unos de color rojo del compuesto **6**, otros de color rosa-violáceo del NiTp₂ y otros de color amarillos de Ni(PMe₃)₄. La baja estabilidad de estas especies **6** y **7** en disolución ha impedido su caracterización completa y a su vez ilustra las diferencias existentes entre los ligando Cp y Tp, comparados con frecuencia en cuanto a sus propiedades complejantes, ya que las especies correspondientes CpNi[C(O)R](PMe₃) (R = CH₂SiMe₂Ph, CH₂CMe₂Ph) son muy estables tanto en estado sólido como en disolución.



Referencias bibliograficas del Capítulo 2.

- 1(a) P. W. Jolly, G Wilke *The Organic chemistry of Nickel*, Vol. 1. Academic Press, London 1974;
- (b) P. W Jolly,, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon: Oxford 1982.
- (c) G. Wilke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 185.
- 2(a) E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 777
- (b) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Polyhedron* 1984, 3, 317.
- (c) S. I. Black, G. B. Young, *Polyhedron* 1989, 8, 585.
- (d) E. Carmona, J. M. Marín, M. Paneque, M. L. Poveda, *Organometallics* 1987, 6, 1757.
- (e) W. Kaschube, K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 1988, 355, 525.
- 3(a) M. Paneque, *Tesis Doctoral* Univ. Sevilla, Sept. 1986
- 4(a) J. Cámpora, E. Gutiérrez, M. L. Poveda, C. Ruíz, E. Carmona, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 1769.
- (b) J. Cámpora, E. Carmona E. Gutiérrez, P. Palma, M. L. Poveda, C. Ruíz, *Organometallics* 1992, 11 11.
- 5(a) H. F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 1976, 109, 2524.
- (b) T. Saruyama, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1976, 49, 546.
- (c) K. Maruyama, T. Ito, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 1978, 157, 463.
- 6 L. Cassar, A. Giarrusso, *Gazz. Chim. Ital.* 1973, 103, 793.
- 7(a) S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1981, 193.
- (b) J. P. Collman, S. R. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 4089.
- 8(a) R. J. Cross, *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol 2, Wiley: New York 1985, Cap 8

- (b) R. L. Brainard, T. M. Miller, G. M. Whitesides, *Organometallics* **1986**, *5*, 1481.
- (c) D. C. Griffiths, G. B. Young, *Organometallics* **1989**, *8*, 875.
- 9 A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley: New York **1986**.
- 10 J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and applications of transition metal Chemistry*, Univ. Science Book: California, **1987**.
- 11(a) S. Komiya, Y. Abe, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *Organometallics* **1983**, *2*, 1466.
- (b) K. Tatsumi, A. Nakamura, S. Komiya, A. Yamamoto, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8181
- 12(a) E. Carmona, E. Gutiérrez, J. M. Marín, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, C. Ruíz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2883.
- (b) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Gutiérrez, C. Ruiz, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1069.
- 13 J. Cámpora, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Carmona, *Synlett.*, en prensa.
- 14 E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2108.
- 15(a) T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2448.
- (b) P. J. Davinson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 218.
- (c) J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Soc.* **1986**, *108*, 40.
- 16 M. Bochmann, I. Hawkins, M. B. Hursthouse, R. L. Short *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1213



Apéndice

Figuras: Apen. 1-19.

Tablas:..... I-XVIII.

Tabla I: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto $\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Ir - N12	2.17(1)	N21 - B	1.52(2)
Ir - N22	2.17(1)	N22 - C23	1.32(2)
Ir - N32	2.15(1)	C23 - C24	1.40(2)
Ir - C1	2.16(1)	C23 - C27	1.48(2)
Ir - C2	2.15(2)	C24 - C25	1.36(2)
Ir - C3	2.08(2)	C25 - C26	1.51(2)
Ir - C4	2.04(2)	N31 - N32	1.34(2)
N11 - N12	1.37(1)	N31 - C35	1.37(2)
N11 - C15	1.36(2)	N31 - B	2.59(2)
N11 - B	1.53(2)	N32 - C33	1.37(2)
N12 - C13	1.33(1)	C33 - C34	1.37(2)
C13 - C14	1.40(2)	C33 - C37	1.49(2)
C13 - C17	1.52(2)	C34 - C35	1.39(2)
C14 - C15	1.37(2)	C35 - C36	1.45(2)
C15 - C16	1.47(2)	C1 - C2	1.37(2)
N21 - N22	1.39(2)	C3 - C4	1.47(2)
N21 - C25	1.34(2)		
C2 - Ir - C4	95.8(6)	N22 - N21 - B	118 (1)
C2 - Ir - C3	82.9(7)	N22 - N21 - C25	109 (1)
C1 - Ir - C4	84.8(6)	Ir - N22 - N21	119.6(8)
C1 - Ir - C3	97.7(7)	N21 - N22 - C23	106 (1)
N32 - Ir - C4	94.7(5)	Ir - N22 - C23	133.8(9)
N32 - Ir - C3	94.1(5)	N22 - C23 - C27	123 (1)
N32 - Ir - C2	160.4(5)	N22 - C23 - C24	110 (1)
N32 - Ir - C1	161.3(5)	C24 - C23 - C27	128 (1)
N22 - Ir - C4	112.9(6)	C23 - C24 - C25	106 (1)
N22 - Ir - C3	154.3(6)	N21 - C25 - C24	108 (1)
N22 - Ir - C2	108.9(5)	C24 - C25 - C26	129 (1)
N22 - Ir - C1	81.2(5)	N21 - C25 - C26	123 (1)
N22 - Ir - N32	81.9(4)	C35 - N31 - B	125 (1)
N12 - Ir - C4	155.8(5)	N32 - N31 - B	123 (1)
N12 - Ir - C3	114.5(6)	N32 - N31 - C35	112 (1)
N12 - Ir - C2	83.4(5)	Ir - N32 - N31	116.8(7)
N12 - Ir - C1	107.5(5)	N31 - N32 - C33	105 (1)
N12 - Ir - N32	80.2(4)	Ir - N32 - C33	137.6(9)
N12 - Ir - N22	89.9(4)	N32 - C33 - C37	127 (1)
C15 - N11 - B	130 (1)	N32 - C33 - C34	110 (1)
N12 - N11 - B	116.7(9)	C34 - C33 - C37	123 (1)
N12 - N11 - C15	111 (1)	C33 - C34 - C35	107 (1)
Ir - N12 - N11	120.9(7)	N31 - C35 - C34	106 (1)
N11 - N12 - C13	107 (1)	C34 - C35 - C36	129 (1)
Ir - N12 - C13	132.4(9)	N31 - C35 - C36	125 (1)
N12 - C13 - C17	122 (1)	N21 - B - N31	107 (1)
N12 - C13 - C14	109 (1)	N11 - B - N31	106 (1)
C14 - C13 - C17	129 (1)	N11 - B - N21	113 (1)
C13 - C14 - C15	107 (1)	Ir - C1 - C2	71 (1)
N11 - C15 - C14	106 (1)	Ir - C2 - C1	72 (1)
C14 - C15 - C16	131 (1)	Ir - C3 - C4	67.6(9)
N11 - C15 - C16	123 (1)	Ir - C4 - C3	71 (1)
C25 - N21 - B	131 (1)		

Tabla II: Análisis y Características I. R. de los compuestos 1-2

Compuesto:	1	2
Ligando:	H ₂ C=CH ₂ CO	CO COOH Hidruro
Peso Mol. :	545.4	563.43
Analisis C:	39.64	36.24
calculado H:	4.81	4.29
% N:	15.41	14.92
Analisis C:		35.20
encontrado H:		4.23
% N:		14.02
I.R. cm ⁻¹		
<i>Tp</i> * B-H	2520 M	2550 M
C=N	1550 F	1550 F
CO.....	1990; 1950 F	2040 F
<i>Ir-H</i>	-	2170 F
C=C-H.....	3123; 3030 f	2930; 2990; 3130 f
otras vibraciones:..		C=O: 1630 F; OH: 2720 M ancho
Cristales:	Blanco	Blanco
Rto:.....	-	70%

f = debil, M = mediana, F = fuerte

Tabla IV: Datos de RMN ^{13}C de los compuestos 1-2.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ δ en ppm	1	2
	H ₂ C=CH ₂ CO	CO COOH Hidruro
<i>Tp</i> * $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ de los pz	12.2; 15.3 12.4; 13.4	12.4; 12.7; 16.0 (128.4) 14.5; 15.4 (128)
$\underline{\text{C}}\text{H}$ centrales	109.4; 105.5	106.5; 106.6(175) 105.8 (174)
$\underline{\text{C}}$ cuaternarios	143.2; 150.2; 152.4; 143.6.	144.1; 144.3; 144.4 151.5; 151.0; 150.8
<i>Otros sistemas</i>	Etileno: 0.6 CO:.....165.3	H-Ir- $\underline{\text{C}}=\text{O}$...166.0 ($^2\text{J}_{\text{CH}}=6.6$) CO:.....168.3

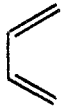
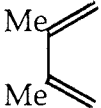
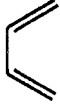
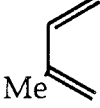
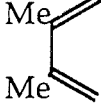
Espectros realizados en CDCl_3 . () valores de $^1\text{J}_{\text{CH}}$ en Hz.

Tabla III: Datos de RMN ^1H de los compuestos 1-2.

^1H δ en ppm	12	13
	H ₂ C=CH ₂ CO	CO COOH Hidruro
<i>Tp</i> * CH_3 de los pz	2.30 {12} 2.18; 2.17 {3}	2.28; 2.24; 2.23; 2.16; 2.15; 2.12.
CH centrales	5.79 {2}; 5.43 {1}	5.78; 5.72; 5.69
<i>Otros grupos</i>	etileno: sistema AA'BB' 2.26 pq; 1.69 pq	OH: 8.85 ancho
Hidruro.....	-	-15.81

Espectros realizados en CDCl_3 , {} valor de integral, pq = pseudocuarto

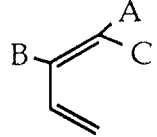
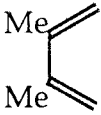
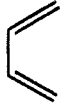
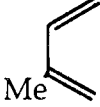
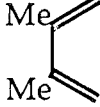
Tabla V: Analisis y Caracteristicas I. R. de los compuestos 3-7

Compuesto:	3	4	5	6	7
Ligando: 3-4 Tp 5-7 Tp*					
Peso Mol. :	459.32	487.38	543.49	557.52	571.54
Análisis calculado %					
C:	33.99	36.97	41.99	43.09	44.13
H:	3.51	4.13	5.19	5.42	5.64
N:	18.30	17.23	15.46	15.07	14.70
Análisis Encontrado %					
C:	34.23	36.92	41.98	43.30	44.90
H:	3.71	4.29	5.09	5.39	5.71
N:	18.30	17.17	15.41	14.46	14.77
Temperatura al empezar la adición del dieno:	-20°C	+20°C	-20°C	-20°C	+20°C
Disolv. de Recrist:.....	Eter-etil/CH ₂ Cl ₂	(3h minimo)* Petróleo/Eter-etil	(10min)* Eter-etil/CH ₂ Cl ₂	(3h mini)* Eter-etílico	Petróleo/Eter-etil
I.R. B-H/C=N	2480 M/ 1500 F	2470 M/ 1500 F	2525 M/ 1550 F	2525 M/ 1550 F	2525 M/ 1550 F
C=C-H.....	3140; 3120; 3110 M 3015 f(t) 2980; 2870 M	3120 f	3123; 3070; 3050 f 3030 f	3030; 2865 f 2960; 2930 M	3005; 2865 f 2960; 2930 M
Cristales: Rto:.....	Incoloros 70%	Amarillos 60%	Blanco 80%	Amarillo pálido 80%	Amarillos 80%

f = debil. M = mediana. F = fuerte

* Tiempo de contacto con el dieno antes de añadir el KTp'.

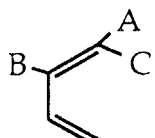
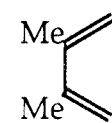
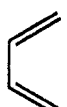
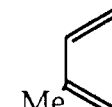
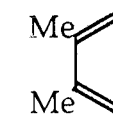
Tabla VI : Datos de RMN ^1H de los compuestos 3-7

^1H δ en ppm	3	4	7	8	9
					
<i>Tp'</i> Me de los Pz:			2.17s; 2.31s (2) 2.25s; 2.39s (1)	2.42s; 2.37s; 2.33s 2.30s ;2.26s; 2.21s	2.21s (2) 2.10s (4)
o CH laterales:	7.83; 7.45d (2.7){1} 7.04s; 7.36d (2.7){2}	7.77; 7.47d (1.9){1} 7.39s; 7.45d (1.9){2}			
<i>Tp'</i> CH centrales:	5.73d (3){2} 5.82t (2.7){1}	5.85t (1.9){2} 5.82t (2){1}	5.64s (2) 5.86s (1)	5.65s; 5.67s 5.81s	5.55s (3)
<i>Dieno</i> Me	-	1.94s	-	2.25s	2.20s
=C- <u>H</u> B	4.77m	-	5.47m	5.35t (6)	-
=C- <u>H</u> C.....	0.41m	0.51d (3.4)	-0.14m	-0.19dd (6.3; 4) -0.06d (4.3) trans Me	0.52d (3.7)
<u>H</u> A.....	2.21m	2.12d (3.4)	2.56m	2.2m 2.91d (4.3) cis Me	2.87d (4)
	sistema AA'BB'CC'		sistema AA'BB'CC'		

Espectros realizados en C_6D_6 , excepto 5 y 6 (CDCl_3).

