



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**REACCIONES DE ADICIÓN Y METÁTESIS EN
COMPUESTOS DE IRIDIO CON LOS LIGANTES
BUTADIENSULFONILO Y OXOPENTADIENILO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

MENDIZABAL NAVARRO NELLY PAOLA

**ASESORES: DRA. M. GUILLERMINA RÍVERA MARTÍNEZ
DRA. M. ANGELES PAZ SANDOVAL**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M.

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautilán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la **Tesis**:

Reacciones de adición y metátesis en compuestos iridio con los ligantes butadiensulfonilo y oxopentadienilo

Que presenta la pasante: Nelly Paola Mendizabal Navarro
Con número de cuenta: 405018570 para obtener el Título de: Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
Cuautilán Izcallí, Méx. a 8 de septiembre de 2011.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ma. Inés Nicolas Vázquez	
VOCAL	Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo	
SECRETARIO	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
1er SUPLENTE	Q.F.B. Luis Antonio Martínez Arellano	
2do SUPLENTE	Dr. Alejandro Solano Peralta	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm

El presente trabajo se realizó en el Departamento de química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional bajo la asesoría de la Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval. Parte de este trabajo fue presentado en el 4to Encuentro de Química Inorgánica celebrado en la Universidad Autónoma del Estado de México en Agosto del 2009, así como en el 5to Encuentro de Química Inorgánica llevado a cabo en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería en la Universidad de Guadalajara los días 29 de junio al 2 de julio del 2011. Este trabajo también forma parte del artículo "Chemistry of Iridium (I) cyclooctadiene compounds with thiapentadienyl, sulfinylpentadienyl y butadiensulfonyl ligands." enviado a la revista Organometallics.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora la *Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval* por permitirme formar parte de su grupo de investigación en esta etapa final de mi formación académica a nivel profesional, por su apoyo, sus consejos y por el enorme aprendizaje transmitido en mi estancia en el laboratorio.

A las auxiliares del laboratorio *Q.I. Marisol Cervantes Vázquez* e *I.Q.I. Patricia Juárez Saavedra* por su paciencia y dedicación en la enseñanza de las técnicas utilizadas en el laboratorio, así como sus consejos y agradable compañía.

A mis compañeros de laboratorio *I.Q.I. Ignacio De la Cruz Cruz*, *Q.I. Amira Reyna Madrigal*, *Dra. Brenda A. Paz Michel*, *Josue Solis Huitrón* y *Dra. Tere Isabel Villar Maseto* por sus consejos, su apoyo, tips y grandiosa amistad brindada en mi estancia en el laboratorio.

A mi madre *Lucero Navarro Hernández*, mi tía *Refugio Navarro Hernández*, mis abuelitos, mis hermanos, mi familia por su gran apoyo y su enorme paciencia que me impulsaron a terminar este ciclo de mi vida personal.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
RELACIÓN DE COMPUESTOS	2
RESUMEN	3
INTRODUCCIÓN GENERAL	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1. Introducción	8
1.2. Tipos de ligantes	9
1.2.1. Heteropentadienilos	10
1.2.2. Fosfinas	14
1.3. Reacciones de metátesis y adición en compuestos organometálicos	14
1.3.1. Reacción de metátesis a partir de los compuestos $[Cp^*MCl_2]_2$ $[M = Ir, Rh]$ con butadiensulfoniluro de litio y potasio	15
1.3.2. Reacción de metátesis a partir de los compuestos $[Cp^*MCl_2PR_3]$ $[M = Ir, Rh]$ $[R = Me, Ph]$	18
1.3.3. Reacción de metátesis a partir del compuesto $[(\eta^4-COD)IrCl]_2$ con butadiensulfoniluro de litio y potasio	20
1.3.4. Reacciones de metátesis a partir de compuestos de iridio y cobalto con el oxopentadienuro de litio	21
1.3.5. Reacción de adición de fosfinas terciarias al compuesto $[Cp^*IrCl(1,2,5-\eta-CH_2CHCHCHSO_2)]$	23
1.3.6. Reacción de adición de fosfinas terciarias a los compuestos $[(\eta^4-COD)IrCl(1,2,5-\eta-CH_2CHCHCHS(O_2^-K^+))]$ y	

$[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(1,2\text{-}\eta\text{-S, O-}\mu_2\text{-OSOCHCHCHCH}_2)\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$	24
1.4. Síntesis de compuestos del tipo $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)_n]$ [$R = \text{Me}$, $n = 2$; $R = \text{Ph}$, $n = 1$]	30
 CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)_n$ [$R = \text{Me}$, $n = 1, 2$; $R = \text{Ph}$, $n = 1$] y $M(\text{XCHCHCHCH}_2)$ [$M = \text{K}$, $X = \text{SO}_2$; $M = \text{Li}$, $X = \text{O}$]	
2.1. Síntesis y caracterización de las sales metálicas	32
2.1.1. Butadiensulfoniluro de potasio $[\text{K}(\text{SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ (1K)	33
2.1.2. 2,4 dimetil-oxopentadienuro de litio $[\text{Li}(\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)]$ (2Li)	35
2.2. Síntesis y caracterización de los compuestos de iridio utilizados como precursores	36
2.2.1. $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ (3)	36
2.2.2. $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (4)	38
2.2.3. $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (5)	43
2.2.4. $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (6)	48
 CAPÍTULO 3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PR}_3)_n$ A TRAVÉS DE REACCIONES DE METÁTESIS O ADICIÓN.	
3.1. Reacción de metátesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)$ [$R = \text{Me}$ (4), Ph (5)] con el butadiensulfoniluro de potasio (1K)	53
3.1.1. Reacción de metátesis de 4 con la sal 1K para la obtención de $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PMe}_3)$ (8)	54
3.1.2. Reacción de metátesis de 5 con la sal 1K para la obtención de $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PPh}_3)$ (9)	57
3.1.3. Estudio comparativo de las secuencias sintéticas: Adición, metátesis y el orden inverso en la obtención de 8 y 9	60
3.2. Reacción de metátesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (6) con el butadiensulfoniluro de	

potasio (**1K**)..... 61

3.2.1. Reacción de metátesis de 6 con la sal 1K con la intención de obtener

$(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PMe}_3)_2$ (**10**) 62

3.2.2. Seguimiento de la reacción de 6 con 4 y 10 equivalentes de la sal 1K a través de RMN de ^1H y ^{31}P 64

3.2.3. Estudio comparativo de las secuencias sintéticas: Adición y metátesis en la obtención de 10..... 71

CAPÍTULO 4. REACCIÓN DE METÁTESIS DEL COMPUESTO $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (4**) FRENTE AL OXOPENTADIENURO DE LITIO (**2Li**)**

4.1. Reacción de metátesis de 4 con 2Li..... 72

4.1.1. Síntesis y caracterización de los compuestos 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-

5-ciclohexen-1-ol (11**) y $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3$ (**12**).....** 74

4.1.1.1. 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (11**).....** 75

4.1.1.2. $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3$ (12**).....** 81

4.1.2. Estudio comparativo entre las secuencias sintéticas: Adición, metátesis y el

orden inverso en la síntesis de 12, $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5\text{-}1\text{-}4\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})$

$\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})](\mathbf{13})$ y $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrPMe}_3(1,5\text{-}1\text{-}4\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$

(14**).....** 88

CAPÍTULO 5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. Técnicas de laboratorio, reactivos y equipos empleados en la síntesis y caracterización de los compuestos estudiados..... 91

5.2. Síntesis de los compuestos precursores..... 93

5.2.1. Síntesis de $[\text{K}(\text{SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)]$ (1K**).....** 93

5.2.2. Síntesis de $[\text{Li}(\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)]$ (2Li**).....** 94

5.2.3. Síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ (3**).....** 94

5.2.4. Síntesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (4)	95
5.2.5. Síntesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (5)	95
5.2.6. Síntesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (6).....	96
5.3. Síntesis de los compuestos con el ligante butadiensulfonilo	96
5.3.1. Síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PMe}_3]$ (8)	96
5.3.2. Síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PPh}_3]$ (9).....	97
5.4. Síntesis de los compuestos con el ligante oxopentadienilo.....	97
5.4.1. Síntesis de los compuestos 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (11) y $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3]$ (12)	97
CONCLUSIONES	99
REFERENCIAS	101
APÉNDICE	104

HIPÓTESIS

El fragmento $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}]$ permitirá las reacciones de metátesis y adición con ligantes butadiensulfonilo y oxopentadienilo.

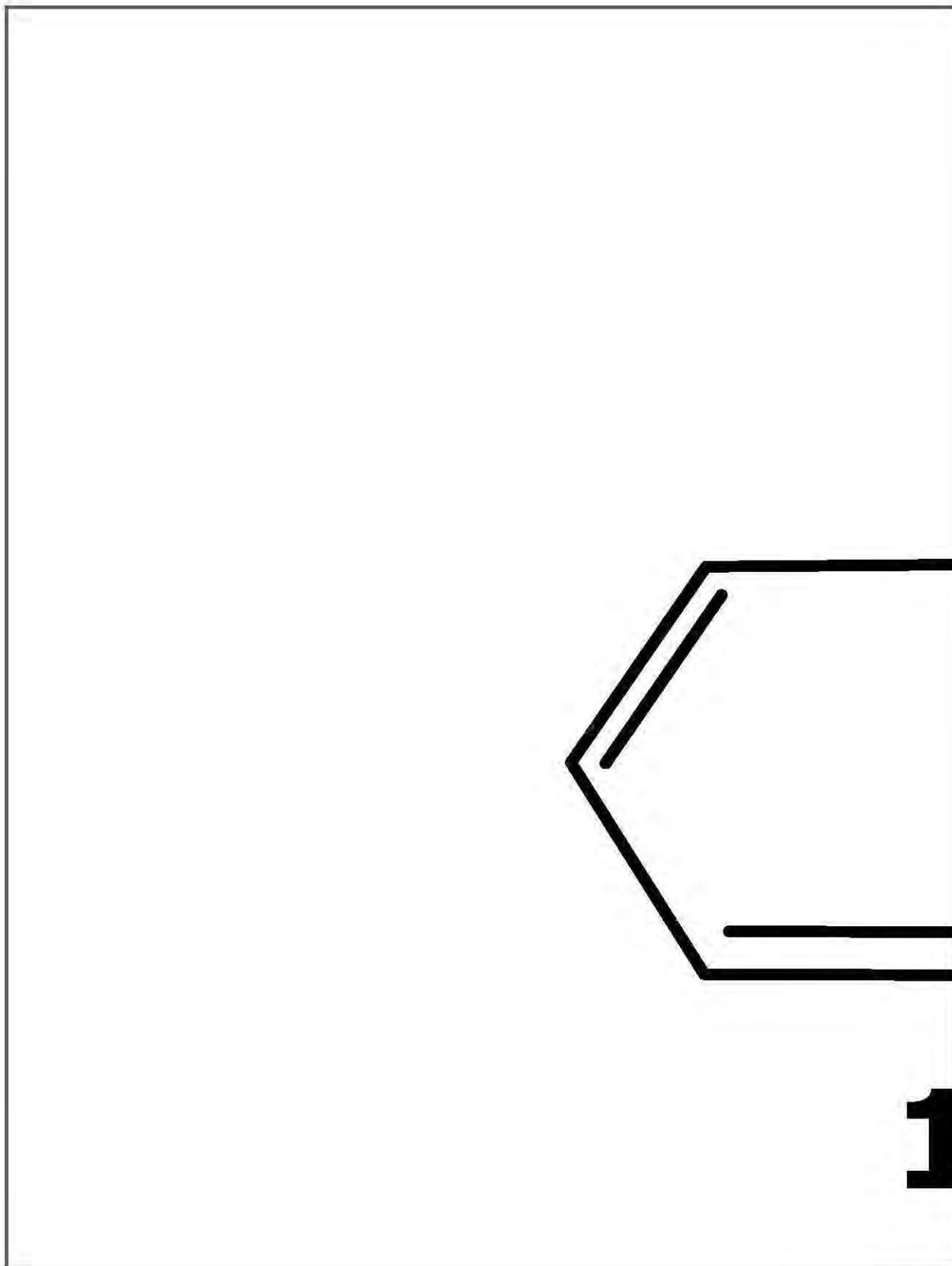
OBJETIVO GENERAL

Establecer un estudio comparativo entre las reacciones de adición y metátesis de compuestos de iridio con los ligantes butadiensulfonilo, oxopentadienilo, cloro y fosfinas terciarias, con el fin de contrastar rutas alternas de síntesis en este tipo de compuestos.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ★ Sintetizar los compuestos $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)_n$ [R = Me, n = 1, 2; R = Ph, n = 1]
- ★ Complementar la espectroscopia no reportada para algunos de los precursores organometálicos utilizados
- ★ Estudiar la reacción de metátesis del $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)_n$ [R = Me, n = 1, 2; R = Ph, n = 1] frente al butadiensulfoniluro de potasio
- ★ Estudiar la reacción de metátesis $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ frente al oxopentadienuro de litio
- ★ Caracterizar espectroscópicamente a través de la RMN de ^1H , ^{31}P , ^{13}C , además de IR, espectrometría de masas y análisis elemental los nuevos compuestos de iridio sintetizados
- ★ Establecer la influencia del enlace iridio – fosfina en las reacciones de metátesis y de adición
- ★ Realizar un estudio comparativo a partir de los resultados obtenidos en las reacciones de metátesis y las reacciones correspondientes de adición de fosfinas al compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2\text{K}^+))]$

RELACIÓN DE COMPUESTOS



1

RESUMEN

Con la finalidad de establecer un estudio comparativo entre la reacción de adición de fosfinas terciarias y la reacción de metátesis con las sales de heterodienilos en compuestos de iridio, se llevó a cabo la síntesis de las sales butadiensulfoniluro de potasio $K(SO_2CHCHCHCH_2)$ (**1K**), oxopentadienuro de litio $Li(OC(Me)CHC(Me)CH_2)$ (**2Li**), así como los precursores $[(\eta^4-COD)IrCl]_2$ (**3**), $(\eta^4-COD)IrCl(PR_3)$ [R = Me (**4**), Ph (**5**)] y $(\eta^4-COD)IrCl(PMe_3)_2$ (**6**).

La síntesis de **5** y **6** han sido publicadas por varios autores y el compuesto **4** fue sintetizado por primera vez en este trabajo. Los compuestos **4-6** se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente, cabe mencionar que **5** y **6** se encontraban solo parcialmente caracterizados. La reacción de metátesis a partir de **4** y **5** con la sal de potasio **1K**, dio lugar a la obtención de los compuestos $(\eta^4-COD)Ir(1,2,5-\eta-CH_2CHCHCHSO_2)PR_3$ [R = Me (**8**), Ph (**9**)] con rendimientos respectivos del 79% y 53%. Este resultado permite establecer al compuesto **4** como precursor óptimo de **8**.

La reactividad de **6** frente a la sal de potasio **1K** permitió establecer, mediante el seguimiento de la reacción a través de la RMN de 1H y ^{31}P , la formación de un intermediario $[(\eta^4-COD)Ir(5-\eta-SO_2CHCHCHCH_2)PMe_3]_2$ (**I**), precursor del compuesto de 18 e⁻ $(\eta^4-COD)Ir(1,2,5-\eta-CH_2CHCHCHSO_2)PMe_3$ (**8**), además de detectar la formación del compuesto $(\eta^4-COD)Ir(5-\eta-CH_2CHCHCHSO_2)(PMe_3)_2$ (**10**). Es evidente la preferencia del átomo de iridio a coordinar la doble ligadura terminal del butadiensulfonilo, para así finalmente favorecer la formación del compuesto **8**. El precursor **6** no mostró ser útil en la síntesis de **10**, debido a la labilidad del enlace Ir-PMe₃.

Por otra parte, el compuesto **4** reacciona con un exceso del oxopentadienuro de litio **2Li** para dar la mezcla de compuestos: 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**), $[(\eta^4-COD)Ir(1,2,3-\eta-CH_2C(Me)CHC(Me)O)PMe_3]$ (**12**). Se estableció que el compuesto **11** resulta de la presencia del **2Li**.

INTRODUCCIÓN GENERAL

En las últimas dos décadas el desarrollo de la química de los ligantes heteropentadienilos se ha desarrollado considerablemente,¹ revelando su versatilidad al ser capaces de interactuar con diferentes modos de enlace al centro metálico e interconvertir estas formas de enlace, originando comportamientos dinámicos y un aumento en su reactividad. Los complejos metálicos con el ligante heteropentadienilo (oxo-, aza-, tia- y fosfapentadienilo) han adquirido importancia a través de su aplicación en catálisis homogénea y en síntesis orgánica.



Ejemplos de los diversos modos de enlace de ligantes heteropentadienilo.

[Cp* = C₅Me₅]

Aplicaciones de estos complejos han sido evidentes, por ejemplo, complejos metálicos con ligantes tiapentadienilo han sido modelo de intermediarios en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) y su química ofrece una mejor comprensión de este proceso industrial,² además de ofrecer una gran posibilidad en la síntesis de compuestos orgánicos azufrados. Así también, complejos con ligantes oxopentadienilo y tiapentadienilo son empleados como precursores en la

obtención de metalaciclos, tales como, metalofuranos y metalatiofenos.³ De ahí el interés del estudio de los ligantes oxopentadienilo, tiapentadienilo y sus derivados oxidados, tales como el sulfinilpentadienilo⁴ y butadiensulfonilo.⁵

El estudio sistemático de compuestos organometálicos ha sido llevado a cabo sintetizándolos a partir de reacciones de metátesis con las sales del oxopentadienuro de litio, sulfinilpentadienuro y butadiensulfoniluro de litio, sodio ó potasio con metales de transición como el rutenio,^{6a, 7a,b, 8a,b} rodio^{6b,d,8c} e iridio.^{6c,d,e,9a} En particular la reacción de metátesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ con el butadiensulfoniluro de potasio mostró que el ligante se enlaza preferentemente al fragmento metálico $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}]$ de modo η^1 por el azufre y η^2 por el doble enlace terminal formando el compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$ (**7**).¹⁰ La reacción de adición de diferentes fosfinas terciarias ha permitido obtener los compuestos correspondientes, en donde se ha estudiado la influencia tanto electrónica como estérica de las fosfinas empleadas.^{9b}



Reactividad del dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ con el butadiensulfoniluro de potasio.

La obtención del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PMe}_3$ (**8**) en bajo rendimiento (32%) condujo a establecer una ruta sintética diferente, por lo que se decidió partir de compuestos que incluyeran el enlace Ir-PR₃ y establecer la influencia de la coordinación de la fosfina en la formación selectiva de compuestos del tipo $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PR}_3$, motivo de esta tesis. Se eligieron dos fosfinas terciarias, la trimetilfosfina y la trifenilfosfina, la primera con una mayor basicidad y la segunda con un impedimento estérico

importante. Así, se llevó a cabo la formación de los derivados de iridio con las fosfinas coordinadas $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**4**), Ph (**5**)], y a continuación se procedió a la síntesis de **8** y **9** a través de una reacción de metátesis, utilizando el butadiensulfoniluro de potasio (**1K**). Con la reacción de metátesis, el derivado **8** se logró optimizar su rendimiento de 32 a 79%. En el caso del precursor **5**, el rendimiento de **9** incluso disminuye (53%), lo que sugiere que en este caso **5** con el enlace Ir-PPh_3 no representa una ventaja sintética en la obtención de **9**.

Por otro lado, resultados interesantes fueron obtenidos en la reacción de metátesis entre el dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ y el oxopentadienuro de litio; al aislar de la reacción el compuesto dinuclear **13**, en donde el ligante oxopentadienilo se encuentra coordinado simultáneamente a ambos centros metálicos fungiendo como ligante puente: a un iridio η^4 (1-4- η) a través de las dobles ligaduras y al otro iridio η^2 (1,5- η), esto es, el ligante oxopentadienilo está enlazado al iridio de $[\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ mediante el átomo de oxígeno y el carbono terminal C1, formando de esta manera un metalaciclo de 6 miembros y hay un enlace metal-metal. La reacción de adición de la trimetilfosfina a este compuesto **13** conduce a la coordinación del fósforo para dar el compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrPMe}_3(1,5:1-4-\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ (**14**) coordinadamente saturado.¹¹

Reactividad del dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ con el oxopentadienuro de litio.

En contraste, durante el desarrollo de esta tesis, la reacción de metátesis con el oxopentadienuro de litio y el precursor de iridio $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**), en el cual se encuentra la fosfina previamente coordinada al metal, dio lugar a la formación del compuesto $(\eta^4\text{-$

COD)Ir(η^3 -CH₂C(Me)CHC(Me)O)PMe₃ (**12**) lo que indica la influencia de la fosfina en el centro metálico con el consecuente cambio en su reactividad.

En esta tesis se incluyen cinco capítulos, los cuales contienen: En el primer capítulo los antecedentes de reacciones análogas reportadas en la literatura. El segundo capítulo se centra en los compuestos empleados como precursores, mientras que su reactividad frente al butadiensulfoniluro de potasio y al oxopentadienuro de litio se describe en los capítulos tres y cuatro respectivamente. En el quinto capítulo se detallan los aspectos relacionados con los procedimientos experimentales manejados. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y se incluye un apéndice que contiene los espectros más representativos de los compuestos sintetizados en este trabajo.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se describen en forma general los trabajos previos que fundamentaron y dieron origen al tema desarrollado en este proyecto de tesis.

1.1. Introducción

En las últimas seis décadas ha sido notorio el enorme crecimiento en la química organometálica, tanto desde el punto de vista de disciplina científica, como en investigación dirigida a aspectos de interés industrial, en particular en el ámbito de la catálisis homogénea.¹² Desde 1950, la química organometálica ha sido un factor fundamental en el desarrollo de la química inorgánica y un componente importante en síntesis orgánica.

La designación "organometálico" generalmente denota compuestos en los cuales los derivados orgánicos están unidos a un centro metálico por al menos un átomo de carbono, en donde la polaridad del enlace es del tipo $M^{\delta+}-C^{\delta-}$, siendo este tipo de enlace, en el caso de los metales de transición, preferentemente covalente. Las propiedades químicas de los compuestos organometálicos están determinadas por la naturaleza y estabilidad del enlace metal-carbono, y es importante diferenciar entre factores termodinámicos (estable o inestable) y factores cinéticos (inerte o lábil).

En los derivados organometálicos donde el átomo metálico es un elemento de transición, su estructura y reactividad está determinada en gran medida por la naturaleza del ligante, razón por la cual ha sido conveniente clasificar los organometálicos de elementos de transición de acuerdo al tipo de ligante que contiene.

1.2. Tipos de ligantes

Una de las características principales de los ligantes insaturados es su capacidad de polarizarse al enlazarse al átomo metálico, y por tanto ser activados, esto es, inducir una disminución en el orden de enlace, de manera que sus enlaces se debiliten o incluso lleguen a romperse y con ello a transformarse en una determinada reacción química. Los ligantes se pueden clasificar según su carácter donador σ , aceptor π y donador σ , π y aceptor π ; también de acuerdo al número de electrones con los que contribuye el ligante en el enlace con el metal para alcanzar una configuración de gas noble (conocida como la regla de los 18 electrones). En la *tabla 1.1.* se describen el número de electrones que aportan algunos de los ligantes más comunes.

No. de electrones	Ligantes
1	Alquilo, arilo, halógenos, H, η^1 -alilo
2	CO, CS, isocianuros orgánicos (C=N-R), carbenos (CR ₂), CN ⁻ , monoolefinas o dobles enlaces aislados, fosfinas (PR ₃)
3	η^3 -alilo, carbinos (C-R), ciclopropenilos (η^3 -C ₃ R ₃), óxido nítrico lineal, η^3 -pentadienilo
4	Ciclobutadieno, butadieno, ciclopentadieno (η^4 -C ₅ H ₆), 1,3-hexadieno, radical trimetilmetil
5	Ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅), pentadienilo (η^5 -C ₅ H ₇), ciclohexadienilo (η^5 -C ₆ H ₇), cicloheptadienilo (η^5 -C ₇ H ₉)
6	Benceno y otras moléculas aromáticas, boracina, B ₃ N ₃ H ₆
7	Catión tropilio (η^7 -C ₇ H ₇)
8	Ciclooctatetraeno (η^8 -C ₈ H ₈)

Tabla 1.1. Clasificación de ligantes más comunes por el número de electrones que aporta.

1.2.1. Heteropentadienilos

En 1951, el descubrimiento accidental del bis-(η^5 -ciclopentadienil)hierro conocido como ferroceno, marcó el inicio de una nueva era en la química organometálica de los metales de transición.¹³ El ligante ciclopentadienilo o también conocido como Cp ha mostrado ser un ligante cinéticamente inerte, que actúa como ligante voluminoso y útil en la obtención de compuestos muy estables, como los metallocenos ó compuestos sandwich, complejos tipo medio-sandwich con carbonilos y ciclopentadienilo, entre otros.

No fue hasta la década de los 80's que comenzó el estudio de los ligantes pentadienilo,¹⁴ ligantes acíclicos que han mostrado ser muy versátiles al ser capaces de interactuar con diferentes modos de enlace al centro metálico, e interconvertir entre éstos favoreciendo su potencial catalítico, comportamiento dinámico y versatilidad química. Se han sintetizado compuestos análogos a los metallocenos con el ligante pentadienilo, nombrados metallocenos abiertos, para metales como Fe, Cr, Mn, Ti, V y Ru, entre otros.¹⁵ Estos compuestos homolépticos acíclicos **(A)**, cíclicos **(B)** y en particular los heterolépticos **(C)** han permitido un estudio comparativo entre sistemas con ligantes pentadienilo y el ciclopentadienilo, *esquema 1.1*.



Esquema 1.1. Sistemas homolépticos con ligantes pentadienilo **(A)**, ciclopentadienilo **(B)** y heteroléptico con ligantes pentametilciclopentadienilo y heteropentadienilo **(C)**.

