

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Universidad de Sevilla



**Contribución al estudio
de carbenos N-heterocíclicos
de Ir(III) derivados de piridinas**

Florencia Vattier Lagarrigue

Tesis Doctoral

Sevilla, 2014

Contribución al estudio de carbenos N-heterocíclicos de Ir(III) derivados de piridinas

Trabajo presentado para aspirar
al Título de Doctora en Química

Florencia Vattier Lagarrigue

Directores de tesis:

Manuel López Poveda
Profesor de Investigación
(CSIC)

Margarita Paneque Sosa
Profesora de Investigación
(CSIC)

Tutor:

Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Sevilla

A Jorge
A Laura y Beatriz

La presente memoria de Tesis Doctoral es el final de un trabajo en cuya realización hay aportaciones de muchas personas a las cuales quiero expresar mi sincero agradecimiento. En primer lugar a mis directores de Tesis, el Dr. Manuel López Poveda y la Dra. Margarita Paneque Sosa, por darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación, por su apoyo y confianza, y por todo lo que de ellos he aprendido a lo largo de estos años. Al Profesor Ernesto Carmona por su confianza al acogerme en su Grupo de Investigación. A la Dra. Verónica Salazar por enseñarme tantos “trucos” del laboratorio y contagiarme su entusiasmo en cada una de sus visitas desde Méjico. Al Instituto de Investigaciones Químicas, especialmente a sus directores, que me han permitido desarrollar este trabajo de investigación junto a las labores que mi puesto de personal técnico conlleva.

Muchas gracias al Grupo del Profesor Antonio Laguna por la realización de las medidas de fotoluminiscencia. Al Dr. Eleuterio Álvarez y la Dra. Celia Maya por los estudios de difracción de Rayos X. Al Dr. Luis Sánchez por su siempre solícita ayuda. Un agradecimiento especial al Dr. Joaquín López Serrano que ha realizado los cálculos teóricos de los mecanismos de reacción recogidos en esta Memoria, por su dedicación y pacientes explicaciones.

Quiero expresar mi agradecimiento especialmente a todos los compañeros de laboratorio, a los que tras terminar su etapa aquí ya han partido buscando su futuro, mucha suerte, y a los que llegan cargados de

entusiasmo. Juntos compartimos el día a día y todos, en mayor o menor medida, van dejando una huella imborrable. Gracias a mis compañeros de tema, Ana P., Yohar y Crispín, juntos compartimos materiales de partida, columnas y carbenos, y juntos tuvimos muchas conversaciones interesantes de química y de la vida. A los que me acogieron al llegar Cristina, José Enrique, Mario e Irene; a los que han vuelto cargados de experiencia y con mucho que enseñar Patricia, Nuria, Laura y Ricardo. Gracias a los compañeros actuales Carlos, Natalia, Laura, María y Ángela, que traen su energía renovadora y que han compartido conmigo la etapa de escritura de esta Tesis. Muchas gracias a los compañeros del Laboratorio 9 Jesús, Orestes, Marta y Ana, y especialmente a Salva y Amor por su apoyo y sus consejos.

Un especial recuerdo a todos mis compañeros del Dpto. de Inorgánica de la Universidad de Burgos, en particular al Dr. Gustavo Espino. También quiero expresar mi cariño sincero a aquellas personas que me hicieron cogerle el gusto a la investigación la Dra. Mercedes Pérez-Manrique y el Dr. Juan Casares.

Gracias a mis padres y hermanos, a pesar de la distancia la familia es siempre ese punto de referencia al que mirar para orientarse, gracias por vuestro apoyo y ánimo constantes.

Gracias a Jorge, mi amor. Sin ti, esta Tesis nunca habría sido posible, gracias por tu resolución y constancia en el camino elegido; gracias por tus ánimos para superar los momentos difíciles y por compartir mis alegrías. Gracias por estar siempre a mi lado y darle sentido a todo, te quiero.

Gracias a mis hijas, Laura y Beatriz, mis tesoros. Esta Tesis es el esfuerzo de todas, gracias por vuestras tardes de “jugar sin hacer ruido”, por vuestros ánimos, por vuestra paciencia y vuestro cariño. Gracias por las risas que os provocan mis piridilidenos y por aguantar “el rollo”; siempre estáis ahí, con vuestra alegría, para recordarme lo que de verdad es importante. Gracias por ser tal y como sois, maravillosas.

ÍNDICE

Consideraciones Generales	1
Relación de compuestos nuevos descritos en esta Memoria	8
Abreviaturas y símbolos utilizados	11
Capítulo 1. Introducción	15
1.1. Aspectos generales de los carbenos NHC	19
1.2. La piridina como ligando NHC	25
1.3. Métodos de obtención de complejos NHC piridilidenos	27
1.4. Bibliografía	52
Capítulo 2. Síntesis y reactividad de piridilidenos derivados del complejo de Ir(III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, 1	61
2.1. Tautomerización de piridinas sustituidas en posición 2 mediante el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, 1	63
2.1.1.- Antecedentes	63
2.1.2.- Reacción del complejo 1 con 2-trimetilsililpiridina.....	67
2.1.3.- Obtención del carbeno de piridina con el fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$	73
2.1.4.- <i>N</i> -Alquilación del piridilideno 11	75
2.1.5.- Reacción del piridilideno 11 con piridina.....	78
2.1.6.- Reacción del complejo 1 con 2-acetilpiridina	82

2.1.7.- Reacción del complejo 1 con 2-piridona (2-hidroxipiridina)	85
2.1.8.- Reacción del complejo 1 con 2-fluoropiridina.....	87
2.1.9.- Reacción del complejo 1 con 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina	90
2.1.10.- Reacción de complejo 1 con pirimidina	94
2.1.11.- Experimentos de deuteración efectuados en relación a la formación de piridilidenos	95
2.2. Reactividad de los piridilidenos $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\overline{\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{R})\text{NH}})$ frente a sustratos de interés.....	101
2.2.1.- Antecedentes.....	101
2.2.2.- Reacción de los piridilidenos 11 , 2 y 3 con hidrógeno molecular.....	103
2.2.3.- Reactividad del piridilideno 11 frente a monóxido de carbono	110
2.2.4.- Reacción del piridilideno 11 con dióxido de carbono. Reacción del carbonilo 30 con $^t\text{BuOOH}$	113
2.2.5.- Reactividad de los piridilidenos 11 y 2 frente a formaldehido	119
2.2.6.- Reactividad de los piridilidenos 11 , 2 y 3 frente a oxígeno molecular.....	123
2.3. Bibliografía	137
Capítulo 3. Tautomerización de piridinas sustituidas en posición 2 mediante el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$	141
3.1. Antecedentes	143
3.2. Reactividad del complejo 42 frente a benceno.....	147

3.3.	Reactividad del complejo 42 frente a piridinas sustituidas en posición 2	158
3.3.1.-	Reacción del complejo 42 con 2-picolina.....	158
3.3.2.-	Reacción del complejo 42 con 2-dimetilaminopiridina	164
3.3.3.-	Reacción del complejo 42 con 2-acetilpiridina	167
3.3.4.-	Reacción del complejo 42 con 2-trimetilsililpiridina.....	169
3.3.5.-	Reacción del complejo 42 con piridina, obtención de los carbenos de piridina	175
3.3.6.-	Reacción del complejo 42 con 2-metoxipiridina	183
3.3.7.-	Reacción del complejo 42 con 2-fluoropiridina	187
3.4.	Reacciones del complejo 42 con piridinas con sustituyentes en posición 4	190
3.5.	Consideraciones cinéticas y termodinámicas	190
3.6.	Tautomerización de polipiridinas mediante el complejo $Tp^{Me_2}Ir(\eta^4-CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)$, 42	195
3.6.1.-	Consideraciones generales.....	195
3.6.2.-	Reacción del complejo 42 con 2,2'-bipiridina	198
3.6.3.-	Reacción del complejo 42 con 1,10-fenantrolina	202
3.6.4.-	Reacción del complejo 42 con 2,2':6',2''-terpiridina	204
3.6.5.-	Propiedades fotofísicas de los piridilidenos derivados de polipiridinas	212
3.7.	Reactividad del complejo 42 frente a otros compuestos nitrogenados	214
3.7.1.-	Reacción del complejo 42 con hidroxilamina	214

3.7.2.- Reacción del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{CHC}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, 75 , con hidroxilamina.....	223
3.7.3.- Reacción del complejo 42 con hidracina.....	225
3.8. Bibliografía	226
Capítulo 4. Parte Experimental. Procedimientos de síntesis y caracterización de los compuestos	233
Anexo. Datos cristalográficos.....	295
Conclusiones	349

Consideraciones Generales

La investigación científica tiene como misión generar conocimiento que contribuya a solucionar las necesidades de la sociedad y conduzca a una mayor comprensión del comportamiento de la naturaleza. En concreto, la investigación química debe abordar grandes retos, para los que necesita desarrollar procesos y tecnologías sostenibles que respeten el entorno natural y social. En este contexto, la química organometálica está revolucionando las estrategias de síntesis de productos de alto valor añadido, de forma especial mediante la obtención de nuevos catalizadores más eficaces y selectivos. Los compuestos organometálicos que poseen ligandos del tipo carbeno N-heterocíclico están proporcionando excelentes resultados tanto en el campo de la catálisis como en aplicaciones basadas en sus propiedades ópticas, en la interacción con sistemas biológicos, y otras. La posibilidad de modular sus cualidades estéreo-electrónicas, así como la versatilidad en las propiedades químicas que presentan los complejos organometálicos con este tipo de ligandos, aportan características técnicas inalcanzables para especies con otros grupos funcionales.

Hoy en día, se conoce una gran cantidad de complejos con ligandos N-heterocíclicos y sus características y vías de reacción se hallan ampliamente descritas en la literatura, especialmente los derivados de heterociclos de cinco miembros. Los carbenos derivados de piridinas han sido hasta ahora menos explorados, sin embargo, dadas las características de estos heterociclos, se espera que proporcionen rutas de reactividad y propiedades innovadoras. Por todo ello, se hace necesaria la profundización en el conocimiento de su naturaleza y comportamiento, así como de los mecanismos de reacción que conducen a su formación.

Una de las líneas de investigación que desarrolla nuestro Grupo tiene como objetivo el estudio de las reacciones de ruptura y formación de enlaces C–H, C–O, C–C y otros, inducidas por complejos de metales del grupo 9. Dentro de esta línea, nuestro Grupo emprendió el estudio de la síntesis de complejos de iridio con ligandos carbeno N-heterocíclicos derivados de piridinas a partir del complejo de Ir(III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$; se analizaron sus propiedades y mecanismos de reacción y se investigó la reactividad de los productos formados frente a hidrocarburos ligeros. Las conclusiones obtenidas, que se publicaron en los medios especializados, permitieron sentar las bases del proceso de tautomerización de piridinas en este sistema, así como la descripción de las etapas fundamentales en estas transformaciones. Con el objetivo de ampliar el conocimiento en este campo, se consideró de interés extender el estudio de los procesos de tautomerización a otras piridinas, con sustituyentes de distinta naturaleza, así como la preparación de piridilidenos a partir de otros precursores de iridio con diferentes características estructurales.

El trabajo recogido en esta Tesis Doctoral se ha organizado en cuatro capítulos. El primero consiste en una introducción donde se describen brevemente los procedimientos más habituales de síntesis de carbenos N-heterocíclicos derivados de piridinas. En el segundo, se estudian las reacciones de tautomerización de algunas piridinas 2-sustituidas inducidas por el complejo de iridio $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, y que conducen a la formación de carbenos N-heterocíclicos y, en algunos casos, a otros productos de interés. La información obtenida, que complementa los resultados descritos con anterioridad por nuestro Grupo, nos ha permitido aumentar el conocimiento acerca del mecanismo de reacción del proceso de tautomerización de piridinas. En la segunda parte de este capítulo se describe el estudio de la reactividad de los carbenos piridilidenos, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH})_3\text{C}(\text{R})\text{NH}})$, donde R es H, Me o Ph, frente a sustratos de interés como hidrógeno, oxígeno, CO, CO₂ y formaldehído. Los productos de reacción y los mecanismos que siguen en su formación se exponen con detalle y evidencian la capacidad de los ligandos piridilidenos para inducir reactividad en los compuestos.

En el tercer capítulo, se describe la síntesis de piridilidenos derivados de piridinas sustituidas en posición 2, mediante tautomerización inducida por el complejo de Ir(I) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, descrito hace unos años por nuestro Grupo de Investigación, y que reacciona transformándose en un compuesto de Ir(III) con un ligando de tipo 2-buteno-1,4-diilo. Los resultados obtenidos, así como la interesante reactividad frente a benceno observada para este dienocomplejo, han permitido proponer un mecanismo para la reacción de tautomerización de piridinas en este sistema. Se han encontrado muchas semejanzas con el mecanismo descrito para el sistema del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, aunque las características estructurales específicas que posee el dienocomplejo han conducido a una reactividad diferente, con formación de nuevas e interesantes especies. Por otra parte, se detalla la reactividad observada de este complejo frente a otros compuestos nitrogenados que ha proporcionado novedosos resultados.

Las nuevas especies se han caracterizado por medio de estudios de espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C , mono y bidimensionales, y en cada caso se ha completado mediante análisis elemental o espectroscopía de masas de alta resolución; estos datos junto a la descripción detallada de los procesos de síntesis se encuentran recogidos en el cuarto capítulo como Parte Experimental. Asimismo, el estudio mediante difracción de rayos X de los cristales obtenidos ha permitido conocer la estructura en estado sólido de muchos de los compuestos sintetizados. Estos estudios han sido realizados por el Dr. Eleuterio Álvarez, del Instituto de Investigaciones Químicas, y la Dra. Celia Maya, de la Universidad de Sevilla. Los datos cristalográficos se recogen en el Anexo. Con el fin de simplificar la visualización de estas estructuras se han omitido la mayoría de los átomos de hidrógeno en las representaciones ORTEP.

Algunas propuestas de mecanismos de reacción que se detallan a lo largo de esta Memoria han sido analizadas teóricamente, mediante cálculos DFT, por el Dr. Joaquín López Serrano. Una descripción detallada de los resultados queda fuera del alcance de esta Tesis Doctoral, por ello sólo se comentarán brevemente, si

bien se pueden consultar los detalles computacionales en las publicaciones correspondientes.

Con el fin de facilitar la lectura, las citas bibliográficas aparecen al pie de página y de forma recopilada al final de cada capítulo. La numeración de los Esquemas y Figuras es independiente en cada sección y se indica mediante el número del capítulo y el número correlativo de cada Esquema o Figura. En la Introducción los compuestos se identifican con letras mayúsculas; en cambio, en los capítulos de Discusión de Resultados se utiliza numeración árabe y continua para toda la Memoria, los intermedios de reacción se etiquetan en estos capítulos con letras mayúsculas.

Los resultados experimentales obtenidos durante la realización de la presente Tesis Doctoral, han dado lugar a las siguientes publicaciones en revistas científicas:

1.- “*Monodentate, N-Heterocyclic Carbene-Type Coordination of 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline to Iridium*” S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4380.

2.- “*Synthesis and Structural Characterization of a Binuclear Iridium Complex with Bridging, Bidentate N-Heterocyclic Carbene Coordination of 2,2':6',2''-Terpyridine*” M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2009**, 5561.

3.- “*Metallacyclic Pyridylidene Structures from Reactions of Terminal Pyridylidenes with Alkenes and Acetylene*” E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3496.

4.- “*C–N Bond Formation by O₂-Mediated Dehydrogenative Coupling of Phenyl and NH-pyridylidene Ligands on Tp^{Me2}Ir^{III} Complexes*” Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, V. Salazar, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9302.

5.- “Tautomerization of 2-Substituted Pyridines to N-Heterocyclic Carbene Ligands Induced by the 16 e⁻ Unsaturated [Tp^{Me2}Ir^{III}(C₆H₅)₂] Moiety” S. Conejero, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644.

6.- “Iridium(III) complexes with polypyridine ligands coordinated as N-heterocyclic carbenes. Synthesis, structure and photophysical properties” S. Conejero, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, A. Laguna, O. Crespo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14126.

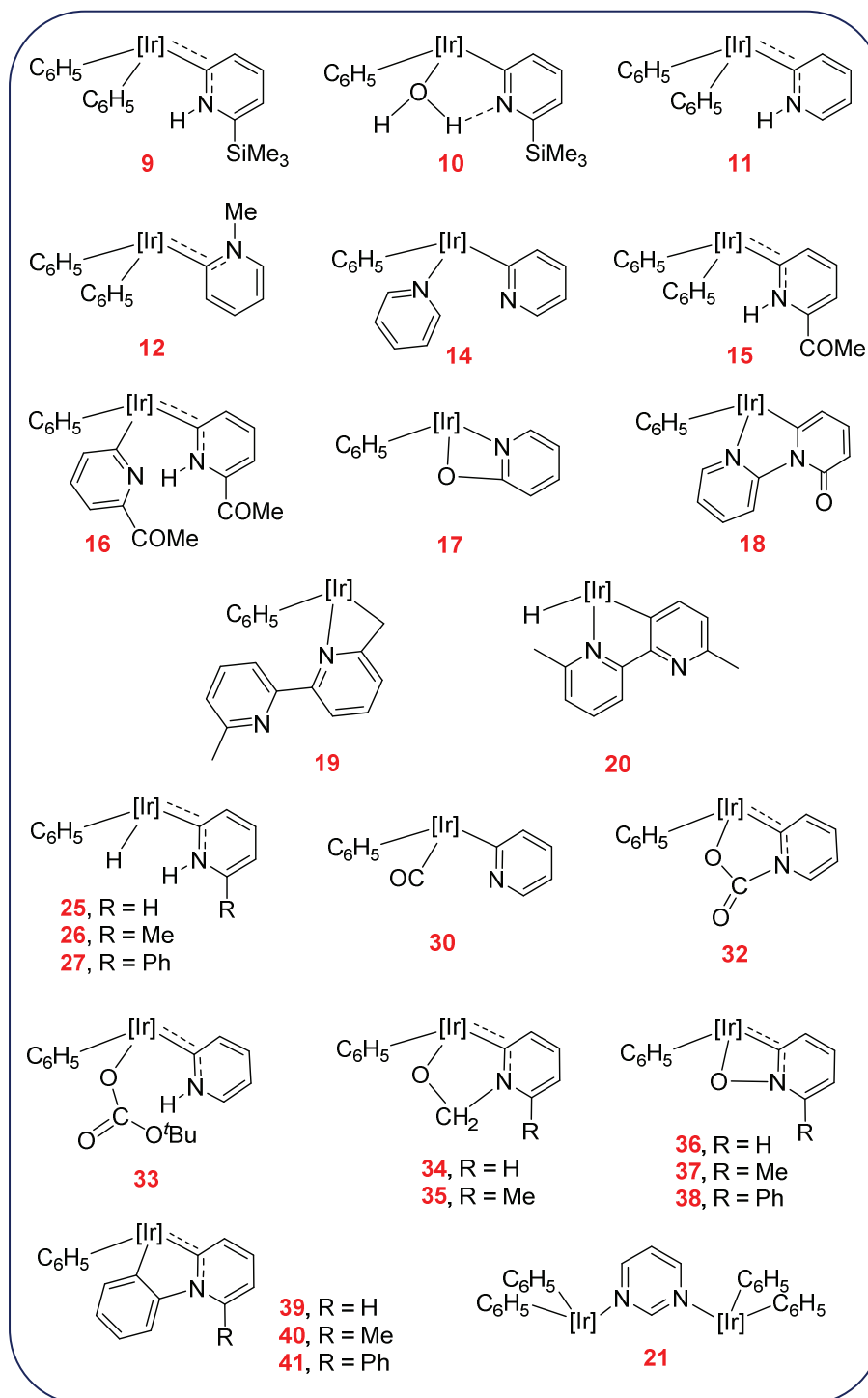
7.- “Reactivity Studies of Iridium Pyridylidenes [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(C(CH)₃C(R)NH)] (R = H, Me, Ph)” C. Cristóbal, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4003.

8.- “Experimental Evidences in Favour of the Hydroxylamine→Nitrene-Water Tautomerization on the Coordination Sphere of Ir^{III} Centres” C. Cristóbal, J. López-Serrano, A. M. Lozano-Vila, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, A. Vivancos, E. Álvarez, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10128.

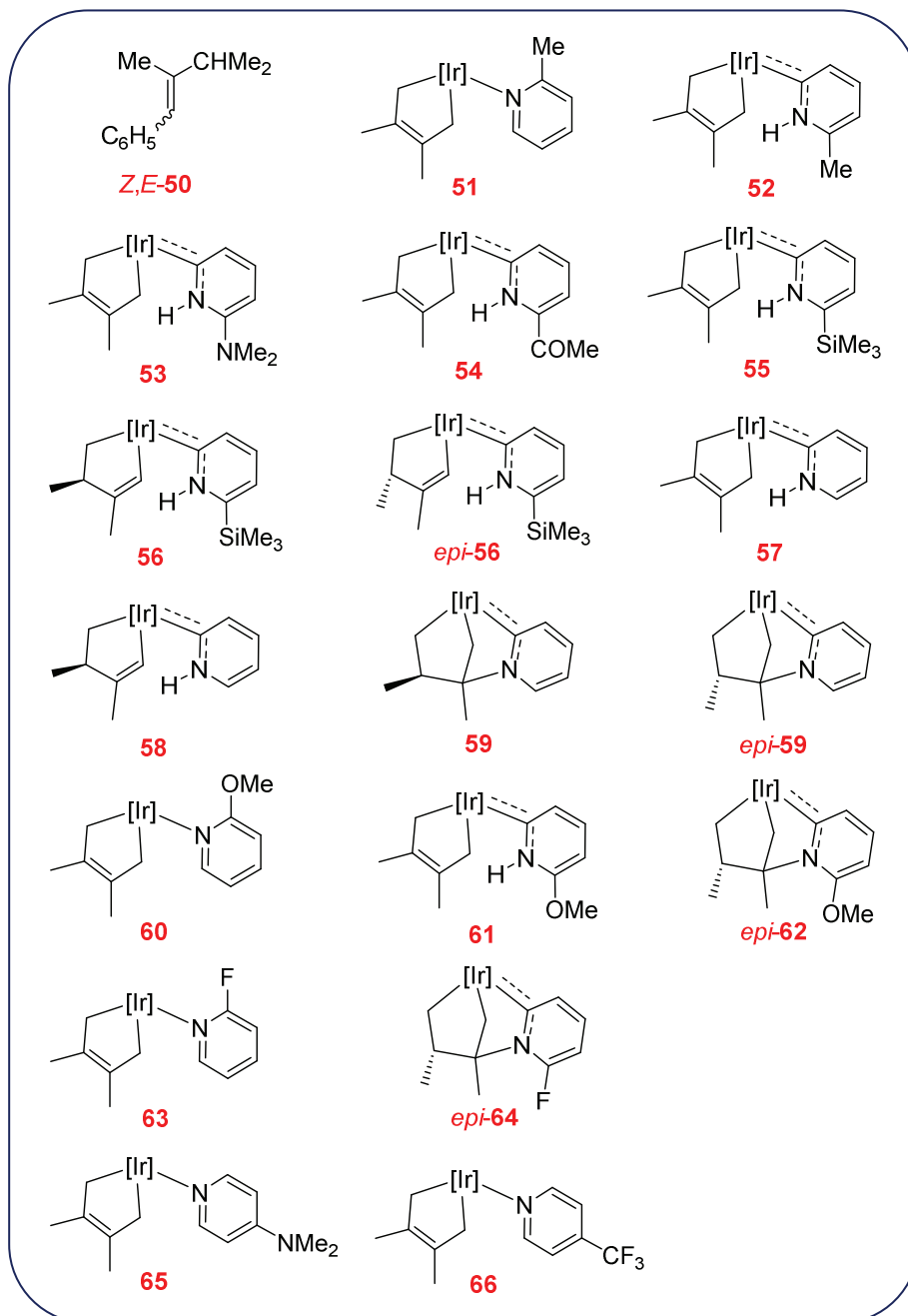
9.- “Tautomerization of Pyridine and 2-Substituted Pyridines to Pyridylidene Ligands by the Iridium(I)-Diene Complex Tp^{Me2}Ir(η⁴-CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)” F. Vattier, V. Salazar, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Álvarez, *Organometallics* **2014**, *33*, 498.

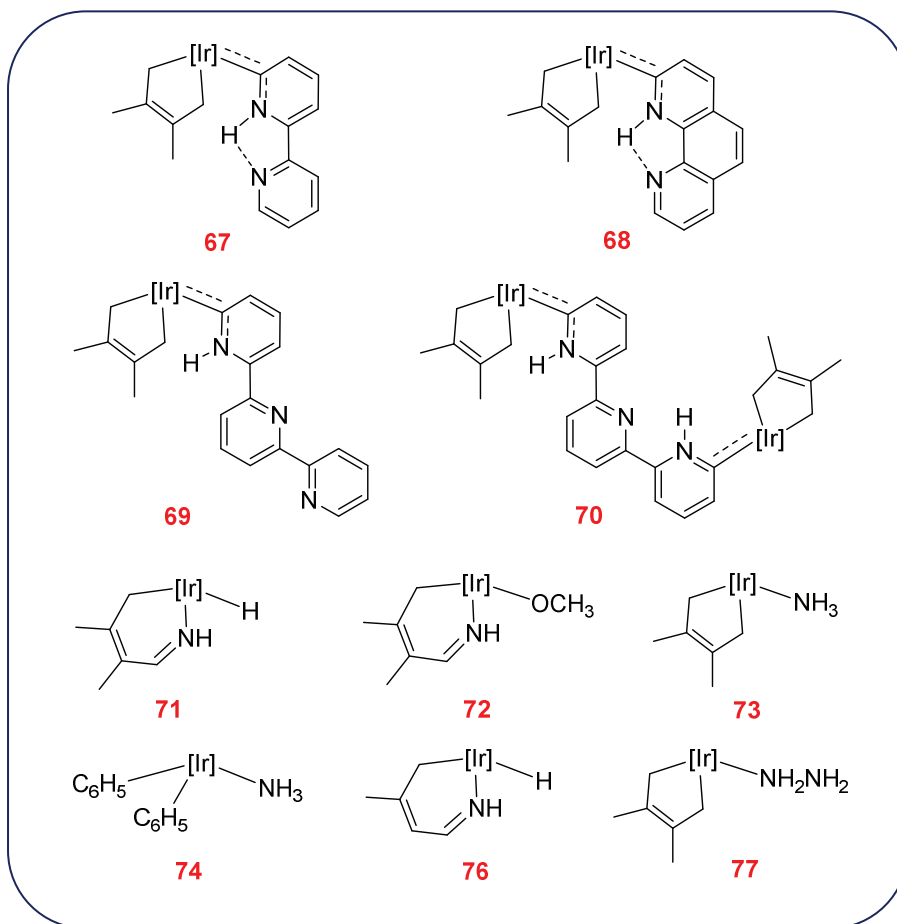
Relación de compuestos nuevos descritos en esta Memoria.

Capítulo 2



Capítulo 3





Nota: Los productos **38** y **41** fueron preparados por primera vez por el Dr. Yohar A. Hernández Rojas.

Abreviaturas y símbolos utilizados

Me	metilo, $-\text{CH}_3$
Ph	fenilo, $-\text{C}_6\text{H}_5$
^t Bu	<i>terc</i> -butilo, $-\text{CMe}_3$
ⁱ Pr	<i>iso</i> -propilo
THF	tetrahidrofurano
DMSO	dimetilsulfóxido
Et ₂ O	éter dietílico
Tp ^{Me₂}	ligando hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato
[Ir]	Tp ^{Me₂} Ir
Tp ^{Mes}	ligando hidrotris(3-mesitilpirazolil)borato
pz	pirazol
L	ligando donador de 2 electrones
η	indicador del número de átomos contiguos participantes en el enlace de un ligando al metal
κ	número de posiciones por las que se enlaza un ligando al metal
NHC	carbeno N-heterocíclico
equiv.	equivalentes
h	horas
min	minutos
atm	atmósferas de presión
g	gramos
mmol	milimoles
mL	mililitros
aq.	acuoso
Å	angstrom

Consideraciones Generales

kcal·mol ⁻¹	kilocalorías por mol
Anal. Calc.	análisis elemental calculado expresado en forma de porcentaje
Expt.	experimental
Rdto.	rendimiento
°	grados
°C	grado centígrado
M	concentración molar
K _{eq}	constante de equilibrio
k _v	constante de velocidad
ref.	referencia
cap.	capítulo
pag.	página
ORTEP	representación cristalográfica (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot)
IR (FT-IR)	espectro de Infrarrojo (de transformada de Fourier)
HRMS	espectros de masas de alta resolución (High Resolution Mass Spectra)
t _{1/2}	tiempo de vida media
d _n	n átomos de deuterio
σ-CAM	mecanismo del tipo σ-complex assisted metathesis
DFT	teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory)

Abreviaturas y símbolos utilizados para RMN

RMN	resonancia magnética nuclear
δ	desplazamiento químico
ppm	partes por millón
s	singulete
d	doblete
t	triplete
q	cuartete
sept	septuplete
m	multiplete
a	ancho
${}^nJ_{AB}$	constante de acoplamiento de los núcleos A y B separados por n enlaces
Hz	hertzios
C _q	carbono cuaternario
pz	perteneciente a un anillo de pirazol
BD	perteneciente al ligando butenodiilo
ar	aromático
<i>o</i> -	orto
<i>m</i> -	meta
<i>p</i> -	para
COSY	espectroscopía de correlación ${}^1\text{H}$ - ${}^1\text{H}$
NOESY	espectroscopía de efecto nuclear Overhauser
HSQC	espectroscopía de correlación heteronuclear simple (Heteronuclear Single Quantum Correlation)
HMBC	espectroscopía de correlación heteronuclear múltiple (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)

Capítulo 1

Introducción

Se denominan carbenos N-heterocíclicos aquellas especies con un átomo de carbono divalente en una estructura cíclica, que se encuentran estabilizadas por la presencia de, al menos, un heteroátomo. La síntesis de compuestos organometálicos que contienen ligandos carbenos N-heterocíclicos (NHC según sus siglas en inglés) es un campo de investigación que se ha desarrollado intensamente durante las últimas décadas.¹ Las múltiples aplicaciones que poseen estos complejos y su gran utilidad sintética, especialmente en el campo de catálisis homogénea,² han posibilitado su incorporación a muchos procesos industriales. Incluso en el

¹ a) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247; b) G. Bertrand (Ed.) *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 5397-6252; c) R. H. Crabtree (Ed.) *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5-6), 595-896; d) F. Glorius, (Ed.) *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 21; e) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; g) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445; h) P. Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; i) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755.

² Para revisiones sobre catalizadores NHC organometálicos, véase: a) S. P. Nolan (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768; c) R. E. Douthwaite, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 702; d) V. Dragutan, I. Dragutan, I. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765; e) M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valente, *Synthesis* **2008**, *17*, 2776; f) B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, *257*, 75; g) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511.

Introducción

sector farmacéutico, los complejos organometálicos con ligandos NHC han encontrado aplicaciones como agentes antimicrobianos y antitumorales.³

En la Figura 1-1 se muestran los ejemplos más ilustrativos de las aplicaciones actuales más extendidas: los catalizadores de segunda generación de Grubbs y Nolan para metátesis de olefinas,⁴ y los catalizadores para reacciones de acoplamiento cruzado desarrollados por Organ⁵ y que actualmente son comerciales.⁶

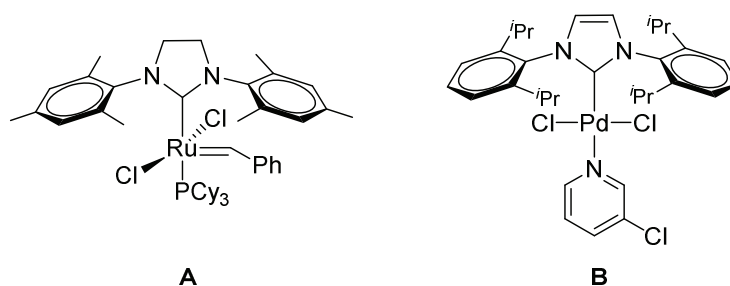


Figura 1-1. A: catalizador de Grubbs de segunda generación para metátesis de olefinas. **B:** catalizador PEPPSI desarrollado por Organ para reacciones de acoplamiento cruzado.

Modificando las características, tanto electrónicas como estéricas, de estos ligandos NHC se han podido obtener otros catalizadores organometálicos que no sólo muestran una gran eficiencia para un amplio abanico de reacciones, sino que también permiten el diseño del catalizador adecuado

³ a) B. Centikaya, E. Centikaya, H. Kucukbay, R. Durmaz, *Arzneim.-Forsch.* **1996**, *46*, 821; b) M.-L. Teyssot, A.-S. Jarrousse, M. Manin, A. Chevy, S. Roche, F. Norre, C. Beaudoin, L. Morel, D. Boyer, R. Mahiou, A. Gautier, *Dalton Trans.* **2009**, 6894.

⁴ a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; b) J. Huang, H. Z. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375.

⁵ C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.

⁶ Debido a la disparidad de criterios en cuanto a la representación del enlace metal-carbeno, a lo largo de la presente introducción se ha respetado la preferencia de cada autor según las fuentes bibliográficas consultadas.

para cada tipo de transformación.⁷ En algunos casos estas especies han llegado a sustituir a los catalizadores ya clásicos con ligandos fosfinas y derivados. Esta versatilidad ofrece nuevas oportunidades sintéticas que extienden los usos de los complejos NHC a muchos campos industriales.

En este contexto, la investigación acerca de los mecanismos de formación de los complejos con ligandos carbenos NHC, así como sobre las diferentes cualidades que presentan en función de sus características estéreo-electrónicas, se convierte en un tema de gran interés y, por este motivo, nuestro Grupo de Investigación desarrolla, desde hace algunos años, una línea de trabajo centrada en la obtención y estudio de las características de complejos con ligandos carbenos N-heterocíclicos derivados de piridinas, dentro de la cual se enmarca la presente Tesis Doctoral. Así mismo, el estudio de la reactividad de estos compuestos frente a diversas moléculas sencillas como hidrógeno, oxígeno, CO, etc., aporta conocimientos que permiten la modulación de las características deseadas en especies con aplicaciones futuras.

1.1.- Aspectos generales de los carbenos NHC

Los carbenos se definen como compuestos neutros que contienen un átomo de carbono divalente con sólo seis electrones en su capa de valencia. En un principio fueron considerados especies inestables, altamente reactivas, que se postulaban como intermedios en transformaciones orgánicas, hasta que se consiguió su preparación y caracterización. En 1915, Chugaev preparó el primer complejo organometálico de naturaleza carbénica, un compuesto de platino con una función hidracina,⁸ si bien su estructura definitiva y su

⁷ a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874; b) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.

⁸ L. Chugaev, M. Skanavy-Grigorizeva, *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776.

Introducción

carácter de carbeno no se dilucidó hasta 1973.⁹ La “sal roja” de Chugaev, que se muestra en la Figura 1-2 (especie **C**), se obtiene por reacción entre el complejo tetrakis(metilisocianuro) de platino(II) con hidracina. En la década de 1960, Fischer¹⁰ preparó el primer complejo carbonilo con un enlace metal-carbeno y en 1968 Öfele¹¹ y Wanzlick¹² publicaron de forma independiente la síntesis de complejos con ligandos carbenos N-heterocíclicos de tipo imidazolil-2-ilidenos obtenidos mediante desprotonación de sales de imidazol, y estabilizados por coordinación a un centro metálico, aunque en ningún caso se pudieron aislar estos carbenos como especies estables (Figura 1-2, **D**, **E**).

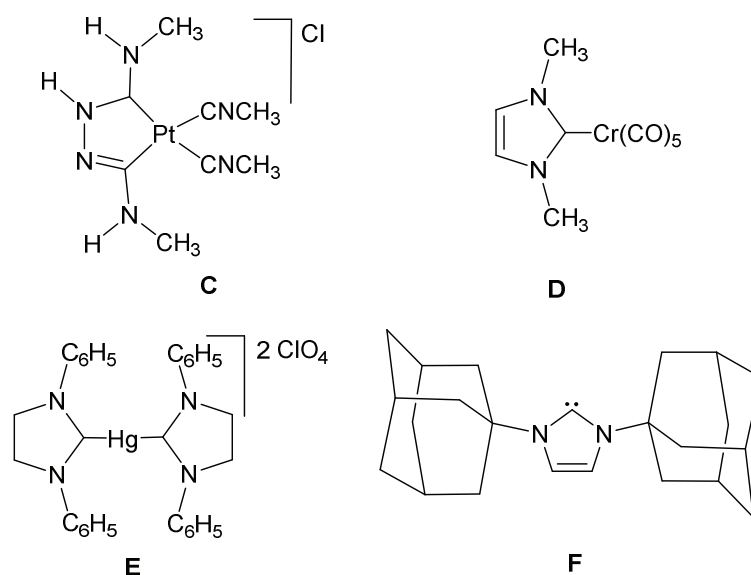


Figura 1-2. Carbenos NHC unidos a un centro metálico obtenidos por distintos investigadores. **C:** Chugaev, **D:** Öfele, **E:** Wanzlick; carbeno NHC estable en forma libre, **F:** Arduengo.

⁹ W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 451.

¹⁰ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

¹¹ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.

¹² H.-W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.

Sin embargo, la química de los compuestos tipo carbeno NHC no despertó especial interés hasta que en 1991, Arduengo consiguió aislar y cristalizar el primer carbeno N-heterocíclico estable, el 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno,¹³ compuesto **F** representado en la Figura 1-2, obtenido mediante la desprotonación de la sal de imidazol con hidruro de sodio y una cantidad catalítica de DMSO. El sufijo *-ilideno* se añade a la raíz para indicar el carácter de carbeno, los primeros carbenos sintetizados se encontraban siempre estabilizados por coordinación a un metal y originariamente se pensó que la naturaleza de este enlace era doble, con un orden de enlace cercano a dos entre el carbono divalente y el metal. Con el tiempo se ha comprobado que esto no es así y que los carbenos metálicos estabilizados por heteroátomos presentan un orden de enlace cercano a la unidad, sin embargo, se ha mantenido la nomenclatura inicial.

El éxito de este método de obtención de imidazolil-2-ilidenos estables marcó el comienzo de una nueva etapa en la que se prepararon de forma viable y económica numerosos ligandos derivados de sales de imidazol, a menudo llamados *carbenos de Arduengo*. Posteriormente los métodos sintéticos desarrollados se aplicaron a la preparación de carbenos NHC derivados de otros heterociclos como pirazoles, pirroles, triazoles y heterociclos con anillos de seis miembros. En 1995, Herrmann publicó el primer caso de aplicación catalítica de un complejo de paladio con un ligando carbeno NHC.¹⁴ Desde entonces se han sintetizado una gran cantidad de complejos de metales de transición que contienen carbenos

¹³ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

¹⁴ W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.

Introducción

N-heterocíclicos con variadas aplicaciones en catálisis homogénea,¹⁵ convirtiéndose en ligandos tan útiles en este campo como los de tipo ciclopentadienilos y las fosfinas.¹⁶ Recientemente se han preparado complejos solubles en agua con ligandos NHC que muestran actividad catalítica.¹⁷

Los carbenos con hibridación sp^2 se pueden encontrar en dos posibles estados fundamentales: singlete y triplete, como se representan en la Figura 1-3-a. El estado singlete se encuentra favorecido cuando los sustituyentes en posición α pueden introducir carga en el orbital p vacío del carbono divalente, aportando una componente π al enlace. En el caso de los derivados de imidazolil-2-ilideno, se pueden proponer las formas resonantes **I**, **II** y **III**,^{1e} (Figura 1-3-b). La mayor contribución de la forma **II** queda demostrada al comparar las distancias de enlace C–N, que son mayores que en el precursor catiónico, y el ángulo N–C–N, que es menor.¹⁸

¹⁵ a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490; b) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674; c) T. J. Seiders, D. W. Williams, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225; d) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236; e) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; f) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363; g) M. S. Viciu, R. F. Germaneau, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4053; h) J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103; i) J. J. van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502; j) M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749.

¹⁶ R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451.

¹⁷ L.-A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 270.

¹⁸ W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1767.

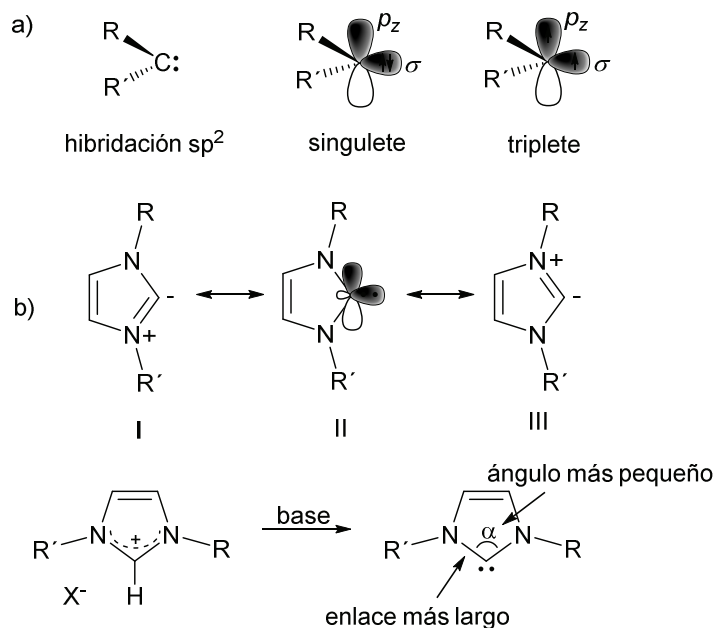


Figura 1-3. a) Posibles configuraciones electrónicas para carbenos sp^2 ; b) formas resonantes para imidazolil-2-ilidenos. y la ruta de síntesis más común para estas especies.

Los carbenos N-heterocíclicos presentan una gran estabilidad, tanto por factores estéricos como electrónicos, y a diferencia de los carbenos “tradicionales”, es decir, sin heteroátomos en posición α , el efecto electrodonador de los átomos de nitrógeno adyacentes al carbono carbénico hace que sean ricos en electrones y que puedan actuar como nucleófilos.^{6a} En muchos casos la fuerte donación σ del ligando NHC incrementa la estabilidad y la actividad catalítica de los complejos metálicos^{1g,19} y en comparación con los ligandos fosfina son, en general, menos lábiles.²⁰

¹⁹ a) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439; b) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O’Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7262; c) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8690; d) A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015; e) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5560; f) M. Alcarazo, K. Radkowski, R. Goddard, A. Füstner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 776.

²⁰ R. H. Grubbs (Ed.) *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pag. 70 y sig.

Introducción

En función del número de heteroátomos que estabilicen la molécula y de la posición del carbono carbenico, está ampliamente aceptada^{1g,1i} la clasificación de los distintos carbenos en *normales* o *clásicos*, también llamados *carbenos de Arduengo* (**a**, **d** y **e** en la Figura 1-4), *anormales* o *no clásicos* que son aquellos para los que no es posible dibujar una forma canónica sin separación de cargas formales (**b**, **c**, **f**, **g**), y *remotos* aquellos en los que el carbono de naturaleza carbeno no se encuentra adyacente a ningún heteroátomo (**f**, **g**).

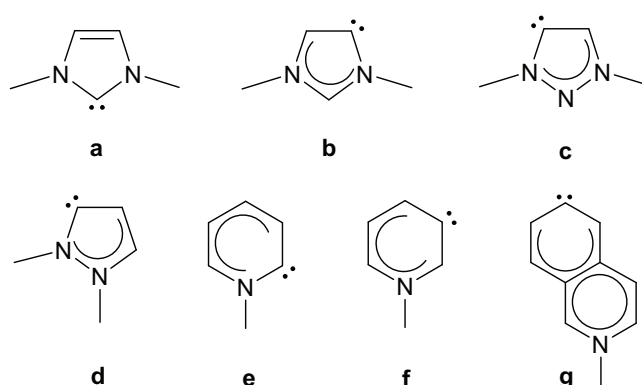


Figura 1-4. Distintos tipos de carbenos N-heterocíclicos.

Desde su descubrimiento, los carbenos N-heterocíclicos más estudiados y utilizados han sido los derivados de anillos de cinco miembros tipo imidazol, pirazol, triazol y análogos, en los que los heteroátomos que posibilitan la estabilización de las especies son generalmente nitrógeno, azufre y fósforo. También se han descrito ligandos NHC que contienen un átomo metálico en el esqueleto de un imidazol y se coordinan a otro centro metálico.²¹ Sin embargo, desde hace unos años se han obtenido con éxito complejos con

²¹ a) J. Ruiz, L. García, B. F. Perandones, M. Vivanco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3010;
b) J. Ruiz, L. García, C. Mejuto, M. Vivanco, M. R. Díaz, S. García-Granda, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2129.

ligandos carbeno estables derivados de piridinas,²² y se ha observado que presentan ciertas características que se traducen en ventajas en los procesos catalíticos frente a los derivados de anillos de cinco miembros. Si bien los carbenos aislados piridilidenos son altamente inestables, cuando se encuentran estabilizados por un metal de transición resultan ser ligandos mejores dadores σ que los carbenos derivados de imidazol y pirazol,²³ de hecho se encuentran entre los ligandos neutros σ dadores más fuertes conocidos hasta ahora.²⁴

1.2.- La piridina como ligando NHC

Como se muestra en la Figura 1-5, la piridina puede encontrarse en tres formas tautómeras de naturaleza carbeno que según su manera de coordinarse al metal darán lugar a: carbeno NHC normal (forma **II**), carbeno remoto anormal (forma **III**) y carbeno normal y remoto (forma **IV**). A partir de los estudios teóricos se ha encontrado que, con respecto a la piridina en estado libre, el isómero **II** es menos estable por más de $45 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,²⁵ mientras que las formas remotas **III** y **IV** poseen energías aún mayores. Por otra parte, el estado de transición que conecta las especies **I** y **II** se encuentra desestabilizado con respecto a **I** en más de $80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. A pesar de ello, la

²² a) H. G. Raubenheimer, J. G. Toerien, G. J. Kruger, R. Otte, W. van Zyl, P. Olivier, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 291; b) S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1862; c) A. Poulain, A. Neels, M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *13*, 1871; d) E. Stander-Grobler, O. Schuster, G. Heydenrych, S. Cronje, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H. G. Raubenheimer, *Organometallics* **2010**, *29*, 5821.

²³ a) R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457; b) S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichón, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 1180.

²⁴ T. Yoshimodi, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5648.

²⁵ a) D. Lavorato, J. Terlouw, T. Dargel, W. Koch, G. McGibbon, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11898; b) D. Lavorato, J. Terlouw, G. McGibbon, T. Dargel, W. Koch, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179*, 7.

Introducción

existencia efímera del tautómero **II** fue postulada por Hammick en 1937 para explicar la facilidad con la que se produce la descarboxilación del ácido picolínico²⁶ y, más tarde, se le supuso cierta estabilidad cinética en disolución ya que parecía actuar como intermedio en ciertos procesos químicos.²⁷ Posteriormente, Schwarz y colaboradores generaron este carbeno **II** en fase gaseosa y demostraron su estabilidad en la escala de tiempos de microsegundos.^{25b} Asimismo, se ha sugerido que la especie **II** actúa como intermedio en la reacción de átomos de carbono en fase gaseosa con pirrol.²⁸

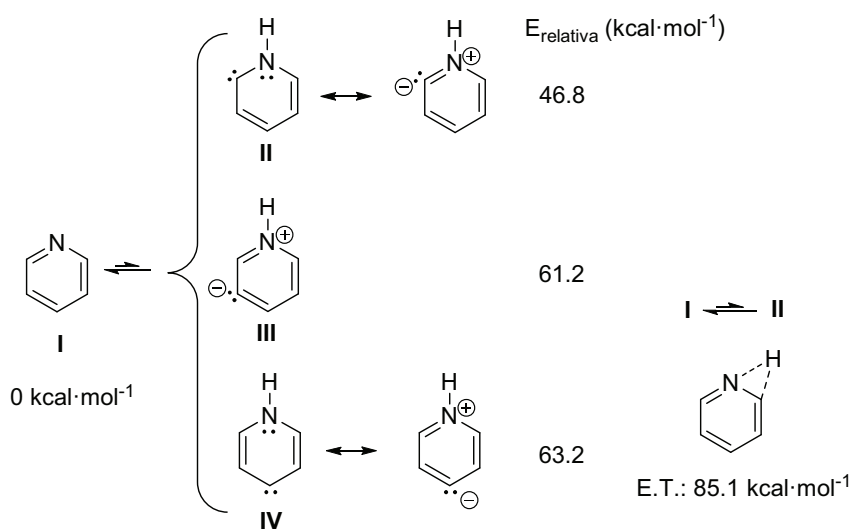


Figura 1-5. Distintas formas tautómeras para la piridina libre y sus energías relativas.

Se ha demostrado mediante cálculos teóricos que, a igualdad de requerimientos estéricos, el piridilideno *orto* (**II**) es entre 10 y 15 kcal·mol⁻¹ más estable que los piridilidenos *meta* (**III**) y *para* (**IV**).^{1g} Otros estudios

²⁶ a) P. Dyson, D. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724; b) M. Ashworth, R. Daffern, D. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1939**, 809.

²⁷ a) K. Ratts, R. Howe, W. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6115; b) E. Brown, M. Shambhu, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2002.

²⁸ C. J. Emanuel, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5991.

teóricos²⁹ han señalado que la presencia del átomo de nitrógeno estabiliza electrónicamente el carbeno **II** gracias al solapamiento entre el orbital *p*, que contiene el par de electrones no enlazados del nitrógeno, con el orbital *p* vacío del carbono. El sistema de seis electrones mantiene la aromaticidad en más de un 80% con respecto a la piridina libre³⁰ y, además de la estabilidad que le confiere, fuerza la planaridad del anillo lo cual posibilita el mencionado solapamiento. Los ligandos carbeno derivados de piridinas son especialmente interesantes gracias a las amplias posibilidades de funcionalización del anillo mediante métodos sintéticos bien conocidos.³¹ De esta manera, es posible obtener complejos metálicos con una gran variedad de entornos, con diferentes características electrónicas y estéricas. Por otra parte, mediante estudios cinéticos se ha demostrado que los ligandos piridilideno ejercen un gran efecto *trans* en reacciones de sustitución.³² En los últimos años se han desarrollado múltiples aplicaciones catalíticas de complejos piridilidenos, con muy buenos resultados tanto en eficacia como en selectividad.³³

1.3.- Métodos de obtención de complejos piridilidenos NHC

Son muchas las estrategias sintéticas que conducen a la formación de carbenos derivados de piridinas; a continuación se exponen las más utilizadas, que son: la adición oxidante de enlaces metal-halógeno, la

²⁹ R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457.

³⁰ O. Hollóczki, L. Nyulászi, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4794.

³¹ J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry* (4^a Ed.), Blackwell Publishing (Oxford), **2000**, pag. 63 y sig.

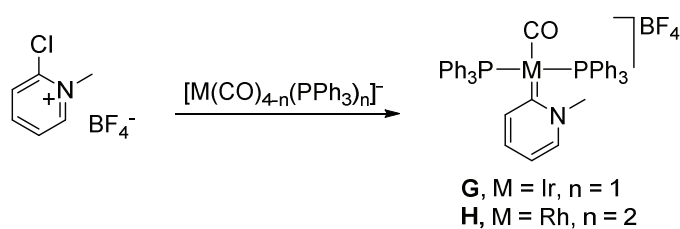
³² J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8247.

³³ a) S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2973; b) S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2006**, 1226; c) S. K. Scheneider, C. F. Rentsch, A. Krueger, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *265*, 50.

funcionalización de piridilos metálicos, y la activación de enlaces carbono-hidrógeno, así como otros métodos menos extendidos. Una forma particularmente interesante de activación C–H es la tautomerización de piridinas que se expone al final de manera más extensa, por estar directamente relacionada con el tema de la presente Tesis Doctoral.

1.3.1.- Adición oxidante de enlaces carbono–halógeno (C–X) a centros metálicos

De forma general, consiste en la adición oxidante de una sal halogenada de piridinio, u otro sistema poliaromático, a un complejo metálico en bajo estado de oxidación. Mediante este método Stone preparó en 1974 los primeros carbenos piridilidenos de iridio y rodio,³⁴ **G** y **H**, como se muestra en el Esquema 1-1.

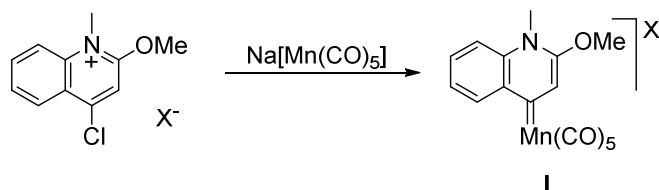


Esquema 1-1. Síntesis de piridilidenos mediante adición oxidante de sales de piridinio a complejos de iridio (**G**) y rodio (**H**).

Se observó una reactividad similar partiendo del carbonilo aniónico de manganeso Na[Mn(CO)₅] y, años más tarde, partiendo de este mismo precursor metálico Raubenheimer³⁵ preparó el piridilideno remoto **I** utilizando una sal de 4-cloropiridinio, Esquema 1-2.

³⁴ P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 760.

³⁵ W. H. Meyer, M. Deetlefs, M. Pohlmann, R. Scholz, M. W. Esterhuysen, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2004**, 413.



Esquema 1-2. Síntesis del piridilideno remoto **I** mediante adición oxidante.

Se ha sistematizado este método de metalación a un amplio grupo de precursores de níquel, paladio y platino utilizando sales halogenadas de piridinas, quinolinas y acridinas.^{22a,b,33b,c,36} Según la posición en que se encuentre el sustituyente halogenado, frecuentemente cloro, es posible obtener carbenos normales, anormales y remotos, como los representados en la Figura 1-6.

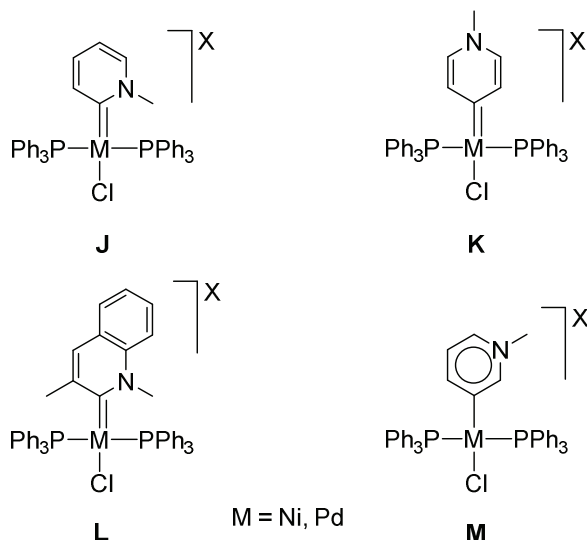


Figura 1-6. Complejos de níquel y paladio con diferentes tipos de ligandos piridilidenos: normal (**J**, **L**), remoto (**K**) y anormal (**M**).

Utilizando sales policíclicas en las que el heteroátomo y el halógeno se encuentran en anillos diferentes, se han preparado los carbenos remotos **N** y **O** de la Figura 1-7, en los que el enlace carbeno se encuentra en un anillo

³⁶ H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Dalton Trans.* **2008**, 1265.

aromático diferente al que contiene el átomo de nitrógeno,³⁷ lo que se puede considerar como una ampliación del concepto de carbeno NHC remoto.

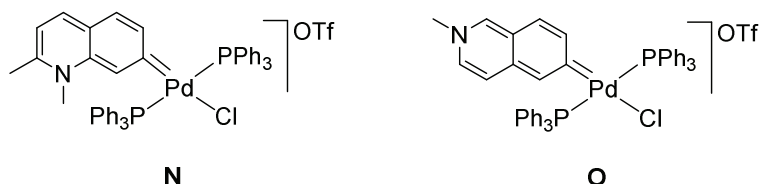
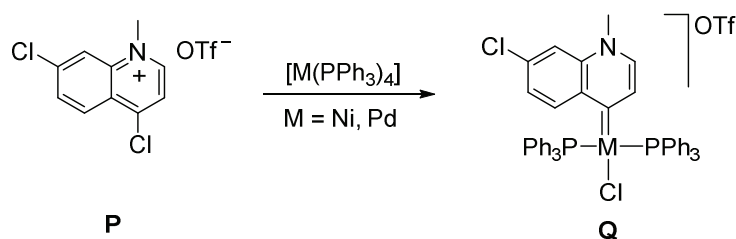


Figura 1-7. Extensión del término carbeno remoto. Complejos de Pd(II) derivados de quinolina, **N**, e isoquinolina, **O**.

En el Esquema 1-3 se muestra el caso de la sal de quinolina dihalogenada **P**, para la que existen dos alternativas competitivas de adición oxidante. En este caso, se ha observado que la metalación se produce exclusivamente en el anillo heterocíclico conduciendo al complejo **Q**.^{22d}



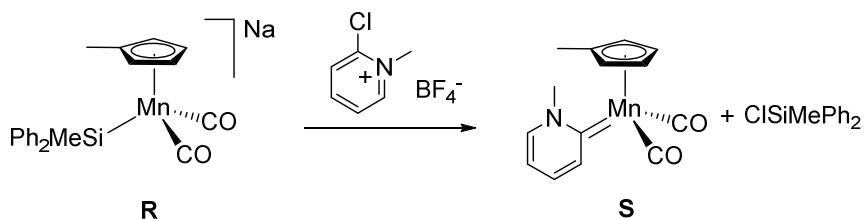
Esquema 1-3. Adición oxidante de la sal de quinolinio doblemente clorada **P**, a complejos de Ni(0) y Pd(0) con formación selectiva de los carbenos **Q**.

La reacción entre sales de cloropiridinio y complejos carbonilo dianiónicos del tipo $[M(CO)_n]^{2-}$ ($M = Cr, n = 5$; $M = Fe, Ru, n = 4$), da lugar a los productos neutros $[M(\text{piridilideno})(CO)_n]$.³⁸ Este método directo está restringido a precursores dianiónicos del tipo $[ML_n]^{2-}$, y por ello Schubert y colaboradores han utilizado como precursores complejos monoaniónicos con ligandos sililo y estannilo $[M(ER_3)L_n]^-$ ($E = Si, Sn$) en los que los grupos

³⁷ O. Schuster, H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7997.

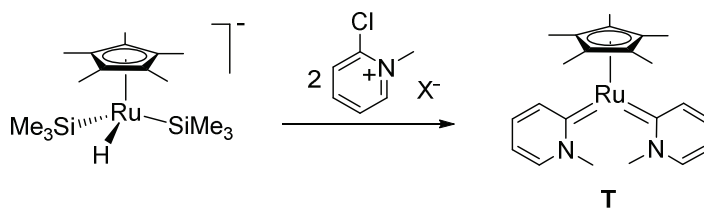
³⁸ M. Green, F. G. A. Stone, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 939.

ER₃ son fácilmente eliminados como ClER₃.³⁹ A modo de ejemplo, como se muestra en el Esquema 1-4, el piridilideno **S** se obtiene a partir del sililcomplejo de manganeso **R** y una sal de cloropiridinio.



Esquema 1-4. Síntesis del piridilideno **S** a partir del precursor manganeso que contiene un grupo sililo, **R**, y una sal de cloropiridinio.

Siguiendo esta misma aproximación experimental se ha preparado un complejo de rutenio con dos ligandos piridilidenos,⁴⁰ la especie **T** representada en el Esquema 1-5.



Esquema 1-5. Síntesis del complejo bis-piridilideno **T**.

1.3.2.- Adición de electrófilos al átomo de nitrógeno en piridilos metálicos

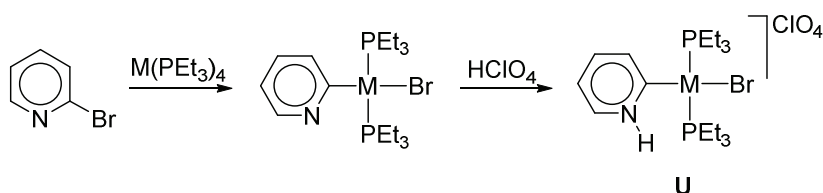
Este método de obtención de piridilidenos consiste en la protonación o alquilación del nitrógeno de un grupo piridilo ya enlazado a un centro

³⁹ a) U. Kichgaessner, H. Piana, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228; b) J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 657.

⁴⁰ U. Schubert, S. Seebald, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, C15.

Introducción

metálico. Isobe⁴¹ y Crociani⁴² prepararon a principios de los años 80 varios piridilidenos de níquel, paladio y platino utilizando este método. Como se puede ver en el Esquema 1-6, el piridilideno **U** se obtiene mediante la protonación, con HClO₄, del nitrógeno del piridilo previamente formado a partir de 2-bromopiridina. Cuando el sustituyente bromo se encuentra en las posiciones 3 ó 4, se obtienen los correspondientes carbenos remotos.



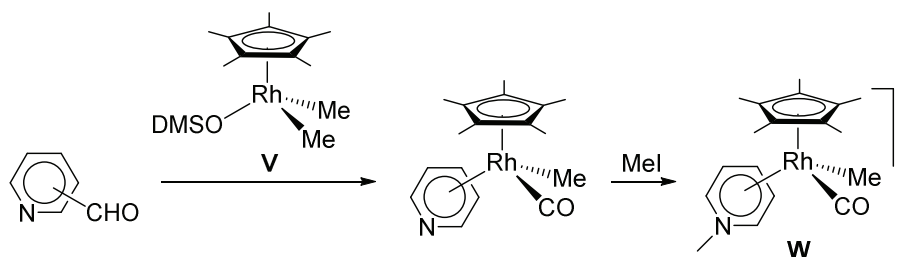
Esquema 1-6. Síntesis de los carbenos **U** ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt) mediante protonación del ligando piridilo.

Mediante la descarbonilación de aldehidopiridinas por medio del complejo de Rh(III), **V**, y la posterior alquilación del nitrógeno del piridilo, Maitlis⁴³ obtuvo los carbenos de Rh **W**, Esquema 1-7.

⁴¹ a) K. Isobe, E. Kai, Y. Nakamura, K. Nishimoto, T. Miwa, S. Kawaguchi, K. Kinoshita, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2475; b) K. Isobe, Y. Nakamura, T. Miwa, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 149.

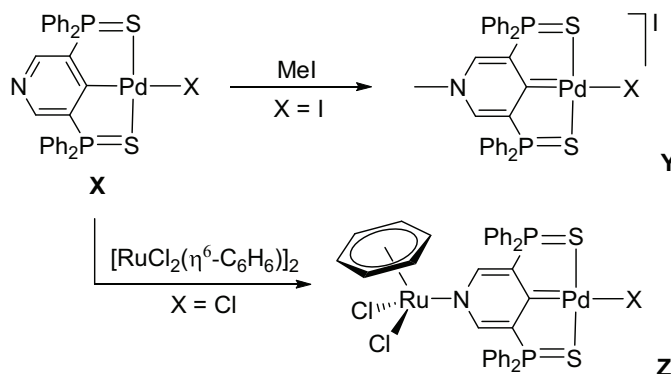
⁴² a) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Scriveranti, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 393; b) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Scriveranti, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 295; c) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Bertoni, R. Bertani, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 255.

⁴³ a) M. Gómez, J. M. Kisenyi, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 197; b) F. P. Fanizzi, G. J. Sunley, J. A. Wheeler, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1990**, *9*, 131.



Esquema 1-7. Síntesis de los piridilidenos **W** de Rh(III) mediante metilación de ligandos piridilo.

El grupo de Yamamoto⁴⁴ preparó el carbeno complejo **Y** mediante la metilación del nitrógeno en el ligando piridilo tipo pinza del complejo **X**. Resulta muy interesante la metalación del mismo nitrógeno con el fragmento de rutenio $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ que, como se observa en el Esquema 1-8, conduce a la formación del complejo dinuclear **Z**, en el que el ligando piridilideno se encuentra doblemente metalado.



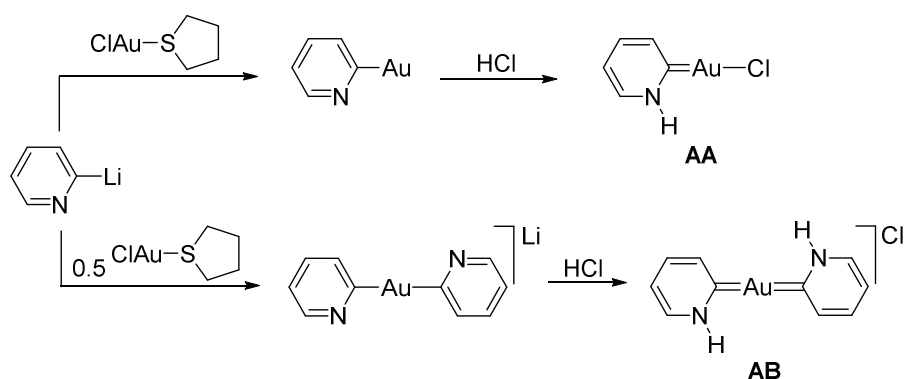
Esquema 1-8. Obtención de carbenos de paladio mediante metilación (**Y**) y mediante metalación (**Z**) a partir del piridilo **X**.

La protonación de complejos piridilo se ha utilizado también para la obtención de carbenos de oro.⁴⁵ En un primer paso se realiza una

⁴⁴ H. Meguro, T. A. Koizumi, T. Yamamoto, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1109.

⁴⁵ H. G. Raubenheimer, J. G. Toerien, G. J. Kruger, R. Otte, W. van Zyl, P. Olivier, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 291.

transmetalación del complejo de oro a una piridina litiada y, a continuación, la protonación se lleva a cabo con HCl. Como se muestra en el Esquema 1-9, dependiendo de la relación estequiométrica entre el precursor de Au(I) y el litiado se obtiene un piridilideno, **AA**, o un bis-piridilideno, **AB**.



Esquema 1-9. Síntesis de mono- y bis-piridilidenos de Au (**AA** y **AB**) mediante protonación con HCl de los correspondientes derivados piridilo.

1.3.3.- Activación de enlaces C–H de piridinas

El primer complejo NHC de piridilideno preparado mediante activación C–H fue la especie de Ir(III) **AC**, que formalmente posee tres ligandos 2,2'-bipiridina, uno de los cuales presenta un anillo metalado en posición 6. Este compuesto, representado en la Figura 1-8, fue preparado por Watts⁴⁶ y colaboradores en 1977 pero su auténtica estructura no se dilucidó hasta su estudio cristalográfico en 1981.⁴⁷

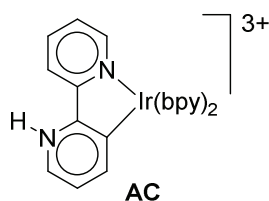
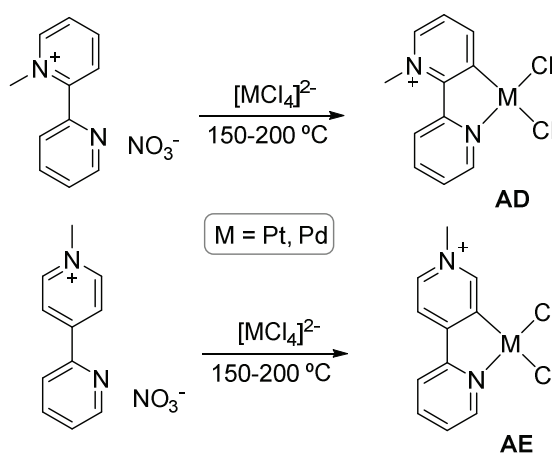


Figura 1-8. Estructura del compuesto de Ir(III) **AC**, determinada mediante estudios de difracción de rayos X.

⁴⁶ R. J. Watts, J. S. Harrington, J. van Houten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *99*, 2179.

⁴⁷ W. A. Wickramasinge, P. H. Bird, N. Serpone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1284.

La utilización de los procesos de activación C–H es una herramienta muy útil puesto que permite la activación selectiva del anillo heterocíclico de forma directa, sin necesidad de modificarlo previamente.⁴⁸ La ciclometalación de sales de piridinio con un sustituyente piridilo en el anillo ha sido ampliamente utilizada por Wimmer⁴⁹ y colaboradores para preparar los piridilidenos **AD** y **AE** partiendo de precursores de tetracloroplatadato(II) y tetracloroplatinato(II), Esquema 1-10.



Esquema 1-10. Preparación de los carbenos **AD** y **AE** mediante ciclometalación de sales de piridinio sustituidas con grupos piridilo.

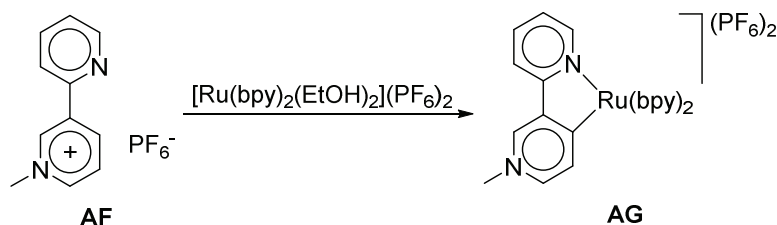
La coordinación inicial por el nitrógeno del piridilo seguida de la activación C–H del otro anillo conduce a la formación de carbenos normales, anormales y remotos en función de la posición que ocupe el piridilo en la sal de piridinio inicial. Tanaka⁵⁰ ha estudiado la regioselectividad en la activación de la posición 4 del anillo piridinio cuando el sustituyente piridilo se encuentra en la posición 3. Así, como se indica en

⁴⁸ I. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1173.

⁴⁹ a) S. Dholakia, R. D. Gillard, F. L. Wimmer, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 69, 179; b) F. L. Wimmer, S. Wimmer, *Polyhedron* **1985**, 4, 1665; c) P. Castan, F. Dahan, S. Wimmer, F. L. Wimmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2971; d) P. Castan, B. Labiad, D. Villemin, F. L. Wimmer, S. Wimmer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 153; e) S. Wimmer, F. L. Wimmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 879.

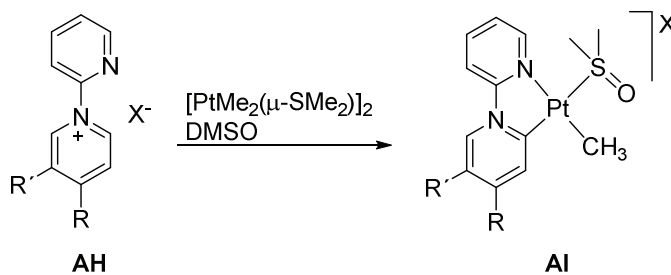
⁵⁰ T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1258.

el Esquema 1-11, la protección estérica que ejerce el grupo metilo del nitrógeno en la sal **AF**, conduce a la formación exclusiva del carbeno remoto **AG**.⁵¹



Esquema 1-11. Formación regioselectiva de la especie **AG**.

Mediante esta aproximación sintética se han obtenido complejos de rutenio con ligandos derivados de terpiridinas,⁵² formándose piridilidenos quelantes enlazados como *N,C,N*- y *N,N,C*-. Se puede forzar la regioselectividad hacia la ciclometalación en la posición 2 del piridilideno si se utiliza el piridilo coordinante como sustituyente en el nitrógeno de la sal cuaternaria. De esta manera Bercaw y colaboradores³² partiendo de la sal *N*-2-piridil-piridinio **AH**, han preparado los complejos NHC de Pt(II), **AI**, con diferentes sustituyentes R, Esquema 1-12.

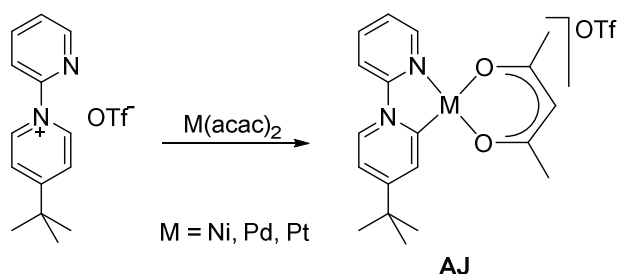


Esquema 1-12. Síntesis del complejo de platino **AI** a partir de la sal de piridinio *N*-piridil sustituida **AH**.

⁵¹ H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1242.

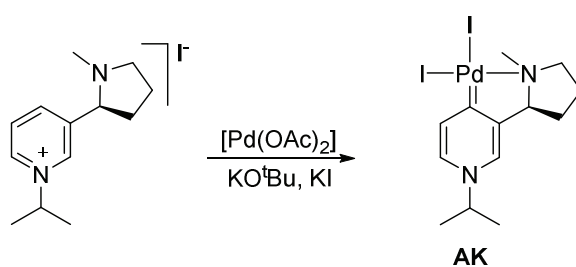
⁵² a) T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1969; b) T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4272.

De forma análoga, partiendo de precursores tipo $[M(\text{acac})_2]$ se prepararon los complejos 2-piridilideno de Ni, Pd y Pt,⁵³ las especies de tipo **AJ** representadas en el Esquema 1-13.



Esquema 1-13. Obtención de los complejos **AJ** mediante ciclometalación de una sal de piridinio.

Albrecht y colaboradores⁵⁴ han preparado el complejo quiral de paladio **AK** mediante la ciclometalación de una sal de piridinio quiral que es un líquido iónico a temperatura ambiente. Utilizando esta sal derivada de nicotina como disolvente, en presencia de una base fuerte y en condiciones de reacción suaves, se forma selectivamente el complejo **AK**, como se muestra en el Esquema 1-14. La activación C–H se produce en la posición 4 del anillo piridinio, ya que la posición 2 se encuentra protegida estéricamente por el grupo isopropilo. Este complejo ha demostrado tener buena actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki.



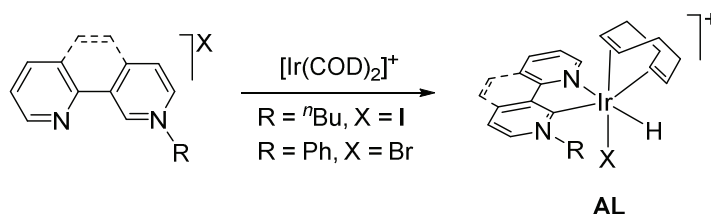
Esquema 1-14. Síntesis del complejo **AK** que posee un ligando piridil-4-ilideno quiral.

⁵³ N. A. Piro, J. S. Owen, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2797.

⁵⁴ M. Albrecht, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.* **2005**, 4705.

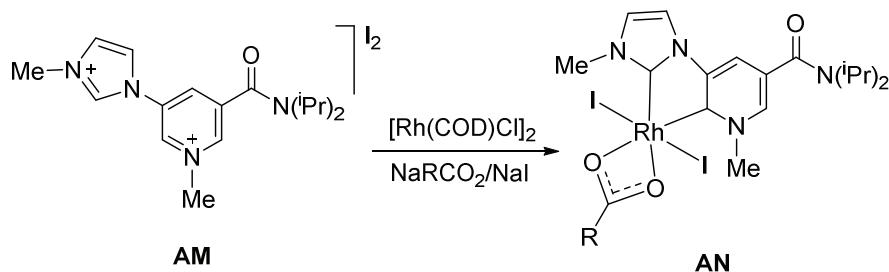
Introducción

En fechas más recientes, se ha descrito la síntesis de complejos de Ir(III) con ligandos derivados de 2,3-bipiridinas y fenantrolinas,⁵⁵ **AL**, obtenidos mediante la adición oxidante de enlaces C–H de sus sales cuaternarias al complejo de Ir(I) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]^+$, como se indica en el Esquema 1-15.



Esquema 1-15. Síntesis de los complejos de Ir(III) **AL** con ligandos derivados de 2,3'-bpy y 1,9-phen.

En 2012, Colbran y colaboradores⁵⁶ prepararon los primeros carbenos metálicos con un ligando quelato bis-carbeno mixto que posee un grupo piridilideno unido a un fragmento imidazolilideno, **AN** en el Esquema 1-16. La reacción se realizó a partir de una sal dicatiónica derivada de nicotinamida, **AM**, y el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.



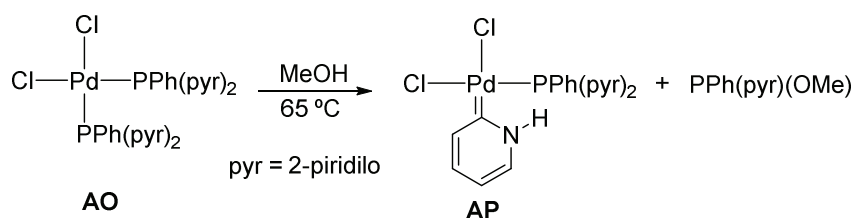
Esquema 1-16. Obtención del complejo **AN** que contiene un ligando bis-carbeno mixto.

⁵⁵ G. Song, Y. Zhang, Y. Su, W. Deng, K. Han, X. Li, *Organometallics* **2008**, *27*, 6193.

⁵⁶ A. McSkimming, G. E. Ball, M. M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2191.

1.3.4.- Otros métodos sintéticos

Se han descrito otros métodos de obtención de carbenos NHC derivados de piridinas que, si bien tienen un alcance menor que los antes descritos, permiten abrir nuevas vías de síntesis. Algunos se han descubierto de forma fortuita, como cuando, en 1987, Evans⁵⁷ obtuvo el piridilideno de paladio **AP** al calentar el diclorocomplejo **AO** en metanol, como se muestra en el Esquema 1-17. En la reacción se produce la transferencia de un piridilo del ligando fosfina al metal en presencia de un nucleófilo; este proceso es una vía de descomposición conocida de complejos organometálicos con ligandos fosfina.



Esquema 1-17. Formación del piridilideno **AP** por transferencia de un grupo piridilo desde un ligando fosfina al centro metálico.

La comparación de las longitudes de enlace Pd–Cl en el complejo **AP** indican que el ligando carbeno ejerce una influencia *trans* más fuerte que la fosfina.

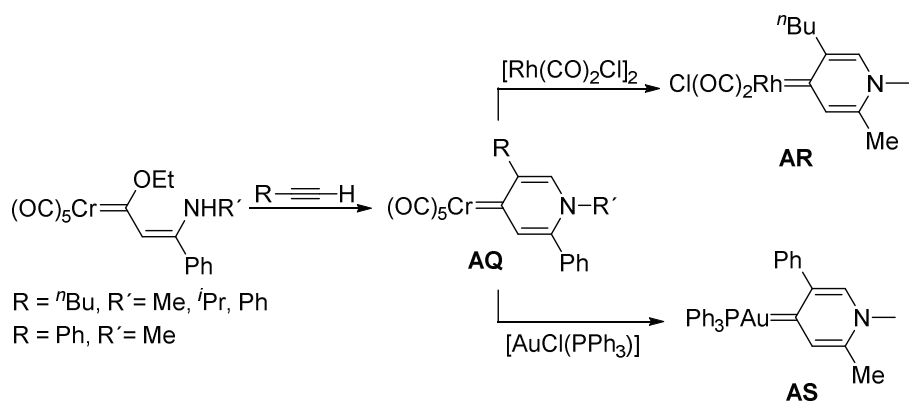
Otra posibilidad de síntesis consiste en modificar un carbeno ya presente en el centro metálico. Así Aumann y colaboradores⁵⁸ partiendo de un carbeno de tipo Fischer de cromo que contiene un grupo amino, obtuvieron el 4-piridilideno **AQ** mediante la cicloadición de un alquino, como se muestra en el Esquema 1-18. El complejo **AQ** puede transferir fácilmente su ligando piridilideno a otros metales de los últimos grupos de las series de

⁵⁷ G. R. Newkome, D. W. Evans, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3500.

⁵⁸ a) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2765; b) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421.

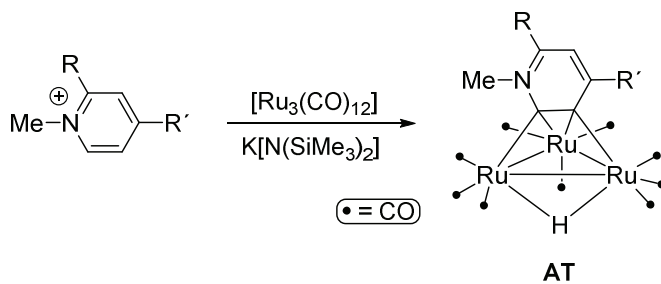
Introducción

transición, de esta manera se han preparado los carbenos de rodio, **AR**, y oro, **AS**.⁵⁹



Esquema 1-18. Síntesis del carbeno remoto **AQ** mediante cicloadición de alquinos a un carbeno de Fischer y obtención de los piridilidenos **AR** y **AS** por transmetalación.

Mediante la desprotonación de enlaces C–H aromáticos de sales de piridinio N-metiladas con bases fuertes, se pueden preparar carbenos NHC *in situ* que reaccionan en disolución con $[Ru_3(CO)_{12}]$ para formar clusters trinucleares,⁶⁰ como la especie **AT** representada en el Esquema 1-19.

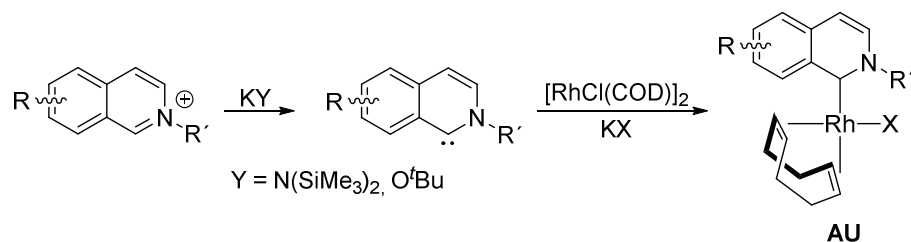


Esquema 1-19. Síntesis de los clusters de rutenio **AT**, mediante generación *in situ* de ligandos piridilidenos.

⁵⁹ C. E. Strasser, E. Stander-Grobler, O. Schuster, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1905.

⁶⁰ a) J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 555; b) J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreña, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Organometallics* **2010**, *29*, 4464.

Con el mismo método de preparación de carbenos *in situ*, el grupo de Lassaletta^{23b,61} ha obtenido complejos de rodio con ligandos isoquinolin-2-ilidenos, **AU**, en los que es posible modificar las características electrónicas del ligando en función de la naturaleza de los sustituyentes en el anillo benzo del biciclo, Esquema 1-20.

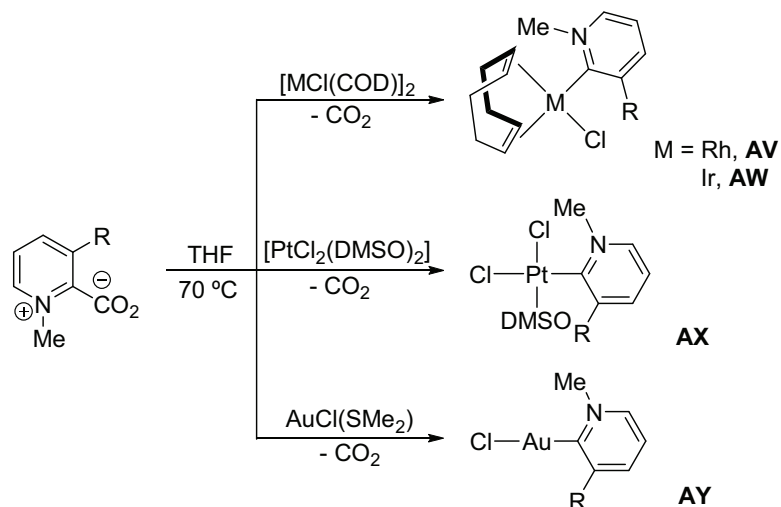


Esquema 1-20. Obtención de los complejos de Rh(I) **AU**, con ligandos isoquinolin-2-ilidenos a partir de carbenos generados en el medio de reacción.

Otro método para generar los carbenos *in situ* consiste en la descomposición térmica de los carboxilatos internos de piridinio en posición 2. De esta manera, Conejero y colaboradores⁶² han preparado piridilidenos de Rh, Ir, Au y Pt, las especies **AV-AY** representadas en el Esquema 1-21.

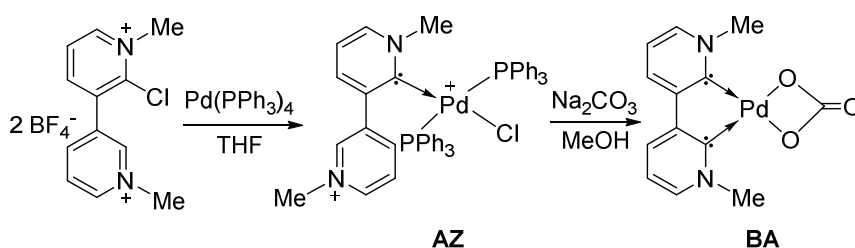
⁶¹ A. Magriz, S. Gómez-Bujedo, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Organometallics* **2010**, *29*, 5941.

⁶² M. Roselló-Merino, J. Díez, S. Conejero, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9247.



Esquema 1-21. Síntesis de los piridilidenos de Rh (**AV**), Ir (**AW**), Pt (**AX**) y Au (**AY**), mediante descomposición térmica de carboxilatos de piridinio.