() valores de J en Hz. { } valor de integral.




Tabla VII: Datos de RMN ^{13}C de los compuestos 3-7

^{13}C { ^1H } δ en ppm	3	4	5	6	7
					
<i>TP'</i> $\text{C}=\text{CH}_3$ de los Pz:		143.8 (188.2)	12.8; 14.0 (128)	12.6; 12.7; 13.1	12.6
$\text{C}=\text{H}$ laterales	144.3 (188.3) 139.4 (185.6) 133.5 (186.7) ancho	138.7 (185.2) 134.0 (186.5) 133.5 (185.5)	12.5; 14.4 (127.1)	14.3; 14.8; 15.4 (136.5)	15.1 (129.4)
<i>TP'</i> $\text{C}=\text{H}$ centrales:	105.7 105.3 (176)	105.7 105.3 (177.7)	107.5 (172.1) 106.6 (175.1)	108.0; 107.3 106.7 (168)	107.2 (174)
C cuaternarios	-	-	142.6; 151.1 142.9; 153.3	142.6; 142.7; 143.1 151.1; 151.2; 153.3	142
<i>Dieno</i> Me	-	17.8 (126.8)	-	21.7 (132)	21.1 (126.8)
$=\text{C}-\text{H}_\text{B}$	73.8d (166)	-	68.4 (169.9)	159.7 (72.6)	-
$=\text{C}-\text{H}_\text{C}$	9t (152)	14.9 (150.5)	3.9 (152)	2.8 (163.5) 5.4 (158.7) en α de Me	5.2 (150)
$=\text{C}-\text{Me}$	-	83.3	-	83.7	86.8

Espectros realizados en C_6D_6 , excepto 5 y 6 (CDCl_3).


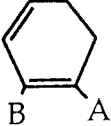
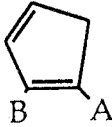

() valores de $^1\text{J}_{\text{CH}}$ en Hz.

Tabla VIII: Análisis y Características I. R. de los compuestos 8-10.

Compuesto:	8	9	10
Ligando:			
Peso Mol. :	581.53	569.53	555.50
Análisis calculado %			
C:	45.44	44.29	43.25
H:	5.20	5.31	5.08
N:	14.45	14.76	15.13
Análisis encontrado %			
C:	45.88	44.74	42.97
H:	5.45	5.35	5.08
N:	13.96	14.30	14.12
I.R. cm^{-1}			
T_p^* B-H	2518 M	2520 M	2520 M
C=N	1550 F	1550 F	1550 F
C=C-H.....	3060; 3020 f 3000 M	3130; 3075; 3050 f	3130; 3040 f
otras vibraciones:...	2980; 2930; 2900 M	3020 f 2950; 2930 M	
	2870; 2850 f	2860 M	2795 f
Disolv. de Recrist:.....	Petróleo	Eter-etíl./CH ₂ Cl ₂	Eter-etíl./CH ₂ Cl ₂
Cristales:	Anaranjados	Blancos	Blancos
Rto:.....	60%	80%	50%

f = debil, M = mediana, F = fuerte


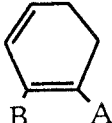
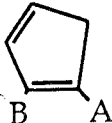
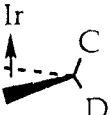
Tabla IX: Datos de RMN ^1H de los compuestos 8-10.

^1H δ en ppm	8	9	10
			
<i>Ip</i> * CH ₃ de los pz	2.28 {9} 2.46 {9}	2.33; 2.29 2.19 anchos	2.28 2.17
CH centrales	5.70	5.88 {2}; 5.64 {1}	5.68
<i>Dieno</i> H _A :... H _B :...	2.90dd (1.9)(3)	3.51m 5.35m	2.98m 5.59m sistema AA'BB'CD
 H _C :... H _D :...		0.52m 1.57m	2.84d (9.6) 2.94dt (9.6)(1.9)
<i>Otros grupos</i>	sp ³ CH ₂ : 0.92t (1.6) sp ³ CH: 0.92t (1.6)		

Espectros realizados en CDCl₃.

() valores de J en Hz. {} valor de integral.

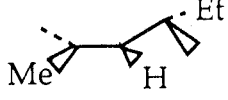
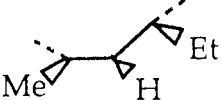
Tabla X: Datos de RMN ^{13}C de los compuestos 8-10.

^{13}C (^1H) δ en ppm	8	9	10
			
T_p * CH_3 de los pz	12.7 (128) 15.0 (127.5)	12.8 (127.6) 14.2 (127)	12.6 (127.3) 15.3 (127.8)
CH centrales	106.9 (172.5)	106.6 (171.4) 108.2 (174.1)	107.2 (172.9)
C cuaternarios	143.4 151.5	142.7 151.4	147.2 151.5
<i>Dieno</i> C-H_A :.... C-H_B :....	13.1 (171.8)	22.0 (151.9) 68.1 (168.0)	5.3 (166.1) 67.0 (176.2)
 CH_2 :		25.2 (128)	44.5 (130)
Otros grupos	$\text{sp}^3 \text{CH}_2$: 60.8 (130.3) $\text{sp}^3 \text{CH}$: 48.1 (145.8)		

Espectros realizados en CDCl_3 .

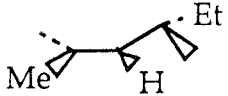
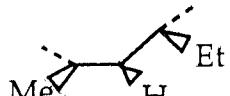
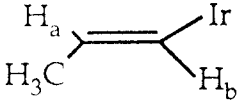
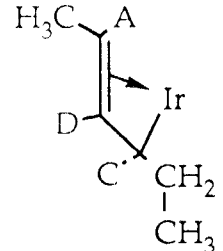
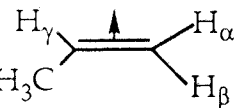
() valores de $^1J_{\text{CH}}$ en Hz.

Tabla XI: Análisis y Características I. R. y RMN de ^{31}P de los compuestos 11-14b.

Compuesto:	11	12	13	14a; 14b
Ligando:	Me-vinilo. propeno			Me-vinilo. propilo. fosfina
Peso Mol. :	573.56	573.56	573.56	647.62
Análisis calculado				
C:	43.98	43.98	43.98	44.51
H:	5.92	5.92	5.92	6.38
N:	14.65	14.65	14.65	12.97
Análisis encontrado				
C:	44.00	-	-	44.56
H:	6.19			6.72
N:	14.64			12.37
I.R. cm^{-1}				
T_p^* B-H	2530 M	2520 M	2520 M	2528 M
C=N	1550 M	1550 M	1550 M	1550 M
<i>Ir-H</i>	2175 M	2208 M	2180 M	
<i>C=C-H</i>	3130; 3090; 3050; 3030 f 2990; 2970; 2900; 2860 M	3130; 3070 f 2960; 2930 F; 2870 M	3120; 3000 f 2960; 2920 F; 2860 M	
<i>fosfina</i>				954 F
Disolv. de Recrist:.....	Acetona; Petróleo	Petróleo	Petróleo	Petróleo
Cristales:	Blancos	Blancos	Blancos	Blancos
Rto:.....	70%	70%	20%	60%

f = débil. M = mediana. F = fuerte . Espectros de RMN de ^{31}P en C_6D_6 : 14a : -50.25ppm; 14b : -51.25ppm.

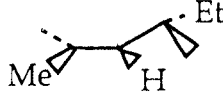
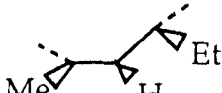
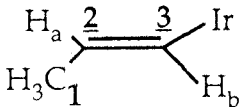
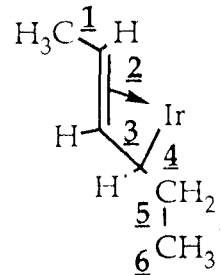
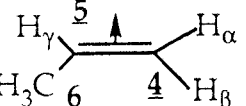
Tabla XII: Datos de RMN ^1H de los compuestos 11-14b.

^1H δ en ppm	11	12	13	14a	14b
	Me-vinilo. propeno			Me-vinilo. propilo. fosfina	
<i>Tp</i> *CH ₃ de los pz	2.44; 2.43; 4.42 2.13; 2.04 {2}	2.07; 2.13; 2.35 2.34; 2.15 {2}	1.98; 2.16; 2.18 2.19; 2.20; 2.26	2.07; 2.21; 2.23; 2.25; 2.26; 2.47	2.12; 2.19; 2.20; 2.29; 2.32; 2.53
CH centrales	5.75; 5.52; 5.44	5.74; 5.55; 5.48	5.62 {2}; 5.50	5.58; 5.65; 5.73	5.62; 5.67; 5.70
  	a: 6.54dq (15.8)(1.4) b: 4.94dq (15.6)(6.1) Me: 2.01dd(6.1)(1.4) α : 3.67d (8.15 cis) β : 4.04d (11.55 trans) γ : 3.94ddq (11.57)(5.70)(8.04) Me: 1.09d (5.7)	Me: 1.32d (5.8) A: 3.43dq (5.8)(9.2) D: 4.86dd (7.3)(9.2) C: 4.26ddd (10.7)(2.7)(7.3) CH ₂ : 2.21ddq (7.2)(13.8)(10.7) y 1.02ddq (7.2)(13.8)(2.7) Me: 1.25t (7.2)	Me: 1.52d (5.9) A: 3.30dq(5.8)(9.6) D: 4.63t (9.6) C: 3.26ddd (9.6)(4.0)(9.6) CH ₂ : 1.98ddq (7.2)(9.3)(13.2) y 1.69ddq (7.2)(4.0)(13.2) Me: 1.18t (7.2)	a: 5.02dq (15.8; 6.1) b: 7.67dm (15.8) ancho Me: 2.15dd (6.1; 1.0) PMe ₃ : 1.13d (² J _{HP} =9.2)	a: 6.15dq (10.5; 5) b: 7.62d (10) ancho Me: 0.93dd (6.7; 1.2) PMe ₃ : 1.15d (² J _{HP} =8.9)
grupo alif. CH ₂ CH ₃				0.85m; 2.35m; 1.21m.	
Hidruro.....	-17.21	-29.21	-28.58	-	-

Espectros realizados en C₆D₆.

() valores de J en Hz. {} valor de integral.

Tabla XIII: Datos de RMN ^{13}C de los compuestos 11-14a.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ δ en ppm	11	12	13	14a
	Me-vinilo. propeno			Me-vinilo. propilo. fosfina
T_p * $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ de los pz	12.4; 12.5; 14.4 15.9 (127)	12.1; 12.4; 12.7; 15.4 16.8 (127.4)	12.4; 12.6; 14.3; 15.6 15.2 (127)	12.6-15.8; 17.7;
$\underline{\text{C}}\text{H}$ centrales	106.4; 106.9 (174) 108.4 (172)	105.4; 108.6 (175.6) 106.2 (173.6)	105.7 (173) 109.7 (175)	107.4; 107.4; 107.2.
$\underline{\text{C}}$ cuaternarios	141; 142; 143; 150; 151; 152			
  	<u>1</u> : 17.2 (127) <u>2</u> : 125.4 (149.8) <u>3</u> : 115.5 (135.2) <u>4</u> : 49.3 (162.1) <u>5</u> : 53.7 (159.3) <u>6</u> : 22.3 (124)	<u>1</u> : 19.9 (122.6) <u>2</u> : 31.5 (162.0) <u>3</u> : 82.4 (161.2) <u>4</u> : 32.7 (147.0) <u>5</u> : 30.1 (122.6; 125) <u>6</u> : 20.4 (122.6)	<u>1</u> : 17.5 (126) <u>2</u> : 34.5 (151.0) <u>3</u> : 85.3 (155.0) <u>4</u> : 42.2 (147.0) <u>5</u> : 31.9 (126.0) <u>6</u> : 23.3 (126)	<u>1</u> : 17.5 <u>2</u> : 124.2 <u>3</u> : 125.2 Me (PMe ₃): 15.4d ($^1J_{\text{PC}} = 37.3$)
Grupo alif.....	-	-	-	-3.8; 24.6

Espectros realizados en C_6D_6 .

() valores de $^1J_{\text{CH}}$ en Hz.

Tabla XV. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace importantes del compuesto 12.

Ir - C2	2.12(2)	H1 - Ir	1.8(1)
Ir - C3	2.05(2)	C1 - C2	1.59(3)
Ir - C4	2.08(2)	C2 - C3	1.28(3)
Ir - N12	2.11(1)	C3 - C4	1.54(3)
Ir - N22	2.23(1)	C4 - C5	1.54(3)
Ir - N32	2.13(1)	C5 - C6	1.47(3)
C4 - Ir - N32	160.1(6)	C1 - C2 - C3	103(2)
C3 - Ir - N12	149.6(6)	C2 - C3 - C4	118(2)
C2 - Ir - N12	169.0(5)	C3 - C4 - C5	120(2)
H1 - Ir - N22	157(5)	C4 - C5 - C6	113(2)
C1 - C2 - C3 - C4	-170(2)		
C2 - C3 - C4 - C5	-54(2)		
C3 - C4 - C5 - C6	-84(2)		

Tabla XIV. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace importantes del compuesto 13.