Se ha demostrado que el ligante pentadienilo, al contar con un doble enlace de más, en comparación con el ligante alilo (C_3H_5), presenta una mayor estabilidad termodinámica y menor labilidad cinética que los ligantes acíclicos de tres carbonos, cuya actividad catalítica es bien conocida. También se ha establecido que en comparación al ligante cíclico Cp, el ligante pentadienilo es más versátil al no ser aromático, lo que le permite ubicarse en una situación intermedia entre dos de los ligantes más ampliamente utilizados en la química organometálica.

Particular atención han comenzado a tener en las últimas décadas los ligantes heteropentadienilo, los cuales son denominados así por ser especies en la que un metileno del ligante pentadienilo es reemplazado por un heteroátomo (N, P, O, S), lo anterior con la finalidad de determinar la influencia del heteroátomo en estos ligantes con los metales de transición y establecer la reactividad y potencial sintético de los mismos.

En la química de estos ligantes se ha explorado ampliamente 3 clases de compuestos: los oxopentadienilo, azapentadienilo y tiapentadienilos. Los tiapentadienilos y sus derivados oxidados, tales como el sulfinilpentadienilo (SO) y el butadiensulfonilo (SO_2) han mostrado poseer modos de coordinación novedosos, y al contar con un grupo funcional, como es el caso del SO_2 , es de esperar que sus propiedades electrónicas y estéricas influyan significativamente en los modos de enlace y otro tipo de compuestos se formen con los diferentes átomos metálicos.

A partir de la década de los 90's, Blecke y su grupo de investigación abordaron la química de los complejos con el ligante oxopentadienilo,^{6c,16} teniendo como estrategia el uso de compuestos ricos en electrones, considerando el uso de metales halogenados con fosfinas coordinadas frente a oxopentadienuros de litio y potasio. El estudio comenzó a partir de la reacción de $Ir(PMe_3)_3Cl$ con el oxopentadienuro de potasio,¹⁷ de la cual se obtuvo el compuesto $[(\text{anti-1-3-}\eta)\text{-5-CH}_2\text{CHCHCHO}]Ir(PMe_3)_3$; posteriormente al calentar este compuesto se observó la formación de una iridaciclopentenona por activación del enlace C-H₄, *esquema 1.2*.



Esquema 1.2. Compuestos de iridio con el ligante oxopentadienilo.

Estudios posteriores partiendo de sales del oxopentadienuro de potasio sustituidos con metilos en las posiciones 4 y en 2, 4 se favoreció la formación de metalaciclos de 5 y 6 miembros respectivamente, por medio de la activación de los enlaces C–H₂ y C–H₁.¹⁶

Por otro parte, en el laboratorio se sintetizaron compuestos catiónicos, tales como [Cp*M(η⁵-CH₂C(Me)CHC(Me)O)][BF₄] [M = Ir, Rh], utilizando la sal 2,4-dimetil-oxopentadienuro de litio. La adición de fosfinas a estos compuestos promovió un rearrreglo en la hapticidad del ligante oxopentadienilo η⁵ a η³, con la formación de los compuestos del tipo [Cp*M(1-3-η-CH₂C(Me)CHC(Me)O)L][BF₄] [M = Ir, Rh] [L = PMe₃, PPh₃], *esquema 1.3*.^{7c}



Esquema 1.3. Compuestos de iridio y rodio con el ligante oxopentadienilo.

Además del ligante oxopentadienilo, se han explorado tanto la síntesis como la reactividad de las sales tiapentadienuro y sus derivados oxidados⁵ con metales de transición como el rutenio,^{6a,8} iridio^{6b,c,e} y rodio.^{6d}

Así mismo, Gamero Melo⁵ durante el estudio de reactividad de las sales tiapentadienuro y sus derivados oxidados frente al dímero de iridio $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$, en reacciones de metátesis, observó que los ligantes tiapentadienilo y sulfinilpentadienilo se enlazan al iridio de modo η^1 por el átomo de azufre y η^2 mediante el doble enlace terminal, además utilizan uno de los pares de electrones libres para enlazarse a un segundo átomo de iridio (μ_2), lo que permite formar una especie dinuclear $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta^1\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{CHCHCHX})]_2$ [$X=\text{S}, \text{SO}$], *esquema 1.4*; a diferencia de estos, al utilizar como precursor el butadiensulfonyluro de potasio, se favorece la formación del par iónico homonuclear $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$.¹⁰



Esquema 1.4. Compuesto de iridio con los ligantes tiapentadienilo y sus derivados oxidados.

1.2.2. Fosfinas

Las fosfinas terciarias (PR_3) son comúnmente utilizadas debido a que pueden modularse sus propiedades electrónicas y estéricas, dependiendo de la naturaleza de los grupos R. De sus principales características sobresalen las siguientes: poseen un par libre de electrones sobre el átomo de fósforo, el cual puede ser cedido al átomo metálico; pueden presentar carácter ácido π al actuar como aceptor de densidad electrónica del metal mediante el orbital σ^* y pueden variar su volumen considerablemente protegiendo o desprotegiendo al metal.

Su carácter ácido π aumenta conforme R es un grupo más electroattractor, *esquema 1.5*, por lo tanto el orbital que R utiliza para enlazarse al átomo de fósforo es más estable y existe una mayor estabilidad en el orbital σ^* del enlace P-R, es decir, hay una mejor retrodonación. Además de sus propiedades electrónicas conferidas por la naturaleza de R, también el volumen estérico de estas puede ser ajustado cambiando el grupo R. Los efectos estéricos de las fosfinas han sido cuantificados por Tolman¹⁸ a través de la medición del ángulo de cono que contiene a todo el ligante.

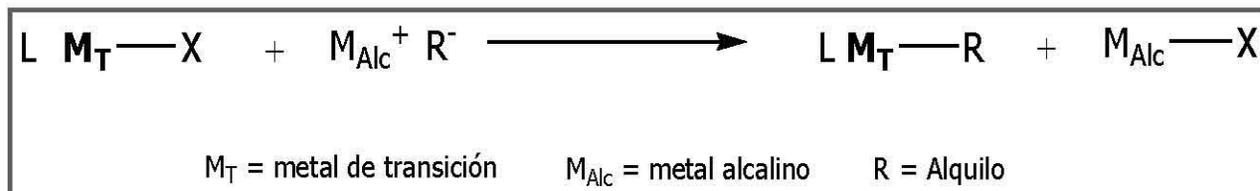


Esquema 1.5. Fosfinas terciarias más comunes en orden creciente de acidez π .

1.3. Reacciones de metátesis y adición en compuestos organometálicos

La palabra metátesis proviene del griego *meta* que significa cambio y *thesis* significa posición. La reacción de metátesis que involucra una reorganización de los enlaces simples, también es nombrada "metátesis σ ", *esquema 1.6*, en este tipo de reacción no hay cambio en el estado de oxidación del metal ni se requiere la presencia de intermediarios.¹⁹ Esta reacción es un método

de preparación muy común de compuestos organometálicos. Consiste en una reacción entre un organometálico y un haluro metálico, en donde el metal correspondiente al haluro metálico es habitualmente un metal alcalino y se favorece la reacción a la derecha ha medida que utilizan metales más electropositivos.



Esquema 1.6. Ejemplo de reacción de metátesis.

A partir de los dímeros $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ $[\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}]$ reportados en 1992 por P. Maitlis y colaboradores²⁰, una extensa gama de estudios en reacciones de adición, metátesis, sustitución de ligantes entre otras se han llevado a cabo. De ahí surgió el interés por estudiar la reactividad de estos dímeros frente a las diferentes sales de metales alcalinos de butadiensulfoniluro estudiadas en forma detallada por Gamero Melo.^{9a}

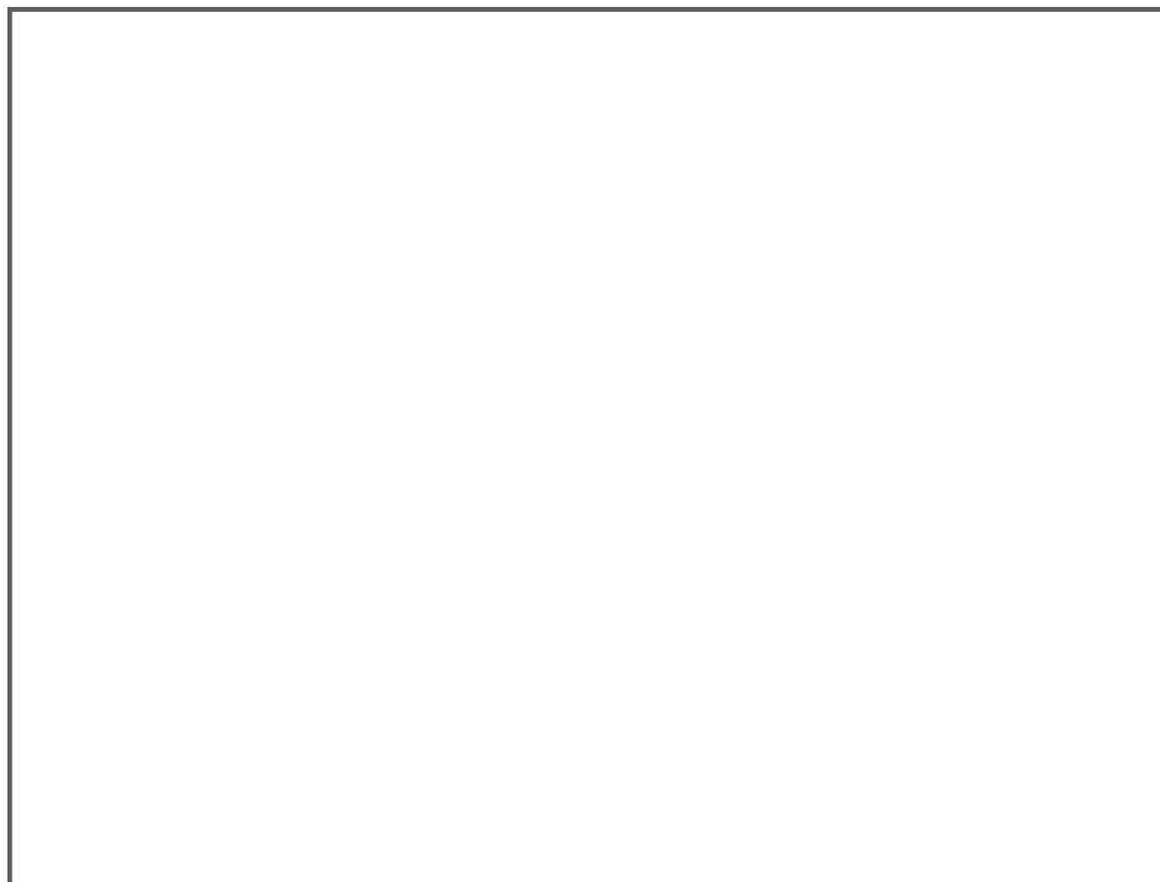
Estudios realizados de compuestos organometálicos frente a reacciones de adición de ligantes que poseen diversas características de basicidad, diferentes propiedades donadores σ , receptoras π y variados ángulos de cono, nos permiten conocer ciertas propiedades electrónicas y estéricas de los compuestos organometálicos. Para este tipo de reacciones se utilizan ligantes como fosfinas terciarias, fosfitos, aminas, DMSO, CO, MeCN, de entre los más comunes. Como se mencionó anteriormente, particularmente las fosfinas ofrecen propiedades electrónicas y estéricas muy variadas, que pueden ser modificadas y cuantificadas, para la comprensión de la química y reactividad de los compuestos organometálicos.

1.3.1. Reacción de metátesis a partir de los compuestos $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ $[\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}]$ con butadiensulfoniluro de litio y potasio

La reacción de metátesis de $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ con el butadiensulfoniluro de litio permite la formación del compuesto dinuclear $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})_2\{5\text{-}\eta\text{-CHRCHCRCHSO}_2\}(\text{Li})(\text{THF})]_2$ $[\text{R} = \text{H}, \text{Me}]$, en el cual el

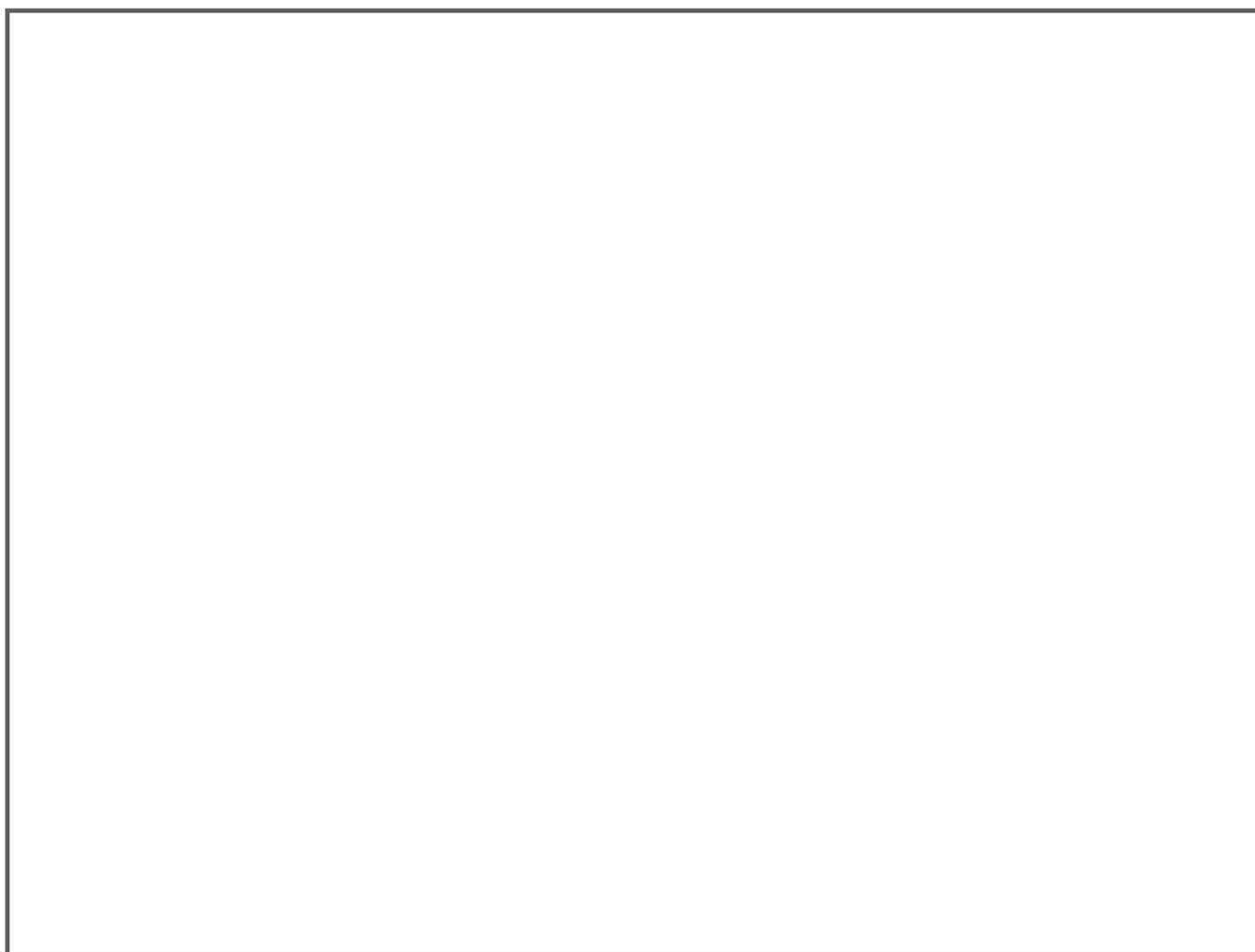
átomo de azufre se coordina al centro metálico, mientras que el átomo de litio para completar su esfera de coordinación se enlaza a un átomo de cloro, interacciona con dos átomos de oxígeno de dos ligantes butadiensulfonilo distintos y se estabiliza coordinando una molécula de disolvente THF. Mediante la difracción de rayos X de cristal único se observó la presencia de tres metalaciclos: dos de 5 y uno de 8 miembros, que por eliminación de THF y LiCl son fácilmente fragmentados para dar lugar a la obtención del compuesto mononuclear $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CHRCHCRCHSO}_2)]$ $[\text{R} = \text{H}, \text{Me}]$.^{6e}

En cambio, cuando la sal butadiensulfoniluro de potasio es empleada en lugar de la sal de litio, se obtiene directamente el producto mononuclear $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CHRCHCRCHSO}_2)]$ $[\text{R} = \text{H}, \text{Me}]$ sin observarse el intermediario dimérico, análogo al observado en la química de litio. En este compuesto el modo preferente de coordinación del ligante butadiensulfonilo involucra el enlace Ir-S (η^1) y la coordinación de la olefina terminal (η^2) al centro metálico, *esquema 1.7*.^{6e}



Esquema 1.7. Reactividad del dímero $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ con las sales butadiensulfoniluro.

Con el propósito de comparar la reactividad entre el dímero de iridio y su análogo de rodio con las sales del butadiensulfoniluro, se llevó a cabo la reacción de metátesis de $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ frente a la sal butadiensulfoniluro de litio, dando lugar a la formación del compuesto dinuclear $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})_2\{5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2\}(\text{Li})(\text{THF})]_2$, análogo al de iridio, aunque a diferencia del agregado de iridio, a partir de éste no es posible la formación del compuesto análogo monomérico $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)]$ y únicamente se degrada, *esquema 1.8*. Lo anterior se atribuye a la escasa habilidad del rodio de coordinar la insaturación del ligante butadiensulfonilo.^{6e}



Esquema 1.8. Reactividad del dímero $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ con las sales butadiensulfoniluro.

Por otra parte, la reactividad del dímero de rodio con la sal butadiensulfoniluro de potasio en una relación estequiométrica 1:5 respectivamente, permitió la obtención del compuesto $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$, el cual en su esfera de coordinación contiene un ligante butadiensulfonilo y un butadiensulfoniluro de potasio enlazados ambos exclusivamente a través de los átomos de azufre, con una hapticidad η^1 .

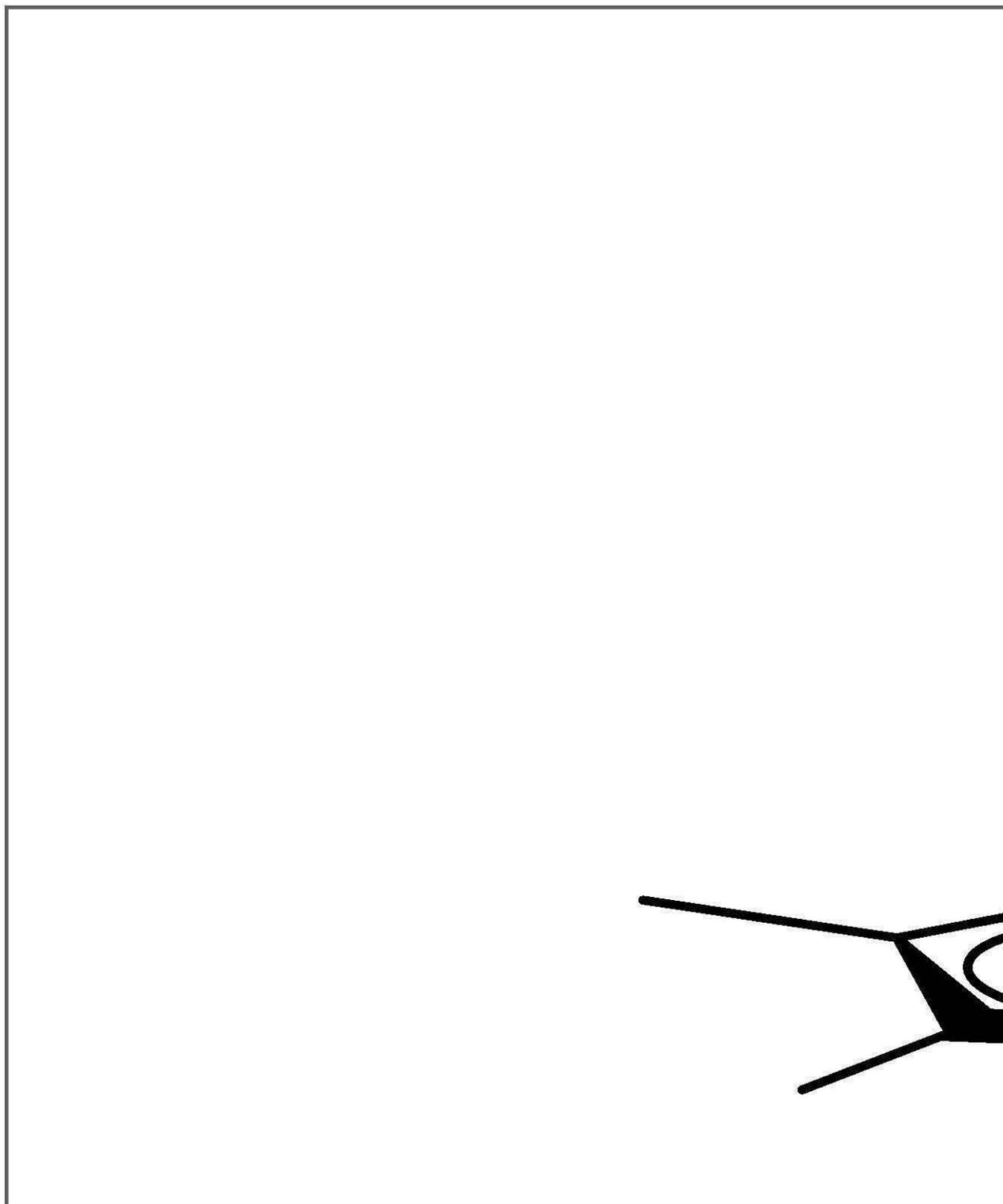
La conformación de ambos ligantes es *S*, en donde uno se enlaza al rodio formando un enlace covalente y el par iónico se enlaza al átomo metálico mediante una interacción covalente coordinada. En conclusión a este análisis comparativo entre la reactividad de los dímeros de iridio y rodio frente a las sales de butadiensulfoniluro, se observó que tanto la naturaleza del metal alcalino involucrado en la reacción, como el modo preferente de cada metal para coordinar el butadiensulfonilo, son aspectos peculiares que conducen a la formación de productos diversos en la química del ligante butadiensulfonilo.^{8c}

1.3.2. Reacción de metátesis a partir de los compuestos $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2\text{PR}_3]$ $[\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}]$ $[\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}]$

Un estudio de reactividad,^{6d, 8a} considerando la reacción de metátesis del $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2\text{PR}_3]$ $[\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}]$ $[\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}]$ en presencia del butadiensulfoniluro de potasio condujo a la formación de los compuestos $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PR}_3]$ $[\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}]$ $[\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}]$ en donde se observaron los isómeros conformacionales *S* y *W* del ligante butadiensulfonilo η^1 , dependiendo de las condiciones de reacción, de la basicidad de la fosfina terciaria PR_3 y del metal utilizado, como se describe a continuación:

Las reacciones de los precursores de rodio exploradas revelaron que el volumen de las fosfinas presentes influye en la formación y rendimientos de los productos obtenidos. Una reacción altamente selectiva procedió partiendo del precursor $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{PMe}_3]$ para obtener el conformero $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PMe}_3]$, el cual se transforma al isómero *W* bajo condiciones más energéticas, mostrando que el producto cinético corresponde al conformero *S* y *W* al producto termodinámico. Contrasta la reacción del precursor $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{PPh}_3]$ que fue

menos selectiva, dando lugar a la formación de los isómeros *S* y *W* $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PPh}_3]$, además de OPPh_3 y $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, *esquema 1.9a*.



Esquema 1.9. Reactividad de los compuestos de iridio y rodio frente al butadiensulfoniluro de potasio.

A diferencia de la química de rodio, los compuestos precursores de iridio mostraron ser menos reactivos. La reacción de metátesis a partir del precursor $[\text{Cp}^*\text{IrClPMe}_3]$ únicamente bajo condiciones energéticamente más severas, mostró la formación de los isómeros *S* y *W* $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PMe}_3]$, aunque el isómero *S* se encontró siempre en mayor proporción. Mientras que la reacción de metátesis del precursor $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PPh}_3]$ solo permitió la formación del isómero *S* $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PPh}_3]$ en rendimientos muy bajos y OPPh_3 , *esquema 1.9b*. Fue evidente que los precursores de rodio fueron más eficientes en la formación de los correspondientes derivados isoméricos, comparado con los precursores análogos de iridio.^{6d, 8a}

1.3.3. Reacción de metátesis a partir del compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ con butadiensulfoniluro de litio y potasio

El dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ con el butadiensulfoniluro de litio en reacción de metátesis¹⁰ puede en principio dar lugar al producto dinuclear $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{Cl})_2\{1,2,5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2\}(\text{Li})(\text{THF})]_2$, análogo a los descritos para $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{Cl})_2\{1,2,5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2\}(\text{Li})(\text{THF})]_2$ ^{6e} ó el producto mononuclear $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{Li}^+))]$ ya que la formación de un par iónico análogo ha sido observado en la reacción de metátesis con el butadiensulfoniluro de potasio dando lugar a $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$, del cual se confirmó la presencia del par iónico mediante estudios de voltamperometría cíclica, termogravimetría y microanálisis, *esquema 1.10*.

Durante la exploración de esta última reacción se aisló el compuesto dinuclear $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(1,2-\eta\text{-S,O}-\mu_2\text{-OSOCHCHCHCH}_2)\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$, en donde el ligante butadiensulfonilo se encuentra coordinado a un iridio mediante la doble ligadura terminal (η^2) y el átomo de azufre del grupo sulfonilo (η^1), y el segundo átomo de iridio coordina a un átomo de oxígeno del grupo sulfonilo formando junto con el cloro puente un metalaciclo de 5 miembros. La estructura de dicho compuesto fue determinada por la difracción de rayos X, *esquema 1.10*.¹⁰



Esquema 1.10. Reactividad del dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ con las sales butadiensulfoniluro.