Muchas rutas sintéticas se realizan en etapas que implican varios de los métodos aquí expuestos. Por ejemplo, recientemente se ha descrito la síntesis de un complejo de paladio(II) con un ligando biscarbene isoelectrónico de la 2,2'-bipiridina, el bis-2-piridilideno **BA**. Como se muestra en el Esquema 1-22, este biscarbene se prepara mediante una primera etapa de adición oxidante de una sal halogenada a un complejo de paladio, que da lugar al carbene **AZ**, y, en una segunda etapa, esta especie experimenta una metalación por activación C–H intramolecular.⁶³



Esquema 1-22. Síntesis del piridilideno de Pd(II) **AZ** mediante la adición oxidante de una sal de piridinio. La posterior activación C–H conduce al bispiridilideno **BA**.

⁶³ T. Yoshidomi, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5648.

1.3.5.- Tautomerización de piridinas

Las tautomerizaciones son un tipo muy importante de reacciones de transferencia de protones intramoleculares, que en muchos casos están asociadas a cambios en la distribución de electrones π . En estos sistemas, la deslocalización de electrones π es un aspecto clave y, a menudo, determina la forma tautómera que presentará la molécula de manera preferente. Sin embargo, otros factores como la aromaticidad, la presencia de grupos funcionales, la conjugación π , e incluso factores externos, como la temperatura o la naturaleza del disolvente, pueden influir en el comportamiento general.⁶⁴ Los procesos de tautomerización juegan un papel importante tanto en sistemas biológicos, en los que frecuentemente la actividad biológica es ejercida por la forma tautómera menos estable,⁶⁴ como en procesos catalíticos de acoplamiento C–C, en los que la tautomerización de heterociclos aromáticos a carbenos N-heterocíclicos en presencia de metales de transición puede ser un paso clave en el mecanismo de reacción.⁶⁵

Es conocido que la coordinación de un fragmento orgánico a un centro metálico puede invertir las energías relativas de los posibles isómeros que la molécula orgánica presenta en estado libre, un ejemplo ya clásico de este fenómeno es la isomerización acetileno-vinilideno. De la misma manera, algunos complejos de metales de transición son capaces de inducir la tautomerización de piridinas. Como ya se ha comentado, los carbenos N-heterocíclicos derivados de la piridina, considerados como especies aisladas, son entre 40 y 45 kcal·mol⁻¹ menos estables que la piridina libre. A pesar de ello existen algunos ejemplos en los que la tautomerización tiene lugar en presencia de un centro metálico; el primero fue descrito por Taube y colaboradores⁶⁶ en 1987, en un complejo de Os(II) con un ligando

⁶⁴ E. D. Raczyńska, W. Kosińska, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3561.

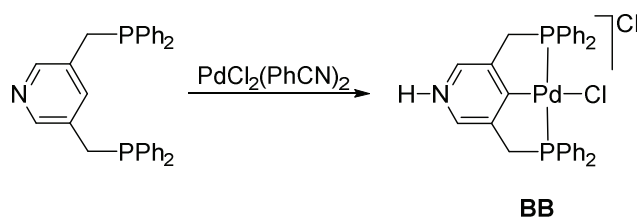
⁶⁵ a) S. H. Wiedemann, J. C. Lewis, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2452; b) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5604; c) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.

⁶⁶ R. Cordone, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8101.

Introducción

2,6-lutidina coordinado de modo η^2 , en el que observaron una migración 1,4 de un protón que dio lugar al carbeno remoto $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(1\text{H-lutidin-4-ilideno})]^{2+}$.

Un desplazamiento 1,4 de un protón se produce también en la formación del complejo **BB** a partir de un ligando tipo pinza 3,5-difosfinopiridina,⁶⁷ como se muestra en el Esquema 1-23.

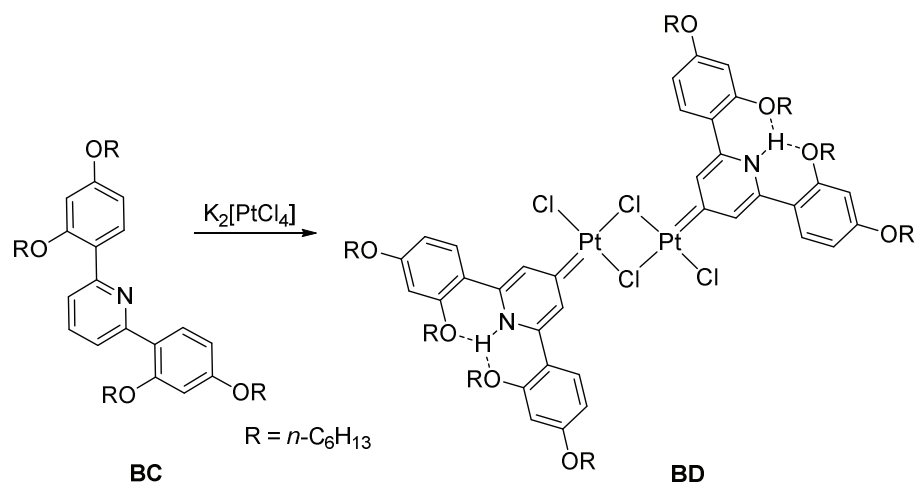


Esquema 1-23. Síntesis del complejo de Pd **BB**, mediante tautomerización del ligando difosfinopiridina.

Rourke y colaboradores⁶⁸ prepararon el complejo de platino **BD** a partir de la sal tetracloroplatinato de potasio y la piridina disustituida **BC**, representadas en el Esquema 1-24. En principio, se esperaba la ciclometalación del ligando piridina, pero, en su lugar, se produjo la activación C–H en la posición 4 del anillo de piridina, formándose un carbeno remoto dinuclear muy estabilizado por los puentes de hidrógeno que se establecen entre los sustituyentes de los piridilidenos. En este caso, la presencia de grupos voluminosos en las posiciones 2 y 6 de la piridina **BC** induce selectivamente la formación del piridilideno en posición 4.

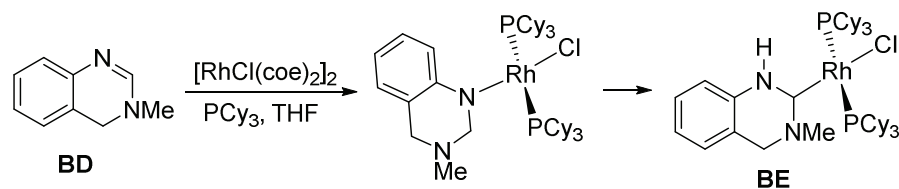
⁶⁷ A. Weisman, M. Gozin, H. B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1792.

⁶⁸ G. W. V. Cave, A. J. Hallet, W. Errington, J. P. Rourke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3270.



Esquema 1-24. Síntesis del complejo de Pt **BD**, mediante tautomerización de la piridina sustituida **BC**.

A partir de la quinazolina **BE**, Bergman y Ellman^{65a} prepararon el complejo NHC de Rh(I) **BF**, como se muestra en el Esquema 1-25. Estos investigadores proponen que el aducto *N* derivado de **BE** actúa como un intermedio necesario en el proceso de tautomerización que conduce al producto final.

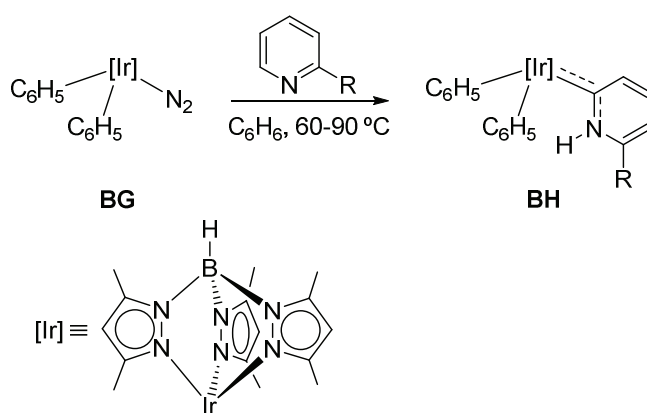


Esquema 1-25. Formación del carbeno NHC de Rh(I) **BE**, a partir de la quinazolina **BD**, mediante tautomerización intramolecular del intermedio aducto *N*.

La tautomerización de piridinas se desarrolló como método de síntesis de piridilidenos a partir del año 2006, cuando de manera simultánea e independiente, nuestro Grupo de Investigación y el Grupo del Profesor Esteruelas publicaron la síntesis de piridilidenos mediante la tautomerización de piridinas y quinolinas, respectivamente. En concreto, nuestro Grupo

Introducción

publicó⁶⁹ la síntesis de carbenos derivados de piridinas 2-sustituidas mediante tautomerización inducida por el complejo de iridio(III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **BG**, donde Tp^{Me_2} es el ligando tridentado hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato. Como se puede observar en el Esquema 1-26, este complejo pierde fácilmente, a la temperatura moderada de 60 °C, el ligando lábil dinitrógeno y el fragmento insaturado resultante $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ es capaz de activar la posición 6 de la piridina sustituida en posición 2, formando el piridilideno, **BH**.

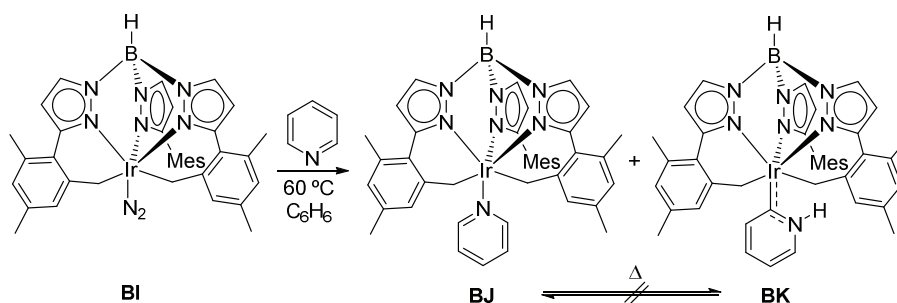


Esquema 1-26. Tautomerización de piridinas 2-sustituidas inducida por el complejo dinitrógeno de Ir(III) **BG**.

Se ha estudiado la influencia de la naturaleza del sustituyente R de la piridina en la formación de las especies **BH**, y se ha observado que cuando R es un grupo voluminoso el único producto que se obtiene en la reacción es el carbeno NHC; en cambio, cuando R tiene menores requerimientos estéricos la formación del complejo aducto *N* se produce de manera competitiva a temperaturas moderadas, siendo necesario elevar la misma hasta los 90 °C para favorecer la formación del piridilideno. En el caso de la piridina sin sustituyentes únicamente se observa la formación del aducto *N* incluso a temperaturas de hasta 150 °C.

⁶⁹ E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060.

Un piridilideno derivado de la tautomerización de la piridina se ha obtenido a partir de un complejo de Ir(III) similar: $\text{Tp}^{\text{Mes}}\text{Ir}(\text{N}_2)$, **BI**, que contiene, junto al ligando dinitrógeno, el ligando Tp^{Mes} en el que los grupos pirazol poseen sustituyentes mesitilo en la posición 3 y dos de ellos se encuentran metalados.⁷⁰ Como se muestra en el Esquema 1-27, la formación del aducto *N*, **BJ**, y del carbeno piridilideno, **BK**, siguen rutas de reacción independientes dado que los productos no se interconvierten entre sí, bajo las condiciones de reacción dadas. Los estudios que se realizaron con los sistemas de Tp^{Me_2} y Tp^{Mes} han permitido proponer un mecanismo de tautomerización que se describirá con detalle en el segundo capítulo de la presente Tesis Doctoral.



Esquema 1-27. Síntesis del aducto *N*, **BJ**, y del piridilideno, **BK**, a partir del complejo dinitrógeno con el ligando Tp^{Mes} **BI** y piridina.

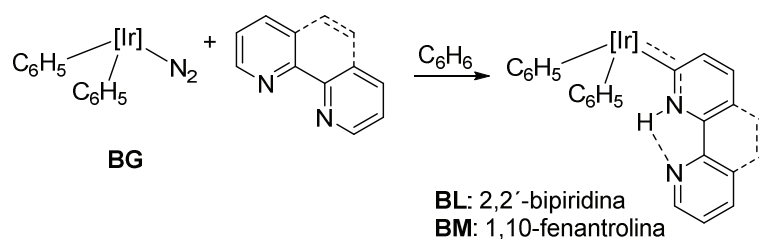
A partir del complejo **BG** nuestro Grupo de Investigación ha sintetizado los piridilidenos derivados de sistemas poliheterocíclicos⁷¹ como 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina, las especies **BL** y **BM** representadas en el Esquema 1-28. Estos carbenos se hallan estabilizados de manera adicional debido a la formación de un enlace de hidrógeno entre el grupo NH del anillo piridilideno y el átomo de nitrógeno del otro anillo de la molécula. Un caso semejante de estabilización de carbenos por enlace de hidrógeno ha

⁷⁰ E. Álvarez, S. Conejero, P. Lara, J. A. López, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, D. del Río, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130.

⁷¹ S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380.

Introducción

sido descrito por Li y colaboradores⁷² en complejos obtenidos por tautomerización de biperidinas con sustituyentes amido.

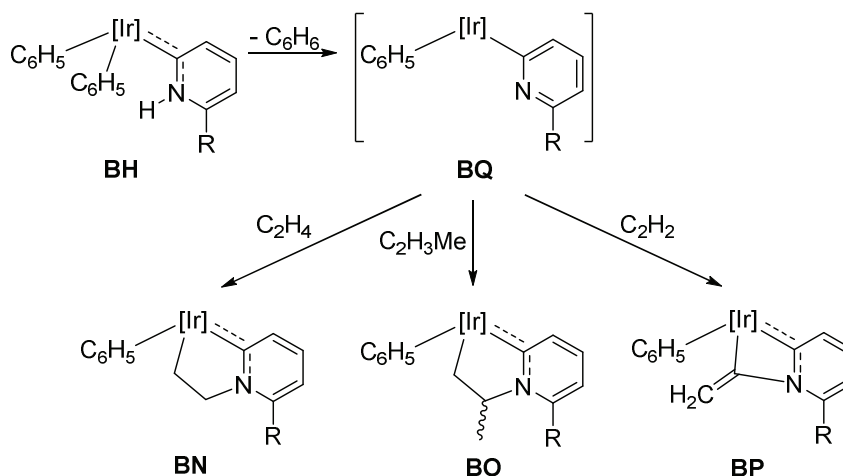


Esquema 1-28. Obtención de piridilidenos de $Tp^{Me_2}Ir(III)$ derivados de 2,2'-bipiridina, **BL**, y de 1,10-fenantrolina, **BM** (línea punteada).

Por otra parte, se ha estudiado la reactividad de los compuestos con ligandos piridilidenos, **BH**, frente a hidrocarburos insaturados⁷³ como etileno, propileno y acetileno que, como se muestra en el Esquema 1-29, originan los productos **BN**, **BO** y **BP**, respectivamente. Se ha comprobado que estos productos se generan a partir del intermedio insaturado **BQ**, que a su vez, se forma mediante la eliminación de una molécula de benceno a partir de un ligando fenilo y el hidrógeno del grupo N-H.

⁷² a) G. Song, Y. Li, S. Chen, X. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 3558; b) G. Song, Y. Su, R. A. Periana, R. H. Crabtree, K. Han, H. Zhang, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 912.

⁷³ E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3469.



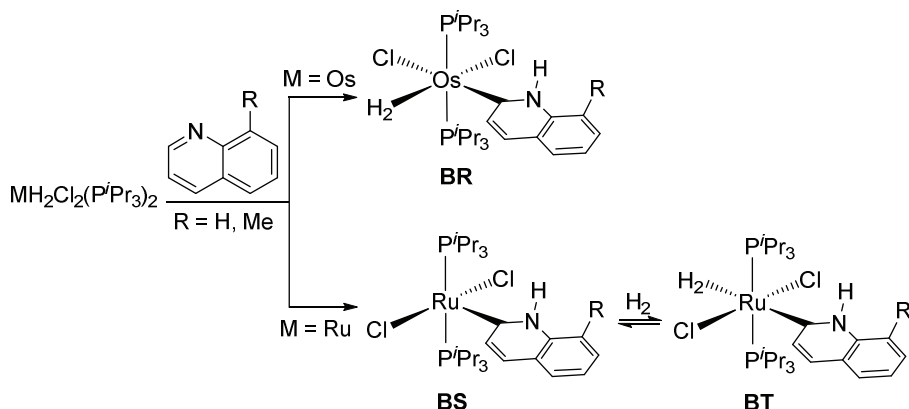
Esquema 1-29. Productos derivados de la reacción de los piridilidenos **BG** con hidrocarburos insaturados: etileno, **BN**, propeno, **BO**, y acetileno, **BP**.

Se puede destacar que el intermedio **BQ** constituye una especie del tipo “Par de Lewis Frustrado” interno, ya que la vacante de coordinación convierte al átomo de Ir(III) en un ácido de Lewis y el nitrógeno del ligando piridilo conforma la base próxima. Este tipo de especies, comúnmente denominadas FLP según sus siglas en inglés, se estudian de manera sistemática en la actualidad ya que proporcionan interesantes vías de reactividad.⁷⁴

Los estudios de Esteruelas se iniciaron con la síntesis de los carbenos NHC derivados de quinolinas, mediante tautomerización inducida por complejos de Os y Ru,⁷⁵ como se muestra en el Esquema 1-30.

⁷⁴ a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *128*, 1880; c) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535; d) D. W. Sthephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.

⁷⁵ M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044.



Esquema 1-30. Primeros carbenos NHC derivados de quinolinas obtenidos mediante tautomerización inducida por complejos de Os (**BR**) y Ru (**BS** y **BT**).

Posteriormente este Grupo ha preparado los carbenos derivados de quinolinas, benzoquinolinas y piridinas 2-sustituadas de Os y Ru,⁷⁶ y de Ir,⁷⁷ del tipo **BU** y **BV** como se muestra esquemáticamente en la Figura 1-9, a partir de precursores del tipo $MH_2Cl_2(P^iPr_3)_2$ para Os y Ru y $IrHCl(P^iPr_3)_2$ para iridio. Estos investigadores han encontrado que en muchos casos se produce una estabilización del complejo por formación de un enlace de hidrógeno entre el NH del ligando piridilideno y un ligando cloro de la molécula.

⁷⁶ a) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, M. Oliván, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998; b) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 5239; c) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 4680; d) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 6236.

⁷⁷ M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2009**, *28*, 2276.

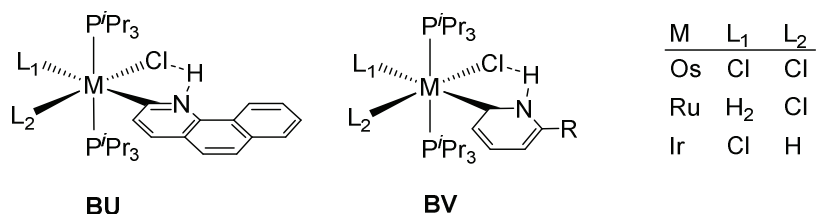
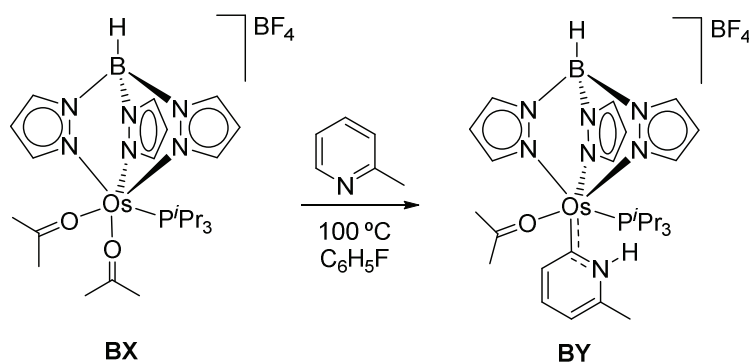


Figura 1-9. Carbenos derivados de benzoquinolinas, **BU**, y piridinas, **BV**, obtenidos mediante tautomerización.

Más recientemente, este Grupo ha descrito la síntesis del piridilideno de osmio **BY**, así como su reactividad frente a distintos alquinos.⁷⁸ Como se muestra en el Esquema 1-31, este carbeno se forma mediante la tautomerización de la 2-metilpiridina inducida por el complejo **BX** que contiene un ligando Tp.



Esquema 1-31. Formación del carbeno NHC de Os(II) **BY**, mediante tautomerización de 2-metilpiridina inducida por el complejo **BX**.

La presente Tesis Doctoral profundiza en el conocimiento de los mecanismos de formación de piridilidenos mediante la tautomerización de piridinas 2-sustituidas inducida, en primer lugar, por el complejo de Ir(III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$ y, en segundo lugar, por el compuesto de Ir(I) con un ligando dieno $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$.

⁷⁸ S. Bajo, M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, *Organometallics* **2012**, *31*, 8618.

1.4.- Bibliografía

- 1.- a) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247; b) G. Bertrand (Ed.) *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24-25), 5397-6252; c) R. H. Crabtree (Ed.) *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5-6), 595-896; d) F. Glorius, (Ed.) *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*; e) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; g) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445; h) P. Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; i) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755.
- 2.- Para revisiones sobre catalizadores NHC organometálicos, véase: a) S. P. Nolan (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768; c) R. E. Douthwaite, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 702; d) V. Dragutan, I. Dragutan, I. Delaude, A. Demonceau, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765; e) M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valente, *Synthesis* **2008**, *17*, 2776; f) B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, *257*, 75; g) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511.
- 3.- a) B. Centikaya, E. Centikaya, H. Kucukbay, R. Durmaz, *Arzneim.-Forsch.* **1996**, *46*, 821; b) M.-L. Teyssot, A.-S. Jarrousse, M. Manin, A. Chevy, S. Roche, F. Norre, C. Beaudoin, L. Morel, D. Boyer, R. Mahiou, A. Gautier, *Dalton Trans.* **2009**, 6894.
- 4.- a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; b) J. Huang, H. Z. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5375.
- 5.- C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.

- 7.- a) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874; b) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
- 8.- L. Chugaev, M. Skanavy-Grigorizeva, *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776.
- 9.- W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 451.
- 10.- E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- 11.- K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- 12.- H.-W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
- 13.- A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- 14.- W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
- 15.- a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490; b) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674; c) T. J. Seiders, D. W. Williams, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225; d) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236; e) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; f) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363; g) M. S. Viciu, R. F. Germaneau, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4053; h) J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103; i) J. J. van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502; j) M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749.

- 16.-** R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451.
- 17.-** L.-A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 270.
- 18.-** W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1767.
- 19.-** a) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439; b) D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7262; c) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8690; d) A. A. Tukov, A. T. Normand, M. S. Nechaev, *Dalton Trans.* **2009**, 7015; e) R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5560; f) M. Alcarazo, K. Radkowski, R. Goddard, A. Füstner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 776.
- 20.-** R. H. Grubbs (Ed.) *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, pag. 70 y sig.
- 21.-** a) J. Ruiz, L. García, B. F. Perandones, M. Vivanco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3010; b) J. Ruiz, L. García, C. Mejuto, M. Vivanco, M. R. Díaz, S. García-Granda, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2129.
- 22.-** a) H. G. Raubenheimer, J. G. Toerien, G. J. Kruger, R. Otte, W. van Zyl, P. Olivier, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 291; b) S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1862; c) A. Poulain, A. Neels, M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 13, 1871; d) E. Stander-Grobler, O. Schuster, G. Heydenrych, S. Cronje, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H. G. Raubenheimer, *Organometallics* **2010**, 29, 5821.
- 23.-** a) R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5457; b) S. Gómez-Bujedo, M. Alcarazo, C. Pichón, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Commun.* **2007**, 1180.
- 24.-** T. Yoshimodi, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5648.

- 25.- a) D. Lavorato, J. Terlouw, T. Dargel, W. Koch, G. McGibbon, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11898; b) D. Lavorato, J. Terlouw, G. McGibbon, T. Dargel, W. Koch, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179*, 7.
- 26.- a) P. Dyson, D. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724; b) M. Ashworth, R. Daffern, D. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1939**, 809.
- 27.- a) K. Ratts, R. Howe, W. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6115; b) E. Brown, M. Shambhu, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2002.
- 28.- C. J. Emanuel, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5991.
- 29.- R. Gleiter, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5457.
- 30.- O. Hollóczki, L. Nyulászi, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4794.
- 31.- J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry* (4^a Ed.), Blackwell Publishing (Oxford), **2000**, p. 63 y siguientes.
- 32.- J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8247.
- 33.- a) S. K. Schneider, P. Roembke, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2973; b) S. K. Schneider, G. R. Julius, C. Loschen, H. G. Raubenheimer, G. Frenking, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2006**, 1226; c) S. K. Scheneider, C. F. Rentzsch, A. Krueger, H. G. Raubenheimer, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *265*, 50.
- 34.- P. J. Fraser, W. R. Roper, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 760.
- 35.- W. H. Meyer, M. Deetlefs, M. Pohlmann, R. Scholz, M. W. Esterhuysen, G. R. Julius, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2004**, 413.
- 36.- H. G. Raubenheimer, S. Cronje, *Dalton Trans.* **2008**, 1265.
- 37.- O. Schuster, H. G. Raubenheimer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7997.

- 38.-** M. Green, F. G. A. Stone, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 939.
- 39.-** a) U. Kichgaessner, H. Piana, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228; b) J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 657.
- 40.-** U. Schubert, S. Seebald, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, C15.
- 41.-** a) K. Isobe, E. Kai, Y. Nakamura, K. Nishimoto, T. Miwa, S. Kawaguchi, K. Kinoshita, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2475; b) K. Isobe, Y. Nakamura, T. Miwa, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 149.
- 42.-** a) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 393; b) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Scrivanti, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, 295; c) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, A. Bertoni, R. Bertani, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 255.
- 43.-** a) M. Gómez, J. M. Kisenyi, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 197; b) F. P. Fanizzi, G. J. Sunley, J. A. Wheeler, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1990**, *9*, 131.
- 44.-** H. Meguro, T. A. Koizumi, T. Yamamoto, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1109.
- 45.-** H. G. Raubenheimer, J. G. Toerien, G. J. Kruger, R. Otte, W. van Zyl, P. Olivier, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 291.
- 46.-** R. J. Watts, J. S. Harrington, J. van Houten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *99*, 2179.
- 47.-** W. A. Wickramasinge, P. H. Bird, N. Serpone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1284.
- 48.-** I. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173.

- 49.- a) S. Dholakia, R. D. Gillard, F. L. Wimmer, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 69, 179; b) F. L. Wimmer, S. Wimmer, *Polyhedron* **1985**, 4, 1665; c) P. Castan, F. Dahan, S. Wimmer, F. L. Wimmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2971; d) P. Castan, B. Labiad, D. Villemin, F. L. Wimmer, S. Wimmer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 153; e) S. Wimmer, F. L. Wimmer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 879.
- 50.- T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1258.
- 51.- H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1242.
- 52.- a) T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 1969; b) T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4272.
- 53.- N. A. Piro, J. S. Owen, J. E. Bercaw, *Polyhedron* **2004**, 23, 2797.
- 54.- M. Albrecht, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.* **2005**, 4705.
- 55.- G. Song, Y. Zhang, Y. Su, W. Deng, K. Han, X. Li, *Organometallics* **2008**, 27, 6193.
- 56.- A. McSkimming, G. E. Ball, M. M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2191.
- 57.- G. R. Newkome, D. W. Evans, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3500.
- 58.- a) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2765; b) R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 421.
- 59.- C. E. Strasser, E. Stander-Grobler, O. Schuster, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1905.
- 60.- a) J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreño, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 555; b) J. A. Cabeza, I. del Río, E. Pérez-Carreña, M. G. Sánchez-Vega, D. Vázquez-García, *Organometallics* **2010**, 29, 4464.

- 61.-** A. Magriz, S. Gómez-Bujedo, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Organometallics* **2010**, *29*, 5941.
- 62.-** M. Roselló-Merino, J. Díez, S. Conejero, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9247.
- 63.-** T. Yoshidomi, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5648.
- 64.-** E. D. Raczyńska, W. Kosińska, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3561.
- 65.-** a) S. H. Wiedemann, J. C. Lewis, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2452; b) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5604; c) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.
- 66.-** R. Cordone, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8101.
- 67.-** A. Weisman, M. Gozin, H. B. Kraatz, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1792.
- 68.-** G. W. V. Cave, A. J. Hallet, W. Errington, J. P. Rourke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3270.
- 69.-** E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060.
- 70.-** E. Álvarez, S. Conejero, P. Lara, J. A. López, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, D. del Río, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130.
- 71.-** S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380.
- 72.-** a) G. Song, Y. Li, S. Chen, X. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 3558; b) G. Song, Y. Su, R. A. Periana, R. H. Crabtree, K. Han, H. Zhang, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 912.

- 73.- E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3469.
- 74.- a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *128*, 1880; c) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535; d) D. W. Sthephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- 75.- M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044.
- 76.- a) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, M. Oliván, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998; b) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 5239; c) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 4680; d) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 6236.
- 77.- M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Álvarez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2009**, *28*, 2276.
- 78.- S. Bajo, M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, *Organometallics* **2012**, *31*, 8618.

Capítulo 2

Síntesis y reactividad de piridilidenos derivados del
complejo de Ir(III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, 1

2.1.-Tautomerización de piridinas sustituidas en posición 2 mediante el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**

2.1.1.- Antecedentes

En el año 2006, nuestro Grupo de Investigación describió por primera vez la tautomerización de piridinas sustituidas en posición 2, mediante el complejo de Ir(III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**,¹ donde Tp^{Me_2} es el ligando tridentado hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato. Los ligandos resultantes de la reacción, es decir, los piridilidenos que contienen las funciones N–H, así como los que presentan la agrupación N–R, eran ya conocidos pero se habían obtenido mediante otros métodos sintéticos que no implicaban la interacción directa del centro metálico con la piridina.

Por otra parte, en otros trabajos realizados en nuestro laboratorio se encontró que una variedad de fragmentos insaturados de Ir(III), de 16

¹ E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060.

electrones, del tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{X})(\text{Y})]$, donde X e Y representan ligandos aniónicos, son electrónicamente y estéricamente capaces de estabilizar ligandos carbeno, ya sea con o sin heteroátomos como sustituyentes.² Esta facilidad para formar carbenos parece ser responsable de transformaciones inusuales como la isomerización de aldehídos aromáticos a ligandos hidroxycarbenos,³ la isomerización de Ir-alquenos terminales a Ir-alquilidenos⁴ o la activación C–H de alquil aril éteres.⁵

Se ha comprobado^{1,6} que el fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, que se genera por el calentamiento a 60 °C del complejo de dinitrógeno⁷ **1**, induce la tautomerización de las piridinas 2-sustituidas mediante un mecanismo de activación C–H, y que este proceso de tautomerización se encuentra muy influido por el tamaño del sustituyente de la piridina. Así, cuando el sustituyente R es de tamaño reducido y la reacción se lleva a cabo a 60 °C, se forma la especie aducto N de manera reversible, siendo necesario elevar la temperatura hasta los 90 °C para que tenga lugar la tautomerización; como se muestra en el Esquema 2-1 para el caso de R = Me, a 90 °C el aducto N **6** da lugar al piridilideno **2**. Cuando R es un grupo fenilo, a 60 °C se produce el aquocomplejo **7** como intermedio, el cual a 90 °C se transforma en la especie **3**. En cambio, cuando el sustituyente R es voluminoso el único producto de la reacción es el carbeno $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{R})\text{NH})$, y el proceso

² a) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022; b) S. Conejero, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 572.

³ E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 248.

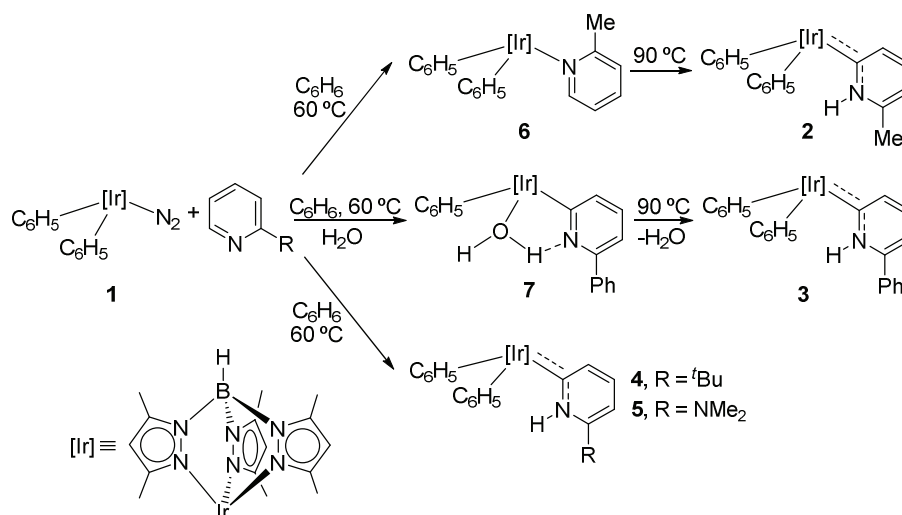
⁴ M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, A. Lledós, G. Ujaque, K. Mereiter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3708.

⁵ P. Lara, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, J. E. V. Valpuesta, V. Salazar, E. Carmona, S. Moncho, G. Ujaque, A. Lledós, C. Maya, K. Mereiter, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9045.

⁶ *Tautomería de heterociclos nitrogenados mediante complejos de iridio (III) con formación de carbenos N-heterocíclicos*. A. Petronilho, **2010**, Sevilla, Tesis Doctoral.

⁷ E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.

sólo se ve limitado por la necesaria eliminación de dinitrógeno en **1**, la cual se produce en condiciones suaves (2-3 horas a 60 °C); así ocurre, por ejemplo, en los casos de R = ^tBu y NMe₂, productos **4** y **5** representados en el Esquema 2-1. Por convencionalismo, a lo largo de esta Memoria, se ha utilizado la notación Ir=C para indicar el enlace entre el metal y el anillo piridilideno, aunque es conocido que el orden de enlace de esta unión está más próxima a la unidad. La diferencia de comportamiento de las distintas piridinas 2-sustituidas se debe a que cuando el grupo R es voluminoso, la formación competitiva del aducto *N* está impedida por razones estéricas, ya que el sustituyente adyacente al átomo de nitrógeno desestabiliza la molécula, fenómeno conocido como *F-strain*.⁸

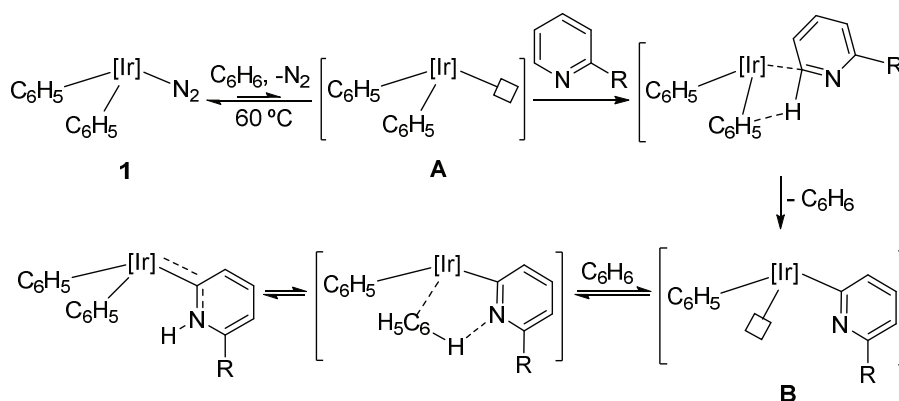


Esquema 2-1. Distintos productos de reacción entre el complejo **1** y piridinas sustituidas en posición 2, en función del tamaño del sustituyente, R, y de la temperatura.

Los datos de distancias de enlace obtenidos mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal corroboran estas conclusiones.⁶ En el caso de la 2-picolina la longitud del enlace Ir–N en el aducto *N* **6** es de 2.135(3) Å, algo más larga que los 2.0704(3) Å de la distancia Ir–N en la especie $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Ph})$, el aducto *N* de la 4-fenilpiridina.

⁸ H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1242.

Los estudios cinéticos realizados^{1,9} que incluyen el uso de sustratos deuterados, así como los cálculos teóricos llevados a cabo, han permitido proponer un mecanismo para la reacción del complejo **1** con piridinas 2-sustituidas, según se representa en el Esquema 2-2.



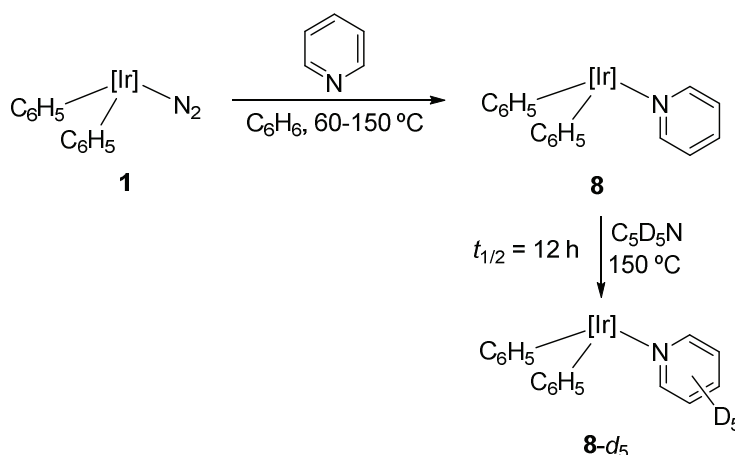
Esquema 2-2. Mecanismo de reacción propuesto para la tautomerización de piridinas sustituidas en posición 2 mediante el complejo **1**.

Este mecanismo comienza con la formación del intermedio insaturado $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, **A**, mediante la eliminación térmica del dinitrógeno en **1**. A continuación, se produce la activación C–H de la posición 6 de la piridina 2-sustituida, con eliminación de una molécula de benceno. En el intermedio piridilo-fenilo que se genera, **B**, tiene lugar la activación C–H de otra molécula de benceno del disolvente con formación del piridilideno correspondiente y regeneración del ligando fenilo. Se ha propuesto que todas las activaciones C–H implicadas siguen un mecanismo de tipo σ -CAM, evitando así la inclusión de especies de Ir(V) muy congestionadas.

El caso de la piridina sin sustituyentes constituye una situación extrema; la falta de repulsiones estéricas hace que el enlace Ir–N en el correspondiente

⁹ a) S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380; b) E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496; c) S. Conejero, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644.

aducto *N* sea muy fuerte e inerte. Se comprobó que cuando se calienta el aducto *N* de piridina, **8**, en piridina deuterada son necesarios 150 °C de temperatura para observar el intercambio de ligandos, siendo el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de este proceso de 12 horas a esa temperatura, como se muestra en el Esquema 2-3. Como consecuencia, resulta inviable la síntesis del piridilideno de piridina de forma directa, incluso a altas temperaturas.



Esquema 2-3. Intercambio del ligando piridina por piridina deuterada en el aducto *N* **8**.

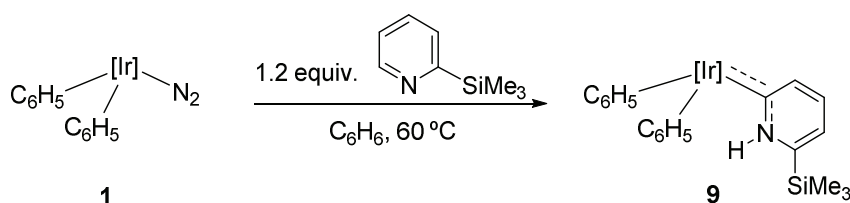
Sobre la base de estos antecedentes, y con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre el mecanismo de formación y las características de los piridilidenos descritos, en esta Tesis Doctoral se aborda la síntesis de nuevos complejos de tipo carbeno *N*-heterocíclico derivados de piridinas con sustituyentes de distinta naturaleza, así como el estudio de la reactividad de estas especies.

2.1.2.- Reacción del complejo **1** con 2-trimetilsililpiridina

Inspirados por trabajos de Bergman y Ellman,¹⁰ en los que se describe la alquilación de piridinas sustituidas en posición 2, se sintetizó el piridilideno

¹⁰ J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.

de piridina mediante un camino indirecto: la hidrólisis alcalina del carbeno derivado de 2-trimetilsilipiridina,¹¹ **9**. En primer lugar, se preparó esta especie por reacción del complejo **1** con 2-trimetilsilipiridina, como se muestra en el Esquema 2-4. Dado que el sustituyente de esta piridina es voluminoso el proceso requiere condiciones suaves y un ligero exceso de sustrato (1.2 equiv., C₆H₆, 60 °C, 3-4 h). El producto, **9**, de color amarillo, se caracterizó completamente mediante los métodos espectroscópicos habituales (RMN e IR) y por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal.



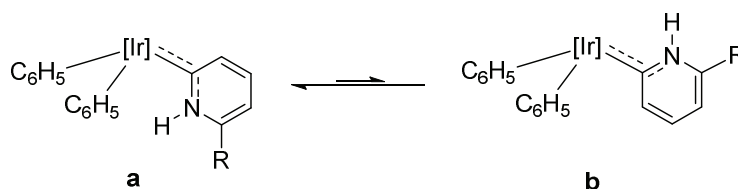
Esquema 2-4. Síntesis del carbeno derivado de 2-trimetilsilipiridina, **9**.

El espectro de RMN de ¹H obtenido a temperatura ambiente, en disolución de CD₂Cl₂, muestra un conjunto de señales muy anchas, lo que indica que la molécula presenta un comportamiento fluxional debido al giro de los ligandos fenilo y piridilideno. Es decir, la rotación alrededor de los enlaces Ir–C₆H₅ e Ir=C a 25 °C, es demasiado rápida en relación a la escala de tiempos del experimento de RMN, como para observar los dos rotámeros posibles que tiene la molécula. Pero, a su vez, a esa temperatura el giro de los ligandos no es lo suficientemente rápido como para que las especies rotámeras se hagan equivalentes.

Todos los carbenos derivados de piridinas con sustituyentes en posición 2 y con el fragmento [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂] que han sido descritos hasta el momento, presentan este comportamiento fluxional a temperatura ambiente. Las dos posibles orientaciones del grupo NH del heterociclo determinan los dos rotámeros existentes, formas **a** y **b** en el Esquema 2-5. La relación entre

¹¹ R. S. Brown, H. Sleboka-Tilk, J. M. Buschek, J. G. Ulan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5979.

ellos se obtiene del análisis de los espectros de RMN de ^1H adquiridos a baja temperatura ($-60\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2). Así, en trabajos previos a los descritos en esta Memoria, se encontraron los valores **a:b** siguientes: 5:1 cuando $\text{R} = \text{Me}$, **2**, y NMe_2 , **5**; 3:1 en el caso de $\text{R} = \text{tBu}$, **4** y 10:1 cuando $\text{R} = \text{Ph}$, **3**. El análisis de los espectros NOESY de estos compuestos permitió asignar la disposición espacial **a** al rotámero mayoritario. Se dedujo que la posición del equilibrio $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$ se halla bajo la influencia de factores estéricos, ya que el rotámero **b** se encuentra desestabilizado por la presencia de sustituyentes voluminosos tan cerca del ligando Tp^{Me_2} .



Esquema 2-5. Dos formas rotámeras encontradas para los carbenos derivados de piridinas sustituidas en posición 2; el rotámero **a** es el mayoritario en todos los casos.

Para el caso del complejo **9**, el espectro de RMN de ^1H adquirido a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2) muestra señales singulete a 13.19 y 10.15 ppm que corresponden a los grupos NH de los heterociclos de cada rotámero. Según se deduce del análisis del espectro NOESY, obtenido a esa temperatura, la especie mayoritaria es la que presenta el grupo NH orientado hacia los ligandos fenilo, es decir, la conformación **a**, de manera semejante a los piridilidenos ya descritos. La relación **a:b** entre los rotámeros resultó de 2:1. La Figura 2-1 muestra la zona aromática de los espectros de RMN de ^1H del complejo **9** (CD_2Cl_2) a diferentes temperaturas, así como la asignación de las señales del rotámero mayoritario a $-50\text{ }^\circ\text{C}$. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, cabe destacar la señal del carbono de tipo carbeno, $\text{Ir}=\text{C}$, a 176.4 ppm, siendo este valor de desplazamiento químico semejante al encontrado para otros complejos análogos.^{1,2,9}

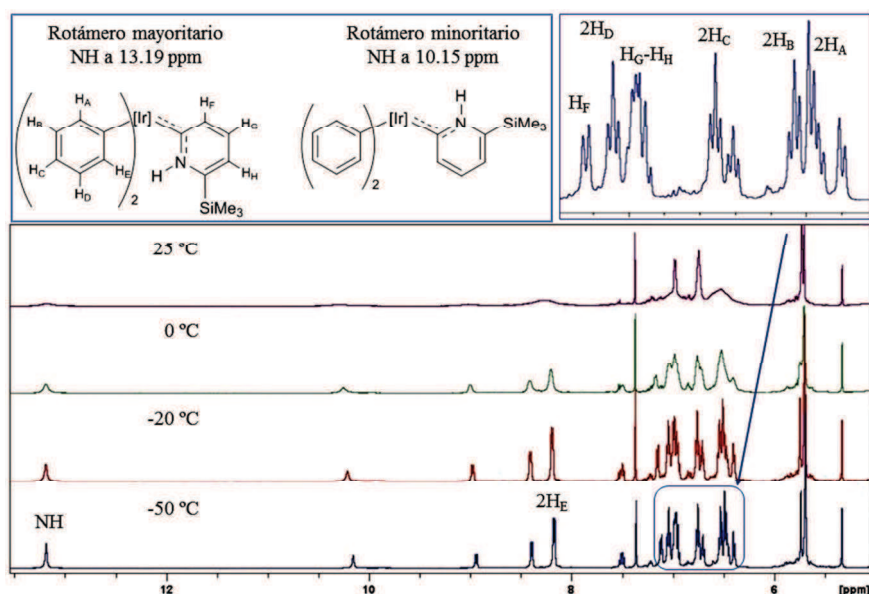


Figura 2-1. Fragmento del espectro de RMN de ^1H del complejo **9**, obtenido a distintas temperaturas (CD_2Cl_2 , 500 MHz). Asignación de las señales del rotámero mayoritario.

La estructura molecular del complejo **9** en estado sólido se determinó mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. La representación ORTEP de la Figura 2-2 muestra que el rotámero encontrado es el mayoritario en disolución a baja temperatura (disposición **a**). Se puede destacar el valor de la distancia de enlace Ir=C (Ir-C32) de 1.9785(19) Å, más corto que las distancias Ir-C correspondientes a los ligandos fenilo (2.0545 Å, de media), y comparable a la encontrada en compuestos relacionados con carbenos NHC de iridio.^{4,12,13} En el Anexo que se encuentra al final de esta Memoria, se hallan recogidos los datos más relevantes de longitudes y ángulos de enlace para todos los compuestos cuyas estructuras cristalográficas se han obtenido durante la realización de esta Tesis Doctoral.

¹² E. Clot, J. Chen, D.-H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Applehans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8795.

¹³ N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516.

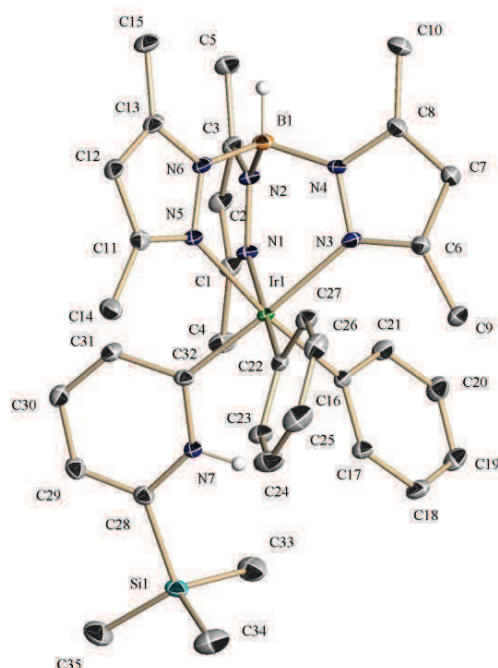
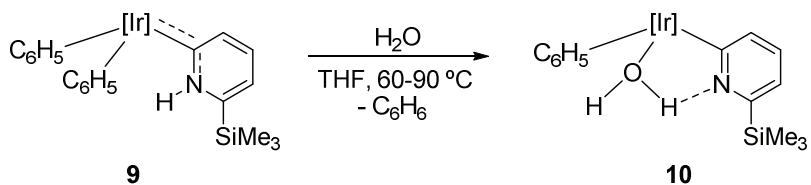


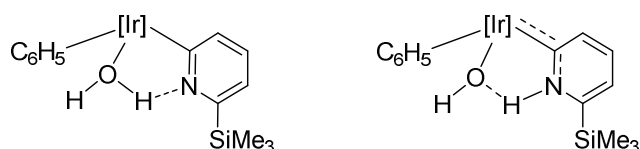
Figura 2-2. Representación ORTEP del complejo **9**.

Una vez preparado el piridilideno **9** se procedió a la sustitución del grupo SiMe_3 por un átomo de hidrógeno. En un primer ensayo se intentó la hidrólisis del grupo SiMe_3 mediante el calentamiento de esta especie en THF con exceso de agua, en medio neutro a $90\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, en lugar del producto esperado se observó la formación de una nueva especie **10**, de color amarillo oscuro. Como se muestra en el Esquema 2-6, este compuesto es un aquocomplejo que contiene un ligando fenilo y otro piridilo, y se forma mediante la eliminación de una molécula de benceno a partir de un ligando fenilo y el hidrógeno del grupo NH piridilideno y la incorporación de una molécula de agua.



Esquema 2-6. Síntesis del compuesto **10** por reacción del complejo **9** con agua en medio neutro.

El compuesto **10** se caracterizó mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal. Todos los datos recogidos apuntan a la existencia de un enlace de hidrógeno entre el átomo de oxígeno y el nitrógeno del piridilo, lo que proporciona una estabilización adicional a la molécula. Esta especie se puede representar, de manera alternativa, como un piridilideno con un ligando hidroxilo que formaría un enlace de hidrógeno con el grupo NH del heterociclo, en el Esquema 2-7 se indican estas dos posibilidades. Se han descrito especies semejantes derivadas de 2-fenilpiridina^{9c} y 1,10-fenantrolina;¹⁴ en estos casos, al igual que en el complejo **10**, los datos experimentales obtenidos no permiten distinguir si las formulaciones propuestas son estructuras isómeras en rápido equilibrio, o si se trata de dos formas canónicas de un único híbrido de resonancia.



Esquema 2-7. Dos posibles formas tautómeras para el compuesto **10**.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ la señal del carbono enlazado al iridio resuena a 173.5 ppm, este valor podría indicar una naturaleza de carbeno de este átomo. En la Figura 2-3 se recoge una representación ORTEP del complejo **10**. La distancia de enlace Ir–C16 es de 1.976(5) Å próxima a la encontrada en otros carbenos relacionados, pero la distancia Ir–O es de 2.058(3) Å, comparable a los valores descritos para derivados de Ir–OH₂.¹⁵

¹⁴ S. Conejero, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, A. Laguna, O. Crespo, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14126.

¹⁵ M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendón, K. Mereiter, *Organometallics* **2009**, 28, 172.

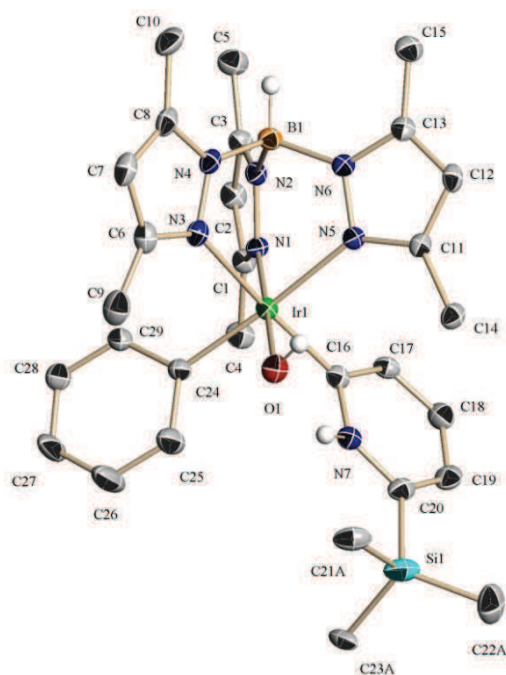
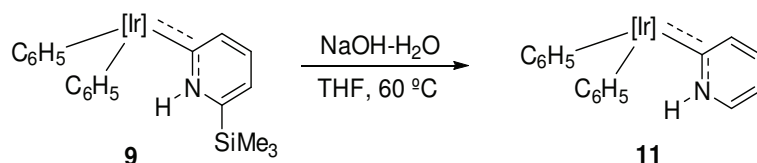


Figura 2-3. Representación ORTEP del complejo 10.

2.1.3.- Obtención del carbeno de piridina con el fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$

La hidrólisis alcalina del grupo SiMe_3 del piridilideno **9**, mediante calentamiento a 60 °C en THF con exceso de NaOH acuoso, y la posterior extracción del material resultante con diclorometano, permite obtener el carbeno de piridina, **11**, de color amarillo brillante, con alto rendimiento (80%) y en elevado grado de pureza, Esquema 2-8. Es interesante destacar que la hidrólisis del grupo trimetilsililo está inducida por el complejo metálico, ya que cuando en la mezcla de reacción se halla presente cierta cantidad de 2-trimetilsililpiridina libre, este sustrato no experimenta transformación alguna.



Esquema 2-8. Síntesis del carbeno NHC derivado de piridina mediante hidrólisis alcalina del grupo trimetilsililo en el complejo **9**.

Al igual que ocurre con los piridilidenos anteriormente comentados, el carbeno de piridina **11** presenta en disolución un comportamiento fluxional debido al rápido intercambio entre los dos rotámeros **a** y **b**. La Figura 2-4 muestra el espectro de RMN de ^1H registrado a baja temperatura (CD_2Cl_2 , $-50\text{ }^\circ\text{C}$). En él se observan un conjunto de señales correspondientes al rotámero **a**, que posee el grupo NH del ligando piridilideno orientado hacia los grupos fenilo, y otra colección de señales correspondientes al rotámero **b**, con el mismo grupo orientado hacia los anillos de pirazol del ligando Tp^{Me_2} . Según se deduce del espectro NOESY, adquirido a esa temperatura, la señal singulete a 12.9 ppm corresponde al rotámero **a** y la señal a 10.5 ppm se debe al rotámero **b**, siendo la relación entre ellos de 1:1.

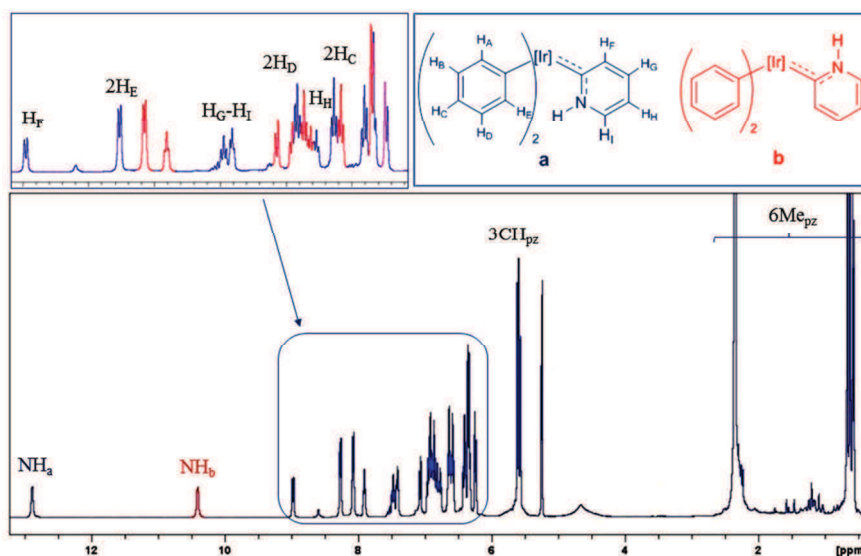
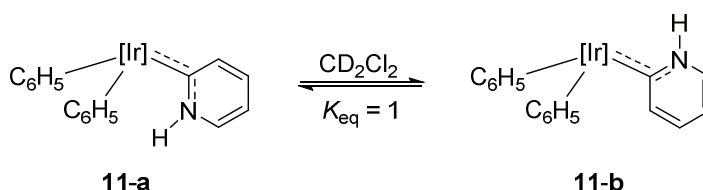


Figura 2-4. Espectro de RMN de ^1H del complejo **11** adquirido a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz). Se han resaltado en distinto color las señales correspondientes a cada rotámero, **a** en azul, **b** en rojo.

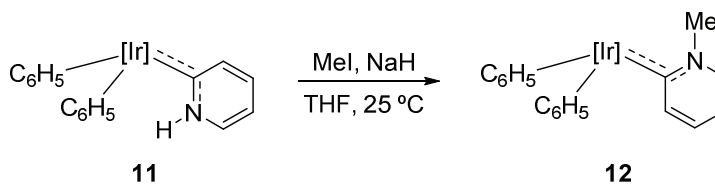
Este resultado indica que, en el caso del piridilideno sin sustituyentes, ambos rotámeros tienen el mismo contenido energético y la constante del equilibrio de intercambio entre ellos será cercana a la unidad, como se representa en el Esquema 2-9. Se concluye, por tanto, que la distribución entre los rotámeros **a** y **b** encontrada para los carbenos NHC derivados de piridinas sustituidas en posición 2, se debe únicamente a razones estéricas ya que el grupo NH no encuentra diferencias electrónicas entre una u otra disposición espacial.



Esquema 2-9. Equilibrio entre las dos formas rotámeras del piridilideno **11**, **a** y **b**, ambas con el mismo contenido energético.

2.1.4.- N-Alquilación del piridilideno **11**

La funcionalidad NH del ligando piridilideno unido al fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ tiene un carácter débilmente ácido y gracias a ello se pudo metilar esa posición en el carbeno **11** con un exceso de MeI, en presencia de NaH, con formación de la especie **12**, Esquema 2-10.



Esquema 2-10. Síntesis del complejo **12** mediante N-metilación de la especie **11**.

Este nuevo producto es un sólido microcristalino de color amarillo, que se obtiene con elevado rendimiento y se ha caracterizado mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X. En el espectro de RMN de

^1H , en CD_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, el grupo NCH_3 resuena a 2.61 ppm, mientras que en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ este mismo grupo se observa a 47.8 ppm. Llama la atención que, como se deduce del espectro NOESY a esta temperatura, la especie **12** se muestra en disolución bajo la forma de un único rotámero, el indicado en el Esquema 2-10. Esta preferencia espacial es la misma que presenta el aducto *N* de picolina descrito con anterioridad, especie **6**; en ambos casos el sustituyente del anillo se sitúa orientado hacia los grupos pirazolilo del ligando $\text{Tp}^{\text{Me}2}$. Se puede deducir, por lo tanto, que la presencia de un sustituyente metilo en posición α con respecto al enlace iridio-heterociclo incrementa las repulsiones con los ligandos fenilos, de tal modo que resulta más estable la conformación en la que este sustituyente se orienta hacia el ligando $\text{Tp}^{\text{Me}2}$. La Figura 2-5 muestra el espectro NOESY del complejo **12**, adquirido a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, en el que se pueden apreciar las señales EXSY de intercambio entre los protones *orto* y *meta* de los fenilos debidos al giro de estos ligandos a esa temperatura.

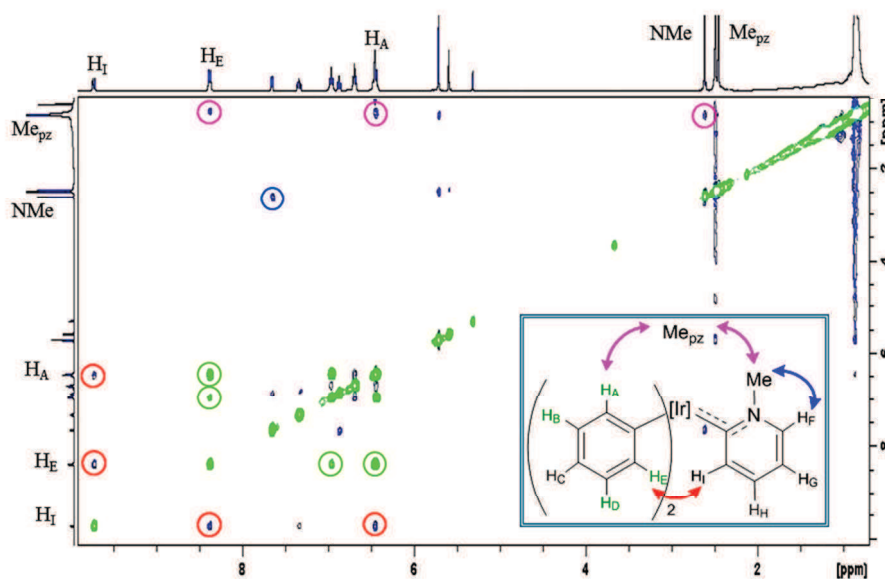


Figura 2-5. Espectro NOESY del complejo **12** (CD_2Cl_2 , 400 MHz, $-20\text{ }^\circ\text{C}$). Se resaltan en verde las señales EXSY y en distinto color las señales NOE relacionadas.

El estudio del complejo **12** mediante difracción de rayos X de monocristal, confirma la disposición espacial encontrada en disolución. La Figura 2-6 muestra una representación ORTEP de esta especie. La distancia de enlace Ir=C es de 2.022(3) Å, ligeramente más larga que la encontrada para otros carbenos de piridinas 2-sustituidas como, por ejemplo, con el sustituyente Me (1.982(3) Å) o Ph (1.978(1) Å), quizás debido a cierta repulsión estérica entre este piridilideno N-metilado y el ligando Tp^{Me2}. Los valores medidos tanto de longitud como de ángulos de enlace en el resto de la molécula son semejantes a los encontrados en otros piridilidenos ya descritos, por tanto la metilación del nitrógeno en el piridilideno no modifica sustancialmente las características del carbeno.

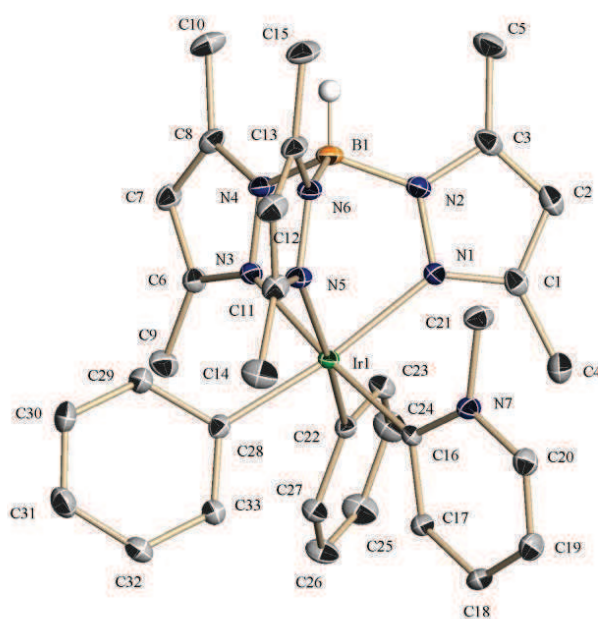
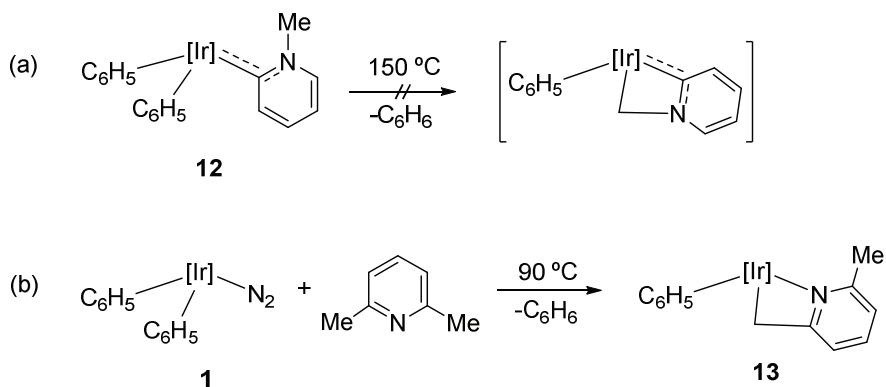


Figura 2-6. Representación ORTEP del complejo **12**.

El compuesto **12** es muy estable térmicamente y no se produce la activación C-H del metilo enlazado al nitrógeno, ni siquiera tras un largo calentamiento a 150 °C. El producto esperado de este proceso sería un metalacido de cuatro miembros, como se describe en el Esquema 2-11(a), y su formación, en principio, parece bastante razonable desde un punto de

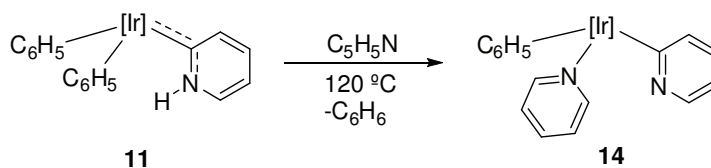
vista termodinámico. En efecto, se ha descrito^{9c} la reacción del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**, con 2,6-lutidina en la que se forma un compuesto con un metalacido relacionado, la especie **13** en el Esquema 2-11(b). En esta reacción se produce la activación C–H de uno de los grupos metilo de esta piridina dando lugar al anillo metalado. Por lo tanto, se puede atribuir la inercia observada en el complejo **12** a factores cinéticos y, de manera particular, a la dificultad para acceder al rotámero adecuado para que tenga lugar la activación C–H del grupo N–Me, es decir, aquel en el que éste se orienta hacia los ligandos fenilo.



Esquema 2-11. (a) Hipotética metalación del grupo N-metilo del complejo **12** frente a (b) metalación observada en el derivado de 2,6-lutidina, **13**.

2.1.5.- Reacción del piridilideno **11** con piridina

El calentamiento a 120 °C del carbeno **11** en piridina pura conduce a la formación cuantitativa de una nueva especie, de color amarillo, **14**, como se muestra en el Esquema 2-12. En este complejo, un grupo fenilo ha sido desplazado, en forma de benceno, de la esfera de coordinación del metal por una piridina que se enlaza como aducto *N*, la molécula contiene como coligandos un grupo 2-piridilo y un fenilo.



Esquema 2-12. Reacción del piridilideno **11** con piridina.

El complejo **14** es fluxional en disolución a temperatura ambiente. El espectro NOESY, obtenido en CD_2Cl_2 a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, muestra la existencia de un único rotámero que tiene el átomo de nitrógeno del ligando piridilo orientado hacia el coligando fenilo. La Figura 2-7 muestra el espectro de RMN de ^1H (CD_2Cl_2 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$) del complejo **14** y la correspondiente asignación de las señales observadas.

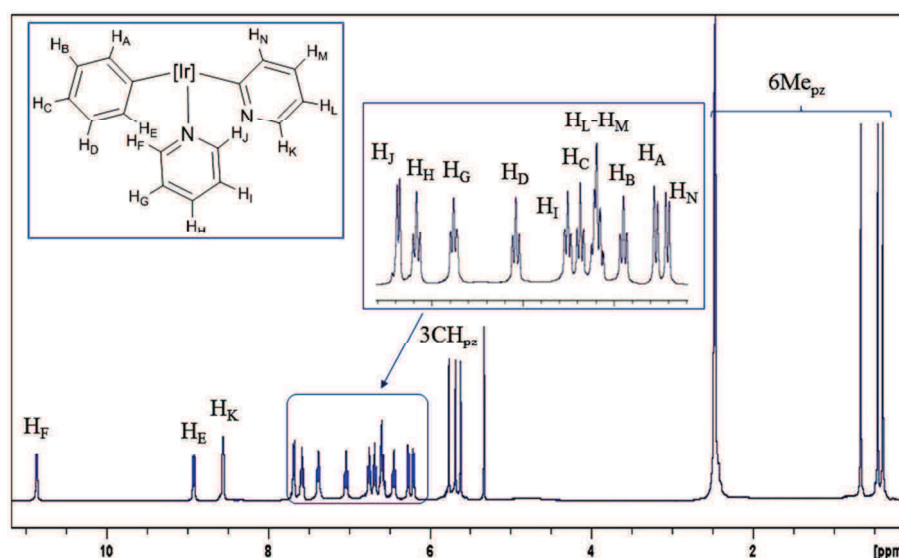
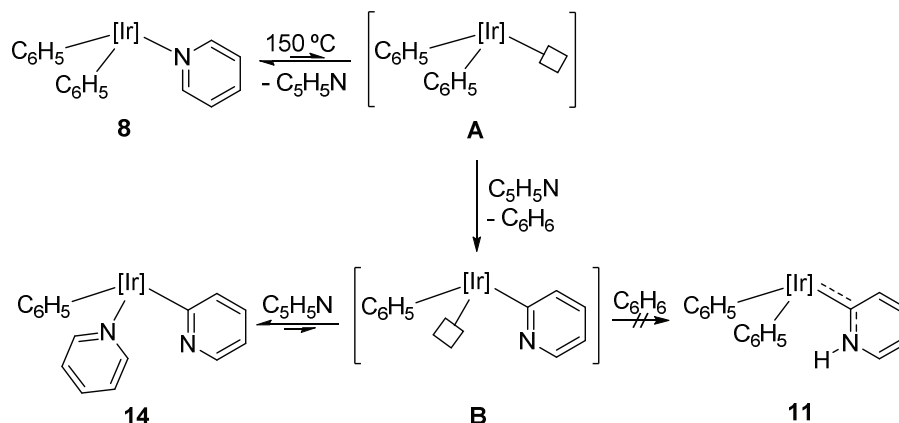


Figura 2-7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **14** adquirido a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz).

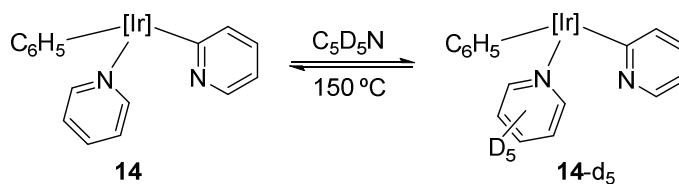
El complejo **14** también se obtiene al calentar a $150\text{ }^\circ\text{C}$ el aducto *N* de piridina, **8**, en piridina pura, como se representa en el Esquema 2-13. La transformación es muy lenta, con sólo un 30% de conversión a los 4 días de reacción, pero demuestra que, incluso sin la presencia de sustituyentes en posición 2, la piridina puede experimentar la activación de uno de los enlaces C–H adyacentes al nitrógeno con formación de un ligando 2-piridilo.



Esquema 2-13. Síntesis del complejo **14** a partir del aducto de piridina **8**.

Este resultado contrasta con la imposibilidad de obtener el derivado piridilideno **11** de forma directa, es decir, a partir del complejo **1** y piridina. A partir de este experimento y del representado en el Esquema 2-3, de intercambio del ligando piridina en el aducto *N*, se deduce que, si bien el fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, **A**, es capaz de inducir la activación C–H en la piridina para generar el intermedio piridilo **B**, éste no da lugar al piridilideno en cantidades apreciables. A las temperaturas elevadas de trabajo el sistema se encontrará bajo control termodinámico y, como se comenta más adelante, el aducto *N* es la especie energéticamente más estable.

Cuando se calienta a 150 °C el complejo **14** en piridina deuterada se observa el lento intercambio del ligando piridina, mientras que el grupo piridilo no se ve afectado. El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para este intercambio es de 48 horas a 150 °C, Esquema 2-14. Por otra parte, el calentamiento a temperaturas de hasta 200 °C del complejo **14** en benceno no da lugar a la especie piridilideno, **11**.



Esquema 2-14. Intercambio del ligando piridina por piridina deuterada en el complejo **14**, el grupo piridilo permanece inalterado.

En nuestro Grupo se han realizado cálculos teóricos DFT^{9c} que muestran que la formación de los aductos *N* a partir del complejo **1** es exergónica tanto para la piridina como para 2-picolina, en 8.3 y 1.1 kcal·mol⁻¹, respectivamente. Por otro lado, se calculó que en el sistema Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂-piridina la especie más estable es el aducto *N*, **8**, con una diferencia de energía entre este compuesto y el piridilideno, **11**, de 4.1 kcal·mol⁻¹. Este valor es diez veces menor que la diferencia de energía calculada entre la piridina y el tautómero 2-piridilideno en estado libre (42 kcal·mol⁻¹). Por el contrario, como se observa en la Figura 2-8, en el sistema de 2-picolina la especie más estable es el piridilideno, **2**, y la diferencia de energía con el aducto *N*, **6**, es de 3.6 kcal·mol⁻¹. Este mismo orden de estabilidad se ha encontrado para otras piridinas sustituidas en posición 2.

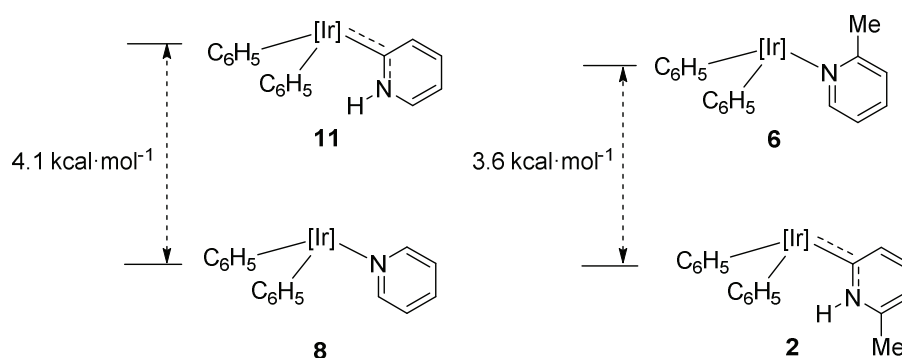
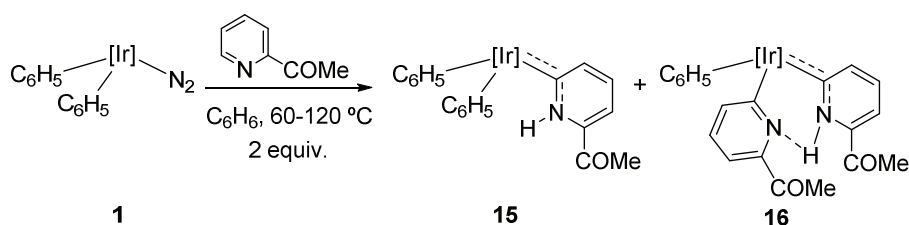


Figura 2-8. Diferencias energéticas calculadas teóricamente para los piridilidenos derivados de piridina y 2-picolina, **11** y **2**, respecto a los correspondientes aductos *N*.

2.1.6.- Reacción del complejo **1** con 2-acetilpiridina

Cuando se hace reaccionar el complejo **1** con 2 equivalentes de 2-acetilpiridina (C_6H_6 , 60-120 °C), se observa la formación de dos especies, **15** y **16**, que se pueden separar mediante cromatografía en columna de gel de sílice, Esquema 2-15. La proporción entre los productos formados depende en gran medida de la temperatura del proceso, de manera que tras 12 horas de reacción a 60 °C la especie mayoritaria es **15**, en el mismo tiempo a 90 °C la relación entre los productos se acerca a la unidad y a 120 °C únicamente se forma el producto **16**.



Esquema 2-15. Formación de los productos **15** y **16** mediante reacción del complejo difenilo **1** con 2-acetilpiridina.

El compuesto **15**, un sólido cristalino de color amarillo, es un piridilideno similar a los ya descritos, fruto de la tautomerización de la 2-acetilpiridina. Esta especie se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN si bien, dada la fluxionalidad de la molécula a temperatura ambiente, los espectros se adquirieron a -50 °C en disolución de CD_2Cl_2 . El espectro de RMN de 1H muestra una relación entre las formas rotámeras ya descritas para este tipo de piridilidenos, es decir, **a:b** de 10:1, siendo, como es habitual, el isómero mayoritario el que orienta el grupo NH del heterociclo hacia los ligandos fenilo, según se deduce del espectro NOESY. La señal correspondiente al grupo NH para el rotámero mayoritario se encuentra a 13.6 ppm y el grupo acetilo aparece a 2.62 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ el carbono del enlace Ir=C resuena a 187.2 ppm.

El segundo producto que se obtiene de la cromatografía, el compuesto **16**, tiene una estructura diferente de los piridilidenos hasta ahora descritos. Se

trata de un sólido cristalino, de color rojo intenso, en el que una segunda molécula de 2-acetilpiridina se ha incorporado a la esfera de coordinación del metal. El proceso formalmente transcurre mediante la activación C–H de la posición 6 del anillo, eliminándose un ligando fenilo como benceno. Los espectros de RMN de esta especie ponen de manifiesto la disposición simétrica de los ligandos heterocíclicos. La Figura 2-9 muestra el espectro de RMN de ^1H , adquirido en disolución de CDCl_3 , a 25 °C. La señal correspondiente al grupo NH resuena a 16.9 ppm, es decir, un valor más de 3 ppm a campo más bajo que el grupo NH en el piridilideno precursor **15**. Esta diferencia en los desplazamientos químicos es el resultado de la participación de este grupo en un enlace de hidrógeno con el nitrógeno del otro anillo piridilo ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$), y está de acuerdo con los antecedentes bibliográficos.^{9a} En nuestro Grupo de Investigación se han obtenido productos análogos a **16** derivados de 2-fenilpiridina y quinolina,^{9c} pero en el caso de la 2-acetilpiridina su formación resulta especialmente favorable.

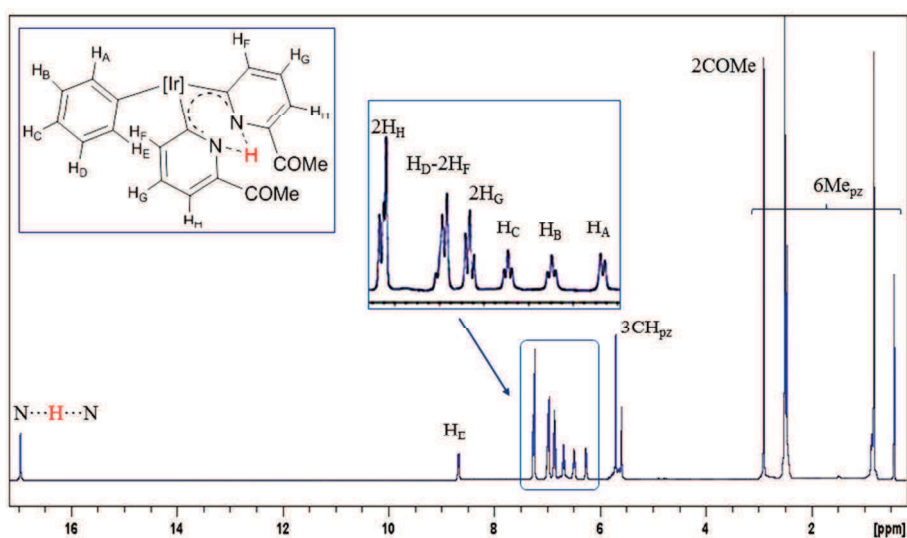


Figura 2-9. Espectro de RMN de ^1H del complejo **16** (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz) y asignación de las señales. Para resaltar la simetría de la molécula en disolución se ha representado el complejo **16** como un híbrido de las estructuras enantiómeras piridilo-piridilideno.

La estructura del compuesto **16** en estado sólido se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. La Figura 2-10 muestra una

representación ORTEP de este producto en la que se puede apreciar que el compuesto pierde simetría en el estado sólido. Los dos ligandos heterociclos enlazados al iridio por el carbono de la posición 6, se encuentran unidos por un puente de hidrógeno que se describe mejor como N8–H···N7 que como N8···H–N7, es decir, el átomo de hidrógeno se encuentra más próximo al nitrógeno N8 y, por tanto, el otro heterociclo tiene más carácter de piridilo que de piridilideno. Esta diferencia se pone de manifiesto también en las distancias de enlace Ir–carbono que son Ir–C23 = 1.961(10) e Ir–C16 = 2.021(12), es decir, más propias de piridilideno y piridilo, respectivamente.

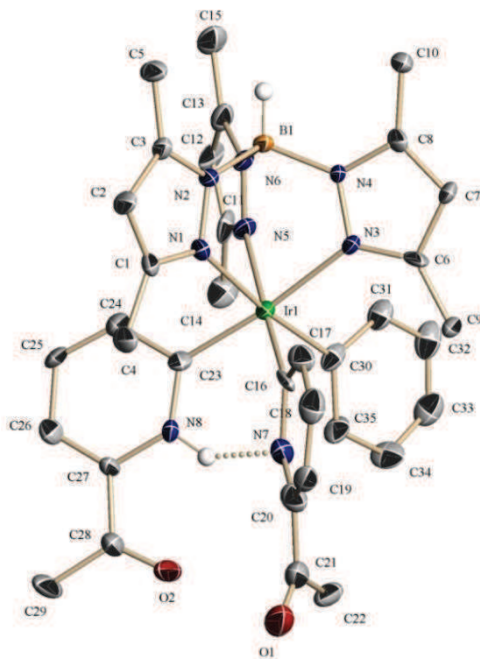


Figura 2-10. Representación ORTEP del complejo 16.

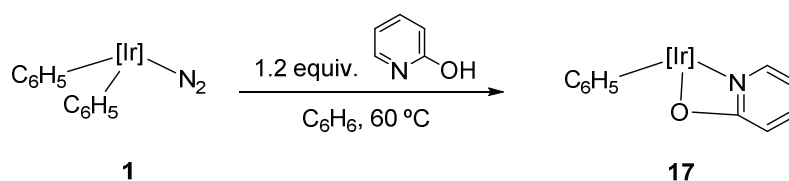
Del conjunto de los datos obtenidos mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X, no es posible deducir si, en disolución, el compuesto **16** constituye un sistema asimétrico fluxional, con dos mínimos energéticos, o si, por el contrario, la forma simétrica configura el estado fundamental de la molécula.

La estabilidad de la unión N–H···N hace que este hidrógeno sea menos reactivo que el del grupo NH piridilideno en el carbeno **15**. Quizás por este motivo, no fue posible desplazar el ligando fenilo remanente por otra molécula de 2-acetilpiridina, ni siquiera mediante el calentamiento prolongado a 150 °C y utilizando esta piridina como disolvente.

Resulta interesante comparar el compuesto **16** con el complejo piridilo-piridina **14**, en el que la segunda molécula de sustrato se encuentra enlazada como aducto *N* al metal y no experimenta la activación C–H. En este caso los requerimientos estéricos del grupo aceto de la 2-acetilpiridina desestabilizan el aducto *N*, de modo que la activación de la posición 6 del anillo se ve favorecida.

2.1.7.- Reacción del complejo **1** con 2-piridona (2-hidroxipiridina)

El complejo difenilo **1** reacciona con 2-piridona (C₆H₆, 60 °C), con formación de una nueva especie que contiene un metalaciclo de 4 miembros con un ligando piridonato,¹⁶ el complejo **17** representado en el Esquema 2-16. La molécula de 2-piridona se describe más adecuadamente mediante su tautómero 2-hidroxipiridina, que es la forma más estable en disolución, especialmente en disolventes apolares como el benceno.¹⁷



Esquema 2-16. Síntesis del complejo **17** mediante reacción entre el difenilo **1** y 2-hidroxipiridina.

¹⁶ Para especies piridonatos de iridio, véase: a) K. Fujita, N. Tanino, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 109; b) A. M. Royer, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *Organometallics* **2010**, 29, 6763.

¹⁷ A. R. Katritzky, A. F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2^a Ed. Elsevier Science Ltd. Oxford, **2000**.

El compuesto **17** se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ hay que destacar la señal a 184.3 ppm que corresponde al carbono del anillo piridínico enlazado al oxígeno. La Figura 2-11 muestra una representación ORTEP del complejo **17**. La distancia de enlace Ir–N7 es de 2.0496(19) Å, más corta que la encontrada para otros aductos *N* desestabilizados por *F-strain* como en el caso de la picolina, **6**, donde la distancia Ir–N es de 2.135(3) Å. Se puede destacar el ángulo de torsión Ir–O–C16–N7 de 0.14(10)°.

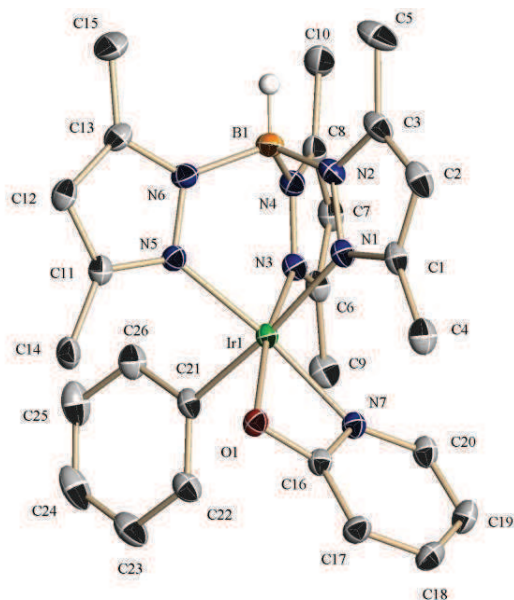
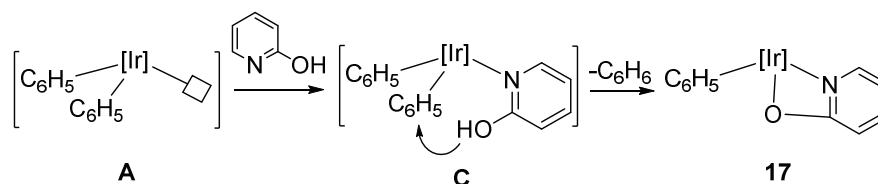


Figura 2-11. Representación ORTEP del complejo **17**.