IR - N12	2.00(3)	IR - H1	1.7(2)
IR - N22	2.25(1)	C1 - C2	1.49(5)
IR - N32	2.05(2)	C2 - C3	1.40(4)
IR - C2	2.21(3)	C3 - C4	1.39(4)
IR - C3	2.24(2)	C4 - C5	1.48(4)
IR - C4	2.22(2)	C5 - C6	1.50(5)
C3 - IR - C4	36.2(8)	N12 - IR - C4	103.6(9)
C2 - IR - C4	68.1(1)	N12 - IR - C3	136.4(9)
C2 - IR - C3	37.1(1)	N12 - IR - C2	171.3(9)
N32 - IR - C4	169.9(9)	N12 - IR - N32	86.4(9)
N32 - IR - C3	134.5(7)	N12 - IR - N22	90.0(8)
N32 - IR - C2	101.9(9)	C1 - C2 - C3	124.1(3)
N22 - IR - C4	87.4(8)	C2 - C3 - C4	126.1(2)
N22 - IR - C3	100.8(7)	C3 - C4 - C5	120.1(2)
N22 - IR - C2	87.2(9)	C4 - C5 - C6	110.1(3)
N22 - IR - N32	92.3(8)		

Tabla XVI: Análisis y Características I. R. de los compuestos 15-19.

Compuesto:	15	16	17	18	19	
Ligando:	Phenil. dimero con puente N ₂					
Peso Mol. :	1163.02*	571.54	557.52	557.52	543.49	
Analisis calculado	C: H: N:	43.38 4.35 16.86	44.13 5.64 14.10	43.09 5.42 15.07	43.09 5.42 15.07	41.99 5.19 15.46
Analisis encontrado	C: H: N:	43.18 4.79 16.44	44.61 5.61 14.21	43.64 5.73 14.89	43.44 5.31 14.87	42.49 5.29 15.44
I.R. cm^{-1}						
<i>T_p</i> * B-H	2532 M	2520 M	2525 M	2525 M	2535 M	
C=N	1550 M	1550 M	1550 M	1550 M	1550 M	
<i>Ir-H</i>	2150 M	2220 M	2205 M	2240 y 2190 M	2235 y 2175 M	
<i>C=C-H</i>	360; 2935 f	3130; 3070; 3020 f	3080 f	3130; 3080; 3050 f	3140; 3075; 3020 f 2980; 2930 M 2870 f	
Disolv. de Recrist:.....	Eter-etílico	Petróleo	Petróleo	Petróleo	Petróleo	
Cristales:	Blancos	Amarillo palido	Blancos	Blancos	Blancos	
Rto:.....	60%	80%	70%(80%)	18%(80%)	40%	

f = debil. M = mediana. F= fuerte.

Espectros IR registrado sobre pastilla KBr excepto 2 (disol. de CHCl₃).

* Peso molecular encontrado (Signer): 1180.

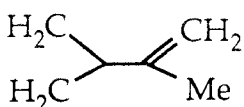
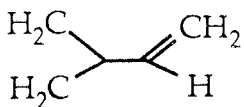
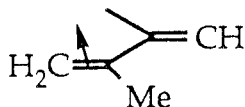
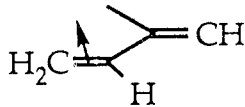
Tabla XVII: Datos de RMN ^1H de los compuestos 15-19.

^1H δ en ppm	15	16	17	18	19
		Phenil. dimero con puente N_2			
T_p * CH_3 de los pz	2.45; 2.35; 2.34 1.96; 1.53; 1.14	2.14; 2.21 {6} 1.88; 2.26 {3}	2.11; 2.19 {6} 1.82; 2.25 {3}	2.20; 2.15; 2.21 1.96; 2.40; 2.08	2.20; 2.16; 2.21 1.98; 2.37; 1.90
CH centrales	5.80; 5.66; 5.46	5.63 {2}; 5.44 {1}	5.63 {2}; 5.43 {1}	5.48; 5.65; 5.67	5.63 {2}; 5.47
CH_2 alilicos. (A, Ab)		3.80ps; 2.71ps	3.67ps; 2.70ps	3.21s; 3.42s	3.00d (10.8); 3.40d (7.4)
$=\text{CH}_2$ vinilico.... (B, C)		-	-	4.73s 5.41s	4.78s 5.53s
$=\text{CH}_2$ libre.....		5.06m 5.65m	4.85d (10.2) 5.50d (17.3)		
Me		2.17	-	2.69d (1.8)	ancho:
HD.....		-	6.66dd (10.2)(16.9)	(acc. con Hidruro)	4.77dd (7.7)(10)
grupo Fenil:	6.33d (7.3); 7.56d (7.6); 6.87t (7.2); 6.71t; 6.92t (7.4)				
grupo Fenil:	142.1; 137.9; 126.4; 126.2; 121.5; cuaternario: 130.8				

Espectros realizados en C_6D_6 , excepto 15 (CDCl_3).

() valores de $^1\text{J}_{\text{CH}}$ en Hz.

Tabla XVIII: Datos de RMN ^{13}C de los compuestos 15-19.

^{13}C { ^1H } δ en ppm	15	16	17	18	19
	Fenil. dimero con puente N_2				
T_p * CH_3 de los pz	15.6; 13.0; 12.9; 12.3; 12.0;	12.3; 12.6 (127.9) 14.0; 15.7 (127.3)	12.0; 12.4 13.6; 15.5	12.1; 12.3; 12.4; 13.8; 15.5; 15.6 (126)	12.1; 12.2; 12.4 (127.9); 14.0; 15.3; 15.4 (127.1)
CH centrales	106.3; 105.4	105.6 (172.6) 108.5 (172.3)	105.5 (171.1) 108.4 (173.1)	107.5 (178) 105.4 (175)	107.5 (174) 105.5 (176)
C cuaternarios	151.9; 150.5; 150.2 143.7; 143.1; 142.6;	142.5; 148.0; 150.5; 150.6	142.7; 150.6	142.6; 142.8; 150.1 151.0;	142.6; 142.9; 150.5 150.6; 150.7;
CH_2 alílicos.(A. Ab)		17.9 (153.8)	20.0 (157)	29.8 (160)	27.3 (160)
$=\text{CH}_2$ vinílico.... (B. C)		-	-	97.7 (160)	98.9 (160)
$=\text{CH}_2$ libre.....		113.9 (156.0)	112.2 (156)	-	-
C cuaternario alílico		96.5	93.1	152.2	151.1
Me		18.7 (126.7)	-	26.24 (126)	-
$\text{C}-\text{HD}$		-	145.2 (164.7)	-	59.3 (175)
$\text{C}-\text{Me}$		107.1	-	80.7	-
Hidruro.....	-18.18	-27.65	-27.65	-24.77	-24.45

Espectros realizados en C_6D_6 , excepto 15 (CDCl_3).

() valores de J en Hz. {} valor de integral.

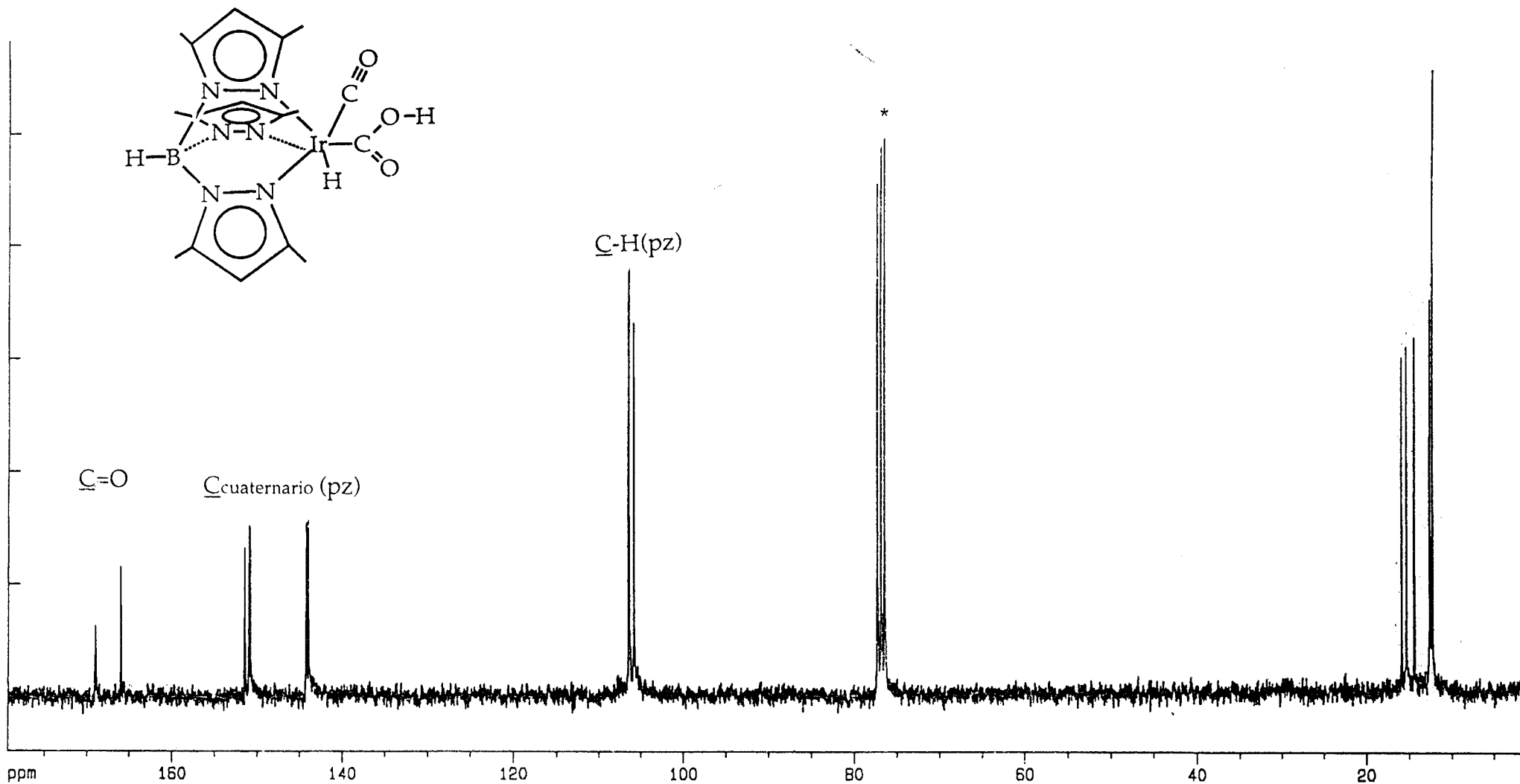


Figura Apen. 1. Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) del compuesto 2 (CDCl_3).

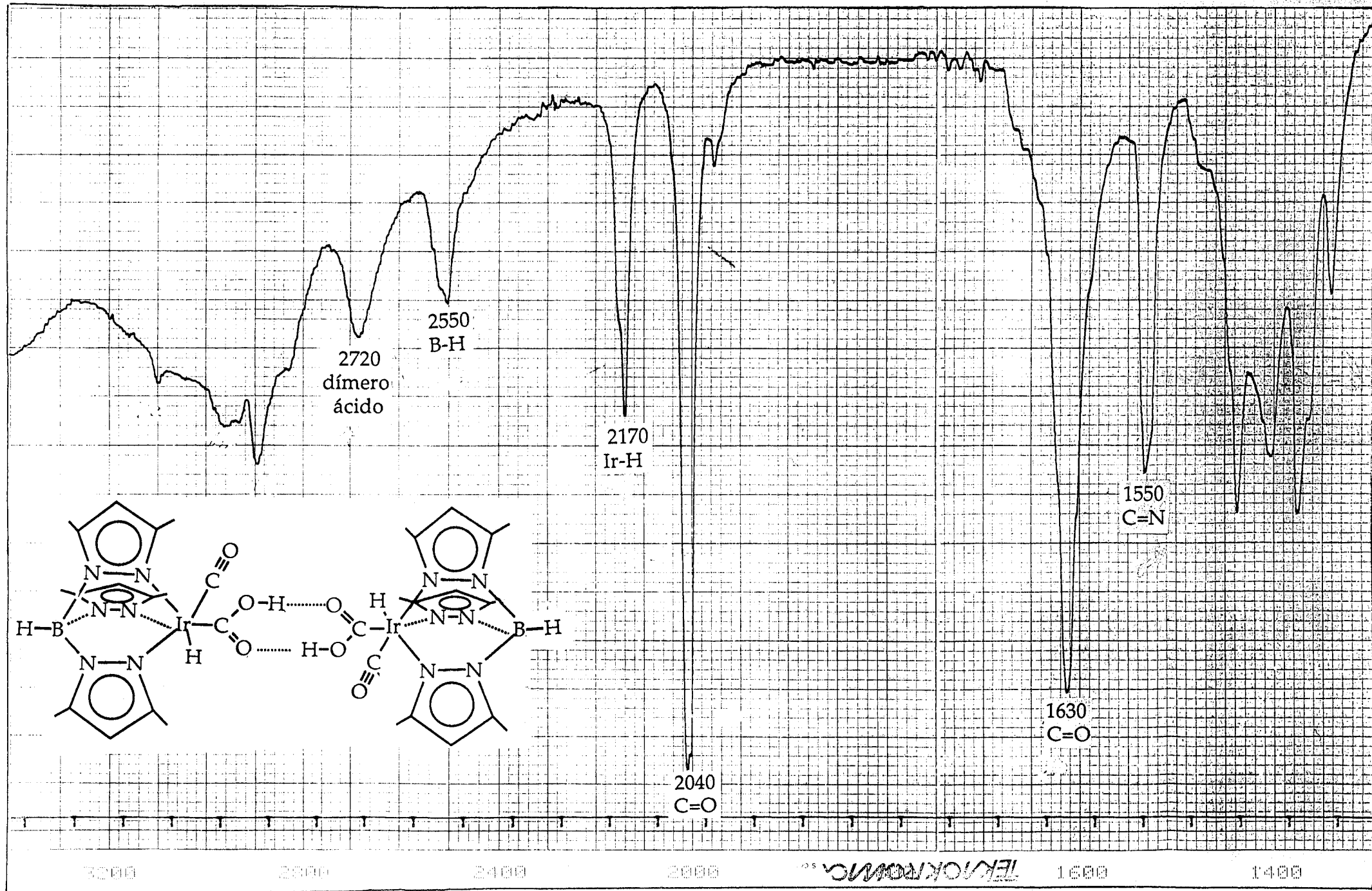


Figura Apen. 2. Espectro de IR (pastilla KBr) del compuesto 2.