De acuerdo al intermediario observado para el caso del butadiensulfoniluro de potasio en donde tanto el azufre como el oxígeno se encuentran coordinados a los átomos de iridio, se propone, en ausencia de una especie semejante en el caso del butadiensulfoniluro de litio, que los intermediarios pueden ser diferentes dependiendo del metal alcalino. Sin embargo, se confirma la formación de derivados con par iónico en ambos casos.¹⁰

1.3.4. Reacciones de metátesis a partir de compuestos de iridio y cobalto con el oxopentadienuro de litio

Debido al potencial del 2,4-dimetil-oxopentadienuro de litio encontrado en la síntesis de derivados con el fragmento $[\text{Cp}^*\text{MCl}]$ $[\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Ru}]$, se decidió estudiar la reactividad del oxopentadienuro de litio frente al dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$. En este caso, la reacción de metátesis

con el dímero de iridio, mostró la formación de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5:1-4-\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ (**13**) donde el ligante oxopentadienilo forma un metalacido de 6 miembros encontrándose enlazado mediante el átomo de oxígeno y el C1 de la doble ligadura terminal al iridio y además se encuentra como ligante puente entre dos átomos de iridio mediante las dos dobles ligaduras, *esquema 1.11*.

El compuesto **13** se obtiene en bajo rendimiento (15%) y posteriormente la reacción de adición de una fosfina terciaria como la PMe_3 condujo a la obtención del producto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrPMe}_3(1,5:1-4-\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ (**14**), donde la fosfina se encuentra coordinada al átomo de iridio que forma parte del metalacido.¹¹



Esquema 1.11. Reactividad del dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ frente al oxopentadienuro de litio.

El estudio de la química del cobalto mostró que la reacción de metátesis del oxopentadienuro de litio con el dímero $[\text{Cp}^*\text{CoCl}_2]_2$ no es selectiva, obteniendo así los compuestos 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**) y $\text{Cp}^*\text{Co}(\eta^4\text{-OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})_2)$.^{21a} En 1956 Braude, *et al*^{21b} lograron sintetizar el 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol a partir de la dimerización exotérmica del óxido de mesitilo en presencia de litio, *esquema 1.12*.



Esquema 1.12. Dimerización del óxido de mesítilo.

Dicho compuesto se caracterizó mediante espectroscopia de IR y análisis elemental. Los autores proponen que la presencia de litio en la mezcla de reacción favorece la formación del enolato que por efecto catalítico conduce al producto de dimerización.^{21b}

1.3.5. Reacción de adición de fosfinas terciarias al compuesto [Cp*IrCl(1,2,5- η -CH₂CHCHCHSO₂)]

Mediante las reacciones de adición de fosfinas terciarias al compuesto coordinadamente saturado [Cp*IrCl(1,2,5- η -CH₂CHCHCHSO₂)] se estableció que la hapticidad inicial del compuesto, η^1 al átomo de azufre y η^2 a través del doble enlace terminal, fue modificada por la descoordinación de la doble ligadura terminal del ligante butadiensulfonilo, involucrando reacciones poco selectivas, debido a la avidez del grupo [Cp*IrCl] por coordinar otro átomo de cloro y fosfinas terciarias,^{6d} *esquema 1.13*.

En el caso de la adición de PMe₃ se produce la formación principalmente del isómero [Cp*IrCl(5- η -CH₂CHCHCHSO₂)PMe₃] y el isómero *W* en cantidad despreciable. Mientras que la adición de PPh₃ originó la formación de los isómeros *S* y *W* [Cp*IrCl(5- η -CH₂CHCHCHSO₂)PPh₃], en donde los bajos rendimientos en ambas reacciones de adición se deben a la competencia que surge con la formación de los compuestos diclorados [Cp*IrCl₂PR₃] [R = Me, Ph].^{6d}



Esquema 1.13. Reacciones de adición de fosfinas terciarias al compuesto $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)]$.

1.3.6. Reacción de adición de fosfinas terciarias a los compuestos $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$ y $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(1,2\text{-}\eta\text{-S},\text{O}-\mu_2\text{-OSOCHCHCH}_2)\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$

En el caso de los compuestos de iridio con el ligante ciclooctadieno $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$ se procedió a llevar a cabo las reacciones de adición^{9b} con fosfinas terciarias en orden secuencial de basicidad, desde PMe_3 , PMe_2Ph , PMePh_2 , PPh_3 encontrando los productos correspondientes $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PR}_3]$ en rendimientos del 32%, 97%, 44% y 82% respectivamente. La adición de dos equivalentes de PMe_3 al compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PMe}_3]$ (**8**) dio lugar a la coordinación de la fosfina y descoordinación del doble enlace terminal para obtener el compuesto coordinadamente

saturado $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ (**10**) en 69% de rendimiento, *esquema 1.14*.



Esquema 1.14. Reacciones de adición de fosfinas terciarias al compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$.

De los rendimientos es claro que la fosfina más básica es la que presenta menor selectividad y se atribuye a la mayor reactividad característica de la trimetilfosfina.^{9b} Al explorar en detalle la reacción de adición de PMe_3 al compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(1,2\text{-}\eta\text{-S,O-}\mu_2\text{-OSOCHCHCHCH}_2)\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ mediante un seguimiento a través de la RMN- ^1H y ^{31}P ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)¹⁰ se observó que la PMe_3 añadida se consume de inmediato y da lugar a la formación de los compuestos $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**), $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**) y **8**, en RMN de ^{31}P , al inicio las señales de los compuestos se encontraban en una relación 2.3:5.8:1.9, conforme transcurría el tiempo fue evidente la disminución del compuesto **6** hasta consumirse y el aumento de las señales correspondientes a **4** y **8**, quedando en una relación de 4.3:5.2 respectivamente a las 23h, *figura 1.1*.

Posteriormente la adición de dos equivalentes más de trimetilfosfina conduce a terminar de consumirse el compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(1,2\text{-}\eta\text{-S,O-}\mu_2\text{-OSOCHCHCHCH}_2)\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ a temperatura ambiente y después de 3 días a la presencia de los tres compuestos **4**, **6** y **8** en una relación respectiva de 3.5:1.0:4.3.

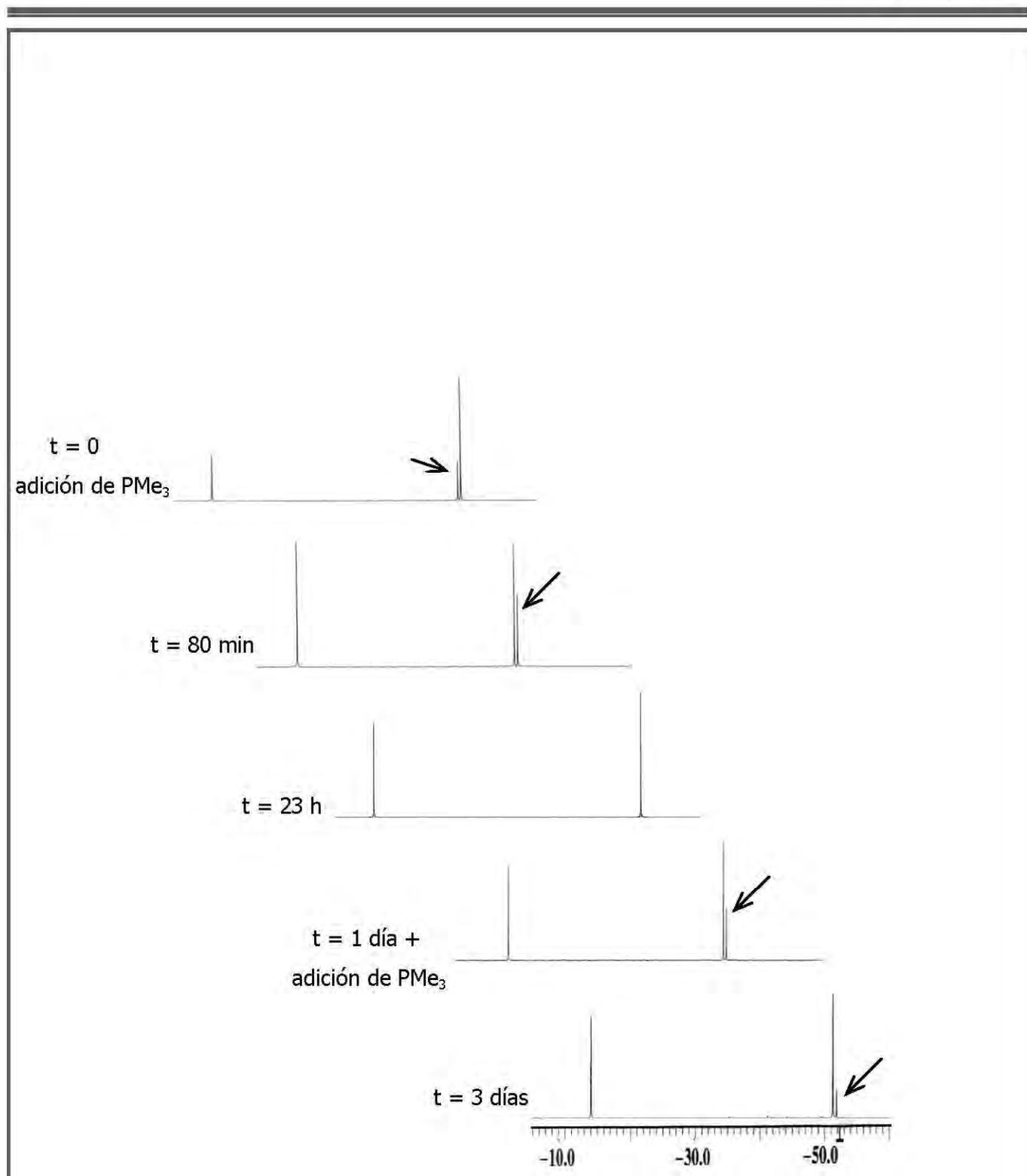


Figura 1.1. Seguimiento de reacción a través de la RMN de ^{31}P en TDF.

La ruptura del dímero para dar los fragmentos $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]$ y $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)]$ favorece en presencia de PMe_3 la formación de **4** y **8**, en donde **4** en exceso

de PMe_3 da lugar a **6**. El hecho de que **6** disminuya hasta consumirse indica la fácil disociación de la PMe_3 . La mezcla de los tres compuestos se hizo reaccionar ahora con butadiensulfoniluro de potasio, favoreciéndose el compuesto **8** mayoritariamente. La adición de 3 equivalentes de PMe_3 dio evidencia de **I** (*vide infra*) y en mayor proporción **10**, pero siempre en mezcla con **8** y PMe_3 libre.

Otro experimento realizado en el laboratorio partiendo del compuesto **8** en presencia de 1 equivalente de PMe_3 mostró la formación del compuesto **10** y una nueva especie asignada (**I**) que se discutirá posteriormente en la sección **3.2**, y cuyos desplazamientos químicos de ^1H sugieren un compuesto con el ligante butadiensulfonilo en conformación *S* al cual se asigna la señal en la RMN de ^{31}P en $\delta = -45$, *figura 1.2*.¹⁰

En el estudio de RMN a través del seguimiento de ^{31}P se observó que la PMe_3 se consume más lentamente comparativamente con la reacción descrita anteriormente. Al cabo de 1 h la intensidad de las señales correspondientes a **I** y **10** aumentan, mientras disminuyen **8** y PMe_3 . La posterior adición de otro equivalente de PMe_3 da lugar al consumo de **8** hasta las 28 h. Transcurridos 3 días se observan **I**, **10** y PMe_3 en mayor proporción y se empiezan a ver otras especies en $\delta = -46$, -50 y -51 aunque en pequeña cantidad.

De los seguimientos de reacción se concluyó que el exceso de PMe_3 favorece la formación de **10** el cual disocia fácilmente PMe_3 para dar el compuesto coordinadamente insaturado **8'** que puede dimerizar a **I** ó en presencia de PMe_3 volver a formar **10**, *figura 1.2*. El compuesto **I** también puede dar lugar a **8** al coordinarse el doble enlace terminal al iridio. La presencia de estos equilibrios impiden una reacción selectiva de **10**.

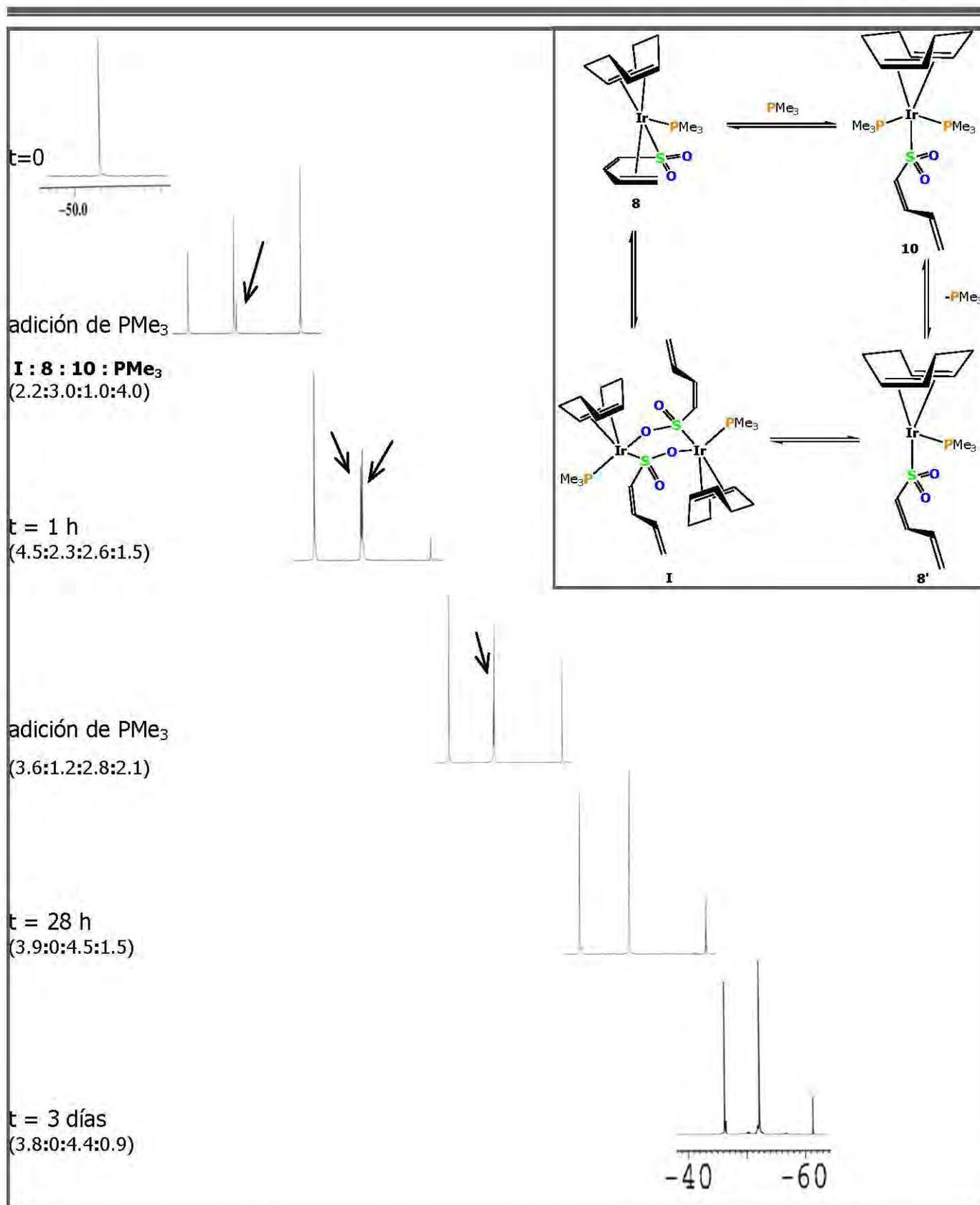


Figura 1.2. Seguimiento de reacción de **8** a través de la RMN de ^{31}P en C_6D_6 .

En la *figura 1.3* y la *tabla 1.2* se presentan los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{31}P correspondientes al compuesto **10**,^{9b} datos que servirán como referencia para la identificación del mismo en el estudio de reactividad del compuesto **6** frente a la sal **1K** en la sección **3.2**.

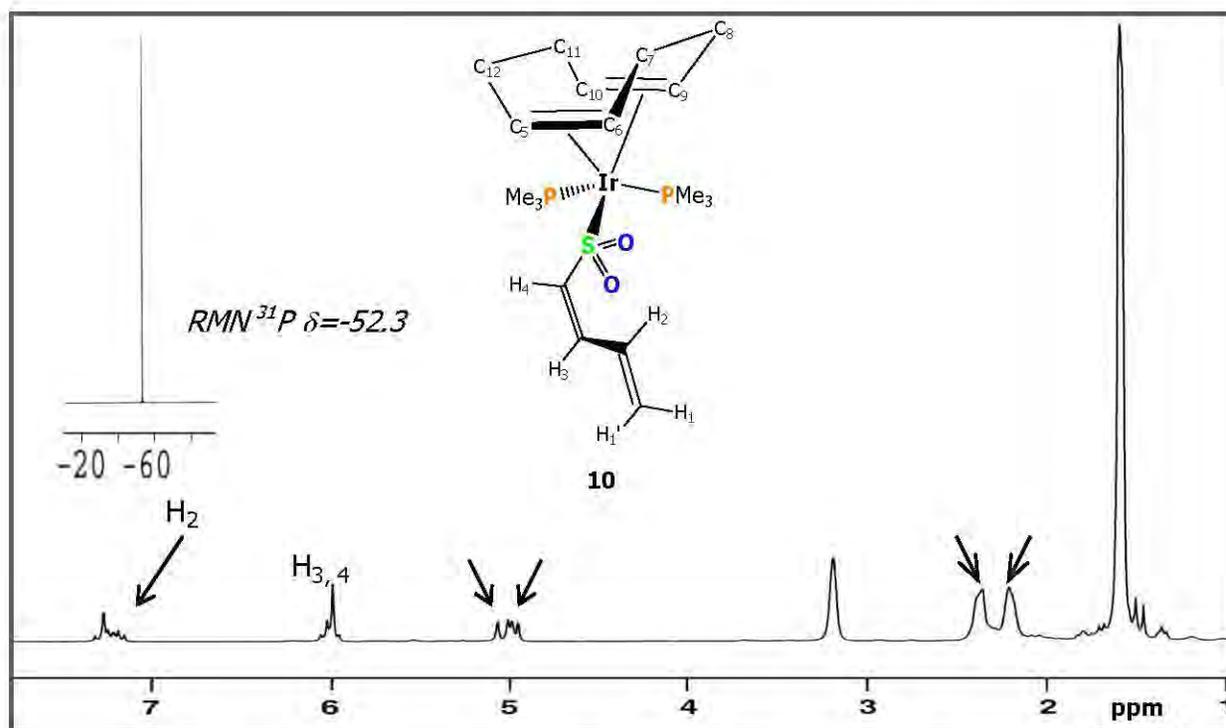


Figura 1.3. Espectros de RMN de ^1H y ^{31}P del compuesto **10** en CDCl_3 .

	^1H ppm (J=Hz)		^{13}C { ^1H } ppm (J=Hz)
H₁	5.02 (d, 9.3)	C₁	116.9 (s)
H_{1'}	5.06 (dd, 2.0, 17.0)		
H₂	7.22 (dt, 7.1, 17.0)	C₂	134.3 (s)
H₃	6.02 (dt, 10.3, 12.0)	C₃	127.5 (s)
H₄	5.99 (dt, 10.5, 12.0)	C₄	153.4 (s)
H_{5,6,9,10}	3.20 (s, a)	C_{5,6,9,10}	68.6 (d, 5.3)
H_{7,11}	2.40 (m)	C_{7,11,8,12}	34.2 (a)
H_{8,12}	2.23 (m)		
PMe₃	1.62 (m, 18H)	PMe₃	20.0 (m, 6C)

s=singlete; d=doblete; dd=doble de dobles; dt=doble de triples; a=ancha

Tabla 1.2. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C de **10** en CDCl_3 .

1.4. Síntesis de compuestos del tipo $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)_n]$ [$R = \text{Me}$, $n = 2$; $R = \text{Ph}$, $n = 1$]

Winkhaus y Singer en 1966, reportan por primera ocasión la síntesis del derivado $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**), caracterizado espectroscópicamente por RMN- ^1H , IR, véase *tabla 1.3* y su punto de fusión de 175 – 178°C.²² Este derivado lo obtuvieron partiendo del dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ (**3**) en 10 mL de CH_2Cl_2 /éter de petróleo (40 °C), adicionando PPh_3 en agitación por 1 h a temperatura ambiente, y recristalizando en CH_2Cl_2 /éter de petróleo (50 – 70 °C).

	^1H (ppm)	IR (cm^{-1})
CH <i>trans</i>	5.16	3045 (m)
CH	2.72	2914 (m)
CH₂	2.20 – 1.60	2873 (m)
Ph	7.26	2830 (d)

(d) débil; (m) mediana

Tabla 1.3. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H en CDCl_3 e IR de **5**.

Consecutivamente Vrieze, Volger y Praat²³ en 1968 reportan la síntesis de compuestos organometálicos estables del tipo $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrClL}]$ [$L = \text{PR}_3$, AsR_3 y SbR_3] [$R_3 = \text{Ph}_3$, Et_2Ph , Ph_2Me], con el fin de estudiar las propiedades de tales compuestos, reportando asimismo parte de su espectroscopia. La síntesis del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**) la llevaron a cabo conforme a lo reportado por Winkhaus, sin embargo reportan un punto de fusión de 153-156 °C.

Posteriormente, Crabtree²⁴ *et al.* con el fin de estudiar la influencia *trans* de las fosfinas, y Denise²⁵ *et al.* con el objetivo de estudiar la cinética de reacciones de adición de fosfinas establecen un método general para la síntesis de los compuestos $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrClPR}_3]$ [$R_3 = \textit{iso-Pr}_3$, Et_3 , Me_2Ph , MePh_2 , ClPh_2 , Cy_3]. Diferentes autores^{23, 25-27} describen la síntesis y reactividad

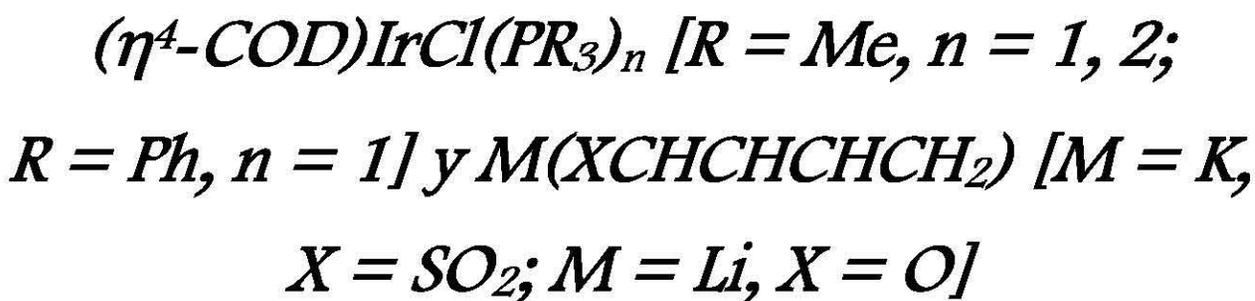
del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**), pero en ninguno de los casos se contó con una caracterización completa de éste.

Con el objetivo de mejorar el método sintético de los compuestos $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ [$\text{R} = \text{Me}$], conocidos generalmente como complejos de tipo Vaska, Burk y Crabtree en 1985 investigaron rutas sintéticas tomando como punto de partida el dímero comercialmente disponible $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ (**3**) y reportan la síntesis del compuesto precursor $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**).²⁸

Los antecedentes aquí presentados nos permitieron complementar la información necesaria y ampliar el conocimiento de la química de iridio con los ligantes 1,5-ciclooctadieno, cloro, trimetilfosfina, trifenilfosfina, butadiensulfonilo y oxopentadienilo, para establecer un estudio comparativo de métodos de síntesis de este tipo de compuestos organometálicos.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES



En el presente capítulo se describe la síntesis y caracterización espectroscópica de los compuestos precursores organometálicos de iridio $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)$ [R = Me (**4**), Ph (**5**)] y $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**) para su estudio en reacciones de metátesis, con las sales butadiensulfoniluro de potasio [$\text{K}(\text{SO}_2\text{CHCHCH}_2)$] (**1K**) y oxopentadienuro de litio [$\text{Li}(\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)$] (**2Li**).

2.1. Síntesis y caracterización de las sales metálicas

En el desarrollo de la química de compuestos organometálicos con ligantes heteropentadienilo, las sales de heterodienilos de metales alcalinos han mostrado ser de gran utilidad sintética. Es importante destacar que la base utilizada para la reacción de desprotonación juega un papel

importante en el método general de síntesis de heteropentadienuros, debido a que la estabilidad de las sales formadas depende del metal alcalino que esté involucrado.

*2.1.1. Butadiensulfoniluro de potasio $[K(SO_2CHCHCH_2)]$ (**1K**)*

Dentro de un amplio estudio experimental y teórico de las sales tiapentadienilo y sus derivados oxidados de metales alcalinos, Gamero Melo *et al.*⁵ reportan diversas rutas sintéticas para la obtención de éstas, estableciendo como método general la desprotonación de los dihidrotiofenos con distintas bases de metales alcalinos (M = Li, Na, K), *esquema 2.1*.

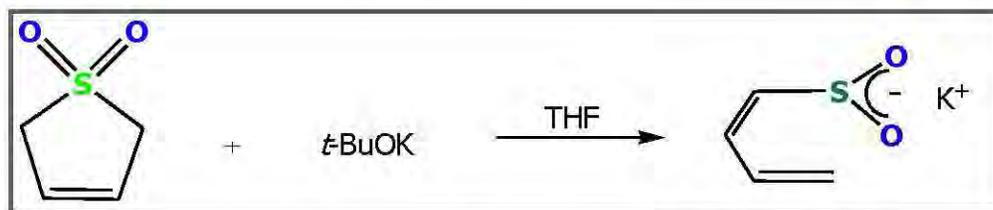


Esquema 2.1. Método sintético de las sales tiapentadienilo y sus derivados oxidados.