La formación del complejo **17** sólo se produce a temperaturas por encima de 60 °C, lo cual indica que es necesaria la salida de la molécula de dinitrógeno en el material de partida. Este resultado permite descartar como posible mecanismo un ataque directo del grupo OH de la 2-hidroxipiridina sobre un enlace Ir–C de uno de los grupos fenilo del complejo **1**. Se puede proponer, por tanto, un mecanismo en el que, tras la eliminación del ligando dinitrógeno, se forma el intermedio **C** que se muestra en el Esquema 2-17, es decir, el aducto *N* del sustrato. A continuación, tiene lugar el ataque

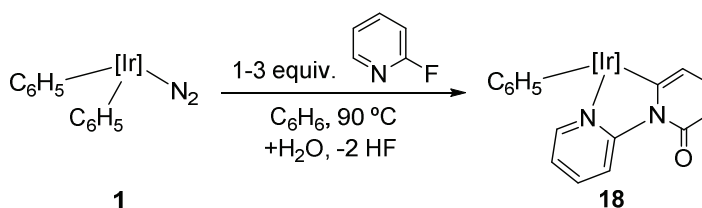
protolítico del sustituyente OH sobre un ligando fenilo, con la eliminación de una molécula de benceno, dando lugar al quelato final **17**.



Esquema 2-17. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo **17**.

2.1.8.- Reacción del complejo **1** con 2-fluoropiridina

El calentamiento a 90 °C en benceno del complejo **1** con 2-fluoropiridina conduce a la formación de un único producto, **18**, de color amarillo intenso, como se muestra en el Esquema 2-18. La formación del producto **18**, que no contiene átomos de flúor, requiere la incorporación de dos moléculas de sustrato a la esfera de coordinación del iridio y el acoplamiento entre ellas mediante la formación de un enlace C–N, que genera un iridaciclo de cinco miembros. Adicionalmente, tiene lugar la hidrólisis de una de las funcionalidades C–F con formación de un grupo ceto. Este resultado es independiente de la relación estequiométrica utilizada (1-3 equiv.).



Esquema 2-18. Reacción del complejo **1** con 2-fluoropiridina.

La especie **18** se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25 °C), se puede destacar la señal a 161.8 ppm en la que coinciden las resonancias del carbono del metalaciclo unido al iridio, y del carbono del

enlace C–N formado entre los dos anillos. A campo más bajo resuena el carbono ceto del grupo N–C(=O) (166.9 ppm).

La Figura 2-12 muestra una representación ORTEP del complejo **18**. Las distancias de enlace más relevantes son Ir–N7 de 2.011(4) Å en el anillo coordinado como aducto *N*, y en el anillo coordinado como piridilo la distancia Ir–C27 de 1.983(5) Å. En la funcionalidad ceto la distancia O–C31 toma un valor de 1.260(7), habitual en este tipo de enlace. El ángulo de torsión C27–N8–C22–N7 es de $-2.4(6)^\circ$, lo que indica que los anillos acoplados son prácticamente coplanares.

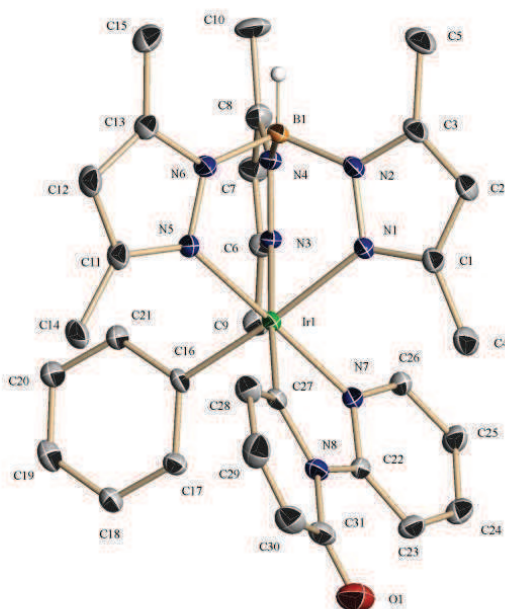
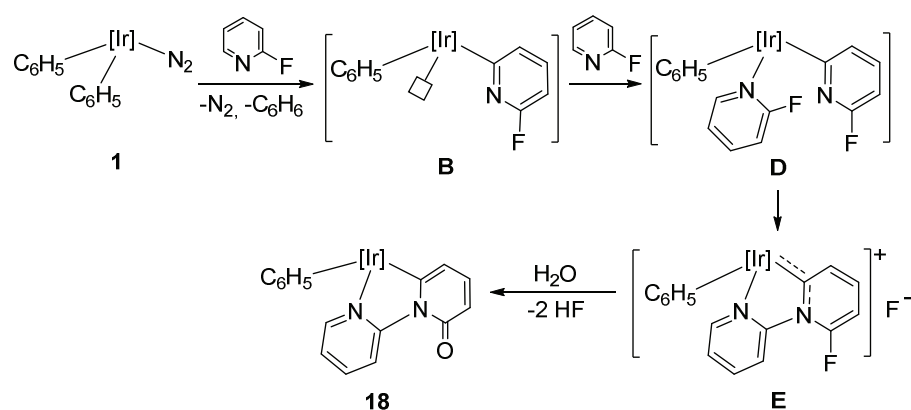


Figura 2-12. Representación ORTEP del complejo **18**.

Un posible mecanismo de reacción que explica la formación del complejo **18** se muestra en el Esquema 2-19. La eliminación del ligando dinitrógeno en el complejo **1** y la activación del enlace C–H en la posición 6 de una molécula de 2-fluoropiridina, dan lugar al intermedio **B**. A este intermedio se le incorpora una segunda molécula de 2-fluoropiridina dando lugar al aducto *N*, **D**. A continuación, un ataque nucleófilo intramolecular del nitrógeno piridílico al enlace C–F de la otra piridina origina la especie catiónica **E**.

Este proceso está particularmente favorecido por la coordinación de la piridina al centro metálico de Ir(III), que tiene un marcado carácter de ácido de Lewis.¹⁸ El último paso de la reacción consiste en la hidrólisis del enlace C–F del ligando piridilo con formación del grupo ceto mediante el agua residual presente en el medio. Este proceso de hidrólisis se ha descrito previamente en la literatura,¹⁸ e incluso en química orgánica se ha descrito una transformación similar de acoplamiento e hidrólisis de una cloropiridina, aunque con carácter intermolecular.¹⁹



Esquema 2-19. Propuesta de mecanismo de reacción para la formación del complejo **18**.

Resulta sorprendente la facilidad con la que se incorpora al intermedio **B** la segunda molécula de 2-fluoropiridina en lugar de una molécula de benceno, ya que en ningún momento de la reacción se detecta la especie piridilideno. Este comportamiento, en principio anómalo, puede deberse a que la presencia de un átomo muy electronegativo, como el flúor en el intermedio **B**, aumente la electrofilia del metal y facilite la incorporación de la segunda molécula de 2-fluoropiridina. También hay que destacar que en ningún momento de la reacción se detecta el intermedio **D**, que sería análogo al

¹⁸ a) H. R. Clark, L. D. Beth, R. M. Burton, D. L. Garrett, A. L. Miller, O. J. Muscio Jr., *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4363; b) O. J. Muscio Jr., P. G. Theobald, D. R. Rutherford, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 166; c) M. Schlosser, T. Rausis, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1240.

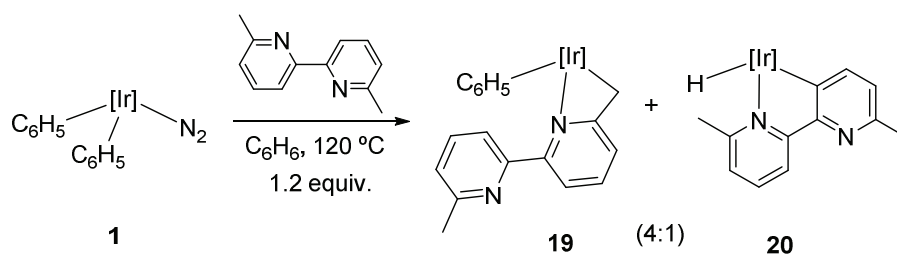
¹⁹ N. Sakamoto, Y. Kurita, K. Yanagi, N. Matsuo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1225.

piridilo-aducto derivado de piridina **14**, ya descrito. Probablemente se debe a que la formación del enlace C–N intramolecular se encuentra muy favorecida.

2.1.9.- Reacción del complejo **1 con 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina**

En trabajos realizados con anterioridad en nuestro laboratorio, se ha estudiado la formación de piridilidenos con el fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ a partir de polipiridinas como 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina^{9a} y 2,2'-6',2''-terpiridina;¹⁵ por otra parte, como ya se ha comentado, la 2,6-lutidina reacciona con el complejo **1** dando lugar a un metalaciclo de cuatro miembros, especie **13**, producto de la activación C–H de uno de los grupos metilo.^{9c} La molécula de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina reúne las características de estos dos tipos de sustratos, ya que se trata de una polipiridina que tiene sustituyentes metilo en las posiciones adyacentes a los nitrógenos, por ello, resultó de interés el estudio de la reacción del complejo **1** con este policiclo.

El calentamiento a 120 °C del complejo **1** con 1.2 equivalentes de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina, en benceno, dio lugar a la formación de dos productos, **19** y **20**, en una proporción de 4 a 1, como se indica en el Esquema 2-20. Mediante cromatografía en columna de gel de sílice se purificaron estos productos y se caracterizaron completamente por medio de espectroscopía de RMN; en el caso del complejo **20** se determinó también su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 2-20. Reacción del complejo **1** con 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina: formación de las especies **19** y **20**.

La especie mayoritaria, **19**, de color amarillo anaranjado, contiene un metalacido de cuatro miembros, fruto de la activación C–H del metilo adyacente al nitrógeno coordinado al iridio y, por tanto, es el resultado de un proceso similar al observado para 2,6-lutidina. Hay que resaltar que, al igual que en este último caso, en el sistema de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina no se observa la formación de un carbeno como el descrito por Taube en un sistema de Os(II)²⁰ mediante un proceso de activación C–H en la posición 4 de la molécula de 2,6-lutidina.

En el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) de este producto destaca la señal a 2.53 ppm que corresponde al metilo libre de la bipiridina, mientras que los dos protones diastereotópicos del metileno coordinado al metal resuenan como dos dobletes a 2.29 y 2.04 ppm, con una constante de acoplamiento, $^2J_{\text{HH}}$, de 15.0 Hz; estos valores son similares a los encontrados para el derivado de 2,6-lutidina.

La figura 2-13 muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ junto a la asignación de las señales.

²⁰ R. Cordone, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8101.

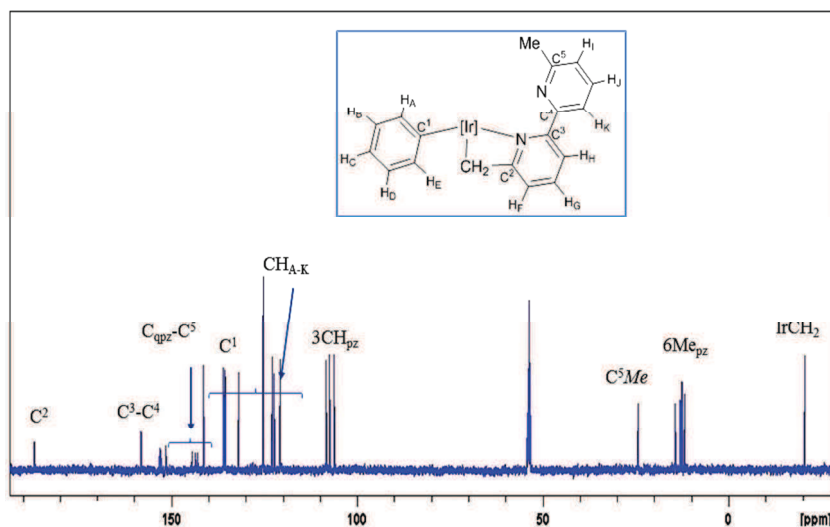


Figura 2-13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **19** (CD_2Cl_2 , 125 MHz, 25 °C).

Se puede destacar la señal correspondiente al metileno Ir-CH₂ que aparece a -20.5 ppm; a su vez el carbono cuaternario C_qCH₂Ir (C²) resuena a 186.8 ppm, más de 30 ppm hacia campo más bajo que el otro carbono cuaternario C_qMe (C⁵) presente en el metalacido, que se observa a 153.1 ppm. Un iridacido de cuatro miembros relacionado con el complejo **12**, pero con tres átomos de carbono, muestra la señal del carbono cuaternario C_qCH₂Ir a 164 ppm,²¹ la Figura 2-14 permite comparar esos valores.

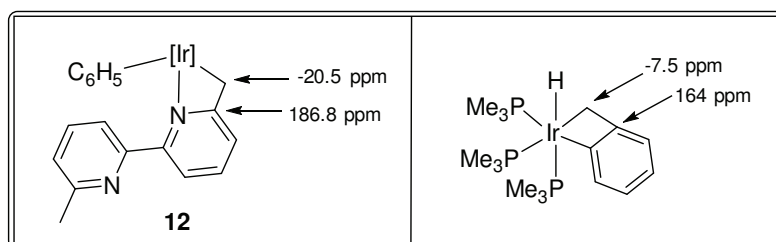


Figura 2-14. Comparación de los valores de desplazamiento químico en RMN de ^{13}C de la agrupación IrCH₂C_q del complejo **19** y un metalacido relacionado.

²¹ T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2448.

El segundo producto de la reacción, **20**, de color amarillo pálido, consiste en un iridaciclo de cinco miembros con un ligando hidruro. Un anillo de piridina se coordina como aducto *N* al metal, mientras que en el otro anillo se ha producido una activación C–H de la posición 3. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **20** (CDCl_3 , 25 °C) muestra a -21.7 ppm la señal correspondiente al hidruro, el metilo del anillo metalado resuena a 2.49 ppm y, a su vez, el metilo del anillo *N*-coordinado se observa a 1.92 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ destaca la señal del Ir–C a 162.6 ppm. La estructura de este compuesto se corroboró mediante el estudio por difracción de rayos X, la Figura 2-15 muestra una representación ORTEP del complejo **20**. Hay que destacar la coplanaridad de los anillos piridilo (ángulo de torsión N7–C20–C26–C25 -5.9(4)°) y las características distancias de enlace Ir–N7 e Ir–C25 que son de 2.075(3) y 1.999(3) Å, respectivamente.

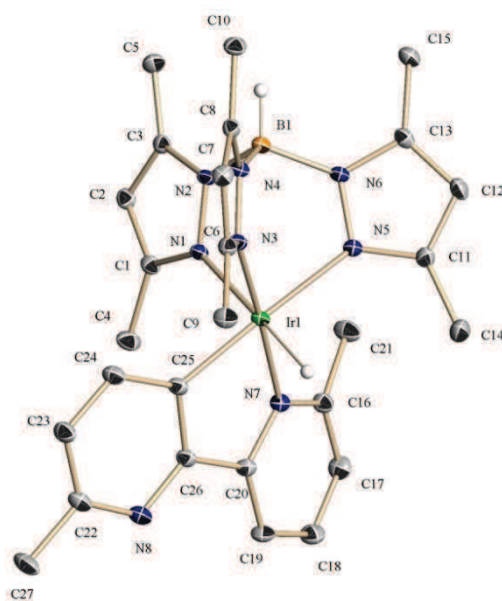


Figura 2-15. Representación ORTEP del complejo **20**.

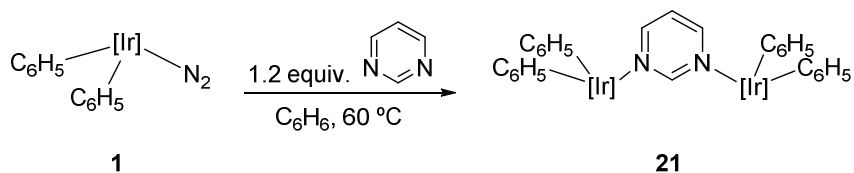
Se comprobó que el producto **20** tiene una alta estabilidad térmica (150 °C) y que no se forma a partir del complejo **19** aislado. En el medio de reacción no se encontraron cantidades apreciables de bifenilo, o algún otro producto que permita explicar el destino final de los dos ligandos fenilo del complejo

de partida. Por ello, no es posible ofrecer una explicación satisfactoria para la formación de este hidruro.

2.1.10.- Reacción del complejo **1** con pirimidina

Por último, como parte del estudio de las reacciones del complejo **1** con piridinas, se decidió investigar un heterociclo diferente: la pirimidina, que posee dos átomos de nitrógeno no adyacentes y, en principio, cabe esperar que pueda formar un enlace carbeno (Ir=C) con el carbono situado entre los nitrógenos. Ganter ha descrito un carbeno de este tipo obtenido mediante la adición oxidante de cationes *N*-alquil-2-halopirimidinio al compuesto de Pd(0) [Pd(P(C₆H₅)₃)₄].²²

La reacción entre el complejo **1** y 1.2 equivalentes de pirimidina en disolución de benceno a 60 °C, da lugar al aducto *N* dinuclear, **21**, en el que, como se muestra en el Esquema 2-21, dos fragmentos [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂] se encuentran unidos a sendos átomos de nitrógeno en la pirimidina. Esta especie de color rojo se caracterizó mediante espectroscopía de RMN.



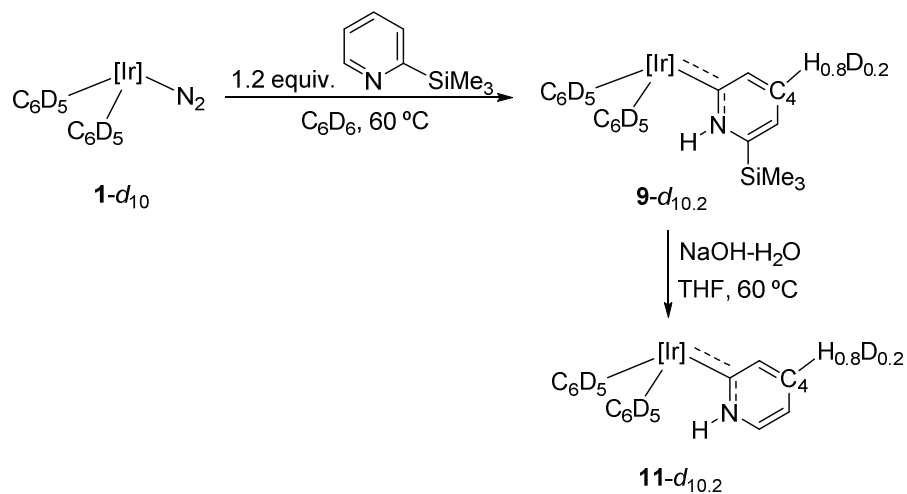
Esquema 2-21. Reacción del complejo **1** con pirimidina con formación del complejo binuclear **21**.

El resultado de la reacción no se ve influido por un incremento de la temperatura (150 °C), ni con el aumento de la relación pirimidina:**1**. Estos resultados ponen en evidencia la gran tendencia que muestra este heterociclo a formar el dímero **21** y la gran estabilidad térmica del mismo.

²² B. Hildebrant, G. Reiß, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 474.

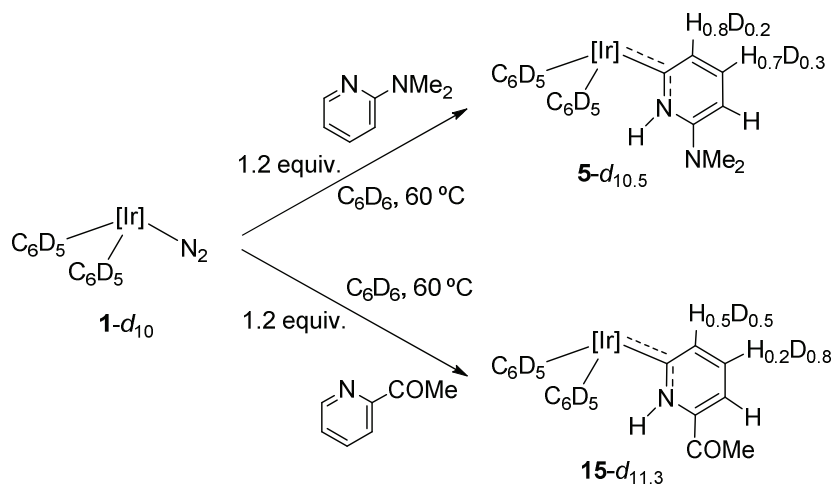
2.1.11.- Experimentos de deuteración efectuados en relación a la formación de piridilidenos

Con el objetivo de profundizar en el conocimiento del mecanismo de formación de los carbenos N-heterocíclicos derivados de piridinas, se prepararon estas especies partiendo del precursor metálico deuterado en los ligandos fenilo, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{D}_5)_2(\text{N}_2)$, **1-d**₁₀. Este complejo se obtiene fácilmente siguiendo el procedimiento de síntesis ya conocido⁶ que consiste en el calentamiento del complejo **1** en benceno deuterado. A partir de **1-d**₁₀ y siguiendo el mismo proceso sintético descrito pero en C_6D_6 , se preparó el piridilideno de 2-trimetilsililpiridina **9-d**₁₀, es decir, con los anillos fenilo deuterados, como se muestra en el Esquema 2-22. El estudio del espectro de RMN de ¹H de **9-d**₁₀ reveló que se había producido un 20% de incorporación de deuterio en el enlace C–H situado en β con respecto al enlace Ir=C (posición C₄–H respecto al N del heterociclo), formándose realmente el producto **9-d**_{10,2}. Las posiciones C₃–H y C₅–H no experimentan deuteración alguna. Se deduce, por lo tanto, que durante el proceso de formación del piridilideno **9** tiene lugar, de forma reversible, la activación C–H de la posición C₄–H del anillo, intercambiándose hidrógeno por deuterio procedente del disolvente. La hidrólisis básica de esta especie condujo al carbeno de piridina, **11-d**_{10,2}, con la misma posición del piridilideno deuterada en igual medida, lo que indica que durante el proceso de hidrólisis no hay intercambio D↔H.



Esquema 2-22. Síntesis de los piridilidenos $\mathbf{9-d}_{10.2}$ y $\mathbf{11-d}_{10.2}$ a partir del complejo $\mathbf{1-d}_{10}$.

Con el fin de evaluar la generalidad de este comportamiento, se prepararon los piridilidenos derivados de 2-dimetilaminopiridina y 2-acetilpiridina partiendo del complejo $\mathbf{1-d}_{10}$, en C_6D_6 . El resultado, que se muestra en el Esquema 2-23, fue la incorporación de una cantidad variable de átomos de deuterio en los productos finales, las especies $\mathbf{5-d}_{10.5}$ y $\mathbf{15-d}_{11.3}$, respectivamente. En los dos casos los intercambios $\text{H} \rightarrow \text{D}$ se producen mayoritariamente en las posiciones $\text{C}_4\text{-H}$ y $\text{C}_5\text{-H}$. El grado de deuteración es mayor en el caso del derivado de 2-acetilpiridina posiblemente debido a su naturaleza electrón-atractora que favorecerá estas activaciones C-H . En cambio, la posición $\text{C}_3\text{-H}$ no experimenta intercambio en ninguna de las piridinas 2-sustituidas ensayadas debido a la protección estérica que ejerce el sustituyente del anillo.

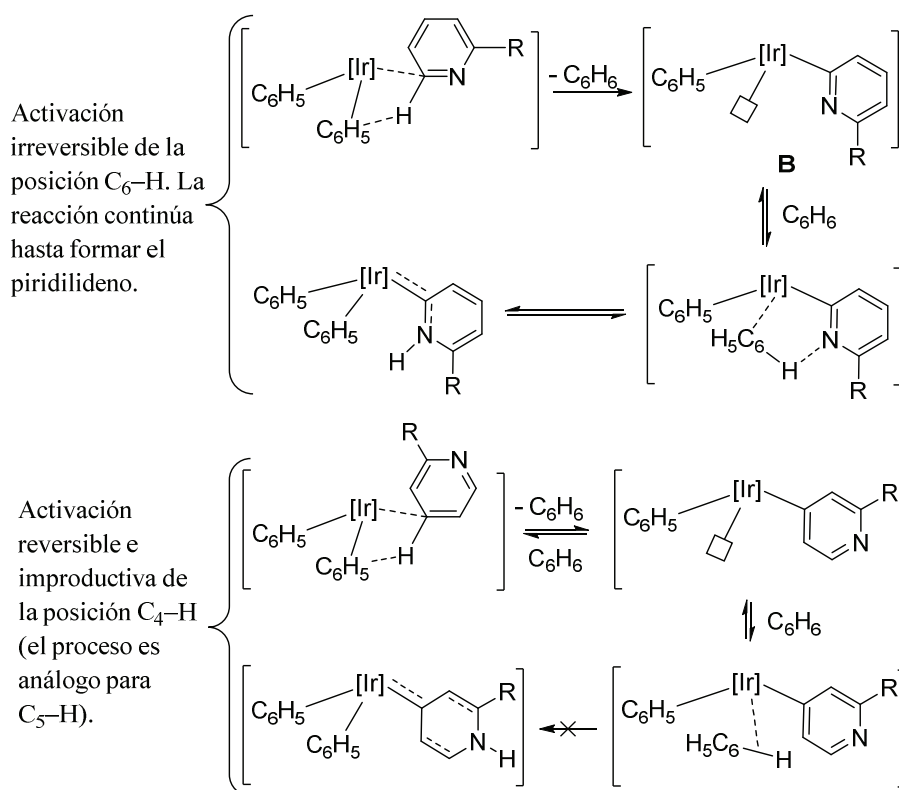


Esquema 2-23. Síntesis de los piridilidenos deuterados derivados de 2-dimetilaminopiridina, **5-d_{10.5}**, y 2-acetilpiridina, **15-d_{11.3}**.

Es interesante destacar que cuando estos experimentos se realizaron con un exceso (2-3 equiv.) de las correspondientes piridinas 2-sustituidas, el sustrato libre experimentó el mismo grado de deuteración, y en las mismas posiciones, que el piridilideno formado.

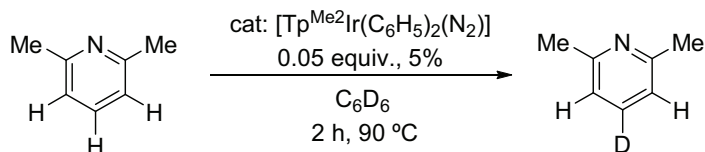
Se puede concluir, por tanto, que en el proceso de formación de los productos piridilidenos NH tiene lugar la activación de casi todos los enlaces C–H aromáticos de las piridinas 2-sustituidas, en mayor o menor medida según la naturaleza del sustituyente, y con la excepción de la posición C₃–H que se encuentra impedida estéricamente por su proximidad al sustituyente. Estas activaciones serán productivas, es decir, conducirán a la formación del producto de reacción, sólo cuando pueda producirse el paso final de la tautomerización que, como se muestra en el Esquema 2-24 consiste en la activación de una molécula de benceno del disolvente, que cede un hidrógeno al átomo de nitrógeno del heterociclo. Sólo la activación en posición C₆–H, que da lugar al ya descrito intermedio **B**, permite esta etapa final y además se observa que es irreversible. Las activaciones en C₄–H y C₅–H, que son reversibles, resultan improductivas ya que, en los intermedios análogos a **B**, el átomo de nitrógeno queda demasiado lejos del centro

metálico como para que un benceno coordinado pueda cederle el hidrógeno y formar un carbeno remoto.



Esquema 2-24. Activaciones C-H productivas e improductivas en las distintas posiciones aromáticas de las piridinas sustituidas en posición 2.

La reversibilidad de las activaciones improductivas permitió deuterar de forma catalítica la posición 4 de la 2,6-lutidina, mediante el complejo **1** en C₆D₆, utilizando unas condiciones de reacción lo suficientemente suaves como para que apenas se forme el metalacilo **13**. Un gran exceso de sustrato, 20 equivalentes con respecto al complejo **1**, experimenta una deutерación completa en la posición 4 tras 2 horas de calentamiento a 90 °C en C₆D₆, Esquema 2-25. La barrera cinética, debido a la disposición estérica, que encuentra la molécula activada en posición C₄-H para la transferencia de hidrógeno desde una molécula de benceno activado, explica por qué no se forma el carbeno remoto, como en el sistema de Taube ya comentado.¹⁹



Esquema 2-25. Deuteración catalítica de la posición 4 de la 2,6-lutidina.

Concluye aquí esta sección en la que se han descrito los resultados de las reacciones de tautomerización de piridinas 2-sustituidas mediante el complejo **1**. El proceso de tautomerización consiste formalmente en un desplazamiento 1,2 de un hidrógeno desde la posición 6 del anillo de piridina hasta el átomo de nitrógeno. El responsable de este desplazamiento formal es el coligando fenilo que, en primer lugar, atrapa el hidrógeno procedente de la activación C–H de la piridina, siendo eliminado como benceno. A continuación, este u otro benceno del disolvente transfiere nuevamente un hidrógeno al nitrógeno piridilo, regenerándose el ligando fenilo y completando la reacción. El proceso sólo es eficaz cuando la activación C–H se produce en la posición 6 del heterociclo y éste, a su vez, tiene un sustituyente en la posición 2 que desestabiliza el derivado aducto *N*; así se ha comprobado con piridinas tales como 2-acetilpiridina y 2-trimetilsililpiridina, entre otras. La piridina sin sustituyentes aunque también experimenta la activación C–H de la posición 6, ésta no conduce a la formación del piridilideno. Se ha comprobado que es posible acceder al intermedio piridilo **B** tanto partiendo del complejo difenilo **1** como desde el carbeno **11**. Sin embargo, el proceso contrario, es decir, el paso del intermedio **B** al piridilideno **11** mediante la activación C–H de una molécula de benceno encuentra una barrera energética insuperable. Las piridinas 2-sustituidas que no experimentan la tautomerización siguen otras vías de reacción. Así, en la 2-hidroxipiridina el sustituyente hidroxilo elimina un ligando fenilo en forma de benceno formando un piridonato quelato. En la 2-fluoropiridina, la alta nucleofilia que le confiere al metal la activación de la primera molécula de sustrato, conlleva la incorporación de una segunda

Capítulo 2. Discusión de Resultados

molécula y el acoplamiento entre los anillos, incluso encontrándose el heterociclo en cantidades subestequiométricas. En el caso de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina la falta de posiciones libres adyacentes al nitrógeno impiden la activación C-H en la posición adecuada para la tautomerización. Y, por último, en la pirimidina la falta de sustituyentes adyacentes a los nitrógenos favorece la formación del aducto dinuclear.

2.2.- Reactividad de los piridilidenos

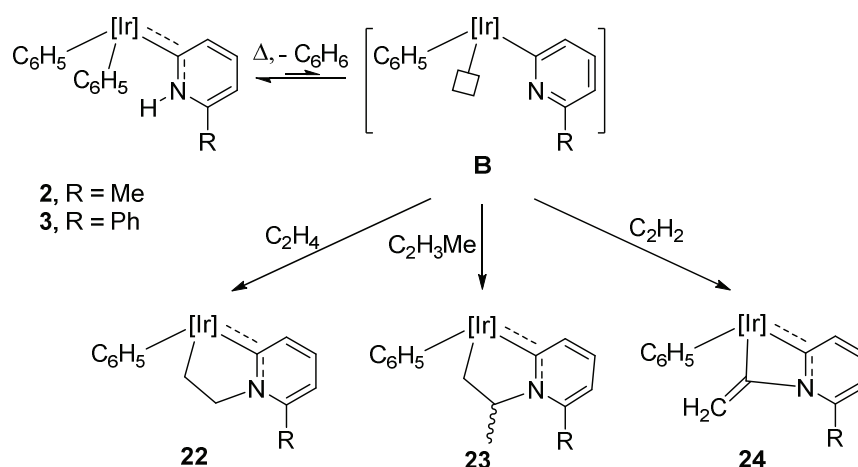
$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\overline{\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{R})\text{NH}})$ frente a sustratos de interés

2.2.1.- Antecedentes

Hasta hace unos años los carbenos N-heterocíclicos eran considerados como ligandos espectadores que no participaban en la reactividad de los complejos. Sin embargo, investigaciones posteriores pusieron de manifiesto que lejos de ser ligandos inocentes, los carbenos N-heterocíclicos experimentan activaciones C–H, C–C y C–N.²³ El estudio de su reactividad no sólo es importante para entender su comportamiento sino también para mejorar sus características y optimizar sus aplicaciones.

De forma independiente y paralela a la realización de esta Tesis Doctoral, nuestro Grupo de Investigación ha estudiado la reactividad de los piridilidenos derivados de 2-picolina, **2**, y 2-fenilpiridina, **3**, frente a pequeños hidrocarburos insaturados como etileno, propeno y acetileno.^{9b,c} Como se indica en el Esquema 2-26, con los sustratos olefínicos se obtienen compuestos iridaciclos con formación de nuevos enlaces C–N que mantienen la funcionalidad piridilideno, las especies **22** y **23**. En cambio, el acetileno experimenta una tautomerización previa a la formación del enlace C–N y da lugar al vinilideno **24**.

²³ a) W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15075; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; c) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239; d) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595; e) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; g) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; h) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511.



Esquema 2-26. Reactividad observada para los piridilidenos **2** (R = Me) y **3** (R = Ph) frente a etileno, propeno y acetileno.

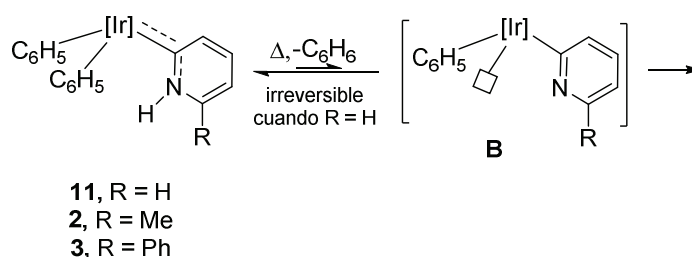
En base a los resultados obtenidos, se propuso un mecanismo de reacción cuyo primer paso consiste en la formación del intermedio insaturado, **B**, mediante la activación del enlace N–H del ligando piridilideno, con la consiguiente eliminación una molécula de benceno.

Por otra parte, el estudio de la velocidad de intercambio de los ligandos fenilo en benceno deuterado puso de manifiesto que el derivado de 2-fenilpiridina, **3**, es más reactivo que el derivado de 2-picolina, **2**,^{9c} y que la formación del intermedio **B** a partir de estos carbenos es reversible. Como se describirá a continuación, las reacciones del piridilideno derivado de piridina, **11**, requieren, por lo general, mayores aportes energéticos o tiempos de reacción más largos que para los carbenos **2** y **3**, y además, como ya se ha descrito en la primera sección de este capítulo, la formación del intermedio **B** es, en este caso, irreversible.

En el intermedio **B**, el par de electrones no compartido del nitrógeno del piridilo y el centro metálico con una vacante de coordinación, tienen carácter de base y ácido de Lewis, respectivamente. Este tipo de especies en las que grupos con distintos caracteres ácido-base, gracias a su disposición espacial, pueden preservar sus propiedades permaneciendo en la misma molécula sin

interaccionar entre sí, se conocen como “Pares de Lewis Frustrados” internos y proporcionan nuevas e interesantes vías de reactividad.²⁴

A continuación se describen los resultados obtenidos al investigar la activación de moléculas pequeñas como H₂, CO, CO₂, H₂C=O y O₂, por parte de los piridilidenos derivados del fragmento [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂]. Como se indica en el Esquema 2-27, este estudio se realizó con el carbeno de piridina, **11**, descrito en apartados anteriores, y los piridilidenos de 2-picolina, **2** y 2-fenilpiridina, **3**, ya descritos por nuestro Grupo y que fueron sintetizados como se recoge en la bibliografía.¹



Esquema 2-27. Formación térmica del intermedio insaturado **B** a partir de los piridilidenos derivados de piridina, **11**, 2-picolina, **2**, y 2-fenilpiridina, **3**.

2.2.2.- Reacción de los piridilidenos **11**, **2** y **3** con hidrógeno molecular

Los complejos **11**, **2** y **3** reaccionan con hidrógeno molecular (2 atm, C₆H₆, 90 °C) dando lugar a la formación cuantitativa de los derivados hidruropiridilideno **25**, **26** y **27**, respectivamente, como se indica en el Esquema 2-28. En el caso del fenil-derivado, **3**, la reacción se completa en 24 horas; en cambio, las especies **11** y **2** requieren 48 horas de calentamiento para una transformación completa.

²⁴ a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *128*, 1880; c) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535; d) D. W. Sthephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.

de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales correspondientes a los carbonos $\text{Ir}=\text{C}$ en torno a 180 ppm, es decir, un valor de desplazamiento químico semejante a los de los piridilidenos de partida. La Figura 2-16 muestra el espectro de ^1H del derivado de 2-fenilpiridina, especie **27**.

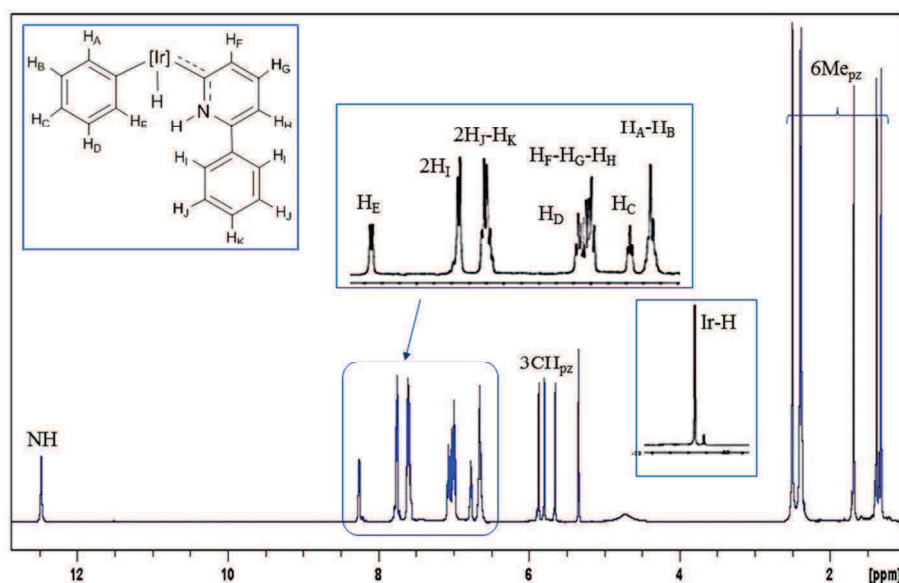


Figura 2-16. Espectro de RMN de ^1H del complejo **27** (CD_2Cl_2 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz).

Hace ya algún tiempo, Crabtree y colaboradores²⁵ describieron una interacción dihidrógeno del tipo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{Ir}$ en hidruros de iridio con ligandos amino. En el presente caso, una interacción semejante queda descartada, ya que los datos obtenidos mediante espectroscopía de RMN y FT-IR son muy similares a los de los sistemas que no poseen esta interacción. A la misma conclusión se llega analizando las proporciones entre rotámeros encontradas para el complejo **25**; la existencia de una interacción $\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{Ir}$, aunque fuera más débil que la descrita por Crabtree, conduciría a un claro predominio del rotámero mayoritario; sin embargo, la relación entre rotámeros es tan sólo de 1.5:1. El hecho de que

²⁵ E. Peris, J. C. Lee, Jr., J. R. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3485.

esta relación sea bastante mayor para los complejos **26** y **27** se debe, como ya se ha comentado, a impedimentos estéricos que dificultan la disposición del grupo R entre los anillos pirazolilo del ligando Tp^{Me_2} .

La estructura en estado sólido del compuesto **26** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. La Figura 2-17 muestra una representación ORTEP de este complejo. La longitud del enlace carbeno, Ir–C16, es de 1.983(9) Å y del enlace metal-fenilo, Ir–C22, es 2.036(8) Å; estos valores pueden considerarse normales para estos tipos de ligandos. El ligando hidruro se localizó mediante mapas de Fourier y su posición, refinada isotrópicamente, permite deducir que la longitud del enlace Ir–H es de 1.66(2) Å. Es interesante destacar la mayor influencia *trans* que ejerce el ligando hidruro y que se pone de manifiesto en la elongación relativa del enlace Ir–N1 en *trans* al hidruro, que es de 2.165(7) Å, con respecto a los restantes enlaces Ir–N3 e Ir–N5 (valor medio: 2.139 Å).

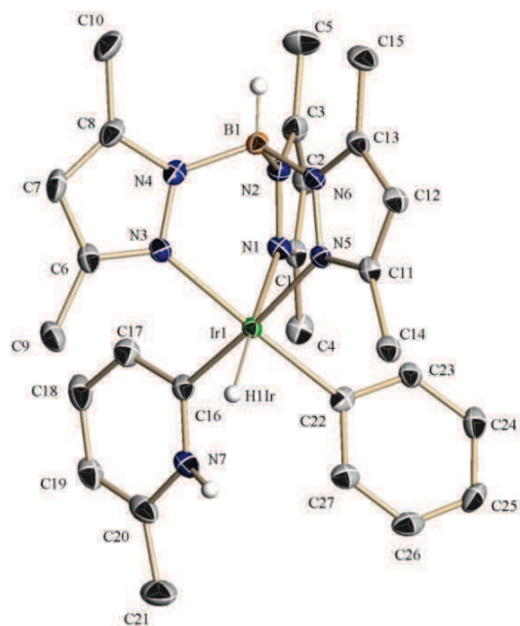
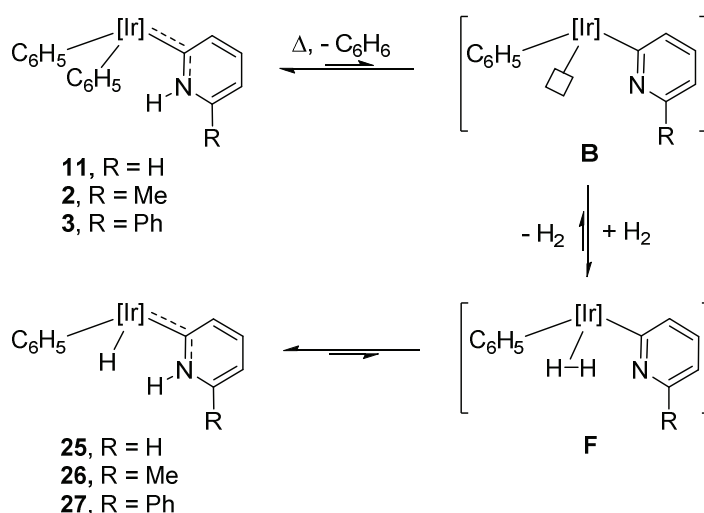


Figura 2-17. Representación ORTEP del complejo **26**.

La formación de las especies **25**, **26** y **27** puede explicarse mediante el mecanismo representado en el Esquema 2-29. A partir del intermedio

insaturado **B**, que se genera por eliminación térmica de una molécula de benceno, tiene lugar la formación de un aducto σ de dihidrógeno, **F**, que, a continuación, experimenta la ruptura heterolítica del enlace H–H, ya debilitado por la coordinación al metal.²⁶ Un factor que favorece esta última etapa es que los ligandos piridilo en los intermedios tipo **F** son bases de Brønsted más fuertes que las correspondientes piridinas libres.²⁷ Como ya se ha comentado, el intermedio **B** se puede considerar como una especie del tipo “Par de Lewis Frustrado” y se han descrito algunos casos en los que tiene lugar la activación de hidrógeno molecular mediante estos sistemas.²⁸



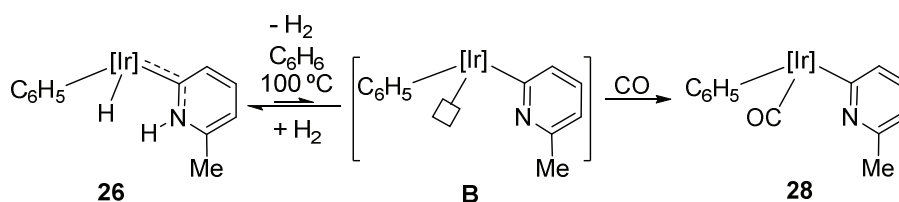
Esquema 2-29. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los hidruros **25**, **26** y **27**.

²⁶ a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117; b) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52; c) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476.

²⁷ K. Isobe, E. Kai, Y. Nakamura, K. Nishimoto, T. Miwa, S. Kawaguchi, K. Kinoshita, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2475.

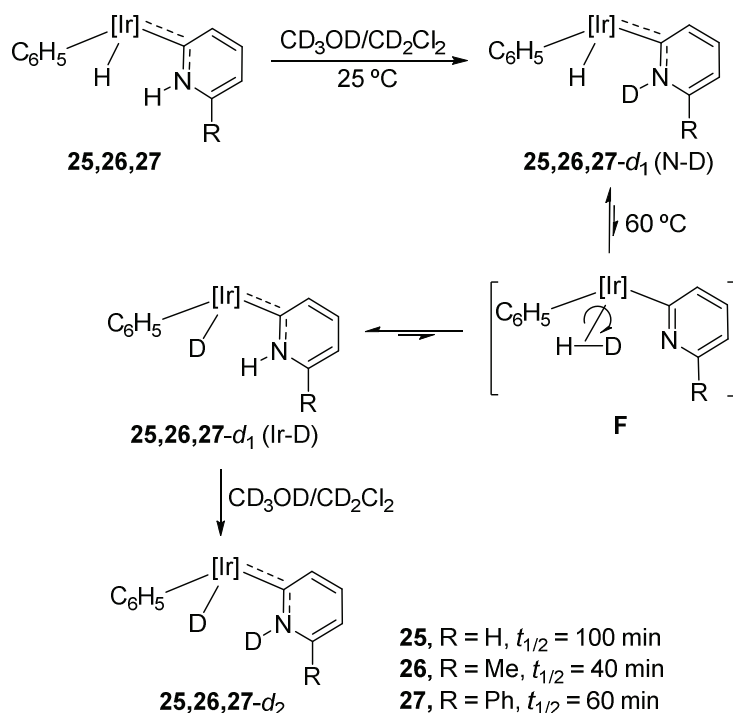
²⁸ Para trabajos recientes sobre activación heterolítica de H₂ por “Pares de Lewis Frustrados”, véase: a) A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1118; b) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029; c) K. W. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454.

La reversibilidad de la adición de hidrógeno al intermedio **B** se comprobó mediante la reacción de la especie **26** con CO (2 atm, C₆H₆, 100 °C), que da lugar al carbonilo **28**, como se representa en el Esquema 2-30. Esta especie carbonilo, y su análogo derivado de 2-fenilpiridina, ya se habían obtenido previamente en nuestro Grupo de Investigación,^{9b,6} mediante la reacción de los piridilidenos **2** y **3** con CO.



Esquema 2-30. Reacción del hidruro-piridilideno **26** con CO.

Cuando los compuestos **25**, **26** y **27** se disuelven en mezclas de diclorometano-metanol deuterados a 25 °C (CD₂Cl₂:CD₃OD, 1:1), se produce la inmediata deuteración del grupo NH, mientras que el ligando hidruro permanece inalterado, según se comprueba en los espectros de RMN de ¹H a baja temperatura. La facilidad del intercambio N-H → N-D está de acuerdo con la acidez esperada para esta funcionalidad. Cuando se calientan a 60 °C estas disoluciones tiene lugar el intercambio gradual Ir-H → Ir-D en el ligando hidruro, como se muestra en el Esquema 2-31. Mediante espectroscopía de RMN de ¹H, se determinaron los tiempos de vida media para estas deuteraciones, resultando ser: $t_{1/2} = 40$ min cuando R = Me, **26**; $t_{1/2} = 60$ min para R = Ph, **27**; y $t_{1/2} = 100$ min en el caso de R = H, **25**. Este resultado indica que el último paso del mecanismo de hidrogenólisis propuesto en el Esquema 2-29, es decir, la transformación del intermedio dihidrógeno **F** al producto final, es reversible y que en este intermedio el ligando gira libremente en torno al enlace Ir-H₂. A su vez, los valores de los tiempos de vida media obtenidos reflejan la facilidad para acceder al intermedio **F** partiendo del hidruro-carbeno que sigue, por tanto, el orden Me > Ph > H.



Esquema 2-31. Intercambio Ir-H \rightarrow Ir-D en los hidruro-piridilidenos **25**, **26** y **27**.

Los cálculos teóricos mediante DFT,²⁹ realizados de forma paralela en nuestro Grupo de Investigación, están de acuerdo con el mecanismo propuesto en el Esquema 2-29 para la síntesis de los hidruro-piridilidenos. Estos cálculos muestran que la formación del intermedio dihidrógeno **F** a partir del piridilideno derivado de 2-picolina, **2_C**, e hidrógeno es endotérmica por 6.6 kcal·mol⁻¹ (el subíndice **C** indica una estructura calculada). La Figura 2-18 muestra el diagrama de energías del paso de ruptura del ligando dihidrógeno para formar el complejo **26_C**. El proceso global tiene una barrera energética baja, de 11.9 kcal·mol⁻¹. La geometría calculada en fase gaseosa para **26_C** está de acuerdo con su estructura en estado sólido y confirma la ausencia de una interacción intramolecular del tipo Ir-H···H-N. Todos los datos teóricos concuerdan con que el paso limitante de la velocidad de

²⁹ C. Cristóbal, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4003.

reacción sea la eliminación inicial de benceno que da lugar al intermedio de $16 e^-$, **B** ($B \cdot C_6H_6$; $\Delta G = 20.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), tal y como se ha comprobado en las reacciones de los piridilidenos **2** y **3** con olefinas.^{9b}

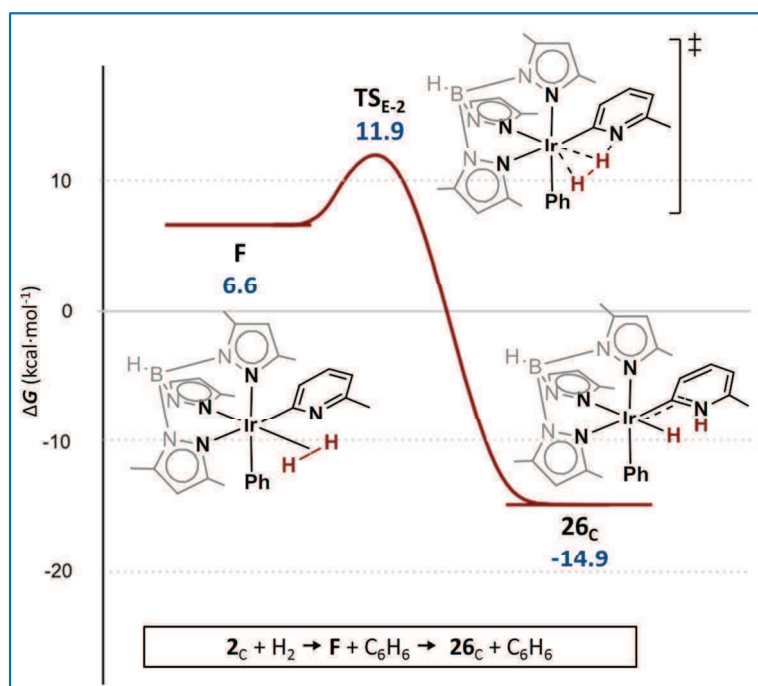
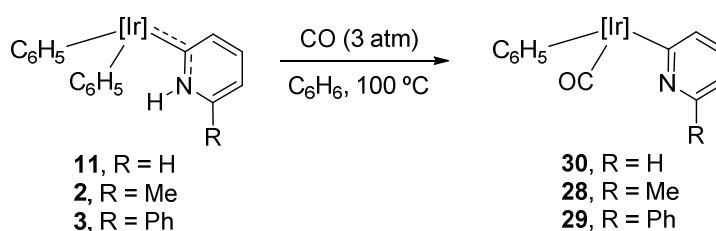


Figura 2-18. Perfil de Energía Libre para la etapa final de la reacción de hidrogenación de **2c** que da lugar a **26c**. Energías relativas a $2c + H_2$. El intermedio **F** proviene de la sustitución formal de una molécula de C_6H_6 por H_2 en el intermedio **B**.

2.2.3.- Reactividad del piridilideno 11 frente a monóxido de carbono

Como se ha comentado, los piridilidenos **2** y **3** reaccionan con CO dando lugar a los derivados carbonilo **28** y **29** ya descritos por nuestro Grupo de Investigación, Esquema 2-32. Se ha observado que estas especies no muestran estructuras rotámeras, es decir, a diferencia de lo observado en los hidruros anteriormente descritos, estos piridilos adoptan en disolución una única disposición espacial, según se deduce de los espectros NOESY ($CDCl_3$, $25^\circ C$). En esta estructura el nitrógeno del piridilo se encuentra

orientado hacia el ligando carbonilo, de manera que se minimizan las repulsiones entre el sustituyente R y el ligando $\text{Tp}^{\text{Me}2}$. La síntesis del derivado carbonilo más simple en el que $\text{R} = \text{H}$, **30**, permitirá comprobar si el ligando piridilo tiene una preferencia intrínseca por uno de los rotámeros, a diferencia de los derivados piridilideno, o bien, son los factores estéricos los que influyen en la disposición geométrica final. La reacción del carbeno **11** con CO (3 atm, C_6H_6 , 100 °C) conduce a la formación del carbonilo **30**, un sólido cristalino de color amarillo pálido, con un rendimiento del 85%.



Esquema 2-32. Reacción de los piridilidenos **11**, **2** y **3** con CO.

El compuesto **30** presenta una banda de absorción intensa en el espectro de FT-IR a 2025 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del CO, un número de onda muy cercano al observado en el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_6$ (2026 cm^{-1}), lo cual indica que los ligandos fenilo y piridilo poseen propiedades electrónicas muy parecidas cuando se encuentran coordinados al fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{III})]$. El complejo **30** muestra un comportamiento fluxional en disolución a temperatura ambiente, pero es debido al giro del ligando fenilo alrededor del enlace Ir–C, de modo que las señales correspondientes a los protones aromáticos del piridilo se hallan bien definidas en el espectro de RMN de ^1H a 25 °C. La caracterización completa de esta especie mediante RMN se realizó a -40 °C en CD_2Cl_2 . Según se deduce del espectro NOESY a esa temperatura, este complejo presenta una única disposición rotámera con el nitrógeno del piridilo orientado hacia los ligandos CO y fenilo, es decir, análoga a los carbonilos **28** y **29**. El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestra la resonancia del ligando carbonilo a 168.0 ppm, a su vez los carbonos unidos al metal de los ligandos piridilo y fenilo

resuenan a 158.6 y 129.8 ppm, respectivamente. Resulta difícil encontrar alguna razón, estérica o electrónica, que justifique la existencia de esta orientación preferente del ligando piridilo en el complejo **30**.

Se determinó la estructura en estado sólido del compuesto **30** mediante difracción de rayos X y coincide con la encontrada en disolución. La Figura 2-19 muestra una representación ORTEP para esta especie. La distancia de enlace del metal al carbono del carbonilo, Ir–C21, es de 1.874(8) Å y de este carbono al oxígeno, O1–C21, es 1.139(10) Å; el ángulo Ir–CO es prácticamente lineal, O1–C21–Ir, de 179.5(11)°.

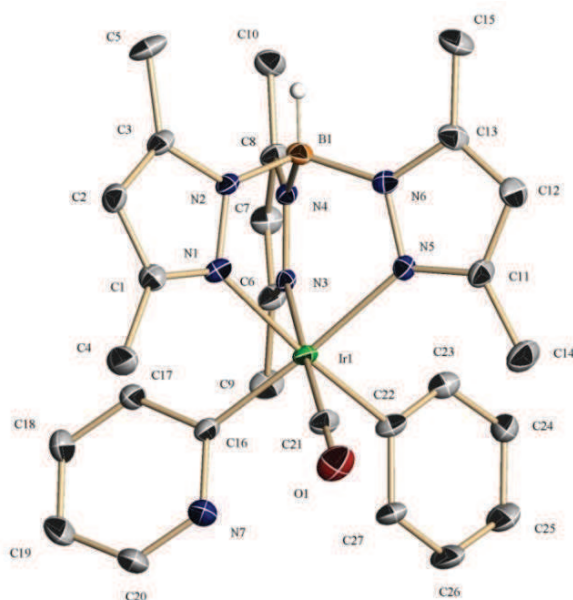


Figura 2-19. Representación ORTEP del complejo **30**.

Resulta interesante destacar que en los derivados de carbonilo **28**, **29** y **30**, el nitrógeno del piridilo no es lo suficientemente nucleófilo como para atacar al ligando carbonilo con formación de la irida-β-ciclolactama [**31-R**], Esquema 2-33. La causa de esta falta de reactividad parece residir en factores termodinámicos, ya que no se ha podido obtener el complejo [**31-Me**] mediante la ozonólisis del vinilideno **24-Me**,²⁹ la cual sería una ruta sintética apropiada para la formación de la función β-lactama.

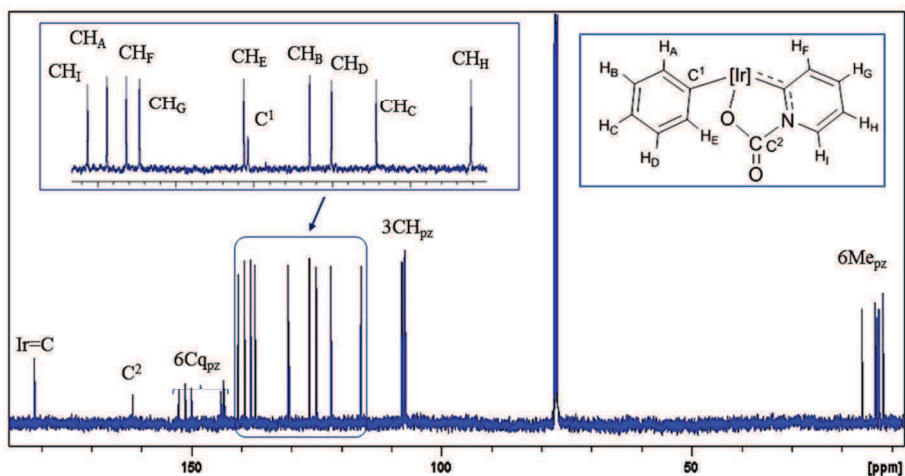


Figura 2-20. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **32** (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C).

La especie **32** se caracterizó también en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal, lo que permite confirmar la estructura propuesta en el Esquema 2-34. La Figura 2-21 muestra una representación ORTEP de este complejo. Como datos relevantes se puede destacar la distancia del enlace metal-carbono Ir=C, Ir-C16, de 1.964(2) Å, semejante a la de otros complejos piridilideno. La distancia metal-oxígeno, Ir-O2, es de 2.0595(13) Å y la longitud de los enlaces O2-C21 y O1-C21 toma los valores de 1.275(3) y 1.219(2) Å, respectivamente. El anillo metalacilo es prácticamente coplanar al anillo piridilideno, siendo el ángulo de torsión C16-N7-C21-O2 de 3.0(3)°.

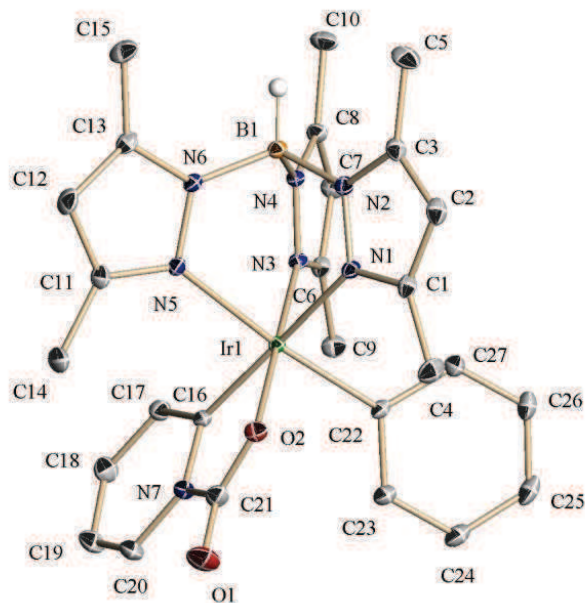
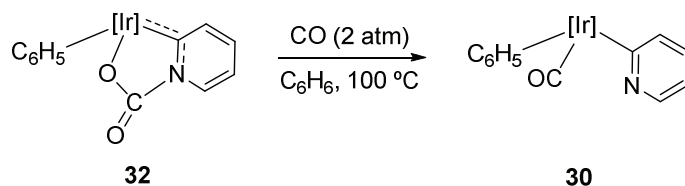


Figura 2-21. Representación ORTEP del complejo **32**.

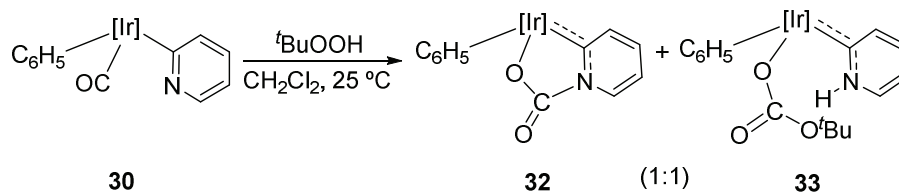
En cuanto al mecanismo de formación del carbamato **32** se puede proponer que, tras la formación del intermedio **B** mediante la eliminación de benceno a alta temperatura, se genera un aducto de CO₂, **G**, como se muestra en el Esquema 2-34. Este intermedio **G** puede formularse bien como un aducto $\kappa^2\text{-C,O}$ con el CO₂ unido al iridio a través de un enlace C=O, o bien, como un aducto $\kappa^1\text{-O}$ mediante un enlace Ir←O(C=O). En cualquiera de los dos casos, el producto final se origina mediante un ataque nucleófilo del ligando piridilo sobre el carbono del CO₂ coordinado. En la bibliografía se han descrito reacciones de activación de CO₂ mediante especies del tipo “Pares Frustrados de Lewis” que originan productos semejantes a la especie **32**.³⁰ La reversibilidad de esta reacción se comprobó haciendo reaccionar el carbamato **32** con monóxido de carbono (2 atm, C₆H₆, 100 °C), lo que da lugar al carbonilo **30**, Esquema 2-35.

³⁰ C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643.



Esquema 2-35. Reacción del carbamato **32** con CO para formar el carbonilo **30**.

Resulta interesante destacar que la especie **32** se obtiene también cuando se trata el carbonilo **30** con ^tBuOOH (1.5 equiv., CH₂Cl₂, 25 °C), como se muestra en el Esquema 2-36. La oxidación de **30** es muy rápida a temperatura ambiente y origina el compuesto **32** acompañado de una nueva especie **33**, siendo la relación entre ambos productos próxima a la unidad. El complejo **33** presenta, además de un ligando fenilo, un grupo piridilideno y un carbonato de *tert*-butilo unidos al centro metálico y, formalmente, sería el resultado de la adición de ^tBuOH al enlace C–N en el carbamato **32**. La separación de los productos de reacción se realizó mediante cristalización fraccionada.

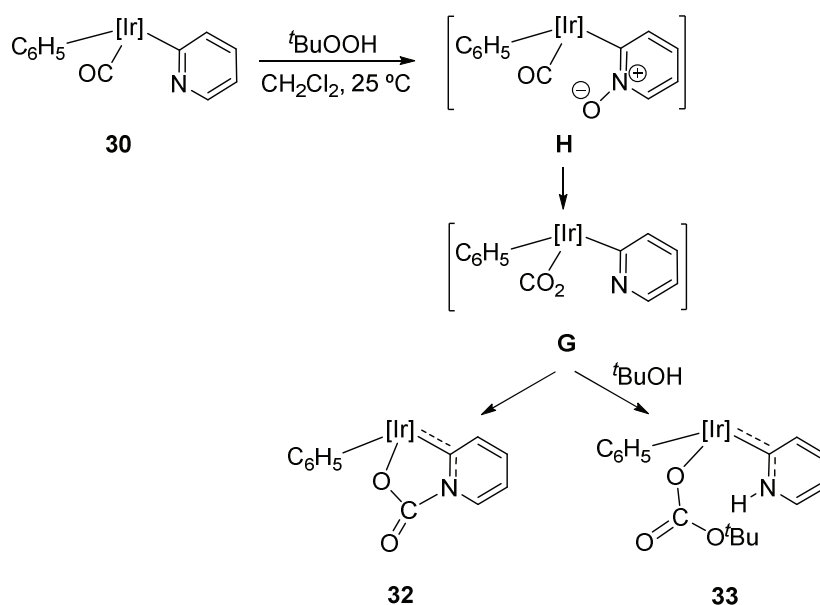


Esquema 2-36. Oxidación del carbonilo **30** con ^tBuOOH.

El espectro de RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25 °C) del complejo *tert*-butilcarbonato **33** muestra una señal a 172.1 ppm correspondiente al carbono del enlace Ir=C, mientras que a 159.8 ppm resuena el carbono del grupo carbonato OC(=O)(O^tBu). Por su parte, el espectro de RMN de ¹H exhibe una señal a 16.44 ppm correspondiente al grupo NH. Como ya se ha comentado en casos anteriores, un valor a campo tan bajo puede indicar la participación del grupo NH en un enlace de hidrógeno con uno de los átomos de oxígeno del ligando carbonato. Sin embargo, la estructura en estado sólido determinada por difracción de rayos X de monocristal de este

mecanismo de oxidación directa y proponer, en su lugar, otro en el que el nitrógeno del piridilo juega un papel activo en el proceso.

Así, como se muestra en el Esquema 2-37, en un primer paso tendría lugar la transferencia del oxígeno activo del hidroperóxido al nitrógeno del piridilo en el carbonilo **30**. El intermedio **H**, así formado, contiene un grupo piridilo-*N*-óxido que, a continuación, evoluciona al aducto de CO₂, **G**, mediante el ataque nucleófilo del átomo de oxígeno desde el nitrógeno al carbono carbonílico. Finalmente, el intermedio **G** da lugar a los productos de reacción.

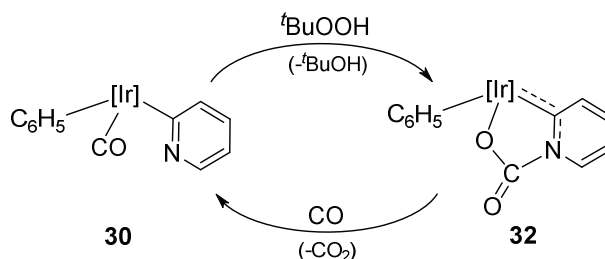


Esquema 2-37. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de las especies **32** y **33**, mediante la oxidación del carbonilo **30**.

Un posible mecanismo respecto a la formación de la especie **33**, sería a través de la adición heterolítica de ^tBuOH al enlace C–N del iridaciclo del compuesto **32**, ya que este alcohol se genera en el primer paso de la reacción a partir del hidroperóxido. Sin embargo, esta posibilidad se descartó al comprobar que la especie **32** no reacciona con *tert*-butanol. Por otro lado, se realizó el seguimiento mediante RMN de ¹H de la reacción de **30** con ^tBuOOH, en CD₂Cl₂ a -20 °C, y no se detectaron intermedios de reacción.

Asimismo, se comprobó que la relación entre los productos **32** y **33** (1:1) permanece invariable al llevar a cabo la reacción tanto en presencia de ^tBuOH, como al utilizar un gran exceso de ^tBuOOH (10 equiv.). Se propone, por lo tanto, que el carbonato **33** se forma a partir del intermedio aducto de CO₂, **F**, mediante la adición de la fracción de alcohol ^tBuOH generado en la reacción y que no ha tenido tiempo de escapar de la esfera de solvatación creada por el disolvente.

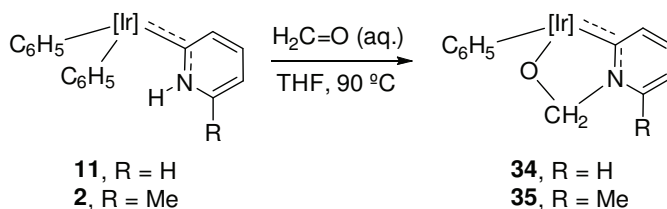
Finalmente, se puede mencionar que teniendo en cuenta que es posible desplazar el grupo CO₂ de la esfera de coordinación del complejo **32** mediante CO, las reacciones de los Esquemas 2-35 y 2-36, consideradas conjuntamente constituyen un método cíclico para oxidar el monóxido de carbono utilizando ^tBuOOH como agente oxidante, como se representa en el Esquema 2-38.



Esquema 2-38. Oxidación cíclica de CO a CO₂ con ^tBuOOH mediada por los complejos **30** y **32**.

2.2.5.- Reactividad de los piridilidenos **11** y **2** frente a formaldehído

Los piridilidenos **11** y **2** reaccionan con formaldehído acuoso (THF, 90 °C), dando lugar a los metalaciclos **34** y **35**, respectivamente, Esquema 2-39.



Esquema 2-39. Reacción de los piridilidenos **11** y **2** con formaldehído.

Los productos **34** y **35**, de color amarillo-marrón, tienen una estructura de alcóxidos cíclicos y se caracterizaron completamente mediante espectroscopía de RMN. La Figura 2-23 muestra el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) del complejo **34**; en él se destacan las señales correspondientes a los protones diastereotópicos del grupo metileno a 7.64 y 6.01 ppm, con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, mientras que en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el núcleo de carbono correspondiente a este grupo resuena a 95.5 ppm, con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{CH}} = 156\text{ Hz}$; a su vez, el carbono del enlace carbeno, $\text{Ir}=\text{C}$, aparece a 182.0 ppm.

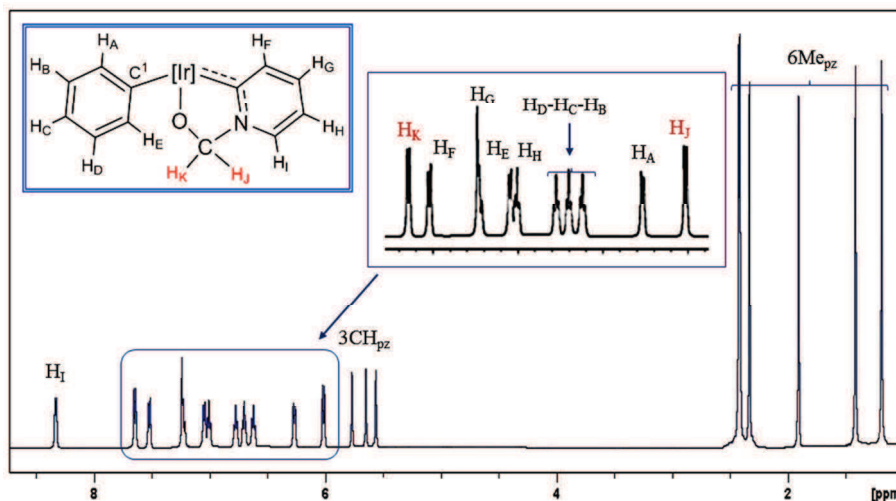


Figura 2-23. Espectro de RMN de ^1H del complejo **34** (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz).

En la Figura 2-24 se recoge el espectro NOESY del complejo **34**, (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$). Se pueden observar las señales EXSY de intercambio entre los

protones *orto* y *meta* del ligando fenilo que gira alrededor del enlace Ir–C₆H₅ a esta temperatura. La asignación de los protones diastereotópicos del grupo O–CH₂–N se realiza fácilmente a partir de este espectro analizando las señales NOE entre estos hidrógenos y los pertenecientes a los grupos fenilo y piridilideno.

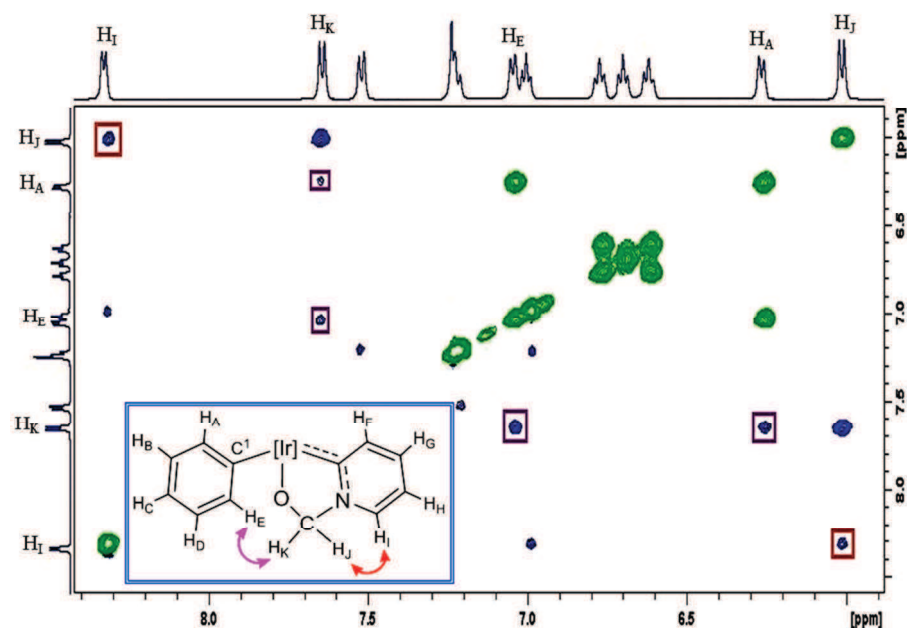
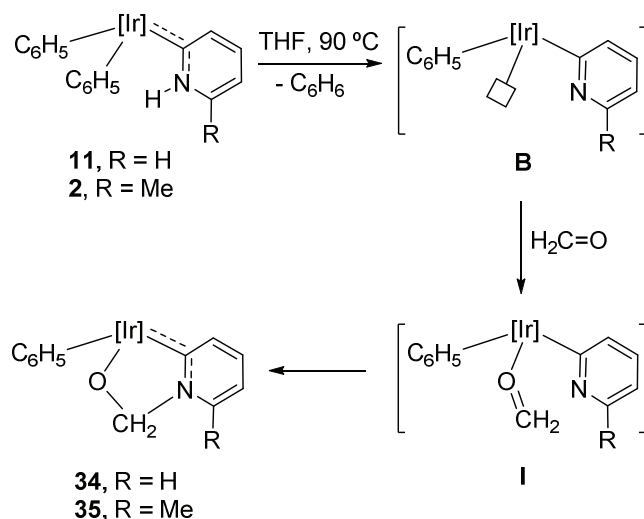


Figura 2-24. Fragmento del espectro NOESY del complejo **34** (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz) y asignación de las señales NOE características.

Un posible mecanismo para la formación de estos alcóxidos podría comenzar con la formación del aducto **I**, resultado de la coordinación κ^1 -O de una molécula de formaldehído a la especie insaturada **B**, como se muestra en el Esquema 2-40. En estudios previos realizados por nuestro Grupo de Investigación, se han obtenido especies semejantes a **I** en reacciones del complejo Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(N₂) con aldehídos aromáticos.^{3,5} A continuación, en este intermedio **I** se produciría el ataque nucleófilo del nitrógeno piridílico sobre el formaldehído coordinado formando el metalacido de cinco miembros. Considerando el intermedio **B** como un “Par de Lewis Frustrado”

la reacción consiste en la adición del mismo a la funcionalidad CO del formaldehído.³¹



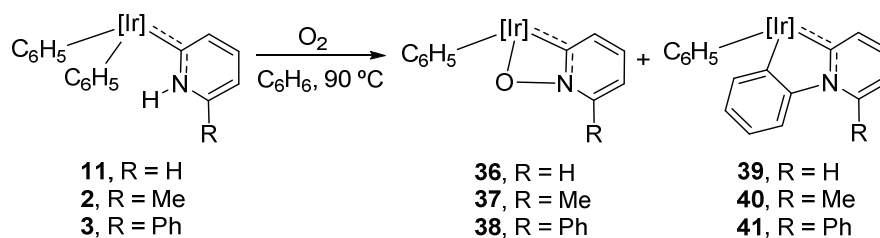
Esquema 2-40. Mecanismo propuesto para la reacción de los piridilidenos **11** y **2** con formaldehído.

Se puede proponer un mecanismo alternativo en el que la reacción comience con la inserción del formaldehído en la funcionalidad NH, directamente en el piridilideno de partida, dando lugar a un grupo $>\text{NCH}_2\text{OH}$, y que, a continuación, el hidroxilo ataque al coligando fenilo, con eliminación de benceno, formándose el enlace Ir–O. Sin embargo, dado que la reacción sólo se produce de forma apreciable al calentar a 90 °C, es decir, la temperatura necesaria para generar el intermedio **B**, se puede descartar esta posibilidad.

³¹ C. M. Mömning, S. Frömel, G. Kehr, R. Frölich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280.

2.2.6.- Reactividad de los piridilidenos **11**, **2** y **3** frente a oxígeno molecular

Los piridilidenos **11**, **2** y **3** reaccionan con oxígeno molecular (C_6H_6 , $90\text{ }^\circ\text{C}$), dando lugar en cada caso a mezclas de dos productos: **11** ($R = H$): **36** y **39**; **2** ($R = Me$): **37** y **40**; y en el caso de **3** ($R = Ph$): **38** y **41**, como se muestra en el Esquema 2-41.



Esquema 2-41. Reacción de los piridilidenos **11**, **2** y **3** con oxígeno molecular.

Los productos de reacción se separaron y purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice y la caracterización se realizó por medio de las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales, incluyendo el análisis mediante difracción de rayos X de monocristal en el caso del derivado de piridina **39** y de los productos derivados de picolina **37** y **40**.

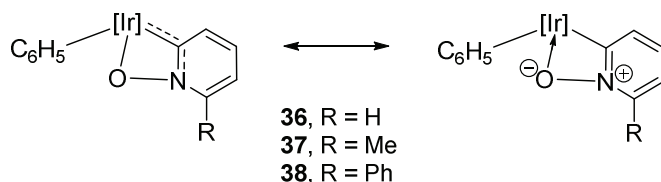
En las especies **36**, **37** y **38** uno de los ligandos fenilo del piridilideno ha salido de la esfera de coordinación del iridio y en su lugar se encuentra un átomo de oxígeno que, a modo de puente, se enlaza también al nitrógeno del sustituyente piridilideno. Los productos **39**, **40** y **41**, en cambio, contienen un enlace C–N formado a partir de uno de los ligandos fenilo y el anillo piridilideno como consecuencia de la deshidrogenación oxidante de ambos coligandos.

Hay que resaltar que los dos productos de reacción se originan por vías independientes. Asimismo, los experimentos realizados con distintas concentraciones de oxígeno, variando las condiciones desde 1 atm de aire sintético hasta 4 atm de oxígeno puro, condujeron a las mismas proporciones

entre los productos formados, indicando, por lo tanto, que los dos procesos son independientes de la concentración de este reactivo.

Por el contrario, la proporción entre las especies formadas depende marcadamente de la temperatura de reacción de manera que los productos de acoplamiento C–N se ven favorecidos al disminuir ésta. Así, a 60 °C las relaciones encontradas de los productos de reacción son **36:39** = 1:10 (R = H), **37:40** = **38:41** = 1:3 (R = Me y Ph); en cambio a 90 °C los valores encontrados para estas relaciones son **36:39** = 1:2 (R = H), y **37:40** = **38:41** = 1:1 (R = Me y Ph). Este efecto de la temperatura se debe, al menos en parte, a factores entrópicos, ya que la formación de los productos oxoderivados implica la eliminación de una molécula de benceno con formación del intermedio **B** y estará, por tanto, más favorecida conforme aumente la temperatura.

Los complejos **36**, **37** y **38** contienen ligandos *N*-óxido de piridina metalados en posición 2 y coordinados al iridio en la forma $\kappa^2\text{-C,O}$; estas especies se pueden describir como híbridos de resonancia entre las formas representadas en el Esquema 2-42.



Esquema 2-42. Formas resonantes para las especies **36** (R = H), **37** (R = Me) y **38** (R = Ph).

Los *N*-óxidos de piridinas se utilizan a menudo como sustitutos de las piridinas correspondientes para llevar a cabo su funcionalización.³² Con este fin resultan especialmente interesantes los métodos sintéticos que implican la activación catalítica del enlace C–H de la posición 2 del anillo por medio de

³² X.-F. Duan, Z.-Q. Ma, Z.-B. Zhang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 939.

complejos metálicos; estas especies 2-metaladas, semejantes a las aquí descritas, se consideran intermedios activos en esos procesos.³³

El mecanismo de formación de los complejos **36**, **37** y **38** comenzará, probablemente, con la eliminación de una molécula de benceno de los piridilidenos de partida para formar el intermedio **B** al que, a continuación, se le incorporará un átomo de oxígeno mediante un proceso asistido por el centro metálico, y que terminará con el ataque del nitrógeno del ligando piridilo al ligando oxo.³⁴

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 para **36**, CDCl_3 para **37** y **38**, 25 °C), destacan en torno a 144 ppm las señales correspondientes a los enlaces Ir=C, y en torno a 132 ppm los carbonos unidos al metal de los fenilos. Se determinó la estructura en estado sólido del complejo derivado de 2-picolina, **37**, mediante difracción de rayos X. La Figura 2-25 muestra una representación ORTEP de esta especie. Esta estructura no encuentra precedentes entre los metales de transición del bloque *d*. Se ha descrito un compuesto de torio con una estructura similar³⁵ y una especie de rodio binuclear con un ligando *N*-óxido de piridina metalado en la posición 2 actuando como puente.³⁶ En estos casos, las síntesis se realizaron utilizando *N*-óxido de piridina como reactivo, sin embargo, en nuestro sistema se comprobó que el calentamiento del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**, en presencia de *N*-óxido de piridina no conduce a la formación de la especie **36** (C_6H_6 , hasta 150 °C), probablemente, por razones cinéticas.

³³ a) K. S. Kanyiva, Y. Nakao, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8872; b) S. H. Cho, S. J. Hwang, S. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9524.

³⁴ M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendón, L. L. Santos, E. Álvarez, V. Salazar, K. Mereiter, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 3403.

³⁵ J. A. Pool, B. L. Scott, J. K. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1338.

³⁶ R. Fandos, M. D. Walter, *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2006**, *62*, m264.

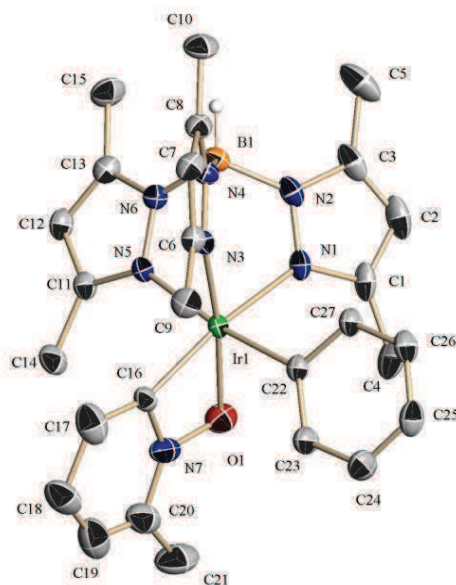


Figura 2-25. Representación ORTEP del compuesto **37**.

Entre los datos cristalográficos se puede destacar la distancia de enlace metal-carbono Ir–C16 de 1.998(3) Å, similar a la encontrada para otros piridilidenos cíclicos.^{1,7,9b} La longitud del enlace Ir–O es de 2.072(3) Å y la del oxígeno al nitrógeno del heterociclo, O–N7, es de 1.468(5) Å. Por último, resulta interesante comparar las estructuras del metalaciclo de cuatro miembros $\overline{\text{Ir}-\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ de la especie **37** con la del ciclo isoelectrónico $\overline{\text{Ir}-\text{N}-\text{C}-\text{O}}$ que posee el compuesto **17**, fruto de la reacción del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**, con 2-hidroxipiridina y descrito en el apartado 2.1.7. Como se puede apreciar en la Figura 2-26, esta última especie muestra una distancia de enlace Ir–O de 2.117 Å, más larga que los 2.072 Å encontrados para el compuesto **37**; esta diferencia puede deberse a la existencia de las formas resonantes antes comentadas.

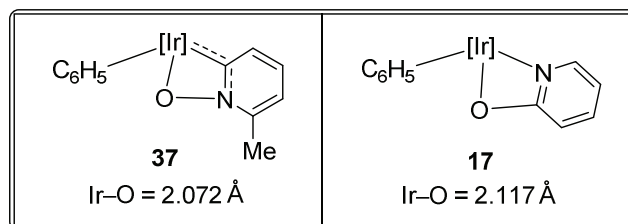


Figura 2-26. Comparación de las longitudes de enlace Ir-O en los iridacyclos de cuatro miembros de los complejos **37** y **17**.