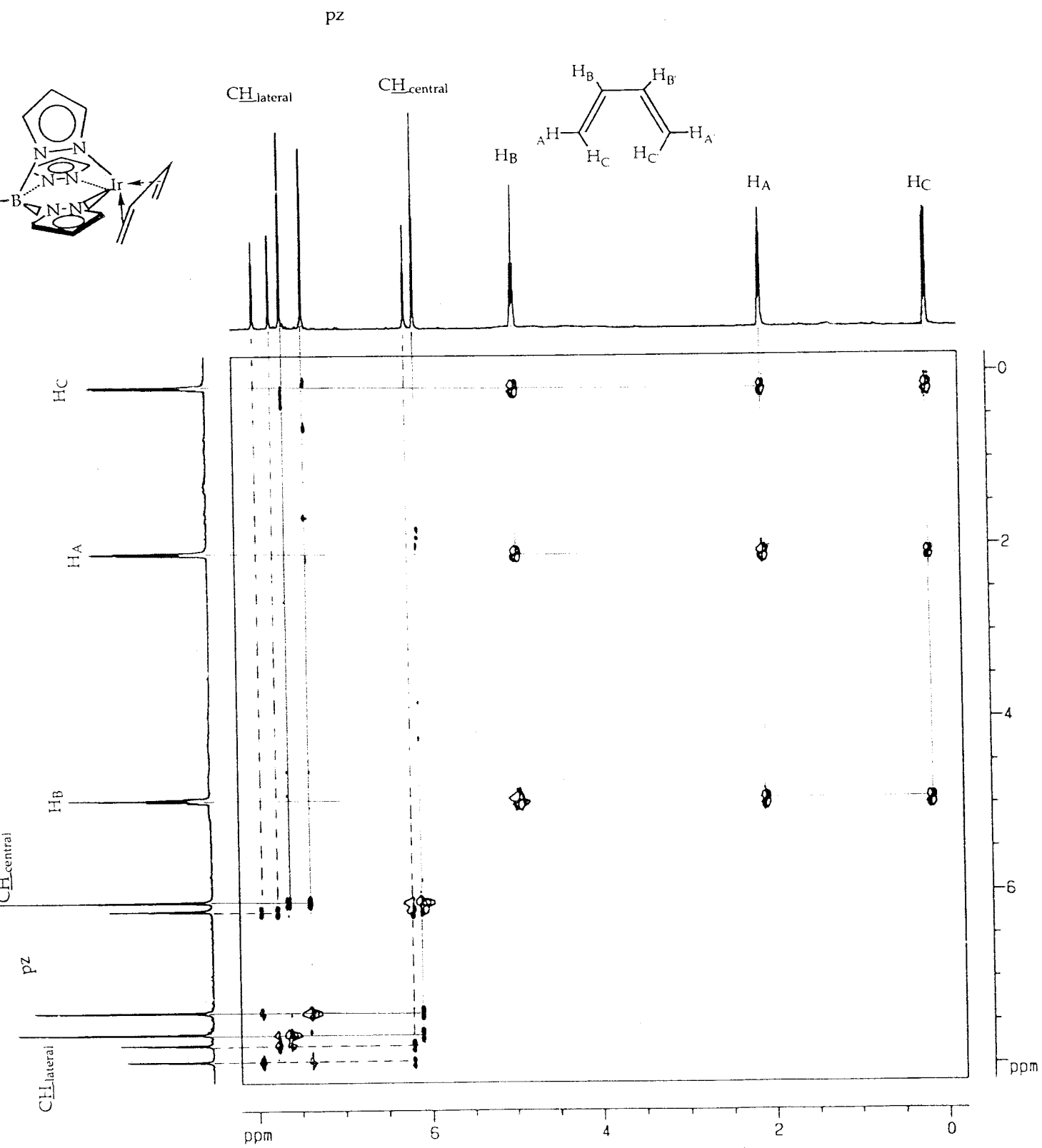


Figura Apen. 3. Espectro COSY del compuesto 3 (CDCl_3).

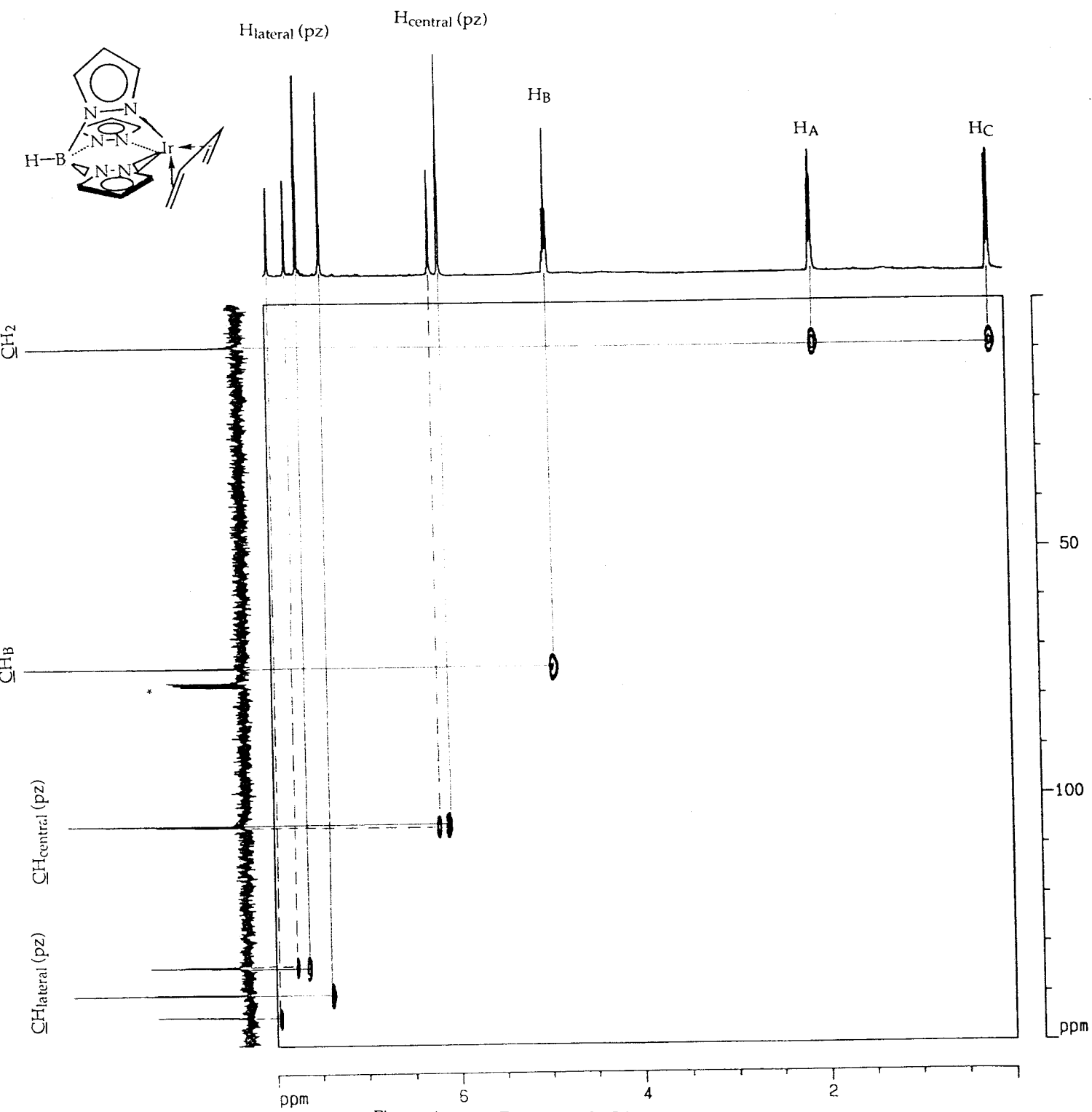


Figura Apen. 4. Espectro HETCOR del compuesto 3 (CDCl₃).

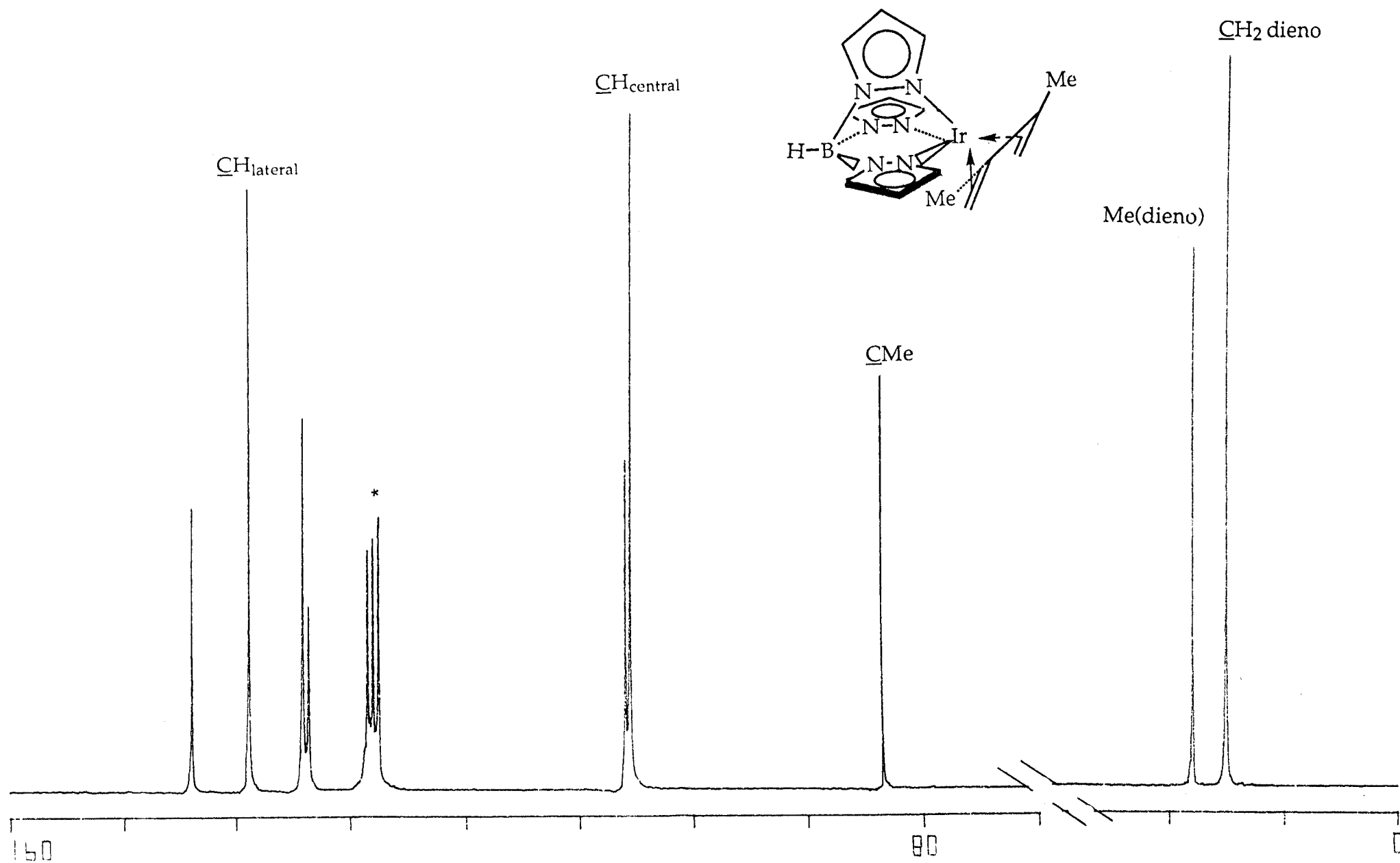


Figura Apen. 5. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 4 (CDCl₃).