A diferencia del tiapentadienilo y el sulfonilpentadienilo en los cuales la carga negativa se encuentra deslocalizada en toda la cadena, el butadiensulfonilo posee la carga negativa deslocalizada en el grupo sulfonilo y los doble enlaces de la cadena se encuentran localizados.⁵

Acorde a los objetivos de este trabajo fue esencial la síntesis de la sal butadiensulfoniluro de potasio (**1K**), la cual se sintetizó a partir de: Una disolución del 2,5-dihidrotiofeno-1,1-dióxido en THF, se torna color amarillo conforme se adiciona *ter*-butóxido de potasio a temperatura ambiente, véase *esquema 2.2*, y se obtiene un sólido crema que se lava con THF. La sal

obtenida es de color ligeramente amarillo, altamente higroscópica, no funde a menos de 250 °C con un rendimiento del 99% y solo es soluble en agua y DMSO.



Esquema 2.2. Obtención de la sal $[K(SO_2CHCHCHCH_2)]$ (**1K**).

La sal **1K** fue identificada mediante espectroscopia de RMN de 1H y ^{13}C $\{^1H\}$ realizada en D_2O , *figura 2.1*. Los espectros de RMN de 1H y ^{13}C revelaron un patrón de las señales de los hidrógenos y carbonos a frecuencias altas de acuerdo con los dobles enlaces localizados presentes en la molécula, *tabla 2.1*. De acuerdo a las interacciones de los hidrógenos observadas a través del experimento en dos dimensiones (COSY) se estableció la conformación U de la sal **1K**.⁵

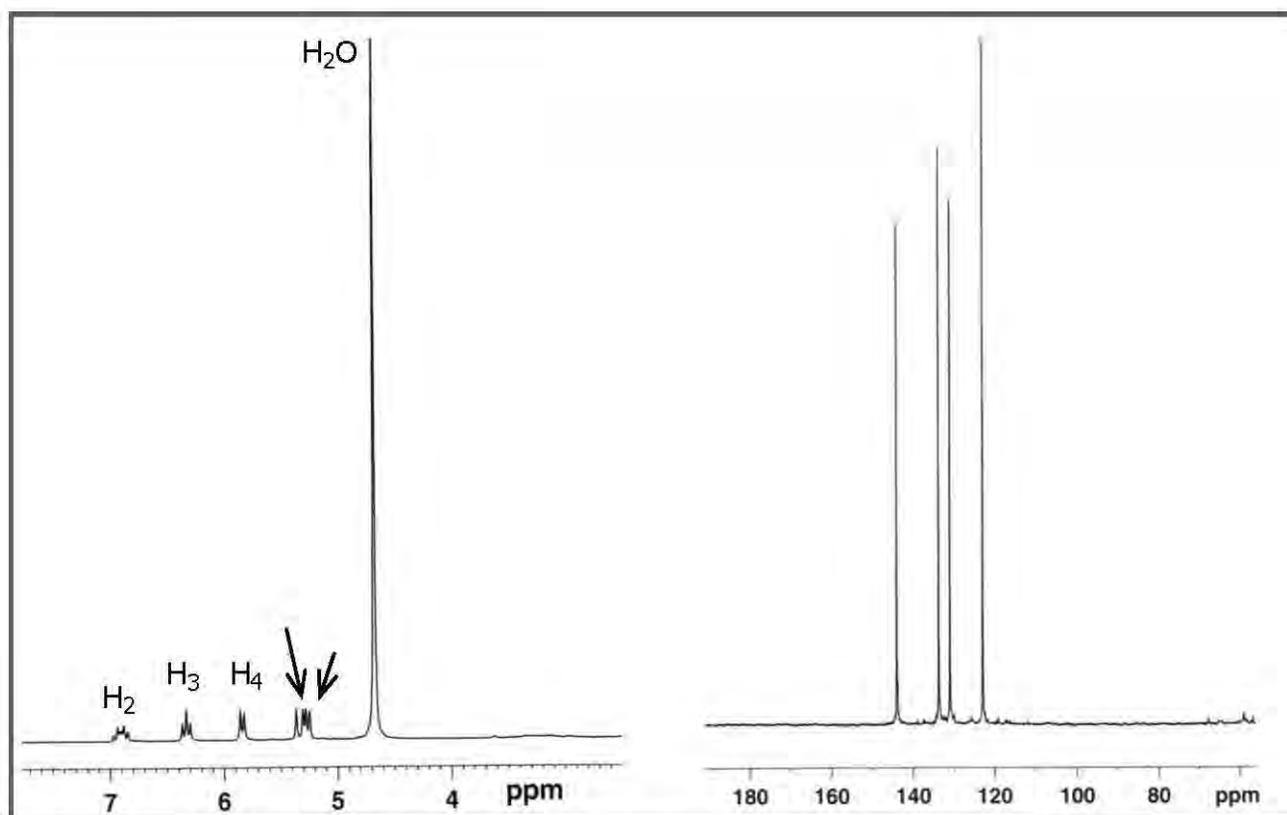


Figura 2.1. Espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ de la sal **1K** en D_2O .

	¹ H ppm (J, Hz)	¹³ C { ¹ H} ppm (J, Hz)
H₄	5.9 (d, 10.6)	131.2 (s)
H₃	6.4 (t, 10.8)	133.9 (s)
H₂	6.9 (ddd, 10.8, 10.5 y 16.8)	144.2 (s)
H₁	5.4 (d, 16.7)	123.1 (s)
H_{1'}	5.3 (d, 10.2)	

s=singulete; d=doblete; t=triplete ; ddd=doble de doble de dobles

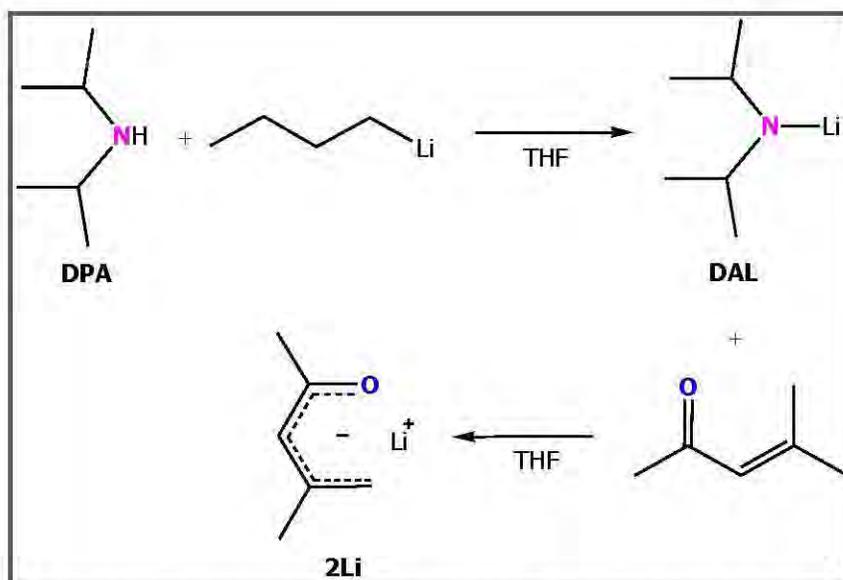
Tabla 2.1. Desplazamientos químicos de RMN de ¹H y ¹³C {¹H} de la sal **1K** en D₂O.

2.1.2. 2,4-dimetil-oxopentadienuro de litio [Li(OC(Me)CHC(Me)CH₂)] (2Li)

Recientemente en el laboratorio se han realizado distintas reacciones manejando oxopentadienuros de litio con compuestos de rutenio, rodio e iridio, las cuales han resultado ser selectivas, dando lugar a compuestos η^5 - y η^3 -oxopentadienilo.^{7a,c, 29} Las sales de litio no se aíslan y se manejan *in situ* en todas las reacciones llevadas a cabo, en contraste con las sales análogas de potasio [K(OC(R)CHC(R)CH₂)] [R = H, Me] aisladas como sólidos por Kloosterziel¹⁷ y Bleeke.^{6c}

La síntesis del oxopentadienuro de litio con metilos en la posición 2 y 4, utilizado en esta tesis, se describe en el *esquema 2.3*:

A una disolución de di-*is*propilamina (DPA) en THF se le adiciona 1 equivalente de *n*-butillitio para obtener di-*is*propilamiduro de litio (DAL), que como base es más eficiente para desprotonar una cetona α , β -insaturada. Se adiciona a la base un equivalente del óxido de mesitilo recién destilado, obteniendo finalmente una disolución de color amarillo, característica de la sal **2Li**.



Esquema 2.3. Obtención de la sal $[\text{Li}(\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{CH}_2)]$ (**2Li**).

2.2. Síntesis y caracterización de los compuestos de iridio utilizados como precursores.

El dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ (**3**) ha sido ampliamente utilizado como precursor de la química de iridio desde la década de los setentas y ha sido útil en la síntesis de los compuestos $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)_n]$ [$\text{R} = \text{Ph}$, $n = 1$ (**5**); $\text{R} = \text{Me}$, $n = 2$ (**6**)]. Las especies precursoras $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)]$ (**4**) y $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)]$ (**5**) son compuestos organometálicos coordinadamente insaturados, es decir, son compuestos de $16 e^-$ con sitios de coordinación vacantes, que presentan una configuración d^8 y geometría cuadrada. El precursor **6** es un compuesto coordinadamente saturado, con una configuración d^9 y geometría pentacoordinada de bipirámide trigonal, que cumple con la regla de los $18e^-$.

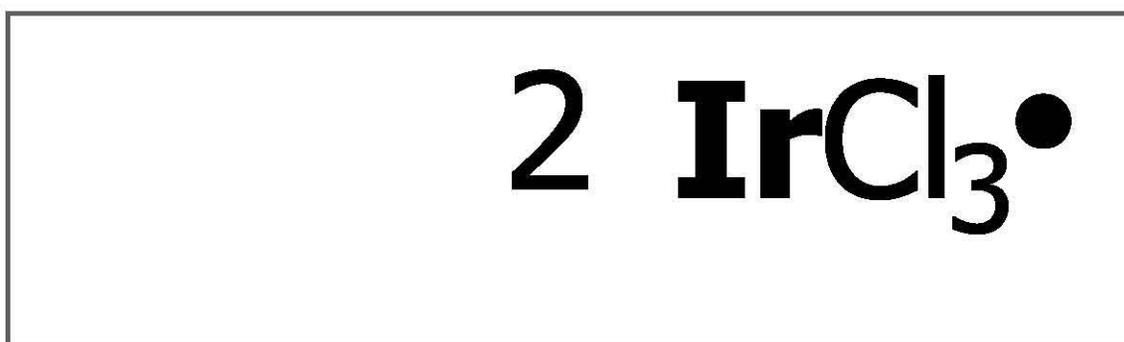
2.2.1. $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ (**3**)

La síntesis de **3** se llevó a cabo de acuerdo a la técnica reportada por Herde, Lambert y Senoff³⁰ en 1974, en la cual a partir del compuesto $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el átomo metálico se reduce de Ir(III) a Ir(I) en presencia del ciclooctadieno en etanol. Diversas rutas sintéticas de **3** han sido

exploradas y distintas modificaciones de éstas también se han reportado en la literatura.^{22, 24, 31,}

³² En forma general se describe la síntesis del compuesto **3**:

Se coloca en un sistema a reflujo la mezcla del compuesto $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, una solución de etanol al 95%, agua y 1,5-ciclooctadieno por 24 h, bajo corriente de nitrógeno, para obtener el dímero di- μ -cloro-bis-(η^4 -1,5-ciclooctadieno)iridio(I) (**3**), como un sólido cristalino de color rojo ladrillo, el cual es filtrado y lavado con metanol frío, consiguiéndose en un rendimiento del 70%, *esquema 2.4*. El sólido cristalino no funde y descompone en alrededor de 200 °C, es estable a temperatura ambiente y en presencia de aire.



Esquema 2.4. Obtención del dímero $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]_2$ (**3**).

La pureza del compuesto **3** se ratificó mediante RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, *tabla 2.2*, teniendo como referencia la espectroscopia previamente reportada por Winkhaus y Singer²² quienes obtuvieron las señales correspondientes a los hidrógenos del COD en los valores de 4.22, 2.15 y 1.40 ppm en CDCl_3 ; otras propiedades físicas^{22,30,33-34} y análisis espectroscópicos^{22,24} se encuentran reportados en la literatura.

	^1H ppm (J, Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ppm (J, Hz)
CH	4.25 (d, 2.2)	62.2 (s)
CH₂	2.27 (m)	31.8 (s)
CH₂	1.56 (m)	

s=singulete; d=doblete; m=multiplete

Tabla 2.2. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C del compuesto **3** en CDCl_3 .

Cabe mencionar que aparte de ser el compuesto **3** un compuesto precursor en la síntesis de una importante variedad de compuestos organometálicos de iridio, ha mostrado poseer un gran potencial catalítico en síntesis orgánica.³⁵

2.2.2. $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**).

A pesar de encontrarse publicadas las síntesis de los compuestos $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCIL}]$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$,²²⁻²⁷ PCy_3 ,²⁴ PMe_2Ph ,^{24,36} PEt_3 ,²⁴ PBu_3 ,³⁶ PClPh_2 ,^{24,25} PCl_2Ph ,^{24,25}] y el correspondiente derivado con AsPh_3 ²⁴ no se ha reportado la síntesis del derivado con PMe_3 , motivo por el cual se dispuso a determinar un método de síntesis óptimo para la elaboración de dicho compuesto precursor. Cabe mencionar que Crabtree describió la síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2]$ y $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$.²⁸

En un primer intento, se optó por efectuar el método sintético descrito por R. H. Crabtree,²⁴ para la síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCIL}]$ [$\text{L} = \text{P-}i\text{Pr}_3$, PCy_3 , PMePh_2 , PMe_2Ph , PPh_3 , $\text{P}(\text{MeO})\text{Ph}_2$, $\text{P}(\text{OPh})_3$], utilizando como disolvente CH_2Cl_2 , el cual mostró no ser adecuado para la obtención del compuesto **4**. En este trabajo se modificó el disolvente y se estableció la técnica adecuada para la síntesis, misma que se describe a continuación:

Se llevo a cabo la adición de PMe_3 al dímero **3** en THF obteniendo un sólido naranja, correspondiente al compuesto **4**, el cual funde en un intervalo de temperatura de 94-96 °C, con un rendimiento del 73.3%, *esquema 2.5*.



Esquema 2.5. Obtención del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**).

Es conveniente resaltar, que al agregar un excedente por mínimo que sea de la PMe_3 , se observa la formación de la especie disustituida $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**), por lo que es necesaria su separación mediante extracciones con pentano. El producto **4** es inestable a temperatura ambiente y es recomendable mantenerlo en un Schlenk a baja temperatura, además de atmósfera inerte.

*Caracterización de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**).*

Con base en los estudios espectroscópicos realizados por Crabtree²⁴ para compuestos del tipo $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCIL}]$ donde L son diversas fosfinas, se identificó el patrón de desdoblamiento de las señales que presentan los hidrógenos vinílicos y carbonos olefínicos en los espectros de RMN-¹H y ¹³C.

En el espectro de RMN-¹H de **4** en la *figura 2.2*, se aprecia claramente el desdoblamiento de las señales de los hidrógenos vinílicos y metilenos del COD, en el cual es evidente que una señal simple ancha que corresponde a los hidrógenos de un doble enlace del COD ($\text{H}_{9,10}$) se encuentra desplazada a frecuencias altas ($\delta = 4.95$), esto Crabtree lo atribuye al efecto electrónico producido al encontrarse *trans* a la fosfina, mientras que la señal ancha de los hidrógenos $\text{H}_{5,6}$ que se localiza *cis* a la fosfina no presenta tal efecto electrónico al hallarse a menor frecuencia ($\delta = 3.14$), confirmando la coordinación del COD al metal. También se aprecian en el espectro señales complejas y anchas para los metilenos del COD ($\delta = 2.24, 2.20, 1.84$ y 1.72). Cabe señalar que los hidrógenos de los metilenos $\text{H}_{7, 8, 11}$ y 12 en alrededor de $\delta = 1.7\text{-}2.2$ se pueden asignar a través de experimento en dos dimensiones ¹H-¹³C como se aprecia en la *figura 2.3*. Los metilos de la fosfina se observan como un doblete en $\delta = 1.41$ con una $J = 9.5$ Hz.

En el espectro de RMN-¹³C se observa la influencia del átomo de fósforo *trans* a los carbonos C_9 y C_{10} del COD dando un doblete con una constante de acoplamiento $J(^{31}\text{P}\text{-}^{13}\text{C}) = 14.6$ Hz, mientras que los carbonos C_5 y C_6 permanecen sin acoplamiento, lo que indica claramente la distribución espacial de **4**.

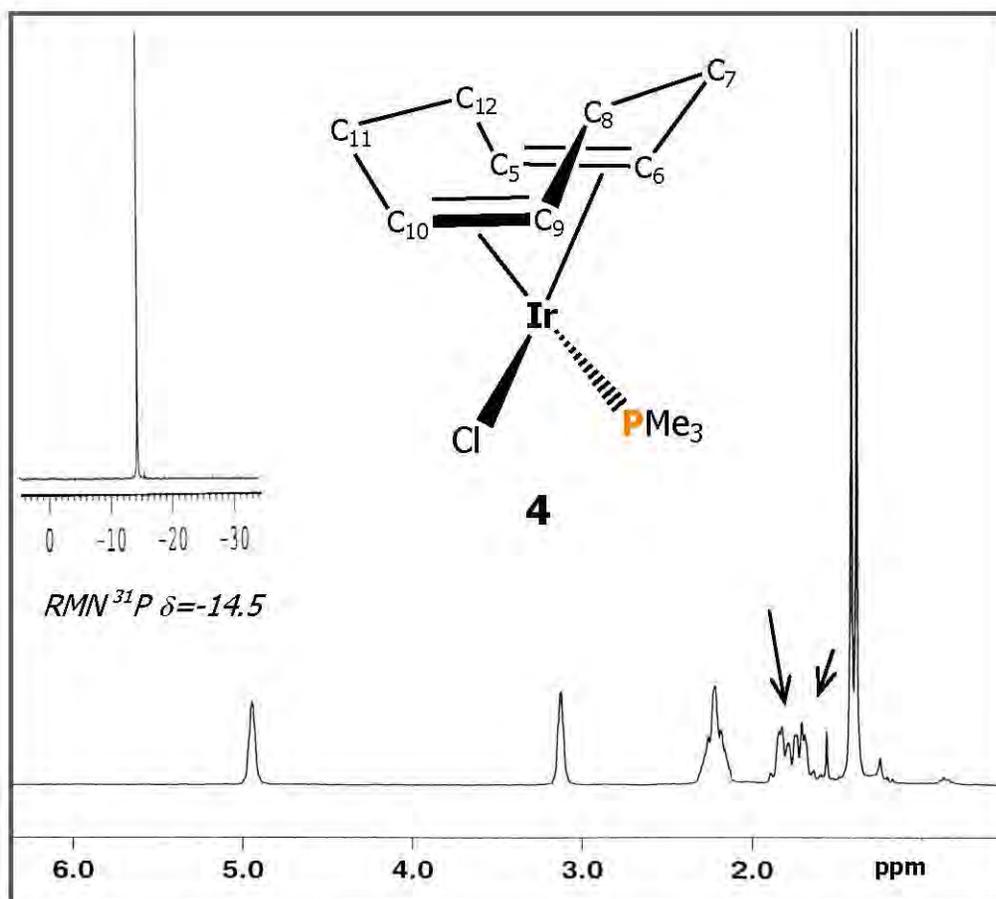


Figura 2.2. Espectros de RMN de ^1H y ^{31}P de **4** en CDCl_3 .

En la *tabla 2.3* se resumen los valores de los desplazamientos químicos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P del compuesto **4**.

	^1H ppm (J, Hz)		^{13}C { ^1H } ppm (J, Hz)
$\text{H}_{5,6}$ <i>cis</i>	3.14 (m, 2H)	$\text{C}_{5,6}$ <i>cis</i>	51.4 (s)
$\text{H}_{9,10}$ <i>trans</i>	4.95 (m, 2H)	$\text{C}_{9,10}$ <i>trans</i>	93.4 (d, 14.6)
$\text{H}_{7,12}$	1.72 (m, 2H) 2.24 (m, 2H)	$\text{C}_{7,12}$	33.9 (d, 3.8)
$\text{H}_{8,11}$	1.84 (m, 2H) 2.19 (m, 2H)	$\text{C}_{8,11}$	29.2 (s)
Me	1.41 (d, 9.5, 9H)	Me	12.8 (d, 34.6)
^{31}P { ^1H } ppm	-16.1 (s)		

s=singulete; d=doblete; m=multiplete

Tabla 2.3. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de **4** en CDCl_3 .

Asimismo fue preciso realizar los experimentos de correlación heteronuclear HETCOR (^1H , ^{13}C) y homonuclear COSY (^1H , ^1H) para la asignación inequívoca de los carbonos e hidrógenos correspondientes, *figura 2.3*. Para asignar los metilenos de manera inequívoca se procedió a llevar a cabo irradiaciones selectivas de los hidrógenos $\text{H}_{5,6}$ y $\text{H}_{9,10}$, y se describe en detalle el experimento llevado a cabo para el compuesto **5**, ver sección **2.2.3**.

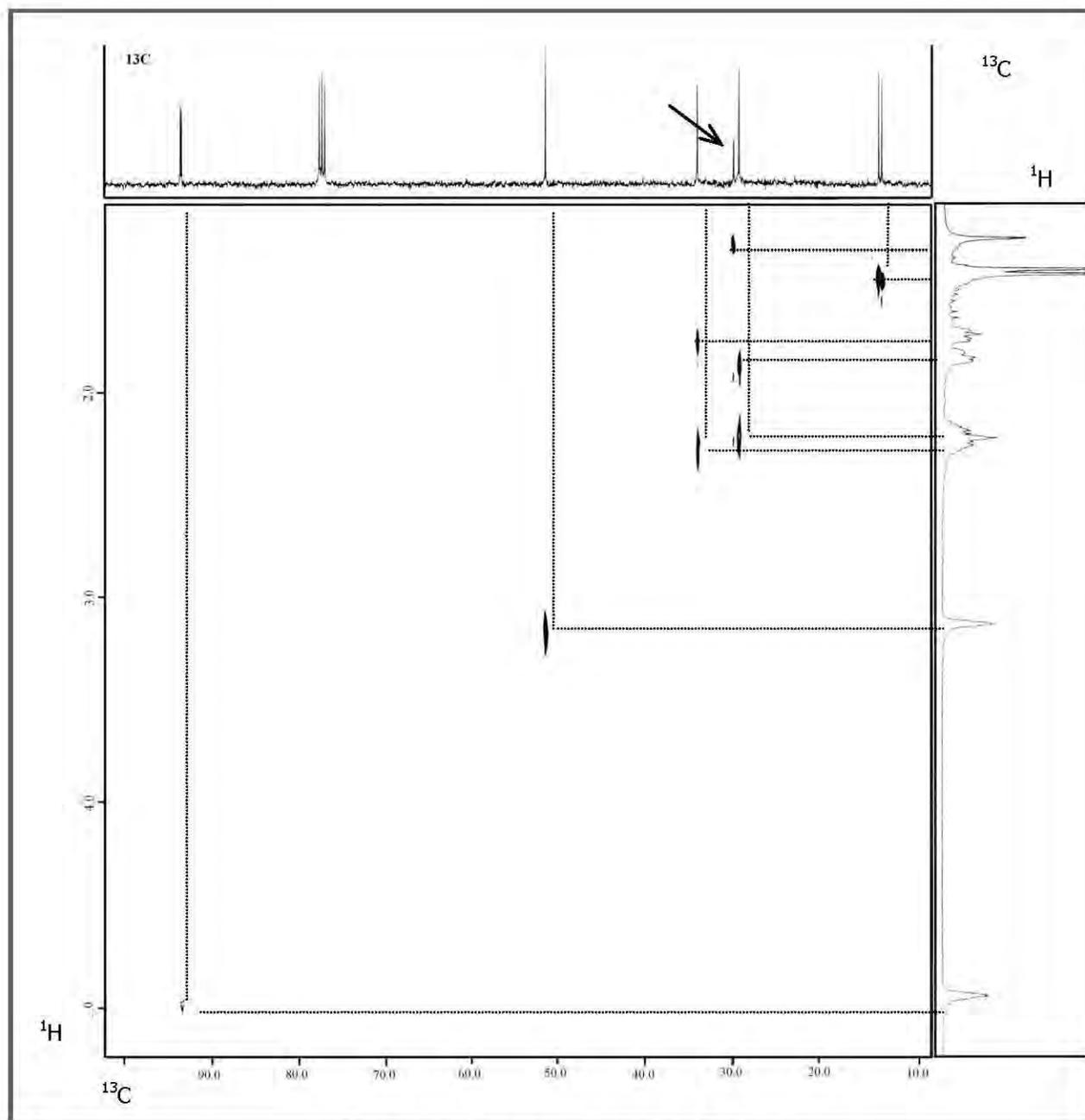
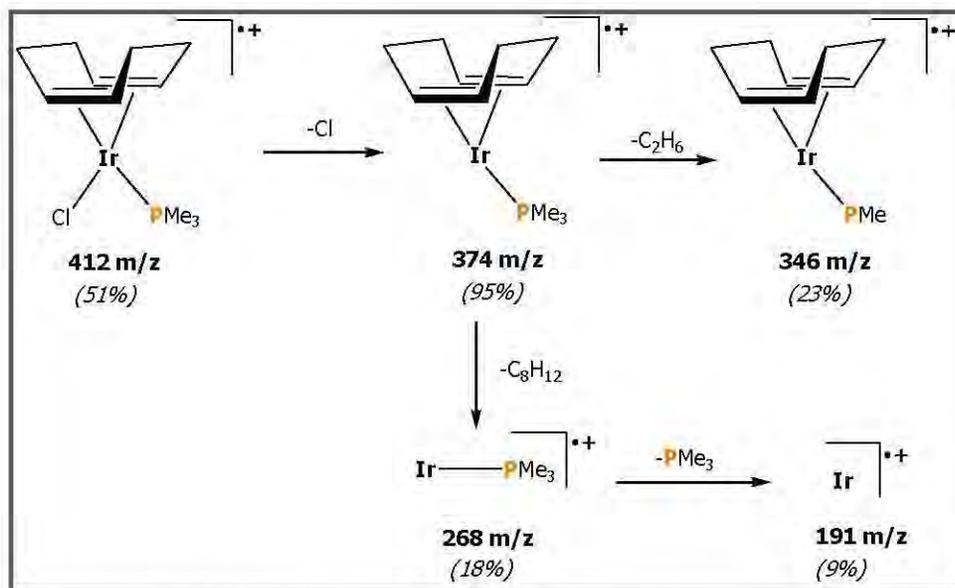


Figura 2.3. Espectro HETCOR de **4** en CDCl_3 .