Las especies **39**, **40** y **41** son el resultado de una deshidrogenación oxidante del N-H del heterociclo y un C-H en *orto* de uno de los anillos fenilo, con la consiguiente formación de un enlace C-N. Este método de formación de enlaces C-N a partir de enlaces C-H aromáticos y grupos N-H, constituye un importante proceso en síntesis orgánica moderna para el que se utilizan distintos agentes oxidantes. El oxígeno molecular es la especie oxidante que posee mayores ventajas y se utiliza, generalmente, en combinación con una sal de Cu(II) como catalizador.³⁷

Estos productos de reacción se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN y se determinaron las estructuras en estado sólido de los derivados de piridina (**39**) y 2-picolina (**40**) mediante difracción de rayos X. En la Figura 2-27 se muestra el espectro de RMN de ¹H del derivado de piridina **39** (C₆D₆, 25 °C). En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} se puede destacar la señal a 191.1 ppm que corresponde al carbono del enlace Ir=C; a 147.0 ppm resuena el otro carbono del metalaciclo unido al iridio, mientras que a 153.7 ppm aparece la señal del carbono del acoplamiento C-N al heterociclo. Las especies **40** y **41** originan espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} muy parecidos.

³⁷ a) X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790; b) G. Brasche, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *147*, 1932; c) D. Monguchi, T. Fujiwara, H. Furukawa, A. Mori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1607.

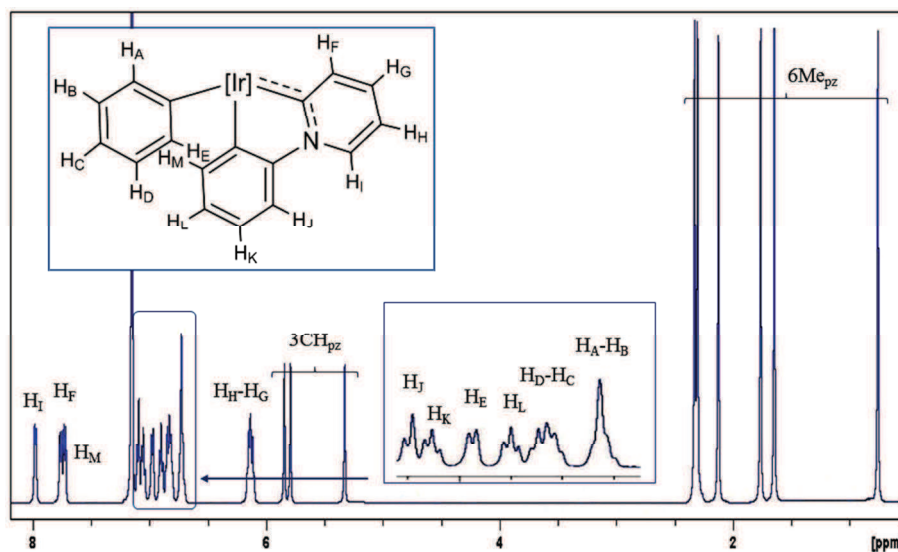


Figura 2-27. Espectro de RMN de ^1H del complejo **39** (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz).

La estructura en estado sólido del complejo **39** se muestra en la Figura 2-28. Se puede destacar la longitud del enlace carbeno ($\text{Ir}=\text{C}$), $\text{Ir}-\text{C}16$ de $1.981(5)\text{ \AA}$, la distancia de enlace $\text{Ir}-\text{C}21$ en el iridaciclo de $1.997(5)\text{ \AA}$ y la del centro metálico al ligando fenilo $\text{Ir}-\text{C}27$ de $2.049(5)\text{ \AA}$. La distancia $\text{C}-\text{N}$ entre los anillos ($\text{C}26-\text{N}7$) es de $1.448(7)\text{ \AA}$. Estos anillos se encuentran prácticamente coplanares con un ángulo de torsión $\text{C}16-\text{N}7-\text{C}26-\text{C}21$ de $0.3(6)^\circ$.

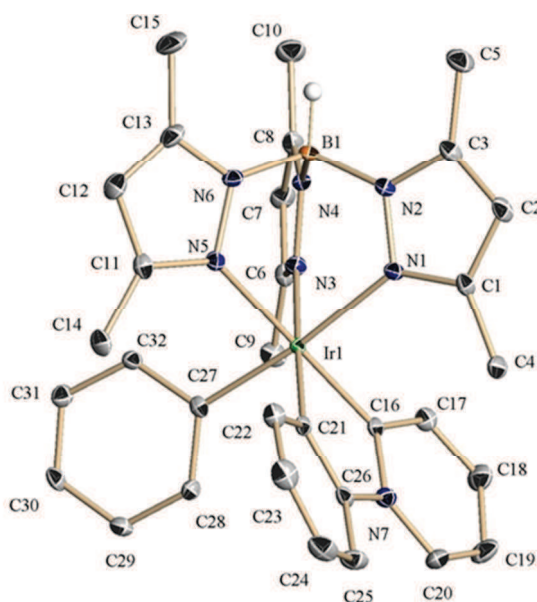


Figura 2-28. Representación ORTEP del complejo 39.

En la Figura 2-29 se muestra una perspectiva ORTEP del complejo 40. Los datos cristalográficos son semejantes a los del compuesto anterior, pero en este caso los anillos acoplados se desvían ligeramente de la coplanaridad, con un ángulo de torsión (C16–N7–C23–C22) de $12.7(5)^\circ$ debido, probablemente, a las exigencias estéricas del metilo del ligando piridilideno.

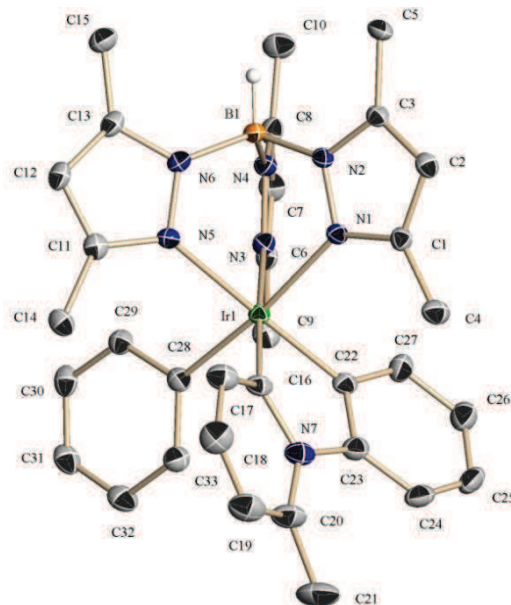


Figura 2-29. Representación ORTEP del compuesto 40.

Los experimentos que se describen a continuación se realizaron con el objetivo de obtener información acerca del mecanismo de la reacción de los piridilidenos **11**, **2** y **3** con oxígeno. En primer lugar, se observó que la reacción del complejo **11** con O₂, en benceno a 90 °C, se inhibe completamente cuando se realiza en presencia de *p*-hidroquinona, lo que indica que la formación de los productos **36** y **39** transcurre a través de un mecanismo radicalario.

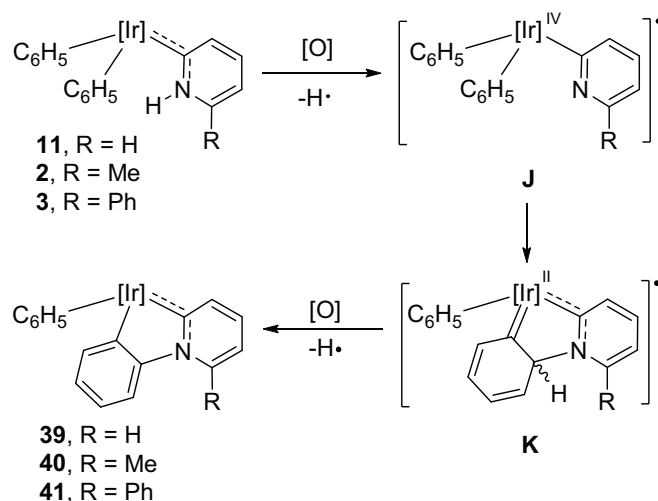
Por otra parte, se llevó a cabo el seguimiento mediante RMN de ¹H de la reacción de **11** con oxígeno a 60 °C. A esa temperatura la formación del derivado oxigenado **36** es muy lenta y prácticamente no interfiere con el proceso de síntesis de la especie **39**. Utilizando como disolvente mezclas de C₆D₆-CH₃OH y de C₆D₆-CD₃OD (en relación 100:1 en ambos casos), se pudo seguir la reacción de forma paralela partiendo de los complejos **11** y **11-d**₁, respectivamente, y medir el efecto cinético isotópico correspondiente a la activación del enlace N-H. La presencia de CD₃OD es necesaria para garantizar la presencia del grupo N-D en **11-d**₁ durante todo el proceso, ya que esta funcionalidad intercambia fácilmente el deuterio por hidrógeno procedente de trazas de agua presentes en el medio. Determinando el ritmo de desaparición de las especies **11** y **11-d**₁, bajo estas condiciones, se obtuvo una relación k_H/k_D de 1.7 ± 0.2 . Este valor del efecto cinético isotópico indica que la activación del enlace N-H es el paso determinante de la velocidad de reacción.

Por otro lado, se realizaron una serie de ensayos con el objetivo de medir el efecto cinético isotópico en la etapa de activación del enlace C-H del fenilo que se acopla al heterociclo para formar **39**. Para ello, se hicieron reaccionar con O₂ (en C₆D₆, a 60 °C) cantidades equimoleculares de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH})_4\text{NH}})$, **11** y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{D}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH})_4\text{NH}})$, **11-d**₁₀. Esta última especie se obtuvo siguiendo la ruta sintética habitual para el piridilideno **11** pero partiendo del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{N}_2$, **1-d**₁₀, en C₆D₆. Como ya se ha comentado, en el espectro de RMN de ¹H del

piridilideno así obtenido, se observa la incorporación de aproximadamente 0.2 D en la posición β con respecto al iridio del ligando, con lo que realmente se está utilizando el isotopómero **11**- $d_{10,2}$.

El seguimiento mediante RMN de ^1H de esta reacción permitió observar la desaparición simultánea de los dos isotopómeros, **11**- d_0 y **11**- $d_{10,2}$; a su vez, el espectro de masas del producto de reacción mostró dos grupos de señales correspondientes a los isotopómeros, **39**- d_0 y **39**- $d_{10,2}$, con el patrón de señales esperado de acuerdo con la distribución isotópica, y en relación 1:1. De estos resultados se concluye, en primer lugar, que la activación C–H en el fenilo que se acopla al heterociclo es posterior a la etapa determinante de la velocidad de reacción y, en segundo lugar, que durante el transcurso de la reacción no se produce intercambio de los grupos fenilo con el benceno utilizado como disolvente, es decir, estos ligandos no salen de la esfera de coordinación del metal durante el proceso.

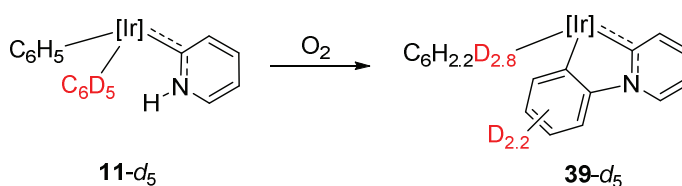
A partir de estos resultados experimentales se puede proponer un mecanismo para la deshidrogenación oxidante de los complejos **11**, **2** y **3** en presencia de oxígeno molecular, como se muestra en el Esquema 2-43. En el primer paso de la reacción, el oxígeno abstrae un hidrógeno del grupo N–H del ligando piridilideno dando lugar a la especie intermedia radicalaria de Ir(IV), **J**, que, a continuación, experimenta el acoplamiento N–C con un carbono en *orto* de uno de los fenilos, formando el intermedio de Ir(II), **K**. En el paso final, el recién formado ligando quelato dicarbena sufre una eliminación oxidante del átomo de hidrógeno del grupo C(H)–N, en un proceso que restaura el estado de oxidación +3 del iridio y permite recuperar la aromaticidad del fragmento derivado del ligando fenilo.



Esquema 2-43. Propuesta de mecanismo para la formación de los complejos **39** (R = H), **40** (R = Me) y **41** (R = Ph).

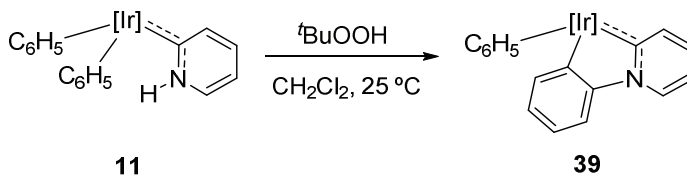
Otra manera de determinar el valor del efecto cinético isotópico en el paso final de activación C–H en el fenilo, sería partiendo de la especie **11-d₅**, es decir, con sólo un fenilo deuterado, sin embargo, no se ha encontrado una ruta sintética adecuada para su obtención. En su lugar, se estudió la reacción de **11** con oxígeno partiendo de una mezcla 1:2:1 de los isotómeros $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH})_4\text{NH}})$, **11**, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{D}_5)(=\overline{\text{C}(\text{CH})_4\text{NH}})$, **11-d₅** y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{D}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH})_4\text{NH}})$, **11-d₁₀**. Esta proporción de compuestos se obtuvo utilizando como producto de partida una mezcla 1:2:1 de los isotómeros **1**, **1-d₅** y **1-d₁₀**, que se prepara mediante el calentamiento a 60 °C del complejo **1** en una mezcla 1:1 de C_6H_6 y C_6D_6 y siguiendo, posteriormente, el procedimiento de síntesis para la especie **11** ya descrito. Cuando se hizo reaccionar esta mezcla 1:2:1 de **11-d₀**, **11-d₅** y **11-d₁₀** con oxígeno, en C_6H_6 a 60 °C, se observó que el 50% del producto, el derivado **39-d₅** procedente de **11-d₅**, había experimentado un intercambio de los átomos de hidrógeno y deuterio entre los dos anillos fenilo de los grupos fenilo-Ir y fenilo-metalacido, mostrando la distribución isotópica que se observa en el Esquema 2-44. Este sorprendente resultado indica que durante el proceso de formación del producto final **39**, se produce una redistribución de átomos de hidrógeno y deuterio quedando los cinco deuterios repartidos

entre estas dos funcionalidades. Este comportamiento impidió la determinación del efecto cinético isotópico deseado ya que los espectros obtenidos, tanto de RMN como de masas, resultaron demasiado complejos como para obtener el valor de k_H/k_D , con un margen de error aceptable. A este respecto, hay que señalar que para simplificar la descripción de este intercambio se ha asumido que, independientemente de la existencia de este efecto cinético isotópico, los cinco átomos de deuterio del producto inicial permanecen en la especie final.



Esquema 2-44. Redistribución de átomos de hidrógeno y deuterio de los anillos fenilo del complejo **11-d₅** en el proceso de formación del complejo **39-d₅**.

Es posible obtener el producto de oxidación **39** haciendo reaccionar el piridilideno **11** con un exceso de ^tBuOOH acuoso en CH₂Cl₂. En este caso la reacción transcurre a temperatura ambiente generando de manera cuantitativa únicamente el producto **39**, como se muestra en el Esquema 2-45. Resulta interesante destacar que cuando este método de oxidación se aplica a la mezcla 1:2:1 de los isotómeros **11-d₀**, **11-d₅** y **11-d₁₀** antes descrita, en el producto final **39-d₅** se observa el mismo fenómeno de intercambio H,D entre los fenilos y en igual cuantía. Esto indica que el proceso de formación del enlace C–N en la especie **39** sigue el mismo mecanismo con ambos agentes oxidantes (^tBuOOH y O₂).



Esquema 2-45. Reacción del piridilideno **11** con ^tBuOOH.

La estructura del isotómero **39-d₅** se dedujo mediante el estudio detallado de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Como es conocido, la presencia de un átomo de deuterio en una posición cualquiera de un anillo de benceno produce un ligero desplazamiento, $\Delta\delta$, hacia campo alto de la señal de resonancia en el espectro de RMN de ^{13}C del núcleo de carbono adyacente.³⁸ Este efecto isotópico intrínseco en el desplazamiento químico es de carácter aditivo, de manera que dos posiciones deuteradas adyacentes a un grupo C–H producen un desplazamiento próximo a $2\Delta\delta$. Gracias a este fenómeno, se realizó un análisis semicuantitativo del intercambio H,D mediante el estudio del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. La Figura 2-30 muestra un fragmento de este espectro (C_6D_6 , 25 °C); la asignación de las señales está de acuerdo con la presencia de los isotómeros **39-d₀**, **39-d₅** y **39-d₁₀** en proporción relativa 1:2:1 y con la distribución isotópica que se muestra en el Esquema 2-44 para el isotómero **39-d₅**. Para una comprensión completa del espectro, hay que indicar que las señales correspondientes a los carbonos C–D son demasiado débiles para ser observadas en condiciones normales.

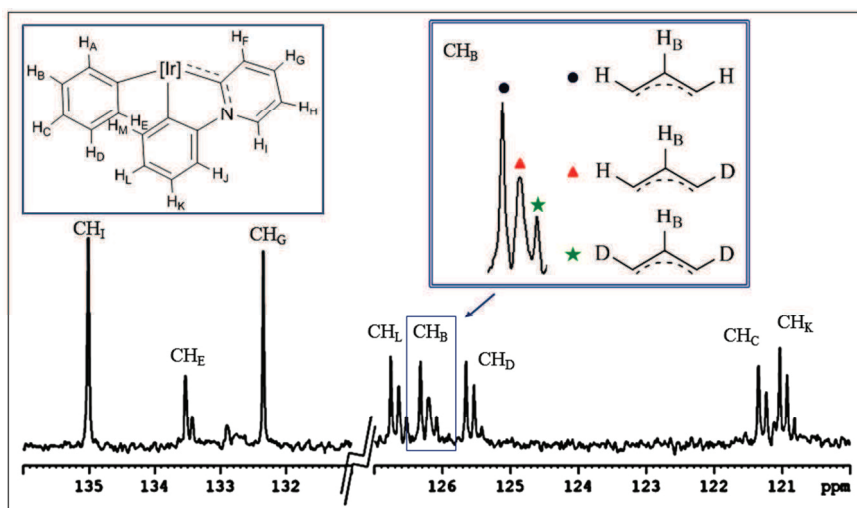


Figura 2-30. Fragmento del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25 °C, 125 MHz) de la mezcla de isotómeros **39-d₀**, **39-d₅** y **39-d₁₀** (1:2:1).

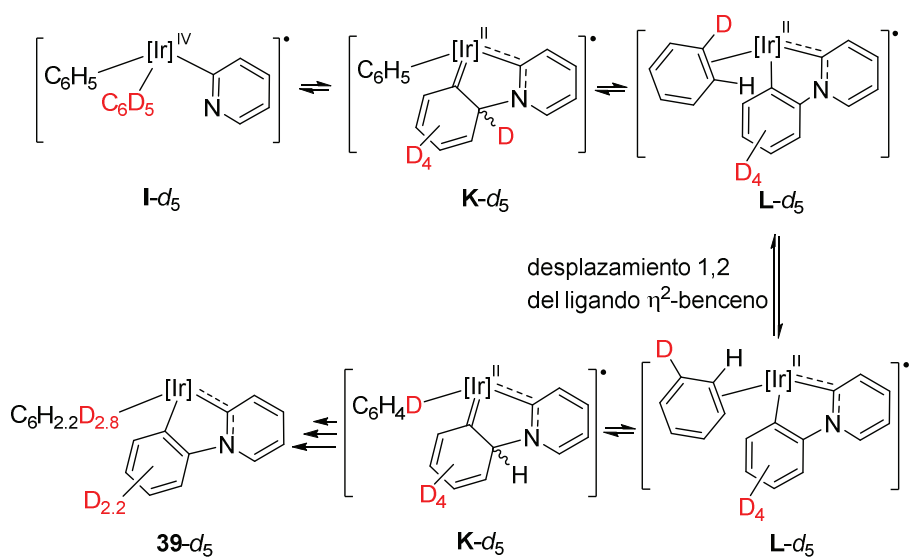
³⁸ a) R. A. Bell, C. L. Chan, B. G. Sayer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 67; b) H. N. Colli, V. Gold, J. E. Pearson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 408.

Una posible explicación de la distribución de los deuterios encontrada en **39-d₅** podría ser que el intercambio H,D se produjera después de la formación del producto final. Es decir, si se supone que el acoplamiento C–N es reversible^{9b} la ruptura de este enlace podría generar un intermedio que contuviera un ligando η^2 -bencino, $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)]$. En esta especie se produciría un rápido intercambio entre los ligandos fenilo y η^2 -bencino que explicaría la distribución de los deuterios. Sin embargo, los cálculos teóricos DFT realizados en nuestro Grupo³⁹ indican que este intermedio η^2 -bencino se encontraría muy alto en energía, más de 66 kcal·mol⁻¹ respecto a **11**, y, por lo tanto, resulta inaccesible bajo las condiciones de reacción utilizadas.

Un mecanismo alternativo y razonable se representa en el Esquema 2-46. Se propone que el intercambio H,D tiene lugar antes de la etapa final en la formación de la especie **39-d₅**, es decir, antes de la eliminación oxidante del átomo de hidrógeno del grupo C(H)–N. En el intermedio radicalario de iridio (II), **K**, se produce una migración del átomo de hidrógeno del grupo C(H,D)–N al coligando fenilo, originando una especie con un ligando η^2 -benceno, **L**. En este intermedio radicalario **L**, el ligando η^2 -benceno experimenta fácilmente un desplazamiento 1,2 del doble enlace coordinado.⁴⁰ Finalmente, si la migración al grupo C–(H,D)–N es reversible, la repetición del proceso un número adecuado de veces antes de la formación irreversible del isotópomo **39-d₅** explicaría el intercambio observado.

³⁹ Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, V. Salazar, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9302.

⁴⁰ a) B. C. Brooks, T. B. Gunnoe, W. D. Hraman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 3; b) S. K. Agbossou, G. S. Bodner, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1990**, *9*, 1184.



Esquema 2-46. Propuesta de mecanismo para el intercambio hidrógeno/deuterio observado en el producto **39-d₅**, obtenido en la reacción de **11-d₅** con oxígeno.

2.3.- Bibliografía

- 1.- E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060.
- 2.- a) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022; b) S. Conejero, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 572.
- 3.- E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 248.
- 4.- M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, A. Lledós, G. Ujaque, K. Mereiter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3708.
- 5.- P. Lara, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, J. E. V. Valpuesta, V. Salazar, E. Carmona, S. Moncho, G. Ujaque, A. Lledós, C. Maya, K. Mereiter, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9045.
- 6.- *Tautomería de heterociclos nitrogenados mediante complejos de iridio (III) con formación de carbenos N-heterocíclicos*. A. Petronilho, **2010**, Sevilla, Tesis Doctoral.
- 7.- E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.
- 8.- H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1242.
- 9.- a) S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380; b) E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496; c) S. Conejero, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644.
- 10.- J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.

- 11.- R. S. Brown, H. Sleboka-Tilk, J. M. Buschek, J. G. Ulan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5979.
- 12.- E. Clot, J. Chen, D.-H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Applehans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8795.
- 13.- N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516.
- 14.- S. Conejero, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, A. Laguna, O. Crespo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14126.
- 15.- M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendón, K. Mereiter, *Organometallics* **2009**, *28*, 172.
- 16.- Para especies piridonatos de iridio, véase: a) K. Fujita, N. Tanino, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 109; b) A. M. Royer, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *Organometallics* **2010**, *29*, 6763.
- 17.- A. R. Katritzky, A. F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2ª Ed. Elsevier Science Ltd. Oxford, **2000**.
- 18.- a) H. R. Clark, L. D. Beth, R. M. Burton, D. L. Garrett, A. L. Miller, O. J. Muscio Jr., *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4363; b) O. J. Muscio Jr., P. G. Theobald, D. R. Rutherford, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 166; c) M. Schlosser, T. Rausis, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1240.
- 19.- N. Sakamoto, Y. Kurita, K. Yanagi, N. Matsuo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1225.
- 20.- R. Cordone, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8101.
- 21.- T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2448.
- 22.- B. Hildebrant, G. Reiß, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 474.
- 23.- a) W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15075; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; c) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239; d) R. H. Crabtree,

- Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595; e) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610; f) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; g) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; h) X. Bugaut, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511.
- 24.-** a) G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *128*, 1880; c) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535; d) D. W. Sthephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- 25.-** E. Peris, J. C. Lee, Jr., J. R. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3485.
- 26.-** a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117; b) M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52; c) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476.
- 27.-** K. Isobe, E. Kai, Y. Nakamura, K. Nishimoto, T. Miwa, S. Kawaguchi, K. Kinoshita, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2475.
- 28.-** Para trabajos recientes sobre activación heterolítica de H₂ por “Pares de Lewis Frustrados”, véase: a) A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1118; b) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029; c) K. W. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454.
- 29.-** C. Cristóbal, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4003.
- 30.-** C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643.

- 31.-** C. M. Mömning, S. Frömel, G. Kehr, R. Frölich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280.
- 32.-** X.-F. Duan, Z.-Q. Ma, Z.-B. Zhang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 939.
- 33.-** a) K. S. Kanyiva, Y. Nakao, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8872; b) S. H. Cho, S. J. Hwang, S. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9524.
- 34.-** M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendón, L. L. Santos, E. Álvarez, V. Salazar, K. Mereiter, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 3403.
- 35.-** J. A. Pool, B. L. Scott, J. K. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1338.
- 36.-** R. Fandos, M. D. Walter, *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2006**, *62*, m264.
- 37.-** a) X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790; b) G. Brasche, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *147*, 1932; c) D. Monguchi, T. Fujiwara, H. Furukawa, A. Mori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1607.
- 38.-** a) R. A. Bell, C. L. Chan, B. G. Sayer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 67; b) H. N. Colli, V. Gold, J. E. Pearson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 408.
- 39.-** Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, V. Salazar, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9302.
- 40.-** a) B. C. Brooks, T. B. Gunnoe, W. D. Hraman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 3; b) S. K. Agbossou, G. S. Bodner, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1990**, *9*, 1184.

Capítulo 3

Tautomerización de piridinas sustituidas en posición 2
mediante el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2)$

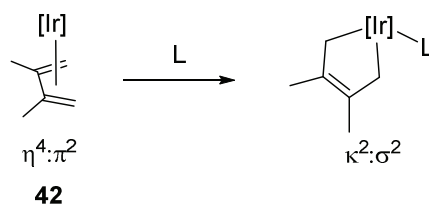
3.1.- Antecedentes

Los complejos de metales de transición que contienen ligandos del tipo 1,3-dienos han tenido un papel importante en la comprensión de las características de los enlaces entre las agrupaciones $[ML_n]$ y moléculas orgánicas.¹ Los complejos derivados de 1,3-dienos enlazados al metal de modo η^4 son frecuentes en procesos sintéticos estequiométricos y se proponen a menudo como intermedios reactivos en muchos procesos catalíticos.^{1,2} Hace unos años nuestro Grupo de Investigación describió la síntesis y reactividad del complejo de iridio(I) con un ligando 1,3-dieno $Tp^{Me_2}Ir(\eta^4-CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)$,³ la especie **42** que se muestra en el Esquema 3-1.

¹ E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, (eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol 12, Pergamon, Oxford, 1995.

² J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987.

³ O. Boutry, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 143.



Esquema 3-1. Reacción del complejo **42** con bases de Lewis L; el dieno inicial posee una coordinación $\eta^4:\pi^2$ y forma un iridaciclopenteno $\kappa^2:\sigma^2$.

El complejo **42**, que tiene el ligando dieno coordinado al metal como $\eta^4:\pi^2$, reacciona con sustratos L, tales como bases de Lewis duras y blandas,⁴ aldehídos,⁵ tiofeno,⁶..., dando lugar a productos de Ir(III) en los que el ligando olefínico adopta una coordinación tipo 2-butenodiilo $\kappa^2:\sigma^2$. En estas reacciones se produce, formalmente, la adición oxidante del fragmento dieno al centro metálico,⁴ y se ha comprobado que dependiendo de la naturaleza del ligando L, el proceso puede ser reversible, como en el caso del acetonitrilo, irreversible e incluso en ocasiones la reacción puede continuar hacia productos en los que se produce un acoplamiento entre el ligando L y el dieno.⁷

El complejo **42** presenta una variada reactividad frente a diversos sustratos y algunos ejemplos se representan de manera abreviada en el Esquema 3-2. Así, se ha descrito que el dieno **42** es capaz de inducir una activación C–H aromática en benceno dando lugar a un complejo dinuclear con un nitrógeno puente,³ el compuesto **43**. Por otro lado, la especie **42** experimenta una activación C–H inducida fotoquímicamente transformándose en la estructura

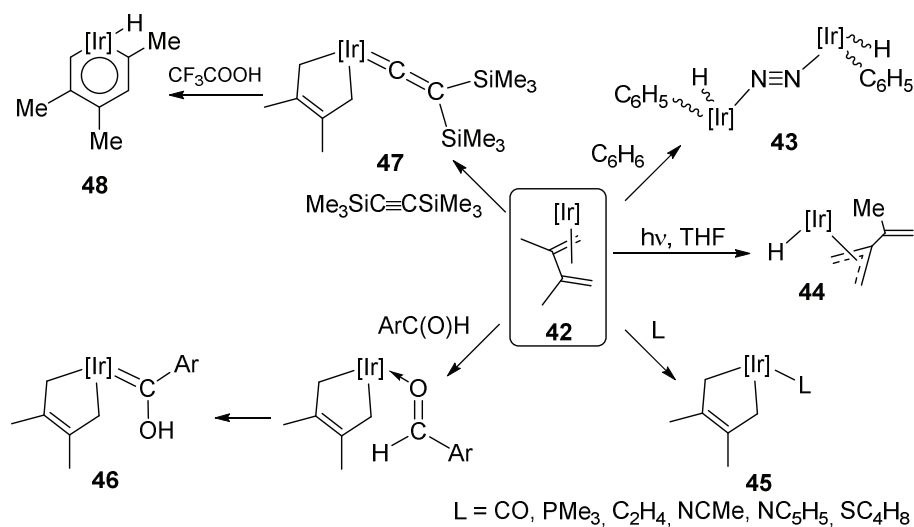
⁴ M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.

⁵ E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 248.

⁶ M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, S. Taboada, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz, *Organometallics* **1999**, *18*, 139.

⁷ M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendón, K. Mereiter, *Organometallics* **2007**, *26*, 1900.

alífica **44**.³ Con distintas bases de Lewis forma los aductos de tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\kappa^2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)(\text{L})$,⁴ **45**, donde L puede ser CO, PMe_3 , etileno, acetonitrilo, piridina, tiofeno,⁶ e incluso aldehidos tanto aromáticos como alifáticos,⁵ que posteriormente evolucionan hacia los hidroxycarbenos **46**. Por último, el complejo **42** forma el vinilideno **47** al reaccionar con el alquínilsilano $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$, y, posteriormente, en presencia de un exceso de ácido trifluoroacético se transforma en el iridabenceno **48**.⁸



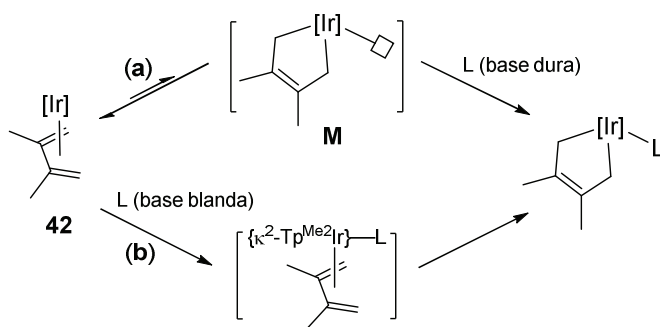
Esquema 3-2. Algunas reacciones observadas del complejo **42**.

En muchas de estas reacciones se forman productos con estructuras de iridaciclopentenos mediante la adición oxidante del ligando dieno al átomo de Ir(I) y a menudo estas especies ciclotmetaladas pueden proporcionar rutas sintéticas más accesibles de productos que generalmente requieren una elaboración compleja o la obtención de intermedios sensibles al aire y la humedad.⁹

⁸ K. Ilg, M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendón, L. L. Santos, E. Carmona, K. Mereiter, *Organometallics* **2006**, *25*, 2230.

⁹ M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576.

Durante el estudio de la reacción del complejo **42** con bases de Lewis duras (NCMe, NC₅H₅, ...) y blandas (PMe₃, CO,...) realizado por nuestro Grupo de Investigación, se propuso⁴ un mecanismo de reacción que podía seguir dos rutas diferentes en función de la naturaleza de la base de Lewis. En el caso de bases duras se formaría, en una primera etapa y mediante un equilibrio rápido, una especie de Ir(III) insaturada **M**, de 16 electrones, en la que el ligando 2,3-dimetil-1,3-butadieno se encontraría unido al iridio en la forma $\kappa^2:\sigma^2$ -2,3-dimetil-2-butenodiilo, como se muestra en la ruta (a) del Esquema 3-3. En una segunda etapa el ligando L ocuparía la vacante de coordinación del intermedio **M**, dando lugar al producto final. Por el contrario, con bases de Lewis blandas, se propuso que el complejo **42** reaccionaría a través de un mecanismo asociativo, en el que la base L induciría la descoordinación de uno de los brazos pirazolilo del ligando Tp^{Me2}, seguida de una rápida conversión hacia el aducto final, como se indica en la ruta (b) del Esquema 3-3.



Esquema 3-3. Dos posibles mecanismos de reacción para el complejo **42** con bases de Lewis. Ruta (a): a través del intermedio **M** (bases duras); ruta (b): mecanismo asociativo (bases blandas).

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la tautomerización de piridinas 2-sustituidas inducida por el complejo Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(N₂), **1**, se decidió estudiar el comportamiento del dieno Tp^{Me2}Ir(η^4 -CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂), **42**, frente a estos mismos sustratos con el objetivo de estudiar las posibles tautomerizaciones y sus mecanismos. Como se describe a lo largo de este capítulo, estos objetivos se han cumplido

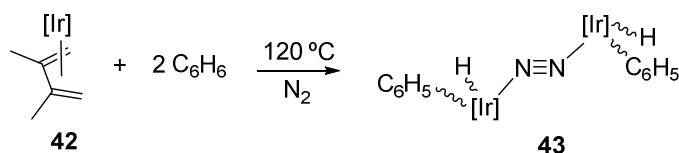
y, por otro lado, se han encontrado productos de reacción derivados de rutas cinéticas que no pueden tener lugar partiendo del complejo de difenilo.

Al inicio de este estudio, las reacciones entre el complejo **42** y las piridinas 2-sustituidas se realizaron utilizando benceno como disolvente, ya que con el fin de comparar los resultados con el sistema de difenilo se mantuvieron las mismas condiciones de reacción. Sin embargo, se observó que, junto a los productos de reacción derivados del dieno que se describirán en las próximas páginas, se formaban las especies piridilidenos derivadas del fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ descritas en el capítulo anterior. A la vista de este resultado se decidió investigar la reactividad del complejo **42** con benceno. Los resultados obtenidos, que se detallan a continuación, proporcionaron información sobre los mecanismos de reacción que sigue este dieno complejo; incluso se propone un mecanismo diferente a los descritos en el Esquema 3-3, para la reacción del compuesto **42** con bases de Lewis duras con alta nucleofilia como la piridina.

3.2.- Reactividad del complejo **42** frente a benceno

Como ya se ha comentado, hace algunos años nuestro Grupo de Investigación describió la activación de benceno³ por el complejo **42**, a alta temperatura (120 °C), con formación de la especie dinuclear $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\text{N}_2)$, **43**, como se indica en el Esquema 3-4. Este producto se obtuvo mediante cristalización y no se pudo determinar cuál de los dos estereoisómeros posibles, *cis* o *trans*, se había aislado. El complejo **43** parecía ser el simple resultado de una adición oxidante al centro metálico de una molécula de benceno, formando un derivado hidruro con la eliminación del ligando dieno, seguida de la unión de estos fragmentos hidruro mediante un puente de dinitrógeno. En aquel momento, el análisis detallado de esta reacción quedaba fuera de los objetivos del trabajo, por lo

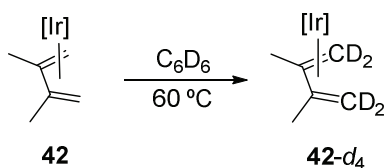
que no se intentó la detección del fragmento 2,3-dimetil-1,3-butadieno que debería haberse liberado en el medio de reacción.



Esquema 3-4. Reacción de la especie **42** con benceno a alta temperatura.

Con el objetivo de conocer mejor la reactividad entre estas especies se decidió investigar la reacción entre el complejo **42** y benceno a distintas temperaturas, así como realizar experimentos de deuteración.

Como primer resultado, se observó que el complejo dieno experimenta la deuteración selectiva de las posiciones metilénicas mediante el calentamiento en C_6D_6 a $60\text{ }^\circ\text{C}$, siendo el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para este proceso de 45 minutos, Esquema 3-5.



Esquema 3-5. Deuteración de las posiciones metilénicas en el complejo **42**, mediante el calentamiento en C_6D_6 a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Cuando se analizó la mezcla de reacción mediante espectrometría de masas y espectroscopía de RMN de ^1H , sólo se observaron las especies **42-d₀** y **42-d₄**, es decir, aparentemente la deuteración se producía de forma íntegra, directamente $=\text{CH}_2 \rightarrow =\text{CD}_2$. En principio, se pensó en la posibilidad de que se tratara de un proceso catalítico heterogéneo, en el que partículas coloidales de iridio metálico pudieran ser responsables de la deuteración. Sin embargo, al repetir el experimento en presencia de una gota de mercurio,¹⁰

¹⁰ G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. L. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819.

que formaría una amalgama con las partículas de iridio, el resultado obtenido fue sustancialmente el mismo. Por otro lado, la presencia de agentes inhibidores de radicales, como hidroquinona y 1,4-ciclohexadieno, tampoco modificaron el resultado de la deuteración.

Con el fin de estudiar el mecanismo del proceso, se decidió realizar un estudio cinético de la deuteración en un disolvente inerte como C_6D_{12} , partiendo de diferentes concentraciones de C_6D_6 y evaluando el grado de intercambio $H \rightarrow D$ mediante RMN de protón. En la Figura 3-1 se encuentra representado el porcentaje de deuteración observado a los 30 minutos de reacción a $60\text{ }^\circ\text{C}$, frente a la concentración inicial de C_6D_6 . Se observa que el avance de la reacción es mayor conforme aumenta la molaridad inicial de benceno, hasta alcanzar el régimen cinético de saturación, en el que la velocidad de la reacción se hace independiente de la concentración de C_6D_6 . Hay que destacar que los dos tipos de hidrógenos de los grupos metileno del complejo **42**, *exo* y *endo* en función de su disposición en el ligando dieno, presentan la misma reactividad, es decir, su deuteración transcurre de forma paralela y simultánea.

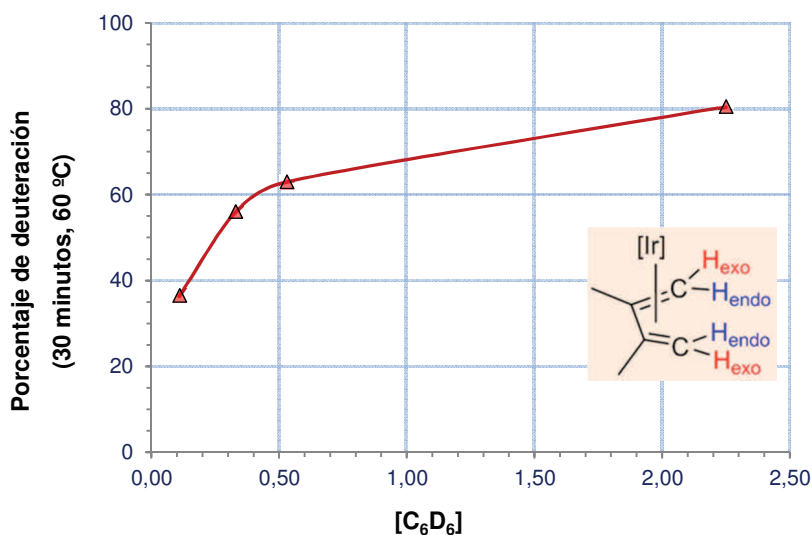


Figura 3-1. Grado de deuteración de los hidrógenos metilénicos (*exo*) del complejo **42** a los 30 minutos de reacción a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en C_6D_{12} en función de la concentración inicial de C_6D_6 .

Manteniendo la concentración inicial de C_6D_6 muy por debajo de las condiciones de saturación (0.11 M) fue posible detectar y analizar mediante espectroscopía de RMN de 1H , la distribución de los distintos isotopómeros intermedios $42-d_n$ con $0 < n < 4$, así como su evolución en el tiempo. En el espectro de RMN de 1H (C_6D_6 , 25 °C) los protones metilénicos del complejo **42** originan dos dobletes a 2.88 y 0.52 ppm ($^2J_{HH} = 3.8$ Hz), correspondientes a los protones *exo* y *endo*, respectivamente. En la Figura 3-2 se muestra la zona del espectro de RMN de 1H de los protones *exo* de la molécula, a los 30 (**a**) y 90 (**b**) minutos de reacción, adquiridos en una mezcla $C_6D_{12}:C_6D_6$ (100:1, 0.11 M) a 25 °C. Se pueden observar las señales correspondientes a los diferentes isotopómeros **I-IV**, en distinta proporción a medida que avanza la reacción. La presencia de átomos de deuterio en la molécula provoca cambios en el desplazamiento químicos de los protones y en base a este efecto isotópico se pueden asignar las diferentes señales a los hidrógenos *exo* resaltados (**H**) en cada uno de los isotopómeros **I-IV** de la Figura. El doblete designado como **I** corresponde a las especies **1-d₀** y **1-d₁**, con el deuterio de esta última en una posición del otro grupo metilénico donde no provoca efecto isotópico alguno en el desplazamiento químico y que, arbitrariamente, se ha atribuido a la posición *endo*. Al doblete **II** le corresponden las especies **1-d₁** y **1-d₂** en las que el deuterio en posición *exo* provoca un desplazamiento pequeño de la señal hacia campo alto. Siguiendo el mismo razonamiento, las señales singuletes atribuidas a los isotopómeros **III** y **IV** son fácilmente asignables, y están de acuerdo con el hecho de que la presencia de un deuterio geminal en el grupo metilénico provoca un mayor desplazamiento químico en el correspondiente protón.

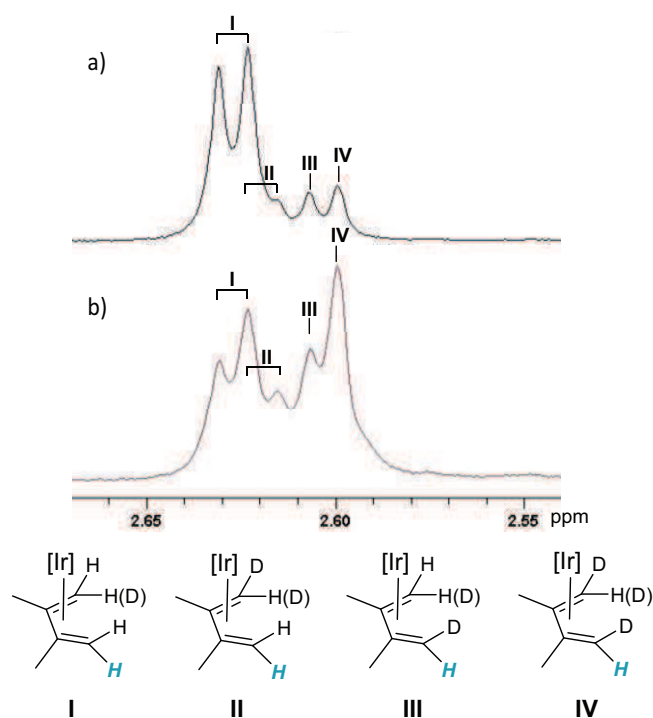
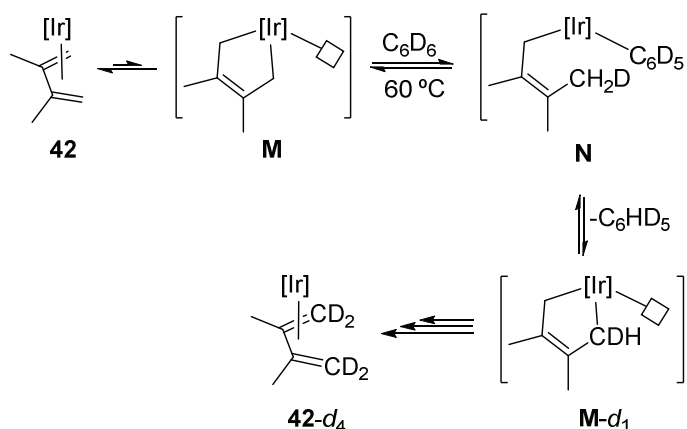


Figura 3-2. Fragmento del espectro de RMN de ^1H correspondiente a los hidrógenos exo metilénicos del complejo **42** (C_6D_{12} , 0.11 M de C_6D_6 , 25 °C). Evolución de las señales durante la reacción a 60 °C: a) 30 min, b) 90 min, y asignación a los protones resaltados (H) en los distintos isotopómeros I-IV.

De los dos mecanismos propuestos para la reacción del complejo **42** con bases de Lewis, que se han comentado al inicio de este capítulo en el Esquema 3-3, la ruta (a) que implica la formación de un intermedio activo insaturado en equilibrio con el complejo de partida, el intermedio **M**, concuerda con el resultado experimental observado de saturación cinética. Así, cuando todo el intermedio **M** que se forma es atrapado por el benceno presente en el medio, la velocidad de la reacción se hace independiente de la concentración del mismo.

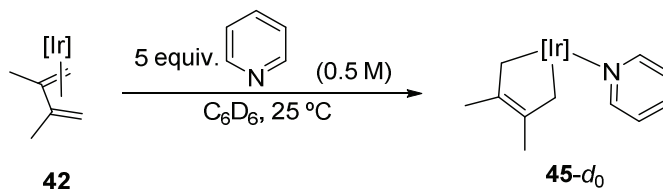
El proceso de deuteración de los hidrógenos metilénicos del complejo **42** por C_6D_6 puede seguir el mecanismo de reacción que se propone en el Esquema 3-6. Tras la formación del intermedio de Ir(III) **M**, tiene lugar la transferencia de un deuterio desde el C_6D_6 al ligando 2-butenodiilo mediante

una activación C–D, originando el intermedio **N** que contiene un ligando C_6D_5 y un grupo de tipo η^1 -alilo monodentado, el 2,3-dimetil-2-butenilo. La formación de **N** debe ser reversible y el intermedio **M** tener una vida lo suficientemente larga como para experimentar múltiples intercambios H→D antes de formar el isotopómero del dieno final **42-d₄**.



Esquema 3-6. Mecanismo de reacción propuesto para la deutерación selectiva de las posiciones metilénicas en el complejo **42** por C_6D_6 , a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Por otra parte, se observó que cuando el experimento de deutерación del complejo **42** con C_6D_6 se realiza en presencia de piridina libre en el medio (5 equiv., 0.5 M), se forma el aducto *N* de piridina **45**, sin incorporación de deuterio a la molécula, como se indica en el Esquema 3-7. La formación de este aducto transcurre a temperatura ambiente y el proceso tiene una vida media ($t_{1/2}$) de 80 minutos, a $25\text{ }^\circ\text{C}$.



Esquema 3-7. Formación del aducto *N* de piridina **45-d₀** en C_6D_6 ($25\text{ }^\circ\text{C}$).

El complejo **42** reacciona de manera más rápida con piridina que con benceno, se trata de dos procesos competitivos que, en principio, podrían seguir el mismo mecanismo de reacción. De ser así, el sistema alcanzaría las condiciones de saturación cinética a una concentración inicial de piridina menor que la determinada para benceno en el sistema C_6D_{12}/C_6D_6 . Con el objeto de evaluar este parámetro, se analizó la cinética de la reacción del complejo **42** con piridina en función de su molaridad, estos datos se representan en la Figura 3-3.

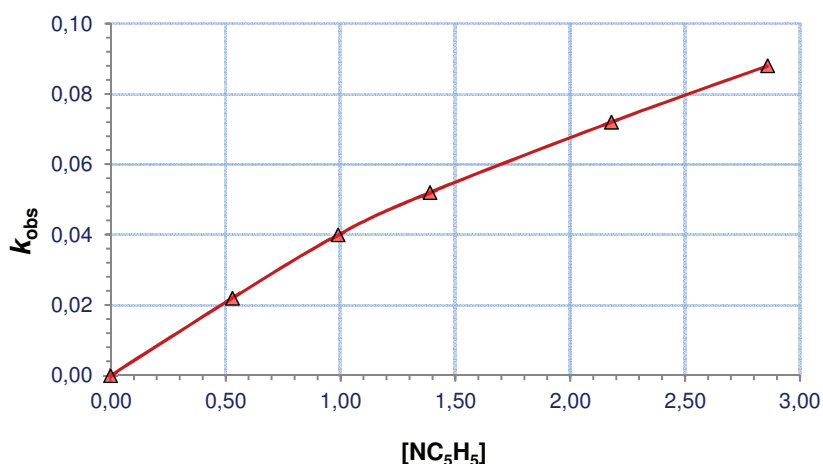
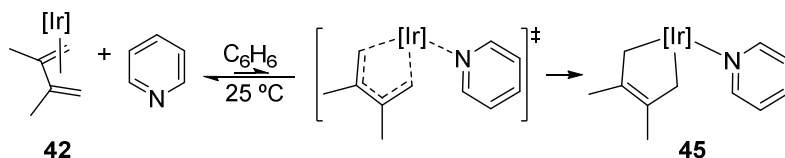


Figura 3-3. Constante de velocidad observada (k_{obs}) frente a la concentración inicial de piridina en el proceso de formación del aducto **45** (C_6D_6 , 25 °C).

Como se observa en la gráfica, la reacción no muestra señales de saturación cinética, ni siquiera a elevadas concentraciones de piridina. Como consecuencia se rechaza la ruta (a) descrita anteriormente como posible mecanismo de formación del aducto *N*, ya que siendo la piridina un nucleófilo mucho mejor que el benceno debería saturar el intermedio **M** más fácilmente. Se propone, por lo tanto, un nuevo mecanismo de reacción de tipo asociativo y concertado, en el que la aproximación de la piridina y la modificación en la disposición del ligando dieno tienen lugar de forma simultánea, como se representa en el Esquema 3-8. Cálculos teóricos

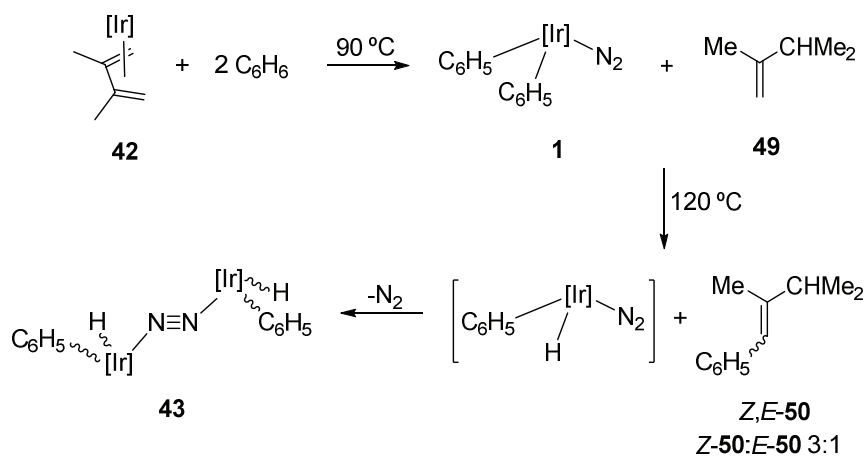
realizados recientemente en nuestro Grupo de Investigación están de acuerdo con esta propuesta de mecanismo.



Esquema 3-8. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del aducto **45**.

En principio, se puede esperar que otras bases de Lewis de elevada nucleofilia como, por ejemplo, acetonitrilo e hidroxilamina, sigan este mecanismo de reacción. A su vez, no se puede descartar que las piridinas 2-sustituidas con sustituyentes de pequeño tamaño que originan los aductos *N*, como se describirá a lo largo del presente capítulo, puedan seguir, en este proceso, un mecanismo asociativo de este tipo de manera análoga a la piridina.

Continuando con el estudio de la reactividad del complejo **42** con benceno en función de la temperatura, se comprobó que, a 90 °C y tras una hora de reacción, se forma cuantitativamente la especie $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**, junto a la olefina $\text{Me}_2\text{CHC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, **49**, como se muestra en el Esquema 3-9. El compuesto olefínico **49** se identificó y cuantificó en la fracción volátil de la mezcla de reacción. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, esta olefina proviene del ligando dieno, el cual experimenta una hidrogenación parcial mediante la transferencia de dos átomos de hidrógeno desde dos moléculas de benceno. Finalmente, si la olefina **49** no se elimina del medio, a 120 °C reacciona con el complejo difenilo **1**, dando lugar a la formación del hidruro dinuclear **43**, descrito en el Esquema 3-4 al inicio de este apartado, y a las olefinas *Z*- y *E*-**50**. Estas fenilolefinas se forman en una proporción de los isómeros *Z*:*E* de 3:1 y no han sido descritas hasta ahora.



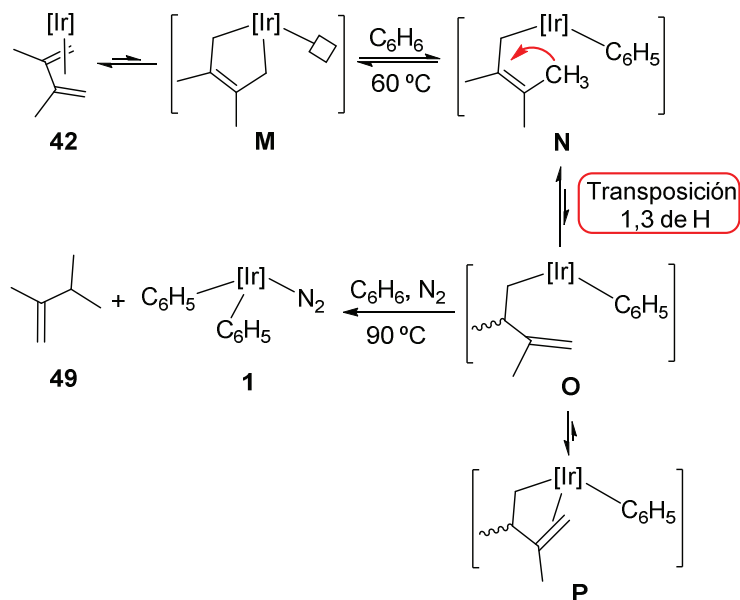
Esquema 3-9. Reacción del complejo **42** con benceno a 90 y 120 °C.

Esta última parte del proceso, la reacción entre el complejo **1** y la olefina terminal **49**, pertenece a un grupo de reacciones muy interesantes observadas entre el complejo **1** y diversas olefinas que se han estudiado en profundidad, de forma paralela, en nuestro Grupo de Investigación;¹¹ de manera general, se pueden describir como procesos de intercambio del tipo $\text{Ir-Ph} + \text{R=CH}_2 \rightarrow \text{Ir-H} + \text{R=CHPh}$.

El mecanismo de la reacción entre el dieno complejo **42** y benceno, a 90°C , debe explicar por qué se libera la olefina terminal **49** y no el compuesto 2,3-dimetil-2-buteno, como cabría esperar. Como se recoge en el Esquema 3-10, se propone que en el intermedio **N**, formado mediante la activación C-H de una molécula de benceno, en el ligando de tipo η^1 -alilo se produce una transposición 1,3 de un átomo de hidrógeno, dando lugar a la especie insaturada **O**, que se ha representado como una mezcla indefinida de estereoisómeros. En esta transposición un hidrógeno de uno de los metilos del extremo del ligando se transfiere al carbono insaturado más alejado, mediante un proceso asistido de alguna manera por el centro metálico. El intermedio **O** estará, probablemente, en equilibrio con la especie más estable **P**, de 18 electrones, que presenta la olefina coordinada de modo η^2 .

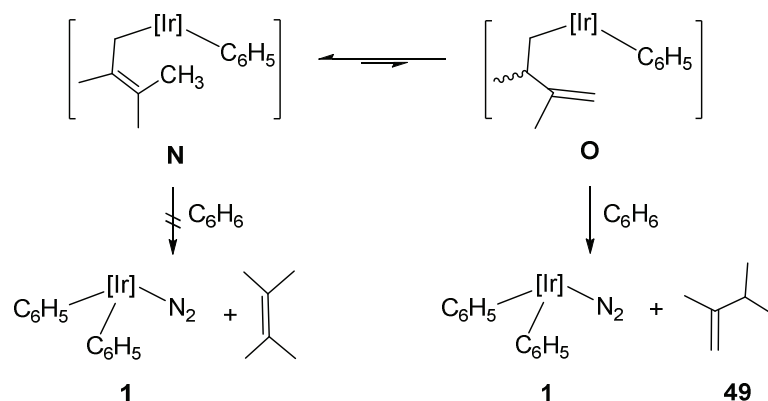
¹¹ Activación alílica organometálica de olefinas y síntesis de iridaciclos que contienen otro heteroátomo. Estudios de reactividad. C. S. Cristóbal Gasga, **2013**, Sevilla, Tesis Doctoral.

Finalmente, el intermedio **O** reacciona con una segunda molécula de benceno mediante otra activación C–H liberando la olefina **49**.



Esquema 3-10. Mecanismo propuesto para la reacción del complejo **42** con benceno a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

Es interesante destacar que la activación de la segunda molécula de benceno sólo se produce en el intermedio **O** y nunca sobre su isómero **N** como se indica en el Esquema 3-11, ya que no se detecta la olefina $CMe_2=CMe_2$ entre los productos de reacción. Una explicación a la distinta reactividad de estos dos isómeros frente a benceno podría residir en la diferente estabilidad de ambos intermedios, ya que la especie **N**, de acuerdo con su carácter de olefina interna es más estable y, por tanto, menos reactiva.



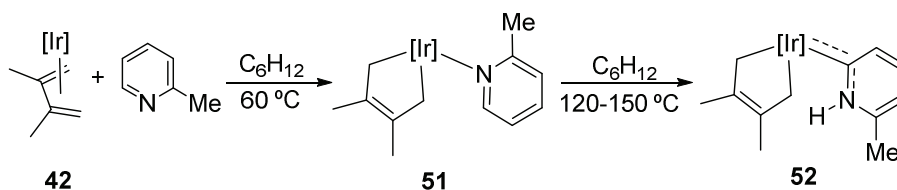
Esquema 3-11. Equilibrio propuesto entre los intermedios insaturados **N** y **O** y la reactividad esperada y observada, respectivamente, frente a benceno.

Es posible ofrecer ahora una explicación satisfactoria sobre la formación de los piridilidenos del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\overline{\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{R})\text{NH}})$, observados cuando se hace reaccionar el complejo **42** con piridinas sustituidas en disolución de benceno. Tanto las piridinas como el benceno compiten por el intermedio **M** y, en la medida en que se forma el fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, este reacciona con las piridinas 2-sustituidas formando los carbenos NHC de acuerdo con la reactividad descrita en el Capítulo 2 de esta Memoria.

3.3.- Reactividad del complejo 42 frente a piridinas sustituidas en posición 2

3.3.1.- Reacción del complejo 42 con 2-picolina

El complejo **42** reacciona con 1.2 equivalentes de 2-metilpiridina (2-picolina), en C₆H₁₂ a 60 °C, con formación del aducto *N* **51**, como se muestra en el Esquema 3-12. Bajo condiciones de pseudo-primero orden respecto a la concentración de 2-picolina, a 70 °C, el tiempo de vida media de la reacción (*t*_{1/2}) es de 50 min. La especie **51**, de color amarillo, se caracterizó mediante espectroscopía de RMN (CDCl₃, 25 °C). En el espectro de RMN de ¹H hay que destacar dos dobletes anchos a 3.24 y 2.55 ppm, con una constante de acoplamiento ²J_{HH} = 14.0 Hz, que corresponden a los protones diastereotópicos de los grupos CH₂ unidos al iridio; en el espectro de RMN de ¹³C{¹H} los carbonos de estos grupos resuenan a 13.2 ppm, con una constante de acoplamiento ¹J_{CH} = 120 Hz.



Esquema 3-12. Reacción del complejo **42** con 2-picolina.

Según se deduce del espectro NOESY, el aducto **51** presenta en disolución una única forma rotámera, en la que el sustituyente metilo se sitúa entre los anillos pirazolilo del ligando Tp^{Me2}. Esta disposición es la misma que muestra la especie Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(NC₅H₄-2-Me), es decir, el aducto *N* análogo de 2-picolina derivado del complejo difenilo, producto **6** mencionado en el capítulo anterior. Al igual que en aquel caso, el grupo metilo del heterociclo se acomoda mejor orientado hacia el ligando Tp^{Me2} que hacia el grupo 2,3-dimetil-2-butenodiilo.

Como se muestra en el Esquema 3-12, el calentamiento del aducto **51** (C_6H_{12} , 120-150°C), conduce a la formación del piridilideno **52**, de color amarillo oscuro. Esta transformación requiere condiciones de reacción bastante enérgicas, e incluso tras 12 horas a 150 °C se observa un 10% del aducto **51** sin transformar. El resultado de la reacción es el mismo si se parte del complejo **42** con 2-picolina en C_6H_{12} a 150 °C. Las especies **51** y **52** se pueden separar fácilmente mediante cromatografía en columna de gel de sílice; el complejo **52**, así purificado, se ha caracterizado completamente mediante espectroscopía de RMN. La Figura 3-4 muestra el espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$, 25 °C) así como la asignación de las señales. Se observa a 11.10 ppm el singlete ancho característico del grupo NH del ligando piridilideno y los protones diastereotópicos de los grupos metileno resuenan a 3.12 y 2.26 ppm, con una constante de acoplamiento $^2J_{HH} = 14.3$ Hz. En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ la señal del carbono Ir=C aparece a 184.5 ppm y los grupos Ir-CH₂ resuenan a 11.6 ppm ($^1J_{CH} = 120$ Hz).

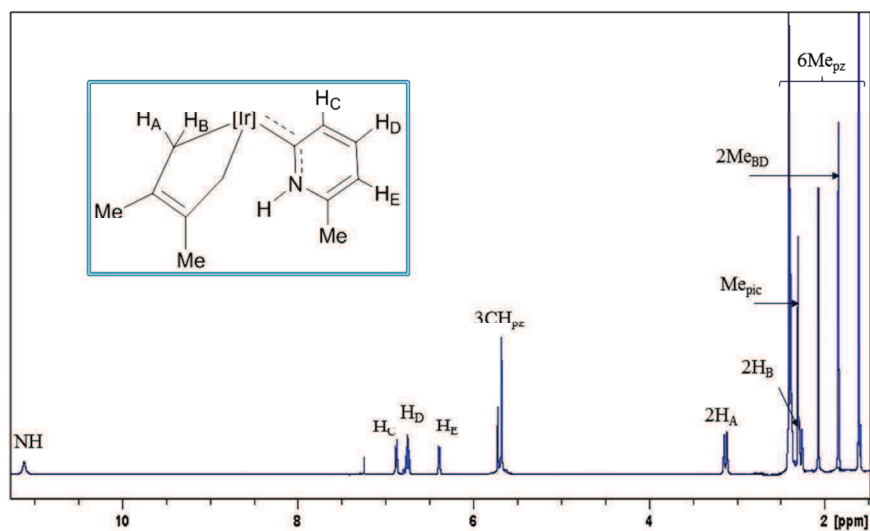
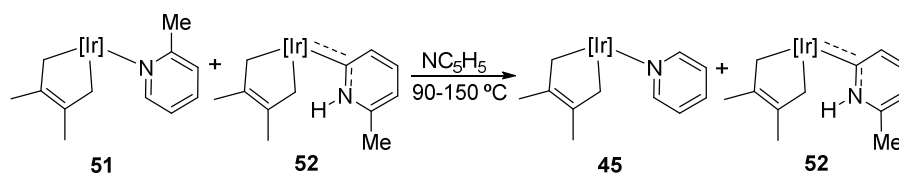


Figura 3-4. Espectro de RMN de 1H del complejo **52** ($CDCl_3$, 25 °C, 500 MHz).

La formación del complejo **52** tiene lugar mediante la activación C-H en la posición 6 de la 2-picolina y la transferencia formal de este hidrógeno al

nitrógeno del heterociclo. Se trata, por tanto, de un proceso de tautomerización de una piridina sustituida en posición 2, similar a los descritos en el capítulo anterior. Este carbeno muestra en disolución (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) un único rotámero, según se deduce del espectro NOESY. En él, el grupo metilo queda orientado hacia el ligando 2,3-dimetil-2-butenodiilo, minimizando así las repulsiones de este sustituyente con el ligando Tp^{Me_2} . Este hecho contrasta con lo observado en los piridilidenos del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}}(\text{CH})_3\text{C}(\text{R})\text{NH})$ para los que se observan dos rotámeros posibles según la orientación del grupo NH y en una proporción que depende de la naturaleza del sustituyente R de la piridina. Esta diferencia de comportamiento puede deberse, al menos en parte, a la existencia en el complejo **52** de una débil interacción electrónica estabilizante entre el dipolo NH y el doble enlace del metalacilo, de modo que esta disposición espacial resulta favorecida.

El calentamiento de una mezcla de los complejos **51** y **52** en piridina pura a temperaturas entre 90 y $150\text{ }^\circ\text{C}$, da como resultado la conversión del complejo **51** en el correspondiente aducto *N* de piridina, **45**, como se muestra en el Esquema 3-13. El proceso es lento, con una vida media ($t_{1/2}$) de 48 horas a $90\text{ }^\circ\text{C}$. En cambio, el piridilideno **52** permanece inalterado incluso tras un calentamiento prolongado (24-48 h).

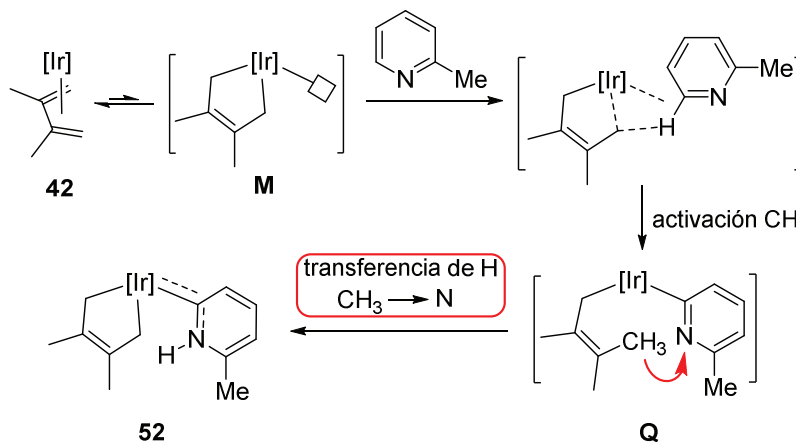


Esquema 3-13. Resultado del calentamiento de una mezcla de los complejos **51** y **52** en piridina pura a altas temperaturas.

De este experimento se puede deducir que el piridilideno **52** es el producto termodinámicamente más estable frente al aducto *N* **51**, y que su formación es irreversible. Por otro lado, el hecho de que la sustitución del ligando picolina por piridina en el aducto **51** sea lenta a $90\text{ }^\circ\text{C}$, indica la mayor

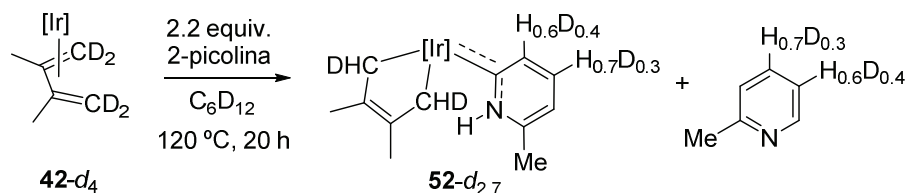
inercia del enlace Ir–N hacia la disociación de este ligando, en comparación con el aducto *N* derivado de difenilo **6**, y explica la necesidad de condiciones más drásticas para inducir la tautomerización, 12 horas a 150 °C frente a las 2 horas a 90 °C que hacen falta para obtener el carbeno $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\overline{\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{Me})\text{NH}})$, **2**.

En base a los resultados experimentales se propone el mecanismo de reacción que se expone en el Esquema 3-14. Tras la formación del intermedio **M**, tiene lugar la activación C–H de la posición 6 en el anillo de 2-picolina y la transferencia del hidrógeno a uno de los metilenos del iridaciclo formándose el intermedio **Q** que contiene un ligando de tipo η^1 -alilo. A continuación, se produce la transferencia de un hidrógeno desde uno de los grupos metilo del ligando 2-butenilo hacia el nitrógeno del piridilo dando lugar al piridilideno final. Este último paso se verá favorecido por el efecto quelato al regenerarse el iridaciclo 2-butenodiilo. Es interesante resaltar que el grupo metileno terminal, Ir–CH₂, juega el mismo papel de intermediario en la transferencia del átomo de hidrógeno en la tautomerización de la 2-picolina que el ligando fenilo en el caso del complejo de difenilo **1**. El grupo metileno recoge el hidrógeno procedente de la activación C–H de la piridina y uno de los metilos terminales cede un hidrógeno para formar el piridilideno, la principal diferencia es que en este caso el proceso es intramolecular.



Esquema 3-14. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del piridilideno **52**.

Se analizó la reacción del complejo **42-d₄**, deuterado en las posiciones metilénicas, con 2.2 equivalentes de 2-picolina (C₆D₁₂, 120 °C), con el resultado que se muestra en el Esquema 3-15. Como se puede observar tanto el piridilideno **52-d_{2,7}** como la 2-picolina libre presentan cierto grado de deuteración en las posiciones C₄-H y C₅-H del anillo del heterociclo.

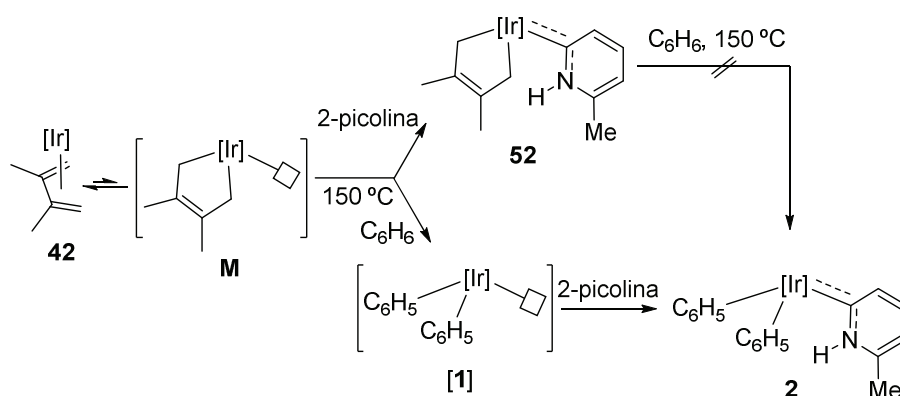


Esquema 3-15. Reacción del complejo deuterado **42-d₄** con 2-picolina (C₆D₁₂, 120 °C, 20 h).

De este resultado, se deduce que el intermedio **M** del Esquema 3-14 es capaz de activar casi todos los enlaces C-H del anillo de 2-picolina, con excepción de la posición C₃-H que se encuentra protegida por la proximidad del sustituyente metilo. Sin embargo, sólo la activación en la posición C₆-H conduce al intermedio **Q** que continúa la reacción hasta el producto **52**. Las activaciones en las posiciones C₄-H y C₅-H son improductivas, ya que en estos casos el nitrógeno del piridilo queda demasiado lejos de la cadena alílica, y no se puede producir la transferencia del hidrógeno. El hecho de

encontrar 2-picolina libre parcialmente deuterada indica que estas activaciones improductivas son reversibles. Asimismo, analizando la cantidad de deuterio que permanece en el ligando 2-butenodiilo se concluye que no hay un efecto cinético isotópico significativo en la transferencia de hidrógeno $\text{CH}_3 \rightarrow \text{N}$ que conduce al producto final ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1$). Hay que tener en cuenta que el grupo NH permanece como tal debido a un rápido intercambio $\text{ND} \rightarrow \text{NH}$ que se produce por trazas de agua presentes en el medio de reacción.

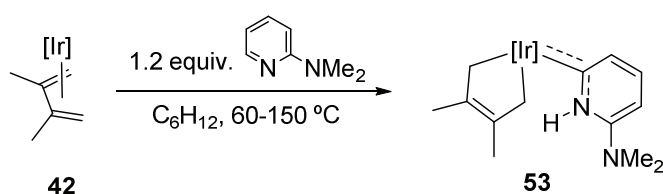
Como se muestra en el Esquema 3-16, cuando la reacción entre el complejo **42** y 2-picolina se lleva a cabo en benceno ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h), se obtiene una mezcla de los dos piridilidenos **52** y **2** derivados de los fragmentos dieno y difenilo, respectivamente. La proporción entre los productos depende de la concentración inicial de 2-picolina; así, con un ligero exceso del ligando (1.2 equivalentes, 0.03 M) la relación **52:2** es 1.5:1, mientras que cuando la reacción se realiza bajo condiciones de pseudo-primer orden (10 equivalentes, 0.25 M) únicamente se forma el carbeno **52**. Por otra parte, se comprobó que el piridilideno **52** no reacciona con benceno bajo estas condiciones. Se puede afirmar, por tanto, que la relación entre los carbenos formados es el resultado de la competencia cinética entre la 2-picolina y el benceno por el intermedio insaturado **M**.



Esquema 3-16. Reacción del complejo **42** con 2-picolina en benceno; formación competitiva de los productos **52** y **2**.

3.3.2.- Reacción del complejo **42** con 2-dimetilaminopiridina

El complejo **42** reacciona con 1.2 equivalentes de 2-dimetilaminopiridina (C_6H_{12} , 60 °C, 24 h), para dar lugar al piridilideno **53**, como se indica en el Esquema 3-17. Esta especie de color amarillo, se caracterizó, entre otros métodos, mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 3-17. Reacción del complejo **42** con 2-dimetilaminopiridina.

La reacción transcurre con elevado rendimiento y no se observan especies intermedias a lo largo de la misma, es decir, a diferencia de lo observado en la reacción con 2-picolina, no se forma el aducto *N*. Esto se debe, posiblemente, a factores estéricos, ya que el grupo NMe_2 adyacente al nitrógeno en la piridina dificulta su aproximación al metal, haciendo que el enlace Ir–N, si llega a formarse, sea muy lábil. Este fenómeno, que se conoce como *F-strain*, es la causa de que no se observen los aductos *N* a partir de piridinas con sustituyentes voluminosos en posición 2, tanto en este sistema como en el del fragmento $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2]$ que se ha comentado en el Capítulo 2. El calentamiento del piridilideno **53** a 150 °C, en ciclohexano durante 24 horas, no produjo alteraciones en el mismo.

Los datos espectroscópicos de RMN obtenidos para este complejo son muy semejantes a los del piridilideno derivado de 2-picolina, **52**, y, según se deduce del espectro NOESY, adopta la misma disposición espacial.

El compuesto **53** ha sido caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal y en la Figura 3-5 se muestra una representación ORTEP de esta especie. La longitud del enlace del carbeno

(Ir=C), Ir–C16 es de 1.951(2) Å, valor semejante a los encontrados para sistemas similares.¹² Las distancias de enlace del metal a los metilenos del iridaciclopenteno son Ir–C26 2.069(2) e Ir–C23 2.0746(19) Å, mientras que el doble enlace C24–C25 tiene una longitud de 1.331(3) Å. El metalociclo es prácticamente plano con un ángulo de torsión Ir–C23–C24–C25 de 5.4(3)° y C23–C24–C25–C26 de 1.3(3)°. Estos valores estructurales se repiten, casi sin variación, en los demás piridilidenos NH con el ligando 2-butenodiilo descritos a lo largo de la Memoria, por lo que no se comentarán con detalle; en el Anexo a la Parte Experimental se encuentran recogidos los datos cristalográficos más relevantes de estos compuestos.

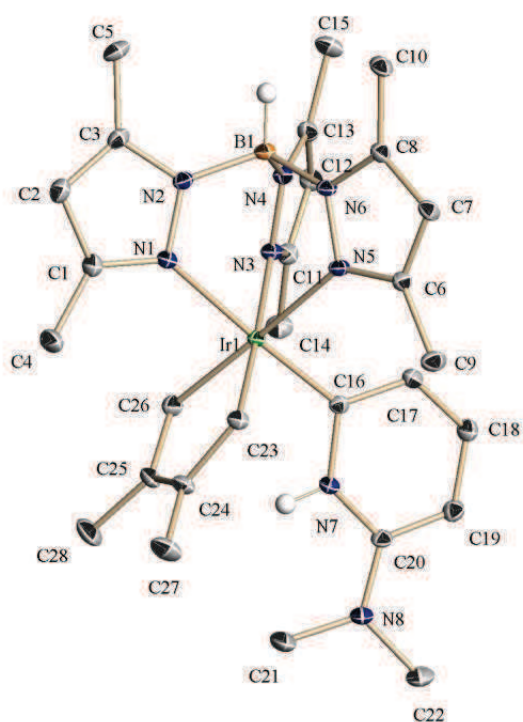
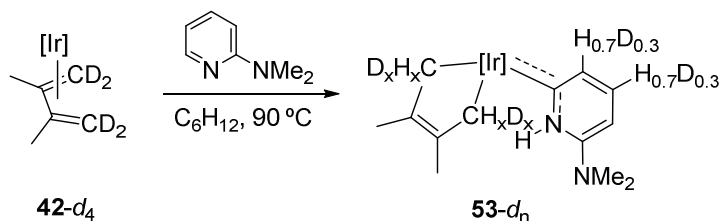


Figura 3-5. Representación ORTEP del complejo 53.

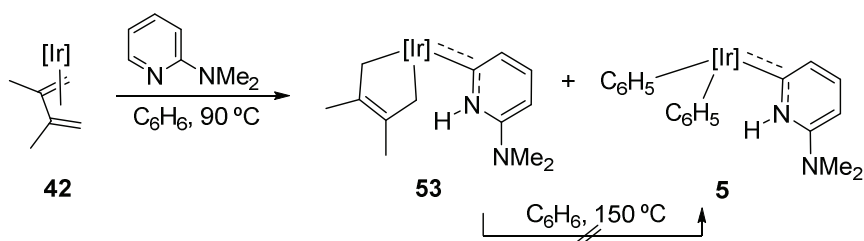
¹² a) E. Clot, J. Chen, D.-H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Applehans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8795; b) M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, A. Lledós, G. Ujaque, K. Mereiter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3708; c) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516.

Cuando se lleva a cabo esta misma reacción partiendo del complejo deuterado **42-d₄**, con 1.2 equivalentes de 2-dimetilaminopiridina, el piridilideno resultante muestra la incorporación de átomos de deuterio en las posiciones C₄-H y C₅-H del anillo del heterociclo, como se indica en el Esquema 3-18.



Esquema 3-18. Reacción del complejo deuterado **42-d₄** con 2-dimetilaminopiridina. No se pudo determinar con exactitud el grado de deuteración de las posiciones metilénicas del iridaciclo.

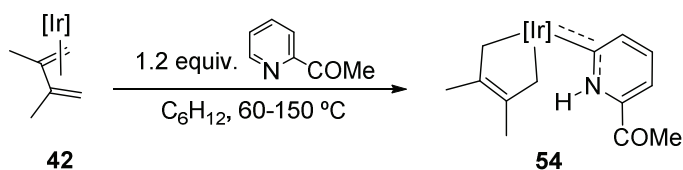
Por último, se comprobó que cuando la reacción se realiza utilizando benceno como disolvente, junto al carbeno **53** se forma el correspondiente derivado de difenilo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{NMe}_2)\text{NH}})$, la especie **5** mencionada en el capítulo anterior. A 90 °C y con 1.2 equiv. de sustrato (0.04 M), la proporción de productos formados **53:5** es 2.4:1. Se comprobó, asimismo, que el carbeno **53** no se transforma en la especie **5** mediante el calentamiento en benceno (150 °C).



Esquema 3-19. Reacción del complejo **42** con 2-dimetilaminopiridina en benceno; formación competitiva de los piridilidenos **53** y **5**.

3.3.3.- Reacción del complejo **42** con 2-acetilpiridina

Cuando se hace reaccionar el complejo **42** con 1.2 equivalentes de 2-acetilpiridina, en ciclohexano a 60 °C, se forma cuantitativamente el piridilideno de color marrón oscuro **54**, que se purifica fácilmente mediante varios lavados con pentano frío, Esquema 3-20. Esta especie permanece inalterada al calentarla a 150 °C, tanto en C₆H₁₂ como en C₆H₆.



Esquema 3-20. Reacción del complejo **42** con 2-acetilpiridina.

El complejo **54** se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN, siendo los espectros muy parecidos a los de los anteriores piridilidenos. En la Figura 3-6 se muestra el espectro NOESY (CDCl₃, 25 °C), en el que destaca la señal NOE entre los protones metilénicos orientados hacia el ligando Tp^{Me2} y los metilos de este grupo (H_A ↔ Me_{pz}), que junto a la señal NOE entre los otros protones metilénicos y el grupo NH del piridilideno (H_B ↔ HN) confirman la estructura propuesta en el Esquema 3-20.

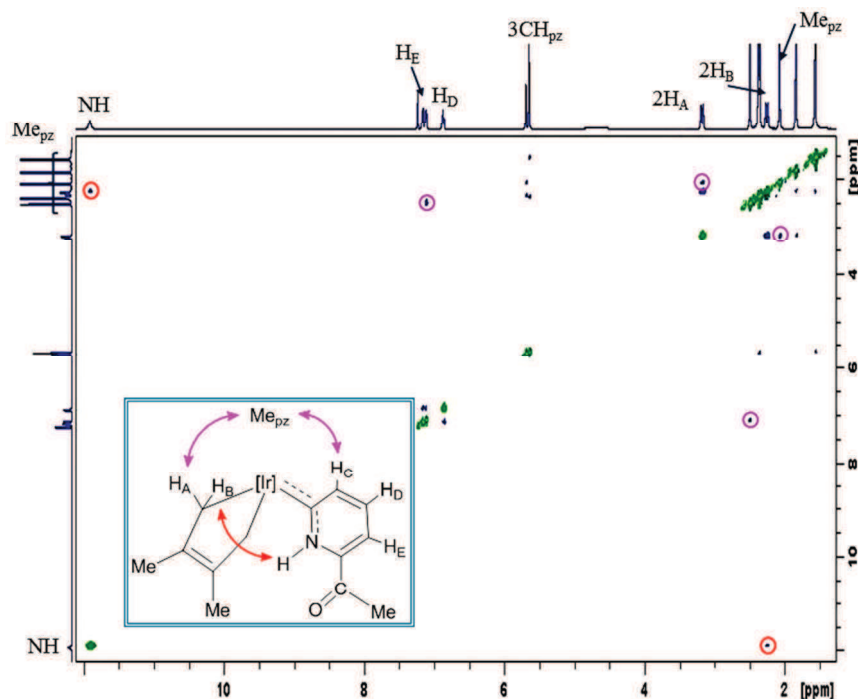
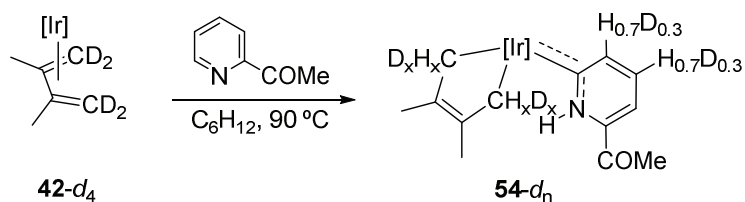


Figura 3-6. Espectro NOESY del piridilideno **54** (CDCl₃, 25 °C, 500 MHz).

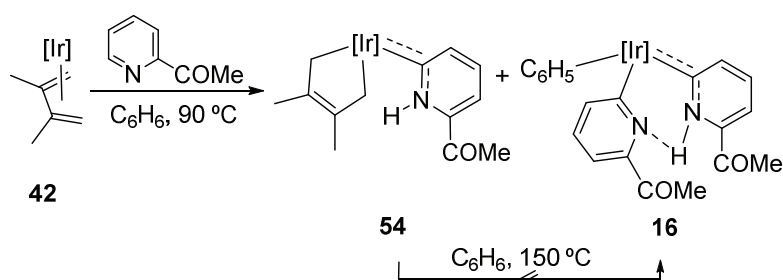
No se observa la formación del derivado aducto *N*, ni siquiera como intermedio en el seguimiento de la reacción mediante RMN. Al igual que en el caso de 2-dimetilaminopiridina, la presencia de un grupo voluminoso adyacente al nitrógeno en la piridina dificulta la formación del aducto *N*; es muy probable que además, en este caso, las propiedades electrón-atractoras del grupo acetilo puedan jugar un papel importante en la desestabilización del aducto *N*.

Se estudió la reacción entre el complejo **42-d₄** y 2-acetilpiridina. El resultado se muestra en el Esquema 3-21; se observa la incorporación de deuterio en las posiciones C₄-H y C₅-H del anillo piridilideno, siendo el grado de deuteración similar al observado con 2-dimetilaminopiridina.



Esquema 3-21. Reacción entre el complejo **42-d₄** y 2-acetilpiridina. No se pudo determinar con exactitud el grado de deuteración de las posiciones metilénicas del iridaciclo.