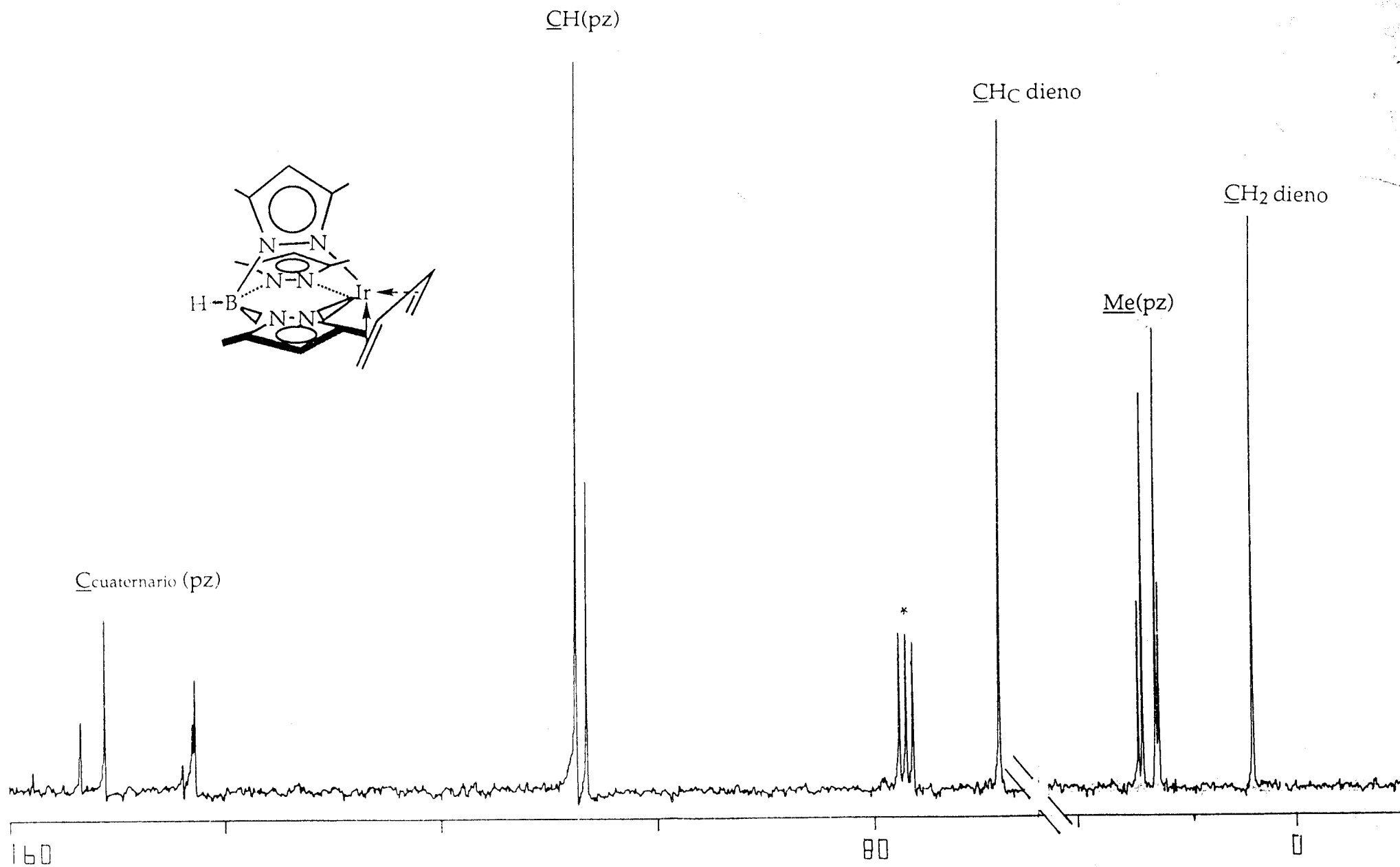


Figura Apen. 6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 5 (CDCl_3).

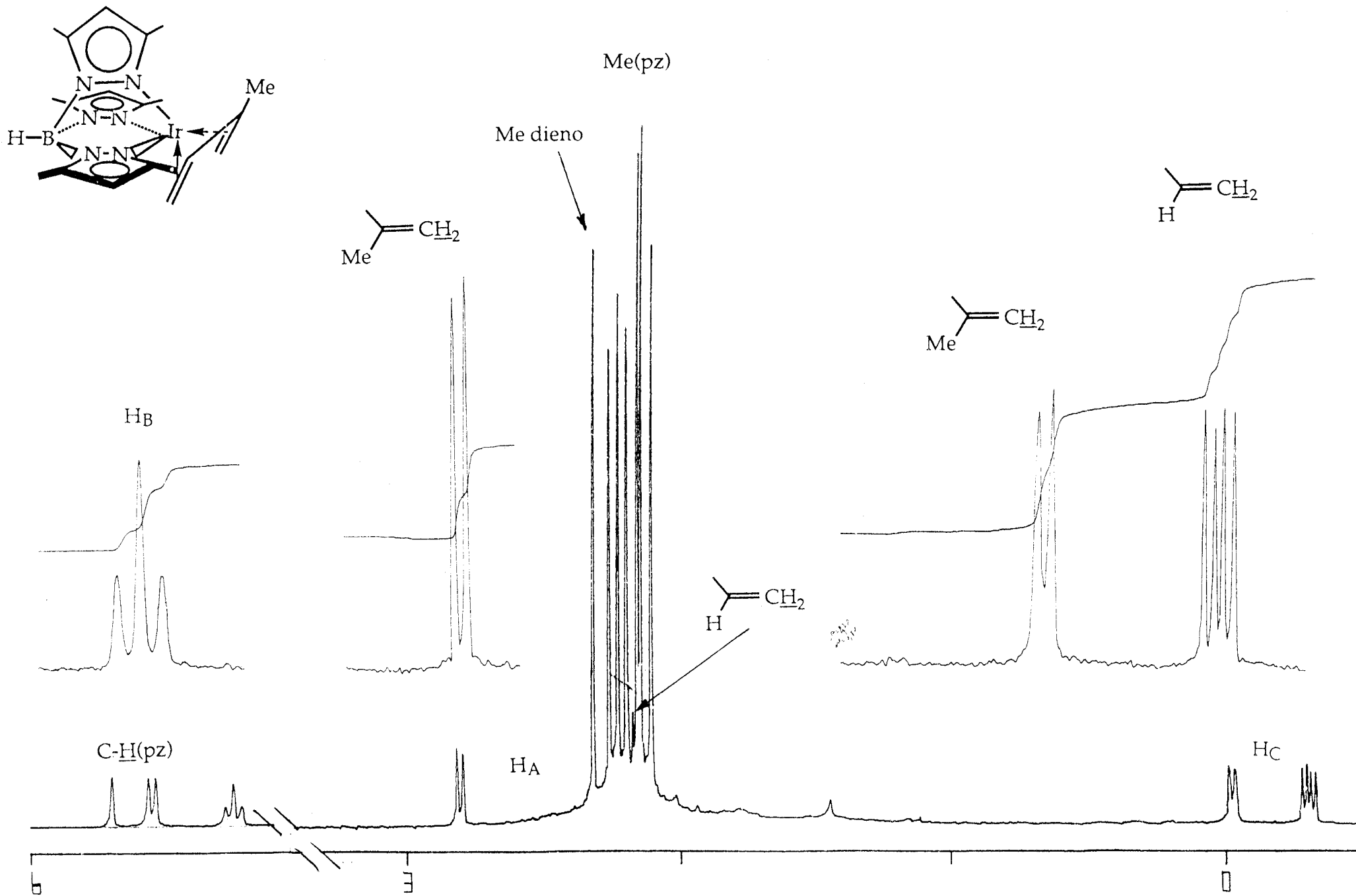


Figura Apen. 7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 6 (CDCl_3).

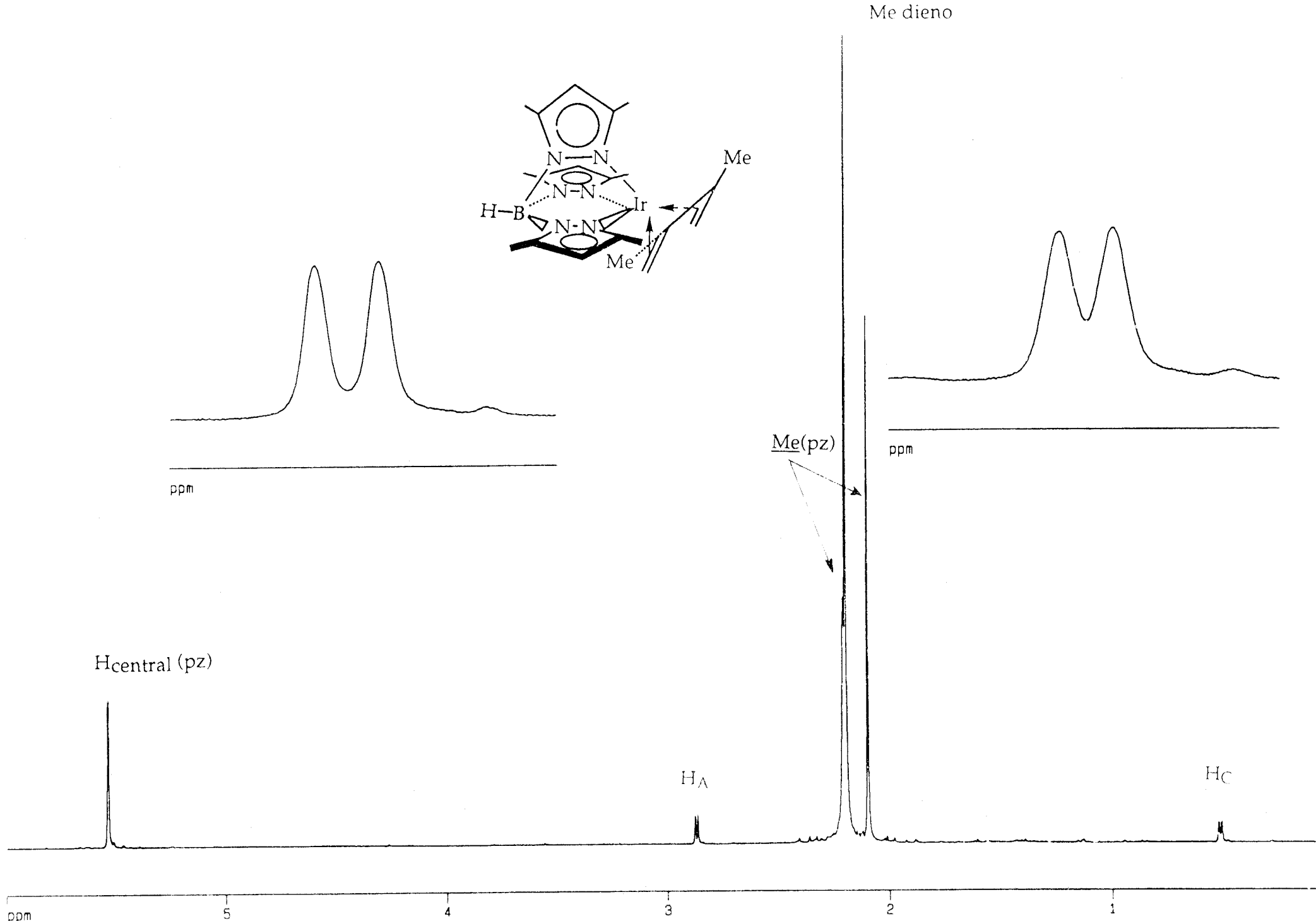
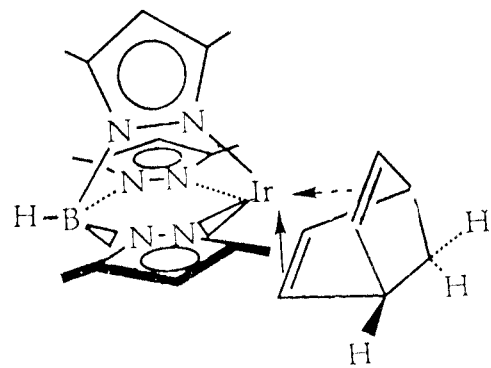
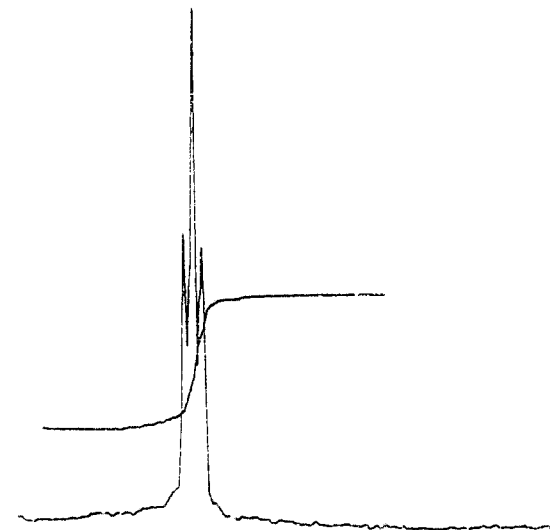
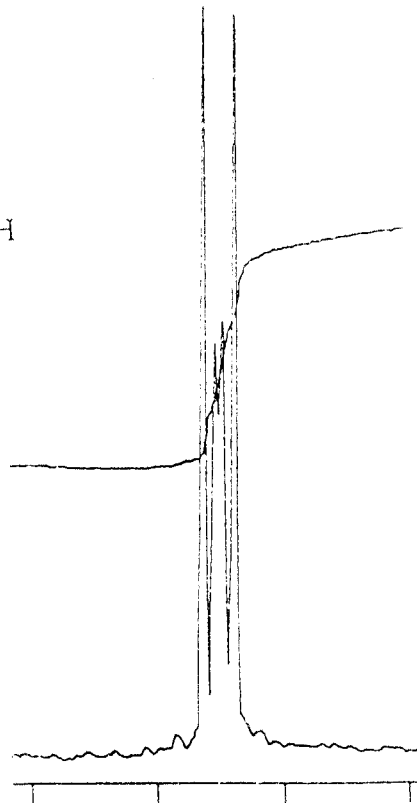
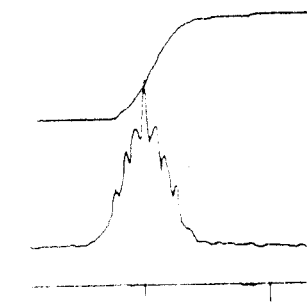


Figura Apen. 8. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 7(CDCl_3).