El peso molecular del compuesto **4** fue obtenido mediante espectrometría de masas (véase apéndice *figura A4*), revelando dentro del patrón de fragmentación el pico del ión molecular correspondiente a $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)]^+$ en 412 m/z, el pico base en 57 m/z, y otros fragmentos representativos, *esquema 2.6*.



Esquema 2.6. Fragmentación propuesta de **4** en espectrometría de masas.

En el espectro IR en pastilla de KBr de **4** se observan las siguientes bandas: C=C en 1607 cm^{-1} (débil), CH₂ en 1280 y 1262 cm^{-1} (mediana), P-Me en 1280 cm^{-1} (mediana), CH=CH en 735 y 674 cm^{-1} (medianas).

El análisis elemental obtenido del compuesto **4** se muestra en la *tabla 2.4*. La diferencia al comparar los porcentajes de carbono e hidrógeno calculados con los obtenidos experimentalmente es aceptable, lo cual confirma que se obtiene el compuesto con fórmula $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{IrClP}$ cuyo peso molecular es 411.927 g/mol .

	Teórico	Experimental	Diferencia
% C	32.073	32.510	0.43
% H	5.134	5.115	0.02

Tabla 2.4. Análisis elemental del compuesto **4**.

Por lo anterior, se concluye que se estableció un método sintético óptimo para la preparación del compuesto **4**, mismo que no encontramos en la literatura. Esto muy probablemente a la facilidad de formación del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ y a la inestabilidad de **4**.

2.2.3. $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**).

El compuesto precursor $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**) se sintetizó utilizando el método reportado por Crabtree.²⁴ Se adicionan 2.2 equivalentes de PPh_3 a una solución del dímero **3** en CH_2Cl_2 en agitación por 5 min, de inmediato la solución es filtrada y el disolvente evaporado obteniendo un sólido naranja aceitoso que se lava con pentano y hexano.

El compuesto naranja **5** se obtiene en 86% de rendimiento. Denise y Crabtree^{24,25} reportan los rendimientos en intervalos de 60-90% según la fosfina terciaria y Winkhaus²² en 65%.



Esquema 2.7. Obtención del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**).

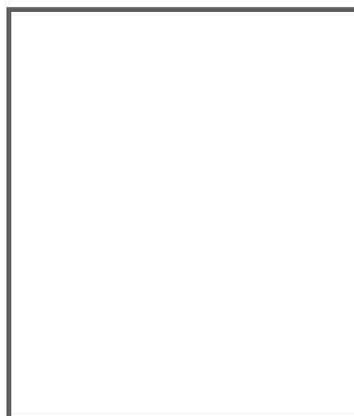
El punto de fusión de **5** es de 176-177 °C, el cual cae dentro del intervalo reportado por Winkhaus & Singer²² (175-178 °C) y difiere completamente del publicado por Vrieze, Volger y Praat²³ (153-156 °C) en 1968, Crabtree no reporta el punto de fusión. El compuesto **5** es estable a temperatura ambiente.

Caracterización de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**).

Los datos espectroscópicos de $\text{RMN-}^1\text{H}$ descritos previamente en los antecedentes fueron punto de referencia para comprobar la formación de la especie precursora y su pureza. La

caracterización espectroscópica se completó para el compuesto **5** a través de la RMN de ^{13}C y ^{31}P . En la *tabla 2.5* se enlistan los desplazamientos químicos de los espectros de RMN- ^1H , ^{13}C y ^{31}P .

De igual manera que en el espectro de RMN- ^1H y ^{13}C del compuesto **4**, la influencia electrónica que ejerce el ligante PPh_3 *trans* a un doble enlace del COD coordinado es evidente en los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C , a frecuencias altas ($\delta = 5.20$) los hidrógenos H_9 y H_{10} y los carbonos correspondientes en $\delta = 94.5$, con una constante de acoplamiento ^{13}C - ^{31}P de 14.3 Hz. Mientras los hidrógenos $\text{H}_{5,6}$ del doble enlace del COD que se encuentra *cis* a la PPh_3 se observan en $\delta = 2.73$ como una señal sencilla y ancha. En la RMN de ^{13}C se observan los C_5 y C_6 en $\delta = 54.0$.



	^1H ppm (J, Hz)		^{13}C { ^1H } ppm (J, Hz)
H_{5,6} cis	2.73 (s, ancho, 2H)	C_{5,6} cis	54.0 (s)
H_{9,10} trans	5.20 (s, ancho, 2H)	C_{9,10} trans	94.5 (d, 14.3)
H_{7,12}	1.60 (m, 2H) 2.22 (m, 2H)	C_{7,12}	33.9 (d, 3.2)
H_{8,11}	1.88 (m, 2H) 2.22 (m, 2H)	C_{8,11}	30.0 (d, 2.1)
Ph	7.74 – 7.68 (m, 8H)	Ph	128.5 (d, 10.2, <i>m</i>)
Ph	7.42 (m, 7H)	Ph	130.8 (d, 2.3, <i>p</i>)
^{31}P {^1H} δ ppm	23.2 (s)	Ph	135.4 (d, 11.0, <i>o</i>)
		Ph	131.0 (s)
			131.6 (s)

s=singulete; d=doblete; m=multiplete

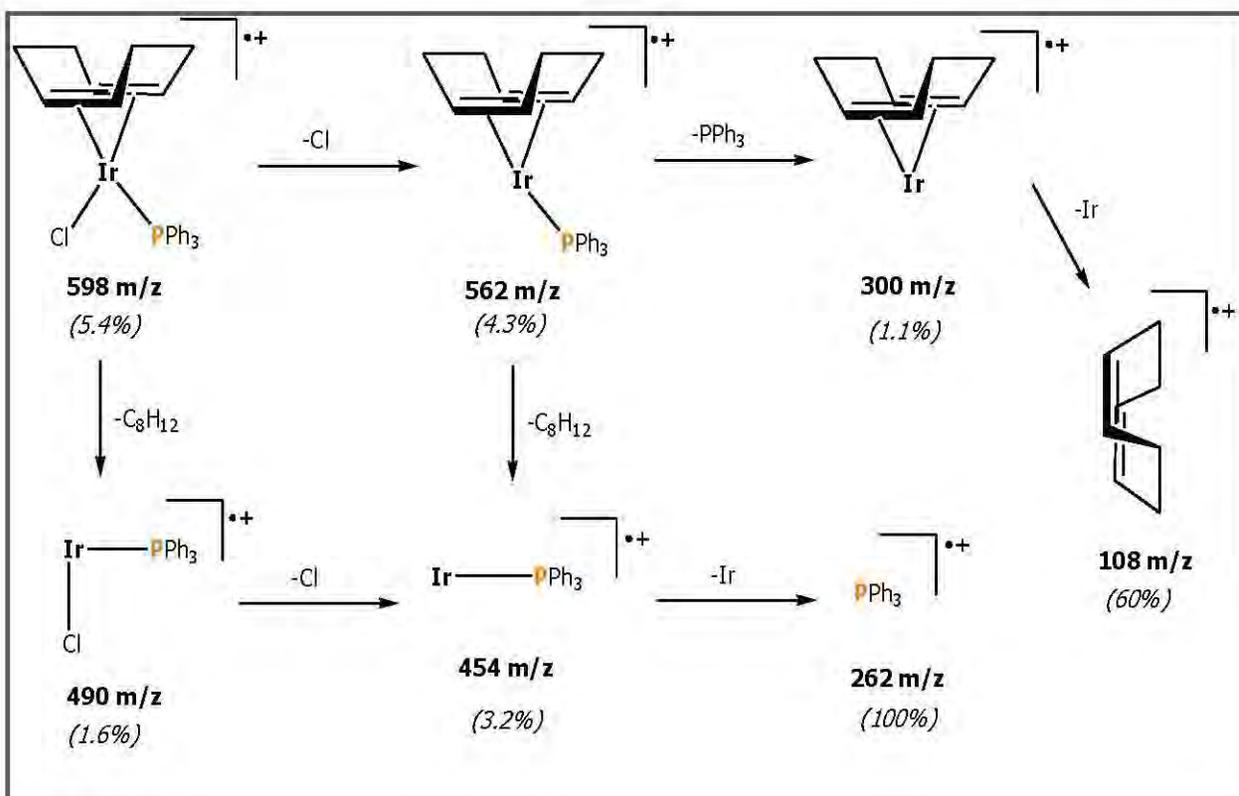
Tabla 2.5. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de **5** en CDCl_3 .

Los metilenos distinguen dos juegos de señales dobles en $\delta = 33.9$ y 30.0 con constantes de acoplamiento respectivas de 3.2 y 2.1 Hz y los desplazamientos químicos de ^1H correspondientes respectivamente se encuentran como señales múltiples en $\delta = 1.88$ y 2.25 y en 1.60 y 2.15 . Los hidrógenos aromáticos presentan desplazamientos químicos centrados en $\delta = 7.42$ y 7.70 . Como puede apreciarse los hidrógenos de los metilenos $\text{H}_{7,8,11,12}$ pueden asignarse a los carbonos correspondientes. Sin embargo, para establecer si los hidrógenos correspondientes a $\text{H}_{7,12}$ y $\text{H}_{8,11}$ ó los hidrógenos $\text{H}_{7,11}$ y $\text{H}_{8,12}$ son equivalentes entre si, fue necesario irradiar los hidrógenos $\text{H}_{5,6}$ y $\text{H}_{9,10}$ para establecer su conectividad a través de espacio con los metilenos.

La irradiación sobre la señal de los hidrógenos $\text{H}_{9,10}$ en $\delta = 5.20$ mostró tener acoplamiento con los hidrógenos $\text{H}_{8,11}$ ubicados en $\delta = 2.25$ y 1.88 , al observarse un mayor desdoblamiento de estas señales, mientras que al irradiar los hidrógenos $\text{H}_{5,6}$ en $\delta = 2.73$ se vieron afectadas las señales correspondientes a los hidrógenos $\text{H}_{7,12}$ en $\delta = 2.15$ y 1.60 . De esta forma es posible asignar que los hidrógenos metilénicos H_8 y H_{11} son equivalentes entre sí, así como H_7 y H_{12} también lo son (ver apéndice, *figura A2*).

El compuesto **5** presentó las siguientes bandas características en el espectro de IR: C=C en 1587 cm^{-1} (débil), $\text{CH}_2\text{-C=C}$ en 1432 cm^{-1} (mediana), CH=CH en 751 y 696 cm^{-1} (medianas), aromático en 1813 y 1892 cm^{-1} (débil), $=\text{C-H}$ en 3050 cm^{-1} (mediana), y reportada previamente la banda Ir-Cl en 295 cm^{-1} .²⁷

De igual forma mediante espectrometría de masas se confirma con un pico en 598 m/z el ión molecular $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)]^+$, el pico base en 262 m/z para $[\text{PPh}_3]^+$ y algunos fragmentos propuestos para los picos observados en el patrón de fragmentación de masas, mismos que se presentan en el *esquema 2.8*.



Esquema 2.8. Fragmentación propuesta de **5** en espectrometría de masas.

Mediante difracción de rayos X de cristal único confirma la estructura del compuesto (η^4 -COD)IrCl(PPh₃) (**5**) en estado sólido de color naranja. Los cristales fueron obtenidos a través de la cristalización por difusión de CHCl₃/hexano a baja temperatura (-15 °C). A pesar de que la calidad de cristal obtenido no fue del todo satisfactoria, la estructura puede ser establecida sin ambigüedad, *figura 2.4*. Cabe mencionar que la estructura cristalina de **5** se encuentra publicada como material suplementario del estudio catalítico de olefinación de aldehídos.^{35b}

La colección de los datos cristalográficos de rayos X de **5** se realizó a 20 °C, confirmando un sistema cristalino monoclinico, conjuntamente las distancias de enlace y ángulos de enlace más representativos se muestran en las *tablas 2.6* y *2.7*.

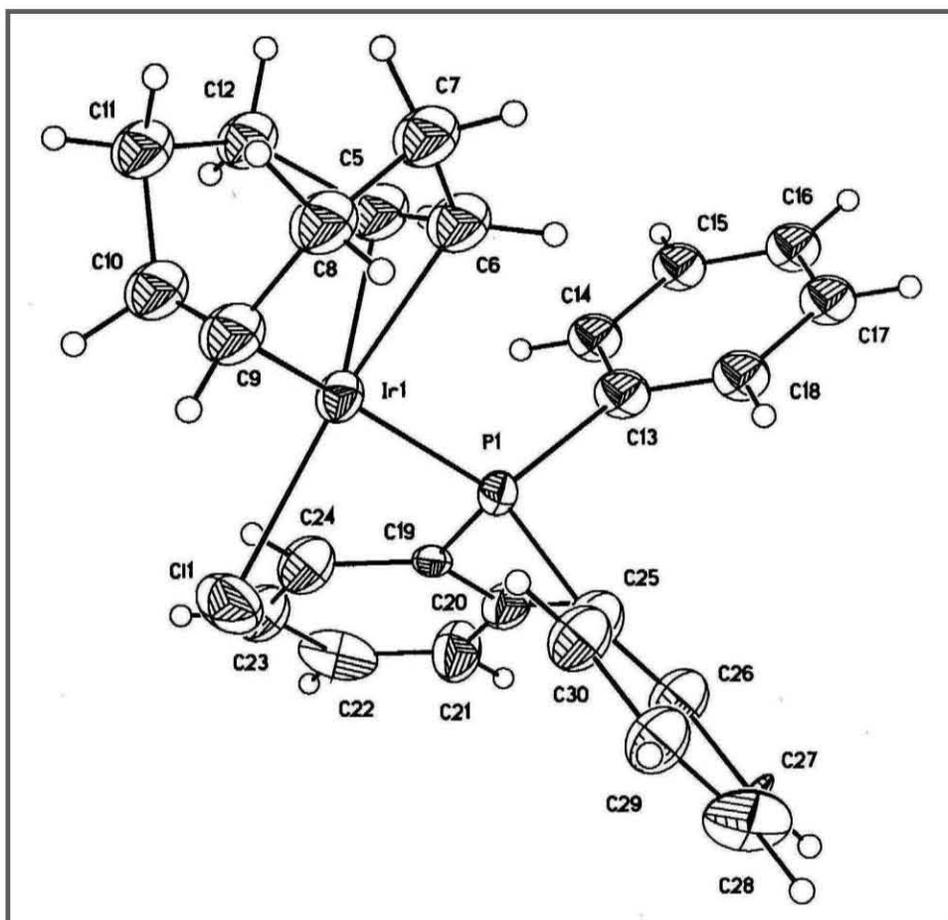


Figura 2.4. Estructura cristalina de **5**.

Tamaño de cristal	0.15 x 0.09 x 0.05 mm	Z	2
Sistema cristalino	Monoclínico	Celda unitaria	
Grupo espacial	P 21	a = 9.82 Å	α = 90.00°
Volumen	1369.7 Å ³	b = 12.14 Å	β = 98.34°
Densidad	1.74 Mg/m ³	c = 11.60 Å	γ = 90.00°
Coef. de absorción	5.337 mm ⁻¹	Índices	-9 ≤ h ≤ 11
Rango de colección 2θ	4.88 a 54.90°		-10 ≤ k ≤ 15
Reflexiones colectadas	5634		-9 ≤ l ≤ 15
Reflexiones independientes	4275 (R _{int} = 0.0383)	R final [F > 4σ(F)]	0.0556
wR2 final	0.1224		

Tabla 2.6. Datos cristalográficos de **5** más relevantes.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Ir – C5	2.08 (3)	C5 – Ir – C10	80.6 (8)
Ir – C6	2.15 (3)	C6 – Ir – C9	81.7 (8)
Ir – C9	2.18 (2)	C5 – Ir – C6	39.7 (4)
Ir – C10	2.20 (2)	C9 – Ir – P	155.8 (6)
Ir – P	2.318 (3)	C10 – Ir – P	166.8 (6)
Ir – Cl	2.356 (3)	C5 – Ir – P	94.4 (8)
C5 – C6	1.436 (15)	C6 – Ir – P	94.6 (7)
C9 – C10	1.406 (15)	C5 – Ir – Cl	158.8 (9)
P – C13	1.832 (6)	C9 – Ir – Cl	85.9 (5)
P – C19	1.831 (16)	C10 – Ir – Cl	90.2 (5)
P – C25	1.865 (17)	P – Ir – Cl	90.40 (10)
		C13 – P – Ir	117.8 (3)

Tabla 2.7. Distancias y ángulos de enlace representativos de **5**.

Las distancias de enlace Ir–C9 de 2.18(2) Å e Ir–C10 de 2.20(2) Å asignadas al doble enlace coordinado en posición *trans* a la PPh₃ comparadas con las distancias de enlace correspondientes al doble enlace *cis* establecidas como Ir–C5 de 2.08(3) Å e Ir–C6 de 2.15(3) Å, permiten corroborar la influencia electrónica que esta fosfina efectúa sobre la doble ligadura *trans* y se refleja en longitudes de enlace mayores M–C_{trans}. La retrodonación del doble enlace C9–C10 (1.406(15) Å) es menor que la correspondiente para C5–C6 (1.436(15) Å). Los ángulos C9–Ir–P de [155.8°(6)], C10–Ir–P [166.8°(6)], C5–Ir–P [94.4°(8)] y C6–Ir–P [94.6°(7)] permiten asignar a los carbonos C9 y C10 en posición *trans* a la trifenilfosfina.

2.2.4. (η^4 -COD)IrCl(PMe₃)₂ (**6**).

La síntesis de **6** se llevó a cabo como lo describe Crabtree, *et al.*²⁸ a partir de **3** y 4 equivalentes de PMe₃, como se describe a continuación:



Esquema 2.9. Obtención del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**).

A una suspensión de color rojo ladrillo del dímero **3** en hexano son adicionados lentamente 4 equivalentes de PMe_3 . Esta mezcla se agita durante 1.5 h a temperatura ambiente, tiempo en el cual se percibe la formación de un precipitado de color crema que posteriormente se filtra y se lava con hexano frío. Se aísla el compuesto **6** como un sólido color crema en un rendimiento del 81%, como el reportado por Crabtree; descompone con un punto de fusión de 112-114 °C. El compuesto **6** es muy estable a temperatura ambiente.

*Caracterización de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**).*

Del mismo modo que para el compuesto **5**, se complementó la caracterización del compuesto **6**, ya que únicamente se encontraban reportados los desplazamientos químicos de RMN de ^1H en C_6D_6 y el análisis elemental de dicho compuesto.²⁸ A continuación se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P en CDCl_3 en la *tabla 2.8*. Como se observa por la simplicidad de los espectros, la molécula presenta una propiedad de simetría, lo que se refleja en los tres núcleos estudiados, *figura 2.5*.

	^1H ppm (J, Hz)		^{13}C { ^1H } ppm (J, Hz)
H _{5,6,9,10}	3.21 (s, ancho, 4H)	C _{5,6,9,10}	68.6 (m, 3.9, 5.4)
H _{7,8}	2.23 (m, 4H)	C _{7,12,8,11}	34.2 (s)
H _{11,12}	2.38 (m, 4H)	Me	20.2 (m, 3.1, 3.8, 4.6)
Me	1.63 (m, 18H)	^{31}P { ^1H } ppm	-52 (s)

s=singlete; q=cuarteto; m=multiplete

Tabla 2.8. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de **6** en CDCl_3 .

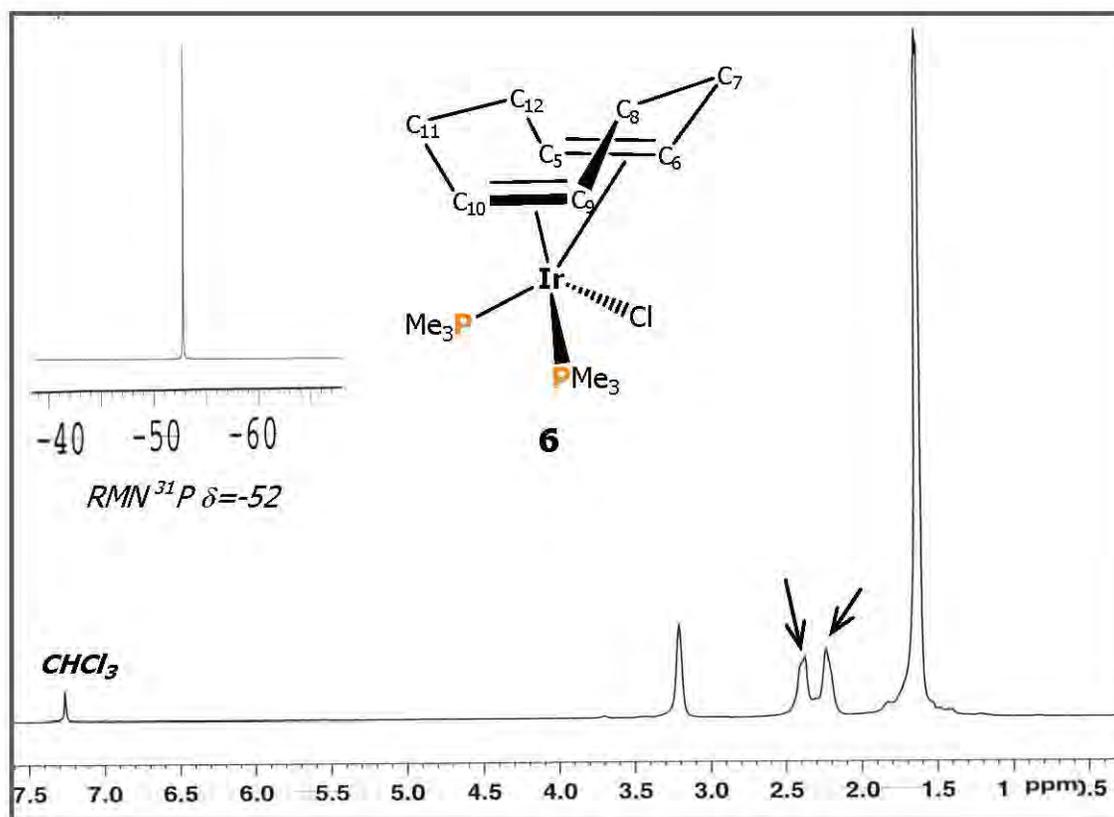


Figura 2.5. Espectro de RMN de ^1H y ^{31}P de **6** en CDCl_3 .

La simetría del compuesto **6** se ve reflejada en las instauraciones del COD, debido a que la retrodonación es homogénea y de la misma magnitud en ambos doble enlaces, los desplazamientos químicos de los $\text{H}_{5,6,9,10}$ y $\text{C}_{5,6,9,10}$ se ubican a frecuencias bajas ($\delta = 3.21$ y 68.6 respectivamente). A diferencia de **6**, los compuestos **4** y **5** no presentan tal simetría, por lo que se observa la insaturación coordinada *trans* a la fosfina a frecuencias mayores en alrededor de 5 y 94 ppm en los espectros de ^1H y ^{13}C respectivamente.

Al apreciarse en el espectro de RMN de ^1H una serie de señales anchas y al encontrarse un acoplamiento virtual de los metilos centrado en $\delta = 1.66$, para ambas PMe_3 y en el espectro de ^{31}P una señal única en $\delta = -52$, se realizó un estudio espectroscópico de RMN de ^1H irradiando el átomo de fósforo para inhibir los acoplamientos de éste con los hidrógenos cercanos, *figura 2.6*.

De dicho experimento no se distinguen acoplamientos definidos para las señales del COD y se presenta una señal simple y ancha para los hidrógenos de los metilos de las trimetilfosfinas. Por lo anterior, aún llevada a cabo la irradiación no se obtuvo información más detallada del sistema.

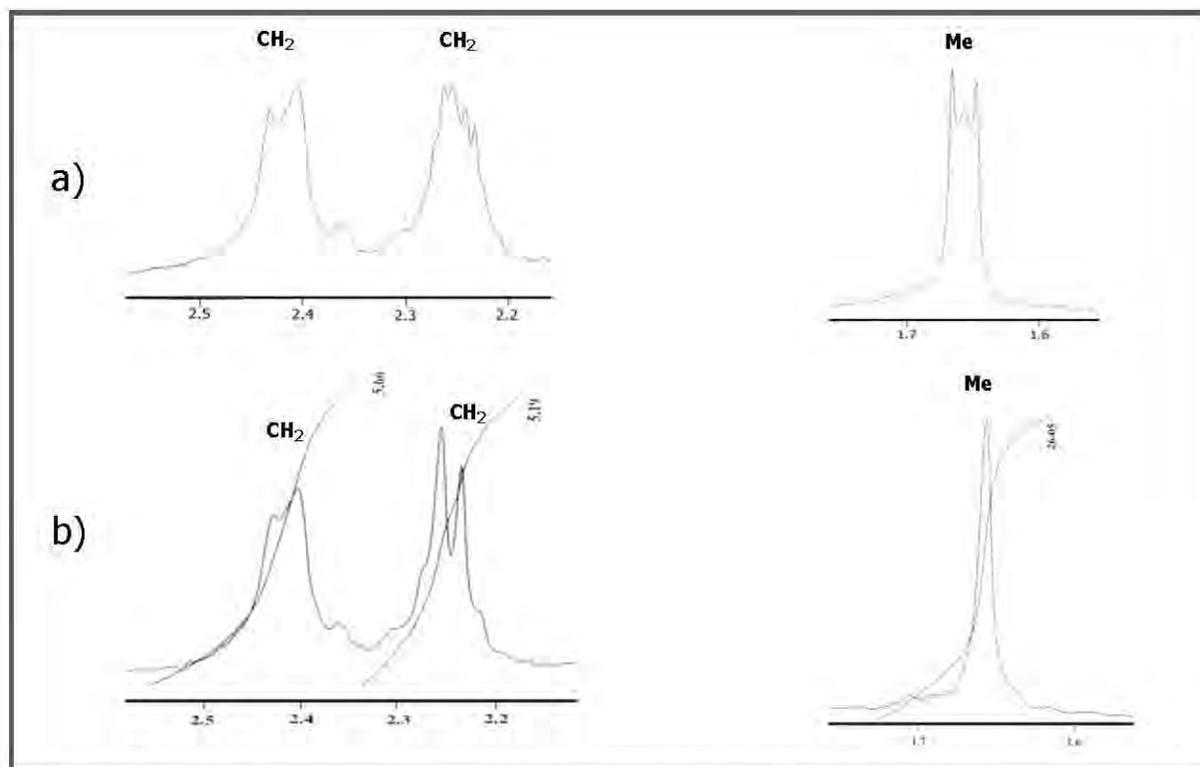


Figura 2.6. **a)** Región de metilenos y metilos del espectro de RMN de ^1H de **6** en CDCl_3 . **b)** Espectro de RMN de ^1H integrado previa irradiación de la señal de ^{31}P en CDCl_3 .