Cuando la reacción se lleva a cabo en benceno se observa la formación competitiva del piridilideno derivado del fragmento difenilo. Destaca el hecho de que no se forma el carbeno más simple **15**, sino el compuesto **16** que contiene dos grupos acetilpiridina, como se muestra en el Esquema 3-22. La relación entre los productos depende de la temperatura; así a 60 °C la relación **54:16** es 9:1, mientras a 120 °C es 1:1,2 (2-acetilpiridina 0.05 M).

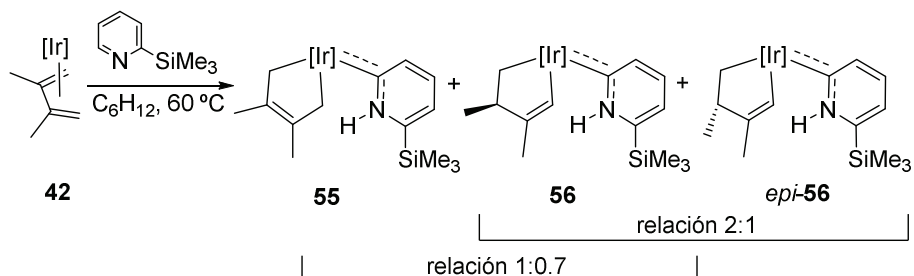


Esquema 3-22. Reacción del complejo **42** con 2-acetilpiridina en benceno.

3.3.4.- Reacción del complejo **42** con 2-trimetilsililpiridina

El complejo **42** reacciona con 1.2 equivalentes de 2-trimetilsililpiridina (C_6H_{12} , 60 °C), dando lugar a una mezcla de tres especies isómeras **55**, **56** y *epi*-**56**, como se recoge en el Esquema 3-23. Los compuestos **56** y *epi*-**56** son estereoisómeros epímeros. La mezcla de reacción, que se encuentra bajo control cinético, muestra una proporción entre los productos **55**:(**56**+*epi*-**56**) de 1:0.7 y entre los isómeros epímeros **56**:*epi*-**56** la relación es 2:1. Este resultado es independiente de la proporción inicial de 2-trimetilsililpiridina

respecto al material de partida **42** (1.2-15 equiv.), sin embargo, el aumento de la temperatura de reacción favorece la especie **55**.



Esquema 3-23. Reacción del complejo **42** con 2-trimetilsililpiridina (C_6H_{12} , 60°C).

El complejo **55**, de color amarillo, se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice, y se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal. Se trata de un piridilideno análogo a los descritos en las reacciones del complejo **42** con las anteriores piridinas, que contiene el ligando 2,3-dimetil-2-butenodiolo.

La estructura en estado sólido del complejo **55** es la misma que la encontrada en disolución, en la Figura 3-7 se muestra una representación ORTEP de este complejo.

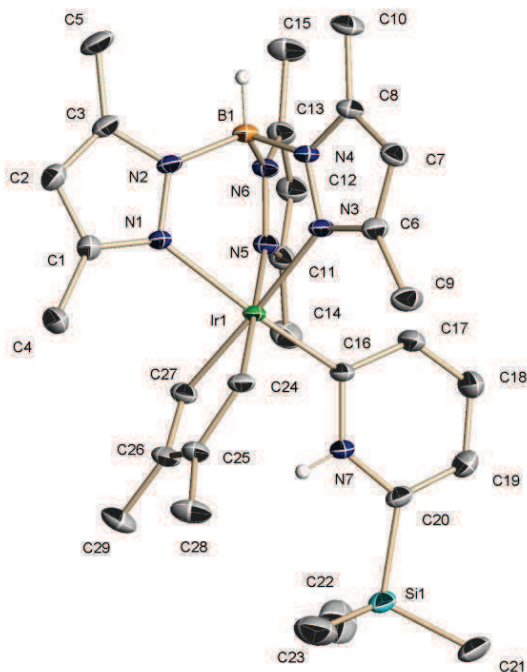


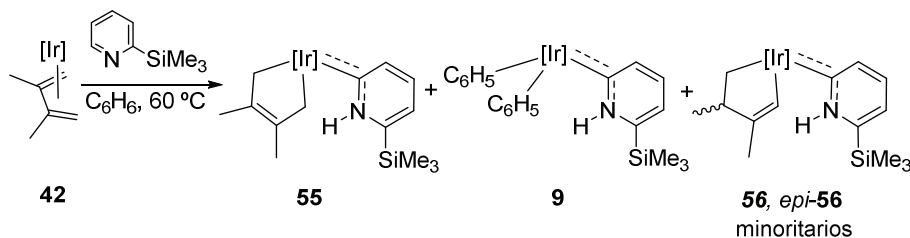
Figura 3-7. Representación ORTEP del complejo **55**.

Como se observa en el Esquema 3-23, los complejos **56** y *epi-56* son piridilidenos isómeros que poseen un metalacilo vinílico. Estas especies, de color anaranjado, derivan formalmente del complejo **55** mediante una transposición 1,3 de un átomo de hidrógeno desde un grupo metileno Ir-CH₂ al carbono más alejado del doble enlace. Dado que esta migración puede tener lugar por ambas caras del metalacilo, el ligando 2,3-dimetil-2-butenodiolo del complejo **55** se transforma en los dos posibles estereoisómeros (epímeros) del radical 2,3-dimetil-1-butenodiolo, es decir, en las especies **56** y *epi-56*.

No ha sido posible obtener los complejos **56** y *epi-56* en estado puro, ni mediante cromatografía en distintos soportes, ni mediante cristalización fraccionada. Haciendo pasar la mezcla de reacción por una columna cromatográfica de gel de sílice se obtuvo una fracción enriquecida en el complejo **56**, pero mezclada siempre con la especie **55**. Mediante los espectros de RMN comparados de esta mezcla y del crudo de reacción se caracterizaron las especies **56** y *epi-56*.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **56** muestra una señal singlete a 7.18 ppm que corresponde a la funcionalidad Ir-CH=, cuyo carbono resuena a 132.4 ppm en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. A su vez, la agrupación -C(Me)H- del metalaciclo da lugar en el espectro de ^1H a un multiplete a 2.62 ppm, que corresponde al hidrógeno metínico, y a un doblete a 1.25 ppm asignable al metilo ($^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), mientras que los respectivos carbonos aparecen a 46.8 y 23.8 ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Finalmente, la relación estereoquímica del sustituyente metilo en el grupo -C(Me)H- con respecto al ligando Tp^{Me_2} , es decir, la configuración atribuida a cada uno de los epímeros, se dedujo de los espectros NOESY.

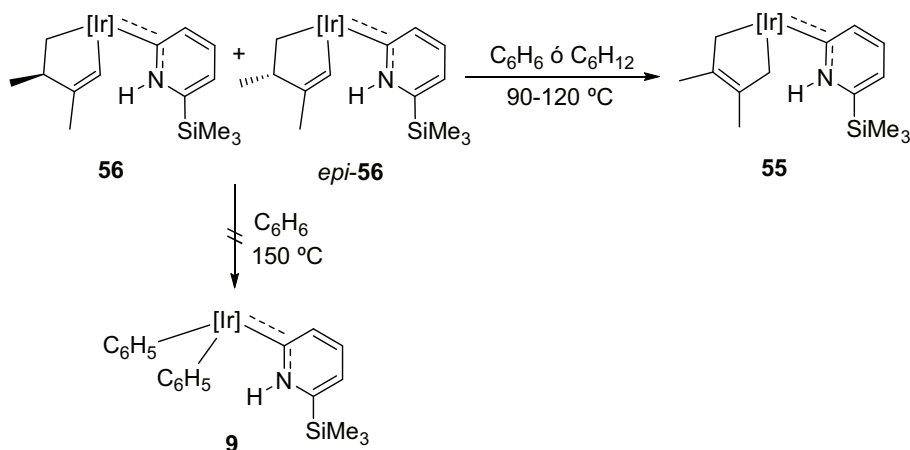
Cuando la reacción entre el complejo **42** y 2-trimetilsililpiridina (0.045 M) se realiza en benceno a 60 °C, se forma una mezcla del complejo **55** y del piridilideno difenilo **9**, como se indica en el Esquema 3-24. En el crudo de reacción se observan unas señales muy débiles que corresponden a los complejos **56** y *epi-56*.



Esquema 3-24. Reacción del complejo **42** con 2-trimetilsililpiridina en benceno, 60 °C.

Cuando se calientan a 90-120 °C, los compuestos **56** y *epi-56* se transforman lentamente en el complejo **55**, tanto en disolución de ciclohexano como en benceno, como se muestra en el Esquema 3-25. Esta isomerización es más rápida para la especie *epi-56*, es decir, $k_{\text{iso}}(\textit{epi-56}) > k_{\text{iso}}(\mathbf{56})$. Se deduce, por tanto, que el complejo **55** es el producto termodinámicamente más estable y, por ello, es el único que se observa cuando la reacción entre el complejo **42** y 2-trimetilsililpiridina se

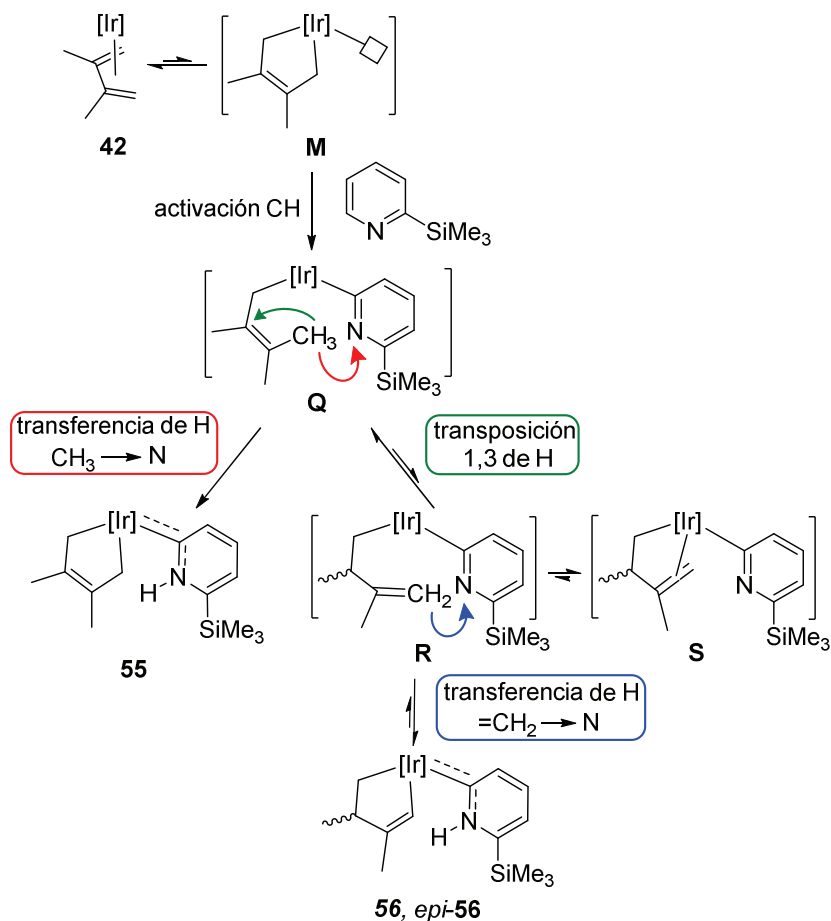
realiza a 150 °C (C₆H₁₂). Por otra parte, puesto que al calentar los compuestos **56** y *epi-56* en benceno no se observa el piridileno derivado de difenilo **9**, se puede afirmar que las isomerizaciones al complejo **55** siguen un mecanismo estrictamente intramolecular.



Esquema 3-25. El calentamiento de los complejos **56** y *epi-56* en C₆H₆ (90-120 °C) conduce a su isomerización a la especie **55**.

En el Esquema 3-26 se muestra un mecanismo de reacción que explica la formación de los productos **55**, **56** y *epi-56*. En un primer paso el complejo **42** genera el intermedio insaturado **M**, a continuación se produce la activación C–H en la posición 6 de la 2-trimetilsililpiridina formando el intermedio **Q** que contiene un piridilo y un ligando de tipo η¹-alilo, como se ha descrito en anteriores apartados. Este intermedio **Q** evoluciona siguiendo dos vías diferentes. En una de ellas, un grupo metilo del ligando 2,3-dimetil-2-butenilo transfiere un átomo de hidrógeno al nitrógeno del ligando piridilo dando lugar al complejo **55**. En la otra, en el ligando η¹-alilo de **Q** se produce una transposición 1,3 de un hidrógeno desde un metilo al carbono más alejado del doble enlace, formando el intermedio 2,3-dimetil-3-butenilo, **R**. Este paso es análogo al observado en la reactividad del complejo **42** con benceno a 90 °C, siendo **R** semejante al intermedio **O** (Esquema 3-10). Esta migración del hidrógeno puede producirse por ambas caras de la olefina, lo que da lugar a las dos formas

epímeras. Por último, se produce la transferencia de uno de los hidrógenos del metileno terminal al nitrógeno del ligando piridilo, dando lugar a los piridilidenos **56** y *epi-56*, que contienen el ligando 2,3-dimetil-1-butenodiilo.

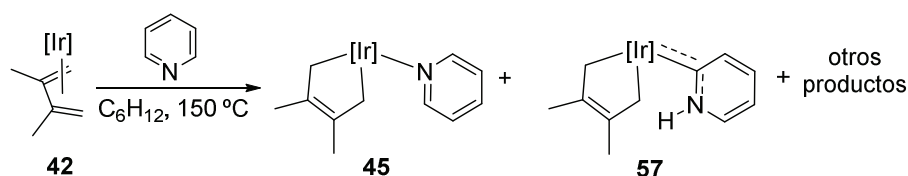


Esquema 3-26. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los productos **55**, **56** y *epi-56*.

Tanto la transferencia del hidrógeno desde el metileno al piridilo como la migración 1,3 de este mismo átomo deben ser procesos reversibles, ya que al elevar la temperatura de reacción las especies **56** y *epi-56* revierten al intermedio **Q**, y de ahí al producto **55**. El intermedio **R** se encontrará en equilibrio con la forma saturada **S** que contiene la olefina terminal coordinada al metal.

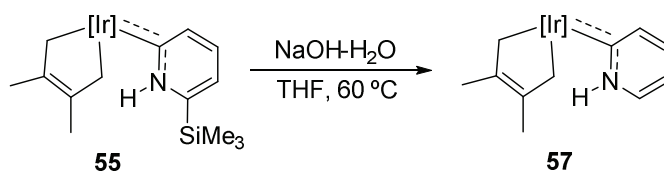
3.3.5.- Reacción del complejo 42 con piridina, obtención de los carbenos de piridina

Como se ha comentado con anterioridad, la reacción del complejo **42** con piridina (C_6H_{12} , 25 °C), genera de manera cuantitativa el aducto *N* **45**, Esquema 3-27. Si el calentamiento se realiza a elevada temperatura (150 °C) y se prolonga durante varios días, se forman otros productos minoritarios entre los cuales se identifica el carbeno de piridina **57**, pero no es posible aislarlo de la compleja mezcla de reacción.



Esquema 3-27. Reacción entre el complejo **42** y piridina, mediante calentamiento prolongado a 150 °C.

Al igual que en el sistema de difenilo descrito en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, la síntesis preparativa del piridilideno de piridina, **57**, se realizó mediante la hidrólisis básica del derivado de trimetilsilipiridina¹³ **55**, de acuerdo con el Esquema 3-28.



Esquema 3-28. Obtención del piridilideno **57** mediante la hidrólisis básica del grupo trimetilsililo en el compuesto **55**.

El compuesto **57**, de color amarillo brillante, se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el

¹³ a) R. S. Brown, H. Sleboka-Tilk, J. M. Buschek, J. G. Ulan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5979; b) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.

grupo Ir=C resuena a 184.9 ppm. La Figura 3-8 muestra el espectro de RMN de ^1H adquirido en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

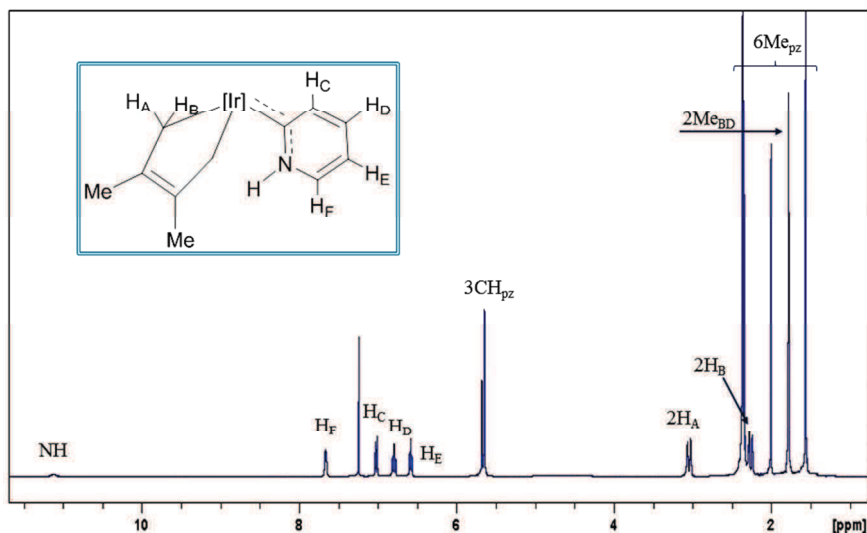
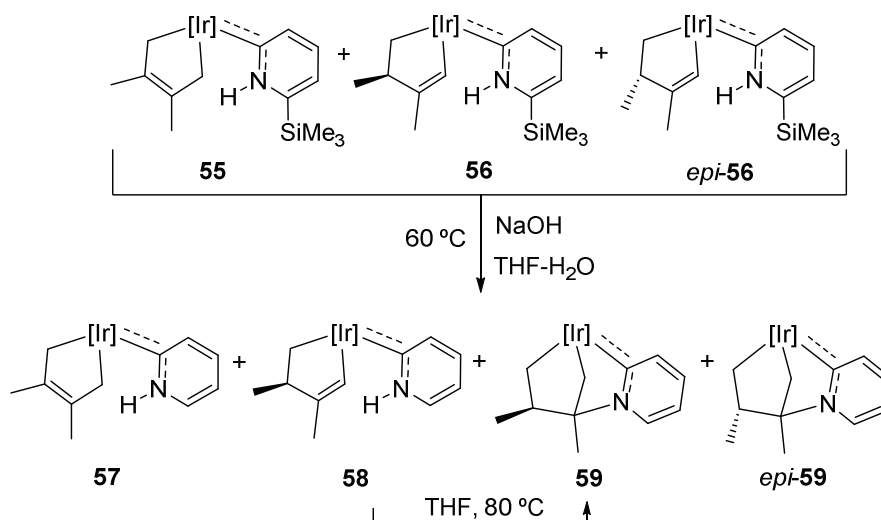


Figura 3-8. Espectro de RMN de ^1H del complejo **57** (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz).

Se observa que el complejo **57** muestra en disolución una única disposición geométrica que, según se deduce del espectro NOESY, orienta el grupo NH del piridilideno hacia el iridaciclo. Todos los piridilidenos derivados del dieno **42** estudiados hasta el momento adoptan esta misma disposición espacial. Sin embargo, dado que en este caso la ausencia de sustituyentes elimina las influencias estéricas, cabía esperar la presencia de dos rotámeros en equilibrio. Hay que recordar que en el caso del carbeno de piridina derivado del fragmento difenilo, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}}(\text{CH})_4\text{NH})$, especie **11**, se encuentran los dos rotámeros posibles en una proporción 1:1. Por todo ello, resulta razonable proponer que la preferencia por el rotámero observado para el piridilideno **57**, se debe a una débil interacción electrónica estabilizante entre el dipolo NH del heterociclo y el doble enlace del ligando 2-butenodiilo, lo cual es extensible, en mayor o menor medida, a los demás piridilidenos con esta agrupación.

Cuando el proceso de hidrólisis del grupo SiMe₃, se realiza partiendo de la mezcla de los complejos **55**, **56** y *epi-56* descrita en el Esquema 3-23, se obtiene una mezcla de reacción con cuatro especies **57**, **58**, **59** y *epi-59*, todas de color amarillo, como se muestra en el Esquema 3-29.



Esquema 3-29. Reacción de hidrólisis del grupo SiMe₃ de la mezcla de productos **55**, **56** y *epi-56*.

La Tabla 3-1 recoge las proporciones entre los productos **57**, **58**, **59** y *epi-59*, determinadas por integración de las señales características en el espectro de RMN de ¹H. En la tabla se indican las relaciones iniciales y las obtenidas tras la reacción de hidrólisis alcalina en THF a 60 °C, así como la evolución observada al calentar la mezcla resultante a 80 °C, en THF durante 24 horas.

Capítulo 3. Discusión de Resultados

Compuesto	55	56	<i>epi-56</i>		
Mezcla inicial	1	0.48	0.22		
Compuesto	57	58	<i>epi-58</i>	59	<i>epi-59</i>
Hidrólisis (NaOH) a 60 °C (THF)	1	0.25	----	0.21	0.20
24 h a 80 °C (THF)	1	0.06	----	0.44	0.20

Tabla 3-1. Relaciones entre los productos formados en el proceso de hidrólisis de una mezcla de compuestos **55**, **56** y *epi-56*.

El carbeno de piridina **57**, con el ligando 2-butenodiilo, proviene del complejo **55**; el piridilideno **58** análogo al anterior pero con el ligando 1-butenodiilo proviene de la hidrólisis del complejo **56**; y se forman dos nuevas especies bicíclicas **59** y *epi-59* que contienen un enlace C–N. Como se puede deducir de los datos presentados en la Tabla 3-1, cuando se calienta la mezcla de hidrólisis a 80 °C en THF, el complejo **58** se convierte en el biciclo **59**, por ello, se puede deducir que la especie *epi-59* proviene de un intermedio *epi-58*, el cual no se llega a detectar en la mezcla de reacción porque se transforma totalmente en *epi-59* durante el proceso de hidrólisis a 60 °C.

A pesar de realizar múltiples intentos de separación de las especies **58**, **59** y *epi-59*, mediante distintos métodos, ninguna se obtuvo en estado puro a partir de las mezclas de reacción. El complejo **58** se identificó en fracciones enriquecidas en esta especie obtenidas mediante la cromatografía en columna del crudo de la reacción. Paralelamente, se observó que el calentamiento prolongado a 150 °C del piridilideno **57** (en C₆H₁₂, durante 7 días) conduce a la formación mayoritaria del complejo **59**, de modo que se pudo purificar y caracterizar por esta vía. La especie *epi-59* se caracterizó a partir de una mezcla con **59**, en proporción **59**:*epi-59* de 2:1, que se obtuvo mediante cromatografía preparativa en capa fina.

El piridilideno con el ligando 2,3-dimetil-1-butenodiilo, especie **58**, muestra en el espectro de RMN de ^1H la señal característica del fragmento vinílico Ir-CH= a 7.21 ppm. A su vez, el carbono de este grupo resuena a 133.7 ppm en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y, por último, su estereoquímica se deduce de su conversión en el complejo **59**.

El bicitlo **59**, obtenido por calentamiento del carbeno **57**, se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN (C_6D_6 , 25 °C). La Figura 3-9 muestra el espectro de ^1H de esta especie, así como la asignación de las señales. El fragmento Ir-CH₂-C(Me)H- origina un patrón de señales que, junto a las constantes de acoplamiento, son características de la estereoquímica del grupo C(Me)H. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el carbono cuaternario enlazado al nitrógeno y el carbono del enlace Ir=C resuenan a 88.5 y a 198.1 ppm, respectivamente.

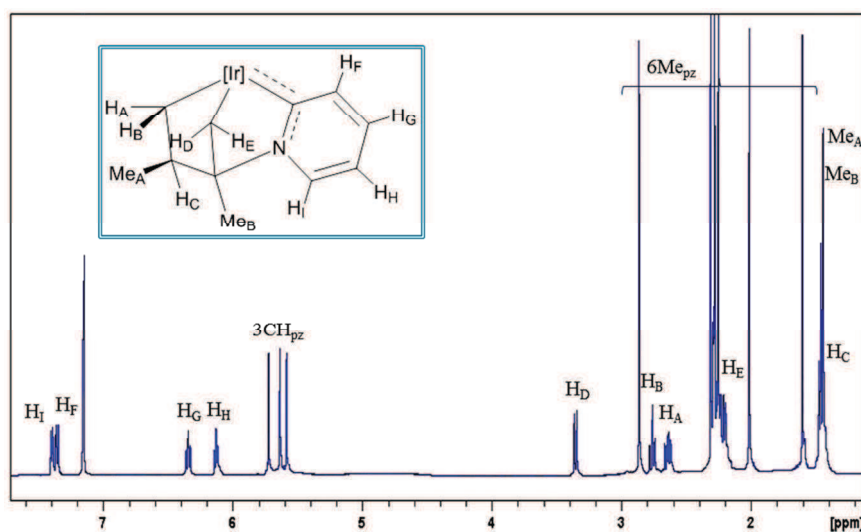


Figura 3-9. Espectro de RMN de ^1H del complejo **59** (C_6D_6 , 25 °C, 500 MHz).

En cuanto a la caracterización del complejo *epi*-**59**, como se ha señalado, tanto los desplazamiento químicos como las constantes de acoplamiento de los protones del fragmento Ir-CH₂-C(Me)H-, son característicos de la estereoquímica de la molécula. En base a esto, a partir de los espectros de la

mezcla con el complejo **59** (relación **59:epi-59** de 2:1) se pudo dilucidar completamente la estructura del compuesto *epi-59*.

Por otro lado, se caracterizó el complejo *epi-59* mediante difracción de rayos X de monocristal y la estructura encontrada en estado sólido es la misma que en disolución. La Figura 3-10 muestra una representación ORTEP de este complejo.

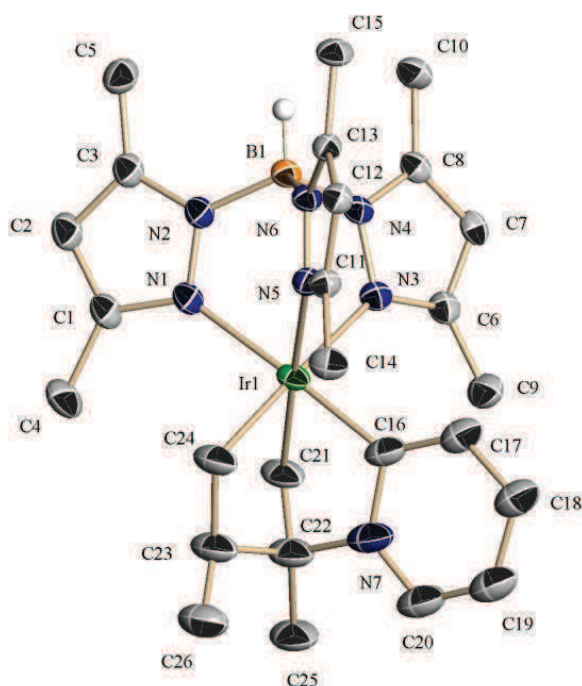
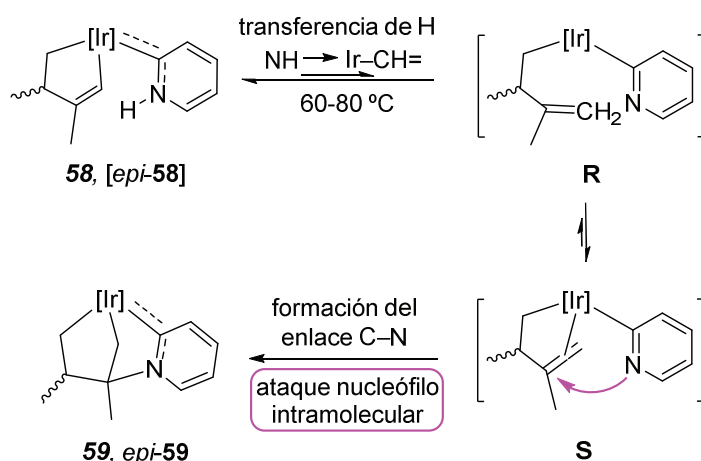


Figura 3-10. Representación ORTEP del complejo *epi-59*.

Los piridilidenos NH **57** y **58** se forman mediante la hidrólisis alcalina del grupo SiMe_3 en los carbenos **55** y **56**, respectivamente. Los piridilidenos bicíclicos **59** y *epi-59* resultan formalmente de la transferencia del átomo de hidrógeno del grupo NH del heterociclo del carbeno **58** y del propuesto y no observado [*epi-58*], al carbono en α del extremo vinílico del metalacilo, acompañado de la formación de un nuevo enlace C–N.

Recordando el mecanismo de reacción propuesto para la formación de los derivados de 2-trimetilsililpiridina que se muestra en el Esquema 3-26, la

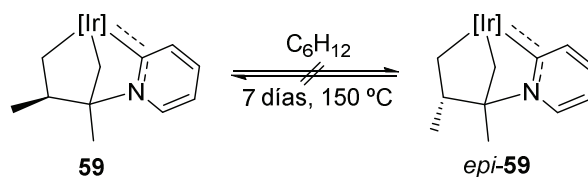
transferencia del hidrógeno del NH en el piridilideno **58**, al carbono vinílico Ir-CH= dará lugar al intermedio **R**, como se representa en el Esquema 3-30. Este intermedio se encuentra en equilibrio con la forma saturada **S**, en la cual tiene lugar un ataque nucleófilo intramolecular del nitrógeno del piridilo a la olefina coordinada, una reactividad que ya ha sido observada con anterioridad en especies de este tipo.^{5,14}



Esquema 3-30. Mecanismo de reacción propuesto para la transformación de los complejos **58** y *epi-58* en las especies **59** y *epi-59*.

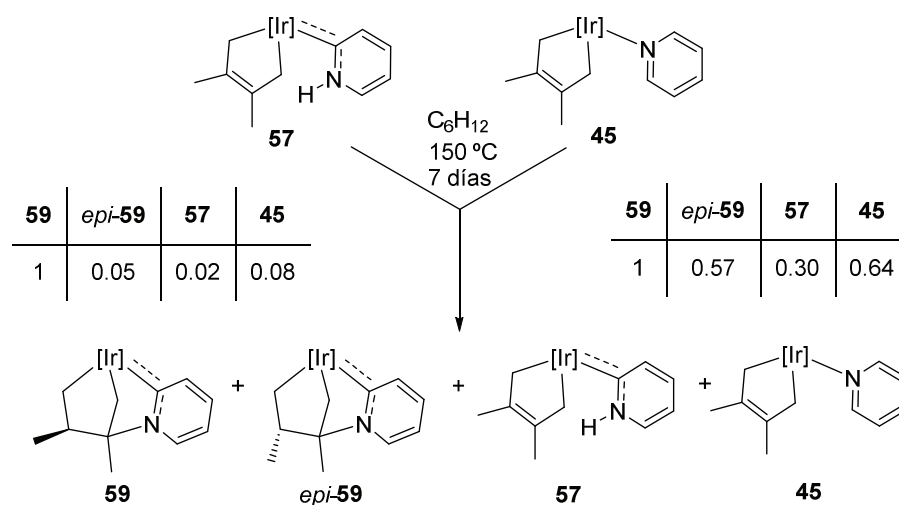
Un resultado experimental muy interesante es que el calentamiento a 150 °C de una mezcla 2:1 de los complejos **59** y *epi-59*, en C₆H₁₂ y durante 7 días, no altera la proporción entre ellos, es decir, estos productos no se convierten entre sí, Esquema 3-31. Puesto que los resultados observados en el sistema de 2-trimetilsililpiridina mostraron que la transferencia de hidrógeno entre el metileno terminal y el nitrógeno del piridilo es un proceso reversible, el hecho de que los biciclos **59** y *epi-59* no se interconviertan indica que el último paso del mecanismo propuesto, es decir, el ataque nucleófilo del nitrógeno al enlace olefínico, debe ser irreversible.

¹⁴ E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496.



Esquema 3-31. El calentamiento prolongado en C_6H_{12} no produce la interconversión entre los productos **59** y *epi-59*.

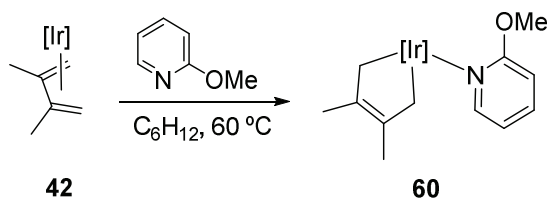
Como ya se ha comentado, el calentamiento del piridilideno **57** (C_6H_{12} , $150\text{ }^\circ\text{C}$, 7 días) conduce a la formación mayoritaria del bicyclo **59**. Como productos minoritarios se encuentran el complejo *epi-59* y el aducto de piridina **45**. Como se muestra en el Esquema 3-32, la relación entre estas especies tras ese tiempo de calentamiento es: **59:epi-59:57:45** = 1:0.05:0.02:0.08. A su vez, el calentamiento del aducto **45**, en las mismas condiciones (C_6H_{12} , $150\text{ }^\circ\text{C}$, 7 días), da lugar a una mezcla de los complejos **59:epi-59:57:45** con una relación entre ellos de 1:0.57:0.30:0.64. No parece alcanzarse un equilibrio termodinámico entre todas estas especies.



Esquema 3-32. Tanto el piridilideno **57** como el aducto **45** originan mezclas de los compuestos **59**, *epi-59*, **57** y **45** tras un calentamiento prolongado en C_6H_{12} .

3.3.6.- Reacción del complejo **42** con 2-metoxipiridina

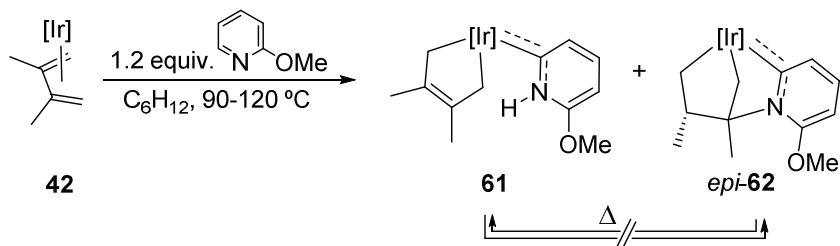
El dieno complejo **42** reacciona con 1.2 equivalentes de 2-metoxipiridina (C_6H_{12} , 60 °C), dando lugar de forma cuantitativa al aducto *N*, **60**, como se indica en el Esquema 3-33.



Esquema 3-33. Reacción del complejo **42** con 2-metoxipiridina a 60 °C.

El compuesto **60**, de color naranja, se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN y las señales características son semejantes a las descritas para los anteriores aductos *N*. Según se deduce del espectro NOESY, el complejo **60** existe en disolución como un único rotámero en el cual el grupo metoxi se encuentra apuntando hacia el ligando Tp^{Me_2} .

Cuando la reacción entre el complejo **42** y 2-metoxipiridina se realiza a mayor temperatura (90-120 °C), se obtiene como resultado una mezcla de dos productos, **61** y *epi-62*, según se muestra en el Esquema 3-34. La reacción se encuentra bajo control cinético y, por tanto, la proporción entre los productos depende de la temperatura de reacción: a 90 °C la relación **61:epi-62** es de 1:0.6, mientras que a 120 °C pasa a ser de 1:1. Los dos compuestos se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice y se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 3-34. Reacción del complejo **42** con 2-metoxipiridina en C_6H_{12} (90-120 °C).

Como era de esperar, cuando se calienta el aducto *N* de 2-metoxipiridina, **60**, a 90 °C en C_6H_{12} , se observa su conversión completa a los productos **61** y *epi-62*, siendo la relación entre ellos de 1:0.6, es decir, la misma que se obtiene en la reacción directa. Por otro lado, el calentamiento prolongado de los productos de reacción no altera la proporción entre ellos, es decir, una vez formados no se interconvierten entre sí (C_6H_{12} , 150 °C, 48 h).

El complejo **61**, de color naranja, es el producto de la tautomerización de la 2-metoxipiridina y, junto al ligando piridilideno, contiene el metalacido 2,3-dimetil-2-butenodiilo. El compuesto **61** se caracterizó en estado sólido mediante difracción de rayos X y en la Figura 3-11 se muestra una representación ORTEP del mismo.

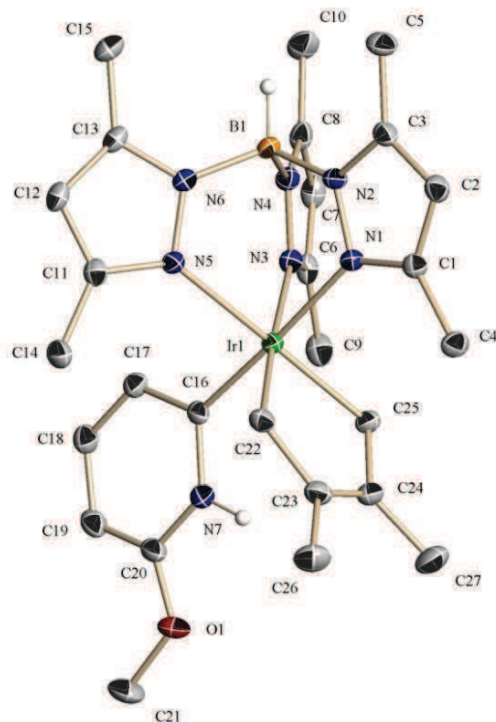


Figura 3-11. Representación ORTEP del complejo **61**.

El complejo *epi-62*, de color marrón, muestra un espectro de RMN de ^1H muy similar al que se ha descrito para el complejo *epi-59* y, como ya se ha comentado, estas especies muestran un patrón de señales característico según su estereoquímica. El espectro NOESY está completamente de acuerdo con la estructura obtenida mediante difracción de rayos X y confirma la disposición espacial representada en el Esquema 3-34.

La Figura 3-12 muestra una representación ORTEP para el biciclo *epi-62*. Se puede destacar la longitud del enlace C–N, N7–C23, que es de 1.729(15) Å, considerablemente más larga que la misma distancia en el complejo de piridina *epi-59* (N7–C22, 1.520(18) Å). Esta diferencia es debida, probablemente, a la repulsión estérica que provoca la presencia del sustituyente metóxido. Por otra parte, la distancia C23–C24 es de 1.341(17) Å, significativamente más corta que la equivalente en el complejo *epi-59* (1.566(18) Å).

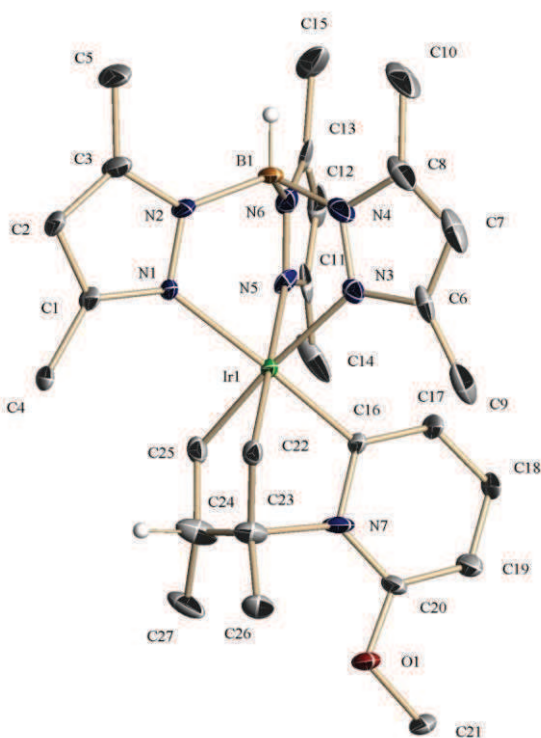
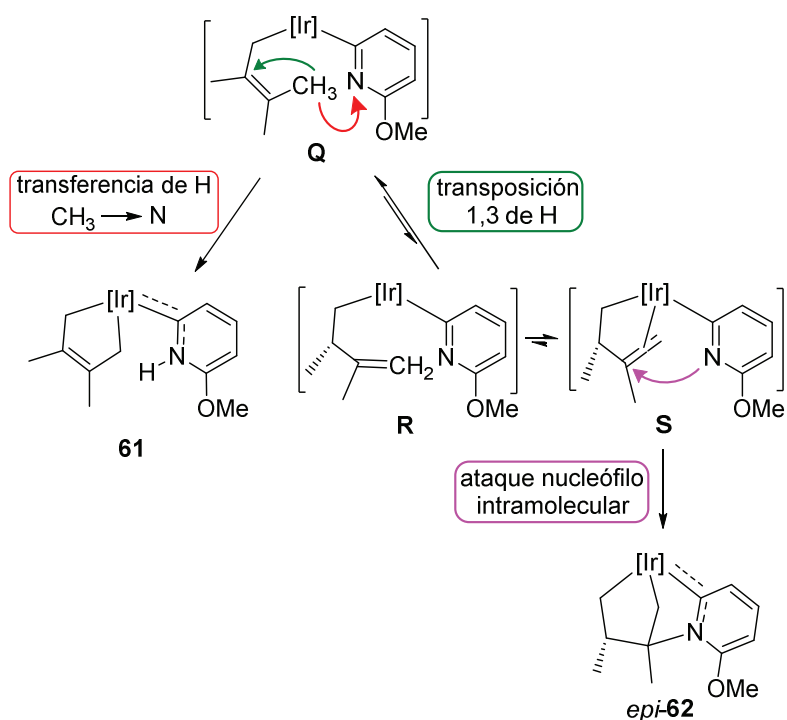


Figura 3-12. Representación ORTEP del complejo *epi-62*.

Se observó que cuando se hace reaccionar el complejo **42** con 1.2 equivalentes de 2-metoxipiridina, en benceno a 90 °C, se obtiene una mezcla de los productos **61** y *epi-62* en una relación similar a la encontrada en ciclohexano. En este caso no se forma el piridilideno derivado de difenilo, especie que, por otra parte, no se pudo obtener de forma directa haciendo reaccionar el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$ con 2-metoxipiridina.

En cuanto a la formación de los productos **61** y *epi-62* es de suponer que sigue un mecanismo semejante al descrito para los anteriores derivados de piridinas sustituidas en posición 2. Así, como se indica en el Esquema 3-35, el intermedio **Q**, que se forma tras la activación C–H de la posición 6 de la 2-metoxipiridina, puede evolucionar mediante las dos vías de reacción ya descritas. Por un lado, puede dar lugar al piridilideno **61** mediante la transferencia de un hidrógeno desde el metilo del ligando 2-butenilo al nitrógeno del piridilo. O bien, puede experimentar la transposición 1,3 de un

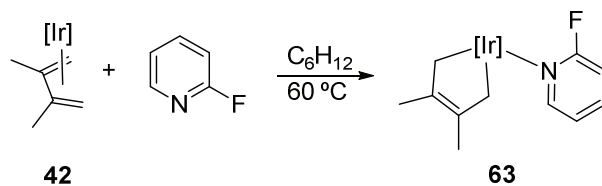
hidrógeno de un metilo al carbono olefínico del butenilo, formando el intermedio vinílico **R**. Este, a su vez, da lugar al intermedio saturado **S** que reacciona intramolecularmente para formar el producto *epi*-**62**. Llama la atención que, en este caso, la migración 1,3 en el ligando butenilo se produce de manera estereoespecífica, por una cara de la olefina, de modo que se genera únicamente el epímero *epi*-**62**.



Esquema 3-35. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de las especies **61** y *epi*-**62**.

3.3.7- Reacción del complejo **42** con 2-fluoropiridina

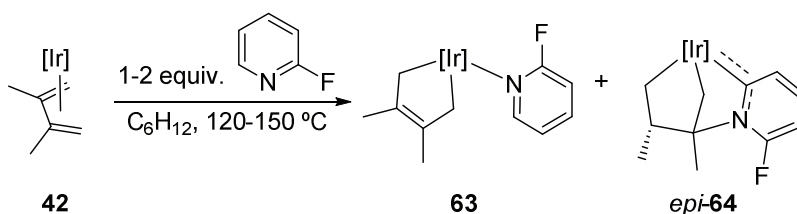
El complejo **42** reacciona con 1.2 equivalentes de 2-fluoropiridina (C_6H_{12} , 60 °C), para formar el aducto *N* **63**, de color verde, que se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice, como se muestra en el Esquema 3-36.



Esquema 3-36. Reacción del complejo **42** con 2-fluoropiridina a 60 °C.

La especie **63** se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN (CDCl_3 , 25 °C). Tanto en las señales características como en la disposición espacial es semejante a los demás aductos *N* descritos hasta el momento.

Si la reacción se realiza a mayor temperatura (120-150 °C) se obtiene una mezcla del aducto *N* **63** y el piridilideno bicíclico *epi-64*, Esquema 3-37. El aumento de la temperatura de reacción favorece la formación del biciclo; en cambio, la relación inicial **42**:fluoropiridina no influye en el resultado final (1-2 equiv. de 2-fluoropiridina). Con una relación **42**:fluoropiridina de 1:1.2, tras 12 horas a 150 °C la proporción entre los productos formados **63**:*epi-64* es de 1:1.4. El producto *epi-64* se purificó por medio de cromatografía en columna de gel sílice y se caracterizó mediante espectroscopía de RMN.



Esquema 3-37. Reacción del complejo **42** con 2-fluoropiridina a 120-150 °C.

Las señales observadas en el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25 °C) indican que la especie *epi-64* posee una estructura análoga a los complejos *epi-59* y *epi-62*, mostrando el mismo patrón de señales y constantes de acoplamiento. La Figura 3-13 recoge el espectro de RMN de ^1H del complejo *epi-64*. Asimismo, el espectro NOESY está de acuerdo con la

estructura del epímero representada. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cabe destacar la señal correspondiente al carbono Ir=C que resuena a 193.0 ppm, con una constante de acoplamiento al flúor $^3J_{\text{CF}}$ de 9 Hz.

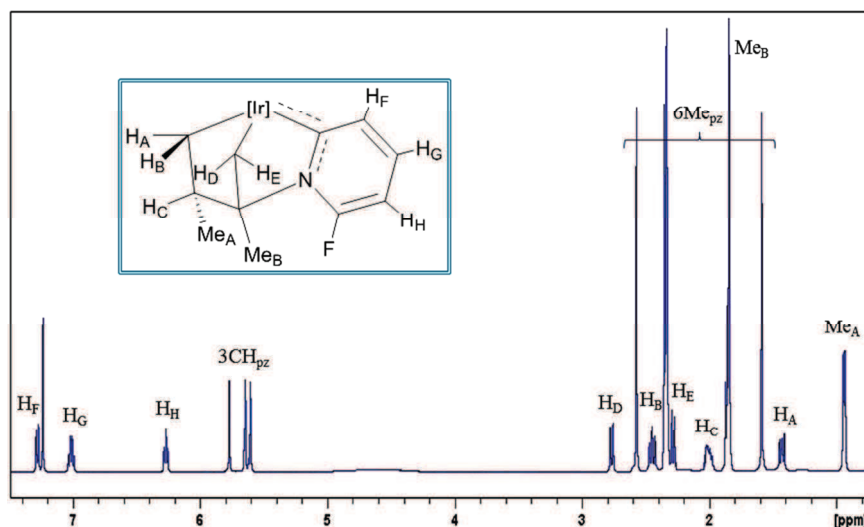
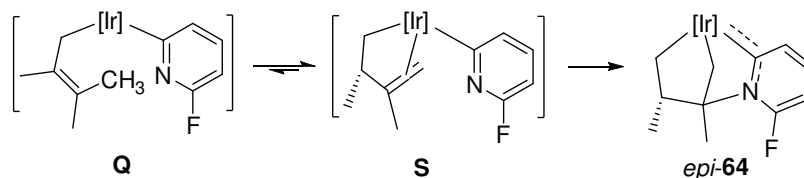


Figura 3-13. Espectro de RMN de ^1H del complejo *epi-64* (CDCl_3 , 25 °C, 500 MHz).

Llama la atención que la 2-fluoropiridina es la única piridina sustituida en posición 2 que no da lugar al correspondiente piridilideno NH con el fragmento 2,3-dimetil-2-butenodiilo, bajo ninguna de las condiciones de reacción ensayadas. Puesto que la naturaleza del sustituyente en el ligando piridina influye en la vía de reacción que seguirá el sistema, es de suponer que el átomo de flúor favorece especialmente el ataque nucleófilo del nitrógeno sobre la olefina coordinada en el intermedio **S**, como se muestra en el Esquema 3-38. Sin embargo, es difícil encontrar una explicación a esta preferencia cinética.



Esquema 3-38. Ruta de reacción preferida para la 2-fluoropiridina, desde el intermedio **Q** al producto *epi-64*.

3.4.- Reacciones del complejo 42 con piridinas con sustituyentes en posición 4

En vista de los resultados obtenidos en las reacciones del complejo **42** con piridinas 2-sustituidas, se pensó que las piridinas con sustituyentes en posición 4, si bien no formarían los piridilidenos N–H convencionales, podrían generar carbenos remotos, o bien, estructuras bicíclicas como las anteriormente descritas. Para analizar estas posibilidades, se eligieron piridinas con diferentes características electrónicas como 4-dimetilamonopiridina y 4-trifluorometilpiridina. En ambos casos, únicamente se observó la formación de los aductos *N*, especies **65** y **66** que se representan en la Figura 3-14. Estos aductos son muy estables térmicamente (5 días a 150 °C) y su caracterización se detalla en la Parte Experimental de esta Memoria.

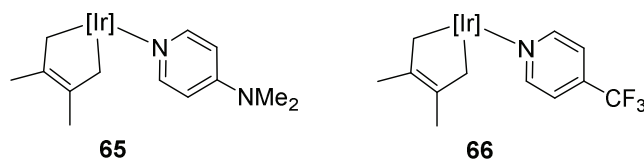


Figura 3-14. Aductos *N* formados en la reacción del complejo **42** con piridinas sustituidas en posición 4.

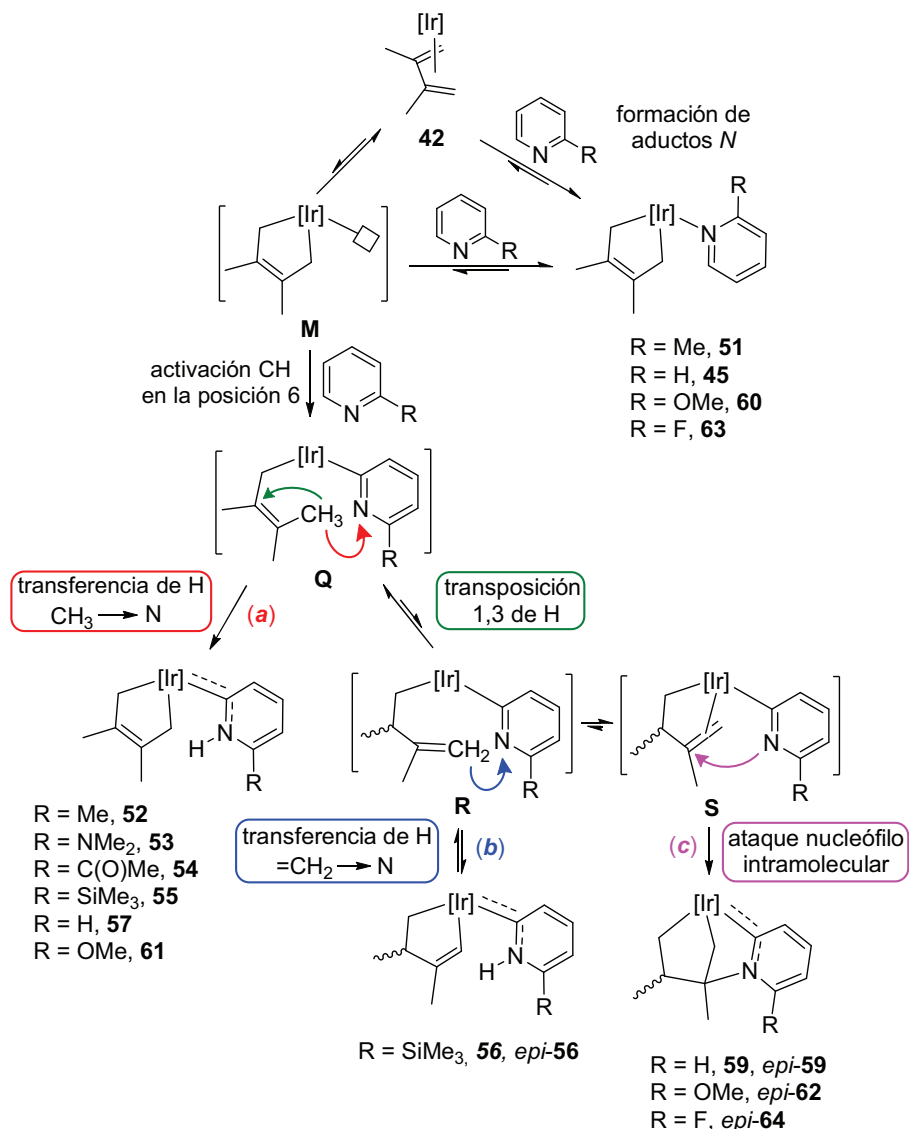
Se deduce, por lo tanto, que las piridinas sustituidas en posición 4, con grupos tanto donadores como atractores de carga, sólo generan los aductos *N*, los cuales son tan inertes que no permiten otras vías de reacción.

3.5.- Consideraciones cinéticas y termodinámicas

Analizando el conjunto de resultados descritos en el presente capítulo sobre la reacción del complejo **42** con piridina y piridinas sustituidas en posición 2, se llega a la conclusión de que la naturaleza del sustituyente, R, influye en gran medida en los productos obtenidos, tanto en condiciones de

control cinético como termodinámico, las cuales corresponden, generalizando, a 60 y 120 °C, respectivamente.

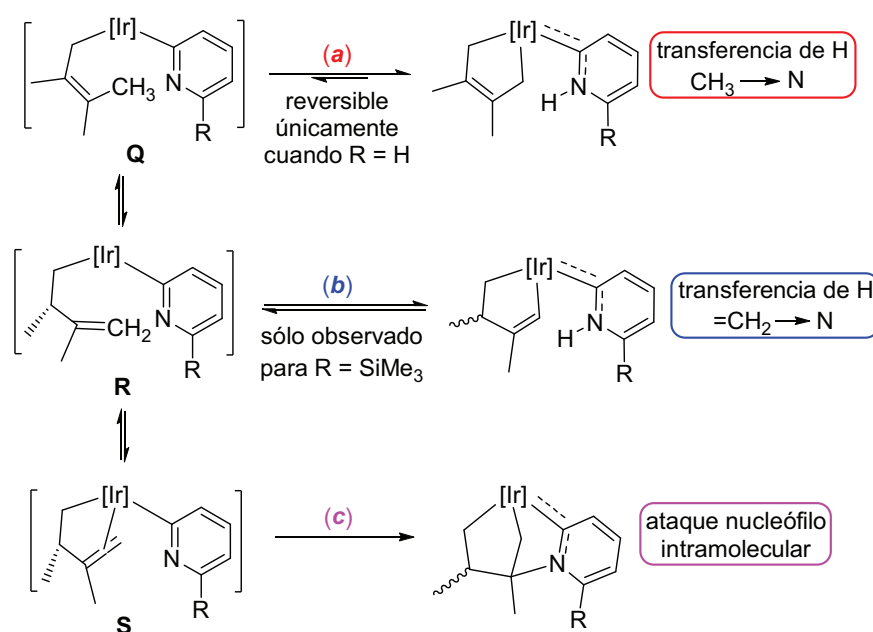
Los aductos *N* se forman únicamente cuando el sustituyente de la piridina, *R*, es de pequeño tamaño y, en estos casos, la transformación a otras especies requiere mayores aportes energéticos, que propicien la salida de la piridina de la esfera de coordinación del metal. Como se muestra en el Esquema general 3-39, la formación de estos aductos *N*, cuando $R \neq H$, puede seguir un mecanismo de tipo asociativo concertado como el descrito al inicio de este capítulo para la piridina, o bien, seguir un mecanismo que incluya el ataque de las piridinas al intermedio insaturado **M**, tras la formación del mismo.



Esquema 3-39. Caminos de reacción observados entre el dieno **42** con piridina y piridinas 2-sustituidas. No se incluyen las activaciones C–H no productivas de las piridinas.

Se puede proponer que los procesos de tautomerización observados, comienzan con la formación del intermedio insaturado de 16 electrones **Q**, tras la activación C–H de la posición 6 de las piridinas. Este intermedio piridilo, con un coligando 2-butenilo, estará en equilibrio con las formas vinílicas **R** y **S**. Cada uno de estos intermedios da lugar a uno de los tres

tipos de carbenos NHC encontrados a través de las rutas de reacción (a), (b) y (c). Como se muestra en el Esquema 3-40, si el intermedio **Q** sigue la ruta de reacción (a) genera los piridilidenos NH con el coligando 2,3-dimetil-2-butenodiilo. Puesto que el calentamiento de estos carbenos derivados de piridinas 2-sustituidas, no conduce a la formación de otras especies, se concluye que esta vía es irreversible. El caso de la piridina sin sustituir constituye una excepción, ya que el piridilideno **57** sí genera, aunque muy lentamente a 150 °C, las especies bicíclicas **59** y *epi-59*.



Esquema 3-40. Las tres posibles vías de reacción que puede seguir el intermedio **Q** conducen a los tres tipos de productos observados.

En principio, se puede pensar que aquellos sustituyentes R, que aumenten la densidad electrónica del nitrógeno piridílico en el intermedio **S** favorecerán el ataque nucleófilo del nitrógeno sobre la olefina que da lugar al iridabicyclo, ruta (c). Pero estos mismos factores favorecerán la transferencia del átomo de hidrógeno desde el grupo metilo al nitrógeno en el intermedio **Q**, ruta (a). En el caso de R = SiMe₃ el gran requerimiento estérico de este grupo impide el necesario acercamiento entre los ligandos de

tal modo que la formación del piridilideno NH con el coligando 2,3-dimetil-1-butenodiilo, ruta (b), resulta más favorecida que la ruta (c).

Los cálculos DFT realizados para este sistema¹⁵ están de acuerdo con que las especies bicíclicas son las más estables termodinámicamente. Así, para la 2-metoxipiridina se ha encontrado que la especie *epi-62_C* es 6.1 kcal·mol⁻¹ más estable que el carbeno **61_C**, (el subíndice C indica una estructura calculada); y para la 2-fluoropiridina, el biciclo *epi-64_C* resulta 8.9 kcal·mol⁻¹ más bajo en energía que el carbeno 2-butenodiilo calculado.

¹⁵ F. Vattier, V. Salazar, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Álvarez, *Organometallics*, **2014**, *33*, 498.

3.6.- Tautomerización de polipiridinas mediante el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, 42

3.6.1.- Consideraciones generales

Los poliheterociclos como 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, y moléculas relacionadas tienen un uso muy extendido como ligandos en química de coordinación y organometálica,¹⁶ especialmente en catálisis homogénea.¹⁷ Presentan una química de tipo redox y fotoredox muy interesante y tienen, por ello, un papel importante en los estudios de transferencia de electrones y transferencia de energía.¹⁸ Por otra parte son ampliamente utilizados como bloques de construcción en química supramolecular.¹⁹ Las ventajas que presentan como materiales fotoactivos y fotoluminiscentes han permitido su

¹⁶ a) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1, J. A. McCleverty, T. B. Meyer, A. B. P. Lever (Eds.), Pergamon, Oxford, **2004**; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., Wiley, New York, **1999**; c) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1989**, *34*, 1; d) B. J. Coe, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, M. D. Nard (Ed.), Elsevier, Amsterdam, **2003**, vol. 9, pag. 621; e) A. P. Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2009**, *97*, 45.

¹⁷ a) T. M. Boller, J. M. Murphy, M. Hapke, T. Ishiyama, N. Miyaara, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263; b) I. A. I. Mkhaliid, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 489; c) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802; d) K. Sakai, H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2753; e) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.

¹⁸ a) O. Maury, H. Le Bozec, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 691; b) S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y. Wang, C.-M. Che, K.-K. Cheung, N. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4180; c) F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7426; d) R. J. Watts, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 303; e) M. Al-Anberg, S. Vatsadze, R. Holze, H. Lang, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2005**, 3632.

¹⁹ a) E. C. Constable, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini (Eds.), Pergamon, Oxford, **1996**, vol. 9, p. 213; b) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553; c) V. Balzani, G. Bergamini, F. Marchioni, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254; d) E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 842; e) H. E. Toma, K. Araki, *Prog. Inorg. Chem.* **2009**, *56*, 379; f) A. Lavie-Cambot, C. Lincheneau, M. Cantuel, Y. Leydet, N. P. McClenaghan, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *46*, 186.

uso en la reducción catalítica de CO₂,²⁰ en la oxidación de agua,²¹ o como dopantes fotoluminiscentes o electroluminiscentes en OLED y otros dispositivos ópticos.²² Estos ligandos, que a menudo son vistos como α -diiminas,^{16b} tienen excelentes propiedades donadoras debido a los átomos de nitrógeno con hibridación sp² y generalmente originan estructuras quelantes *N,N'*-donadoras. En muchos casos se ha propuesto una coordinación monodentada por un átomo de nitrógeno²³ pero en pocas ocasiones se ha podido demostrar mediante difracción de rayos X.²⁴ Asimismo, la 2,2':6',2''-terpiridina es un ligando de gran importancia en la química de coordinación y otros campos de investigación relacionados.²⁵

Las polipiridinas 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 2,2':6',2''-terpiridina pueden considerarse como piridinas 2-sustituidas y, por lo tanto, se espera que el complejo de iridio(I) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, **42**, promueva su tautomerización con formación de los piridilidenos NH, de manera similar a lo descrito en apartados anteriores. En la Figura 3-15 se

²⁰ a) C. Kotal, A. Corbin, G. Ferraudi, *Organometallics* **1987**, *6*, 553; b) F. Johnson, M. George, F. Hartl, J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374; c) Y. Hayashi, S. Kita, B. Brunschwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976.

²¹ a) N. McDaniel, F. Coughlin, L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210; b) J. Hull, D. Balcells, J. Blakemore, C. Incarvito, O. Eisenstein, G. Bridvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8730; c) X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842; d) J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16017.

²² a) E. Holder, B. Langeveld, U. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109; b) H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

²³ Para algunos ejemplos, véase: a) J. van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853; b) A. J. Brown, O. W. Howarth, P. Moore, W. J. E. Parr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1776; c) S. Dholakia, R. D. Gillard, F. L. Widmer, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *69*, 179.

²⁴ G. W. Bushnell, K. R. Dixon, M. A. Khan, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1367.

²⁵ a) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1986**, *30*, 69; b) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 67; c) A. Harriman, R. Zressel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 331; d) U. S. Schubert, H. Hofmeir, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim, **2006**.

representan las estructuras resonantes del carbeno en posición 2 para la 2,2'-bipiridina.

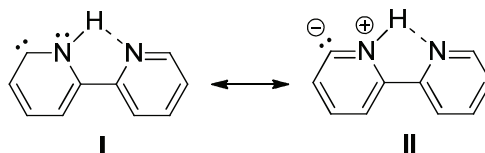


Figura 3-15. Formas resonantes del tautómero carbeno en posición 2 de la 2,2'-bipiridina; la disposición *cis* de los anillos favorece la formación de un enlace de hidrógeno.

Generalmente estas polipiridinas originan estructuras quelantes con metales de transición, enlazándose como aductos *N* bidentados, en el caso de 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina, o como tridentados con la 2,2':6',2''-terpiridina.^{16a,d-e,26} Ya que en las piridinas 2-sustituidas el aducto *N* se encuentra termodinámicamente desfavorecido frente al piridilideno como ya se ha comentado, resulta interesante analizar el comportamiento de estos ligandos quelantes. Se han descrito algunos complejos ciclometalados en los que una polipiridina de este tipo presenta una forma de coordinación mixta, enlazada por un átomo de carbono y un nitrógeno.²⁷ Estas especies se forman mediante la activación C–H en un anillo aromático que conduce a estructuras de tipo $\kappa^2\text{-C,N}$ para 2,2'-bipiridina o $\kappa^3\text{-C,N',N''}$ para 2,2':6',2''-terpiridina; estas formaciones dan a los materiales unas interesantes propiedades fotofísicas.²⁸

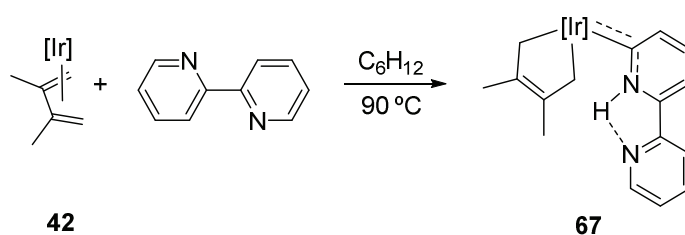
²⁶ a) Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, M. D. Nard (Ed.), Elsevier, Amsterdam, **2003**, vol. 9, pag. 719.

²⁷ a) K. J. H. Young, M. Yousufuddin, D. H. Ess, R. A. Periana, *Organometallics* **2009**, *28*, 3395; b) A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Manassero, C. Manassero, G. Minghetti, *Organometallics* **2009**, *28*, 2150; c) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 308.

²⁸ a) I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 385; b) J. A. G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1783.

3.6.2.- Reacción del complejo 42 con 2,2'-bipiridina

El complejo **42** reacciona con 2,2'-bipiridina (1-2 equiv., C₆H₁₂, 90 °C), para formar el producto **67** con alto rendimiento, como se muestra en el Esquema 3-41. Esta especie se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice, obteniéndose un sólido cristalino de color rojo que se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 3-41. Reacción del complejo **42** con 2,2'-bipiridina (C₆H₁₂, 90 °C).

Los datos espectroscópicos ponen de manifiesto una coordinación monodentada de la 2,2'-bipiridina como carbeno N-heterocíclico, que se produce mediante la activación C-H de la posición 6 de uno de los anillos piridilo. El espectro de FT-IR (KBr) presenta dos bandas anchas a 3140 y 3120 cm⁻¹ que corresponden a la vibración de tensión del enlace N-H. En la Figura 3-16 se muestra el espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C). La señal correspondiente al grupo NH aparece a 12.60 ppm y los protones metilénicos del iridaciclo resuenan como dos dobletes a 3.13 y 2.34 ppm, con una constante de acoplamiento ²J_{HH} = 14.3 Hz. En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} el carbono del enlace Ir=C resuena a 185.5 ppm, un valor muy similar al encontrado en los complejos piridilidenos descritos con anterioridad. Comparando estos datos con los de los compuestos relacionados,²⁹ y en base al valor tan desapantallado encontrado para el

²⁹ S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380.

grupo NH, que es casi 1 ppm mayor que en los derivados de monopiridinas, se puede proponer la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular N–H···N entre el grupo NH del anillo coordinado al metal y el átomo de nitrógeno del otro anillo. Hay que destacar que este enlace de hidrógeno debe ser lo bastante fuerte como para superar la interacción desestabilizante de las dos unidades C–H contiguas al enlace central C_q–C_q; esta interacción es la responsable de que en el ligando libre los dos nitrógenos se encuentren en una disposición *anti*.

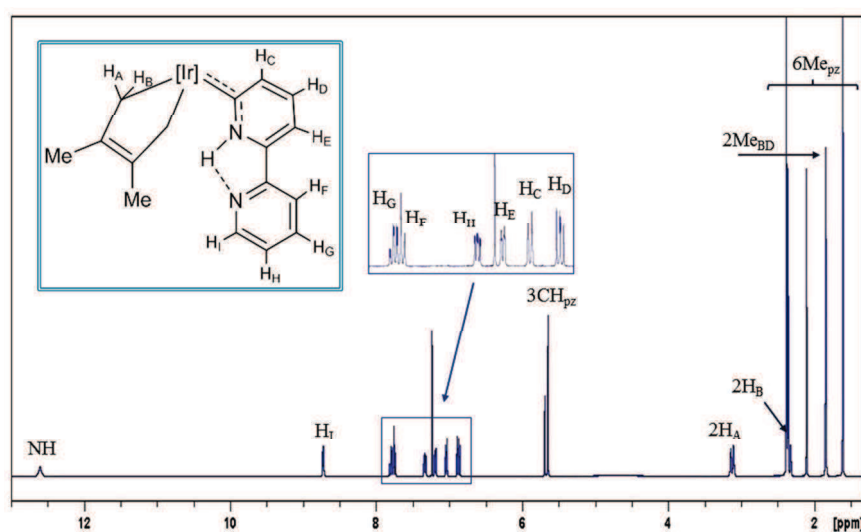


Figura 3-16. Espectro de RMN de ¹H del complejo **67** (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz).

El complejo **67** muestra en disolución un único rotámero en el que, de acuerdo con el espectro NOESY recogido en la Figura 3-17, los dos nitrógenos del heterociclo se encuentran orientados hacia el grupo 2,3-dimetil-2-butenodiilo, lo cual es necesario para la existencia de un enlace de hidrógeno entre ellos.

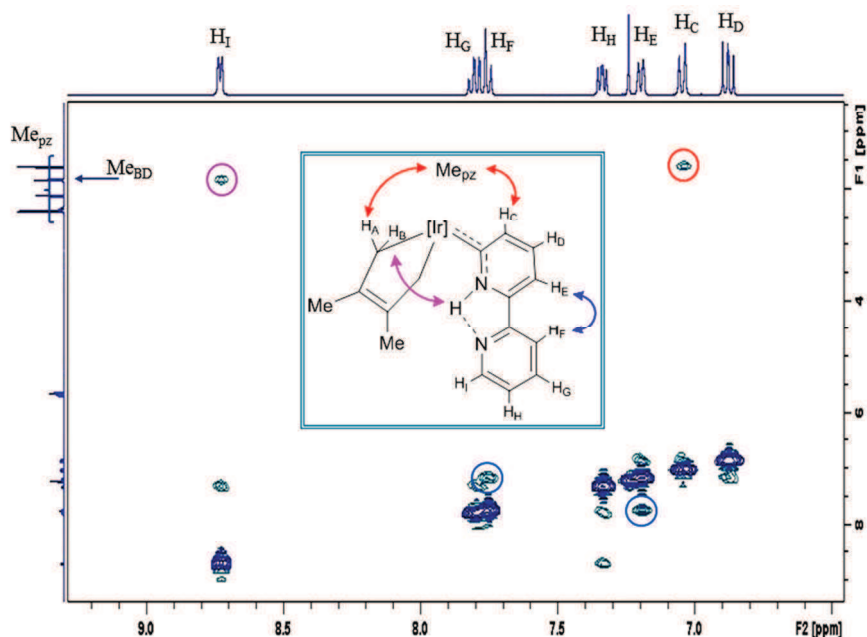


Figura 3-17. Fragmento del espectro NOESY del complejo **67** (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz).

El análisis de la estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X indica que es la misma que en disolución. La Figura 3-18 muestra una representación ORTEP del complejo **67**. Los dos anillos piridilos son prácticamente coplanares con un ángulo de torsión N7–C26–C27–N8 de $4.7(4)^\circ$. Por otro lado, se observa que la distancia entre los átomos de nitrógeno $\text{N8}\cdots\text{HN7}$, de $2.3(4)\text{ \AA}$, es más corta que la suma de los radios de van der Waals de H (1.2 \AA) y N (1.5 \AA).³⁰ Estos datos están de acuerdo con la existencia de un enlace de hidrógeno $\text{N–H}\cdots\text{N}$. La longitud del enlace metal-carbeno $\text{Ir}=\text{C}$ de $1.942(3)\text{ \AA}$ es semejante a la encontrada en otros piridilidenos de iridio y, en general, es algo más larga que la encontrada para complejos carbenos relacionados pero estabilizados por oxígeno.³¹

³⁰ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 3^a ed., 1960, cap. 7.

³¹ a) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022; b) S. Conejero, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 572.

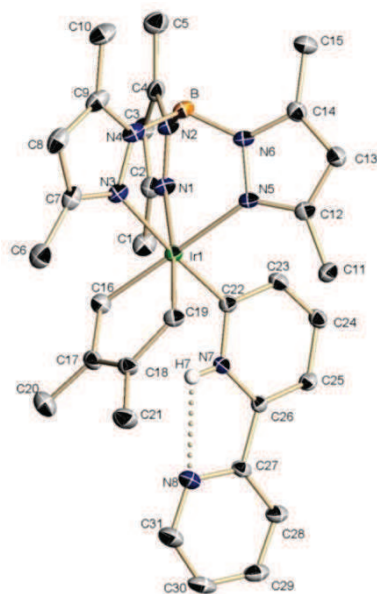


Figura 3-18. Representación ORTEP del complejo **67**.

En la Figura 3-19 se comparan las longitudes de enlace de la molécula de 2,2'-bipiridina libre y las que presenta cuando se encuentra enlazada al iridio a través del C6 en el compuesto **67**. Se observa que las longitudes de enlace C–C en el ligando libre son idénticas (1.38 Å) y muy similares a las del anillo no coordinado en el complejo **67**, que fluctúan en el estrecho rango de 1.38-1.39 Å. El anillo coordinado, en cambio, tiene dos distancias C–C visiblemente más cortas que las otras dos, 1.37 frente a 1.42 Å. Estos datos ilustran claramente la distorsión que experimenta el anillo enlazado al metal, el cual tiene cierto carácter de dieno.³²

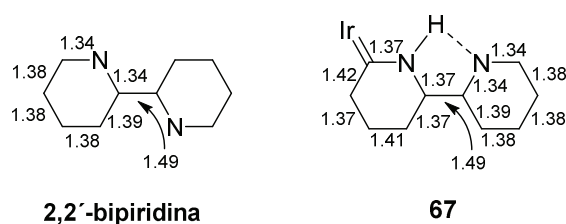


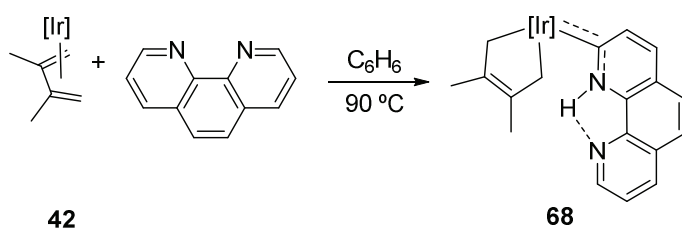
Figura 3-19. Distancias de enlace (Å) en la 2,2'-bipiridina libre y enlazada como carbeno NHC en el complejo **67**.

³² E. Stander-Grobler, O. Schuster, G. Heydenrych, S. Cronje, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H. G. Raubenheimer, *Oganometallics* **2010**, *29*, 5821.

Cuando la reacción entre el complejo **42** y 2,2'-bipiridina se realizó utilizando benceno como disolvente, junto al piridilideno **67** se encontró una pequeña cantidad del piridilideno derivado del fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, esta especie ha sido descrita con anterioridad por nuestro Grupo de Investigación.²⁴ En ningún momento se detectaron especies que contuvieran el coligando 2,3-dimetil-1-butenodiilo ni los iridabiciclos relacionados.

3.6.3.- Reacción del complejo **42** con 1,10-fenantrolina

El complejo **42** reacciona con 1,10-fenantrolina (1-2 equiv., C_6H_6 , 90 °C) para dar lugar a una especie de color rojo intenso, **68**, Esquema 3-42.



Esquema 3-42. Reacción entre el complejo **42** y 1,10-fenantrolina (C_6H_6 , 90 °C).

El complejo **68** se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice, con bajo rendimiento (20%) y se caracterizó completamente, entre otros métodos, mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal. En el espectro de FT-IR (KBr) hay que destacar la banda de absorción a 3160 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del N-H. En el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25 °C), el grupo NH resuena a 13.20 ppm. Este valor tan alto, al igual que en el caso anterior, indica la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular N-H...N entre los dos átomos de nitrógeno del ligando 1,10-fenantrolina, cuya cercanía en este caso viene impuesta por la propia estructura del ligando. El bajo rendimiento en la obtención del producto **68** es debido a que al utilizar benceno como disolvente se forma en una relación cercana a la unidad, el piridilideno

derivado del fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, especie ya descrita por nuestro Grupo de Investigación.²⁴ Este resultado junto con los obtenidos en las reacciones con 2-picolina y 2-dimetilaminopiridina propiciaron el estudio de la reacción del dieno **42** con benceno.

El estudio mediante difracción de rayos X del complejo **68** en el estado sólido confirma esta estructura estabilizada por un enlace de hidrógeno. La Figura 3-20 muestra una representación ORTEP del complejo **68**. La distancia entre los átomos de nitrógeno $\text{N8}\cdots\text{HN7}$ de 2.25 Å, es menor que la suma de los radios de van der Waals. Los enlaces del átomo de carbono de tipo carbeno en el anillo coordinado al metal, C22-N7 y C22-C23 , son bastante más largos que los análogos en la 1,10-fenantrolina libre, 1.360(5) frente a 1.31 Å y 1.462(5) frente a 1.39 Å, respectivamente;³³ lo cual indica el carácter de dieno que adquiere este anillo en el piridilideno.

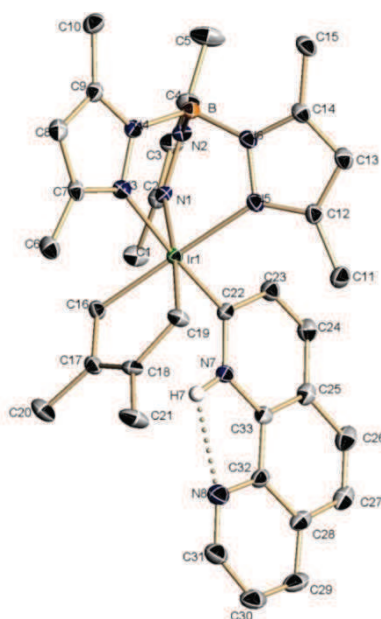
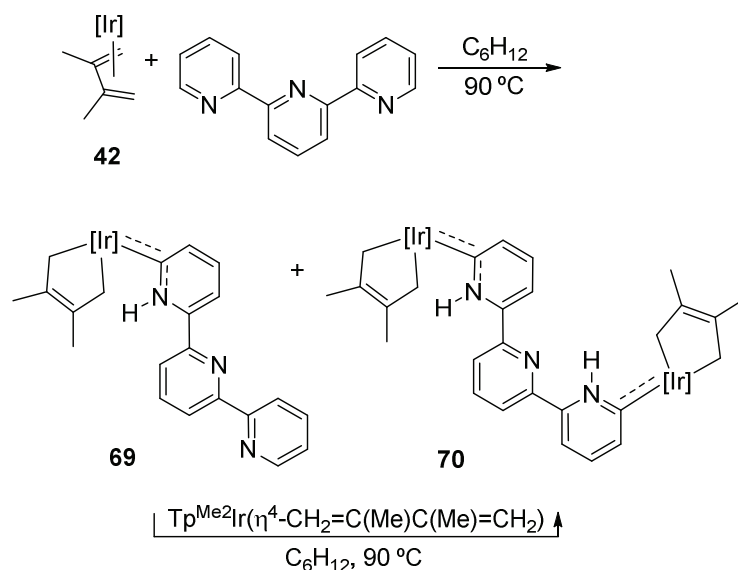


Figura 3-20. Representación ORTEP del complejo **68**.

³³ S. Nishigaki, H. Yoshioka, K. Nakatsu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 875.

3.6.4.- Reacción del complejo **42** con 2,2':6',2''-terpiridina

El complejo **42** reacciona con 2,2':6',2''-terpiridina (C_6H_{12} , 90 °C), dando lugar a una mezcla de dos productos **69** y **70**, como se muestra en el Esquema 3-43. Estas nuevas especies se purificaron mediante cromatografía en columna de gel de sílice y se caracterizaron por medio de espectroscopía de RMN y difracción de rayos X.



Esquema 3-43. Reacción entre el complejo **42** y 2,2':6',2''-terpiridina (C_6H_{12} , 90 °C).

El complejo **69** presenta una estructura de piridilideno con el ligando monocoordinado tras experimentar una activación C–H en la posición 6 de uno de los anillos laterales; la especie **70** resulta ser un compuesto binuclear con el ligando 2,2':6',2''-terpiridina actuando como puente entre dos centros metálicos con dos enlaces de tipo carbeno. La proporción entre los productos formados depende de la relación estequiométrica inicial, de modo que un exceso de terpiridina favorece a la especie mononuclear. Como es de esperar, el complejo **69** aislado reacciona con un equivalente del complejo **42** dando lugar a la especie **70** (C_6H_{12} , 90 °C).

La molécula de 2,2':6',2''-terpiridina es, entre las polipiridinas estudiadas, la de mayor carácter quelante; generalmente actúa como ligando tridentado aunque es posible encontrar algunos ejemplos de coordinación *N,N'* bidentada y son muy raros los casos de enlace monodentado por un nitrógeno.³⁴ Tanaka y colaboradores han descrito un complejo de rutenio con 2,2':6',2''-terpiridina tridentada *N,N,C* que parece exhibir un cierto carácter de piridilideno en disolución.³⁵

En el piridilideno **69** el ligando heterociclo se encuentra enlazado de manera monodentada a través de un carbono, este modo de coordinación no encuentra precedentes en la literatura. La disposición espacial es semejante a la de los anteriores piridilidenos **67** y **68**; sin embargo, se observa una importante diferencia estructural ya que en este caso no se produce un enlace de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de anillos adyacentes. La primera evidencia experimental a este respecto se encuentra en el espectro de FT-IR (KBr), a 3225 cm⁻¹ se observa una banda que corresponde a la tensión del enlace N-H, un valor significativamente mayor que el encontrado para las especies **67** y **68** (aprox. 3140, 3160 cm⁻¹, respectivamente). Esto indica que la unión N-H es más fuerte ya que en este caso el nitrógeno del otro anillo no retira carga del enlace. Por otro lado, el desplazamiento químico encontrado en el espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C), para el grupo NH revela también la ausencia del enlace de hidrógeno. Este hidrógeno resuena a 11.8 ppm, un valor menor que en los casos anteriores, que son 12.6 y 13.2 ppm para los complejos **67** y **68**, respectivamente. La Figura 3-21 muestra el espectro de RMN de ¹H de este complejo, así como la asignación de las señales.

³⁴ a) F. P. Pruchnik, F. Robert, Y. Jeannin, S. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4261; b) A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, E. V. Pakhmutova, A. Yu. Chernyad'ev, I. L. Eremenko, I. I. Moissev, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 588.

³⁵ T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.

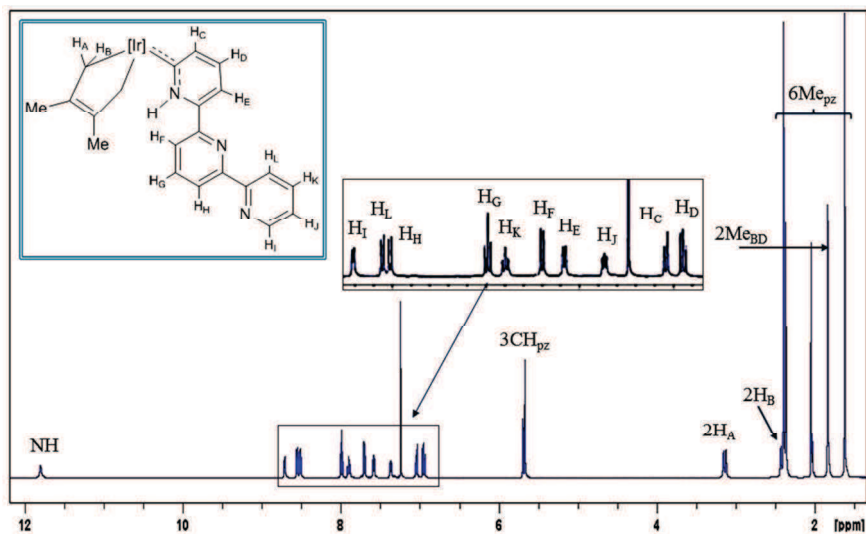


Figura 3-21. Espectro de RMN de ^1H del complejo **69** (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz).

Como se deduce del espectro NOESY, el compuesto **69** se muestra en disolución como un único rotámero en el que el grupo NH del anillo enlazado al metal se halla orientado hacia el grupo 2-butenodiilo. La ausencia del enlace de hidrógeno entre el grupo NH del anillo piridilideno y el nitrógeno del anillo piridilo adyacente, en disolución, encuentra explicación en los requerimientos estéricos de esta polipiridina. Si el ligando adoptara la disposición adecuada para formar este enlace intramolecular, el anillo piridilo terminal se encontraría demasiado cerca del grupo 2,3-dimetil-2-butenodiilo y la interacción repulsiva entre estos ligandos no quedaría compensada por la estabilidad que proporcionaría el enlace de hidrógeno.

El análisis mediante difracción de rayos X del complejo **69** en estado sólido aporta datos interesantes relativos a este aspecto. Se obtuvieron dos formas cristalinas polimórficas dependiendo de las condiciones de cristalización. La primera **69-I** cristalizó en el sistema monoclinico a partir de una disolución del complejo **69** en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O}$ (1:1), en este caso el fragmento polipiridina ocupa una región del espacio opuesta al ligando

Tp^{Me2} y, por lo tanto, se trata de un rotámero análogo al encontrado para los complejos **67** y **68** y, en general, para todas las piridinas analizadas hasta el momento. La Figura 3-22 muestra una representación ORTEP de **69-I**. Esta estructura se caracteriza por una conformación *trans-trans* de los anillos piridilos. Las dos formas polimorfas conocidas para el ligando 2,2':6',2''-terpiridina libre muestran que la configuración *trans-trans* es energéticamente favorable.³⁶ Esta estructura **69-I** es la única encontrada en disolución de CDCl₃, de acuerdo con los datos de los experimentos NOESY ya comentados. Al igual que ocurre en disolución, si los anillos que contienen los nitrógenos N7 y N8 se encontraran en disposición *cis*, lo cual haría posible la interacción intramolecular N—H···N, habría un gran impedimento estérico entre el anillo piridílico terminal N9 y los sustituyentes metilo del fragmento 2,3-dimetil-2-butenodiilo, los carbonos C20 y C21.