Me(pz)



C-H(pz)

CH(sp³)

H_A

CH₂

Figura Apen. 9. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 8 (CDCl₃).

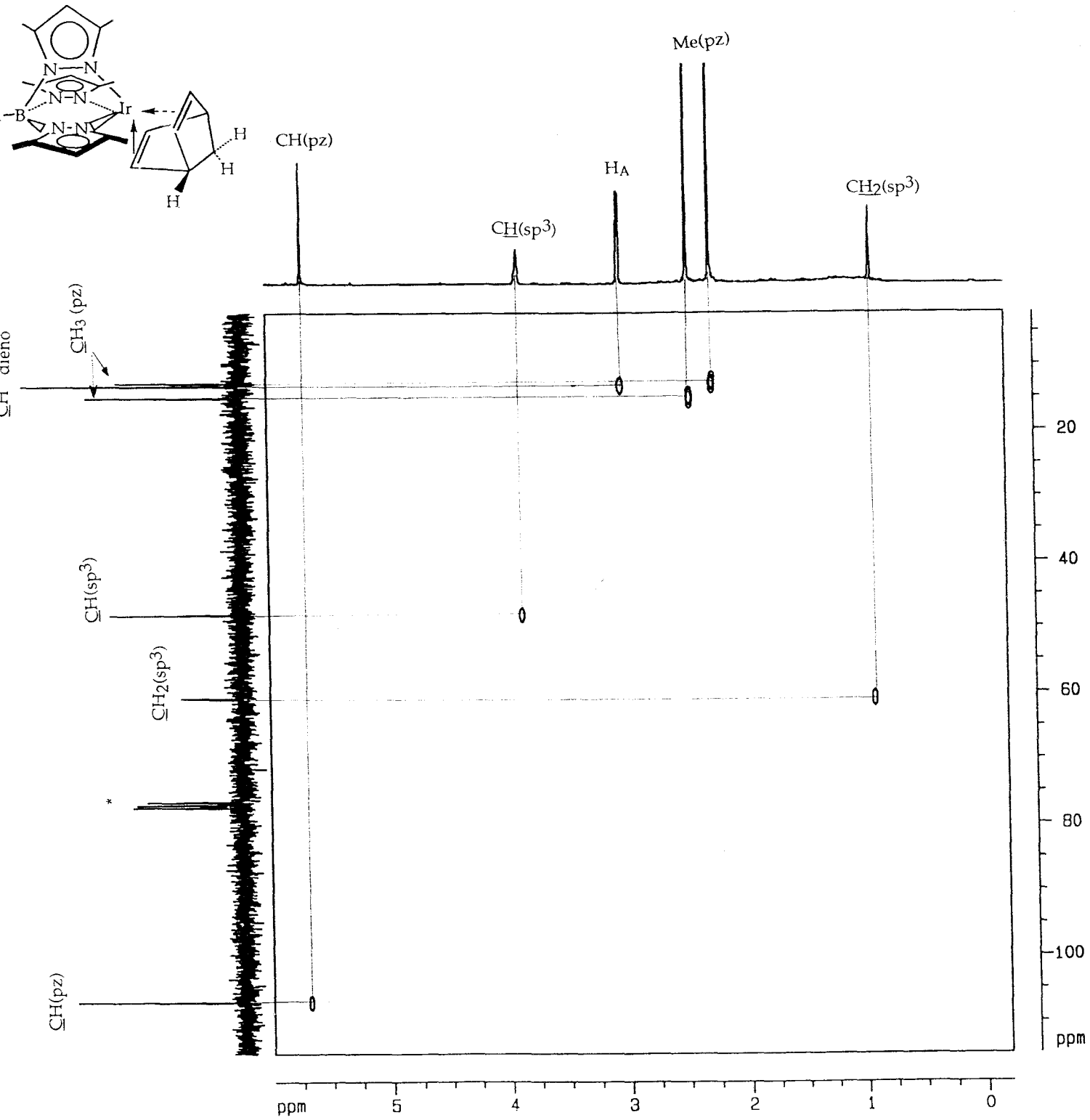


Figura Apen. 10. Espectro de HETCOR del compuesto 8 (CDCl_3).

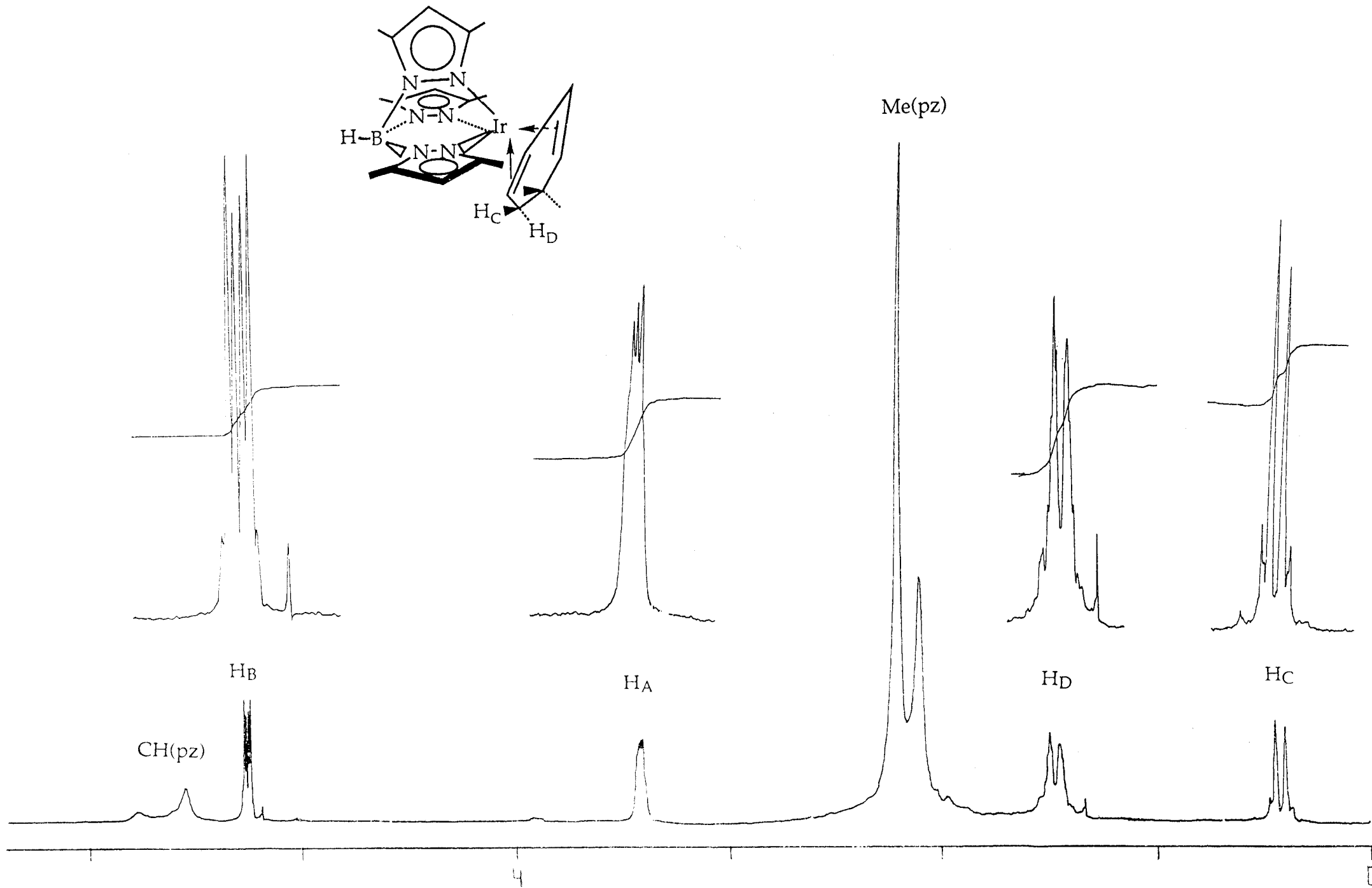


Figura Apen. 11. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 9 (CDCl_3).

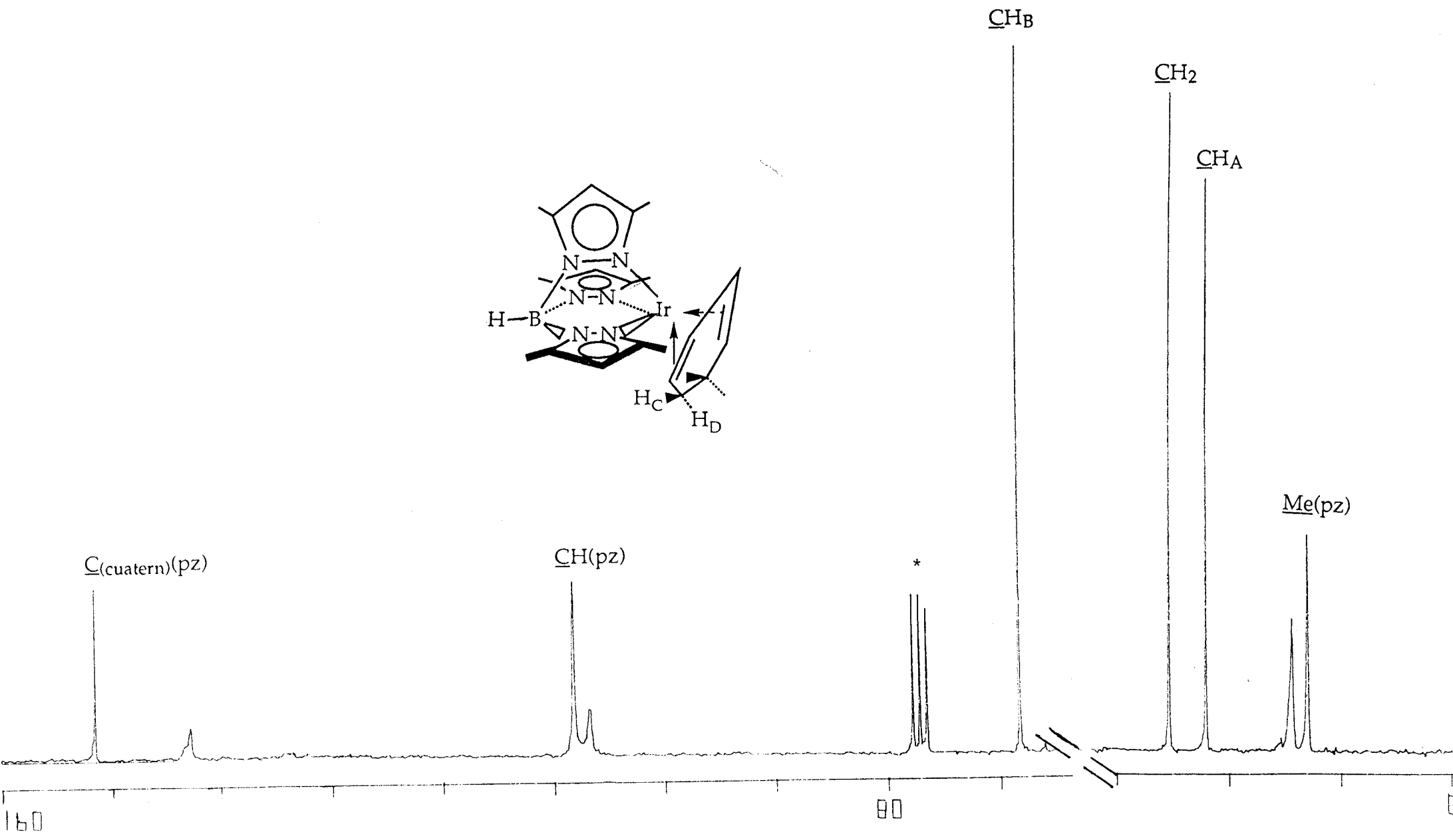
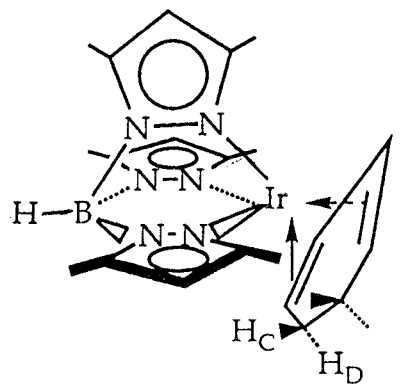


Figura Apen. 12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 9 (CDCl_3).