El espectro de masas confirma la estructura de **6** presentando un pico en 453 m/z correspondiente a $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_2]^+$, fragmento obtenido por la pérdida del ión Cl^- , un pico en 529 m/z que es atribuida a un rearrreglo de la molécula para dar el fragmento estable $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+$, además de picos no asignados en 289 m/z y 102 m/z.

El espectro de IR permitió identificar las bandas características de los grupos funcionales asignadas principalmente como: la banda de enlace $=\text{C}-\text{H}$ en 867 cm^{-1} (mediana), banda de estiramiento $\text{C}=\text{C}$ en 1623 cm^{-1} (débil), banda de enlace CH_2 en 1292 cm^{-1} (mediana) y la banda

de estiramiento del enlace Ir-Cl no se estableció debido a que el espectro de IR se graficó hasta 400 cm^{-1} .

El compuesto **6** cumple con la regla de $18e^-$, mientras que **4** y **5** son coordinadamente insaturados, de estos dos últimos el compuesto **5** presenta una mayor estabilidad debido al efecto estérico de la PPh_3 que protege al centro metálico.

Una vez aislados los precursores **4-6** y complementada la caracterización espectroscópica se procedió a utilizarlos en reacciones de metátesis con las sales butadiensulfoniluro de potasio y oxopentadienuro de litio.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PR}_3)_n$ A TRAVÉS DE REACCIONES DE METÁTESIS O ADICIÓN

En la primera parte de este capítulo se presentan los compuestos $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PR}_3)]$ [R = Me (**8**), Ph (**9**)] obtenidos de la reacción de metátesis empleando los compuestos precursores $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)$ [R = Me (**4**), Ph (**5**)] y el butadiensulfoniluro de potasio. Asimismo se establece el estudio comparativo de la obtención de los mismos productos **8** y **9** a través de reacciones de adición de PMe_3 y PPh_3 a $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$ (**7**). El estudio se extendió al derivado disustituido $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**) con el butadiensulfoniluro de potasio en diferentes relaciones estequiométricas y se establece el proceso sintético óptimo de los compuestos **8** y **9**, así como la influencia del enlace iridio–fosfina e iridio–cloro en los sistemas estudiados.

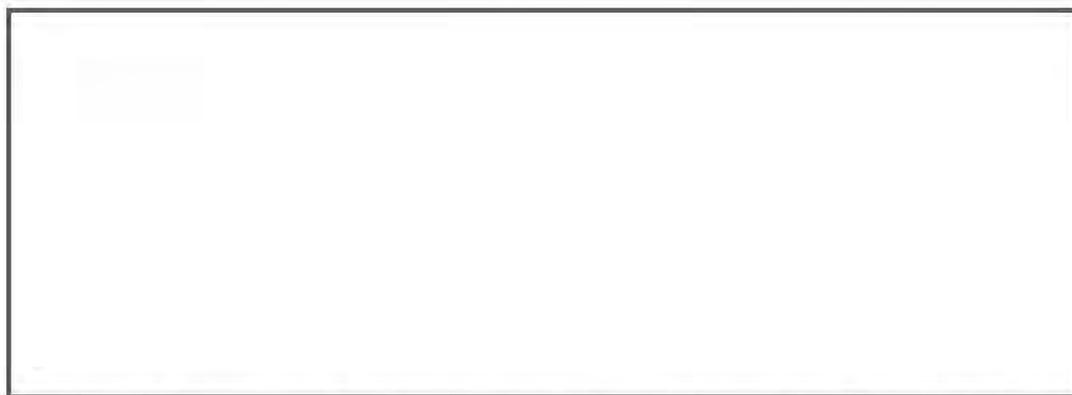
*3.1. Reacción de metátesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PR}_3)$ [R = Me (**4**), Ph (**5**)] con el butadiensulfoniluro de potasio (1K)*

Dados los bajos rendimientos obtenidos en la reacción de adición de la PMe_3 al compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$ (**7**) surgió el interés por explorar el proceso sintético

inverso. Esto es, a partir de compuestos de iridio con la fosfina ya coordinada **4** y **5**, utilizando la fosfina más básica PMe_3 y la más impedida estéricamente PPh_3 , llevar a cabo las reacciones de metátesis con la sal **1K**.

3.1.1. Reacción de metátesis de **4** con la sal **1K** para la obtención de $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PMe}_3)$ (**8**)

El compuesto **4** se disuelve en THF y a la solución se adicionan 1.2 equivalentes de la sal **1K**. La solución se torna ligeramente amarilla y se precipita y filtra el KCl formado. El compuesto **8** obtiene reduciendo el volumen de disolvente y al adicionar hexano frío, *esquema 3.1*.



Esquema 3.1. Obtención del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PMe}_3$ (**8**).

El compuesto **8** es un sólido color crema, con un rendimiento del 79%, el cual tiene un punto de fusión de 199–200 °C. El estudio comparativo con la reacción de adición de PMe_3 al compuesto **7** se discutirá posteriormente en la sección **3.1.3**.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P , HETCOR y COSY en CDCl_3 confirman la formación del compuesto **8** como producto único de la reacción y dan evidencia el ^1H y el ^{13}C de la ausencia de simetría y quiralidad de este compuesto.

En el espectro de RMN de ^1H se aprecia un desdoblamiento típico de las señales confirmando la conformación U del ligante butadiensulfonilo coordinado a través del átomo de azufre del grupo

sulfonilo y las señales de los H₂, H_{1'} y H₁ a frecuencias bajas indican que se encuentran más protegidos estos hidrógenos, debido a la coordinación de la doble ligadura terminal al iridio; además se observan cuatro hidrógenos diferentes para los metinos y metilenos del COD, respectivamente, lo que sugiere su inequivalencia magnética al coordinarse el ligante butadiensulfonilo al metal, *tabla 3.1*.

El espectro de RMN de ³¹P muestra una señal en δ = -51.7 correspondiente al átomo de fósforo de la PMe₃ coordinada al iridio, este singulete a frecuencias bajas nos indica que el núcleo se encuentra desprotegido en comparación con la PMe₃ libre.

	¹ H ppm (J, Hz)		¹³ C { ¹ H} ppm (J, Hz)
H ₁	1.95 (t, 9.0)	C ₁	36.0 (d, 6.7)
H _{1'}	2.02 (dd, 6.6, 7.9)		
H ₂	4.18 (sept, 4.0, 8.6)	C ₂	57.8 (d, 14.5)
H ₃	6.24 (dt, 3.9, 6.6)	C ₃	139.1 (d, 2.1)
H ₄	5.76 (d, 6.6)	C ₄	142.9 (d, 4.1)
H ₅	4.00 (m)	C ₅	66.4 (d, 11.4)
H ₆	3.73 (m)	C ₆	68.2 (d, 6.2)
H ₇	2.75 (m, 2H)	C ₇	36.4 (d, 4.7)
H ₈	1.66 (m), 2.25 (m)	C ₈	29.4 (s)
H ₉	2.73 (m)	C ₉	100.4 (d, 2.6)
H ₁₀	3.98 (m)	C ₁₀	82.5 (d, 2.0)
H ₁₁	2.52 (m), 3.03 (m)	C ₁₁	34.5 (d, 6.2)
H ₁₂	1.68 (m), 2.35 (m)	C ₁₂	30.4 (s)
PMe ₃	1.79 (d, 9.9, 3H)	PMe ₃	16.9 (d, ³¹ P- ¹³ C= 31.1)

s=singulete; d=doblete; sept=septuplete; t=triplete; dd=doble de dobles; dt=doble de triples; m=multiplete

Tabla 3.1. Desplazamientos químicos de RMN de ¹H y ¹³C de **8** en CDCl₃.

Los experimentos en dos dimensiones HETCOR (¹H, ¹³C) y COSY (¹H, ¹H) permitieron la asignación inequívoca de los 12 carbonos y 17 hidrógenos del compuesto **8** como se muestra en

la *figura 3.1*. El resto de la caracterización física, incluyendo la estructura cristalina de **8** se omitió por encontrarse descrita a partir de la reacción de adición de **7** y PMe_3 .^{9b}

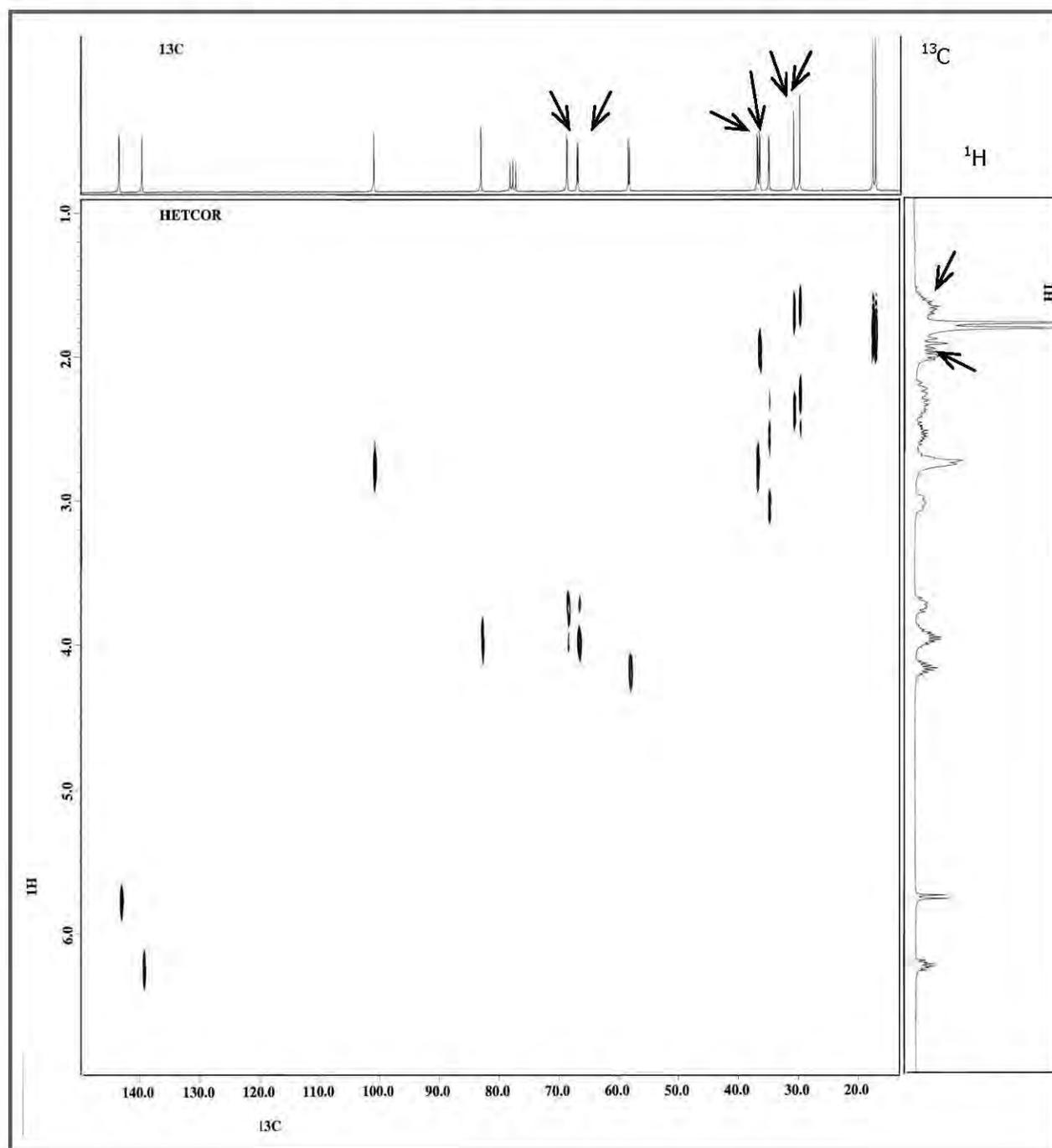


Figura 3.1. Espectro de HETCOR de **8** en CDCl_3 .

Los resultados de este trabajo concuerdan con lo reportado previamente.

3.1.2. Reacción de metátesis de **5** con la sal **1K** para la obtención de $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PPh}_3)$ (**9**)

La solución naranja del compuesto **5** en THF, se torna amarillo intenso después de la adición de 1.2 equivalentes de la sal **1K** a temperatura ambiente, *esquema 3.2*. La solución amarillo claro resultante es filtrada y el disolvente evaporado a un volumen mínimo; se induce la precipitación con hexano frío. Se obtuvo un sólido color beige con un rendimiento del 53% y un punto de fusión de 191-192°C. La correspondiente reacción de adición para la obtención de **9** se discutirá más adelante en la sección **3.1.3**.

El compuesto **9** se analizó por RMN de ^1H y ^{31}P en CDCl_3 , *figura 3.2*. La RMN de ^{13}C mostró en trabajos previos^{9b} la asimetría del compuesto **9** al igual que **8** y se incluye para complementar el estudio espectroscópico en esta tesis.



Esquema 3.2. Obtención del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PPh}_3$ (**9**).

El espectro de RMN de ^1H muestra señales anchas, sin embargo experimentos previos permitieron asignar los espectros de ^1H y ^{13}C .^{9b} La conformación U se establece nuevamente para el ligante butadiensulfonilo en donde las señales a frecuencias bajas de los H_2 , H_1 , y H_1 indican la coordinación de la doble ligadura terminal al iridio y las señales correspondientes a H_3 y H_4 confirman la ausencia de coordinación al metal. Comparando los desplazamientos químicos de los carbonos de los dobles enlaces coordinados del ligante COD en los compuestos **9** (*tabla 3.2*) y **8** (*tabla 3.1*) es evidente, con excepción de C_4 , C_8 y C_9 que la fosfina menos básica

induce desplazamientos químicos a frecuencias mayores, particularmente importantes para C₁, C₂ y C₁₀, este último se desplaza 11.4 ppm al cambiar el sustituyente de la fosfina coordinada.



	¹ H ppm (J, Hz)		¹³ C { ¹ H} ppm (J, Hz)
H₁	2.35 (t, 9.0)	C₁	43.5 (d, 7.9)
H_{1'}	2.81 (t, 6.3)		
H₂	4.65 (sept, 4.2, 8.6)	C₂	63.7 (d, 13.6)
H₃	6.15 (dt, 4.5, 7.2)	C₃	137.2 (d, ~1.0)
H₄	5.74 (d, 6.9)	C₄	143.0 (d, 4.3)
H₅	4.07 (m)	C₅	67.9 (d, 12.9)
H₆	4.20 (m)	C₆	71.5 (d, ~3)
H₇	2.30 (m), 2.60 (m)	C₇	33.3 (s)
H₈	1.27 (m), 1.62 (m)	C₈	29.9 (s)
H₉	3.21 (m)	C₉	100.2 (s)
H₁₀	4.20 (m)	C₁₀	93.9 (s)
H₁₁	1.87 (m), 2.53 (m)	C₁₁	32.7 (s)
H₁₂	2.03 (m), 2.53 (m)	C₁₂	32.4 (s)
PPh₃	7.41 (s, ancho, 9H)	PPh₃	128.1 (d, 9.5, <i>m</i>)
PPh₃	7.70 (m, 6H)	PPh₃	129.7 (d, 2.2, <i>p</i>)
		PPh₃	134.6 (d, 9.4, <i>o</i>)
		PPh₃	135.2 (d, 17.4, <i>l</i>)

s=singulete; d=doblete; sept=septuplete; t=triplete; dt=doble de triples; m=multiplete

Tabla 3.2. Desplazamientos químicos de RMN de ¹H y ¹³C de **9** en CDCl₃.

Los desplazamientos químicos de los hidrógenos del COD H₅, H₆, H₉, H₁₀ y H₁₂ se encuentran en frecuencias mayores, al igual, que los hidrógenos del doble enlace coordinado del butadiensulfonilo H₁, H_{1'} y H₂, siguiendo la misma tendencia que los desplazamientos químicos de ¹³C.

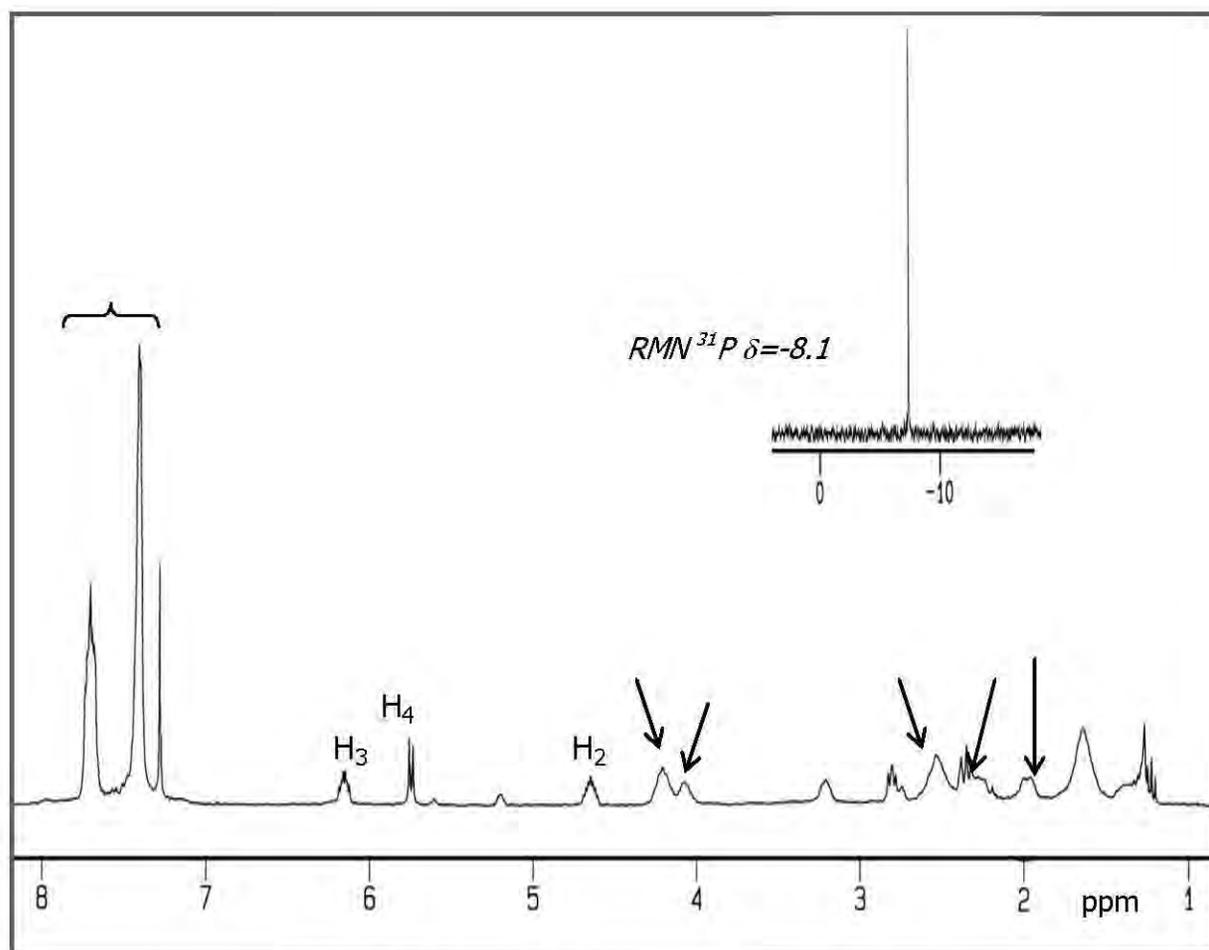


Figura 3.2. Espectros de RMN de ¹H y ³¹P de **9** en CDCl₃.

La RMN de ³¹P mostró un singulete en $\delta = -8.1$ confirmando la coordinación de la PPh₃. El resto de la caracterización ha sido descrita, incluyendo la estructura cristalina de **9**.^{9b}

3.1.3. Estudio comparativo de las secuencias sintéticas: Adición, metátesis y el orden inverso en la obtención de **8** y **9**

Estudios previos en los que se llevó a cabo la reacción de metátesis (**M**) del compuesto **3** y la sal **1K** para obtener el compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$ (**7**) en 65%, permitió la adición de fosfinas terciarias (**A**), como la PMe_3 y la PPh_3 , aislando los compuestos $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2)\text{PR}_3]$ [$\text{R} = \text{Me}$, (**8**); Ph , (**9**)] en 32% y 82% respectivamente.^{9b} El bajo rendimiento para el compuesto **8**, así como otras reacciones de adición poco selectivas llevadas a cabo partiendo del derivado $\text{Cp}^*\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)$ frente a la PMe_3 y PPh_3 ,^{6d} nos motivó a establecer la influencia de la coordinación previa de la fosfina para favorecer la selectividad en las reacciones correspondientes, *esquema 3.3*.



Esquema 3.3. Rutas de síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PR}_3]$ [$\text{R} = \text{Me}$, (**8**); Ph , (**9**)].

M) Reacción de metátesis. **A)** Reacción de adición.

Así, se procedió al estudio sintético comparativo que permitiera establecer la ventaja de utilizar precursores que ya incluyen la fosfina coordinada al metal. La reacción inversa, consistente

primero en la adición de la fosfina (**A**) y subsecuentemente la reacción de metátesis (**M**) permitieron obtener **8** y **9** en 79% y 53%.

De este estudio comparativo se confirma que para el compuesto **8** se favorece su rendimiento cuando se parte de **4**, esto es, la ruta adecuada debe ser primero **A** y luego **M**; ya que las reacciones de adición muestran que la PMe_3 no favorece una reacción selectiva, como ocurrió en el caso del fragmento Cp^*M en donde la PMe_3 fue significativamente más reactiva que la PPh_3 ,^{6d} lo que complica los procesos de purificación y ello provoca una disminución significativa en los rendimientos.

La basicidad de la PMe_3 induce una mayor reactividad y competencia de la fosfina para dar varios derivados, lo que conduce a una baja selectividad. En el caso del compuesto **9** el rendimiento obtenido del 53% muestra que el mejor método sintético implica la ruta **M**, **A**. Lo anterior se atribuye a la menor reactividad de la PPh_3 , influida por el efecto estérico de los fenilos, por lo que no representa una ventaja sintética el primero coordinar la PPh_3 al metal.

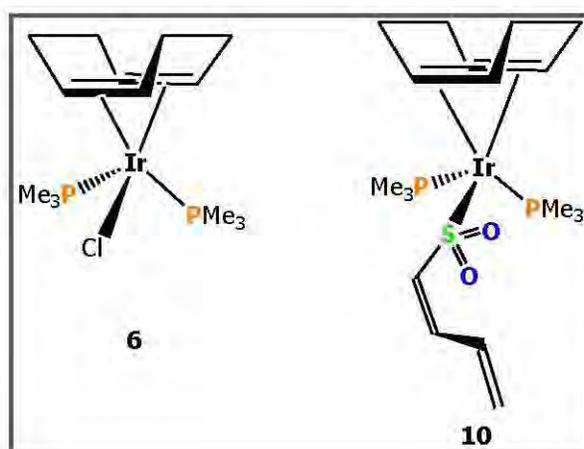
Cabe mencionar que los compuestos **4** y **5** son coordinadamente insaturados y debía esperarse una reactividad semejante frente a la sal de potasio **1K**. Sin embargo, el efecto estérico en **5** favorece su estabilidad comparativamente con **4**, por lo que se justifican los diferentes rendimientos de **8** y **9** en función del ángulo de cono de la fosfina utilizada.

*3.2. Reacción de metátesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**) con el butadiensulfoniluro de potasio (**1K**)*

El compuesto coordinadamente saturado **6** resultó interesante de ser estudiado para establecer la labilidad del cloro y de la PMe_3 y contrastar los resultados con el compuesto **4** ya estudiado, el cual es coordinadamente insaturado. Asimismo, comparar las ventajas y desventajas de emplear el compuesto **6** como precursor directo en la obtención del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^5\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PMe}_3)_2$ (**10**), siendo éste un método sintético alternativo al previamente realizado

en el laboratorio, en donde primero se sintetizó **8** y a continuación se adicionó PMe_3 para la obtención de **10** en 69% de rendimiento.

Es importante hacer notar que al comparar los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C en CDCl_3 de los compuestos **6** y **10**, *Tabla 1.2* y *2.8*, los desplazamientos químicos de las señales de los hidrógenos metínicos y metilénicos del COD, así como los metilos de la PMe_3 son idénticos, por lo que lo único que distingue espectroscópicamente ambos compuestos son las señales del ligante butadiensulfonilo en **10**. Lo anterior se atribuye a la semejanza estructural adoptada por ambos compuestos, *esquema 3.4*.



Esquema 3.4. Semejanza entre 6 y 10.

También la señal simple asignada en el espectro de RMN de ^{31}P a las fosfinas coordinadas en **10** se ubica en el mismo desplazamiento químico que para el compuesto **6**. Cabe mencionar que el estudio de RMN de ^{31}P a baja temperatura (-60°C) realizado a **10** no mostró cambios.