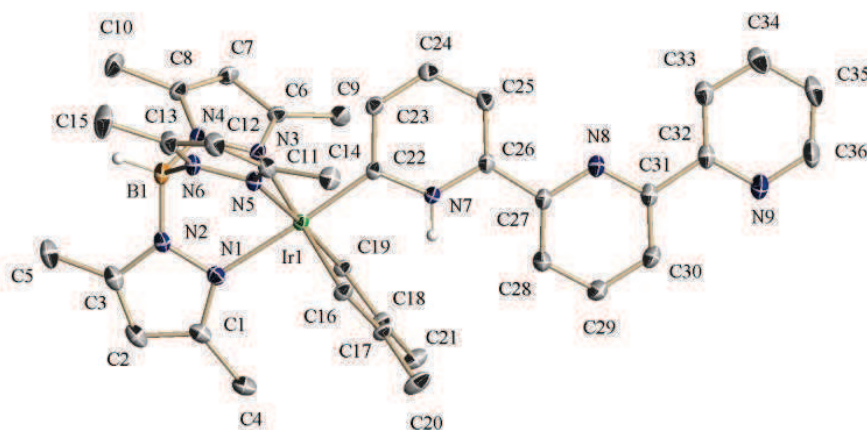


Figura 3-22. Representación ORTEP de la estructura **69-I**.

El segundo polimorfo, **69-II**, cristaliza en el sistema triclinico y exhibe una conformación *cis-trans* de los anillos piridínicos. Esta otra forma cristalina se obtuvo mediante la lenta evaporación de una disolución del compuesto **69**

³⁶ a) C. A. Bessel, R. F. See, D. L. Jameson, M. R. Churchill, K. J. Takenchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3223; b) K. F. Bowes, I. P. Clark, J. M. Cole, M. Goulay, A. M. E. Griffin, M. F. Mahon, L. Ooi, A. W. Parker, P. R. Raithby, H. A. Sparkers, M. Towrie, *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, 7, 269.

en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:n\text{-pentano}$ (1:2). La Figura 3-23 muestra una representación ORTEP de la estructura **69-II**. La principal diferencia con la anterior es que en este caso el grupo NH del heterociclo coordinado se encuentra orientado hacia el ligando Tp^{Me_2} . Entre los anillos que contienen los nitrógenos N7 y N8 hay una disposición *cis* que, en principio, daría lugar a un enlace de hidrógeno N–H...N; los anillos que contienen los nitrógenos N8 y N9 se encuentran en la misma región del espacio que el ligando Tp^{Me_2} . Esta estructura no parece hallarse en disolución en cantidades detectables por espectroscopía de RMN. Hay que destacar que ésta es la primera vez que se encuentra esta disposición del anillo piridilideno en derivados con el ligando 2,3-dimetil-2-butenodiilo; en cambio, la existencia de estos rotámeros es habitual en los derivados del fragmento difenilo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, como ya se comentó en el Capítulo 2.

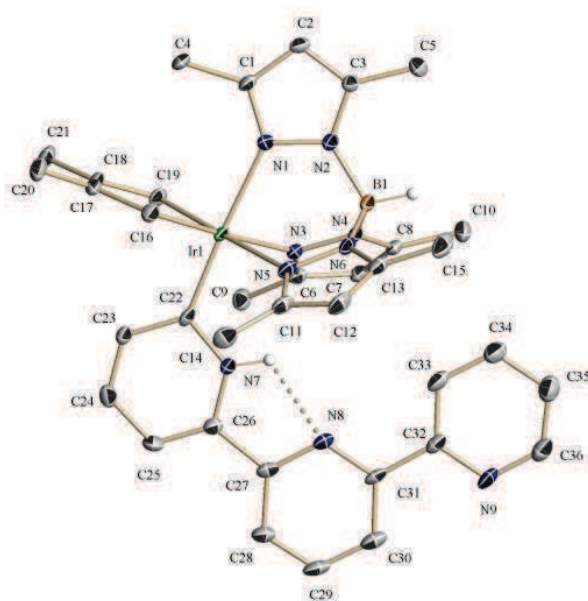


Figura 3-23. Representación ORTEP de la estructura **69-II**.

La especie mononuclear **69**, en sus dos estructuras polimorfas encontradas en estado sólido, tiene los anillos de piridina casi coplanares, siendo los ángulos de torsión entre el anillo central y los laterales de N7–C26–C27–C28 $4.5(4)^\circ$ y N8–C31–C32–C33 $-4.7(4)^\circ$ para el

208

monoclínico **69-I** y de N7–C26–C27–N8 0.1(11)° y N8–C31–C32–C33 2.3(13)° para el triclínico **69-II**. Los anillos no coordinados presentan unas longitudes de enlace casi idénticas a las del ligando libre,³¹ con una distancia media N–C de 1.34 Å. Sin embargo, el anillo coordinado muestra unas longitudes de enlace desviadas significativamente respecto al ligando libre.

El complejo binuclear **70** no encuentra precedentes en la bibliografía. Formalmente deriva del complejo **69** mediante la incorporación de un segundo fragmento de iridio al anillo terminal del ligando 2,2':6',2''-terpiridina, que presenta un modo de coordinación bidentado con dos enlaces iridio-carbono. Esta especie se caracterizó mediante espectroscopía de RMN y por medio de difracción de rayos X. En el espectro de FT-IR (KBr) se observa una banda ancha a 3175 cm⁻¹ que corresponde a los grupos NH. La Figura 3-24 muestra el espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C) del complejo **70**, así como la asignación de las señales. El complejo **70** adopta, en disolución, una estructura simétrica que se pone de manifiesto en las pocas señales que aparecen en el espectro de RMN de ¹H, de modo que los dos fragmentos Tp^{Me2}Ir(κ²-CH₂C(Me)=C(Me)CH₂) resultan equivalentes. La señal asignable a los grupos NH resuena a 11.76 ppm, muy próxima a la señal correspondiente en el complejo **69**.

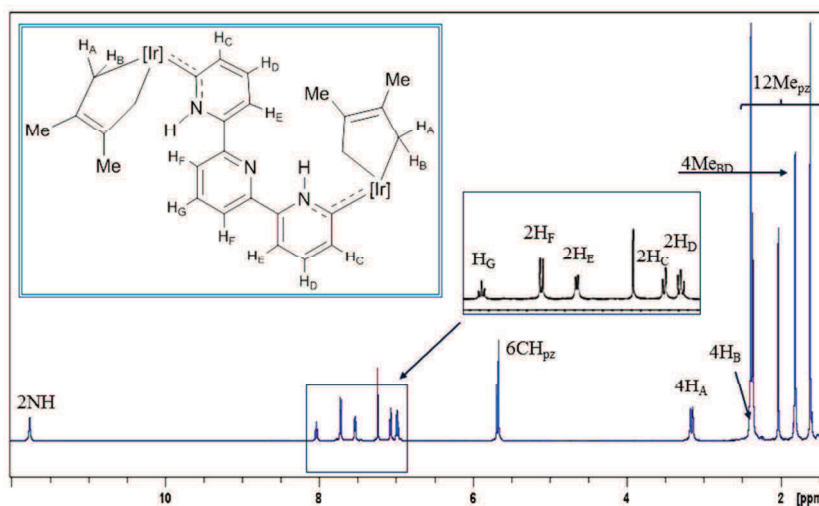


Figura 3-24. Espectro de RMN de ¹H del complejo **70** (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz).

La Figura 3-25 muestra una representación ORTEP de este compuesto biscarbeno. Como se puede ver, los anillos de piridina adoptan una conformación “*cis-trans*”, en la que los anillos *cis*, que contienen los átomos de nitrógeno N14 y N15, podrían presentar una interacción de tipo N–H···N; sin embargo, se encuentra en la molécula una desviación considerable de la coplanaridad. El anillo piridilideno que contiene el nitrógeno N13 presenta un ángulo de torsión con el heterociclo central de N13–C47–C48–C49 37.0(11)°, a su vez este anillo con respecto al anillo *cis*, el coordinado que contiene al nitrógeno N15, muestra un ángulo de torsión de N14–C52–C53–N15 20.2(11)°, que, aunque es más pequeño, hace muy difícil la formación del enlace de hidrógeno entre ellos. En su lugar, lo que se observa es que los dos grupos NH participan de una interacción de tipo no clásica con los electrones π de los ligandos 2-butenodiilo. Así, la distancia N13 al doble enlace, C17–C18, es de 2.32 Å y desde N15 a la insaturación, C38–C39, es de 2.50 Å, estos valores resultan similares a los encontrados en sistemas relacionados.³⁷

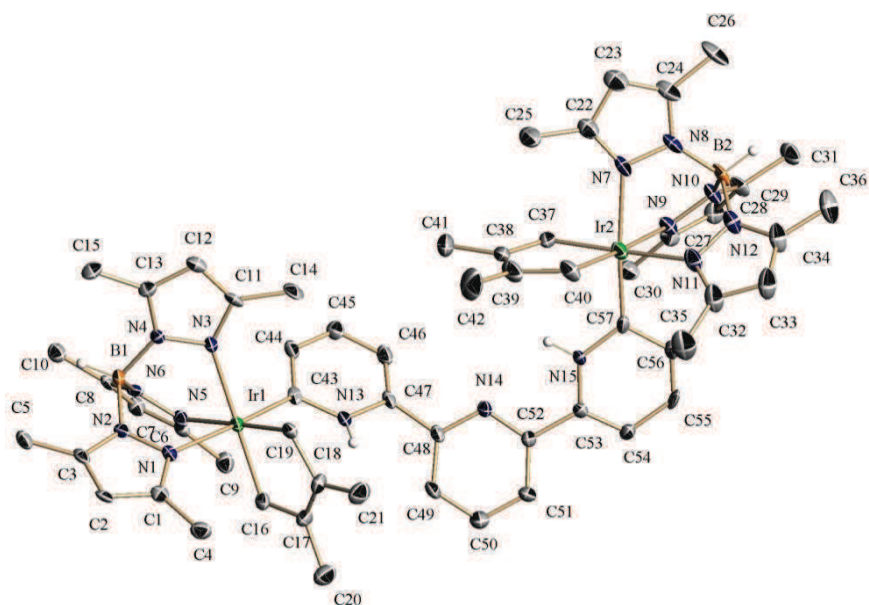
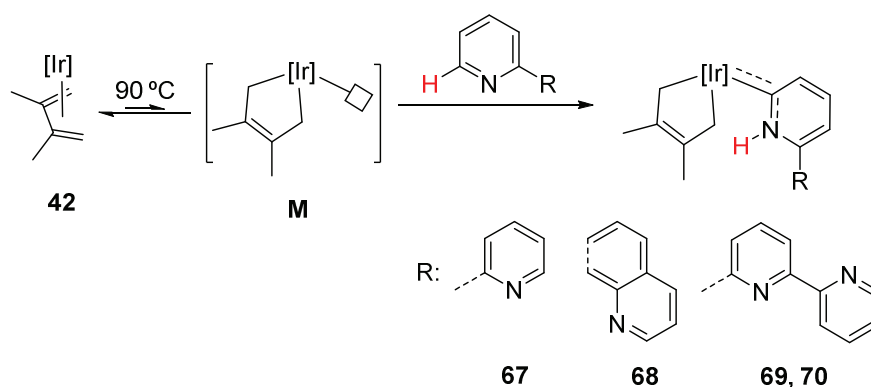


Figura 3-25. Representación ORTEP del complejo 70.

³⁷ G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, 1999.

Del conjunto de resultados obtenidos de las reacciones entre el complejo **42** y las polipiridinas 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 2,2':6',2''-terpiridina, se concluye que en estos sistemas la formación de los piridilidenos NH que contienen el coligando 2,3-dimetil-2-butenodiilo se encuentra especialmente favorecida. En ningún caso se observaron las especies bicíclicas descritas en apartados anteriores. Este hecho puede deberse, por un lado, a los grandes requerimientos estéricos de estas polipiridinas, como en el caso de la 2,2':6',2''-terpiridina, y, por otro lado, a la estabilidad extra que aporta el enlace de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno del ligando, como en los casos de 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina. Se puede proponer que la tautomerización de estos sistemas policíclicos seguirá un mecanismo de reacción similar al de las monopiridinas descritas con anterioridad, que comenzará con la formación del intermedio insaturado **M** y, a continuación, tendrá lugar el desplazamiento formal de un hidrógeno desde la posición 6 del anillo piridilo hasta el nitrógeno del mismo, mediado por el extremo metilénico del iridaciclo, Esquema 3-44.



Esquema 3-44. Formación de los piridilidenos derivados de polipiridinas a través del intermedio **M**.

3.6.5.- Propiedades fotofísicas de los piridilidenos derivados de polipiridinas.

Para completar la caracterización de los complejos **69** y **70** se realizaron medidas de absorción en UV-Vis en disoluciones de acetonitrilo. Ambos derivados de 2,2':6',2''-terpiridina muestran máximos de absorción en el rango de 240 a 310 nm, con coeficientes de extinción molar del orden de 10^4 - 10^5 M⁻¹ cm⁻¹, que pueden asignarse a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando.

En colaboración con el Grupo del Profesor Antonio Laguna de la Universidad de Zaragoza, se realizaron medidas de fotoluminiscencia³⁸ de los derivados de polipiridinas: 2,2'-bipiridina **67**, 1,10-fenantrolina **68**, y 2,2':6',2''-terpiridina **69** y **70**. Los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis en estado sólido (DRUV-Vis) mostraron absorciones en la región de 260 nm que se atribuyen a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando Tp^{Me2}.³⁹ Muchos complejos de Ir(III) son luminiscentes con emisiones que se extienden en la región del visible, en este caso los complejos **67**, **68**, **69** y **70** exhiben emisiones rojas en estado sólido.

Para el ligando Tp^{Me2} libre se ha descrito⁴⁰ una emisión fluorescente de vida corta, moderadamente intensa, en torno a 340 nm en disolución, y en matriz rígida se encuentra un máximo de fosforescencia de emisión a 455 nm. Los piridilidenos de polipiridinas aquí descritos exhiben emisiones a energías mucho más bajas y esto apunta a una participación relevante del átomo de iridio en la luminiscencia. Los valores encontrados de tiempos de

³⁸ S. Conejero, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, A. Laguna, O. Crespo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14126. Para las medidas de DRUV-Vis se utilizó un espectrofotómetro Evolution 600 y los espectros de fotoluminiscencia de estado estacionario se adquirieron en un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluouolog FL-3-11.

³⁹ Y. H. Xing, F. Y. Bai, K. Aoki, Z. Sun, M. F. Ge, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met Chem.* **2007**, *37*, 203.

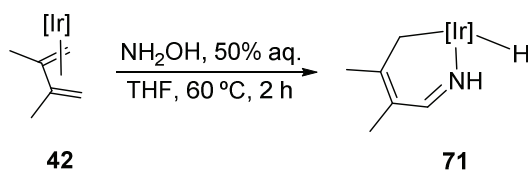
⁴⁰ N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti, M. D. Ward, J. A. McCleverty, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 435.

vida de las emisiones son largos y se ajustan mejor a procesos fosforescentes. Las energías de emisión registradas son muy similares a las encontradas en los derivados análogos del fragmento difenilo [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], por lo que se propone que las emisiones rojas observadas corresponden a bandas de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) tanto del grupo Tp^{Me_2} como de los fragmentos piridilideno.

3.7.- Reactividad del complejo **42** frente a otros compuestos nitrogenados

3.7.1.- Reacción del complejo **42** con hidroxilamina

El complejo **42** reacciona con un ligero exceso de hidroxilamina acuosa al 50% (THF, 60 °C), para dar lugar al hidruro **71**, como se muestra en el Esquema 3-45. El rendimiento es elevado (90%) y el producto, de color naranja, se caracterizó mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 3-45. Reacción del complejo **42** con hidroxilamina acuosa (50%), en THF a 60 °C.

Como se puede observar, el complejo **71** contiene un iridaciclo de 6 miembros que se forma mediante la incorporación de un fragmento NH que se coordina al metal como una imina. Realizando un seguimiento de la reacción mediante espectroscopía de RMN de ^1H no se encontraron especies intermedias. El espectro de FT-IR muestra una banda aguda a 3269 cm^{-1} que corresponde a la tensión de vibración del grupo NH. En el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25 °C), destacan dos señales dobletes a 9.97 y 7.76 ppm que corresponden al grupo NH y al CH sp^2 , respectivamente, la constante de acoplamiento entre ellas es $^3J_{\text{HH}} = 11.5\text{ Hz}$. El grupo Ir- CH_2 origina dos dobletes a 5.15 y 3.87 ppm, con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HH}} = 19.2\text{ Hz}$ y el hidruro resuena a -20.64 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa la señal del carbono unido al nitrógeno en el metalaciclo a 161.3 ppm, y el metileno unido al metal a -2.7 ppm. Llama la atención las diferentes frecuencias de resonancia de los dos carbonos cuaternarios del iridaciclo que tienen valores de 158.4 y 124.4 ppm, siendo el más

desapantallado el que se encuentra junto al CH₂. La Figura 3-26 muestra el espectro de RMN de ¹³C{¹H} del complejo **71**, así como la asignación de las señales.

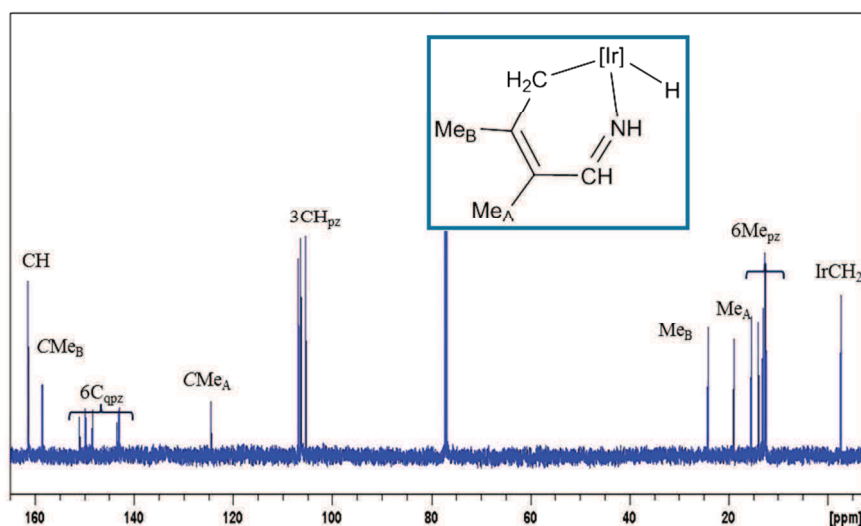


Figura 3-26. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del complejo **71** (CDCl₃, 25 °C, 125 MHz).

Se determinó la estructura en estado sólido del complejo **71** mediante el análisis por difracción de rayos X, y resultó la misma que la encontrada en disolución. La Figura 3-27 muestra una representación ORTEP para esta especie.

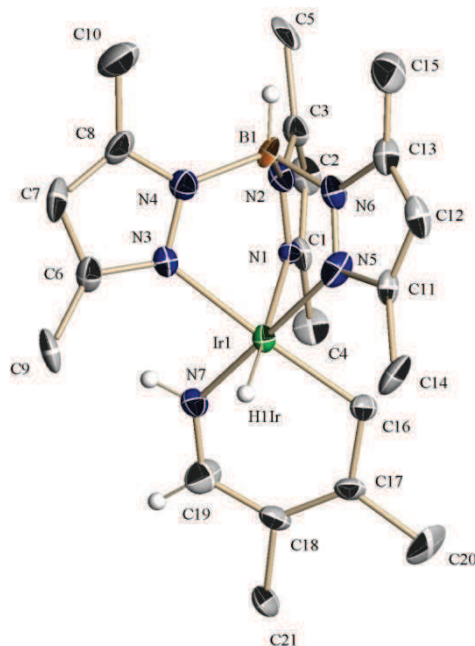
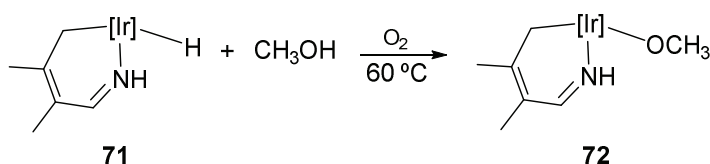


Figura 3-27. Representación ORTEP del complejo 71.

El complejo **71** fue cristalizado a partir de una disolución concentrada del mismo en diclorometano, y mediante la difusión del compuesto hacia una capa adyacente de metanol. En un primer intento de cristalización, y dada la estabilidad observada en disolución para esta especie, la lenta evaporación de los disolvente se dejó abierta a la atmósfera; como resultado se obtuvieron cristales de un nuevo compuesto en el que el ligando hidruro ha sido remplazado por un grupo metóxido, como se muestra en el Esquema 3-46. Se realizaron experimentos orientados a demostrar la participación del oxígeno atmosférico en esta transformación. Así, cuando una suspensión en metanol del complejo **71** se calienta a 60 °C, en atmósfera de aire, se obtiene el complejo **72**, de color rojo, en alto rendimiento (80%).



Esquema 3-46. Reacción del complejo 71 con metanol en presencia de oxígeno.

La Figura 3-28 muestra una representación ORTEP del complejo **72**.

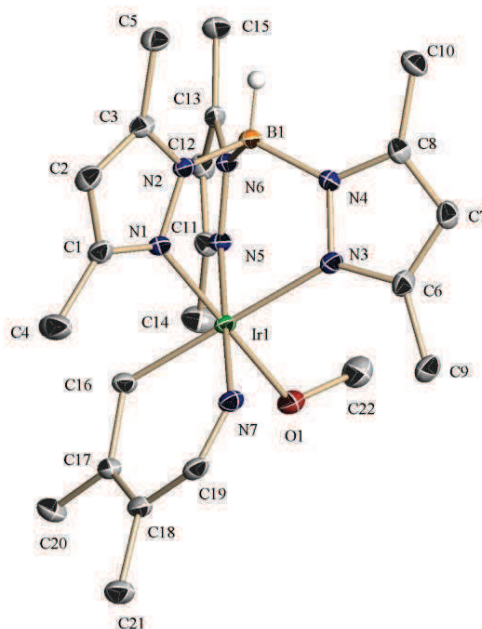


Figura 3-28. Representación ORTEP del complejo **72**.

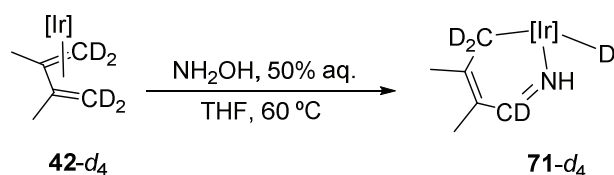
El mecanismo de formación del complejo **72** puede comenzar con la inserción de una molécula de oxígeno en el enlace hidruro Ir–H, proceso que tiene antecedentes bibliográficos,⁴¹ y, a continuación, tendrá lugar la sustitución del grupo hidropéroxido resultante (Ir–OOH) por un grupo metoxi al reaccionar con el metanol del medio.⁴² Este tipo de deshidrogenaciones oxidantes son muy importantes en química orgánica, y tiene especial interés el uso de oxígeno molecular como agente oxidante. Estos procesos requieren, por lo general, la ayuda de catalizadores de metales de transición,⁴³ aunque como se ha comentado en el capítulo anterior de esta memoria, se encuentran algunas excepciones.⁴⁴

⁴¹ J. M. Keith, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9499.

⁴² M. M. Konnick, B. A. Gandhi, I. A. Guzej, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2904.

⁴³ a) X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790; b) G. Brasche, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1932; c) D. Monguchi, T. Fujiwara, H. Furukawa, A. Mori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1607.

Se analizó la reacción del complejo **42** deuterado en las posiciones metilénicas, **42-d₄**, con hidroxilamina en las condiciones de reacción descritas. Como se puede observar en el Esquema 3-47, en el producto obtenido se encuentran deuteradas las posiciones CD₂ y CD del iridacilo, así como el ligando deuteruro, mientras que el NH imino permanece como protón.



Esquema 3-47. Reacción del complejo **42-d₄** con hidroxilamina (50% aq.) en THF a 60 °C.

Cuando se calienta a 60 °C el complejo **71** en una mezcla 5:1 de C₆D₆:MeOD durante 40 minutos, se observa el intercambio del 75% del grupo NH por ND, es decir, este protón se intercambia con deuterios presentes en medio, mientras que el hidruro permanece inalterado a esa temperatura. De estos experimentos se puede concluir que el hidrógeno que se encuentra en forma de hidruro en el producto final proviene de uno de los grupos CH₂ del metalacilo del complejo de partida.

Se comprobó la estabilidad del complejo **71** mediante el calentamiento prolongado en THF, a temperaturas hasta 120 °C durante varios días, y no se observó ningún cambio incluso al calentar en presencia de un gran exceso de piridina.

La hidroxilamina es un producto muy importante desde el punto de vista industrial.⁴⁵ Se describen en la literatura dos posibles formas tautoméricas para

⁴⁴ Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, V. Salazar, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9302.

⁴⁵ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, London, **2001**, cap. XIV, pag. 657.

esta molécula: una de ellas consiste en el óxido de amoniaco $\text{H}_3\text{N}^+-\text{O}^-$ y la otra se describe como un aducto de agua del nitreno $\text{HN}^--\text{OH}_2^+$. Las diferencias energéticas entre estos tautómeros han sido estudiadas de forma teórica⁴⁶ y se ha encontrado que la forma de óxido de amoniaco es más estable e incluso llega a detectarse experimentalmente bajo ciertas condiciones ambientales. Por ejemplo, los estudios de difracción de rayos X de la sal $[\text{NH}_2\text{OH}]_2\cdot\text{HCl}$ ⁴⁷ muestran que el óxido de amoniaco puede ser estable en estado sólido en circunstancias especiales. Por otra parte, estudios recientes⁴⁸ ponen en entredicho la presencia de este tautómero en hidroxilamina acuosa. Por el contrario, el nitreno-aducto de agua tiene un contenido energético tan alto que su transformación a NH_2OH está muy favorecida y nunca ha sido observado.

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la reactividad del complejo **42** con hidroxilamina, sugieren que a lo largo del proceso de formación del compuesto **71**, tiene lugar la tautomerización de la hidroxilamina a la forma nitreno-aducto de agua, $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HN}^--\text{OH}_2^+$. Este proceso estaría facilitado por el metal y se produciría en la esfera de coordinación del mismo. En el Esquema 3-48 se recoge una propuesta de mecanismo para esta reacción. Tras la formación del aducto *N* de hidroxilamina,⁴⁹ **T**, tiene lugar una reorganización en la molécula que da lugar al tautómero nitreno-aducto de agua, **U**. Los cálculos teóricos realizados en nuestro Grupo de Investigación,⁵⁰ muestran que el tautómero

⁴⁶ J. A. Pople, K. Raghavachari, M. J. Frisch, J. S. Binkley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6389.

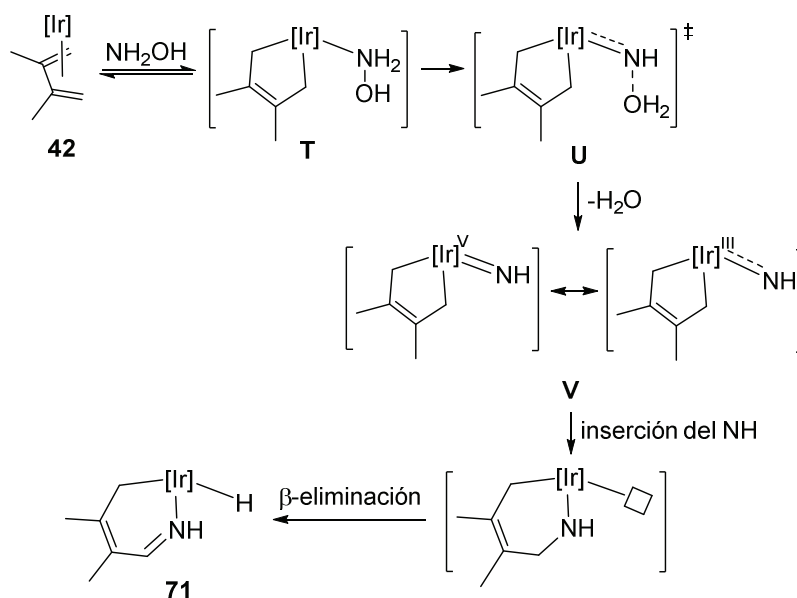
⁴⁷ A. J. Kirby, J. E. Davies, T. A. S. Brandao, P. F. da Silva, W. R. Rocha, F. Nome, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12374.

⁴⁸ a) A. J. Kirby, J. E. Davies, D. J. Fox, D. R. W. Hodgson, A. E. Goeta, M. F. Lima, J. P. Priebe, J. A. Santaballa, F. Nome, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1302; b) M. I. Fernández, M. Canle, M. V. García, J. A. Santaballa, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 159.

⁴⁹ G. Albertin, S. Antoniutti, S. Beraldo, F. Chimisso, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *15*, 2845.

⁵⁰ C. Cristóbal, J. López-Serrano, A. M. Lozano-Vila, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, A. Vivancos, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10128.

nitreno-aducto de agua, **U**, constituye en realidad un estado de transición que rápidamente pierde una molécula de agua generando el intermedio nitreno **V** de Ir(V)⁵¹ que también puede describirse como la especie iónica de Ir(III), como se indica en el Esquema. En este intermedio se produce la migración de un grupo CH₂ sobre el nitrógeno; este paso puede considerarse como una inserción del grupo nitreno en el enlace metal-alqueno, seguida por una β-eliminación de un hidrógeno del CH₂ en el grupo CH₂-NH-Ir, para dar lugar al producto final.



Esquema 3-48. Mecanismo propuesto para la reacción del complejo **42** con hidroxilamina.

⁵¹ a) Y.-K. Sau, X.-Y. Yi, K.-W. Chan, C.-S. Lai, I. D. Williams, W.-H. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1399; en relación a un intermedio isoelectrónico de Ir(V) de tipo oxo, que contiene el ligando Tp^{Me2}, véase: b) M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendón, L. L. Santos, E. Álvarez, V. Salazar, K. Mereiter, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, 26, 3403.

La Figura 3-29 muestra el perfil de energía calculado para el proceso de tautomerización de hidroxilamina en estado libre y en la esfera de coordinación del complejo **42**.

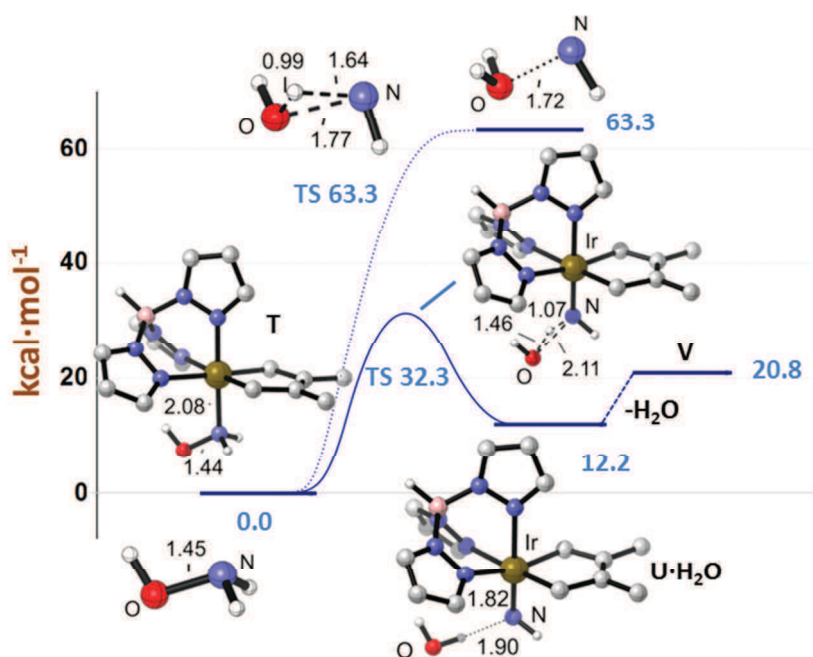


Figura 3-29. Perfil calculado de variación de Energía en el Punto Cero, ΔZPE , para la tautomerización de hidroxilamina a NH^+-OH_2 , tanto en estado libre como en la esfera de coordinación de la especie de Ir(III) con los ligandos Tp^{Me_2} y 2,3-dimetil-2-butenodiilo. Como origen de energía se tomó el aducto de hidroxilamina **T**.

De acuerdo con los cálculos teóricos,⁵⁰ la inserción del grupo nitreno en uno de los enlaces Ir-C del intermedio **V**, se produce de forma simultánea a la migración de un hidrógeno desde el CH₂ adyacente al metal. El intermedio resultante se caracteriza por un fragmento imina que se encuentra coordinado al metal a través de la densidad electrónica del doble enlace -C=NH. Esta especie da lugar al producto final mediante una reorganización con una barrera electrónica baja de 3.4 kcal·mol⁻¹ (ΔZPE en fase gaseosa). La Figura 3-30 muestra el perfil de energía calculado para este paso de inserción concertado con la β -eliminación.

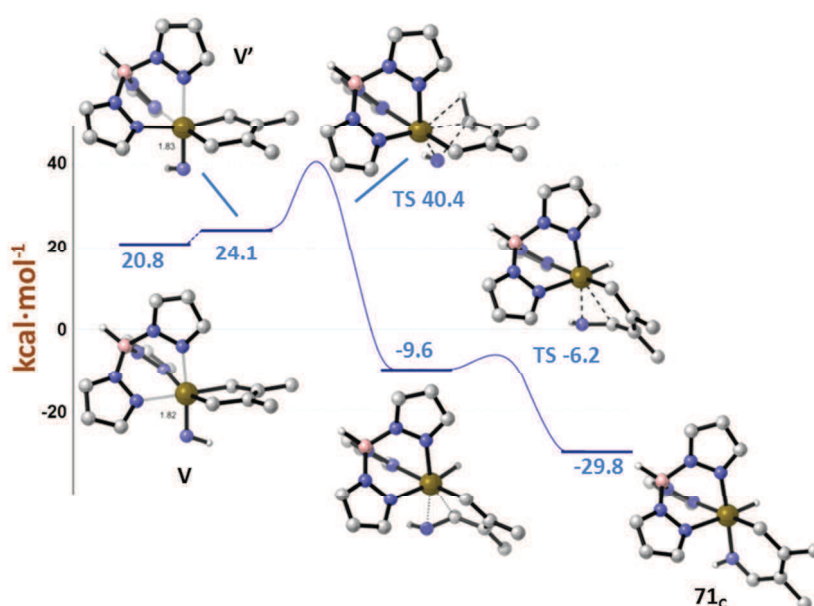
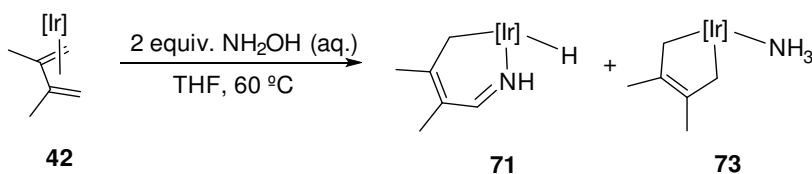


Figura 3-30. Perfil calculado de variación de Energía en el Punto Cero, ΔZPE , para la inserción del grupo nitreno en uno de los enlaces Ir-C del intermedio V.

Cuando la reacción entre el dieno complejo **42** e hidroxilamina se realiza con dos equivalentes de ésta (en THF a 60 °C), se observa la formación de un producto minoritario, el aducto de amoníaco **73**, siendo la relación entre los productos **71:73** de 16:1, Esquema 3-49.

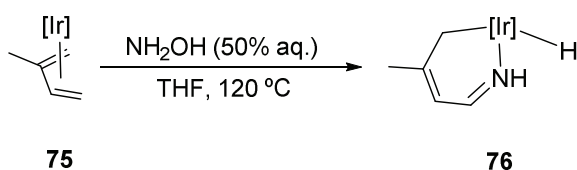


Esquema 3-49. Reacción entre el complejo **42** y dos equivalentes de hidroxilamina acuosa (50 %), en THF a 60 °C.

En el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 25 °C) se encuentra una señal característica a 2.87 ppm que corresponde al grupo NH_3 . La formación del aminocomplejo **73** se ve favorecida al utilizar benceno como disolvente. Así, a 25 °C y partiendo de una relación inicial Ir: NH_2OH de 1:2, los productos **71** y **73** se encuentran en una proporción 2:1; por otro lado, un gran exceso

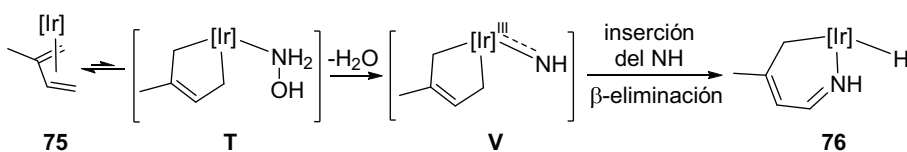
estudios realizados por nuestro Grupo de Investigación sobre este compuesto,³ se ha observado que experimenta una reactividad similar al complejo **42** aunque, en general, requiere mayores energías de activación.

La especie **75** reacciona con hidroxilamina acuosa al 50% (THF, 120 °C), dando lugar a un producto de color naranja **76**, con alto rendimiento (85%), como se muestra en el Esquema 3-51.



Esquema 3-51. Reacción del complejo **75** con hidroxilamina acuosa (50%), en THF a 120 °C.

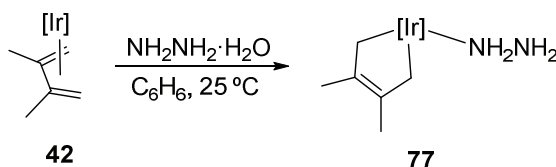
La especie **76** se caracterizó completamente mediante espectroscopía de RMN y, en general, los espectros son análogos a los descritos para el complejo **71**. Hay que destacar que en este caso, la etapa final del proceso, es decir, la inserción del grupo nitreno, NH, procedente de la tautomerización de la hidroxilamina, y la eliminación de un hidrógeno en β del iridaciclo se produce de forma regioselectiva dando lugar a un sólo producto de reacción. Como se muestra en el Esquema 3-52, la inserción en el intermedio **V** únicamente tiene lugar en el extremo menos sustituido del ligando olefínico.



Esquema 3.52. Inserción regioselectiva del grupo nitreno para formar el complejo **76**.

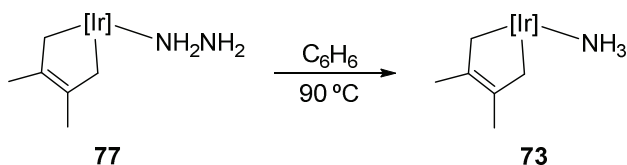
3.7.3.- Reacción del complejo 42 con hidracina

El complejo **42** reacciona con 1.2 equivalentes de hidracina en su forma monohidrato, en benceno tras 12 horas a temperatura ambiente, generando cuantitativamente el aducto *N*, **77**, representado en el Esquema 3-53. Durante la reacción, la disolución inicialmente marrón toma una coloración granate intensa, aunque el producto **77**, que se obtiene puro tras varios lavados con éter dietílico, es de color blanco.



Esquema 3-53. Reacción del complejo **42** con hidracina monohidrato.

La especie **77** se caracterizó mediante espectroscopía de RMN, destacando en el espectro de ^1H (CDCl_3 , 25°C) una señal ancha a 5.11 ppm que corresponde a los protones del grupo NH_2 terminal. Cuando el aducto *N* **77** se calienta en benceno a 90°C , se obtiene el aducto de amoníaco **73**, como se muestra en el Esquema 3-54. Al igual que la hidroxilamina, la hidracina experimenta fácilmente reacciones de desproporción en presencia de metales de transición.



Esquema 3-54. Resultado del calentamiento del complejo **77** en benceno a 90°C .

Cuando el aducto de hidracina, **77**, se calienta a 120°C , en ciclohexano, se observa la lenta descomposición del producto.

3.8.- Bibliografía

- 1.- E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, (eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol 12, Pergamon, Oxford, **1995**.
- 2.- J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- 3.- O. Boutry, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 143.
- 4.- M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics* **2000**, 19, 3120.
- 5.- E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 248.
- 6.- M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, S. Taboada, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, C. Ruiz, *Organometallics* **1999**, 18, 139.
- 7.- M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendón, K. Mereiter, *Organometallics* **2007**, 26, 1900.
- 8.- K. Ilg, M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendón, L. L. Santos, E. Carmona, K. Mereiter, *Organometallics* **2006**, 25, 2230.
- 9.- M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576.
- 10.- G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. L. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, 4, 1819.
- 11.- *Activación alílica organometálica de olefinas y síntesis de iridaciclos que contienen otro heteroátomo. Estudios de reactividad.* C. S. Cristóbal Gasga, **2013**, Sevilla, Tesis Doctoral.
- 12.- a) E. Clot, J. Chen, D.-H. Lee, S. Y. Sung, L. N. Applehans, J. W. Faller, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126,

- 8795; b) M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, A. Lledós, G. Ujaque, K. Mereiter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3708; c) N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516.
- 13.-** a) R. S. Brown, H. Sleboka-Tilk, J. M. Buschek, J. G. Ulan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5979; b) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.
- 14.-** E. Álvarez, Y. A. Hernández, J. López-Serrano, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, V. Salazar, F. Vattier, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496.
- 15.-** F. Vattier, V. Salazar, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Álvarez, *Organometallics*, **2014**, *33*, 498.
- 16.-** a) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1, J. A. McCleverty, T. B. Meyer, A. B. P. Lever (Eds.), Pergamon, Oxford, **2004**; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^o ed., Wiley, New York, **1999**; c) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1989**, *34*, 1; d) B. J. Coe, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, M. D. Nard (Ed.), Elsevier, Amsterdam, **2003**, vol. 9, pag. 621; e) A. P. Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2009**, *97*, 45.
- 17.-** a) T. M. Boller, J. M. Murphy, M. Hapke, T. Ishiyama, N. Miyaura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263; b) I. A. I. Mkhaliid, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 489; c) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802; d) K. Sakai, H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2753; e) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.
- 18.-** a) O. Maury, H. Le Bozec, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 691; b) S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y. Wang, C.-M. Che, K.-K. Cheung, N. Zhu,

- Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4180; c) F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7426; d) R. J. Watts, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 303; e) M. Al-Anberg, S. Vatsadze, R. Holze, H. Lang, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2005**, 3632.
- 19.-** a) E. C. Constable, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini (Eds.), Pergamon, Oxford, **1996**, vol. 9, p. 213; b) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553; c) V. Balzani, G. Bergamini, F. Marchioni, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1254; d) E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 842; e) H. E. Toma, K. Araki, *Prog. Inorg. Chem.* **2009**, *56*, 379; f) A. Lavie-Cambot, C. Lincheneau, M. Cantuel, Y. Leydet, N. P. McClenaghan, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *46*, 186.
- 20.-** a) C. Kütal, A. Corbin, G. Ferraudi, *Organometallics* **1987**, *6*, 553; b) F. Johnson, M. George, F. Hartl, J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374; c) Y. Hayashi, S. Kita, B. Brunshwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976.
- 21.-** a) N. McDaniel, F. Coughlin, L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 210; b) J. Hull, D. Balcells, J. Blakemore, C. Incarvito, O. Eisenstein, G. Bridvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8730; c) X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842; d) J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16017.
- 22.-** a) E. Holder, B. Langeveld, U. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109; b) H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- 23.-** Para algunos ejemplos, véase: a) J. van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853; b) A. J. Brown, O. W. Howarth, P. Moore,

- W. J. E. Parr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1776; c) S. Dholakia, R. D. Gillard, F. L. Widmer, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 69, 179.
- 24.-** G. W. Bushnell, K. R. Dixon, M. A. Khan, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1367.
- 25.-** a) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1986**, 30, 69; b) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 67; c) A. Harriman, R. Zressel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 331; d) U. S. Schubert, H. Hofmeir, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim, **2006**.
- 26.-** a) Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, M. D. Nard (Ed.), Elsevier, Amsterdam, **2003**, vol. 9, pag. 719.
- 27.-** a) K. J. H. Young, M. Yousufuddin, D. H. Ess, R. A. Periana, *Organometallics* **2009**, 28, 3395; b) A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Manassero, C. Manassero, G. Minghetti, *Organometallics* **2009**, 28, 2150; c) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 308.
- 28.-** a) I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 385; b) J. A. G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1783.
- 29.-** S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4380.
- 30.-** L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 3^a ed., **1960**, cap. 7.
- 31.-** a) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022; b) S. Conejero, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 572.

- 32.-** E. Stander-Grobler, O. Schuster, G. Heydenrych, S. Cronje, E. Tosh, M. Albrecht, G. Frenking, H. G. Raubenheimer, *Oganometallics* **2010**, *29*, 5821.
- 33.-** S. Nishigaki, H. Yoshioka, K. Nakatsu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 875.
- 34.-** a) F. P. Pruchnik, F. Robert, Y. Jeannin, S. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4261; b) A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, E. V. Pakhmutova, A. Yu. Chernyad'ev, I. L. Eremenko, I. I. Moissev, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 588.
- 35.-** T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.
- 36.-** a) C. A. Bessel, R. F. See, D. L. Jameson, M. R. Churchill, K. J. Takenchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3223; b) K. F. Bowes, I. P. Clark, J. M. Cole, M. Goulay, A. M. E. Griffin, M. F. Mahon, L. Ooi, A. W. Parker, P. R. Raithby, H. A. Sparkers, M. Towrie, *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, *7*, 269.
- 37.-** G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- 38.-** S. Conejero, C. Maya, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, A. Laguna, O. Crespo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14126.
- 39.-** Y. H. Xing, F. Y. Bai, K. Aoki, Z. Sun, M. F. Ge, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met Chem.* **2007**, *37*, 203.
- 40.-** N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelletti, M. D. Ward, J. A. McCleverty, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *276*, 435.
- 41.-** J. M. Keith, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9499.
- 42.-** M. M. Konnick, B. A. Gandhi, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2904.

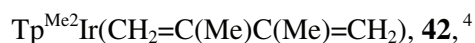
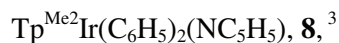
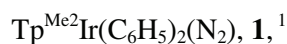
- 43.- a) X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790; b) G. Brasche, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1932; c) D. Monguchi, T. Fujiwara, H. Furukawa, A. Mori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1607.
- 44.- Y. A. Hernández, J. López-Serrano, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, V. Salazar, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9302.
- 45.- A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, London, **2001**, cap. XIV, pag. 657.
- 46.- J. A. Pople, K. Raghavachari, M. J. Frisch, J. S. Binkley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6389.
- 47.- A. J. Kirby, J. E. Davies, T. A. S. Brandao, P. F. da Silva, W. R. Rocha, F. Nome, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12374.
- 48.- a) A. J. Kirby, J. E. Davies, D. J. Fox, D. R. W. Hodgson, A. E. Goeta, M. F. Lima, J. P. Priebe, J. A. Santaballa, F. Nome, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1302; b) M. I. Fernández, M. Canle, M. V. García, J. A. Santaballa, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 159.
- 49.- G. Albertin, S. Antoniutti, S. Beraldo, F. Chimisso, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *15*, 2845.
- 50.- C. Cristóbal, J. López-Serrano, A. M. Lozano-Vila, M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, A. Vivancos, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10128.
- 51.- a) Y.-K. Sau, X.-Y. Yi, K.-W. Chan, C.-S. Lai, I. D. Williams, W.-H. Leung, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1399; en relación a un intermedio isoelectrónico de Ir(V) de tipo oxo, que contiene el ligando Tp^{Me_2} , véase: b) M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendón, L. L. Santos, E. Álvarez, V. Salazar, K. Mereiter, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 3403.

Capítulo 4

**Parte Experimental. Procedimientos de síntesis y
caracterización de los compuestos**

Consideraciones Generales

Los experimentos, en general, se realizaron bajo atmósfera inerte utilizando técnicas convencionales de Schlenk. Los complejos utilizados como materiales de partida se sintetizaron mediante los métodos descritos en la bibliografía:



¹ E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.

² E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060.

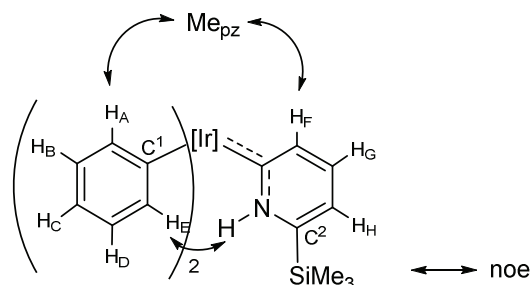
³ S. Conejero, J. López-Serrano, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644.

⁴ O. Boutry, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 143.

⁵ M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos descritos en el presente trabajo se llevaron a cabo en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ). Los espectros de masas de baja resolución (Electrospray) se midieron en el Servicio de Masas del IIQ, mientras que los de alta resolución (HRMS mediante FAB) se realizaron en el Servicio de Análisis de la Universidad de Sevilla (CITIUS). Los espectros de FT-IR se registraron en un espectrómetro Bruker Vector 22 y los de Resonancia Magnética Nuclear en espectrómetros Bruker, modelos DPX-300, DPX-400, DRX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C están referenciados respecto al tetrametilsilano, empleando como referencia interna la señal residual del disolvente empleado. Las asignaciones de ^1H y ^{13}C se realizaron en base al análisis de los experimentos mono y bidimensionales (^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY, NOESY-EXSY, HSQC, HMBC, etc.). Los espectros de FT-IR de los compuestos que contienen el ligando Tp^{Me_2} coordinado de manera $\kappa^3\text{-N,N',N''}$ muestran una absorción intensa entre 2525 y 2520 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de tensión B-H. De forma general, se analizaron los crudos de reacción mediante espectroscopía de RMN antes de proceder a la purificación de los productos obtenidos.

Síntesis y caracterización del complejo 9:



Síntesis:

El complejo **1** (200 mg, 0.30 mmol) se disuelve en C_6H_6 (15 mL) y se le añaden 1.2 equivalentes de 2-trimetilsililpiridina (60 μ L, 0.36 mmol). Tras calentar a 60 $^{\circ}C$ durante 4 horas, se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío. El residuo sólido se lava dos veces con *n*-pentano (2 x 10 mL) a -20 $^{\circ}C$, y el sólido se seca a vacío. Rendimiento: 85%.

El compuesto cristaliza en una mezcla de CH_2Cl_2 :*n*-pentano (1:1). El complejo **9** presenta dos rotámeros en disolución con una relación entre ellos, medida en el espectro de RMN de 1H (CD_2Cl_2 , -50 $^{\circ}C$), de 1:0.5; los datos espectroscópicos siguientes corresponden al rotámero mayoritario.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

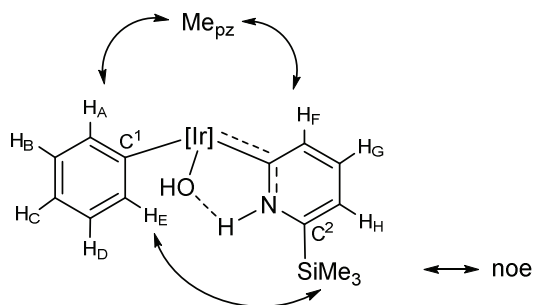
Peso molecular: 795.32 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, -50 $^{\circ}C$): δ = 13.20 (s a, 1 H, NH), 8.17 (d, 2 H, 2 H_E), 7.12 (d, 1 H, H_F), 7.04 (t, 2 H, 2 H_D), 6.97 (m, 2 H, H_G , H_H), 6.76 (t, 2 H, 2 H_C), 6.53 (t, 2 H, 2 H_B), 6.49 (m, 2 H, 2 H_A), 5.70 (s, 3 H, 3 CH_{pz}), 2.47, 2.24, 0.76 (s, 6 H cada, 6 Me_{pz}), 0.33 (s, 18 H, $SiMe_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz, -50 $^{\circ}C$): δ = 176.4 (Ir=C), 154.3 (C^2), 150.5, 149.4, 143.5, 142.8 (1:2:1:2, C_{pz}), 141.3 (CH_F), 141.0 (CH_A), 135.9 (C^1), 134.6 (CH_E), 132.4 (CH_G), 125.7 (CH_B), 125.6 (CH_D), 122.0 (CH_H), 120.2 (CH_C), 106.6 (CH_{pz}), 12.9, 12.8, 12.7, 12.6 (1:2:1:2, Me_{pz}), -2.7 ($SiMe_3$).

Anal. Calc. para $C_{35}H_{45}BIrN_7Si$: C, 52.8; H, 5.7; N, 12.3. **Expt.:** C, 52.4; H, 5.5; N, 12.4.

Síntesis y caracterización del complejo **10**:



Síntesis:

El complejo **9** (80 mg, 0.10 mmol) se disuelve en THF (5 mL) y se añade un exceso de agua (1 mL), tras calentar a 90 °C durante 24 horas, la conversión al compuesto **10** es cuantitativa.

Se obtienen cristales adecuados para el análisis mediante difracción de rayos X, por la lenta evaporación a temperatura ambiente de una disolución en THF:*n*-hexano (1:1).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 734.80 g·mol⁻¹.

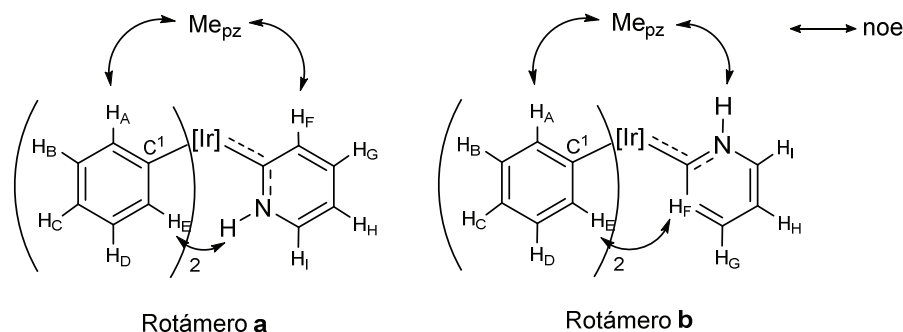
¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ = 7.91 (d, 1 H, H_E), 7.36 (t, 1 H, H_D), 7.21 (d, 1 H, H_F), 7.06 (t, 1 H, H_C), 6.89 (t, 1 H, H_B), 6.83 (d, 1 H, H_A), 6.47 (d, 1 H, H_H), 6.40 (t, 1 H, H_G), 5.73, 5.56, 5.53 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.33, 2.25, 2.22, 1.79, 1.67, 1.46 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}), 0.32 (s, 9 H, SiMe₃).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C): δ = 173.5 (Ir=C), 153.5 (C²), 151.6, 151.3, 150.8, 143.4, 142.8, 142.7 (C_{qpz}), 141.3 (CH_A), 139.0 (CH_F), 137.2 (C¹), 132.3 (CH_G), 132.0 (CH_E), 126.5 (CH_B), 125.6 (CH_D), 122.1 (CH_H), 121.9 (CH_C), 107.8, 107.7, 107.3 (CH_{pz}), 16.5, 13.4, 13.3, 12.6, 12.5, 11.8 (Me_{pz}), -2.09 (SiMe₃).

HRMS (FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₂₉H₄₁BIrN₇OSi: 735.2864 (735.2881).

Anal. Calc. para C₂₉H₄₁BIrN₇OSi: C, 47.4; H, 5.6; N, 13.3. **Expt.:** C, 47.3; H, 5.8; N, 13.1.

Síntesis y caracterización del complejo 11:



Síntesis:

El complejo **9** (150 mg, 0.19 mmol) se disuelve en THF (20 mL), se añade un exceso de NaOH en solución acuosa (8 mL, 1.5 M) y se calienta a 60 °C durante 24 horas. Tras ese tiempo se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y, tras añadir 5 mL de agua, se extrae el producto con CH₂Cl₂ (3 porciones de 20 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se elimina el disolvente a vacío. Rendimiento: 80%.

El complejo **11** se puede recrystalizar en una mezcla de CH₂Cl₂:*n*-pentano (1:2). Esta especie se presenta en disolución de CD₂Cl₂ a -60 °C, como una mezcla 1:1 de los rotámeros indicados en la figura.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo brillante.

Peso molecular: 722.71 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, -60 °C): δ = 12.9 (s a, 1 H, NH_a), 10.5 (s a, 1 H, NH_b), 9.08 (d, 1 H, H_{F-b}), 8.34, 8.17 (d, 1:1, H_{E-a}, H_{E-b}), 8.0 (t a, 1 H, H_{I-a}), 7.57 (t, 1 H, H_{G-b}), 7.51 (t a, 1 H, H_{I-b}), 7.17 (d, 1 H, H_{F-a}), 7.04 (t, 1 H, H_{G-a}), 7.01, 6.96 (t, 1:1, H_{D-a}, H_{D-b}), 6.90 (t, 1 H, H_{H-a}), 6.86 (t, 1 H, H_{H-b}), 6.73, 6.68 (t, 1:1, H_{C-a}, H_{C-b}), 6.50, 6.45 (t, 1:1, H_{B-a}, H_{B-b}), 6.43, 6.33 (d, 1:1, H_{A-a}, H_{A-b}), 5.71, 5.68, 5.66 (s, 6 H, 3 CH_{pz-a}, 3 CH_{pz-b}), 2.45, 2.44, 0.76, 0.77, 0.69, 0.67 (s, 3:3:2:2:1:1, 36 H, 6 Me_{pz-a}, 6 Me_{pz-b}).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100 MHz, -60 °C): δ = 179.0, 177.2 (Ir=C_a, Ir=C_b), 151.2, 150.9 (C_{qpz-a}, C_{qpz-b}), 150.1, 149.9 (C_{qPh-a}, C_{qPh-b}), 144.2, 143.5 (C_{qpz-a o b}), 142.5 (CH_{F-a}), 141.6 (CH_{B-a o b}), 141.1 (CH_{A-a o b}), 139.9 (C_{qpz-a o b}), 139.3 (CH_{F-b}), 138.4 (C_{qpz-a o b}, CH_{I-a} y CH_{I-b}), 136.6 (CH_{E-a o b}), 135.3 (CH_{G-b}), 135.1 (CH_{E-a o b}), 134.9 (CH_{G-a}), 126.3 (CH_{B-a o b}), 126.2 (CH_{D-a o b}), 125.5 (CH_{A-a o b}), 125.1 (CH_{D-a o b}), 120.8, 120.5 (1:1, CH_{C-a} y CH_{C-b}), 116.5

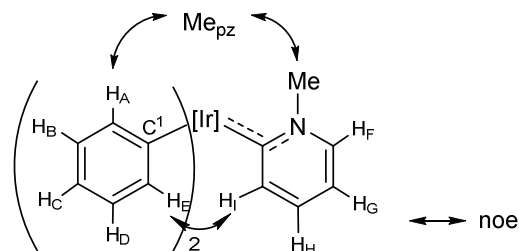
Capítulo 4. Parte Experimental

(CH_{H-b}), 116.4 (CH_{H-a}), 107.3, 107.2, 107.1, 107.1 (1:1:2:2, CH_{pz-a} y CH_{pz-b}), 13.9, 13.8, 13.6, 13.6, 13.5, 13.5, 12.9 (1:1:1:1:4:2:2, Me_{pz-a} y Me_{pz-b}).

HRMS (FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₃₂H₃₇BIrN₇O: 723.2833 (723.2835).

Anal. Calc. para C₃₂H₃₇BIrN₇: C, 53.1; H, 5.1; N, 13.6. **Expt.:** C, 53.2; H, 4.8; N, 13.9.

Síntesis y caracterización del complejo 12:



Síntesis:

80 mg del compuesto **11** (0.11 mmol) se disuelven en THF (10 mL). La disolución se agita durante una hora a temperatura ambiente con un gran exceso de NaH (50 equivalentes, 133 mg), formándose una suspensión gris. Se añade un exceso de MeI (7 equivalentes, 50 μ L) y la mezcla toma un color amarillo intenso. Se agita durante 4 horas. Se añaden 20 mL de agua para destruir el exceso de hidruro y el compuesto amarillo se extrae con tres porciones de 15 mL de CH₂Cl₂. Se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente a vacío.

La especie **12** cristaliza en una mezcla de CH₂Cl₂:CH₃OH (1:1), proporcionando cristales adecuados para el análisis mediante difracción de rayos X.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo brillante.

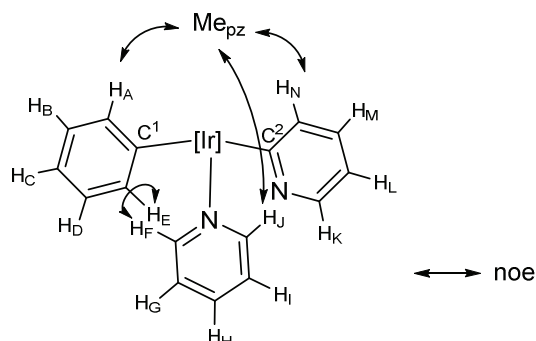
Peso molecular: 736.74 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, -20 °C): δ = 9.73 (d, 1 H, H_I), 8.38 (d, 2 H, 2 H_E), 7.65 (d, 1 H, H_F), 7.33 (t, 1 H, H_H), 6.96 (t, 2 H, 2 H_D), 6.87 (t, 1 H, H_G), 6.69 (t, 2 H, 2 H_C), 6.45 (m, 4 H, 2 H_A, 2 H_B), 5.71, 5.59 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 2.61 (s, 3 H, NMe), 2.49, 2.45, 0.86, 0.63 (s, 2:1:2:1, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100 MHz, -20 °C): δ = 180.2 (Ir=C), 152.0, 150.6, 144.1, 142.9 (1:2:2:1, C_{qpz}), 143.6 (CH_I), 143.5 (CH_F), 142.2 (CH_A), 138.4 (C¹), 137.0 (CH_E), 131.0 (CH_H), 125.3 (CH_B), 124.8 (CH_D), 120.6 (CH_C), 118.0 (CH_G), 107.6, 107.0 (1:2, CH_{pz}), 47.8 (NMe), 13.7, 13.3, 13.2 (1:1:4, Me_{pz}).

HRMS (FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₃₃H₃₉BIrN₇: 737.2989 (737.3018).

Síntesis y caracterización del complejo 14:



Síntesis:

El complejo **11** (100 mg, 0.14 mmol) se calienta en piridina(4 mL) a 120 °C, durante 24 horas. Tras ese tiempo, se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el producto **14** se obtiene, como un sólido amarillo, con rendimiento cuantitativo. Se puede recrystalizar de una mezcla CH₂Cl₂:*n*-pentano (1:1), mediante la lenta evaporación de los disolventes a temperatura ambiente.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 723.70 g·mol⁻¹.

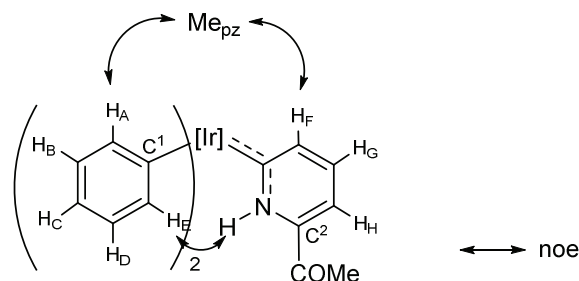
¹H RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, -60 °C): δ = 10.8 (d, 1 H, H_F), 8.92 (d, 1 H, H_E), 8.55 (s a, 1 H, H_K), 7.68 (d, 1 H, H_J), 7.58 (t, 1 H, H_H), 7.38 (t, 1 H, H_G), 7.03 (t, 1 H, H_D), 6.75 (t, 1 H, H_I), 6.68 (t, 1 H, H_C), 6.59 (t, 1 H, H_L), 6.58 (t, 1 H, H_M), 6.44 (t, 1 H, H_B), 6.25 (d, 1 H, H_A), 6.20 (d, 1 H, H_N), 5.76, 5.68, 5.62 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.49, 2.47, 0.67, 0.46, 0.40 (s, 1:2:1:1:1, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100 MHz, -60 °C): δ = 162.1 (C²), 155.1 (CH_I), 154.5 (CH_F), 151.5, 149.6 (1:2, C_{qpz}), 145.5 (CH_K), 143.9, 143.8 (2:1, C_{qpz}), 141.5 (CH_A), 137.2 (C¹), 136.5 (CH_H), 136.0 (CH_N), 135.0 (CH_E), 130.9 (CH_M), 125.4 (CH_B), 124.6 (CH_D), 124.3 (CH_I), 123.9 (CH_G), 121.0 (CH_C), 116.0 (CH_L), 107.5, 106.9 (1:2, CH_{pz}), 14.3, 13.8, 13.2, 12.0 (1:1:3:1, Me_{pz}).

HRMS (FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₃₁H₃₆BIrN₈(+H): 725.2864 (725.2894).

Anal. Calc. para C₃₁H₃₆BIrN₈·CH₂Cl₂: C, 48.3; H, 4.6; N, 13.6. **Expt.:** C, 48.3; H, 5.2; N, 13.9.

Síntesis y caracterización del complejo 15:



Síntesis:

100 mg del complejo **1** (0.15 mmol) se disuelven en C₆H₆ (3 mL). Se añaden 1.2 equivalentes de 2-acetilpiridina (0.177 mmol); tras calentar a 90 °C durante 3 horas, se evapora el disolvente y la mezcla resultante se purifica mediante una columna de cromatografía de gel de sílice; el compuesto **15** se obtiene en la primera fracción con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (3:1), con un rendimiento del 23%. El complejo **15** presenta en disolución dos rotámeros con una relación entre ellos de 1:0.1, determinada en el espectro de RMN de ¹H (CD₂Cl₂, a -50 °C). Los datos espectroscópicos siguientes corresponden al rotámero mayoritario.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color marrón.

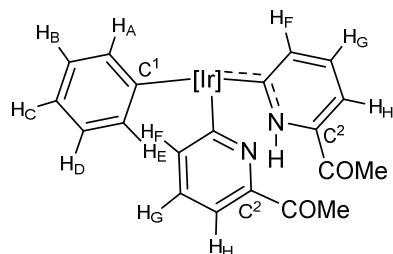
Peso molecular: 764.75 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, -50 °C): δ = 13.6 (s a, 1 H, NH), 8.23 (d, 2 H, 2 H_E), 7.45 (d, 1 H, H_H), 7.34 (d, 1 H, H_F), 7.10 (t, 1 H, H_G), 7.05 (t, 2 H, 2 H_D), 6.72 (t, 2 H, 2 H_C), 6.48 (t, 2 H, 2 H_B), 6.36 (d, 2 H, 2 H_A), 5.68, 5.66 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 2.62 (s, 3 H, COCH₃), 2.46, 2.44, 0.71 (s, 1:2:3, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100 MHz, -50 °C): δ = 192.6 (COCH₃), 182.7 (Ir=C), 151.4, 149.8 (1:2, C_{qpz}), 147.9 (CH_H), 143.6, 143.5 (2:1, C_{qpz}), 141.5 (CH_A), 140.8 (C²), 138.4 (C¹), 134.6 (CH_E), 133.1 (CH_G), 126.2 (CH_B), 126.1 (CH_D), 121.1 (CH_C), 118.6 (CH_F), 107.4, 107.1 (1:2, CH_{pz}), 25.7 (COCH₃), 14.0, 13.7, 13.5, 13.4 (1:2:1:2, Me_{pz}).

Anal. Calc. para C₃₄H₃₉BIrN₇O: C, 53.4; H, 5.1; N, 12.8. **Expt.:** C, 53.4; H, 5.0; N, 12.5.

Síntesis y caracterización del complejo **16**:



Síntesis:

Siguiendo el procedimiento experimental descrito para la síntesis del compuesto **15**, la especie **16** se obtiene en la segunda fracción de la columna de cromatografía, eluyendo con una mezcla hexano:éter dietílico (1:4). Rendimiento: 13%.

El complejo **16** cristaliza por la lenta evaporación de una disolución en una mezcla hexano:éter dietílico (1:1), en forma de cristales aptos para el análisis mediante difracción de rayos X.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

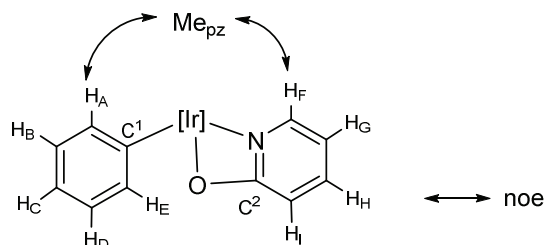
Peso molecular: 807.77 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ = 16.96 (s a, 1 H, NH), 8.67 (d, 1 H, H_E), 7.25 (d, 2 H, 2 H_H), 6.98 (m, 3 H, H_D, 2 H_F), 6.86 (t, 2 H, 2 H_G), 6.69 (t, 1 H, H_C), 6.49 (t, 1 H, H_B), 6.26 (d, 1 H, H_A), 5.70, 5.59 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 2.90 (s, 6 H, 2 COCH₃), 2.51, 2.46, 0.82, 0.44 (s, 2:1:2:1, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 197.8 (COCH₃), 174.1 (Ir=C), 150.5, 149.2 (2:1, C_{qpz}), 147.4 (C²), 143.5 (CH₆), 143.0 (C_{qpz}), 140.7 (CH_A), 135.8 (C¹), 133.2 (CH_E), 131.3 (CH_G), 128.3 (CH_B), 123.7 (CH_D), 120.4 (CH_C), 116.0 (CH_H), 106.8, 106.6 (2:1, CH_{pz}), 26.9 (COCH₃), 14.1, 12.8, 12.7 (Me_{pz}).

Anal. Calc. para C₃₅H₄₀BIrN₈O₂: C, 52.0; H, 4.9; N, 13.8. **Expt.:** C, 51.6; H, 4.8; N, 13.7.

Síntesis y caracterización del complejo 17:



Síntesis:

El compuesto **1** (100 mg, 0.15 mmol) se disuelve en C₆H₆ (4 mL) y se le añaden 1.2 equivalentes de 2-hidroxipiridina (28 mg, 0.3 mmol). La disolución se calienta a 60 °C durante 3 horas, adquiriendo un color rojizo. Tras eliminar el disolvente por evaporación a vacío, el complejo **17** se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (4:1). Se obtienen cristales adecuados para el análisis mediante difracción de rayos X, tras la lenta evaporación del disolvente a temperatura ambiente de una disolución en una mezcla de éter:*n*-pentano (1:2). Rendimiento: 55%

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color blanco.

Peso molecular: 660.59 g·mol⁻¹.

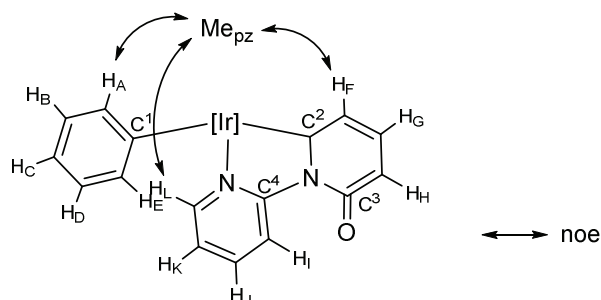
¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ = 7.72 (d, 1 H, H_F), 7.49 (t, 1 H, H_H), 6.97 (t, 1 H, H_D), 6.84 (d, 1H, H_E), 6.79 (t, 1 H, H_C), 6.63 (t, 1 H, H_B), 6.45 (t, 1 H, H_G), 6.36 (d, 1 H, H_I), 5.93 (d, 1 H, H_A), 5.73, 5.69 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 2.46, 2.43, 2.39, 1.57, 1.56, 1.53 (s, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 184.3 (C²), 152.4, 151.7, 151.5 (C_{qpz}), 145.6 (CH_F), 143.6, 143.4, 143 (C_{qpz}), 139.7 (CH_A), 137.6 (CH_H), 132.1 (CH_E), 129.5 (C¹), 125.7 (CH_B), 124.6 (CH_D), 121.8 (CH_C), 112.3 (CH_I), 109.7 (CH_G), 107.5, 106.8, 106.8 (CH_{pz}), 14.08, 13.18, 12.67, 12.41, 11.23 (1:1:1:2:1, Me_{pz}).

HRMS (FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₂₆H₃₁BIrN₇O(+Na): 684.2210 (684.2260).

Anal. Calc. para C₂₆H₃₁BIrN₇O: C, 47.2; H, 4.7; N, 14.8. **Expt.:** C, 47.2; H, 4.6; N, 14.9

Síntesis y caracterización del complejo 18:



Síntesis:

A una disolución del complejo **1** (100 mg, 0.15 mmol) en C_6H_6 (2 mL) se le añaden 2 equivalentes de 2-fluoropiridina (30 μ L, 0.3 mmol). Tras calentar a 90 $^{\circ}C$, durante 4 horas, se evapora la disolución marrón resultante. El residuo sólido se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, el complejo **18** eluye con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (1:1). Se obtienen cristales mediante la lenta evaporación de una disolución en hexano:éter (1:1). Rendimiento: 45%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

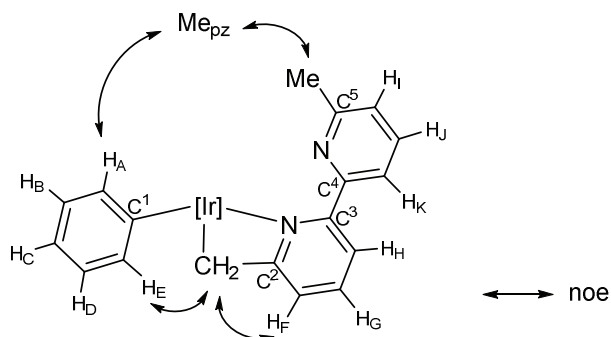
Peso molecular: 737.68 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 9.75 (d, 1 H, H_I), 8.30 (d, 1 H, H_L), 7.80 (t, 1 H, H_J), 6.93 (t, 1 H, H_K), 6.81 (t, 1 H, H_G), 6.71 (t, 1 H, H_D), 6.63 (m, 2 H, H_C , H_E), 6.54 (t, 1 H, H_B), 6.17 (d, 1 H, H_A), 6.10 (d, 1 H, H_H), 6.00 (d, 1 H, H_F), 5.86, 5.81, 5.55 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.47, 2.45, 2.38, 1.41, 1.32, 0.76 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 166.9 (C^3), 161.8 (C^2 , C^4), 151.4 (C_{pz}), 150.6 (CH_L), 149.8, 143.7, 143.5, 143.2 (2:1:1:1, C_{pz}), 140.0 (CH_A), 138.5 (CH_J), 138.3 (CH_G), 131.4 (CH_C), 129.2 (C^1), 126.0 (CH_B), 125.2 (CH_D), 121.4 (CH_E), 120.3 (CH_K), 117.7 (CH_I), 115.9 (CH_F), 111.4 (CH_H), 108.0, 107.6, 107.3 (CH_{pz}), 16.3, 14.8, 13.1, 12.7, 12.5, 10.9 (Me_{pz}).

Anal. Calc. para $C_{31}H_{34}BIrN_8O$: C, 50.5; H, 4.6; N, 15.1. **Expt.:** C, 50.7; H, 4.9; N, 14.8

Síntesis y caracterización del complejo 19:



Síntesis:

El complejo **1** (150 mg, 0.22 mmol) se disuelve en C₆H₆ (5 mL) y se le añaden 1.2 equivalentes de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (49 mg, 0.26 mmol). Se calienta la disolución a 120 °C durante 24 horas y, tras eliminar el disolvente mediante evaporación a vacío, se purifican los productos por cromatografía en columna de gel de sílice. El compuesto **19** eluye de la columna en la primera fracción con una mezcla de hexano:acetato de etilo (20:1). Rendimiento: 20%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo-naranja.

Peso molecular: 749.74 g·mol⁻¹.

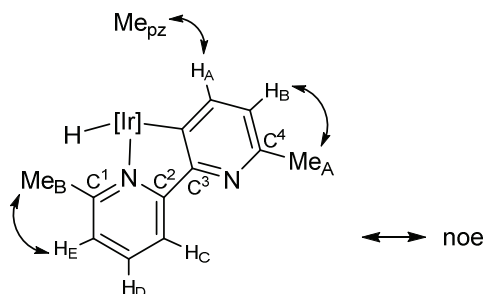
¹H RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.83 (t, 1 H, H_G), 7.72 (d, 1 H, H_H), 6.94 (d, 1 H, H_F), 6.87 (d, 1 H, H_I), 6.78 (t, 1 H, H_D), 6.71 (d, 1 H, H_K), 6.65 (t, 1 H, H_J), 6.63 (t, 1 H, H_C), 6.46 (t, 1 H, H_B), 6.24 (d, 1 H, H_E), 6.11 (d, 1 H, H_A), 5.81, 5.71, 5.33 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.53 (s, 3 H, Me_{bipy}), 2.47, 2.45, 2.44 (s, 3 Me_{pz}), 2.29, 2.04 (d, d, 1 H cada, ²J_{H-H} = 15 Hz, CH₂), 1.55, 0.24 (s, 2:1, 3 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 125 MHz, 25 °C): δ = 186.8 (C²), 158.1 (C³, C⁴), 153.1 (C⁵), 152.7, 151.5, 151.4, 144.4, 143.4, 142.8 (C_{qpz}), 141.3 (CH_A), 135.9 (CH_I), 135.8 (C¹), 135.4 (CH_G), 131.8 (CH_E), 125.4 (CH_B), 125.2 (CH_F, CH_D), 122.8 (CH_I), 122.3 (CH_H), 120.7 (CH_K), 120.5 (CH_C), 108.2, 107.3, 106.1 (CH_{pz}), 24.3 (Me_{bipy}), 14.4, 13.0, 12.9, 12.5, 11.7 (1:1:1:2:1, Me_{pz}), -20.5 (Ir-CH₂).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para C₃₃H₃₈BIrN₈: 750.2946 (750.2942).

Anal. Calc. para C₃₃H₃₈BIrN₈: C, 52.8; H, 5.1; N, 14.9. **Expt.:** C, 53.1; H, 5.3; N, 15.2.

Síntesis y caracterización del complejo **20**:



Síntesis:

Siguiendo el procedimiento descrito para la síntesis del complejo **19**, el compuesto **20** se obtiene en la segunda fracción de la columna eluyendo con una mezcla de hexano:acetato de etilo (20:1). Rendimiento: 12%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo pálido.

Peso molecular: 673.65 g·mol⁻¹.

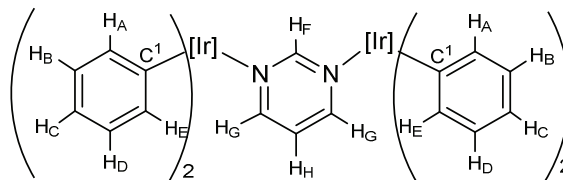
¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25°C): δ = 8.08 (d, 1 H, H_C), 7.53 (t, 1 H, H_D), 7.79 (d, 1 H, H_A), 6.85 (d, 1 H, H_E), 6.67 (d, 1 H, H_B), 5.76, 5.75, 5.57 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.49 (s, 3 H, Me_A), 2.44, 2.40, 2.36, 2.03, 1.98 (s, 3 H cada, 5 Me_{pz}), 1.92 (s, 3 H, Me_B), 0.91 (s, 3 H, Me_{pz}), -21.7 (s, 1 H, Ir-H).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 162.6 (Ir-C), 158.3 (C², C³), 156.2 (C¹), 151.3, 151.0, 150.4 (C_{qpz}), 148.7 (C⁴), 144.0 (CH_A), 143.5, 143.4, 142.8 (C_{qpz}), 135.7 (CH_D), 121.7 (CH_B), 121.5 (CH_E), 116.7 (CH_C), 105.9, 105.8, 105.0 (CH_{pz}), 23.8 (Me_A, Me_B), 16.1, 14.8, 12.8, 12.4, 12.3, 11.3 (Me_{pz}).

HRMS (FAB) *m/z*. **calc.** (expt.) para C₂₇H₃₅BIrN₈(M+H⁺): 675.2697 (675.2707).

Anal. Calc. para C₂₇H₃₄BIrN₈: C, 48.1; H, 5.0; N, 16.6. **Expt.:** C, 47.7; H, 5.1; N, 15.9.

Síntesis y caracterización del complejo 21:



Síntesis:

A una disolución del complejo **1** (100 mg, 0.15 mmol) en benceno (4 mL) se le añaden 1.2 equivalentes de pirimidina (14 μ L, 0.17 mmol). Tras calentar a 60 $^{\circ}$ C durante 4 horas se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y se lava el residuo con *n*-pentano. Rendimiento: 75%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

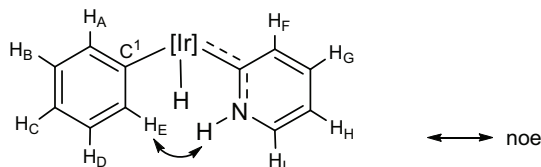
Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 1367.33 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$^1\text{H RMN}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 0 $^{\circ}$ C): δ = 8.62 (d, 2 H, 2 H_G), 8.20 (2, 4 H, 4 H_E), 7.37 (s, 1 H, H_H), 7.07 (t, 4 H, 4 H_D), 6.77 (t, 4 H, 4 H_C), 6.53 (t, 4 H, 4 H_B), 6.33 (t, 4 H, 4 H_A), 5.76, 5.65 (s, 2:1 3 CH_{pz}), 2.52, 0.71, 0.68 (s, 8:3:1, 12 Me_{pz}).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{B}_2\text{Ir}_2\text{N}_{14}(\text{M}+\text{H}^+)$: 1366,5173 (1366,8882).

Síntesis y caracterización del complejo 25:



Síntesis:

El complejo **11** (100 mg, 0.14 mmol) se disuelve en C_6H_6 (15 mL), la disolución se transfiere a un tubo de presión de tipo Fischer-Porter y se carga con 2 atm de hidrógeno. Se calienta a 100 °C durante 48 horas, se filtra para eliminar partículas sólidas y se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío. El residuo sólido se lava 2 veces con *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 70%. La especie **25**, en disolución de CD_2Cl_2 a -50 °C, se presenta como una mezcla de dos rotámeros con una relación de 1.5:1; los datos espectroscópicos que figuran a continuación corresponden al rotámero mayoritario.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo pálido.

Peso molecular: 646.61 $g \cdot mol^{-1}$.

FT-IR (nujol): $\nu(Ir-H)$ 2120 cm^{-1} .

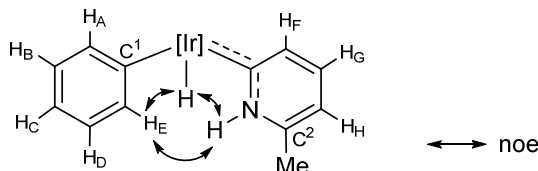
1H RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, -50 °C): δ = 12.13 (s a, 1 H, NH), 8.11 (d, 1 H, H_E), 7.74 (t a, 1 H, H_I), 7.01 (m, 3 H, H_D , H_G , H_F), 6.72 (m, 2 H, H_C , H_H), 6.60 (m, 2 H, H_B , H_A), 5.87, 5.77, 5.65 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.49, 2.39, 2.38, 1.59, 1.34, 1.29 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}), -19.8 (s, 1 H, Ir-H).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz, -50 °C): δ = 180.5 (Ir=C), 151.2, 149.4, 149.1 (C_{qz}), 145.0 (CH_E), 143.1, 143.0, 142.9, 142.4 (C_{qz} , C^1), 141.8 (CH_F), 140.5 (CH_A), 136.9 (CH_I), 132.8 (CH_G), 126.9 (CH_D), 125.3 (CH_B), 119.2 (CH_C), 114.2 (CH_H), 105.6, 105.2, 104.9 (CH_{pz}), 14.6, 14.3, 14.0, 12.6, 12.4 (1:1:1:2:1, Me_{pz}).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{26}H_{33}BIrN_7$: 674.2520 (675.2482).

Anal. Calc. para $C_{26}H_{33}BIrN_7$: C, 48.2; H, 5.1; N, 15.1. **Expt.:** C, 48.0; H, 5.5; N, 15.5.

Síntesis y caracterización del complejo 26:



Síntesis:

El complejo **2** (150 g, 0.20 mmol) se disuelve en C_6H_6 (15 mL) en un reactor de presión de tipo Fischer-Porter que se carga con 2 atm de hidrógeno. La reacción se calienta a 90 °C durante dos días. Tras eliminar el disolvente por evaporación a vacío y lavar dos veces con *n*-pentano a -20 °C se obtiene el producto **26** como un sólido amarillo verdoso. Rendimiento: 85%. La especie **26** en disolución muestra dos rotámeros con una relación entre ellos de 9:1, medida en el espectro de RMN de 1H (CD_2Cl_2 a -60 °C); los datos espectroscópicos que figuran a continuación corresponden al rotámero mayoritario.