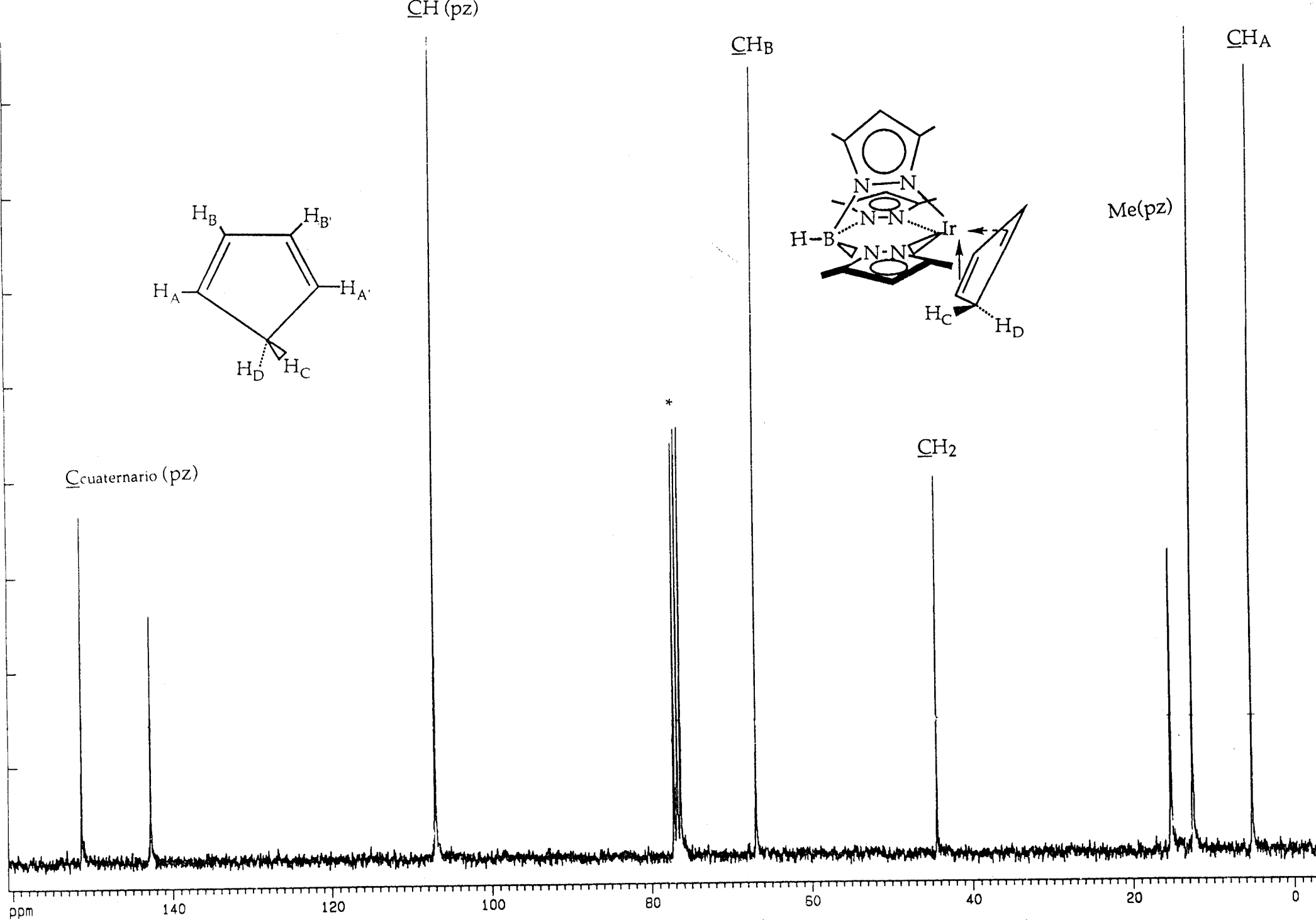


Figura Apen. 13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 10 (CDCl_3).

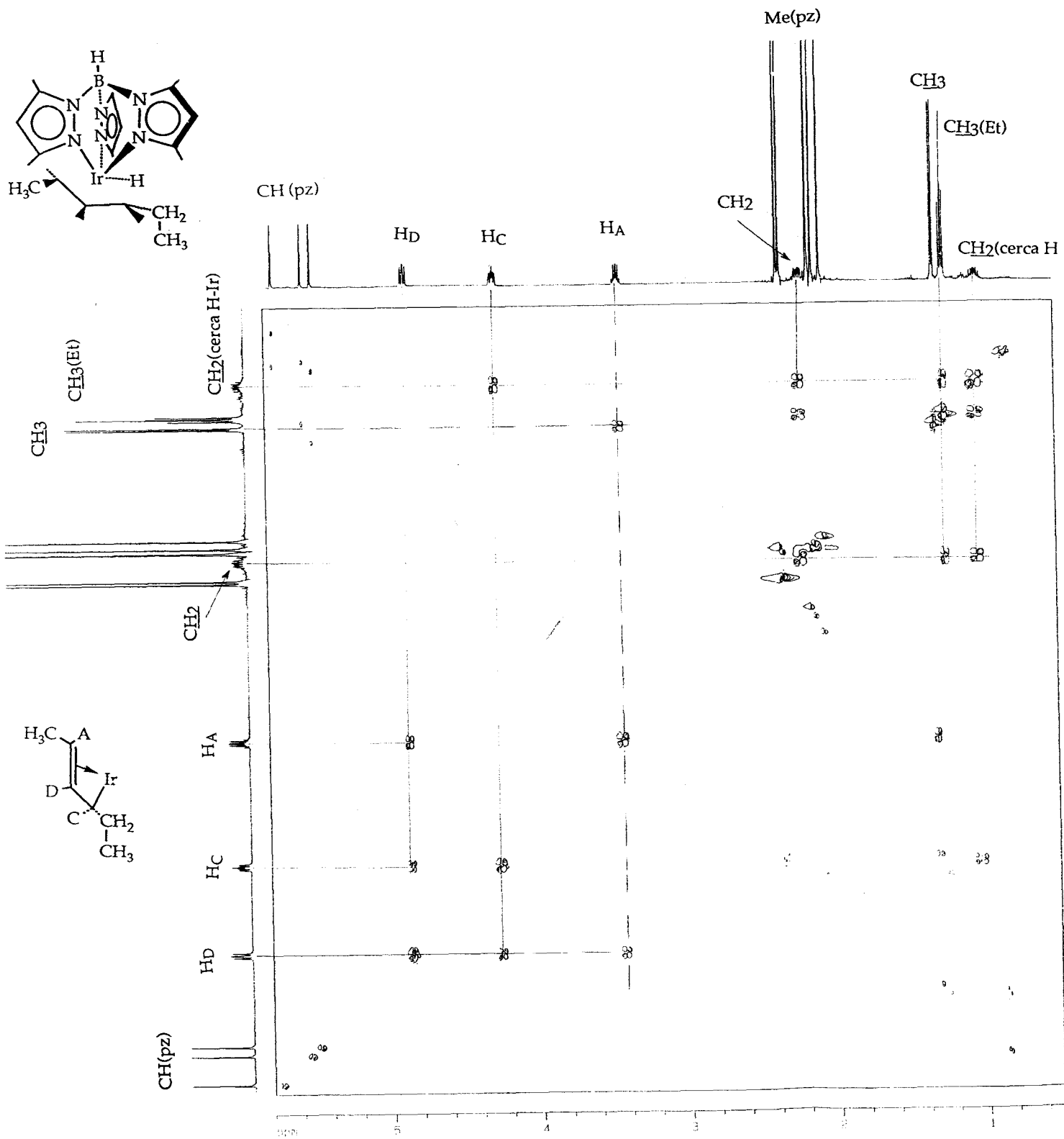


Figura Apen. 14. Espectro de COSY del compuesto 12 (C_6D_6).

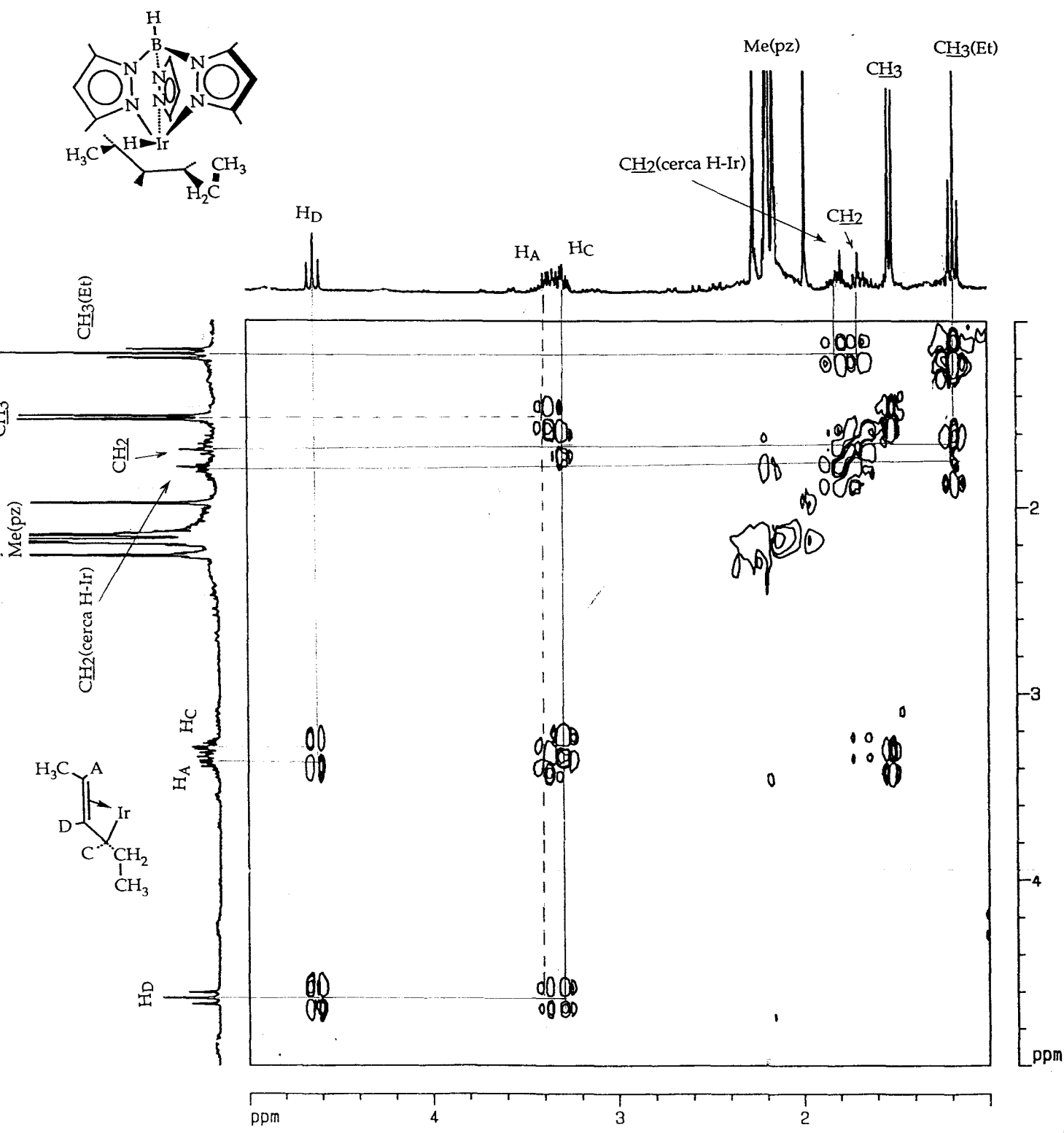


Figura Apen. 15. Espectro de COSY del compuesto 13 (C_6D_6).