3.2.1. Reacción de metátesis de 6 con la sal 1K con la intención de obtener $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PMe}_3)_2$ (10)

Con base en los resultados obtenidos en las reacciones de metátesis de **4** y **5** con la sal **1K** para la obtención de los compuestos **8** y **9** respectivamente, se llevó a cabo una primer reacción de **6** con **1K** empleando relaciones semejantes a las manejadas anteriormente. Así se utilizó un exceso del 20% de la sal **1K** en presencia del compuesto **6** a -110°C , dando lugar a una

suspensión de color amarillo que una vez obtenida como un sólido amarillo muestra ser una mezcla de **6** y **8**, en una relación aproximada de 0.6:0.4 de acuerdo a la RMN de ^1H y ^{31}P , figura 3.3.

En los espectros de RMN de ^{31}P se observó la presencia de óxido de trimetilfosfina en $\delta = 40.0$ y no hubo evidencia de la formación del compuesto **10**.

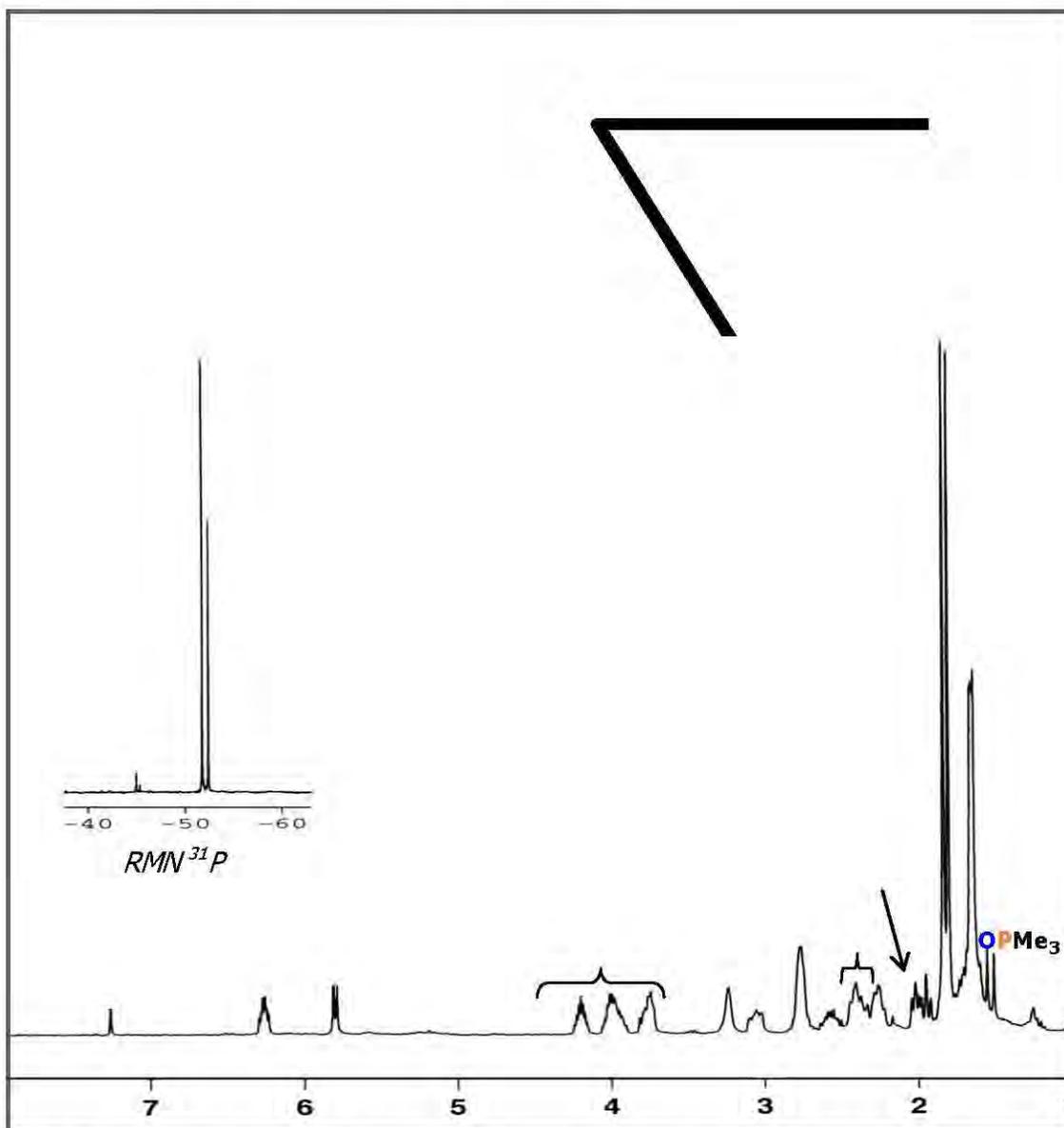


Figura 3.3. Espectros de RMN de ^1H y ^{31}P de la mezcla de reacción de **6** con 1.2 equivalentes de **1K** en CDCl_3 .

De las aguas madres se separa **8** por filtración como un sólido cristalino de color crema con 44.6% de rendimiento. Lo anterior indicó la facilidad de disociación del enlace Ir–P de una PMe_3 coordinada en el compuesto **6** y se concluye que debido a ello **6** no es un precursor adecuado para la obtención de **10**.

3.2.2. Monitoreo de la reacción de 6 con 4 y 10 equivalentes de 1K a través de la RMN de ^1H y ^{31}P

Acorde a la reacción descrita en la sección **3.2.1**, en la cual todavía se observó que se tenía presente el compuesto **6**, aún con tiempos de reacción prolongados, se decidió aumentar la concentración de la sal **1K**.

Con el incremento de la concentración de la sal **1K** se pretendía favorecer el equilibrio de la reacción a los productos, lo cual no se logró, ya que en los monitoreos a través de la RMN de ^1H se observaron siempre mezclas de varios compuestos, siendo factible, en presencia de exceso de **1K**, observar la formación de **10**, pero favoreciéndose mayoritariamente el compuesto **8** en ambos casos. Los resultados de los monitoreos utilizando 4 y 10 equivalentes de la sal **1K** se describen a continuación:

A) Adición de 4 equivalentes de 1K al compuesto 6

El seguimiento de reacción a través de la RMN de ^1H (*figura 3.4*) y ^{31}P (*figura 3.5 A*) de una alícuota tomada a los 30 min de agitación a temperatura ambiente mostró la presencia de **8** y se confirmó la presencia de PMe_3 libre. Además se constató la formación del compuesto **10** de acuerdo con las señales del ligante butadiensulfonilo en donde ambas instauraciones se encuentran no coordinadas al iridio y éste solamente se enlaza al átomo de azufre. El patrón de desdoblamiento de acuerdo a las constantes de acoplamiento corresponde a un confórmero *S*.

Como ya se mencionó, la semejanza de los desplazamientos químicos de los hidrógenos y carbonos del COD, de los metilos de las trimetilfosfinas, así como en RMN de ^{31}P de los compuestos **6** y **10** impide distinguir entre ambas especies.

Por lo que durante el seguimiento en la RMN de ^1H solo fue posible distinguir, a través de las señales características del butadiensulfonilo, entre los compuestos **8** y (**10** + **6**) presentes en una relación 0.3:0.5 a los 30 min y después de 4 h la relación cambió a 0.6:0.3.

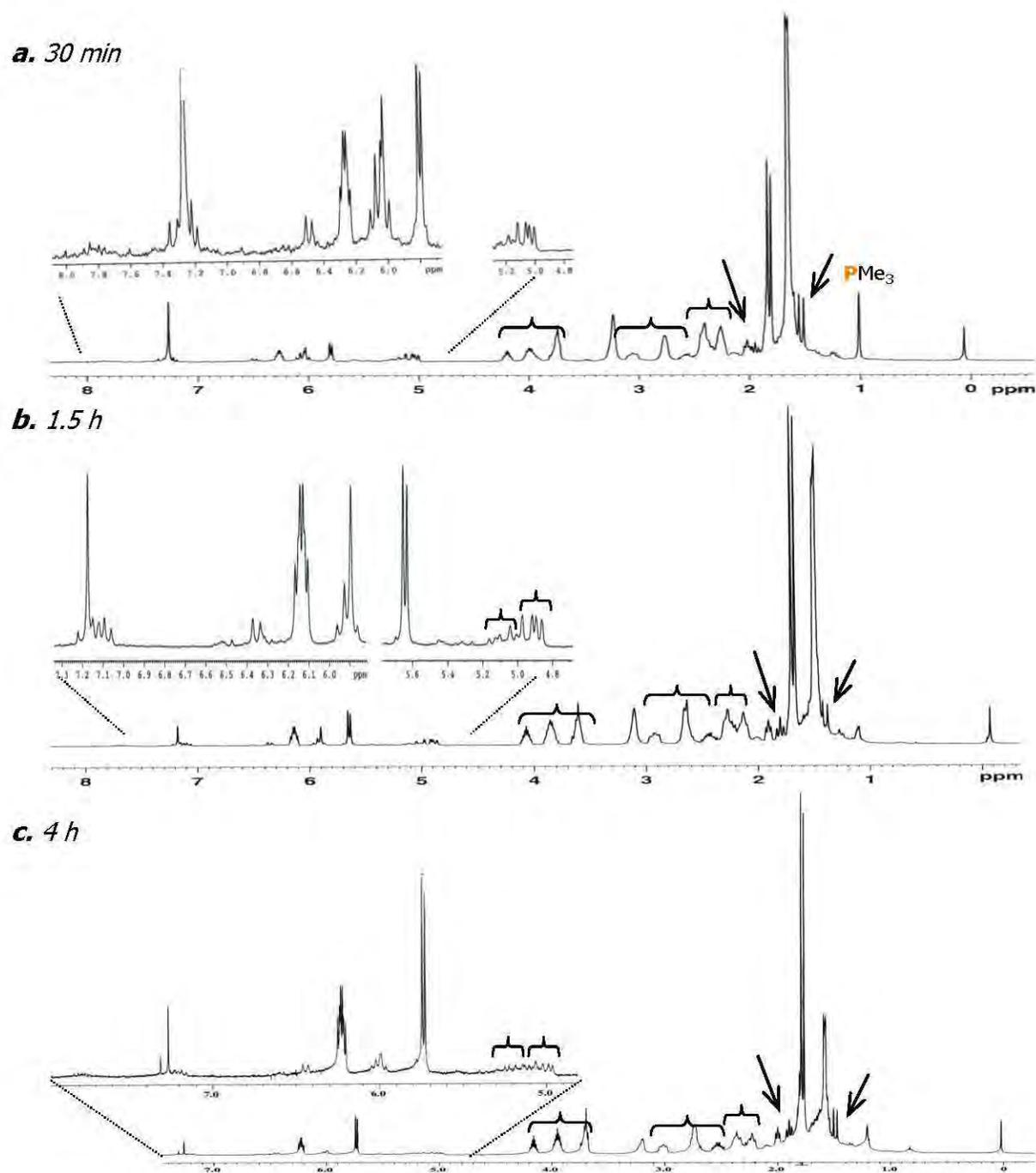


Figura 3.4. Seguimiento mediante RMN de ^1H de la reacción de **6** con 4 equivalentes de sal **1K** en CDCl_3

Por otra parte, el espectro de RMN de ^{31}P (*figura 3.5 A*), confirma la presencia de **8** y (**10** + **6**) en $\delta = -51.7$ y -52.1 en una relación 0.24:0.55, respectivamente. La presencia de dos nuevas especies (**I** y **I'**) con fosfinas coordinadas al iridio se detectan en $\delta = -44.9$ y -45.3 en una relación 0.06:0.03.

Al observar que el avance de la reacción no es significativa, se decidió prolongar el tiempo de reacción hasta un total de 4 h, después de las cuales la mezcla de reacción continúa y se tiene la formación preferencial del compuesto **8** sobre (**10** + **6**) en una relación 0.43:0.40. En todos los espectros de ^{31}P se observó la presencia de OPMe_3 aunque en cantidad no muy apreciable, por lo que no se incluye esa región del espectro.



Esquema 3.5. Especies propuestas como I y I'

B) Adición de 10 equivalentes de **1K** al compuesto **6**

El monitoreo de la reacción entre el compuesto **6** y un mayor exceso de **1K** se describe en las *figuras 3.5 B* (RMN de ^{31}P) y *3.6* (RMN de ^1H). El mayor exceso de sal **1K** mostró a través de la RMN de ^{31}P , al igual que con 4 equivalentes de **1K** la presencia de **6**, **8** y **10**, además del

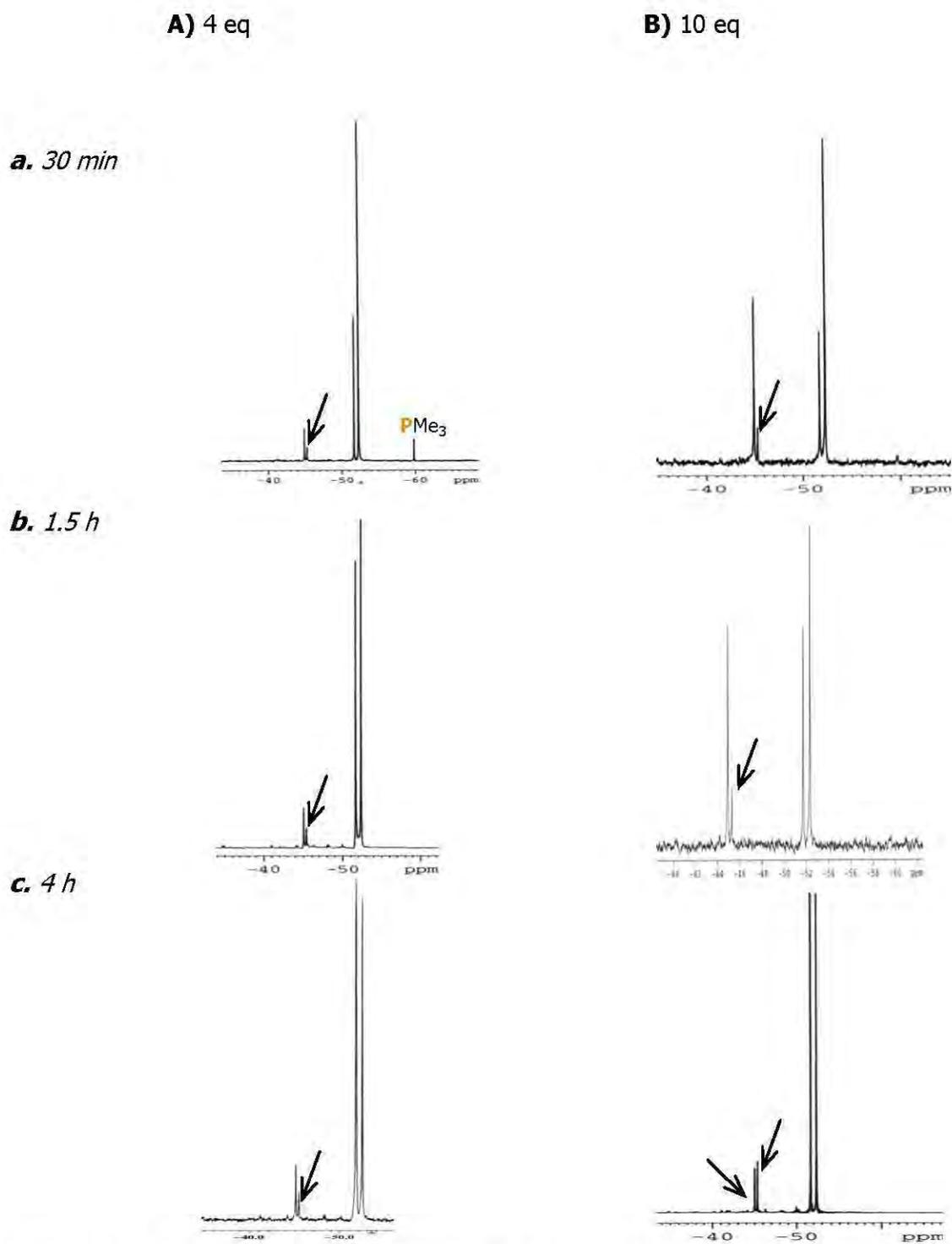


Figura 3.5. Seguimientos mediante RMN de ^{31}P de la reacción de **6** con **A)** 4 y **B)** 10 equivalentes de sal **1K** en CDCl_3 .

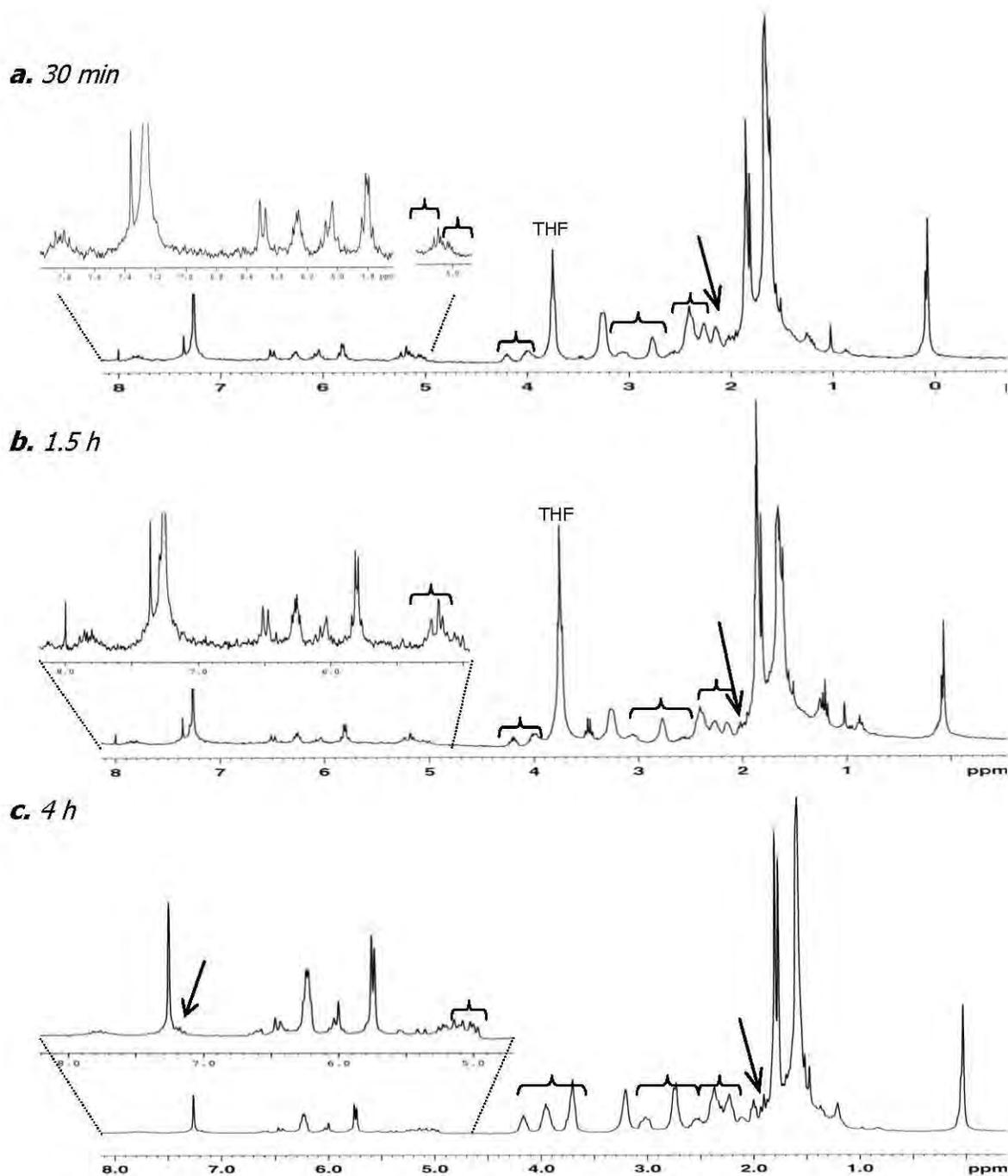


Figura 3.6. Seguimiento mediante RMN de ^1H de la reacción de **6** con 10 equivalentes de sal **1K** en CDCl_3 .

compuesto **I'** ($\delta = -45.3$) la cual prácticamente no se modifica, mientras que la presencia del compuesto **I** ($\delta = -44.9$) se favorece significativamente. La especie **I** ha sido observada en el monitoreo de reacción del compuesto **8** en presencia de PMe_3 , *figura 1.2*.¹⁰

Con respecto a la relación de las señales en la *figura 3.5 B*, **I'** permanece constante durante el seguimiento de reacción mientras que los demás compuestos **8**, (**10** + **6**) e **I** mostraron a los 30 min una relación 0.2:0.5:0.3. Después de 1.5 h la relación cambia a 0.3:0.4:0.3. Finalmente a las 4 h se observó la disminución significativa de **I** y el aumento de **8** quedando en una relación 0.45:0.45:0.07 respectivamente. Durante el seguimiento no hubo evidencia de la disociación de PMe_3 ($\delta = -60$) de **6** ni tampoco evidencia del compuesto **4** ($\delta = -15$), lo que sugiere que si existe un equilibrio entre los compuestos **4** y **6**, en donde se disocia PMe_3 de **6** formando **4** y la subsecuente asociación de la PMe_3 disociada que permite regenerar el compuesto **6**, ocurre en un tiempo lo suficientemente rápido para ser detectado a través de los experimentos de RMN.

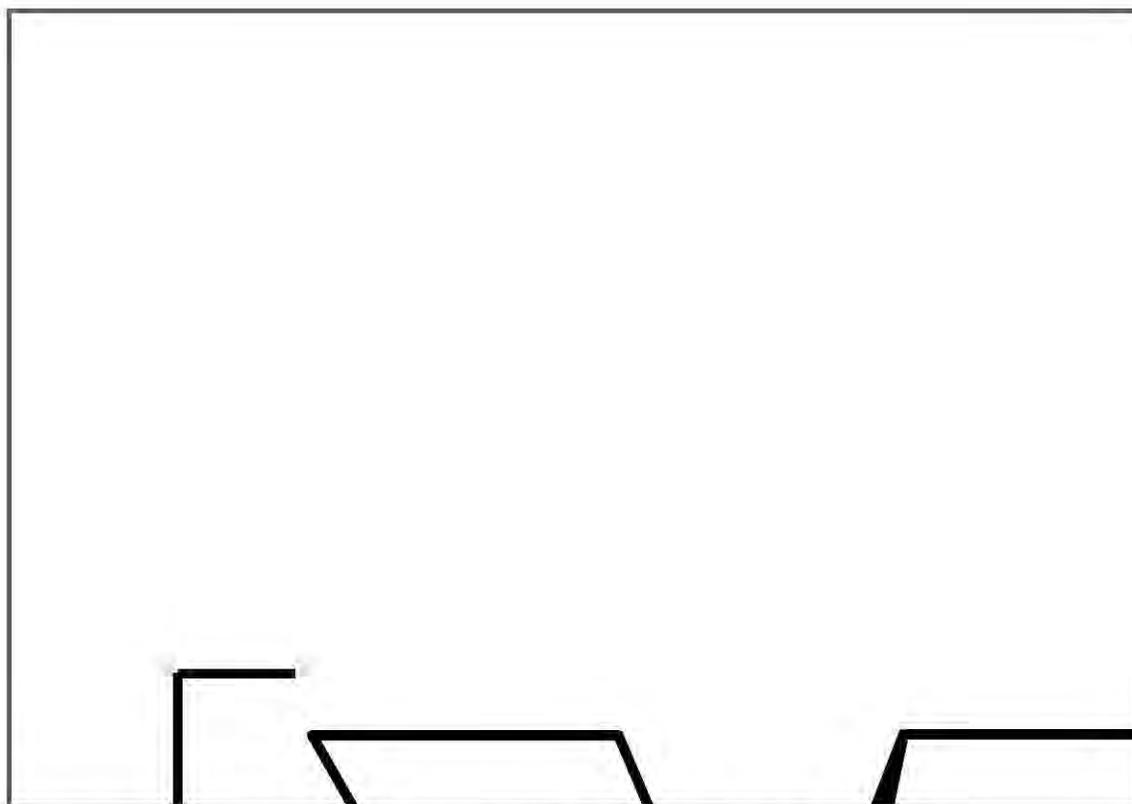
Es evidente que la adición en mayor exceso de **1K** favorece al inicio la formación de la nueva especie asignada como **I**, y ésta con el tiempo se consume para dar mayoritariamente el compuesto **8**, por lo que se propuso para **I** la estructura tentativa: $[\text{Ir}(\text{COD})(5\text{-}\eta\text{-O-}\kappa\text{-OSOCHCHCHCH}_2)(\text{PMe}_3)]_2$ descrita en el *esquema 3.5*.

Experimentos llevados a cabo con el compuesto **8** puro en C_6D_6 y adicionando PMe_3 mostraron la presencia de una señal sencilla en $\delta = -45$, además del singulete en $\delta = -52.4$ correspondiente a **10**.¹⁰ Como en este experimento no se tiene presente KCl y se evitaron los disolventes clorados, esto sugiere que el intermediario más probable sea la especie **I** $[\text{Ir}(\text{COD})(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{PMe}_3)]_2$, *esquema 3.5*. En contraste, la otra especie **I'** ($\delta = -45.3$) permanece constante durante todo el monitoreo, lo que sugiere una especie más estable que **I** para participar en reacciones colaterales, y por ello se propone como una especie coordinadamente saturada catiónica, con estructura tentativa $[\text{Ir}(\text{COD})(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCH}(\text{SO}_2\text{K}^+))(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$ (**I'**), *esquema 3.5*. La asignación inequívoca de las especies intermediarias propuestas requieren de su aislamiento para una elucidación formal.