Se obtienen cristales adecuados para el análisis de difracción de rayos X mediante la lenta evaporación del disolvente a temperatura ambiente de una disolución saturada en acetona.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

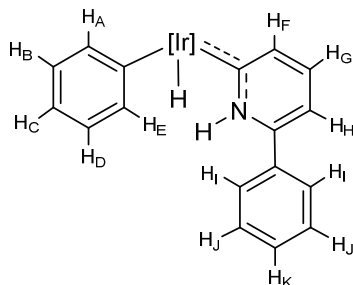
Peso molecular: 660.64 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, -60 °C): δ = 11.83 (s a, 1 H, NH), 8.03 (d, 1 H, H_E), 7.00 (t, 1 H, H_D), 6.87 (t, 1 H, H_G), 6.79 (d, 1 H, H_F), 6.71 (m, 1 H, H_C), 6.58 (m, 2 H, H_A , H_B), 6.53 (d, 1 H, H_H), 5.86, 5.75, 5.63 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.47 (s, 3 H, Me_{pz}), 2.44 (s, 3 H, Me_{py}), 2.37, 2.36, 1.56, 1.31, 1.28 (3 H cada, 5 Me_{pz}), -19.8 (s, 1 H, Ir-H).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz, -60 °C): δ = 179.5 (Ir=C), 150.6 (C^2), 148.7, 148.1, 146.4 (C_{qpz}), 143.9 (CH_E), 142.7, 142.6, 142.5 (C_{qpy}), 142.2 (C^1), 141.1 (CH_A), 138.0 (CH_F), 132.9 (CH_G), 126.4 (CH_D), 124.9 (CH_A), 118.7 (CH_C), 113.6 (CH_H), 105.1, 104.8, 104.5 (CH_{pz}), 19.1 (Me_{py}), 14.3, 14.0, 13.9, 12.3, 12.2, 12.0 (Me_{pz}).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{27}H_{35}BIrN_7$: 684.2574 (684.2545).

Síntesis y caracterización del complejo 27:



Síntesis:

El complejo **3** (50 mg, 0.06 mmol) se disuelve en C₆H₆ (10 mL) en un reactor de presión de tipo Fischer-Porter, que se carga con 2 atm de hidrógeno. La reacción se calienta a 90 °C, durante 24 horas. El disolvente se elimina mediante evaporación a vacío y el sólido amarillo resultante se lava con *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 75%. La especie **27** en disolución de CD₂Cl₂ a -60 °C muestra dos rotámeros con una relación entre ellos de 17:1; los datos espectroscópicos que figuran a continuación corresponden al rotámero mayoritario.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 722.71 g·mol⁻¹.

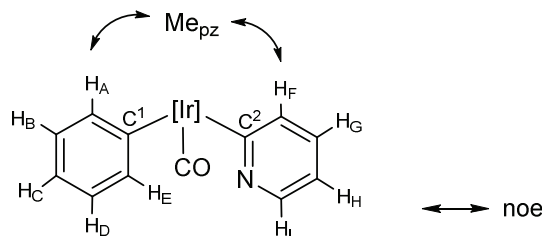
FT-IR (nujol): $\nu(\text{Ir-H})$ 2105 cm⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, -60 °C): δ = 12.45 (s a, 1 H, NH), 8.26 (d, 1 H, H_E), 7.75 (d, 2 H, 2 H_I), 7.59 (m, 3 H, 2 H_J, H_K), 7.07 (t, 1 H, H_D), 7.02 (m, 3 H, H_F, H_G, H_H), 6.77 (t a, 1 H, H_C), 6.65 (m, 2 H, H_A, H_B), 5.87, 5.79, 5.65 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.49, 2.39, 2.37, 1.66, 1.36, 1.32 (3 H cada, 6 Me_{pz}), -19.5 (s, 1 H, Ir-H).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 125 MHz, -60 °C): δ = 180 (Ir=C), 150.7, 148.6 (C_{qpz}), 148 (C²), 146.7 (C_{qpz}), 145.4 (CH_E), 142.7, 142.6, 142.5, 142.5 (C_{qpz}, C¹), 140 (CH_A), 139.5 (CH_F), 132.7 (CH_G), 132.5 (C³), 129.7 (CH_K), 128.8 (CH_J), 126.4 (CH_D), 125.4 (CH_I), 124.9 (CH_B), 118.8 (CH_C), 112.2 (CH_H), 105.1, 104.8, 104.4 (CH_{pz}), 14.3, 14.0, 13.8, 12.2, 12.1, 12.0 (Me_{pz}).

Anal. Calc. for C₃₂H₃₇BIrN₇: C, 53.1; H, 5.1; N, 13.5. **Expt.:** C, 53.0; H, 4.8; N, 13.5.

Síntesis y caracterización del complejo 30:



Síntesis:

El complejo **11** (100 mg, 0.110 mmol) se disuelve en C_6H_6 (20 mL) en un reactor de presión de tipo Fischer-Porter. El sistema se carga con 3 atm de CO y se calienta a 100 °C durante 2 días. Tras ese tiempo se deja enfriar y se filtra con cánula para eliminar un residuo negro muy ligero. Tras eliminar el disolvente a vacío, se obtiene el complejo **30**, con un rendimiento del 88%. Se obtiene el material cristalino mediante la lenta evaporación de una disolución en $CH_2Cl_2:MeOH$ (1:1).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: $672.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

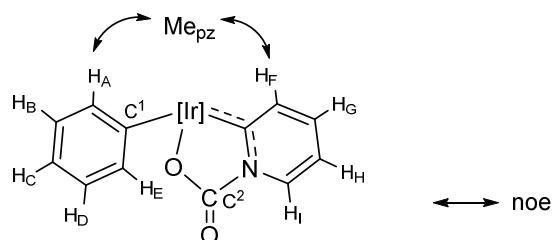
FT-IR (nujol): $\nu(\text{CO}) 2040 \text{ cm}^{-1}$

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 500 MHz, -40 °C): $\delta = 8.65$ (d, 1 H, H_E), 8.50 (d, 1 H, H_I), 7.06 (t, 1 H, H_D), 6.68 (m, 3 H, H_C , H_G , H_H), 6.66 (t, 1 H, H_B), 6.39 (d, 1 H, H_F), 6.33 (d, 1 H, H_A), 5.83, 5.82, 5.79 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.46, 2.42, 2.41, 1.59, 1.40, 0.85 (s, 1 H cada, 6 Me_{pz}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 125 MHz, -40 °C): $\delta = 168.0$ (Ir-CO), 158.6 (C^2), 151.6, 151.2, 151.1 (C_{qpz}), 148.2 (CH_I), 144.8, 144.7 (1:2, C_{qpz}), 138.4 (CH_A), 137.5 (CH_E), 133.6 (CH_F), 132.8 (CH_G), 129.8 (C^1), 127.1 (CH_B), 126.3 (CH_D), 123.1 (CH_C), 117.8 (CH_H), 108.2, 107.1 (1:2, CH_{pz}), 15.3, 14.1, 13.7, 13.4, 13.1 (1:1:1:1:2, Me_{pz}).

Anal. Calc. para $C_{27}H_{31}BIrN_7O$: C, 48.2; H, 4.6; N, 14.5. **Expt.:** C, 48.1; H, 4.9; N, 14.2.

Síntesis y caracterización del complejo 32:



Síntesis:

Procedimiento A: El complejo **11** (40 mg, 0.05 mmol) se disuelve en C_6H_6 (10 mL) en un reactor de presión de tipo Fischer-Porter, y se carga con 2 atm de CO_2 . Tras dos días a 120 °C se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el residuo sólido se lava con *n*-pentano a -20 °C, el rendimiento es cuantitativo.

Procedimiento B: El compuesto **30** (35 mg, 0.05 mmol) se disuelve en CH_2Cl_2 (2 ml) y se le añaden 1.5 equivalentes de $tBuOOH$ (70% en agua, 8.5 μ L). La inicial disolución amarilla se vuelve roja, se deja en agitación unos 15 minutos y se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío. El residuo sólido se lava con *n*-pentano (2 x 4 mL). En el espectro del crudo se observa la conversión cuantitativa a las especies **32** y **33** que se separan y purifican mediante cristalización fraccionada en una mezcla de CH_2Cl_2 :MeOH (1:1), el complejo **32** se aísla en la primera fracción. Rendimiento: 40%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

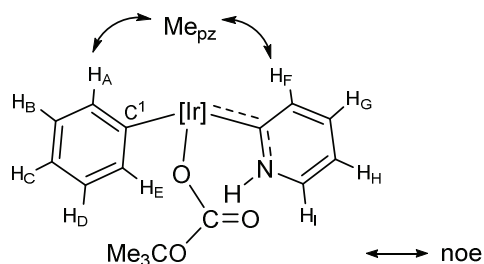
Peso molecular: 688.61 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ = 9.07 (d, 1 H, H_I), 7.60 (d, 1 H, H_F), 7.34 (t, 1 H, H_G), 7.13 (t, 1 H, H_H), 6.85 (t, 1 H, H_D), 6.72 (m, 2 H, H_C , H_E), 6.60 (t, 1 H, H_B), 6.04 (d, 1 H, H_A), 5.80, 5.74, 5.59 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.47, 2.42, 2.35, 1.57, 1.36, 1.25 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ = 181.3 (Ir=C), 161.7 (C^2), 152.5, 151.2, 149.9, 144.0, 143.5, 143.3 (C_{qppz}), 140.6 (CH_I), 139.8 (CH_A), 138.1 (CH_F), 137.3 (CH_G), 130.6 (CH_E), 130.3 (C^1), 124.4 (CH_B), 125.0 (CH_D), 122.1 (CH_C), 116.0 (CH_H), 107.9, 107.5, 107.3 (CH_{pz}), 15.9, 13.2, 13.0, 12.6, 12.5, 11.7 (Me_{pz}).

Anal. Calc. para $C_{27}H_{31}BIrN_7O_2$: C, 47.1; H, 4.5; N, 14.2. **Expt.:** C, 47.1; H, 4.7; N, 14.0.

Síntesis y caracterización del complejo **33**:



Síntesis:

Siguiendo en procedimiento **B** descrito para la síntesis del complejo **32**, el compuesto **33** se obtiene en la segunda fracción de cristalización en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$. Rendimiento: 25%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color marrón.

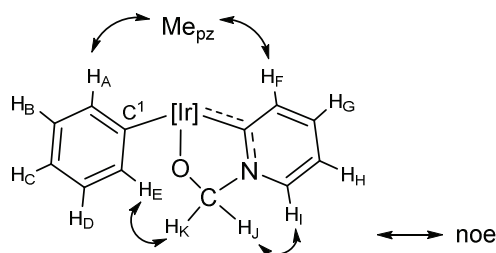
Peso molecular: $762.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$^1\text{H RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): $\delta = 16.44$ (s a, 1 H, NH), 8.23 (m, 2 H, H_I , H_E), 7.05 (m, 2 H, H_G , H_D), 6.94 (t, 1 H, H_H), 6.80 (m, 2 H, H_F , H_C), 6.60 (t, 1 H, H_B), 6.09 (d, 1 H, H_A), 5.68, 5.65 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 2.49, 2.39, 2.37, 1.48, 1.32, 0.85 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}), 1.22 (s, 9 H, CMe_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 75 MHz, 25 °C): $\delta = 172.1$ ($\text{Ir}=\text{C}$), 159.8 ($\text{OCO}(\text{CMe}_3)$), 151.2, 150.8, 149.4, 143.2, 142.5, 142.1 (C_{qpz}), 143.0 (CH_F), 142.7 (CH_A), 137.7 (CH_I), 135.7 (CH_E), 134.6 (CH_G), 133.7 (C^1), 125.9 (CH_B), 124.4 (CH_D), 121.4 (CH_C), 116.5 (CH_H), 107.8, 107.5, 106.9 (CH_{pz}), 80.5 ($\text{OCO}(\text{CMe}_3)$), 29.3 ($\text{OCO}(\text{CMe}_3)$), 15.8, 13.5, 12.9, 12.7, 12.6, 12.3 (Me_{pz}).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{BIrN}_7\text{O}_3$: 763.2993 (763.2948).

Síntesis y caracterización del complejo 34:



Síntesis:

El complejo **11** (80 mg, 0.1106 mmol) se disuelve en THF (4 mL) y se le añaden 1.2 equivalentes de formaldehído acuoso (37%, 9.95 μ L). Tras calentar a 90 $^{\circ}$ C, durante 24 horas, se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el producto **34** se purifica mediante una cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con una mezcla de éter dietílico:CH₂Cl₂ (4:1). Rendimiento: 75%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo-marrón.

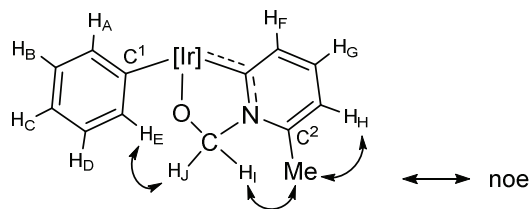
Peso molecular: 674.63 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 $^{\circ}$ C): δ = 8.32 (d, 1 H, H_I), 7.64 (d, 1 H, ²J_{H-H} = 7.9 Hz, H_K), 7.52 (d, 1 H, H_F), 7.23 (t, 1 H, H_G), 7.04 (d, 1 H, H_E), 7.00 (t, 1 H, H_H), 6.77 (t, 1 H, H_D), 6.70 (t, 1 H, H_C), 6.62 (t, 1 H, H_B), 6.26 (d, 1 H, H_A), 6.01 (d, 1 H, H_J), 5.76, 5.64, 5.56 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.42, 2.41, 2.33, 1.90, 1.41, 1.18 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 $^{\circ}$ C): δ = 182.0 (Ir=C), 151.5, 150.8, 148.8, 143.2, 142.7, 142.5 (C_{qpz}), 141.2 (CH_A), 138.9 (CH_F), 136.9 (CH_E), 133.8 (CH_I), 132.6 (CH_G), 132.4 (C¹), 125.9 (CH_B), 124.7 (CH_D), 120.8 (CH_C), 116.2 (CH_H), 107.3, 107.0, 106.9 (CH_{pz}), 95.5 (OCH₂, ¹J_{C-H} = 156 Hz), 14.4, 13.9, 13.3, 12.6, 12.5, 11.8 (Me_{pz}).

HRMS(FAB) m/z calc. (expt.) para C₂₇H₃₃BIrN₇O: 675.2469 (675.2487).

Síntesis y caracterización del complejo **35**:



Síntesis:

El compuesto **2** (100 mg, 0.135 mmol) se disuelve en THF (5 mL), se le añaden 1.2 equivalentes de formaldehído acuoso (37%, 12.5 μ L) y se calienta a 100 °C, durante 24 horas. Tras ese tiempo se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el residuo resultante se purifica por medio de una columna de cromatografía de gel de sílice. El producto **35** eluye con una mezcla de éter:CH₂Cl₂ (4:1). Rendimiento: 45%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

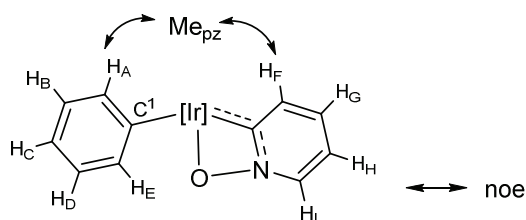
Peso molecular: 688.65 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.58 (d, 1 H, ²J_{H-H} = 8.6 Hz, H_I), 7.35 (d, 1 H, H_F), 7.13 (t, 1 H, H_G), 7.06 (d, 1 H, H_E), 6.79 (t, 1 H, H_D), 6.75 (d, 1 H, H_H), 6.70 (t, 1 H, H_C), 6.62 (t, 1 H, H_B), 6.26 (m, 2 H, H_A, H_J), 5.77, 5.66, 5.58 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.69 (s, 3 H, Me_{py}), 2.48, 2.44, 2.35, 1.91, 1.43, 1.20 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 182.8 (Ir=C), 152.0, 151.3, 149.2 (C_{qpz}), 146.8 (C²), 143.6, 143.1, 143.0 (C_{qpz}), 141.9 (CH_A), 137.3 (CH_E), 137.0 (CH_F), 133.7 (C¹), 133.2 (CH_G), 126.4 (CH_B), 125.3 (CH_D), 121.2 (CH_C), 118.0 (CH_H), 107.8, 107.6, 107.4 (CH_{pz}), 93.54 (CH₂, ¹J_{C-H} = 156 Hz), 21.8 (Me_{py}), 14.9, 14.4, 13.8, 13.1, 13.4, 12.0 (Me_{pz}).

HRMS (FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₂₈H₃₅BIrN₇O: 689.2626 (689.2640).

Síntesis y caracterización del complejo 36:



Síntesis:

El complejo **11** (100 mg, 0.14 mmol) se disuelve en C₆H₆ (10 mL). Se transfiere esta disolución a un reactor de presión de tipo Fischer-Porter y se carga con 2 atm de O₂. Después de calentar durante 24 horas a 90 °C, se eliminan los productos volátiles mediante evaporación a vacío y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice. La especie **36** se obtiene en la segunda fracción, eluyendo con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (4:1). Rendimiento: 30%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

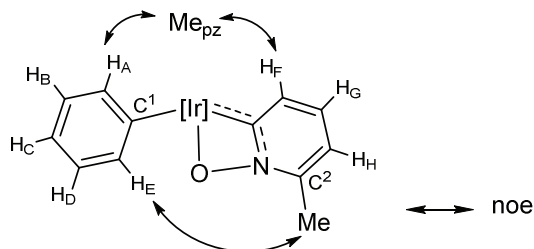
Peso molecular: 660.60 g·mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.21 (t, 1 H, H_D), 7.12 (d, 1 H, H_F), 7.08 (m, 2 H, H_E, H_I), 7.02 (t, 1 H, H_C), 6.87 (t, 1 H, H_B), 6.57 (d, 1 H, H_A), 6.37 (t, 1 H, H_G), 6.11 (t, 1 H, H_H), 5.62, 5.54, 5.52 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.24, 2.21, 1.87, 1.83, 1.62 (s, 1:2:1:1:1, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 125 MHz, 25 °C): δ = 152.4, 151.9, 150.6 (C_{qpz}), 144.4 (Ir=C), 143.2, 142.9, 142.4 (C_{qpz}), 139.7 (CH_A), 135.8 (CH_E), 133.7 (CH_I), 132.4 (C¹), 131.8 (CH_F), 128.0 (CH_G), 126.1 (CH_B), 125.3 (CH_D), 121.8 (CH_C), 114.5 (CH_H), 107.1, 106.8, 106.7 (CH_{pz}), 15.0, 13.0, 12.5, 12.2, 11.9, 10.8 (Me_{pz}).

Anal. Calc. para C₂₆H₃₁BIrN₇O: C, 47.3; H, 4.7; N, 14.8. **Expt.:** C, 47.7; H, 4.9; N, 14.3.

Síntesis y caracterización del complejo 37:



Síntesis:

El complejo **2** (80 mg, 0.11 mmol) se disuelve en C₆H₆ (10 mL). Se transfiere esta disolución a un reactor de presión de tipo Fischer-Porter y se carga con 2 atm de O₂. Después de calentar durante 24 horas a 90 °C, se eliminan los productos volátiles mediante evaporación a vacío y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice. La especie **37** se obtiene en la segunda fracción, eluyendo con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (30:1). Rendimiento: 40%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

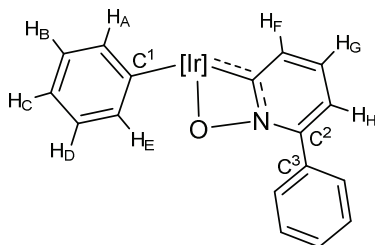
Peso molecular: 674.63 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.28 (d, 1 H, H_F), 7.01 (t, 1 H, H_G), 6.85 (m, 2 H, H_H, H_D), 6.73 (t, 1 H, H_C), 6.60 (t, 1 H, H_B), 6.45 (d, 1 H, H_E), 6.10 (d, 1 H, H_A), 5.73, 5.69, 5.64 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.51 (s, 3 H, Me_{py}), 2.43, 2.41, 2.36, 1.68, 1.49, 1.39 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 152.1, 151.4, 150.4 (C_{qpz}), 146.2 (C³), 143.7 (Ir=C), 143.3, 143.2, 142.3 (C_{qpz}), 139.6 (CH_A), 132.9 (CH_E), 132.8 (C¹), 129.0 (CH_F), 128.4 (CH_G), 125.5 (CH_B), 124.5 (CH_D), 120.8 (CH_C), 115.3 (CH_H), 107.1, 106.5, 106.2 (CH_{pz}), 14.9 (Me_{pz}), 13.2 (Me_{py}), 12.9, 12.8, 12.5, 12.2, 10.8 (Me_{pz}).

Anal. Calc. para C₂₇H₃₃BIrN₇O: C, 48.1; H, 4.9; N, 14.5. **Expt.:** C, 48.3; H, 4.6; N, 14.8.

Síntesis y caracterización del complejo 38:



Síntesis:

El complejo **3** (100 mg, 0.12 mmol) se disuelve en C₆H₆ (10 mL). Se transfiere esta disolución a un reactor de presión de tipo Fischer-Porter y se carga con 2 atm de O₂. Después de calentar durante 24 horas a 90 °C, se eliminan los productos volátiles mediante evaporación a vacío y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice. La especie **38** se obtiene en la segunda fracción, eluyendo con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (desde 30:1 hasta 100:1) siempre mezclada con la especie **41**. Este complejo se ha caracterizado mediante el análisis de los espectros de una mezcla **38:41** (2:1).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

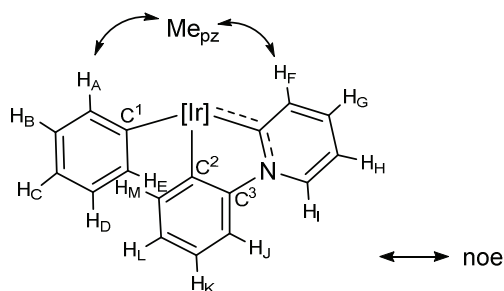
Peso molecular: 736.70 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 8.14, 7.48, 7.41 (d, m, m, 6 H, 5 H_{Phpy}, H_F), 7.19 (m, 2 H, H_H, H_G), 6.83 (t, 1 H, H_D), 6.78 (m, 2 H, H_C, H_E), 6.65 (t, 1 H, H_B), 6.16 (d, 1 H, H_A), 5.78, 5.71, 5.64 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.47, 2.42, 2.37, 1.75, 1.53, 1.49 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 152.1, 150.6, 147.5 (C_{qpz}), 145.5 (C²), 143.1 (Ir=C), 143.5, 143.3, 142.4 (C_{qpz}), 139.7 (CH_A), 133.1 (CH_E), 129.7 (CH_{Phpy}), 129.6 (C¹), 129.0 (CH_F), 128.9 (CH_{Phpy}, CH_G), 128.6 (CH_{Phpy}), 126.9 (C³), 125.8 (CH_B), 124.8 (CH_D), 121.0 (CH_C), 115.3 (CH_H), 107.1, 106.7, 106.4 (CH_{pz}), 15.0, 13.0, 12.8, 12.6, 12.3, 11.1 (Me_{pz}).

C₃₂H₃₅BIrN₇O

Síntesis y caracterización del complejo **39**:



Síntesis:

Seguindo el procedimiento descrito para el compuesto **36**, la especie **39** eluye en la primera fracción de la columna de cromatografía, con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (9:1). Rendimiento 40%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

Peso molecular: 720.69 g·mol⁻¹.

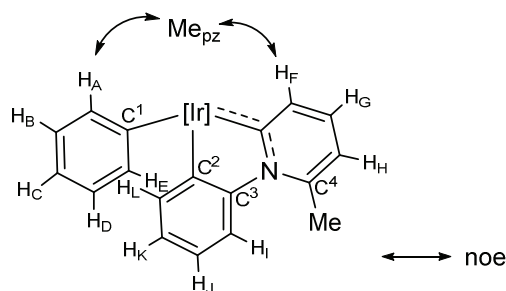
¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ = 7.98 (d, 1 H, H_I), 7.76 (d, 1 H, H_F), 7.72 (d, 1 H, H_M), 7.10 (d, 1 H, H_J), 7.05 (t, 1 H, H_K), 6.97 (d, 1 H, H_E), 6.89 (t, 1 H, H_L), 6.84 (t, 1 H, H_D), 6.81 (t, 1 H, H_C), 6.72 (d, 1 H, H_A), 6.71 (t, 1 H, H_B), 6.15 (t, 1 H, H_H), 6.11 (t, 1 H, H_G), 5.84, 5.79, 5.32 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.32, 2.30, 2.12, 1.76, 1.64, 0.75 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C): δ = 191.1 (Ir=C), 153.7 (C³), 151.9, 150.7, 150.6 (C_{qpz}), 147.2 (C²), 143.5, 143.4, 143.0 (C_{qpz}), 140.8 (CH_A), 139.1 (CH_M), 138.8 (CH_F), 135.0 (CH_I), 133.5 (CH_E), 132.9 (C¹), 132.3 (CH_G), 126.7 (CH_L), 126.3 (CH_B), 125.6 (CH_D), 121.3 (CH_C), 121.0 (CH_K), 114.8 (CH_H), 114.1 (CH_J), 108.2, 107.9, 107.5 (CH_{pz}), 16.5, 16.2, 13.1, 12.7, 11.2 (1:1:2:1:1, Me_{pz}).

HRMS (FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₃₂H₃₅BIrN₇: 721.2676 (721.2667).

Anal. Calc. para C₃₂H₃₅BIrN₇: C, 53.3; H, 4.9; N, 13.6. **Expt.:** C, 53.2; H, 4.9; N, 13.5.

Síntesis y caracterización del complejo 40:



Síntesis:

Siguiendo el procedimiento descrito para el compuesto **37**, la especie **40** eluye en la primera fracción de la columna de cromatografía, con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (30:1). Rendimiento 25%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

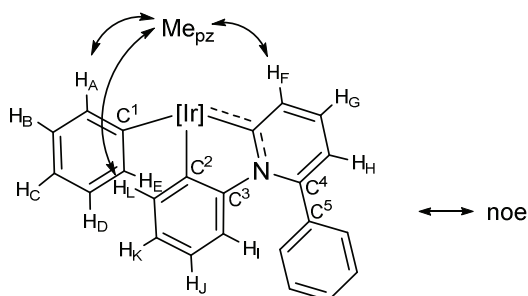
Peso molecular: 734.73 g·mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ = 7.73 (d, 1 H, H_L), 7.63 (d, 1 H, H_F), 7.47 (d, 1 H, H_I), 7.14 (d, 1 H, H_E), 7.01 (t, 1 H, H_J), 6.93 (t, 1 H, H_D), 6.85 (m, 2 H, H_C, H_K), 6.79 (m, 2 H, H_A, H_B), 6.05 (t, 1 H, H_G), 5.99 (d, 1 H, H_H), 5.86, 5.80, 5.39 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.57 (s, 3 H, Me_{py}), 2.36, 2.33, 2.16, 1.78, 1.61, 0.75 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C): δ = 195.8 (Ir=C), 155.9 (C³), 152.1, 150.7, 150.6 (C_{qpz}), 149.3 (C⁴), 149.9 (C²), 143.5, 143.4, 143.0 (C_{qpz}), 141.0 (CH_A), 139.4 (CH_L), 136.2 (CH_F), 132.7 (C¹, CH_E), 131.4 (CH_G), 126.4 (CH_B), 126.1 (CH_K), 125.5 (CH_D), 121.4 (CH_C), 120.7 (CH_J), 119.3 (CH_I), 118.8 (CH_H), 108.2, 107.9, 107.4 (CH_{pz}), 23.7 (Me_{py}), 16.3, 16.0, 13.1, 13.0, 12.8, 11.5 (Me_{pz}).

Anal. Calc. para C₃₃H₃₇BIrN₇: C, 54.0; H, 5.1; N, 13.3. **Expt.:** C, 53.6; H, 4.9; N, 13.9.

Síntesis y caracterización del complejo 41:



Síntesis:

Seguindo el procedimiento descrito para el compuesto **38**, la especie **41** eluye en la primera fracción de la columna de cromatografía, con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (30:1). Rendimiento 35%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

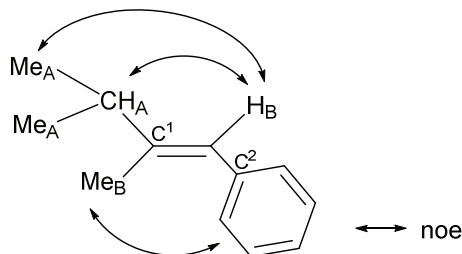
Peso molecular: 796.80 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 500 MHz, -10 °C): δ = 8.02, 7.77, 7.59 (d, t, m, 5 H, 5 H_{ppy}), 7.67 (dd, 1 H, H_F), 7.31 (d, 1 H, H_E), 7.11 (dd, 1 H, H_L), 6.98 (dd, 1 H, H_H), 6.93 (t, 1 H, H_G), 6.81 (t, 1 H, H_D), 6.69-6.61 (m, 4 H, H_C, H_K, H_J, H_I), 6.51 (t, 1 H, H_B), 6.27 (d, 1 H, H_A), 5.94, 5.88, 5.48 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.52, 2.51, 2.39, 1.46, 1.39, 0.37 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 125 MHz, -10 °C): δ = 195.2 (Ir=C), 156.3 (C³), 152.4 (C⁴), 151.5, 150.6, 150.3 (C_{qpz}), 147.5 (C²), 144.0, 143.7 (2:1, C_{qpz}), 140.3 (CH_A), 138.0 (CH_L, C⁵), 137.5 (CH_F), 133.5 (C¹, CH_E), 132.6 (CH_G), 130.3, 130.1, 129.6, 128.6, 128.0 (CH_{ppy}), 126.0 (CH_B), 125.5 (CH_K), 124.4 (CH_D), 120.9 (CH_C), 120.8 (CH_J), 120.7 (CH_I), 120.0 (CH_H), 107.5, 107.4, 107.1 (CH_{pz}), 15.9, 15.3, 13.2, 13.1, 11.0 (1:1:2:1:1, Me_{pz}).

Anal. Calc. para C₃₈H₃₉BIrN₇: C, 57.2; H, 4.9; N, 12.3. **Expt.:** C, 57.6; H, 4.9; N, 12.9.

Síntesis y caracterización del compuesto 50:



Síntesis:

Una disolución del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C_6H_6 (5 mL) se calienta a 120 °C, durante 12 horas. Se elimina el disolvente mediante evaporación a presión reducida y el residuo se cromatografía en columna de gel de sílice, el compuesto **50** eluye con *n*-hexano como una mezcla de los dos estereoisómeros *E* y *Z*, la relación *E:Z* es 1:0.3. Rendimiento: 65%. Los datos espectroscópicos siguientes corresponden al estereoisómero mayoritario.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Líquido incoloro.

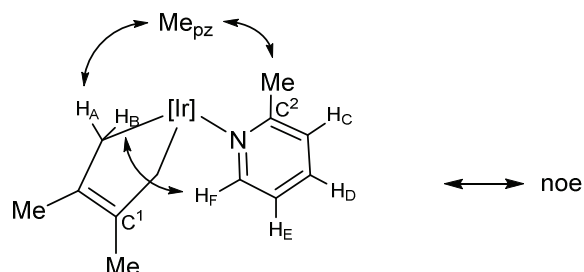
Peso molecular: 160.26 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.31-7.16 (m, 5 H, Ph), 6.28 (s a, 1 H, H_B), 2.41 (sept, 1 H, H_A), 1.81 (d, 3 H, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, Me_B), 1.10 (d, 6 H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 Me_A).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 144.8 (C¹), 138.9 (C²), 129.0, 128.0, 125.8 (2:2:1, CH_{Ph}), 122.7 (CH_B), 37.7 (CH_A), 21.5 (2 Me_A), 15.1 (Me_B).

HRMS(FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₁₂H₁₆: 160.1252 (160.1288).

Síntesis y caracterización del complejo 51:



Síntesis:

Una suspensión del complejo **42** (200 mg, 0.35 mmol) en C_6H_{12} (5 mL) se calienta a 60 °C, durante 12 horas, con 1.2 equivalentes de 2-picolina (42 μ L, 0.24 mmol). Tras enfriar, se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el residuo sólido se cromatografía a través de una columna de gel de sílice, el compuesto **51** se obtiene eluyendo con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (100:1), con un rendimiento del 60%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 664.68 $g \cdot mol^{-1}$.

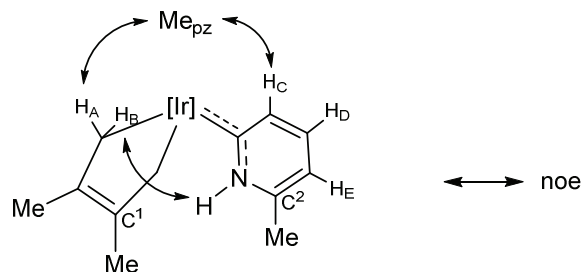
1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.50 (d, 1 H, H_F), 7.38 (t, 1 H, H_D), 6.87 (t, 1 H, H_E), 6.73 (d, 1 H, H_C), 5.67, 5.59 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 3.24, 2.55 (d, 2 H cada, $^2J_{HH}$ = 14.0 Hz, 2 H_A , 2 H_B), 2.41, 2.32, 2.01, 1.59 (s, 2:1:1:2, 6 Me_{pz}), 1.77 (s, 6 H, 2 C^1Me), 1.08 (s, 3 H, C^2Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, 25 °C): δ = 164.7 (C^2), 157.1 (CH_F), 151.5, 150.2, 142.9, 142.6 (1:2:1:2, C_{qpz}), 140.3 (2 C^1), 133.4 (CH_D), 125.1 (CH_C), 123.0 (CH_E), 108.5, 106.3 (1:2, CH_{pz}), 21.6 (C^2Me), 18.6 (2 C^1Me), 13.4, 13.0, 12.5, 12.4 (1:2:1:2, Me_{pz}), 13.2 (2 $IrCH_2$, $^1J_{CH}$ = 121 Hz).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{27}H_{39}BIrN_7$ ($M-H^+$): 664.2911 (664.2936).

Anal. Calc. para $C_{27}H_{39}BIrN_7$: C, 48.7; H, 5.9; N, 14.7. **Expt.:** C, 48.3; H, 6.1; N, 14.2.

Síntesis y caracterización del complejo 52:



Síntesis:

Una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C_6H_{12} (4 mL), se calienta a 150 °C, durante 12 horas, con 1.2 equivalentes de 2-picolina (21 μ L, 0.21 mmol). Se elimina el disolvente mediante evaporación a presión reducida y el residuo sólido se cromatografía en columna de gel de sílice. Se obtiene el producto **52** en la segunda fracción, eluyendo con una mezcla hexano:éter dietílico (100:1). Rendimiento: 75%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo pálido.

Peso molecular: 664.68 $g \cdot mol^{-1}$.

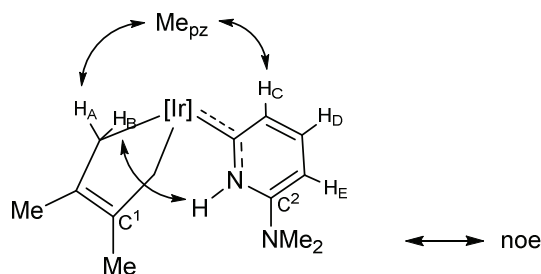
1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ = 11.10 (s a, 1 H, NH), 6.87 (d, 1 H, H_C), 6.74 (t, 1 H, H_D), 6.38 (d, 1 H, H_E), 5.71, 5.67 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.12 (d, 2 H, $^2J_{HH}$ = 14.3 Hz, 2 H_A), 2.40, 2.38 (s, 2:1, 3 Me_{pz}), 2.29 (s, 3 H, C^2Me), 2.26 (d, 2 H, 2 H_B), 2.06 (s, 3 H, Me_{pz}), 1.83 (s, 6 H, 2 C^1Me), 1.60 (s, 6 H, 2 Me_{pz}).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ = 184.5 (Ir=C), 150.8, 149.2 (1:2, C_{qz}), 147.0 (C^2), 143.1, 142.1 (1:2, C_{qz}), 142.4 (2 C^1), 139.0 (CH_C), 131.1 (CH_D), 111.9 (CH_E), 107.5, 106.3 (1:2, CH_{pz}), 19.7 (2 C^1Me), 19.3 (C^2Me), 14.0, 13.1, 12.8, 11.3 (2:1:2:1, Me_{pz}), 11.6 (2 $IrCH_2$, $^1J_{CH}$ = 120 Hz).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{27}H_{39}BIrN_7$ ($M-H^+$): 664.2911 (664.2904).

Anal. Calc. para $C_{27}H_{39}BIrN_7$: C, 48.7; H, 5.9; N, 14.7. **Expt.:** C, 48.6; H, 5.7; N, 15.1.

Síntesis y caracterización del complejo 53:



Síntesis:

Se calienta a 90 °C una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C₆H₁₂ (4 mL), durante 15 horas, con 1.2 equivalentes de 2-dimetilaminopiridina (25.5 μL, 0.21 mmol). Tras eliminar el disolvente a presión reducida se purifica el producto mediante cromatografía en columna de gel de sílice (*n*-hexano:éter dietílico, 20:1), rendimiento: 70%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 693.72 g·mol⁻¹.

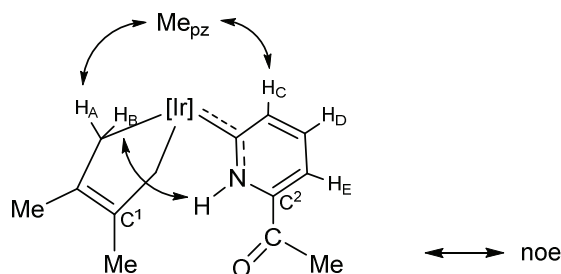
FT-IR (KBr): $\nu(\text{B-H})$ 2521.5, $\nu(\text{N-H})$ 3218 cm⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ = 10.72 (s a, 1 H, NH), 6.60 (d, 1 H, H_C), 6.35 (t, 1 H, H_D), 5.71, 5.70 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 5.19 (d, 1 H, H_E), 3.59 (d, 2 H, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 2 H_A), 2.81 (d, 2 H, 2 H_B), 2.36, 2.31, 2.28, 1.94, (s, 1:2:1:2, 6 Me_{pz}), 2.18 (s, 6 H, NMe₂), 2.00 (s, 6 H, 2 C¹Me).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 197.6 (Ir=C), 152.3 (C²), 150.5, 149.2 (1:2, C_{qpz}), 142.7, 141.7 (3:2, 2 C¹, C_{qpz}), 133.1 (CH_D), 129.0 (CH_C), 107.3, 106.1 (1:2, CH_{pz}), 93.8 (CH_E), 38.1 (NMe₂), 19.3 (2 C¹Me), 14.0, 12.9, 12.7, 11.0 (2:1:2:1, Me_{pz}), 10.6 (2 IrCH₂, ¹J_{CH} = 121 Hz).

Anal. Calc. para C₂₈H₄₂BrIrN₈: C, 48.4; H, 6.1; N, 16.1; **Epxt.**: C, 48.3; H, 6.1; N, 15.8.

Síntesis y caracterización del complejo 54:



Síntesis:

Una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C_6H_{12} (4 mL) se calienta a 90 °C, durante 15 horas, en presencia de 1.2 equivalentes de 2-acetilpiridina (23 μ L, 0.21 mmol). Se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el residuo sólido se purifica por medio de una cromatografía en columna de gel de sílice. El producto **54** se obtiene con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (10:1); el rendimiento es del 75%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color marrón.

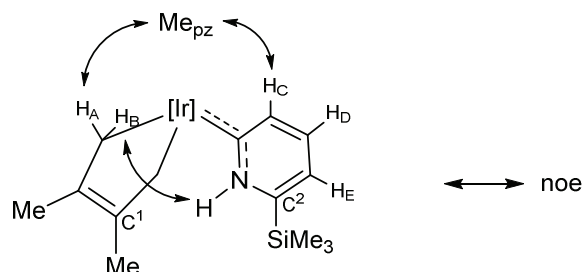
Peso molecular: 692.69 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ = 11.91 (s a, 1 H, NH), 7.15 (d, 1 H, H_C), 7.11 (d, 1 H, H_E), 6.87 (t, 1 H, H_D), 5.69, 5.64 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.17 (d, 2 H, $^2J_{HH}$ = 14.4 Hz, 2 H_A), 2.49 (s, 3 H, COMe), 2.25 (d, 2 H, 2 H_B), 2.37, 2.35, 2.07, 1.56, (s, 2:1:1:2, 6 Me_{pz}), 1.84 (s, 6 H, 2 C^1Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ = 191.0 (COMe), 188.4 (Ir=C), 151.3, 149.2 (1:2, C_{pz}), 148.6 (CH_C), 143.2 (C^2), 143.0, 142.3 (1:2, C_{pz}), 141.9 (2 C^1), 128.3 (CH_D), 115.6 (CH_E), 107.6, 106.4 (1:2, CH_{pz}), 24.7 (COMe), 19.5 (2 C^1Me), 13.9, 13.1, 12.8, 11.3 (2:1:2:1, Me_{pz}), 12.6 (2 $IrCH_2$, $^1J_{CH}$ = 120 Hz).

Anal. Calc. para $C_{28}H_{39}BIrN_7O$: C, 48.0; H, 5.6; N, 14.1; **Expt.:** C, 48.1; H, 5.7; N, 13.2.

Síntesis y caracterización del complejo 55:



Síntesis:

Una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C₆H₁₂ (3 mL), se calienta a 150 °C, durante 24 horas, con 1.2 equivalentes de 2-trimetilsililpiridina (34.9 μL, 0.21 mmol). Tras enfriar se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el residuo sólido se lava con *n*-pentano en frío (-20 °C). Rendimiento: 85%. La lenta evaporación a temperatura ambiente de una disolución saturada del complejo **55** en *n*-hexano:éter dietílico (1:1) proporciona cristales adecuados para el análisis mediante difracción de rayos X.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

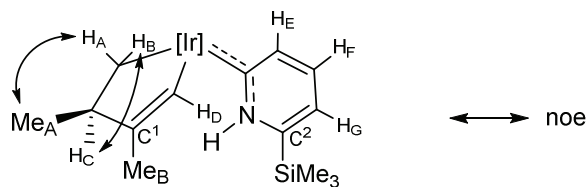
Peso molecular: 772.84 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 11.07 (s a, 1 H, NH), 6.92 (d, 1 H, H_C), 6.68 (m, 2 H, H_D, H_E), 5.67, 5.64 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.03 (d, 2 H, ²J_{HH} = 14.0 Hz, 2 H_A), 2.37, 2.35 (s, 2:1, 3 Me_{pz}), 2.28 (d, 2 H, 2 H_B), 2.00 (s, 3 H, Me_{pz}), 1.79 (s, 6 H, 2 C¹Me), 1.54 (s, 6 H, 2 Me_{pz}), 0.31 (s, 9 H, SiMe₃).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 185.1 (Ir=C), 154.3 (C²), 150.8, 149.2 (1:2, C_{qpz}), 144.1 (CH_C), 143.0, 142.0 (1:2, C_{qpz}), 142.3 (2 C¹), 128.7 (CH_D), 119.2 (CH_E), 107.5, 106.3 (1:2, CH_{pz}), 19.6 (2 C¹Me), 13.7, 13.1, 12.8, 11.1 (2:1:2:1, Me_{pz}), 11.7 (2 IrCH₂, ¹J_{CH} = 122 Hz), -2.5 (SiMe₃).

Anal. Calc. para C₂₉H₄₅BIrN₇Si: C 48.1, H 6.2, N 13.5. **Expt.:** C 48.0, H 6.4, N 13.3.

Síntesis y caracterización del complejo 56:



Síntesis:

Siguiendo el procedimiento experimental descrito para la síntesis del complejo **55**, pero calentando a 60 °C, se obtiene una mezcla de los compuestos **55**, **56** y *epi-56* en una relación aproximada de 1:0.5:0.2. La cromatografía en columna de gel de sílice de esta mezcla (*n*-hexano:éter dietílico, 100:0.1) permite obtener el compuesto **56** aunque siempre acompañado de una cantidad considerable del carbeno **55**.

Datos espectroscópicos y analíticos:

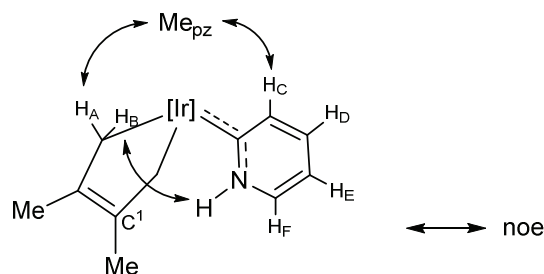
Sólido de color naranja.

Peso molecular: 772.84 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ = 12.7 (s a, 1 H, NH), 7.18 (s, 1 H, H_D), 6.90 (m, 1 H, H_E), 6.68 (m, 2 H, H_F, H_G), 5.70, 5.63, 5.60 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 3.02 (a partir de COSY, 1 H, H_B), 2.62 (m, 1 H, H_C), 2.38, 2.34, 2.31, 2.29 (s, 3 H cada, 4 Me_{pz}), 2.08 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 12.2, ³J_{HH} = 3.9 Hz, H_A), 1.94 (s, 3 H, Me_B), 1.84, 1.36 (s, 3 H cada, 2 Me_{pz}), 1.25 (d, 3 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Me_A), 0.36 (s, 9 H, SiMe₃).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 180.2 (Ir=C), 152.3, 152.2 (C², C¹), 150.0, 149.6, 149.0, 142.9, 142.4, 141.9 (C_{qpz}), 142.5 (CH_E), 132.4 (CH_D), 129.7, 120.5 (CH_F, CH_G), 107.5, 106.4, 106.0 (CH_{pz}), 46.8 (CH_C), 23.8 (Me_A), 21.9 (Me_B), 14.4, 14.0, 13.0, 12.5, 12.2, 12.1 (Me_{pz}), 3.1 (IrCH₂), -1.8 ppm (SiMe₃).

Síntesis y caracterización del complejo 57:



Síntesis:

Se disuelve el complejo **55** (300 mg, 0.41 mmol) en THF (20 mL) y se añade un exceso de NaOH acuoso (4 mL, 1.5 M). Tras calentar a 60 °C durante 24 horas, se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío. Se añaden 5 mL de agua y el producto se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄, se evapora el disolvente, el sólido resultante se lava con *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 85%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 650.65 g·mol⁻¹.

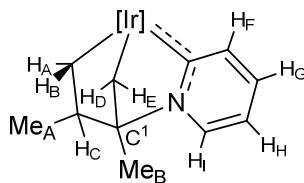
¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ = 11.1 (s a, 1 H, NH), 7.65 (d, 1 H, H_F), 7.02 (d, 1 H, H_C), 6.79 (t, 1 H, H_D), 6.58 (t, 1 H, H_E), 5.67, 5.64 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.05 (d, 2 H, ²J_{HH} = 14.5 Hz, 2 H_A), 2.37, 2.34 (s, 2:1, 3 Me_{pz}), 2.26 (d, 2 H, 2 H_B), 2.00 (s, 3 H, Me_{pz}), 1.78 (s, 6 H, 2 C¹Me), 1.56 (s, 6 H, 2 Me_{pz}).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 184.9 (Ir=C), 150.7, 149.0 (1:2, C_{qpz}), 143.4 (CH_C), 142.9 (C_{qpz}), 142.0 (2 C¹, 2 C_{qpz}), 137.3 (CH_F), 130.2 (CH_D), 112.3 (CH_E), 107.4, 106.2 (1:2, CH_{pz}), 19.4 (2 C¹Me), 13.7, 12.9, 12.6, 11.0 (2:1:2:1, Me_{pz}), 11.4 (2 IrCH₂, ¹J_{CH} = 122 Hz).

HRMS(FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₂₆H₃₇BIrN₇ (M-H⁺): 650.2755 (650.2771).

Anal. Calc. para C₂₆H₃₇BIrN₇: C, 48.0; H, 5.7; N, 15.0. **Expt.:** C, 48.3; H, 6.0; N, 14.6.

Síntesis y caracterización del complejo 59:



Síntesis:

Una suspensión del complejo **57** (40 mg, 0.06 mmol) en C₆H₁₂ (4 mL) se calienta a 150 °C durante 7 días. Se evapora el disolvente a vacío y el sólido se lava con *n*-pentano a -20 °C varias veces.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo oscuro.

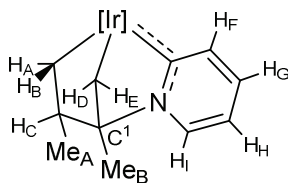
Peso molecular: 650.65 g·mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ = 7.40 (d, 1 H, H_I), 7.34 (d, 1 H, H_F), 6.34 (t, 1 H, H_G), 6.12 (t, 1 H, H_H), 5.72, 5.63, 5.58 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 3.34 (d, 1 H, ²J_{HH} = 10.4 Hz, H_D), 2.85 (s, 3 H, Me_{pz}), 2.75 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.4, ³J_{HH} = 9.3 Hz, H_B), 2.61 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.4, ³J_{HH} = 5.3 Hz, H_A), 2.31, 2.28, 2.25, 2.00, 1.59 (s, 3 H cada, 5 Me_{pz}), 2.33 (d, 1 H, H_E), 1.47 (m, 1 H, H_C), 1.45 (d, 3 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Me_A), 1.44 (s, 3 H, Me_B).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C): δ = 198.1 (Ir=C), 151.6, 149.4, 149.2, 142.8, 142.1, 142.0 (C_{qpz}), 140.3 (CH_I), 134.8 (CH_F), 129.4 (CH_H), 113.7 (CH_G), 108.3, 107.1, 107.0 (CH_{pz}), 88.5 (C¹), 44.9 (CH_C), 21.7 (Me_A), 25.0 (Me_B), 15.6, 14.9, 14.0, 13.2, 12.9 (1:2:1:1:1, Me_{pz}), 10.6 (IrCH_{2(D/E)}, ¹J_{CH} = 126 Hz), -3.6 (IrCH_{2(A/B)}, ¹J_{CH} = 126 Hz).

HRMS(FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₂₆H₃₇BIrN₇: 651.2833 (651.2858).

Síntesis y caracterización del complejo *epi*-59:



Síntesis:

Siguiendo el procedimiento experimental descrito para la síntesis del complejo **57**, pero partiendo de una mezcla de los compuestos **55**, **56** y *epi*-**56**, y calentando a 80 °C, se obtiene una mezcla de las especies **57**, **59** y *epi*-**59** en una relación aproximada de 1:0.5:0.2. Una cromatografía en capa fina preparativa (*n*-hexano:éter dietílico, 4:1) permite obtener una mezcla 2:1 de **59** y *epi*-**59**, que se ha utilizado para su caracterización. Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X mediante la lenta evaporación de una disolución de la mezcla de reacción en C₆D₆.

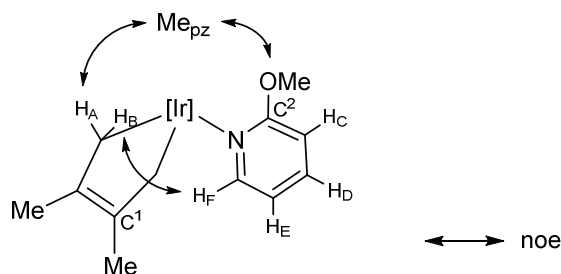
Datos espectroscópicos y analíticos:

Peso molecular: 650.65 g·mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.50 (d, 1 H, H_F), 7.31 (d, 1 H, H_I), 6.40 (t, 1 H, H_G), 6.09 (t, 1 H, H_H), 5.69, 5.68, 5.60 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 3.15, 2.45 (d, 1 H cada, ²J_{HH} = 10.1 Hz, H_D, H_E), 2.98 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.8, ³J_{HH} = 9.8, H_B), 2.76, 2.29, 2.27, 2.25, 2.08, 1.58 (s, 3 H cada, 6 Me_{pz}), 2.20 (m, 1 H, H_C), 1.78 (m, 1 H, H_A), 1.43 (s, 3 H, Me_B), 0.89 (d, 3 H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Me_A).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 125 MHz, 25 °C) datos seleccionados: δ = 191.1 (Ir=C), 42.4 (CH_C), 17.6 (Me_A), 15.0 (IrCH_{2(D/E)}), -2.94 (IrCH_{2(A/B)}).

Síntesis y caracterización del complejo 60:



Síntesis:

Se prepara una suspensión del complejo **42** (200 mg, 0.35 mmol) en C_6H_{12} (4 mL), tras añadir 1.2 equivalentes de 2-metoxipiridina (44 μ L, 0.42 mmol) se calienta a 60 $^{\circ}C$, durante 3 horas. Se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el sólido resultante se lava con *n*-pentano a -20 $^{\circ}C$. Rendimiento: 90%. El resultado de la reacción es el mismo utilizando benceno como disolvente.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo.

Peso molecular: 680.68 $g \cdot mol^{-1}$.

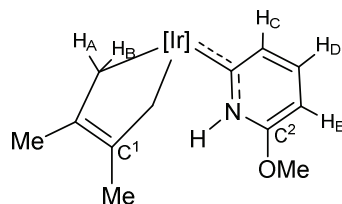
1H RMN (C_6D_6 , 400 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 8.56 (d, 1 H, H_F), 6.79 (t, 1 H, H_D), 6.27 (t, 1 H, H_E), 5.55, 5.53 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 5.44 (d, 1 H, H_C), 3.90 (d, 2 H, $^2J_{HH} = 13.6$ Hz, 2 H_A), 2.99 (d, 2 H, 2 H_B), 2.42 (s, 3 H, OMe), 2.35, 2.34, 2.20, 1.68 (s, 1:2:1:2, 6 Me_{pz}), 2.18 (s, 6 H, 2 C^1Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (C_6D_6 , 100 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 169.2 (C^2), 156.1 (CH_F), 151.1, 149.1, 143.1, 141.0 (1:2:1:2, C_{qpz}), 141.4 (2 C^1), 136.8 (CH_D), 119.0 (CH_E), 108.8, 106.0 (1:2, CH_{pz}), 103.5 (CH_C), 55.3 (OMe), 19.6 (2 C^1Me), 13.7, 13.6, 12.8, 12.7 (1:2:1:2, Me_{pz}), 13.2 (2 $IrCH_2$, $^1J_{CH} = 120$ Hz).

HRMS(FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{27}H_{39}BIrN_7O$: 681.2938 (681.2917).

Anal. Calc. para $C_{27}H_{39}BIrN_7O$: C, 47.6; H, 5.7; N, 14.4. **Expt.:** C, 47.2; H, 5.9; N, 14.4.

Síntesis y caracterización del complejo **61**:



Síntesis:

A una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C₆H₁₂ (3 mL) se le añaden 1.2 equivalentes de 2-metoxipiridina (22 μL, 0.21 mmol) y la mezcla se calienta a 90 °C, durante 15 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el espectro de RMN de ¹H confirma la presencia de los complejos **61** y *epi-62*, en una relación aproximada de 1:0.6. Las especies se separan mediante cromatografía en columna de gel de sílice; el complejo **61** eluye en la primera fracción con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (100:1). Rendimiento: 20%. El resultado de la reacción es el mismo al utilizar benceno como disolvente.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color naranja.

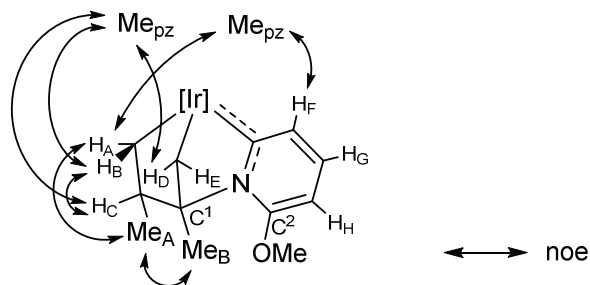
Peso molecular: 680.68 g·mol⁻¹.

¹H RMN (C₆D₆, 500 MHz, 25 °C): δ = 11.28 (s a, 1 H, NH), 6.85 (d, 1 H, H_C), 6.27 (t, 1 H, H_D), 5.70, 5.66 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 5.12 (d, 1 H, H_E), 3.68 (d, 2 H, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 2 H_A), 2.78 (d, 2 H, H_B), 2.78 (s, 3 H, OMe), 2.36, 2.30, 2.26, 2.15, (s, 1:2:1:2, 6 Me_{pz}), 1.87 (s, 6 H, 2 C¹Me).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 125 MHz, 25 °C): δ = 185.6 (Ir=C), 159.5 (C²), 150.6, 149.2 (1:2, C_{qpz}), 142.7 (2 C¹), 142.5, 141.8 (1:2, C_{qpz}), 135.4 (CH_C), 132.7 (CH_D), 107.6, 106.5 (1:2, CH_{pz}), 90.6 (CH_E), 54.2 (OMe), 19.7 (2 C¹Me), 14.1, 12.7, 12.5, 11.4 (2:1:2:1, Me_{pz}), 12.0 (2 IrCH₂).

C₂₇H₃₉BIrN₇O

Síntesis y caracterización del complejo *epi*-62:



Síntesis:

Seguindo el procedimiento experimental descrito en la síntesis del complejo **61**, la especie *epi*-**62** se aísla en la segunda fracción de la cromatografía (*n*-hexano:éter dietílico 100:1). Rendimiento: 35%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color marrón.

Peso molecular: 680.68 g·mol⁻¹.

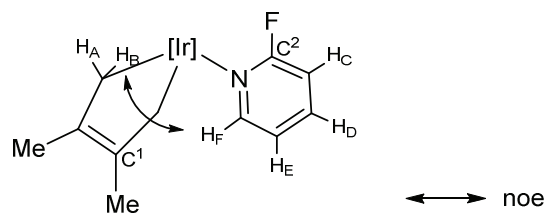
¹H RMN (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C): δ = 7.34 (d, 1 H, H_F), 6.56 (t, 1 H, H_G), 5.78, 5.72 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 5.41 (d, 1 H, H_H), 3.26 (d, 1 H, ²J_{HH} = 10.3 Hz, H_D), 3.10 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.5, ³J_{HH} = 10.1 Hz, H_B), 2.93 (s, 3 H, OMe), 2.85 (s, 3 H, Me_{pz}), 2.82 (d, 1 H, H_E), 2.33 (m, 1 H, H_C), 2.31, 2.30, 2.28, 2.13 (s, 3 H cada, 4 Me_{pz}), 2.08 (s, 3 H, C¹Me_B), 1.98 (dd, 1 H, ²J_{HH} = 11.5, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H_A), 1.88 (s, 3 H, Me_{pz}), 1.28 (d, 3 H, ³J_{HH} = 6.5 Hz, Me_A).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C): δ = 194.4 (Ir=C), 161.3 (C²), 151.2, 149.6, 149.5, 142.7, 142.2, 142.0 (C_{qpz}), 133.3 (CH_F), 132.1 (CH_G), 107.8, 107.1 (1:2, CH_{pz}), 93.8 (CH_H), 92.8 (C¹), 54.8 (OMe), 43.9 (CH_C), 28.4 (Me_B), 19.7 (IrCH_{2(D/E)}), ¹J_{CH} = 124 Hz), 19.1 (Me_A), 15.0, 14.7, 14.6, 13.0 (1:1:1:3, Me_{pz}), -1.5 (IrCH_{2(A/B)}), ¹J_{CH} = 124 Hz).

HRMS(FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₂₇H₃₉BIrN₇O: 681.2938 (681.2961).

Anal. Calc. para C₂₇H₃₉BIrN₇O: C, 47.6; H, 5.7; N, 14.4. **Expt.:** C, 47.4; H, 5.3; N, 14.3.

Síntesis y caracterización del complejo **63**:



Síntesis:

Una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C_6H_{12} (6 mL) se calienta a 60 °C, durante 24 horas, con 1.2 equivalentes de 2-fluoropiridina (18 μ l, 0.21 mmol). Tras eliminar el disolvente mediante evaporación a presión reducida, se somete el residuo sólido a una cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo el complejo **63** con una mezcla *n*-hexano:éter dietílico (20:1), rendimiento: 60%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo-verdoso.

Peso molecular: 668.64 $g \cdot mol^{-1}$.

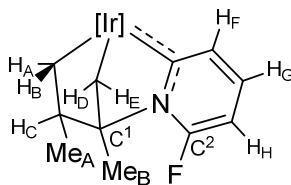
1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ = 8.28 (m, 1 H, H_F), 7.63 (q, 1 H, $^4J_{FH}$ = 7.4 Hz, H_D), 7.0 (t, 1 H, H_E), 6.46 (dd, 1 H, $^3J_{FH}$ = 3.2 Hz, H_C), 5.65, 5.60 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 3.24 (d, 2 H, $^2J_{HH}$ = 14.3 Hz, 2 H_A), 2.45 (d, 2 H, 2 H_B), 2.39, 2.33, 1.99, 1.56 (s, 2:1:1:2, 6 Me_{pz}), 1.75 (s, 6 H, 2 C^1Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, 25 °C): δ = 168.4 (d, $^1J_{CF}$ = 260 Hz, C^2), 155.2 (CH_F), 151.5, 149.0, 143.1, 142.7 (1:2:1:2, C_{qpz}), 140.2 (2 C^1), 138.0 (d, $^3J_{CF}$ = 9 Hz, CH_D), 122.6 (d, $^4J_{CF}$ = 4 Hz, CH_E), 108.8 (d, $^2J_{CF}$ = 30 Hz, CH_C), 108.4, 105.9 (1:2, CH_{pz}), 18.6 (2 C^1Me), 13.4, 13.0, 12.4, 12.0 (1:2:2:1, Me_{pz}), 12.0 (2 $IrCH_2$).

HRMS(FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{26}H_{36}BFIrN_7$: 669.2739 (669.2744).

Anal. Calc. para $C_{26}H_{36}BFIrN_7$: C, 46.7; H, 5.4; N, 14.6. **Expt.:** C, 46.5; H, 5.9; N, 13.9.

Síntesis y caracterización del complejo *epi*-64:



Síntesis:

Se calienta una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C_6H_{12} (4 mL) a 150 °C, durante 24 horas, con 1.2 equivalentes de 2-fluoropiridina (18 μ l, 0.21 mmol). Se elimina el disolvente a presión reducida y se cromatografía el residuo sólido a través de una columna de gel de sílice, eluyendo el complejo *epi*-**64** con una mezcla *n*-hexano:éter dietílico (60:1), rendimiento: 40%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo pálido.

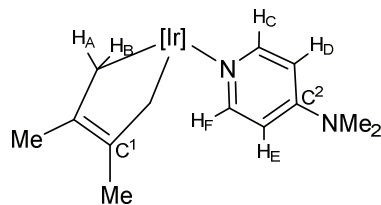
Peso molecular: 668.64 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.28 (d, 1 H, H_F), 7.01 (q, 1 H, $^4J_{HF}$ = 7.5 Hz, H_G), 6.27 (t, 1 H, $^3J_{HF}$ = 7.5 Hz, H_H), 5.77, 5.65, 5.61 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.77 (d, 1 H, $^2J_{HH}$ = 10.3 Hz, H_D), 2.57 (s, 3 H, Me_{pz}), 2.45 (dd, 1 H, $^2J_{HH}$ = 12.1, $^3J_{HH}$ = 10.2 Hz, H_B), 2.35, 2.34, 2.33 (s, 3 H cada, 3 Me_{pz}), 2.28 (d, 1 H, H_E), 2.0 (m, 1 H, H_C), 1.84 (s, 6 H, Me_{pz} , Me_B), 1.59 (s, 3 H, Me_{pz}), 1.43 (dd, 1 H, $^2J_{HH}$ = 12.1, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, H_A), 0.93 (d, 3 H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, Me_A).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ = 193 (d, $^3J_{CF}$ = 9 Hz, Ir=C), 159 (d, $^1J_{CF}$ = 270 Hz, C^2), 151.2, 149.3, 143.1, 142.3, 142.1 (1:2:1:1:1, C_{qpz}), 136.2 (d, $^4J_{CF}$ = 3 Hz, CH_F), 132.8 (d, $^3J_{CF}$ = 9 Hz, CH_G), 107.6, 106.6, 106.5 (CH_{pz}), 96.9 (d, $^2J_{CF}$ = 24 Hz, CH_H), 93.8 (C^1), 42.5 (CH_C), 26.0 (d, $^4J_{CF}$ = 17 Hz, Me_B), 17.8 (Me_A), 17.7 (Ir $CH_{2(D/E)}$, $^1J_{CH}$ = 127 Hz), 14.4, 14.3, 14.0, 12.9, 12.8, 12.7 (Me_{pz}), -2.9 (Ir $CH_{2(A/B)}$, $^1J_{CH}$ = 126 Hz).

HRMS(FAB) *m/z* calc. (expt.) para $C_{26}H_{36}BFIrN_7$: 669.2739 (669.2731).

Síntesis y caracterización del complejo 65:



Síntesis:

A una suspensión del complejo **42** (40 mg, 0.07 mmol) en C₆H₁₂ (2 mL), se le añade 1 equivalente de 4-dimetilaminopiridina (11 mg, 0.07 mmol) y se calienta a 60 °C, durante 5 horas. Tras enfriar, se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el residuo sólido resultante se lava con *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 80%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo pálido.

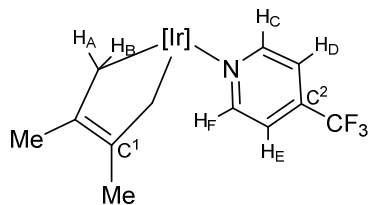
Peso molecular: 693.72 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 7.87, 7.28 (d, 1 H cada, H_C, H_F), 6.40, 5.97 (d, 1 H cada, H_D, H_E), 5.66, 5.60 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 3.12, 2.52 (d, 2 H cada, ²J_{HH} = 13.8 Hz, 2 H_AH_B), 2.92 (s, 6 H, NMe₂), 2.38, 2.33, 1.98, 1.55 (s, 2:1:1:2, 6 Me_{pz}), 1.74 (s, 6 H, 2 C¹Me).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 154.5, 151.9 (CH_C, CH_F), 152.2 (C²), 151.6, 149.4, 143.1, 142.1 (1:2:1:2, C_{qpz}), 140.1 (2 C¹), 108.6, 106.8 (CH_D, CH_E), 108.1, 106.5 (1:2, CH_{pz}), 39.1 (NMe₂), 18.9 (2 C¹Me), 13.6, 13.2, 12.7, 11.7 (1:2:2:1, Me_{pz}), 10.0 (2 IrCH₂).

HRMS(FAB) *m/z* calc. (expt.) para C₂₈H₄₂BIrN₈: 694.3255 (694.3239).

Síntesis y caracterización del complejo 66:



Síntesis:

A una suspensión del complejo **42** (50 mg, 0.08 mmol) en C_6H_{12} (2 mL), se le añade 1 equivalente de 4-trifluorometilpiridina (12 μ L, 0.08 mmol) y se calienta a 60 °C, durante 5 horas. Se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el residuo sólido resultante se lava con *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 85%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

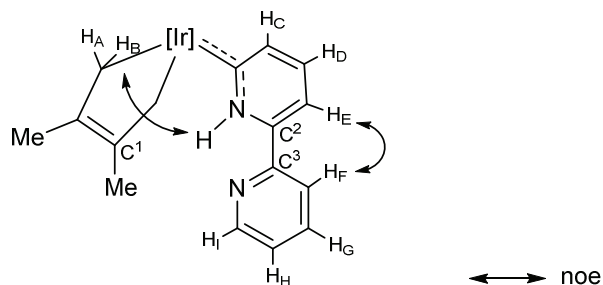
Peso molecular: 718.65 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ = 8.55, 8.11 (d, 1 H cada, $^3J_{HH}$ = 5.5 Hz, H_C , H_F), 7.36, 6.82 (s a, 1 H cada, H_D , H_E), 5.68, 5.64 (2:1, 3 CH_{pz}), 3.37 (d, 2 H, $^2J_{HH}$ = 14.5 Hz, 2 H_A), 2.34 (s a, 5 H, 2 H_B , Me_{pz}), 2.39, 2.01, 1.41 (2:1:2, 5 Me_{pz}), 1.74 (2 C^1Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ = 157.8, 157.7 (CH_C , CH_F), 152.1, 149.2, 143.6, 142.7 (1:2:1:2, C_{qpz}), 140.0 (2 C^1), 134.0 (d, $^2J_{CF}$ = 32.8 Hz, C^2), 122.1, 119.0 (CH_D , CH_E), 108.5, 107.0 (1:2, CH_{pz}), 27.0 (CF_3), 18.8 (2 C^1Me), 13.6, 13.1, 12.6, 12.5 (1:2:1:4, 6 Me_{pz} , 2 $IrCH_2$).

HRMS(FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{27}H_{36}BF_3IrN_7$: 719.2701 (719.2685).

Síntesis y caracterización del complejo 67:



Síntesis:

A una disolución del complejo **42** (150 mg, 0.26 mmol) en C_6H_{12} (5 mL) se le añaden 2 equivalentes de 2,2'-bipiridina (56 mg, 0.52 mmol). Tras calentar a 90 °C, durante 20 horas, se elimina el disolvente por evaporación a vacío y el residuo sólido se cromatografía en una columna de gel de sílice. El complejo **67** se obtiene eluyendo con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (20:1). Se obtienen cristales adecuados para el análisis mediante difracción de rayos X, mediante la lenta evaporación a temperatura ambiente de una disolución saturada del complejo en $CHCl_3$:éter dietílico (1:1). Rendimiento 34%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

Peso molecular: 727.73 $g \cdot mol^{-1}$.

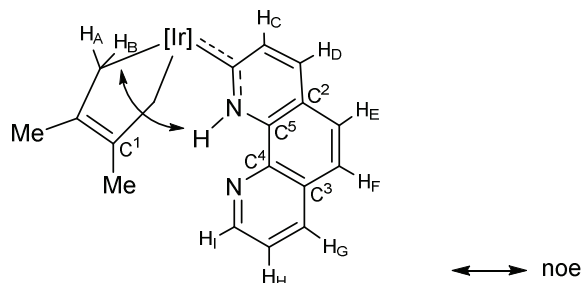
FT-IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3140, 3120 cm^{-1}

1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, 25 °C): δ = 12.60 (s a, 1 H, NH), 8.72 (dq, 1 H, H_I), 7.80 (td, 1 H, H_G), 7.75 (dt, 1 H, H_F), 7.33 (ddd, 1 H, H_H), 7.19 (dt, 1 H, H_E), 7.04 (dt, 1 H, H_C), 6.87 (dd, 1 H, H_D), 5.69, 5.65 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.13 (d, 2 H, $^2J_{HH} = 14.3$ Hz, 2 H_A), 2.38, 2.36, 2.11, 1.61, (s, 2:1:1:2, 6 Me_{pz}), 2.34 (d, 2 H, H_B), 1.84 (s, 6 H, 2 C^1Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 100 MHz, 25 °C): δ = 185.5 (Ir=C), 151.1, 149.2 (1:2, C_{qpz}), 149.5 (C^2), 149.4 (CH_I), 145.5 (C^3), 143.9 (CH_C), 142.9, 142.0 (1:2, C_{qpz}), 141.8 (2 C^1), 136.9 (CH_G), 129.7 (CH_D), 123.9 (CH_H), 119.1 (CH_F), 109.8 (CH_E), 107.4, 106.2 (1:2, CH_{pz}), 19.5 (2 C^1Me), 13.9, 13.0, 12.7, 11.3 (2:1:2:1, Me_{pz}), 11.8 ($^1J_{CH} = 121$ Hz, 2 $IrCH_2$).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{31}H_{40}BIrN_8$: 727.2993 (727.3020).

Síntesis y caracterización del complejo 68:



Síntesis:

A una disolución del complejo **42** (150 mg, 0.26 mmol) en C_6H_6 (6 mL) se le añaden 2 equivalentes de 1,10-fenantrolina (94 mg, 0.52 mmol). Tras calentar a 90 °C, durante 20 horas, se elimina el disolvente por evaporación a presión reducida. El crudo de reacción muestra que ha formado una mezcla aproximadamente 1:1 del producto **68** y el piridilideno equivalente derivado del fragmento $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2]$. El residuo sólido se cromatografía en una columna de gel de sílice, obteniéndose el complejo **68** en la segunda fracción al eluir con una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (20:1). Se obtienen cristales a partir de una disolución saturada del complejo en una mezcla de *n*-pentano:éter dietílico, a -20 °C. Rendimiento: 20%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

Peso molecular: 751.75 $g \cdot mol^{-1}$.

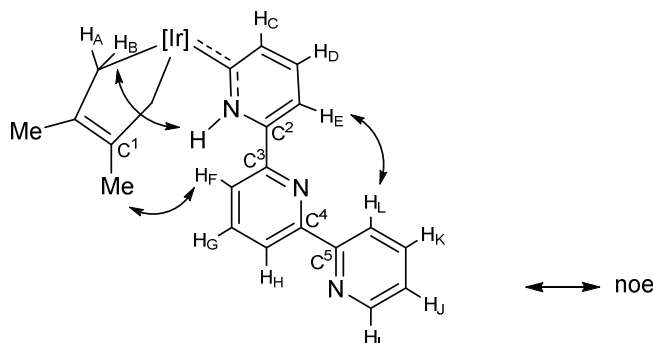
FT-IR (KBr): $\nu(N-H)$ 3160, 3140 cm^{-1}

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 °C): δ = 13.20 (s a, 1 H, NH), 9.00 (dd, 1 H, H_I), 8.17 (dd, 1 H, H_G), 7.63 (d, 1 H, H_F), 7.58 (d, 1 H, H_E), 7.55 (dd, 1 H, H_H), 7.25 (d, 1 H, H_D), 7.19 (dd, 1 H, H_C), 5.73, 5.67 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.28 (d, 2 H, $^2J_{HH} = 14.0$ Hz, 2 H_A), 2.49 (d, 2 H, H_B), 2.41, 2.39, 2.19, 1.58, (s, 2:1:1:2, 6 Me_{pz}), 1.96 (s, 6 H, 2 C^1Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 °C): δ = 189.7 (Ir=C), 151.4, 149.5 (1:2, C_{qpz}), 149.5 (CH_I), 143.4 (CH_C), 143.1, 142.2 (1:2, C_{qpz}), 141.8 (2 C^1), 138.8, 138.1, 127.9, 122.4 (C^4 , C^5 , C^2 , C^3), 135.6 (CH_G), 127.4 (CH_D), 125.8 (CH_E), 122.9 (CH_H), 122.1 (CH_F), 107.6, 106.3 (2:1, CH_{pz}), 19.7 (2 C^1Me), 14.1, 13.1, 12.9, 11.5 (2:1:2:1, Me_{pz}), 12.8 ($^1J_{CH} = 122$ Hz, 2 $IrCH_2$).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $C_{33}H_{40}BIrN_8$: 751.3018 (751.3020).

Síntesis y caracterización del complejo **69**:



Síntesis:

A una suspensión del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C₆H₁₂ (4 mL) se le añaden 2 equivalentes de 2,2':6',2''-terpiridina (86 mg, 0.35 mmol) y se calienta la mezcla a 90 °C, durante 20 horas. El disolvente se elimina por evaporación a vacío y el residuo se cromatografía en una columna de gel de sílice. El complejo **69** se obtiene en la primera fracción utilizándose como eluyente una mezcla de *n*-hexano:éter dietílico (19:1). El complejo **69** se recristaliza mediante la lenta evaporación de una disolución en CH₂Cl₂:*n*-pentano (1:2) dando lugar al confórmero **69-I**, o bien en CH₂Cl₂:éter dietílico (1:1) generando el confórmero **69-II**. Rendimiento: 37%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo.

Peso molecular: 804.81 g·mol⁻¹.

FT-IR (KBr): $\nu(\text{N-H})$ 3225 cm⁻¹

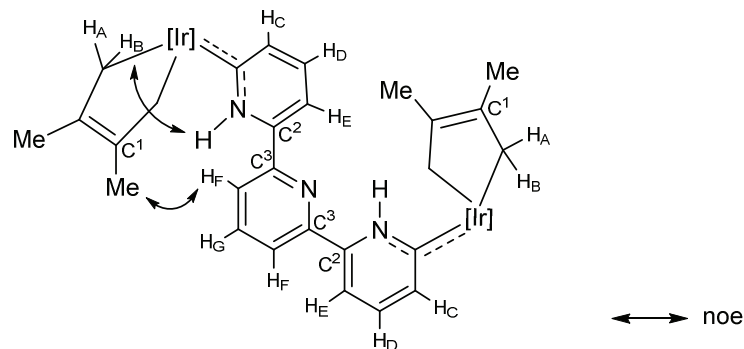
UV-Vis: λ_{max} (MeCN) nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 193 (10⁵), 279 (2.5·10⁴), 305 (2.1·10⁴), 370 (7.2·10³). Espectrofotómetro Varian Cary-100-Conc.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 11.80 (s a, 1 H, NH), 8.72 (d, 1 H, H_I), 8.56 (d, 1 H, H_L), 8.54 (d, 1 H, H_H), 8.01 (t, 1 H, H_G), 7.92 (t, 1 H, H_K), 7.71 (d, 1 H, H_F), 7.59 (d, 1 H, H_E), 7.38 (dd, 1 H, H_J), 7.04 (d, 1 H, H_C), 6.95 (t, 1 H, H_D), 5.69, 5.67 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.14 (d, 2 H, ²J_{HH} = 14.4 Hz, 2 H_A), 2.42 (d, 2 H, H_B), 2.39, 2.37, 2.05, 1.62, (s, 2:1:1:2, 6 Me_{pz}), 1.83 (s, 6 H, 2 C¹Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 125 MHz, 25 °C): δ = 185.7 (Ir=C), 156.0 (C^4), 155.1 (C^5), 150.9, 149.3 (1:2, C_{qpz}), 149.8 (C^3), 148.9 (CH_I), 146.9 (C^2), 143.1, 142.2 (1:2, C_{qpz}), 142.5 (2 C^1), 138.3 (CH_G), 137.5 (CH_K), 130.3 (CH_D), 124.3 (CH_J), 121.8 (CH_L , CH_H), 119.2 (CH_F), 111.8 (CH_E), 107.6, 106.4 (1:2, CH_{pz}), 19.9 (2 C^1Me), 14.1, 13.1, 12.8, 11.2 (2:1:2:1, Me_{pz}), 12.0 ($^1J_{\text{CH}} = 121$ Hz, 2 Ir CH_2).

HRMS (FAB) m/z calc. (expt.) para $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{BIrN}_9$: 804.3286 (804.3281).

Síntesis y caracterización del complejo 70:



Síntesis:

Siguiendo el procedimiento descrito para la síntesis del complejo **69**, la especie **70** se obtiene en la segunda fracción de la columna de cromatografía, eluyendo con la misma mezcla de disolventes. El complejo **70** se recrystaliza mediante la evaporación de una disolución en THF:*n*-pentano (1:1). Como se comenta en la discusión de resultados, el rendimiento depende de la relación iridio:terpiridina utilizada, de manera que con una relación de 2:1 se obtiene el mayor rendimiento (64%).

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo oscuro.

Peso molecular: 1376.36 g·mol⁻¹.

FT-IR (KBr): $\nu(\text{N-H})$ 3175 cm⁻¹

UV-Vis: λ_{max} (MeCN) nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 193 ($1.4 \cdot 10^5$), 308 ($2.7 \cdot 10^4$), 370 ($1.3 \cdot 10^4$). Espectrofotómetro Varian Cary-100-Conc.

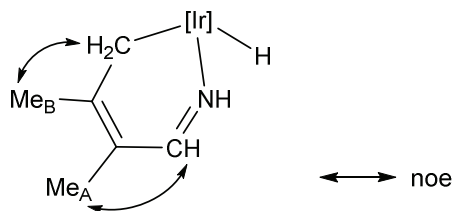
¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ = 11.76 (s a, 2 H, 2 NH), 8.04 (t, 1 H, H_G), 7.72 (d, 2 H, 2 H_F), 7.53 (d, 2 H, 2 H_E), 7.07 (d, 2 H, 2 H_C), 6.98 (t, 2 H, 2 H_D), 5.69, 5.66 (s, 1:2, 6 CH_{pz}), 3.15 (d, 4 H, ²J_{HH} = 14.6 Hz, 4 H_A), 2.38 (d, 4 H, 4 H_B), 2.38, 2.36, 2.03, 1.61, (s, 2:1:1:2, 12 Me_{pz}), 1.81 (s, 12 H, 4 C¹Me).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 186.0 (2 Ir=C), 151.1, 149.1 (1:2, C_{qpz}), 150.8 (2 C³), 146.1 (2 C²), 144.2 (2 CH_C), 143.1, 142.1 (1:2, C_{qpz}), 142.4 (4 C¹), 138.6 (CH_G), 130.1 (2 CH_D), 119.3 (2 CH_F), 112.3

(2 CH_E), 107.5, 106.2 (1:2, CH_{pz}), 19.7 (4 C¹Me), 13.8, 12.9, 12.6, 11.1 (2:1:2:1, Me_{pz}), 12.0 (4 IrCH₂).

Anal. Calc. para C₅₇H₇₅B₂Ir₂N₁₅: C, 49.7; H, 5.5; N, 15.2. **Expt.:** C, 50.6; H, 5.7; N, 14.5.

Síntesis y caracterización del complejo 71:



Síntesis:

Se calienta una disolución del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en THF (4 mL) con 1.1 equivalentes de NH₂OH (solución acuosa al 50%, 11.8 μL, 0.19 mmol), a 60 °C, durante 2 horas. El espectro de ¹H de RMN en CDCl₃ del crudo de reacción muestra una conversión cuantitativa al producto **71**. Tras evaporar el disolvente mediante evaporación a vacío, el producto se purifica mediante dos lavados con *n*-pentano a -20 °C. Rendimiento: 90%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color amarillo-marrón.

Peso molecular: 586.56 g·mol⁻¹.

FT-IR (KBr): ν(N-H) 3270 cm⁻¹.

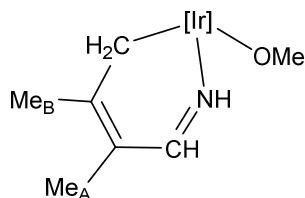
¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 9.97 (d a, 1 H, ³J_{HH} = 11.5 Hz, NH), 7.76 (d, 1 H, CH), 5.73, 5.70 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 5.15, 3.87 (d, 1 H cada, ²J_{HH} = 19.2 Hz, IrCH₂), 2.40, 2.37, 2.33, 2.20, 2.00 (s, 1:1:2:1:1, 6 Me_{pz}), 1.95 (s, 3 H, Me_A), 1.79 (s, 3 H, Me_B), -20.64 (s, 1 H, Ir-H).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 161.3 (CH), 158.4 (CMe_B), 151.0, 149.7, 148.3, 143.3, 143.0, 142.9 (C_{qpz}), 124.4 (CMe_A), 106.8, 106.2, 105.3 (CH_{pz}), 24.1 (Me_B), 18.8 (Me_A), 15.3, 13.9, 13.0, 12.5, 12.4 (1:1:1:2:1, Me_{pz}), -2.7 (¹J_{CH} = 122 Hz, IrCH₂).

HRMS(FAB) *m/z* calcd. (expt.) para C₂₁H₃₂BIrN₇ (M-H⁺): 586.2442 (586.2424).

Anal. Calc. para C₂₁H₃₃BIrN₇: C, 43.0; H, 5.6; N, 16.7. **Expt.:** C, 42.8; H, 5.6; N, 16.1.

Síntesis y caracterización del complejo 72:



Síntesis:

Una suspensión del complejo **71** en CH₃OH se calienta a 60 °C, al aire, durante 48 horas; tras eliminar el disolvente por filtración y secar el residuo a vacío, se obtiene el complejo **72** con un rendimiento del 80%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

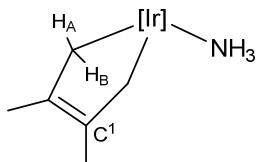
Sólido de color naranja.

Peso molecular: 615.58 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, 25 °C): δ = 10.17 (s a, 1 H, NH), 7.89 (d, 1 H, ³J_{HH} = 11.8 Hz, CH), 5.90, 5.79, 5.69 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 5.25, 5.09 (d, 1 H cada, ²J_{HH} = 20.0 Hz, IrCH₂), 2.78 (s, 3 H, OCH₃), 2.64, 2.49, 2.44, 2.41, 2.38 (s, 1:1:1:2:1, 6 Me_{pz}), 1.98 (s, 3 H, Me_A), 1.85 (s, 3 H, Me_B).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 100 MHz, 25 °C): δ = 164.4 (CH), 155.8 (CMe_B), 151.6, 151.1, 149.2, 144.3, 143.7, 143.6 (C_{qpz}), 124.2 (CMe_A), 108.0, 107.6, 106.6 (CH_{pz}), 55.8 (OCH₃), 23.5 (Me_B), 19.2 (Me_A), 13.6, 12.9, 12.8, 12.6, 12.3, 12.0 (Me_{pz}), 3.6 (¹J_{CH} = 122 Hz, IrCH₂).

Síntesis y caracterización del complejo 73:



Síntesis:

Una disolución del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C_6H_6 (5 mL) con 5 equivalentes de NH_4OH (solución acuosa al 25%, 64.5 μL , 0.85 mmol), se calienta a 80 $^{\circ}C$, durante 2 horas. Se elimina la mayor parte del disolvente mediante evaporación a vacío y se extrae el producto con CH_2Cl_2 (3 x 4 mL), se seca con $MgSO_4$ y la eliminación del disolvente mediante evaporación a vacío proporciona el complejo **73** con un rendimiento del 85%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color blanco.