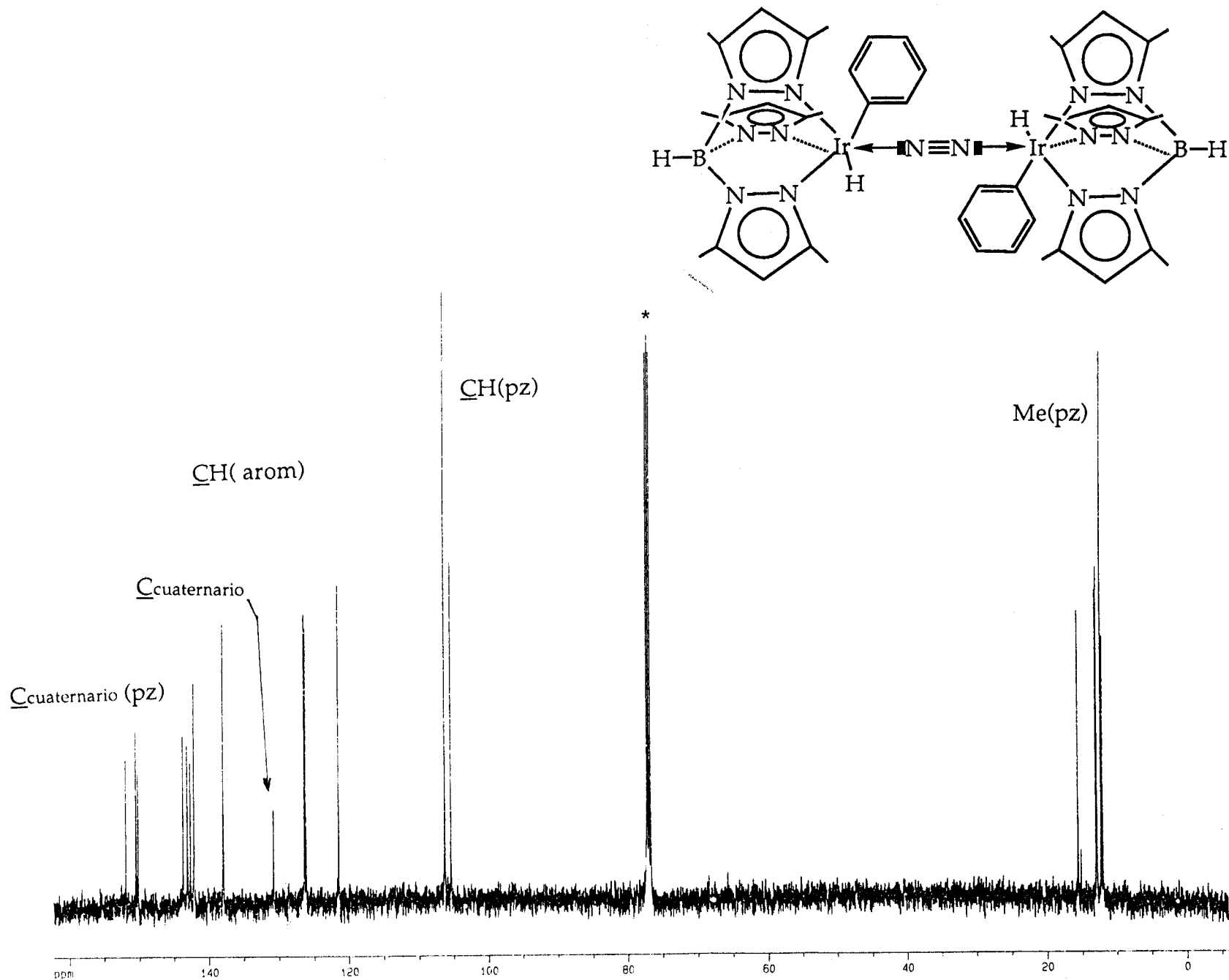
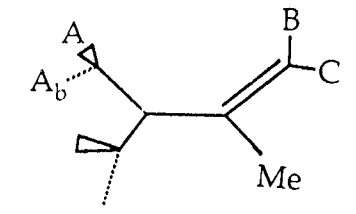
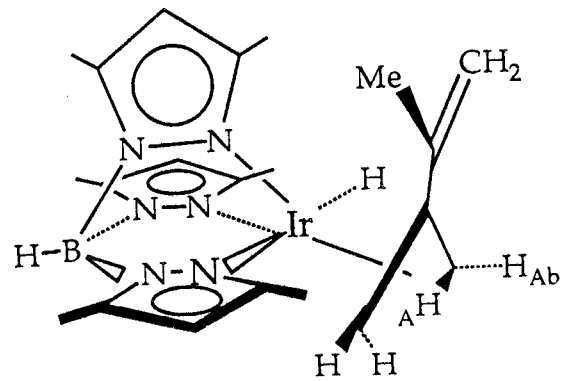


Figura Apen. 16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 15 (CDCl_3).



Me(pz)

Ir-H

CH(pz)

Hc

H_B

H_{A_b}

H_A

CH₃

Figura Apen. 17. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 16 (C₆D₆).

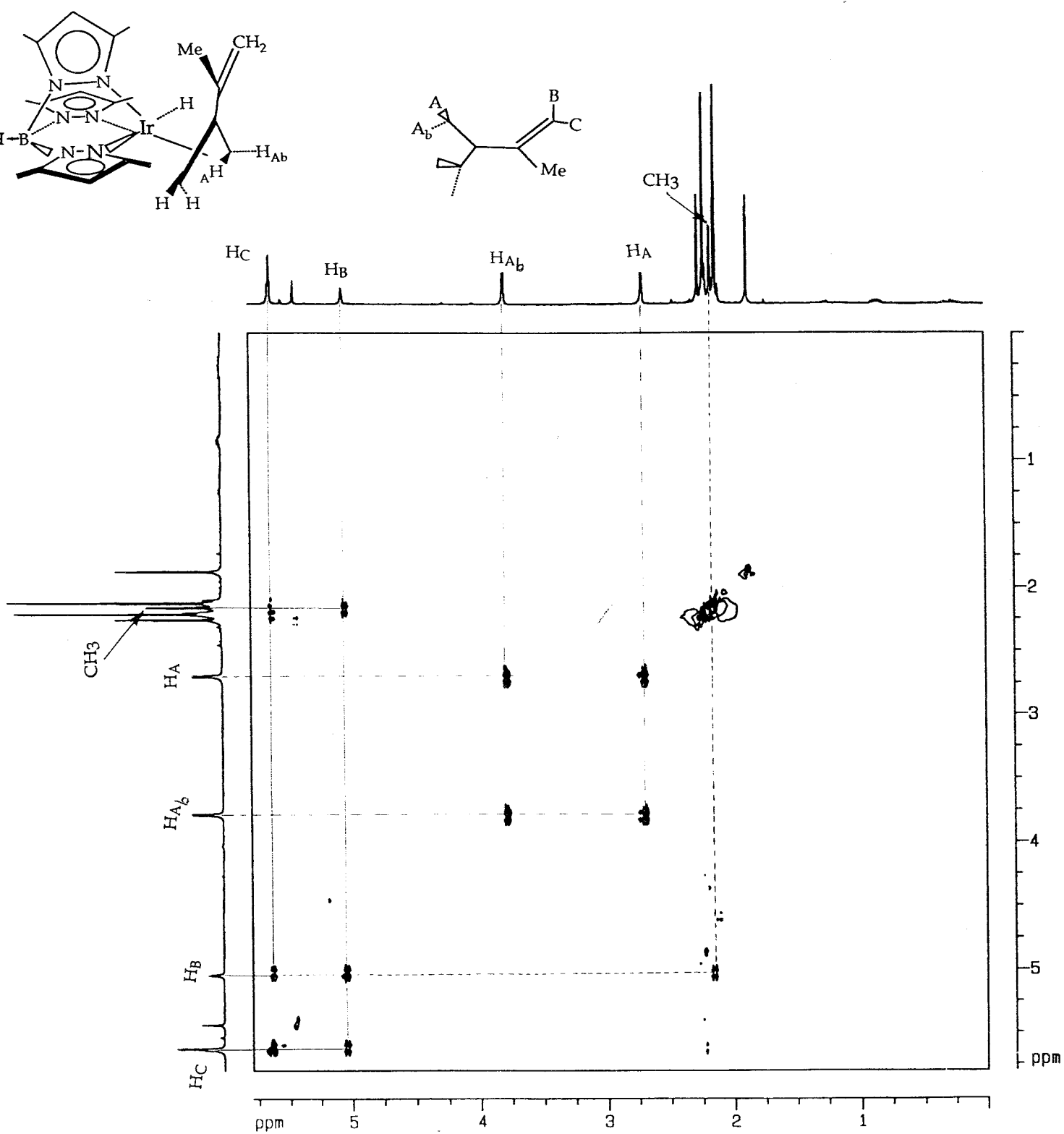


Figura Apen. 18. Espectro de COSY del compuesto 16 (C₆D₆).

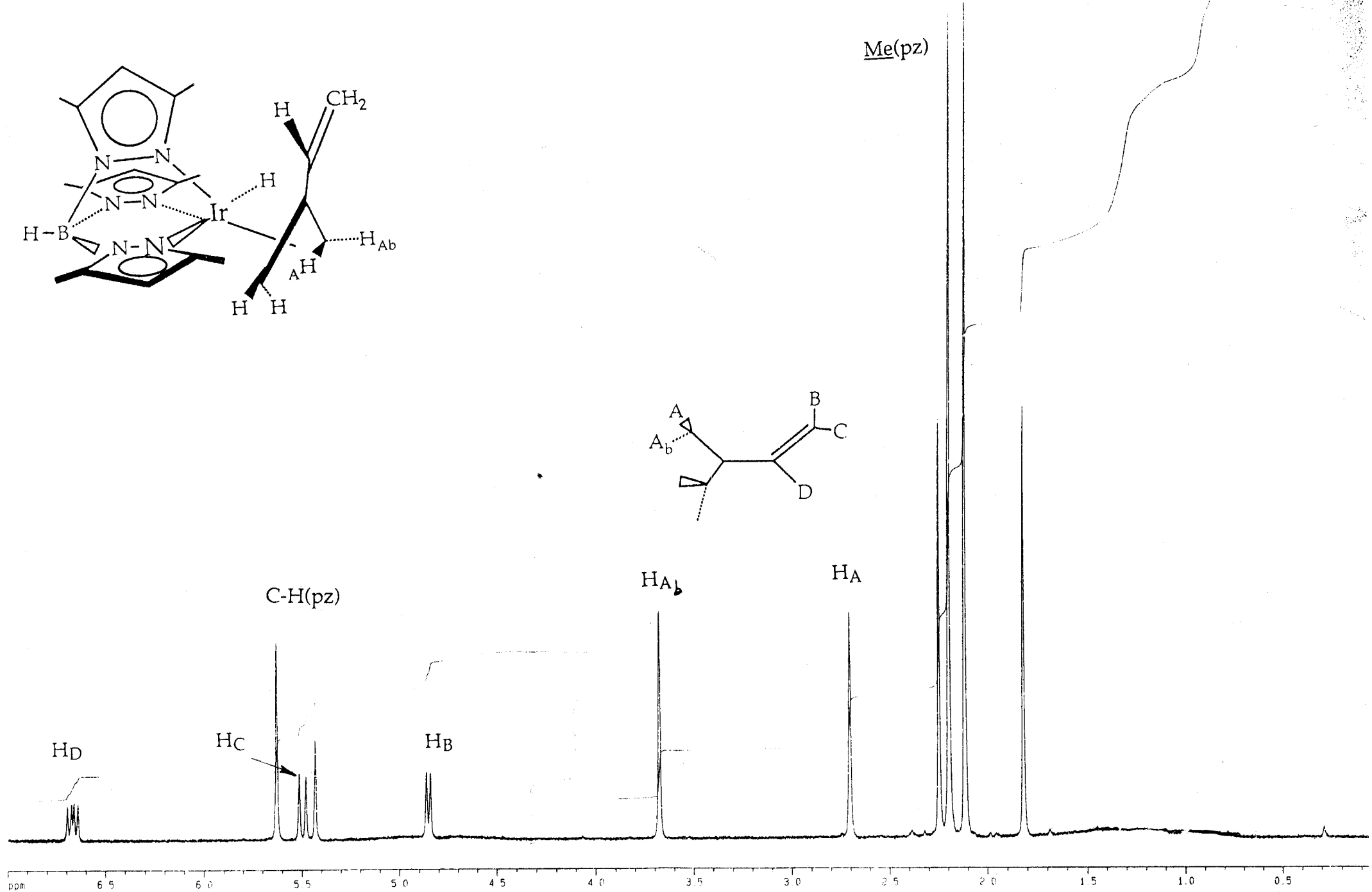


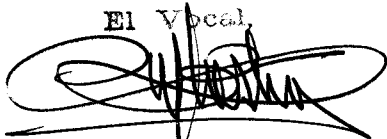
Figura Apen. 19. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 7 (C_6D_6).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Olivier Boutry Fremont
titulada Contribución a la química organome-
tálica de los elementos níquel e iridio
acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE

Sevilla, 8 de Julio 1994

El Vocal,

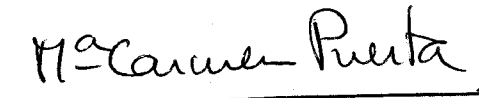


El Presidente

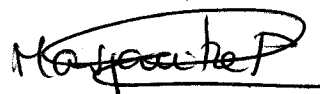
El Vocal,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,



500507428

FQU I T/528