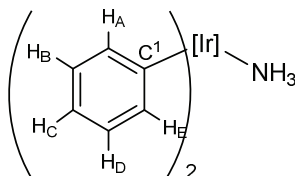
Peso molecular: 588.5 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 5.68, 5.61 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 3.18 (d, 2 H, $^2J_{HH}$ = 15.0 Hz, 2 H_A), 2.87 (s a, 3 H, NH_3), 2.35 (d, 2 H, 2 H_B), 2.33, 2.29, 2.25, 1.91 (s, 2:1:2:1, 6 Me_{pz}), 1.69 (s, 6 H, 2 C^1Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 151.7, 149.1, 142.8, 142.7 (1:2:1:2, C_{pz}), 139.4 (2 C^1), 107.7, 106.9 (1:2, CH_{pz}), 18.9 (2 C^1Me), 13.8, 13.4, 12.6, 10.8 (2:1:2:1, Me_{pz}), 8.0 (2 $IrCH_2$).

Anal. Calc. para $C_{21}H_{35}BIrN_7$: C, 42.8; H, 5.9; N, 16.6. **Expt.:** C, 42.5; H, 5.9; N, 16.8.

Síntesis y caracterización del complejo 74:



Síntesis:

Una disolución del complejo **1** (100 mg, 0.15 mmol) en C_6H_6 (5 mL) con 5 equivalentes de NH_4OH (solución acuosa al 25%, 58 μL , 0.75 mmol), se calienta a 60 $^{\circ}C$, durante 12 horas. Se elimina la mayor parte del disolvente mediante evaporación a vacío y se extrae el producto con CH_2Cl_2 (3 x 4 mL), se seca con $MgSO_4$ y tras eliminar el disolvente mediante vacío se obtiene el complejo **74** con un rendimiento del 80%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color blanco.

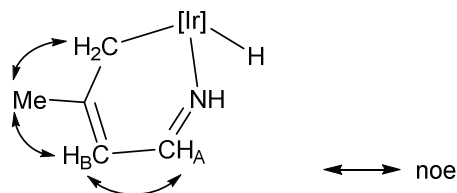
Peso molecular: 660.65 $g \cdot mol^{-1}$.

1H RMN ($CDCl_3$, 500 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 7.62, 7.13, 6.80, 6.63, 6.37 (d, t, t, t, d, 2 H cada, 10 CH_{Ph}), 5.73, 5.69 (s, 1:2, 3 CH_{pz}), 3.42 (s a, 3 H NH_3), 2.50, 2.45, 1.26, 0.99 (s, 1:2:2:1, 6 Me_{pz}).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 125 MHz, 25 $^{\circ}C$): δ = 151.4, 149.3, 143.2, 142.8 (1:2:2:1, C_{qz}), 141.7, 132.0, 128.4, 126.1, 125.8 (5 CH_{Ph}), 137.3 (C^1), 107.3, 107.1 (1:2, CH_{pz}), 15.6, 13.3, 12.7, 12.2 (1:1:2:2, Me_{pz}).

Anal. Calc. para $C_{27}H_{35}BIrN_7$: C, 49.1; H, 5.3; N, 14.8. **Expt.:** C, 49.4; H, 5.3; N, 14.4.

Síntesis y caracterización del complejo 76:



Síntesis:

Una disolución del complejo **75** (50 mg, 0.09 mmol) en THF (3 mL), con 1.1 equivalentes de NH₂OH (solución acuosa al 50%, 6 μL, 0.1 mmol), se calienta a 120 °C durante 12 horas. Se elimina el disolvente mediante evaporación a vacío y el sólido resultante se lava con *n*-pentano. Rendimiento: 85%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color naranja.

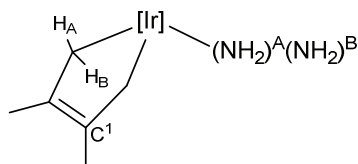
Peso molecular: 572.5 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): δ = 9.90 (d, 1 H, ³J_{HH} = 11.5 Hz, NH), 7.72 (dd, 1 H, ³J_{HH} = 4.5 Hz, CH_A), 5.87 (s a, 1 H, CH_B), 5.73, 5.71, 5.69 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 5.14, 3.64 (d, 1 H cada, ²J_{HH} = 19 Hz, IrCH₂), 2.40, 2.38, 2.33, 2.20, 2.03 (s, 1:1:2:1:1, 6 Me_{pz}), 1.80 (s, 3 H, Me), -20.59 (s, 1 H, Ir-H).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C): δ = 165.6 (CMe), 157.5 (CH_A), 150.9, 149.7, 148.3, 143.3, 143.0, 142.9 (C_{qpz}), 121.2 (CH_B), 106.7, 106.2, 105.3 (CH_{pz}), 28.8 (Me), 15.2, 13.8, 12.9, 12.5, 12.4, 12.3 (Me_{pz}), -6.4 (IrCH₂).

HRMS(FAB) *m/z* calcd. (expt.) para C₂₀H₃₀BIrN₇ (M-H⁺): 572.2285 (572.2297).

Síntesis y caracterización del complejo 77:



Síntesis:

Una disolución del complejo **42** (100 mg, 0.17 mmol) en C₆H₆ (4 mL) se agita a temperatura ambiente con 1.2 equivalentes de hidracina (monohidrato, 6.1 mg, 0.20 mmol) durante 12 horas. En ese tiempo la disolución adquiere un intenso color granate. Tras eliminar el disolvente mediante evaporación a vacío el complejo **77** se purifica mediante lavados con éter dietílico. Rendimiento 65%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color blanco.

Peso molecular: 603.60 g·mol⁻¹.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz, 25 °C): δ = 5.73, 5.59 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 5.11 (s a, 2 H, NH₂^B), 3.16 (d, 2 H, ²J_{HH} = 15 Hz, 2 H_A), 2.36 (s, 2 Me_{pz}), 2.33 (s a, 8 H, 2 Me_{pz}, 2 H_B), 2.28, 1.85 (s, 3 H cada, 2 Me_{pz}), 1.64 (s, 6 H, 2 C¹Me).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 125 MHz, 25 °C): δ = 151.6, 149.7, 143.1 (1:2:3, C_{qpz}), 139.6 (C¹), 107.9, 107.1 (1:2, CH_{pz}), 19.0 (2 C¹Me), 14.2, 13.4, 12.8, 11.0 (2:1:2:1, Me_{pz}), 9.1 (2 IrCH₂).

Anal. Calc. para C₂₁H₃₆BIrN₈: C, 41.7; H, 6.0; N, 18.5. **Expt.:** C, 41.5; H, 5.9; N, 18.1.

Anexo

Datos cristalográficos

Complejo 9

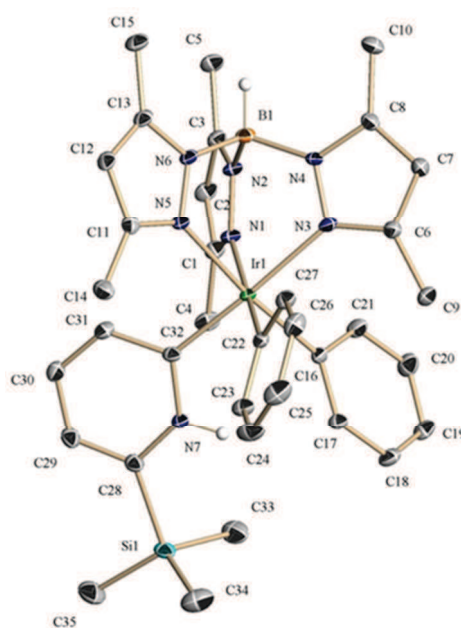
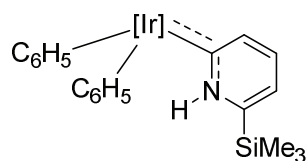


Tabla A1

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 9

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.1682(17)	Ir–C16	2.0590(16)
Ir–N3	2.1232(17)	Ir–C22	2.050(2)
Ir–N5	2.1716(13)	Ir–C32	1.9785(19)
N7–C28	1.389(3)	C30–C31	1.368(3)
C28–C29	1.368(3)	C31–C32	1.430(3)
C29–C30	1.409(3)	N7–C32	1.372(2)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	86.33(7)	C22–Ir–C32	95.64(8)
N1–Ir–N5	86.41(9)	C16–Ir–C22	93.92(11)
N3–Ir–N5	87.12(6)	C16–Ir–C32	92.99(8)
N1–Ir–C16	91.97(10)	N3–Ir–C16	86.97(7)
N1–Ir–C22	173.31(6)	N5–Ir–C32	92.74(7)
N1–Ir–C32	87.21(7)	C28–N7–C32	128.78(17)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A2

Datos cristalográficos para el complejo 9

Fórmula	$C_{35}H_{45}BIrN_7Si$
Peso molecular	794.88
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.4368(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.4478(5) \text{ \AA}$ $\beta = 111.1230(10)^\circ$ $c = 13.2401(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1733.41(11) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.523 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	3.021 mm^{-1}
F(000)	800
Dimensiones del cristal	$0.27 \times 0.22 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	$2.58 \text{ a } 30.52^\circ$
Reflexiones recogidas	46711
Reflexiones independientes	9688 [R(int) = 0.0212]
Bondad del ajuste en F^2	1.046
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0149, wR2 = 0.0350
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0163, wR2 = 0.0356

Complejo 10

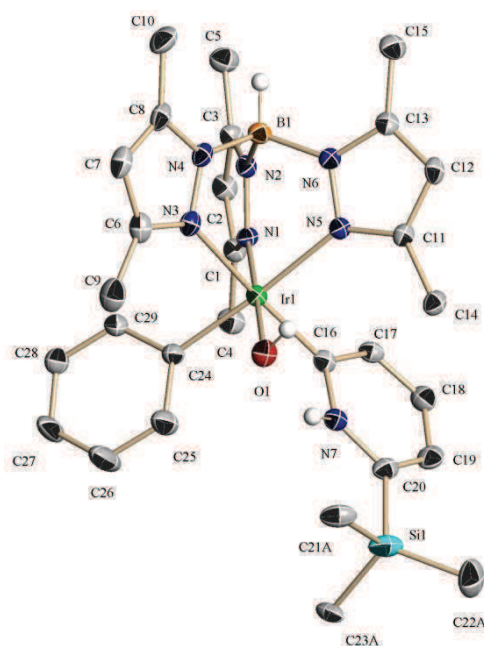
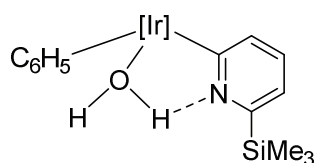


Tabla A3

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 10

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.067(4)	Ir–C16	1.976(5)
Ir–N3	2.147(4)	Ir–C24	2.035(5)
Ir–N5	2.154(4)	Ir–O1	2.058(3)
N7–C16	1.352(6)	N7–C20	1.370(6)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C24	94.72(19)	C16–N7–C20	127.9(4)
C16–Ir–O1	85.29(17)	N7–C16–C17	113.7(4)
C24–Ir–O1	87.66(17)	N7–C16–Ir	116.6(3)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A4

Datos cristalográficos para el complejo 10

Fórmula	$C_{29}H_{41}BIrN_7OSi$
Peso molecular	734.79
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.6748(10)$ Å $\alpha = 84.234(2)^\circ$ $b = 11.9632(11)$ Å $\beta = 89.050(2)^\circ$ $c = 12.5236(12)$ Å $\gamma = 86.086(2)^\circ$
Volumen	1587.4(3) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.537 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.277 mm ⁻¹
F(000)	736
Dimensiones del cristal	0.21 x 0.08 x 0.05 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.63 a 25.25°
Reflexiones recogidas	25708
Reflexiones independientes	95687 [R(int) = 0.0523]
Bondad del ajuste en F ²	1.003
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0619
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0653

Complejo 12

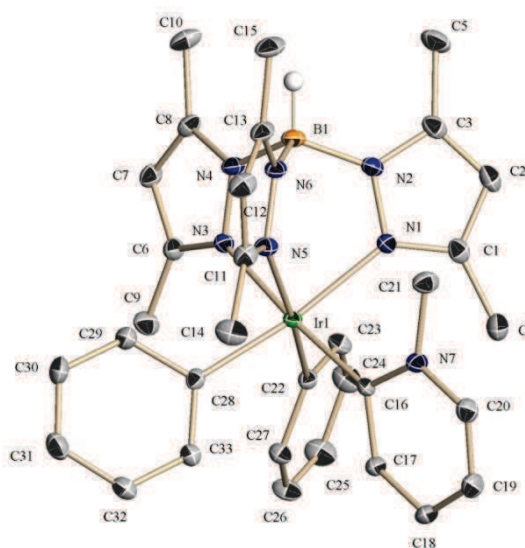
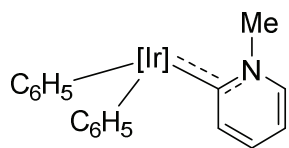


Tabla A5

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 12

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.164(3)	Ir–C16	2.022(3)
Ir–N3	2.135(3)	Ir–C22	2.054(3)
Ir–N5	2.152(3)	Ir–C28	12.062(4)
N7–C20	1.376(5)	C16–C17	1.422(5)
N7–C16	1.388(5)	C17–C18	1.368(5)
N7–C21	1.474(5)	C18–C19	1.386(6)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	85.48(11)	C22–Ir–C28	94.13(14)
N1–Ir–N5	88.79(12)	C16–Ir–C22	92.76(14)
N3–Ir–N5	86.35(11)	C16–Ir–C28	95.19(14)
N1–Ir–C16	89.49(13)	N7–C16–C17	111.2(3)
N1–Ir–C22	91.25(13)	N7–C16–Ir	125.6(2)
N1–Ir–C28	172.69(12)	C16–N7–C21	124.5(3)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A6

Datos cristalográficos para el complejo 12

Fórmula	C ₃₄ H ₄₁ BCl ₂ IrN ₇
Peso molecular	821.65
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.0374(3) Å α = 90° b = 18.4413(4) Å β = 102.3120(10)° c = 15.6065(4) Å γ = 90°
Volumen	3384.73(14) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.612 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.138 mm ⁻¹
F(000)	1640
Dimensiones del cristal	0.38 x 0.36 x 0.35 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.73 a 30.59°
Reflexiones recogidas	50957
Reflexiones independientes	10219 [R(int) = 0.0539]
Bondad del ajuste en F ²	1.019
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0698
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0762

Complejo 16

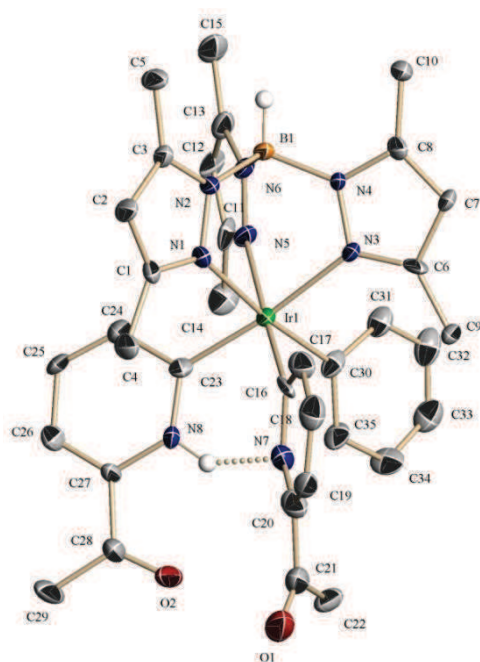
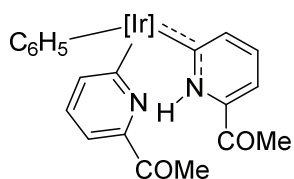


Tabla A7

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 16

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.178(8)	Ir–C16	2.021(12)
Ir–N3	2.144(8)	Ir–C23	1.961(10)
Ir–N5	2.163(8)	Ir–C30	2.082(10)
N7–C20	1.3333(14)	N8–H(8)	0.8798
N7–C16	1.380(13)	C20–C21	1.515(17)
N8–C23	1.340(11)	C27–C28	1.483(14)
Ángulos de enlace (°)			
C23–Ir–C30	95.7(4)	N1–Ir–C16	89.3(4)
C16–Ir–C23	92.9(4)	N1–Ir–C23	89.3(3)
C16–Ir–C30	94.7(4)	N1–Ir–C30	173.4(4)
N8–C23–Ir	122.2(7)	C20–N7–C16	118.5(10)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A8

Datos cristalográficos para el complejo 16

Fórmula	$C_{35}H_{40}BIrN_8O_2$
Peso molecular	807.76
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8.5666(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.2359(13) \text{ \AA}$ $\beta = 95.0380(10)^\circ$ $c = 35.281(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$6694.5(7) \text{ \AA}^3$
Z	8
Densidad (calculada)	1.5603 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	4.034 mm^{-1}
F(000)	3232
Dimensiones del cristal	$0.12 \times 0.08 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	1.08 a 26.39°
Reflexiones recogidas	40120
Reflexiones independientes	13702 [R(int) = 0.0872]
Bondad del ajuste en F^2	1.032
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1106
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0906, wR2 = 0.1255

Complejo 17

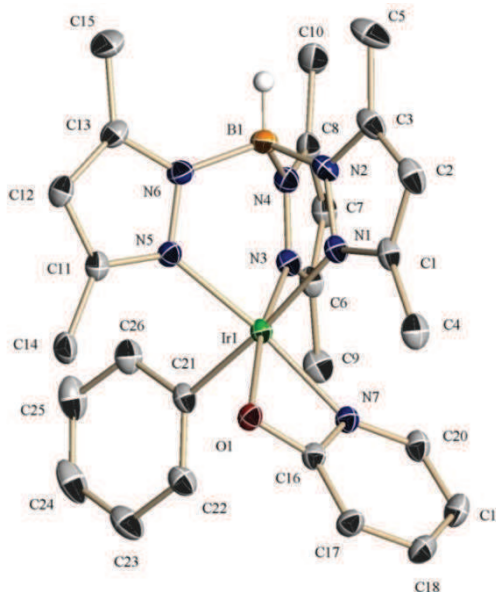
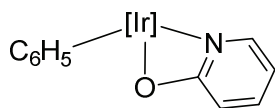


Tabla A9

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 17

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.1847(17)	Ir–C21	2.043(2)
Ir–N3	2.0279(18)	Ir–N7	2.0496(19)
Ir–N5	2.0385(18)	Ir–O1	2.1173(16)
O1–C16	1.304(3)	C16–C17	1.401(3)
N7–C16	1.375(3)	C17–C18	1.384(3)
N7–C20	1.348(3)	C18–C19	1.403(4)
Ángulos de enlace (°)			
C21–Ir–N7	93.41(8)	C16–O1–Ir	92.37(13)
C21–Ir–O1	89.51(8)	C16–N7–Ir	93.26(14)
N7–Ir–O1	63.79(7)	O1–C16–N7	110.6(2)
N1–Ir–O1	94.31(6)	N1–Ir–C21	174.41(9)
N1–Ir–N7	91.94(7)		
Ángulo de Torsión Ir–O1–N7–C16	0.14(10)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A10

Datos cristalográficos para el complejo 17

Fórmula	$C_{26}H_{31}BIrN_7$
Peso molecular	660.59
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.3687(8) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17.8404(14) Å $\beta = 95.393(2)^\circ$ c = 14.1357(11) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2603.3(4) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.5685 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.162 mm ⁻¹
F(000)	1304
Dimensiones del cristal	0.29 x 0.26 x 0.11 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.84 a 30.61°
Reflexiones recogidas	66137
Reflexiones independientes	7962 [R(int) = 0.0307]
Bondad del ajuste en F ²	1.044
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0194, wR2 = 0.0432
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0466

Complejo 18

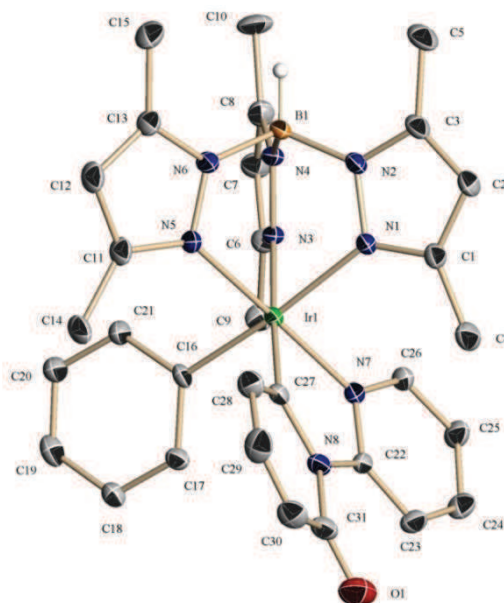
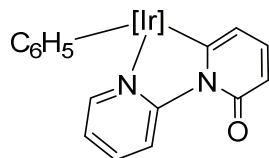


Tabla A11

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 18

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.166(4)	Ir–C27	1.983(5)
Ir–N3	2.142(4)	Ir–N7	2.011(4)
Ir–N5	2.073(4)	Ir–C16	2.049(5)
N7–C22	1.374(6)	O1–C31	1.260(7)
N8–C22	1.420(6)	N7–C26	1.354(6)
N8–C27	1.402(6)	N8–C31	1.419(6)
Ángulos de enlace (°)			
C27–Ir–N7	79.22(19)	C27–N8–C22	114.9(4)
C27–Ir–C16	92.56(19)	N7–C22–N8	112.9(4)
N7–Ir–C16	92.32(17)	N8–C27–Ir	114.8(3)
N1–Ir–C27	92.56(17)	C22–N7–Ir	116.2(3)
N1–Ir–N7	90.85(15)		
Ángulo de torsión C27–N8–C22–N7	-2.4(6)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A12

Datos cristalográficos para el complejo 18

Fórmula	$C_{31}H_{34}BIrN_8O$
Peso molecular	737.67
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.1265(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 21.7973(5) Å $\beta = 93.4430(10)^\circ$ c = 20.1219(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3557.87(15) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.377 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	3.789 mm ⁻¹
F(000)	1464
Dimensiones del cristal	0.15 x 0.09 x 0.06 mm ³
Intervalo de toma de datos	2.03 a 30.55°
Reflexiones recogidas	93185
Reflexiones independientes	10889 [R(int) = 0.0769]
Bondad del ajuste en F ²	1.092
Índices R finales [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.1064
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0699, wR2 = 0.1182

Complejo 20

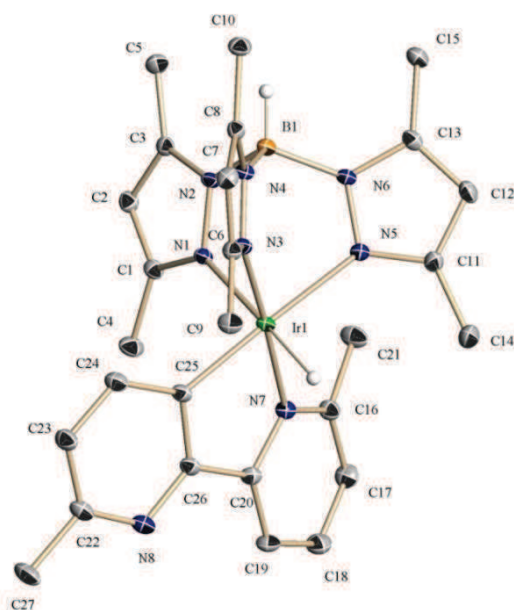
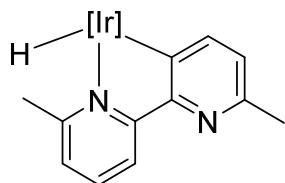


Tabla A13

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo **20**

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.166(2)	Ir–C25	1.999(3)
Ir–N3	2.055(3)	Ir–N7	2.075(3)
Ir–N5	2.149(2)	Ir–H(1IR)	1.70(3)
N7–C20	1.380(3)	N7–C16	1.356(4)
C20–C26	1.464(4)	C16–C21	1.503(4)
C25–C26	1.406(4)	C22–C27	1.510(4)
Ángulos de enlace (°)			
C25–Ir–N7	79.68(11)	C25–C26–C20	114.7(2)
C25–Ir–H(1IR)	83.1(10)	C16–N7–C20	117.8(3)
N7–Ir–H(1IR)	85.2(11)	C22–N8–C26	116.4(3)
C20–N7–Ir	112.9(2)	C26–C25–Ir	114.6(2)
N7–C20–C26	113.8(3)		
Ángulo de torsión N7–C20–C26–C25	-5.9(4)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A14

Datos cristalográficos para el complejo 20

Fórmula	$C_{27}H_{34}BIrN_8$
Peso molecular	673.65
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8.5446(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 86.8210(10)^\circ$ $b = 10.8171(4) \text{ \AA}$ $\beta = 74.3190(9)^\circ$ $c = 15.0350(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 82.7430(10)^\circ$
Volumen	$1326.88(9) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.686 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	3.789 mm^{-1}
F(000)	668
Dimensiones del cristal	$0.08 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	1.41 a 30.55°
Reflexiones recogidas	49754
Reflexiones independientes	8143 [R(int) = 0.0529]
Bondad del ajuste en F^2	1.041
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0514
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0572

Complejo 26

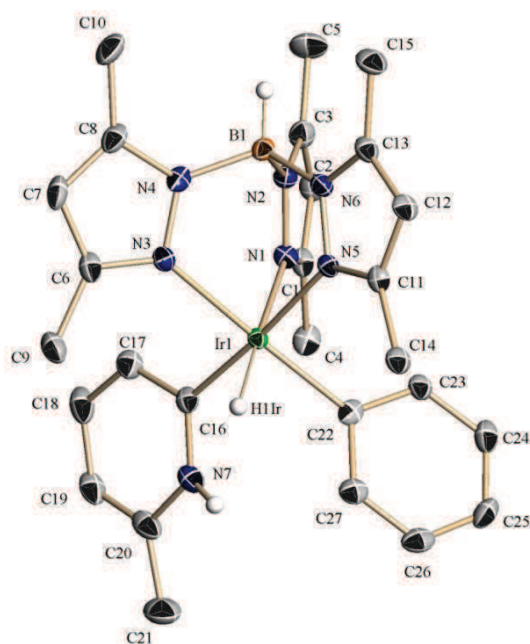
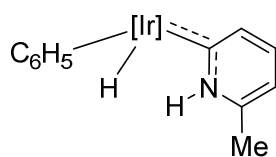


Tabla A15

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 26

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.165(7)	Ir–C16	1.983(9)
Ir–N3	2.147(7)	Ir–H(1IR)	1.66(2)
Ir–N5	2.131(7)	Ir–C22	2.036(8)
N7–C16	1.347(11)	C16–C17	1.414(12)
N7–C20	1.365(13)	C19–C20	1.356(15)
N7–H(7N)	0.90(2)	C20–C21	1.479(14)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	86.5(3)	C16–Ir–C22	92.7(3)
N1–Ir–N5	86.9(3)	C16–Ir–H(1IR)	86(3)
N3–Ir–N5	84.8(3)	C22–Ir–H(1IR)	81(3)
N1–Ir–C16	91.3(3)	C19–C20–N7	117.3(9)
N1–Ir–C22	96.0(3)	N7–C16–C17	112.5(8)
N1–Ir–H(1IR)	176(3)	N7–C16–Ir	124.2(6)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A16

Datos cristalográficos para el complejo 26

Fórmula	$C_{30}H_{41}BIrN_7 [C_{27}H_{35}BIrN_7, C_3H_6O]$	
Peso molecular	718.71	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /c	
Dimensiones de la celda unidad	$a = 21.152(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.0140(10)$ Å	$\beta = 110.5160(10)^\circ$
	$c = 19.465(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3090.3(6) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.545 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	3.789 mm ⁻¹	
F(000)	1440	
Dimensiones del cristal	0.23 x 0.20 x 0.12 mm ³	
Intervalo de toma de datos	1.03 a 25.25°	
Reflexiones recogidas	926364	
Reflexiones independientes	5489 [R(int) = 0.0404]	
Bondad del ajuste en F ²	1.092	
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1177	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1208	

Complejo 30

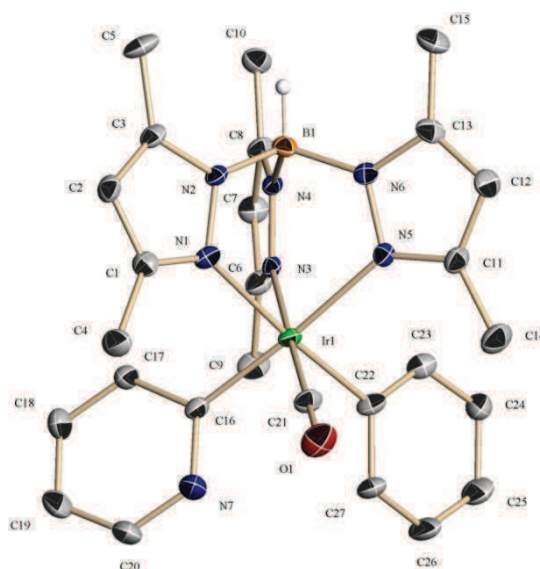
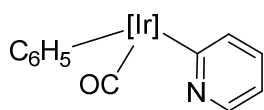


Tabla A17

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 30

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.183(7)	Ir–C16	2.006(10)
Ir–N3	2.108(6)	Ir–C21	1.847(8)
Ir–N5	2.156(8)	Ir–C22	2.079(9)
O1–C21	1.139(10)	C16–C17	1.415(12)
N7–C20	1.349(16)	C17–C18	1.374(16)
N7–C16	1.388(11)	C19–C20	1.391(16)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	87.1(2)	C16–Ir–C21	88.9(4)
N1–Ir–N5	87.3(3)	C21–Ir–C22	91.0(4)
N3–Ir–N5	86.6(2)	C16–Ir–C22	93.8(4)
N1–Ir–C21	94.3(3)	O1–C21–Ir	179.5(11)
N1–Ir–C16	88.9(3)	N7–C16–C17	115.8(10)
N1–Ir–C22	174.1(3)	C16–N7–C20	121.7(9)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A18

Datos cristalográficos para el complejo 30

Fórmula	C ₂₇ H ₃₁ BIrN ₇ O
Peso molecular	672.60
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	a = 11.294(4) Å α = 90° b = 13.981(4) Å β = 90° c = 17.084(7) Å γ = 90°
Volumen	2680.3(16) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.667 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.015 mm ⁻¹
F(000)	1328
Dimensiones del cristal	0.10 x 0.09 x 0.08 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.89 a 30.45°
Reflexiones recogidas	19478
Reflexiones independientes	6201 [R(int) = 0.0570]
Bondad del ajuste en F ²	1.014
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0903
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1038

Complejo 32

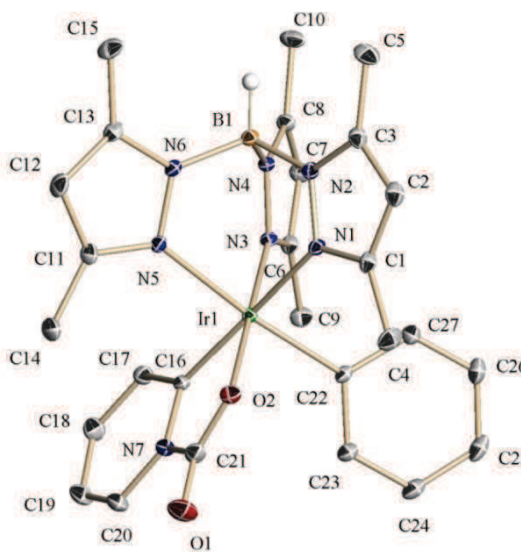
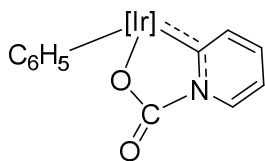


Tabla A19

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 32

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.1305(17)	Ir–C16	1.964(2)
Ir–N3	2.0363(15)	Ir–O2	2.0595(13)
Ir–N5	2.1612(16)	Ir–C22	2.0513(18)
O1–C21	1.219(2)	N7–C20	1.367(3)
O2–C21	1.275(3)	N7–C21	1.474(3)
N7–C16	1.383(2)	C16–C17	1.412(3)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C22	93.33(8)	N7–C16–C17	114.39(18)
C16–Ir–O2	80.39(7)	N7–C21–O2	113.33(17)
C22–Ir–O2	88.64(7)	O1–C21–O2	128.8(2)
C21–O2–Ir	115.80(13)	N7–C16–Ir	132.28(14)
C16–N7–C21	116.51(17)		
Ángulo de torsión C16–N7–C21–O2	3.0(3)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A20

Datos cristalográficos para el complejo 32

Fórmula	$C_{28}H_{35}BIrN_7O_3$ $[C_{27}H_{31}BIrN_7O_2, CH_4O]$
Peso molecular	720.64
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 7.9873(8)$ Å $\alpha = 90.120(3)^\circ$ $b = 11.2084(9)$ Å $\beta = 100.629(4)^\circ$ $c = 16.3465(14)$ Å $\gamma = 98.157(4)^\circ$
Volumen	$1397.9(2)$ Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.712 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.819 mm ⁻¹
F(000)	716
Dimensiones del cristal	$0.35 \times 0.30 \times 0.27$ mm ³
Intervalo de toma de datos	1.87 a 30.54°
Reflexiones recogidas	46147
Reflexiones independientes	8541 [R(int) = 0.0338]
Bondad del ajuste en F ²	1.036
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0190, wR2 = 0.0427
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0442

Complejo 33

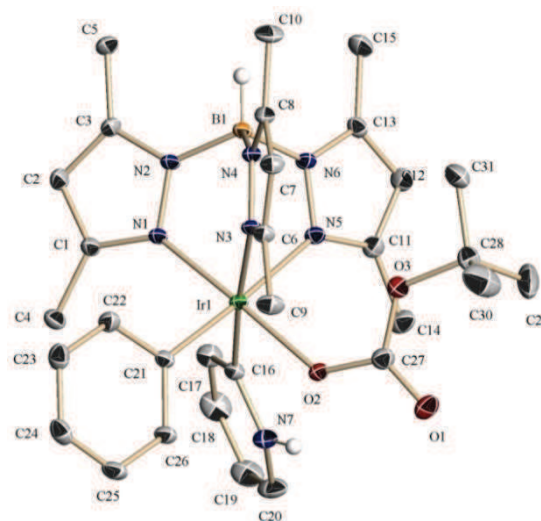
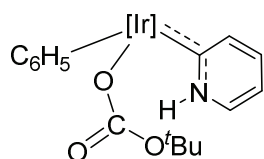


Tabla A21

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo **33**

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.041(3)	Ir–C16	1.995(3)
Ir–N3	2.108(3)	Ir–O2	2.078(2)
Ir–N5	2.157(3)	Ir–C21	2.049(3)
O1–C27	1.227(4)	O3–C28	1.468(5)
O2–C27	1.286(4)	N7–C16	1.367(4)
O3–C27	1.345(4)	N7–C20	1.351(5)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	87.72(11)	C16–Ir–C21	94.21(13)
N1–Ir–N5	87.46(10)	C16–Ir–O2	84.82(12)
N3–Ir–N5	86.80(10)	C21–Ir–O2	87.92(11)
O1–C27–O2	122.5(3)	C27–O2–Ir	130.8(2)
O1–C27–O3	123.5(4)	C27–O3–C28	123.8(3)
O2–C27–O3	113.9(3)	N7–C16–C17	113.3(3)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A22

Datos cristalográficos para el complejo 33

Fórmula	$C_{32}H_{45}BIrN_7O_4$ [$C_{31}H_{41}BIrN_7O_3, CH_4O$]
Peso molecular	794.76
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.2361(5) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 32.8818(15) Å $\beta = 105.6120(10)^\circ$ c = 10.4367(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3383.2(3) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.560 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.819 mm ⁻¹
F(000)	1600
Dimensiones del cristal	0.16 x 0.14 x 0.12 mm ³
Intervalo de toma de datos	2.16 a 30.54°
Reflexiones recogidas	74565
Reflexiones independientes	10350 [R(int) = 0.0374]
Bondad del ajuste en F ²	1.282
Índices R finales [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0700
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0716

Complejo 37

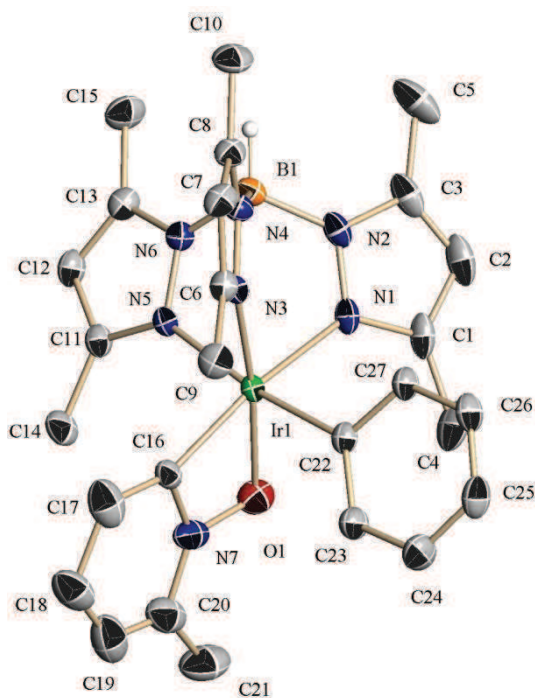
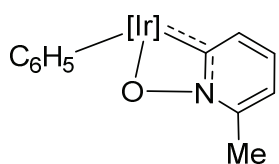


Tabla A23

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 37

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.111(3)	Ir–C16	1.998(4)
Ir–N3	2.045(3)	Ir–O1	2.072(3)
Ir–N5	2.157(3)	Ir–C22	2.035(3)
O1–N7	1.468(5)	C16–C17	1.353(7)
N7–C20	1.338(6)	C19–C20	1.290(8)
N7–C16	1.385(5)	C20–C21	1.508(8)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	88.77(12)	C16–Ir–C22	91.05(14)
N1–Ir–N5	84.45(11)	C16–Ir–O1	68.96(15)
N3–Ir–N5	86.10(11)	C22–Ir–O1	90.24(13)
N7–C16–Ir	94.3(3)	C20–N7–O1	119.8(4)
C16–N7–O1	107.8(3)	C17–C16–Ir	154.2(4)
N7–O1–Ir	88.9(2)	O1–Ir–N1	99.32(13)

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A24

Datos cristalográficos para el complejo 37

Fórmula	$C_{27}H_{33}BIrN_7O$
Peso molecular	674.61
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celda unidad	$a = 33.087(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.9939(5)$ Å $\beta = 102.0610(10)^\circ$ $c = 20.8988(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5405.6(6) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1.5658 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.974 mm ⁻¹
F(000)	1600
Dimensiones del cristal	0.17 x 0.15 x 0.06 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.26 a 30.58°
Reflexiones recogidas	57295
Reflexiones independientes	8280 [R(int) = 0.0389]
Bondad del ajuste en F ²	1.031
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0696
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0758

Complejo 39

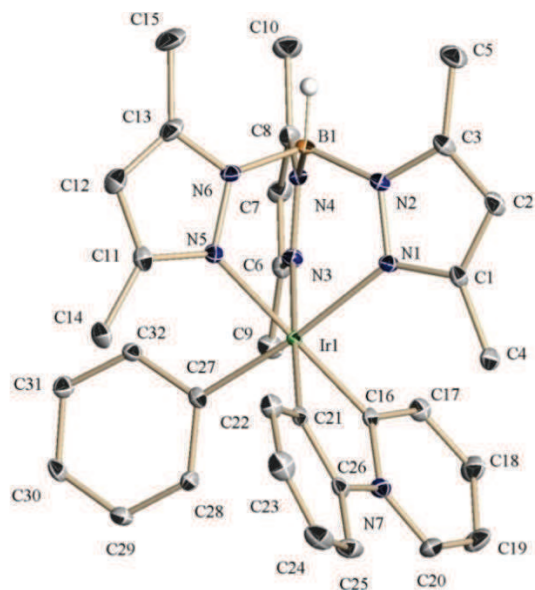
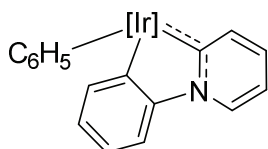


Tabla A25

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 39

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.157(4)	Ir–C16	1.981(5)
Ir–N3	2.168(4)	Ir–C21	1.997(5)
Ir–N5	2.165(5)	Ir–C27	2.049(5)
N7–C16	1.388(7)	C16–C17	1.406(8)
N7–C26	1.448(7)	C19–C20	1.359(9)
C21–C26	1.389(7)	N7–C20	1.361(7)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	86.51(16)	C16–Ir–C21	79.5(2)
N1–Ir–N5	85.62(16)	C16–Ir–C27	92.5(2)
N3–Ir–N5	85.73(16)	C21–Ir–C27	90.7(2)
C16–N7–C26	113.7(4)	C21–Ir–N1	93.85(18)
C26–C21–Ir	116.4(4)	C20–N7–C16	122.7(5)
C21–C26–N7	112.8(4)	C25–C26–C21	124.3(5)
Ángulo de torsión C16–N7–C26–C21	0.3(6)		

Tabla A26

Datos cristalográficos para el complejo **39**

Fórmula	$C_{38}H_{41}BIrN_7$
Peso molecular	798.79
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8.1647(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.2190(10)^\circ$ $b = 9.9749(3) \text{ \AA}$ $\beta = 85.6050(10)^\circ$ $c = 21.3087(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 80.0210(9)^\circ$
Volumen	$1697.37(8) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.563 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	3.972 mm^{-1}
F(000)	800
Dimensiones del cristal	$0.50 \times 0.47 \times 0.34 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	$2.21 \text{ a } 25.25^\circ$
Reflexiones recogidas	61641
Reflexiones independientes	6116 [R(int) = 0.0360]
Bondad del ajuste en F^2	1.355
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0765
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0765

Complejo 40

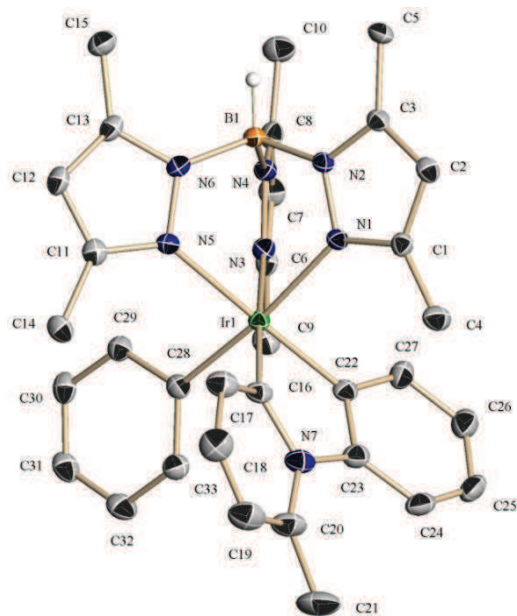
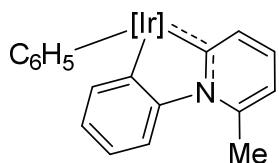


Tabla A27

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 40

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.152(3)	Ir–C16	1.959(4)
Ir–N3	2.153(3)	Ir–C22	1.994(4)
Ir–N5	2.169(3)	Ir–C28	2.051(4)
N7–C16	1.397(5)	N7–C20	1.390(5)
N7–C23	1.2462(6)	C20–C21	1.515(7)
C22–C23	1.402(6)	C16–C17	1.395(6)
Ángulos de enlace (°)			
N1–Ir–N3	86.51(12)	C16–Ir–C22	80.18(17)
N1–Ir–N5	85.84(12)	C16–Ir–C28	91.04(16)
N3–Ir–N5	85.61(12)	C22–Ir–C28	92.51(15)
C16–N7–C23	112.4(3)	C24–C23–C22	122.5(4)
C23–C22–Ir	115.8(3)	C20–N7–C16	121.8(4)
C22–C23–N7	112.5(4)	N7–C20–C21	120.3(5)
Ángulo de torsión C16–N7–C23–C22	12.7(5)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A28

Datos cristalográficos para el complejo 40

Fórmula	$C_{33}H_{37}BIrN_7$
Peso molecular	734.73
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 9.6629(9) \text{ Å}$ $\alpha = 77.107(2)^\circ$ $b = 10.4684(9) \text{ Å}$ $\beta = 86.429(3)^\circ$ $c = 15.5195(14) \text{ Å}$ $\gamma = 83.076(3)^\circ$
Volumen	$1518.1(2) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.607 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	4.433 mm^{-1}
F(000)	732
Dimensiones del cristal	$0.12 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	1.35 a 30.53°
Reflexiones recogidas	37003
Reflexiones independientes	9171 [R(int) = 0.0657]
Bondad del ajuste en F^2	1.022
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0657
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.0725

Complejo 53

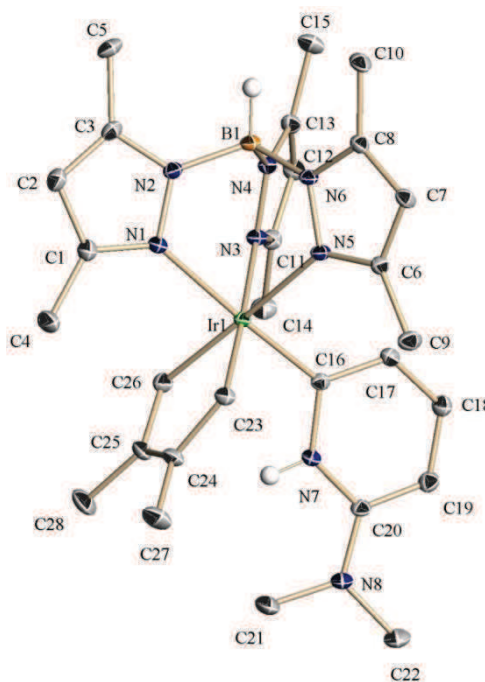
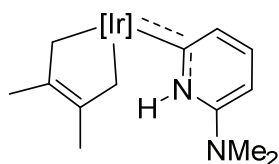


Tabla A29

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 53

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.1673(17)	Ir–C16	1.951(2)
Ir–N3	2.1834(16)	Ir–C23	2.0746(19)
Ir–N5	2.1801(17)	Ir–C26	2.069(2)
N7–C16	1.387(2)	N8–C20	1.358(3)
N7–C20	1.363(3)	C23–C24	1.513(3)
C16–C17	1.410(3)	C24–C25	1.331(3)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C26	90.18(8)	C16–N7–C20	127.50(17)
C16–Ir–C23	90.03(8)	N7–C16–C17	113.13(18)
C26–Ir–C23	82.23(8)	N7–C20–N8	118.11(19)
Ir–C23–C24	111.30(14)	C23–C24–C25	117.48(18)
Ir–C25–C26	111.33(14)	C24–C25–C26	117.26(18)
Ángulo de torsión C23–C24–C25–C26	1.3(3)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A30

Datos cristalográficos para el complejo 53

Fórmula	$C_{28}H_{42}BIrN_8$
Peso molecular	693.71
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.0039(4) \text{ Å}$ $\alpha = 82.575(2)^\circ$ $b = 10.3168(5) \text{ Å}$ $\beta = 81.865(2)^\circ$ $c = 14.6755(6) \text{ Å}$ $\gamma = 81.578(2)^\circ$
Volumen	$1474.09(11) \text{ Å}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.563 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	4.560 mm^{-1}
F(000)	696
Dimensiones del cristal	$0.20 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	2.01 a 30.73°
Reflexiones recogidas	38288
Reflexiones independientes	9068 [R(int) = 0.0336]
Bondad del ajuste en F^2	1.026
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0199, wR2 = 0.0457
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0469

Complejo 55

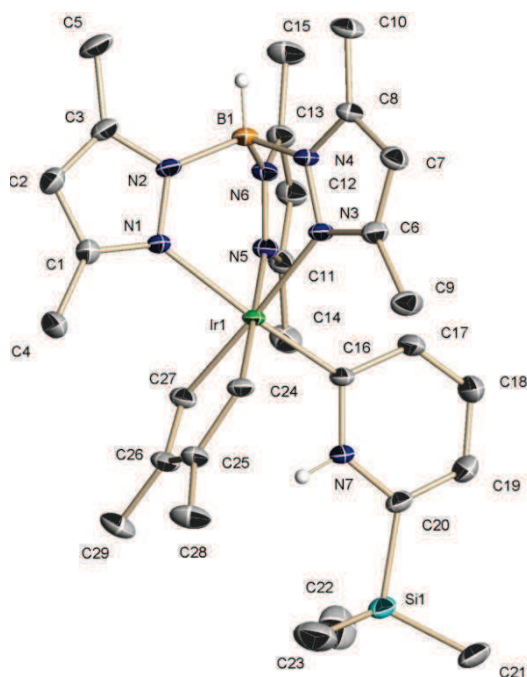
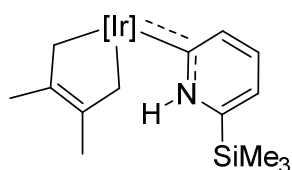


Tabla A31

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 55

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.1813(18)	Ir–C16	1.951(2)
Ir–N3	2.1873(19)	Ir–C24	2.074(2)
Ir–N5	2.172(2)	Ir–C27	2.069(2)
N7–C16	1.370(3)	Si–C20	1.897(3)
N7–C20	1.377(3)	C24–C25	1.502(3)
C16–C17	1.420(3)	C25–C26	1.370(4)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C27	90.26(9)	C16–N7–C20	127.6(2)
C16–Ir–C24	88.95(9)	N7–C16–C17	113.2(2)
C27–Ir–C24	81.53(10)	N7–C20–Si	119.84(19)
Ir–C24–C25	112.51(17)	C24–C25–C26	116.4(2)
Ir–C26–C27	112.92(18)	C25–C26–C27	116.4(2)
Ángulo de torsión C24–C25–C26–C27	0.6(3)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A32

Datos cristalográficos para el complejo 55

Fórmula	C ₂₉ H ₄₅ BIrN ₇ Si	
Peso molecular	722.82	
Temperatura	173(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /c	
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.5281(5) Å	α = 90°
	b = 16.3714(9) Å	β = 94.1900(10)°
	c = 18.5506(10) Å	γ = 90°
Volumen	3188.8(3) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.506 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	4.254 mm ⁻¹	
F(000)	1454	
Dimensiones del cristal	0.50 x 0.45 x 0.40 mm ³	
Intervalo de toma de datos	2.30 a 30.66°	
Reflexiones recogidas	168408	
Reflexiones independientes	9753 [R(int) = 0.0479]	
Bondad del ajuste en F ²	1.033	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0602	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0631	

Complejo *epi-59*

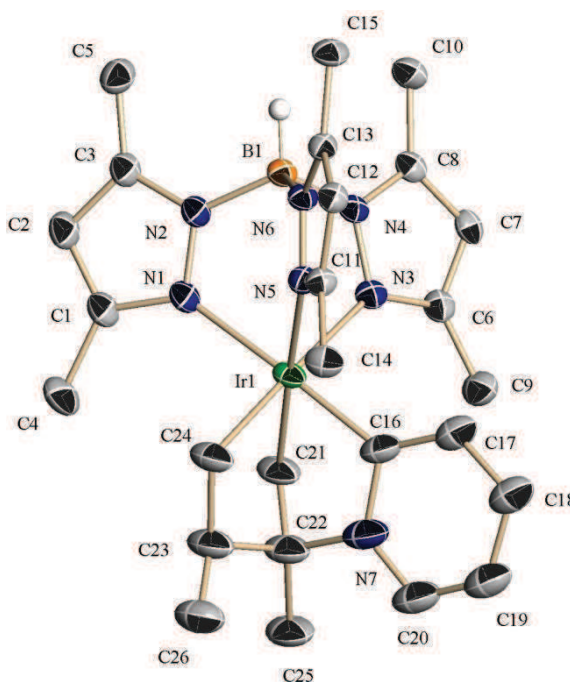
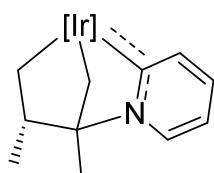


Tabla A33

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo *epi-59*

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.151(8)	Ir–C16	1.930(10)
Ir–N3	2.154(8)	Ir–C21	2.067(9)
Ir–N5	2.183(6)	Ir–C24	2.076(10)
N7–C16	1.389(13)	C21–C22	1.501(17)
N7–C20	1.314(15)	C22–C23	1.566(18)
N7–C22	1.520(18)	C23–C24	1.508(14)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C21	79.7(5)	C16–N7–C22	113.7(9)
C16–Ir–C24	84.9(5)	N7–C22–C21	104.9(10)
C21–Ir–C24	81.7(5)	C24–C23–C26	117.6(12)
Ir–C21–C22	102.1(8)	C21–C22–C23	104.3(10)
Ir–C23–C24	110.2(8)	C22–C23–C24	108.4(10)
Ángulo de torsión C21–C22–C23–C24	50.8(14)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A34

Datos cristalográficos para el complejo epi-59

Fórmula	C ₂₆ H ₃₇ BIrN ₇
Peso molecular	650.64
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.4723(6) Å α = 90° b = 14.5591(7) Å β = 90° c = 17.0061(9) Å γ = 90°
Volumen	2592.9(2) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.667 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.178 mm ⁻¹
F(000)	1296
Dimensiones del cristal	0.13 x 0.10 x 0.08 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.84 a 30.57°
Reflexiones recogidas	58266
Reflexiones independientes	7921 [R(int) = 0.0737]
Bondad del ajuste en F ²	1.107
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1122
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0913, wR2 = 0.1267

Complejo 61

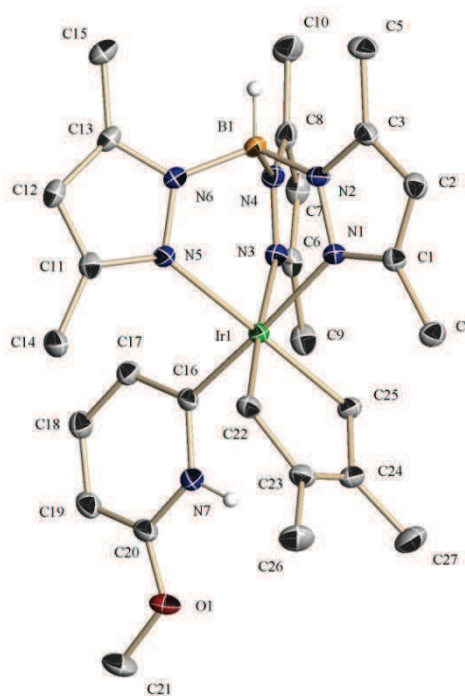
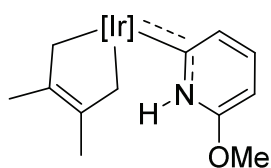


Tabla A35

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 61

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.168(2)	Ir–C16	1.946(3)
Ir–N3	2.171(2)	Ir–C22	2.076(3)
Ir–N5	2.176(2)	Ir–C25	2.080(3)
N7–C16	1.373(3)	O1–C21	1.444(4)
N7–C20	1.351(4)	C22–C23	1.509(4)
O1–C20	1.346(4)	C23–C24	1.332(4)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C25	89.27(11)	C16–N7–C20	126.7(3)
C16–Ir–C22	89.87(11)	N7–C16–C17	112.7(2)
C22–Ir–C25	82.15(11)	N7–C20–O1	111.4(3)
Ir–C22–C23	111.0(2)	C22–C23–C24	118.1(3)
Ir–C25–C24	111.1(2)	C23–C24–C25	117.0(3)
Ángulo de torsión C22–C23–C24–C25	0.3(4)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A36

Datos cristalográficos para el complejo 61

Fórmula	$C_{33}H_{45}BIrN_7O$ $[C_{27}H_{39}BIrN_7O, C_6H_6]$
Peso molecular	758.77
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 9.8842(4)$ Å $\alpha = 81.9220(10)^\circ$ $b = 10.3715(4)$ Å $\beta = 76.8800(10)^\circ$ $c = 17.4179(7)$ Å $\gamma = 72.2929(10)^\circ$
Volumen	1651.65(11) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.526 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.079 mm ⁻¹
F(000)	764
Dimensiones del cristal	0.15 x 0.14 x 0.10 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.20 a 30.56°
Reflexiones recogidas	57121
Reflexiones independientes	9872 [R(int) = 0.0481]
Bondad del ajuste en F ²	1.032
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0597
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0632

Complejo *epi-62*

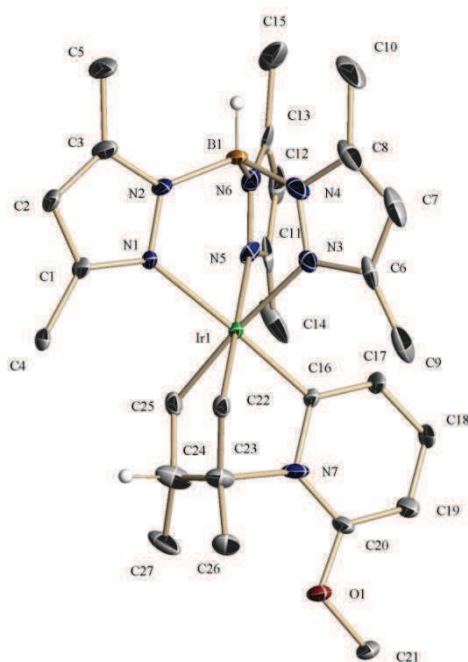
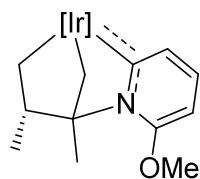


Tabla A37

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo *epi-62*

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.166(7)	Ir–C16	1.933(8)
Ir–N3	2.162(7)	Ir–C22	2.059(8)
Ir–N5	2.162(8)	Ir–C25	2.061(9)
N7–C16	1.365(10)	C22–C23	1.549(15)
N7–C20	1.367(12)	C23–C24	1.341(17)
N7–C23	1.729(15)	C24–C25	1.492(14)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C22	81.0(4)	C16–N7–C23	108.1(7)
C16–Ir–C25	80.5(4)	N7–C23–C22	103.4(9)
C22–Ir–C25	80.7(4)	C25–C24–C27	117.6(11)
Ir–C22–C23	101.7(7)	C22–C23–C24	114.2(10)
Ir–C24–C25	111.2(7)	C23–C24–C25	111.7(10)
Ángulo de torsión C22–C23–C24–C25	35.6(17)		

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A38

Datos cristalográficos para el complejo **epi-62**

Fórmula	$C_{33}H_{45}BIrN_7O$ [$C_{27}H_{39}BIrN_7O$, C_6H_6]
Peso molecular	758.77
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.327(3)$ Å $\alpha = 83.361(6)^\circ$ $b = 11.229(3)$ Å $\beta = 76.900(6)^\circ$ $c = 16.031(3)$ Å $\gamma = 64.141(4)^\circ$
Volumen	1628.9(7) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.547 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.136 mm ⁻¹
F(000)	764
Dimensiones del cristal	0.09 x 0.07 x 0.07 mm ³
Intervalo de toma de datos	2.02 a 26.38°
Reflexiones recogidas	18827
Reflexiones independientes	6529 [R(int) = 0.0793]
Bondad del ajuste en F ²	1.029
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1145
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0881, wR2 = 0.1267

Complejo 67

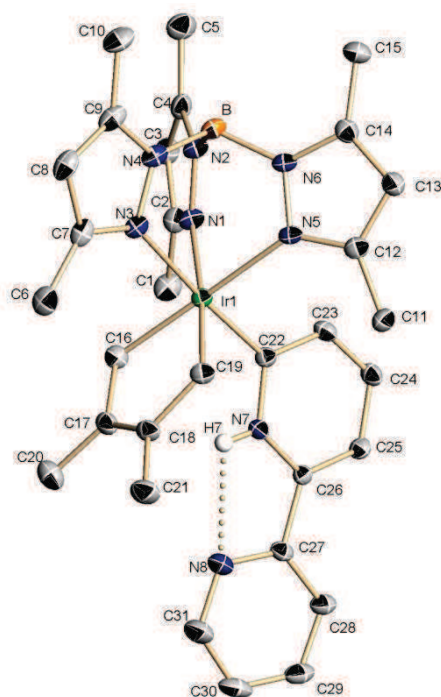
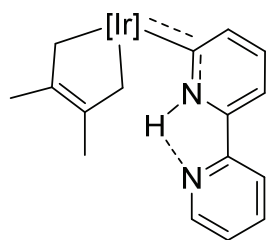


Tabla A39

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 67

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.179(3)	Ir–C16	2.067(4)
Ir–N3	2.167(3)	Ir–C22	1.942(3)
Ir–N5	2.182(3)	Ir–C19	2.072(4)
N7–C26	1.370(4)	C16–C17	1.512(5)
N7–C22	1.369(4)	C17–C18	1.334(5)
C22–C23	1.422(5)	C18–C19	1.511(5)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C22	89.94(15)	C17–C16–Ir	111.4(2)
C19–Ir–C22	89.42(15)	C18–C17–C16	116.9(3)
C16–Ir–C19	82.39(14)	C18–C19–Ir	110.9(2)
Ángulo de torsión	C16–C17–C18–C19	-1,7(5)	
	N7–C26–C27–N8	4.7(4)	
	C22–N7–C26–C27	-179.1(3)	

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A40

Datos cristalográficos para el complejo 67

Fórmula	$C_{31}H_{40}BIrN_8 \cdot CHCl_3$
Peso molecular	847.09
Temperatura	273(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
Dimensiones de la celda unidad	$a = 12.3193(2) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 18.7027(3) \text{ \AA} \quad \beta = 101.0050(10)^\circ$ $c = 15.1514(3) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$3426.75(10) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1.642 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	4.166 mm^{-1}
F(000)	1688
Dimensiones del cristal	$0.18 \times 0.17 \times 0.14 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	1.75 a 30.54°
Reflexiones recogidas	95301
Reflexiones independientes	10496 [R(int) = 0.0936]
Bondad del ajuste en F^2	1.064
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0991
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1028

Complejo 68

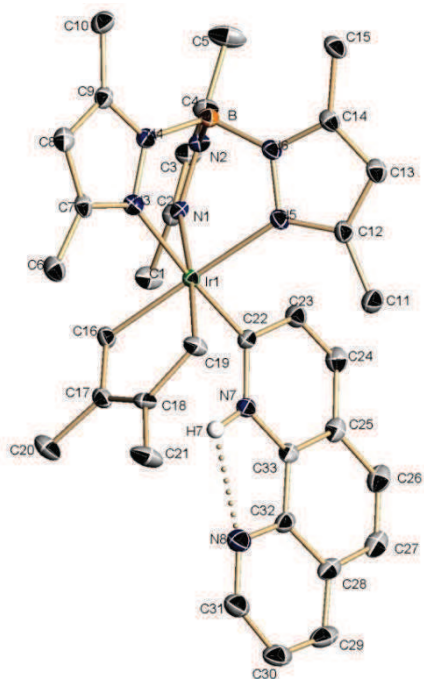
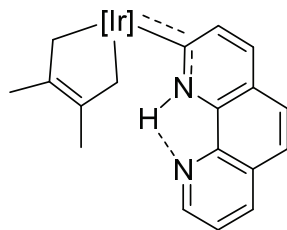


Tabla A41

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 68

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.154(3)	Ir–C16	2.091(4)
Ir–N3	2.171(3)	Ir–C19	2.085(4)
Ir–N5	2.177(3)	Ir–C22	1.931(3)
N7–C22	1.360(5)	C16–C17	1.512(5)
N7–C33	1.374(5)	C17–C18	1.326(6)
C22–C23	1.462(5)	C18–C19	1.475(5)
Ángulos de enlace (°)			
C19–Ir–C22	89.44(15)	C17–C16–Ir	110.8(3)
C22–Ir–C16	89.66(15)	C18–C17–C16	117.6(3)
C19–Ir–C16	80.78(15)	C18–C19–Ir	112.6(3)
Ángulo de torsión C16–C17–C18–C19	-2.2(5)		
	N7–C33–C32–N8		0.2(6)
	N8–C32–C33–C25		178.6(4)

Tabla A42

Datos cristalográficos para el complejo 68

Fórmula	$C_{33}H_{40}BIrN_8$
Peso molecular	751.74
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.3338(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.641(3)^\circ$ $b = 10.3616(12) \text{ \AA}$ $\beta = 78.002(3)^\circ$ $c = 16.4268(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 66.061(3)^\circ$
Volumen	$1570.7(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.589 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	4.287 mm^{-1}
F(000)	752
Dimensiones del cristal	$0.86 \times 0.30 \times 0.13 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	$2.15 \text{ a } 30.75^\circ$
Reflexiones recogidas	14998
Reflexiones independientes	9284 [R(int) = 0.0524]
Bondad del ajuste en F^2	0.953
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0679
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0548, wR2 = 0.0706

Complejo 69 (polimorfo I)

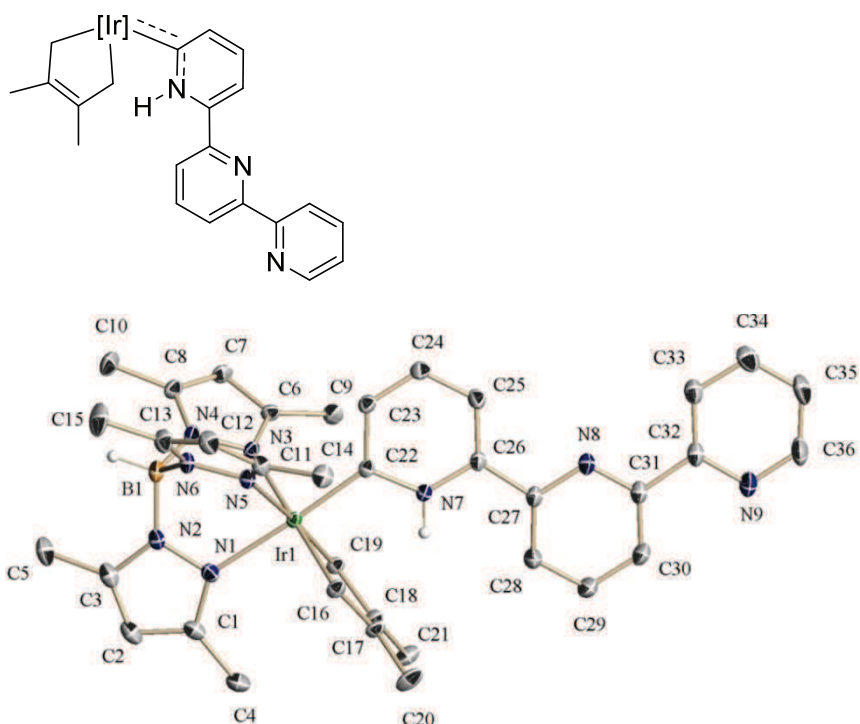


Tabla A43

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 69-I

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.183(2)	Ir–C22	1.944(2)
Ir–N3	2.1635(18)	Ir–C19	2.073(2)
Ir–N5	2.148(2)	Ir–C16	2.076(2)
N7–C26	1.365(3)	C17–C18	1.342(3)
N7–C22	1.373(3)	C23–C24	1.366(4)
C22–C23	1.425(3)	C24–C25	1.405(4)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C19	82.39(9)	C19–Ir–C22	89.86(9)
C16–Ir–C22	90.10(10)	C26–N7–C22	127.4(2)
Ángulo de torsión	N7–C26–C27–C28	4.5(4)	
	N8–C31–C32–C33	-4.7(4)	
	C19–Ir–C16–C17	4.00(18)	

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A44

Datos cristalográficos para el complejo 69-I

Fórmula	C ₃₆ H ₄₃ BIrN ₉
Peso molecular	804.80
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.0676(3) Å α = 90° b = 22.2040(7) Å β = 108.8360(10)° c = 13.7392(4) Å γ = 90°
Volumen	3484.25(17) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.534 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	3.872 mm ⁻¹
F(000)	1616
Dimensiones del cristal	0.27 x 0.18 x 0.15 mm ³
Intervalo de toma de datos	2.41 a 30.52°
Reflexiones recogidas	91260
Reflexiones independientes	10431 [R(int) = 0.0388]
Bondad del ajuste en F ²	1.041
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0492
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0533

Complejo 69 (polimorfo II)

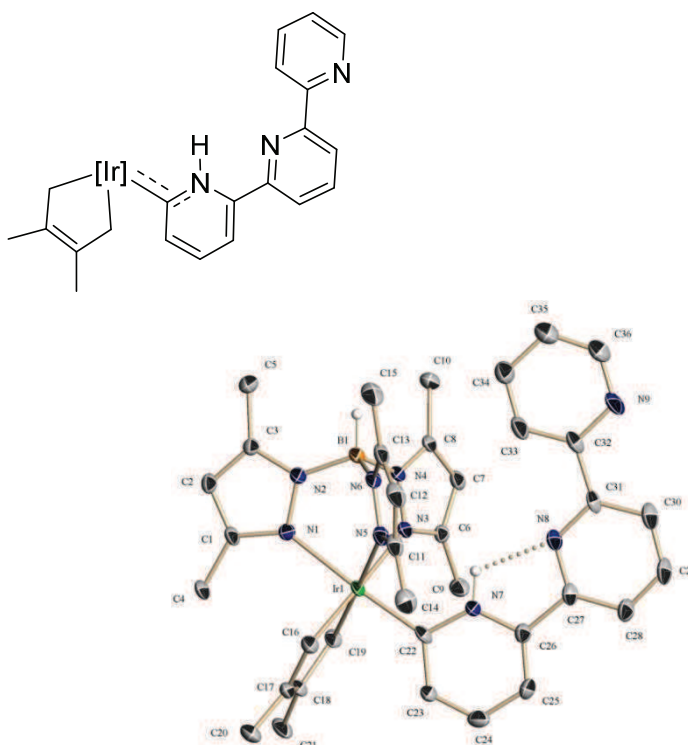


Tabla A45

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo **69-II**

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.198(6)	Ir–C22	1.944(8)
Ir–N3	2.157(6)	Ir–C16	2.075(9)
Ir–N5	2.179(6)	Ir–C19	2.089(8)
N7–C26	1.348(10)	C22–C23	1.427 (11)
N7–C22	1.375(9)	C23–C24	1.357(12)
C17–C18	1.328(13)	C24–C25	1.408(13)
Ángulos de enlace (°)			
C16–Ir–C22	90.7(3)	C16–Ir–C19	82.1(3)
C19–Ir–C22	90.3(3)	C26–N7–C22	126.5(7)
Ángulo de torsión	N7–C26–C27–N8	0.1(11)	
	N8–C31–C32–C33	2.3(13)	
	C19–Ir–C16–C17	2.9(6)	

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A46

Datos cristalográficos para el complejo 69-II

Fórmula	[2(C ₃₆ H ₄₃ BIrN ₉)·C ₂ H ₃ O]
Peso molecular	1654.71
Temperatura	223(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	a = 10.2938(15) Å α = 100.103(4)° b = 11.8722(17) Å β = 102.473(3)° c = 16.064(2) Å γ = 95.845(3)°
Volumen	1867.1(5) Å ³
Z	1
Densidad (calculada)	1.6472 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	3.616 mm ⁻¹
F(000)	833
Dimensiones del cristal	0.28 x 0.14 x 0.10 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.76 a 26.77°
Reflexiones recogidas	44999
Reflexiones independientes	7919 [R(int) = 0.0695]
Bondad del ajuste en F ²	1.110
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1245
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1391

Complejo 70

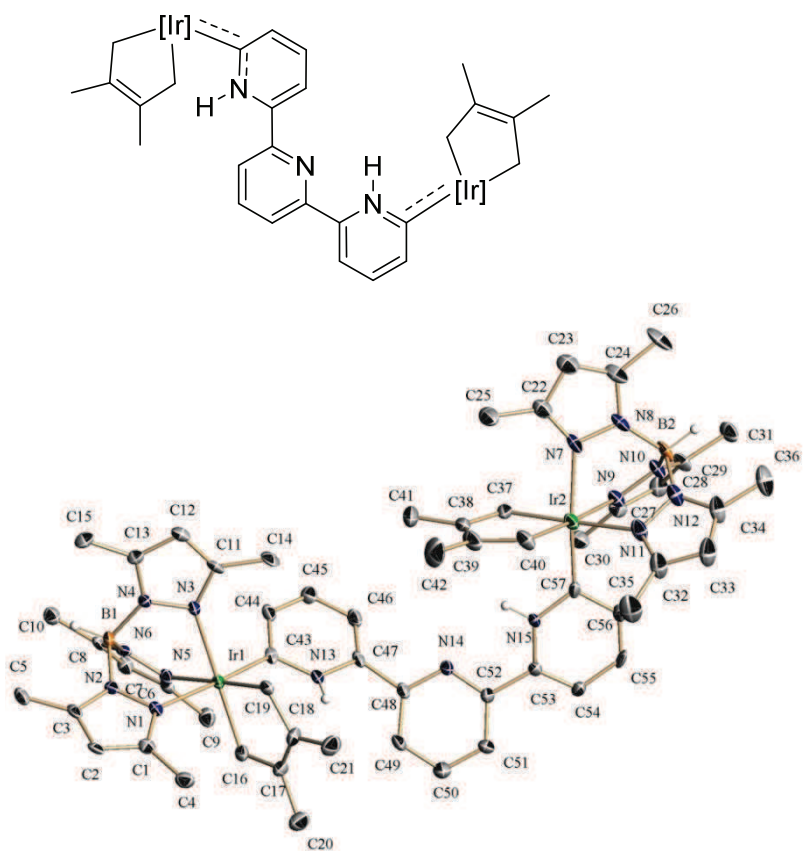


Tabla A47

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 70

Longitudes de enlace (Å)			
Ir1–C43	1.947(8)	Ir2–C57	1.951(9)
Ir1–C19	2.059(8)	Ir2–C37	2.067(8)
Ir1–C16	2.073(8)	Ir2–C40	2.098(8)
N13–C43	1.379(10)	C15–C57	1.378(10)
Ángulos de enlace (°)			
C43–Ir1–C19	89.1(3)	C57–Ir2–C37	91.2(3)
C43–Ir1–C16	90.5(3)	C57–Ir2–C40	92.2(4)
C19–Ir1–C16	82.4(3)	C37–Ir2–C40	82.6(3)
Ángulo de torsión	N13–C47–C48–C49	37.0(11)	
	N14–C52–C53–N15	20.2(11)	

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A48

Datos cristalográficos para el complejo 70

Fórmula	$C_{57}H_{75}B_2Ir_2N_{15} \cdot C_4H_8O$
Peso molecular	1448.44
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 10.9949(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 104.057(2)^\circ$ $b = 17.1764(14) \text{ \AA}$ $\beta = 102.058(2)^\circ$ $c = 17.3819(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.350(2)^\circ$
Volumen	$3093.4(4) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.555 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	4.351 mm^{-1}
F(000)	1452
Dimensiones del cristal	$0.11 \times 0.05 \times 0.03 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	1.23 a 26.39°
Reflexiones recogidas	40562
Reflexiones independientes	12549 [R(int) = 0.0967]
Bondad del ajuste en F^2	0.997
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.0844
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1222, wR2 = 0.1024

Complejo 71

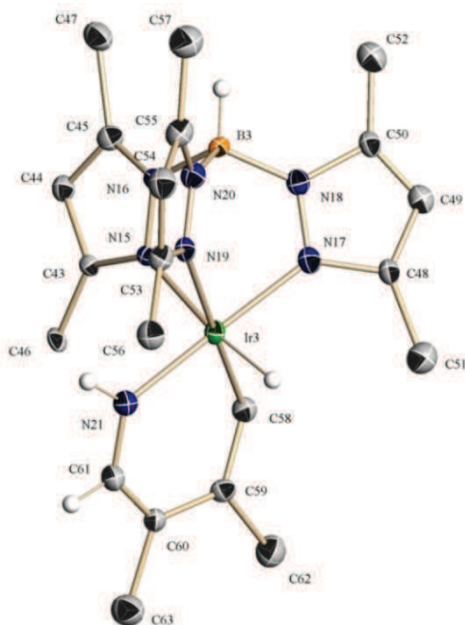
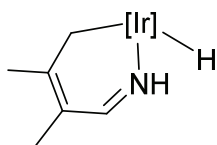


Tabla A49

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 71

Longitudes de enlace (Å)			
Ir3–N15	2.20(2)	Ir3–N21	1.99(3)
Ir3–N17	2.05(3)	Ir3–C58	2.08(4)
Ir3–N19	2.18(3)	Ir3–H(3IR)	1.6625
N21–C61	1.33(5)	C58–C59	11.43(5)
C59–C60	1.42(5)	C60–C61	1.37(6)
C59–C62	1.65(6)	C60–C63	1.61(6)
Ángulos de enlace (°)			
N21–Ir3–C58	87.5(14)	Ir3–C58–C59	121(3)
N21–Ir3–H(3IR)	91.3	C59–C60–C61	123(4)
C58–Ir3–H(3IR)	90.9	C58–C59–C60	125(3)
Ir3–N21–C61	131(3)	N21–C61–C60	126(4)
Ángulo de torsión	N21–C61–C60–C59	6(5)	
	C58–C59–C60–C61	17(5)	

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A50

Datos cristalográficos para el complejo 71

Fórmula	$C_{64}H_{101}B_3Cl_2Ir_3N_{21}$ [3(C ₂₁ H ₃₃ BIrN ₇), CH ₂ Cl ₂]
Peso molecular	1844.59
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C c
Dimensiones de la celda unidad	a = 25.603(2) Å α = 90° b = 23.9151(19) Å β = 108.530(2)° c = 13.7890(10) Å γ = 90°
Volumen	8005.3(11) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.530 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	5.091 mm ⁻¹
F(000)	3648
Dimensiones del cristal	0.18 x 0.16 x 0.14 mm ³
Intervalo de toma de datos	1.20 a 25.25°
Reflexiones recogidas	51279
Reflexiones independientes	13256 [R(int) = 0.0404]
Bondad del ajuste en F ²	1.017
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1397
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1794

Complejo 72

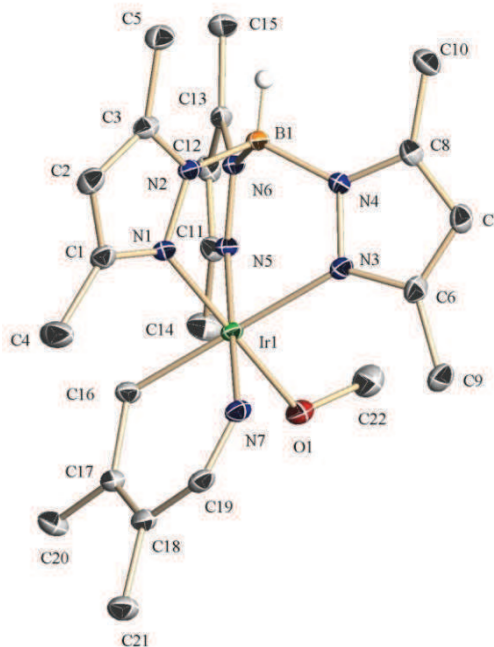
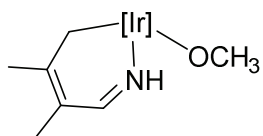


Tabla A51

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para el complejo 72

Longitudes de enlace (Å)			
Ir–N1	2.0792(19)	Ir–C16	1.930(10)
Ir–N3	2.158(2)	Ir–C21	2.067(9)
Ir–N5	2.067(2)	Ir–C24	2.076(10)
N7–C19	1.283(3)	C16–C17	1.499(3)
C18–C19	1.447(4)	O1–C22	1.418(4)
C17–C18	1.352(4)	C18–C21	1.517(3)
Ángulos de enlace (°)			
N7–Ir–O1	89.44(8)	Ir–C16–C17	120.53(17)
N7–Ir–C16	89.26(9)	C16–C17–C18	125.8(2)
O1–Ir–C16	86.73(9)	C17–C18–C19	122.3(2)
Ir–N7–C19	129.52(18)	N7–C19–C18	127.5(2)
Ángulo de torsión	C16–C17–C18–C19	3.5(4)	
	C17–C18–C19–N7	9.1(4)	

Anexo. Datos cristalográficos

Tabla A52

Datos cristalográficos para el complejo 72

Fórmula	$C_{24}H_{43}BIrN_7O_3$ [$C_{22}H_{35}BIrN_7O, 2(CH_4O)$]
Peso molecular	680.66
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 9.8853(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 97.7310(10)^\circ$ $b = 10.8765(3) \text{ \AA}$ $\beta = 94.4360(9)^\circ$ $c = 13.3261(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 96.9460(10)^\circ$
Volumen	$1402.95(7) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	1.611 Mg/m^3
Coefficiente de absorción	4.796 mm^{-1}
F(000)	684
Dimensiones del cristal	$0.20 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Intervalo de toma de datos	$1.91 \text{ a } 25.25^\circ$
Reflexiones recogidas	29124
Reflexiones independientes	5001 [R(int) = 0.0211]
Bondad del ajuste en F^2	1.093
Índices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0156, wR2 = 0.0383
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0165, wR2 = 0.0386

Conclusiones

1.- El estudio de las reacciones del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**, con piridinas sustituidas en posición 2 con sustituyentes, R, no analizados hasta el momento, ha revelado que en función de las cualidades del sustituyente se obtienen productos de reacción de diversa naturaleza. En algunos casos, se observa la formación de carbenos N-heterocíclicos de fórmula $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{R})\text{NH}})$ mediante la tautomerización de piridinas inducida por el complejo metálico.

2.- Los resultados obtenidos, así como el examen de las reacciones partiendo del complejo **1** parcialmente deuterado, han permitido esclarecer nuevos aspectos en relación al mecanismo de tautomerización. En concreto, se ha encontrado que las piridinas 2-sustituidas experimentan activaciones C–H improductivas y reversibles en las posiciones 4 y 5 del anillo, antes de que se produzca la activación C–H en la posición 6 que conduce al producto final.

3.- A pesar de que la reacción entre el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, **1**, y piridina no conduce a la formación del carbeno N-heterocíclico, y de que el estudio teórico del sistema muestra que el aducto N es el tautómero más estable en este caso, se ha encontrado que el fragmento $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ sí puede estabilizar el piridilideno de piridina obtenido mediante una vía indirecta.

Conclusiones

4.- Este carbeno derivado de piridina muestra en disolución dos posibles rotámeros como consecuencia del giro restringido en torno al enlace Ir=C, en una relación 1:1. Esto indica que la diferente proporción entre estos mismos rotámeros encontrada para los carbenos de piridinas 2-sustituidas se debe únicamente a factores estéricos.

5.- Los piridilidenos de fórmula $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(=\overline{\text{C}(\text{CH})_3\text{C}(\text{R})\text{NH}})$ reaccionan generando un intermedio insaturado de naturaleza fenilo-piridilo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\overline{\text{C}(\text{CH})_3\text{CRN}})]$, **B**, que constituye un ejemplo de especie del tipo “Par de Lewis Frustrado” interno. Este intermedio interacciona con sustratos de interés como H_2 , CO_2 y $\text{O}=\text{CH}_2$ dando lugar a nuevos productos de tipo carbenos N-heterocíclicos.

6.- La reacción de los piridilidenos con oxígeno molecular genera, junto a un producto probablemente derivado del intermedio **B**, un carbeno iridiacilo fruto de la deshidrogenación oxidante del nitrógeno del piridilideno y uno de los ligandos fenilo, con formación de un enlace C–N entre ellos. El análisis de la reacción partiendo del carbeno de piridina parcialmente deuterado ha permitido proponer un mecanismo para este proceso radicalario, así como explicar el intercambio observado entre los hidrógenos de los ligandos fenilo presentes en la molécula que tiene lugar durante la reacción con oxígeno.

7.- El complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, **42**, induce la tautomerización de piridinas 2-sustituidas a los carbenos N-heterocíclicos mediante la transferencia formal de un átomo de hidrógeno desde la posición 6 del anillo heterocíclico al N.

8.- El estudio de esta reacción con piridinas con distintos sustituyentes, así como de las transformaciones que experimenta el dieno **42** en benceno a distintas temperaturas, ha permitido proponer un mecanismo para la tautomerización de tipo intramolecular en el que participa activamente el ligando dienilo que proviene del dieno inicial.

9.- Las características estructurales del ligando dieno en el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, **42**, permiten la formación de diferentes productos piridilidenos en función de la naturaleza estero-electrónica de los sustituyentes de las piridinas. En algunos casos, el ataque nucleófilo del nitrógeno del heterociclo sobre el doble enlace del ligando olefínico da lugar a especies iridabíclicas mediante la formación de un enlace C–N.

10.- El dieno **42** reacciona con 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y 2,2':6',2''-terpiridina dando lugar a los carbenos N-heterocíclicos, originados mediante la activación C–H de una posición libre adyacente al nitrógeno. El modo de coordinación como ligandos piridilideno de estos compuestos poliheterocíclicos no había sido observado hasta ahora.

11.- La reacción del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, **42**, con hidroxilamina acuosa conduce a un compuesto de tipo hidruro, para cuya formación se propone un mecanismo que incluye la tautomerización, en el estado de transición, de la molécula de hidroxilamina a una forma nitreno-aducto de agua, $\text{HN}^- - ^+\text{OH}_2$, un fenómeno no observado con anterioridad.