En base a los resultados observados a través de la RMN de ^1H y ^{31}P se propone como posible mecanismo de reacción el descrito en el *esquema 3.6*, en donde inicialmente la reacción entre **6** y **1K** procede a la formación del compuesto **10**, pero compitiendo con la reacción de disociación

de la trimetilfosfina y consecuente formación de la especie intermediaria **8'**, la cual puede conducir a la formación de **8**, sin poder discriminar la posibilidad de a su vez formar **I** o regenerar **10** en presencia de PMe_3 . La formación de **I'** puede ser atribuida a la reacción de adición de la sal **1K** al compuesto **6** ó a partir de **I** por la adición de KCl y PMe_3 presentes en el medio de reacción. A su vez y como ya se describió anteriormente **I** puede regenerar **8** y consideramos menos factible de acuerdo a lo observado espectroscópicamente, el que **I'** sea precursor de **I**.

A reserva de llevar a cabo monitoreos más completos y detallados, lo encontrado en este estudio sugiere que el compuesto **8** es el más favorecido. Es importante tratar de atrapar los intermediarios **I** y **I'** para su completa caracterización y en el caso de **I** determinar con certeza su transformación a los compuestos **8** ó **I'**. Se concluye que **6**, independientemente de la cantidad estequiométrica empleada de **1K**, no es un precursor adecuado para sintetizar **10** selectivamente.

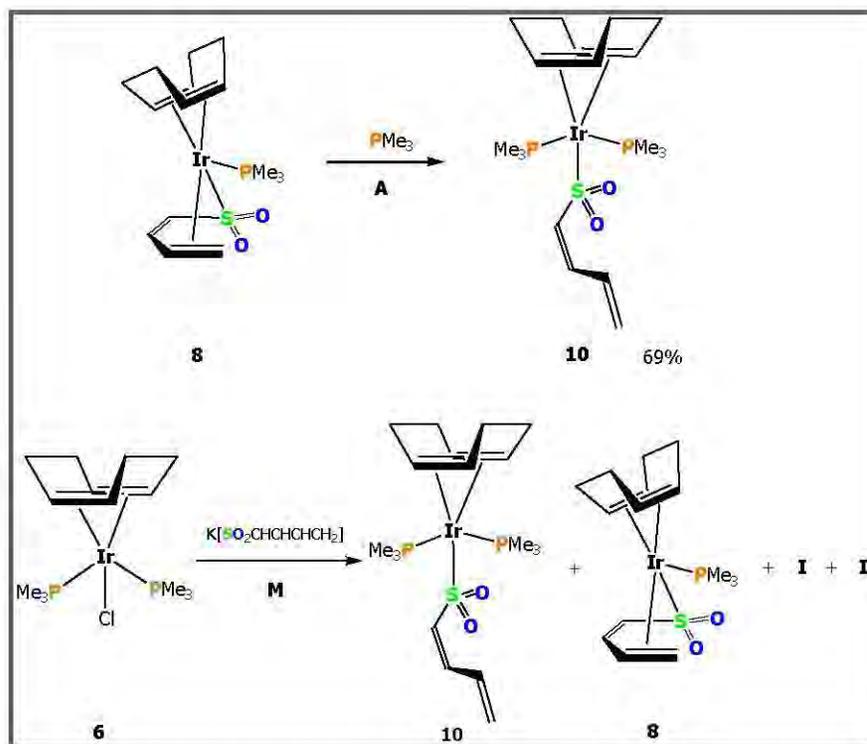


Esquema 3.6. Propuesta de mecanismo de reacción en la reacción de **6** con 10 equivalentes de la sal **1K**.

3.2.3. Estudio comparativo de las secuencias sintéticas: Adición y metátesis en la obtención de **10**

Como se describió en los antecedentes, la adición de un exceso de PMe_3 a **8** da lugar a **10** (69%) con la coordinación de una segunda PMe_3 promoviendo una conformación *S* del ligante butadiensulfonilo mediante la descoordinación de la doble ligadura terminal.^{9b} La reacción inversa, partiendo de **6** con excesos variados de **1K** dio como evidencia la formación de **10**, dos nuevas especies (**I**, **I'**) y preferencialmente **8**, *esquema 3.7*.

La escasa selectividad de la reacción de metátesis es atribuida a la fácil disociación de la trimetilfosfina en **6**, por lo que se establece que el método sintético óptimo para la obtención selectiva de **10** es a partir de la reacción de adición de PMe_3 al compuesto **8**.



Esquema 3.7. Rutas de síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)(\text{PR}_3)_2]$ (**10**).

A) Reacción de adición. **M)** Reacción de metátesis.

CAPÍTULO 4

REACCIÓN DE METÁTESIS DEL COMPUESTO

$(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**) FRENTE AL OXOPENTADIENURO DE LITIO (**2Li**)

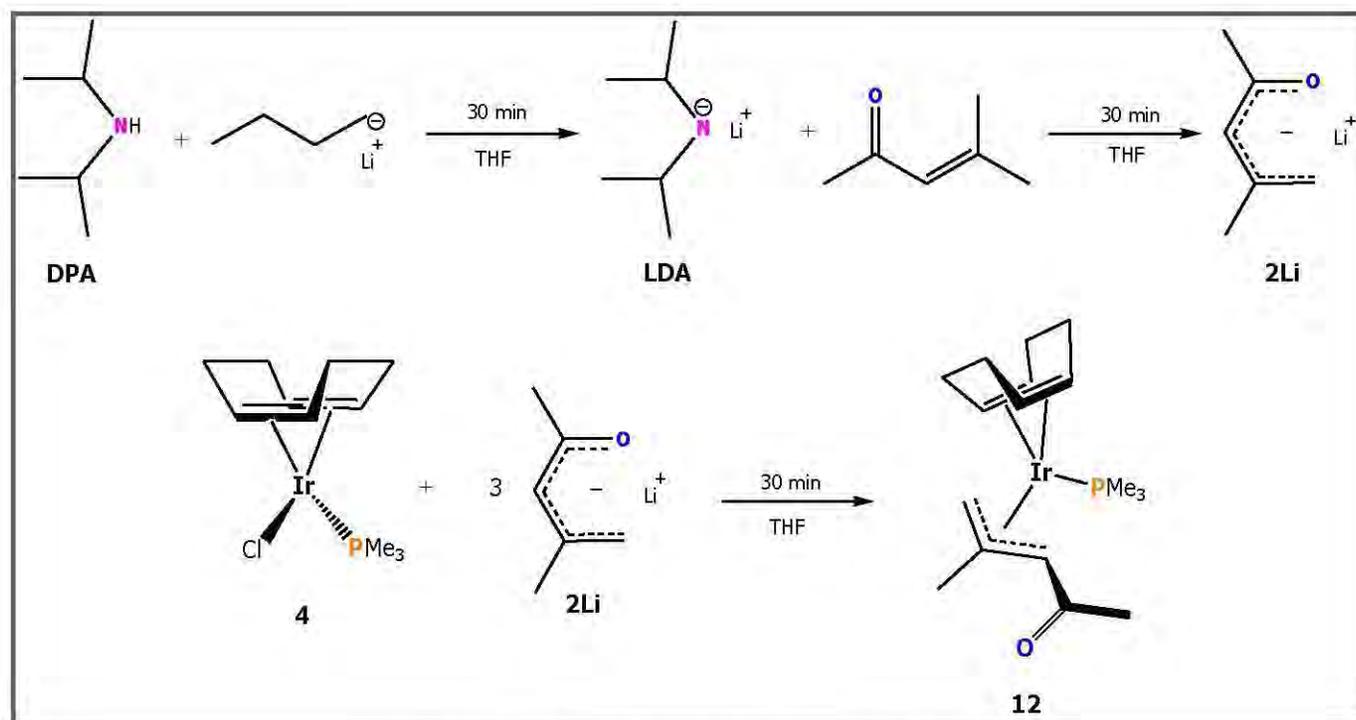
En el presente capítulo se discuten los resultados obtenidos de la reacción de metátesis de la especie $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**) frente al oxopentadienuro de litio (**2Li**). Se favoreció la formación del compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3$ (**12**) y las condiciones de reacción necesarias para su formación condujeron a la obtención del subproducto 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**).

4.1. Reacción de metátesis de **4** con **2Li**.

Una vez establecida la ventaja sintética del enlace Ir–PMe₃ en el derivado butadiensulfonilo **8** se decidió llevar a cabo la reacción a partir del precursor coordinadamente insaturado de 16 e⁻ $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**) frente al oxopentadienuro de litio (**2Li**) en una reacción de metátesis, para contrastar el resultado con la reacción de adición de PMe₃ al compuesto dinuclear $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5:1\text{-}4\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ (**13**).¹¹

Con el objetivo de conocer si el oxopentadienuro de litio frente al precursor de iridio con la fosfina coordinada lleva a la formación del compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrPMe}_3(1,5:1\text{-}4\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ (**14**) ó quizás a un modo de coordinación del ligante oxopentadienilo diferente, se decidió llevar a cabo la reacción de metátesis con el compuesto precursor de iridio $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$, mismo que se describe en la sección **2.2.2**.

La metodología experimental consistió en la formación del di/*iso*-propilamido de litio (DAL) para hacerlo reaccionar con el óxido de mesitilo y obtener el oxopentadienuro de litio (**2Li**). Se mezcla di/*iso*-propilamina (DPA) en THF recién destilado y desgasificado y es adicionado *n*-butillitio (*n*-BuLi). A temperatura ambiente se favorece la formación del di/*iso*-propilamido de litio (DAL). Finalmente es adicionado el óxido de mesitilo para formar la sal **2Li** en solución. El organilitiado **2Li** se utilizó en una relación 3:1 con respecto al compuesto **4**, debido a que pruebas preliminares empleando cantidades estequiométricas mostraron que el compuesto **4** no reaccionaba completamente, *esquema 4.1*.



Esquema 4.1. Síntesis del compuesto **12**.

4.1.1. Síntesis y caracterización de los compuestos 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (11) y (η^4 -COD)Ir (1,2,3- η -CH₂C(Me)CHC(Me)O)PMe₃ (12)

El compuesto **4** fue disuelto en THF y fueron adicionados 3 equivalentes de **2Li** en THF, observándose que durante la adición la disolución naranja inicial se torna color amarillo. La disolución final se filtró y evaporó el THF a vacío, quedando un aceite amarillo, el cual una vez analizado por RMN de ¹H y ³¹P en C₆D₆ mostró ser una mezcla de productos. Debido a la complejidad del espectro de RMN de ¹H fue más sencillo evaluar la RMN de ³¹P, la cual da evidencia de dos nuevas señales en $\delta = -51.4$ y -54.9 en una relación aproximada de 3:1 respectivamente.

Se procedió a la purificación de la mezcla y como primer método de separación, se eligió la sublimación para separar los compuestos volátiles presentes. Por lo que el crudo como un aceite amarillo se trasvasó disuelto en THF a un Schlenk al cual se colocó un dedo frío para llevar a cabo una sublimación.

Después de evaporar completamente el disolvente, se montó el sistema de sublimación descrito en la *figura 4.1*. Se abrió la llave del Schlenk conectada a vacío (0.05 mm de Hg) y teniendo el sistema a temperatura ambiente se comenzó a adicionar al dedo frío N₂ líquido para mantener una temperatura aproximada -110 °C.

La sublimación de la mezcla de reacción se mantuvo por 4 horas, tiempo en el cual era perceptible a la vista que estaba adherido al dedo un sólido ligeramente amarillo, además se notó que la mezcla amarilla aceitosa después de este tiempo se solidificaba. La sublimación se detuvo permitiendo que el dedo llegara a temperatura ambiente y se recuperara cuidadosamente el producto sublimado del Schlenk.

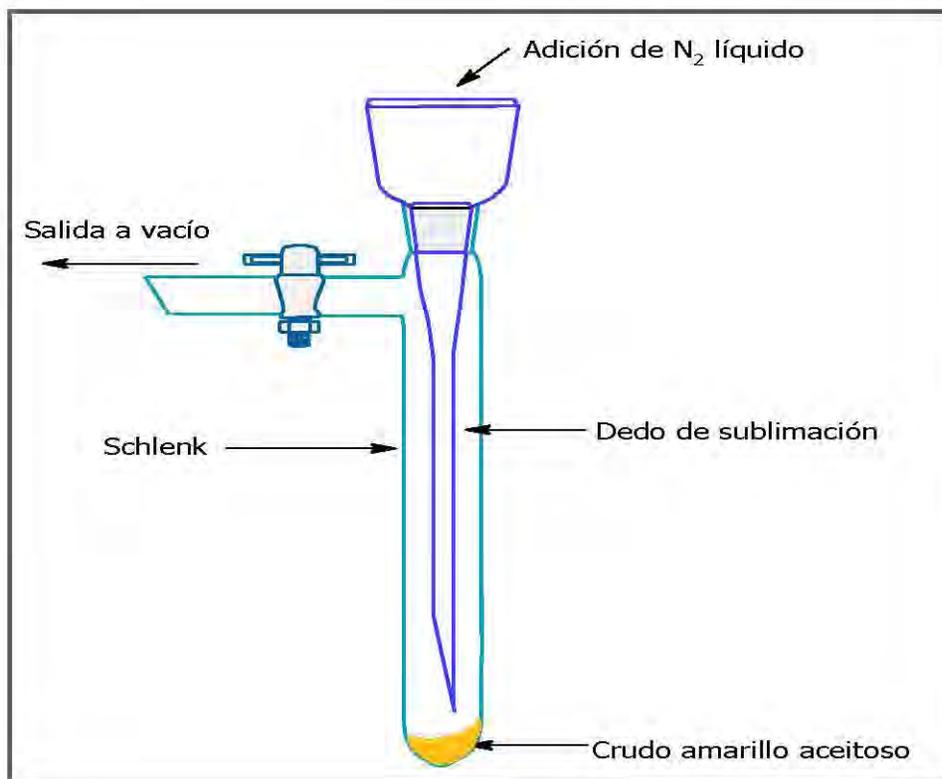


Figura 4.1. Esquema ilustrativo del Schlenk con el sistema de sublimación.

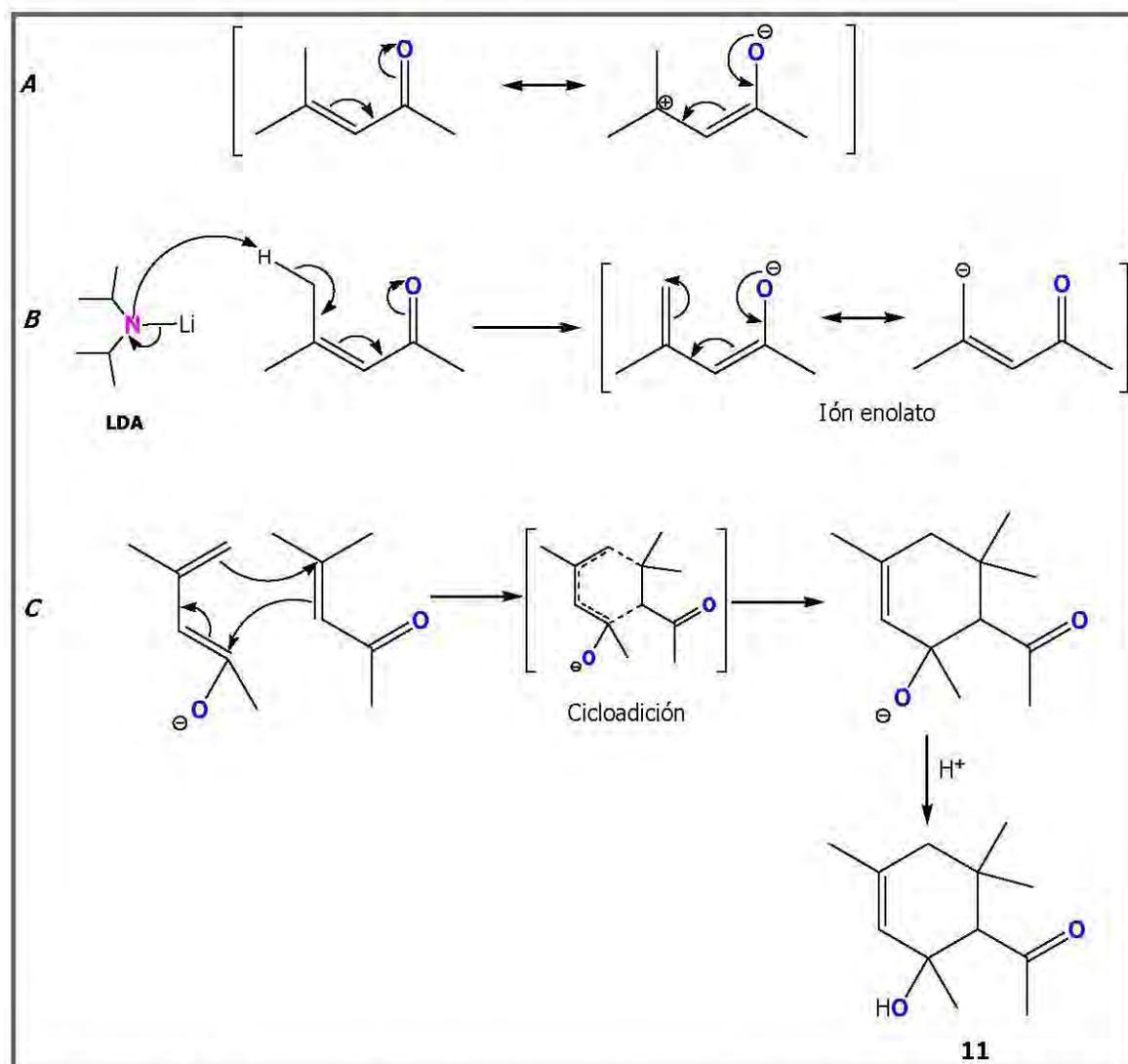
El dedo frío con el producto sublimado se lavó con hexano recién destilado y desgasificado y la solución se colectó en otro Schlenk, inmediatamente se evaporó el disolvente bajo vacío y se obtuvo un sólido blanco ligeramente amarillo, el cual nuevamente se sublimó (0.001 mm de Hg), pero en este caso se adicionó hielo de agua para mantener el dedo a una temperatura aproximada $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.1.1. 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**).

Después de 5 h de sublimar bajo estas condiciones se observó adherido en el dedo de sublimación un sólido blanco, posteriormente se lavó el dedo frío con pentano desgasificado colectándose el lavado en un matraz bola para luego evaporar el disolvente bajo vacío. De esta fracción se obtuvieron cristales blancos, lo que en ausencia de color sugirió la posibilidad de tener un producto orgánico, lo cual se confirmó previa resolución de la estructura cristalina del 2-acetil-1,3,3,5-tetrametilciclohex-5-en-1-ol (**11**) a través de la difracción de rayos X, misma que se discutirá más adelante.

El compuesto **11** se ha sintetizado previamente a partir de la dimerización exotérmica del óxido de mesitilo junto con otros subproductos. Los autores proponen un efecto catalítico por presencia de litio metálico en este tipo de reacción, lo que conduce a su dimerización.^{21b}

La dimerización del óxido de mesitilo para la formación de **11** es considerada una reacción de cicloadición de dienos, también conocida como Diels-Alder, por lo que podemos proponer el mecanismo de reacción para la formación de **11** a partir de la cetona α, β -insaturada 4-metil-3-penten-2-ona (óxido de mesitilo) la cual al contar con un doble enlace en la posición adjunta al grupo carbonilo se convierte en un sistema conjugado que presenta varias estructuras resonantes, *esquema 4.2.A*.



Esquema 4.2. Mecanismo de reacción propuesto para la dimerización del óxido de mesitilo.

Es de esperarse que en presencia de una base como el DAL ocurra la abstracción de uno de los hidrógenos más ácidos del óxido de mesitilo con la consecuente formación del enolato, *esquema 4.2.B.*

Al encontrarse el **2Li** en mayor cantidad a la estequiométrica en el medio de reacción, un ión enolato puede formarse y reaccionar con la doble ligadura adyacente al grupo cetona de otra molécula, la cual actúa a su vez como dienófilo, para llevarse a cabo la cicloadición en un solo paso y finalmente obtener el producto de dimerización **11**, *esquema 4.2.C.*

Cabe mencionar que al pretender sintetizar un derivado oxopentadienilo de cobalto a partir del dímero $[\text{Cp}^*\text{CoCl}_2]_2$ frente al anión **2Li**, aún con una relación estequiométrica, se obtuvo el compuesto **11**.^{21a} De esta reacción se obtienen 50 mg de 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**), por lo que si se considera que un equivalente de **2Li** reacciona completamente en la reacción de metátesis con el compuesto **4**, la dimerización de **2Li** restante se estima que permitirá la transformación de **11** en aproximadamente un 70% de rendimiento. El punto de fusión de **11** es de 77-78 °C.

La caracterización espectroscópica fue llevada a cabo a través de la RMN de ^1H y ^{13}C en C_6D_6 , *figura 4.2, tabla 4.1*. La asignación de los desplazamientos químicos de los hidrógenos y los carbonos (el espectro de RMN de ^{13}C muestra aún impurezas) se realizó con base a la integración de las señales en el espectro RMN de ^1H y los experimentos de dos dimensiones HETCOR y COSY.

Las señales de los hidrógenos localizados a frecuencias más altas se asignan a los hidrógenos más ácidos como el H_1 adyacente al grupo carbonilo y el hidrógeno del grupo OH; mientras que las señales localizadas a menor frecuencia corresponden al metino H_3 y las asignadas al metileno H_5 y los metilos Me_9 , Me_{10} , Me_{11} y Me_{12} .

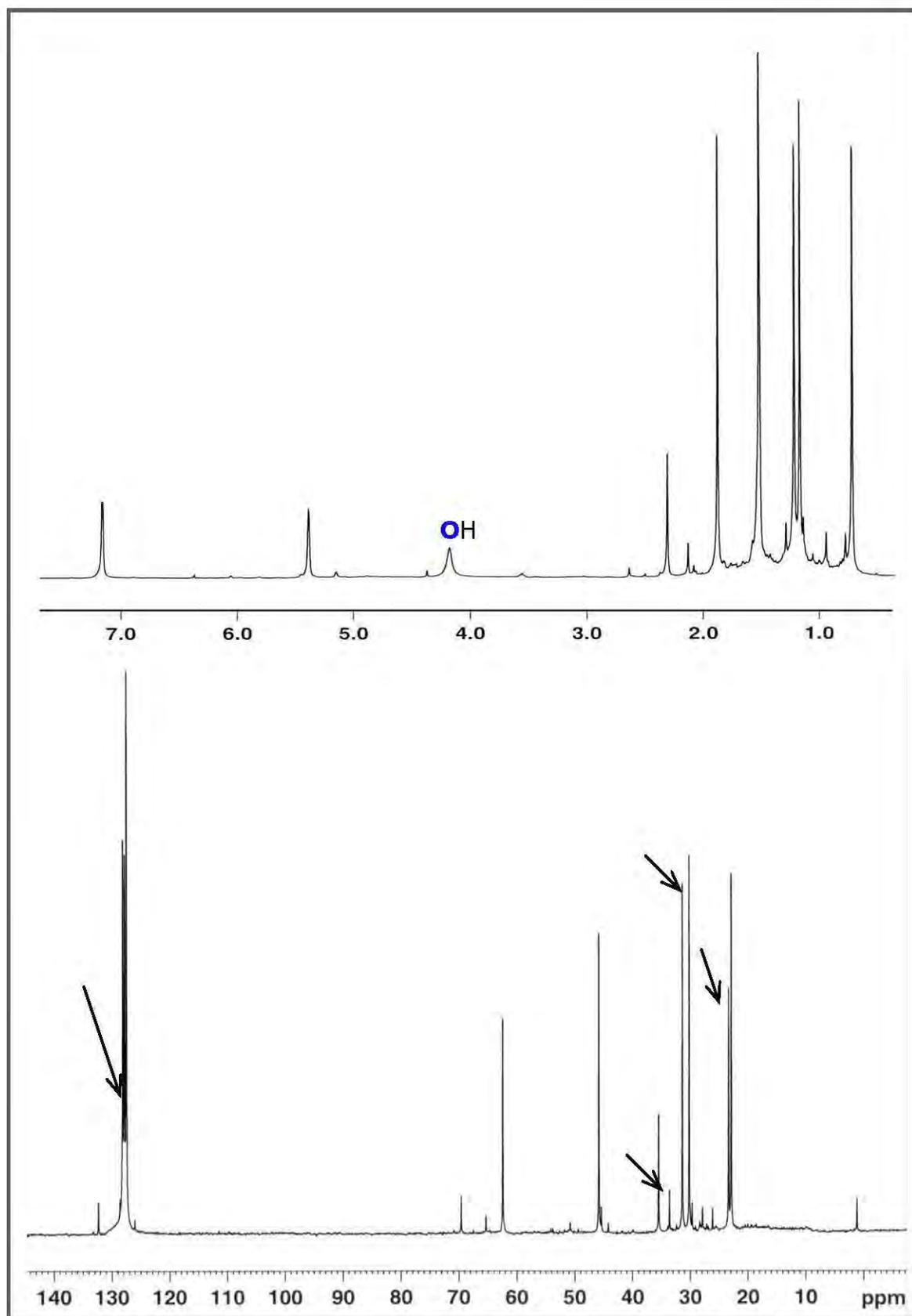


Figura 4.2. Espectros de RMN de 1H y ^{13}C del compuesto **11** en C_6D_6 .

	¹ H ppm (J, Hz)		¹³ C ppm (J, Hz)		¹³ C ppm (J, Hz)
H₁	2.4 (s)	C₁	62.4 (s)	C₄	128.5 (traslapado)
OH	4.18 (s, a)	C₂	69.6 (s)	C₆	33.6 (s)
H₃	5.3 (s)	C₃	128.5 (traslapado)	C₇	132.3 (s)
H₅	1.52 (s)	C₅	45.8 (s)		
Me₈	1.87 (s)	C₈	35.5 (s)		
Me₉	0.71 (s)	C₉	30.2 (s)		
Me₁₀	1.16 (s)	C₁₀	31.4 (s)		
Me₁₁	1.52 (s)	C₁₁	23.4 (s)		
Me₁₂	1.21 (s)	C₁₂	22.9 (s)		

s=singlete; a=ancha

Tabla 4.1. Desplazamientos químicos de RMN de ¹H y ¹³C del compuesto **11** en C₆D₆.

Asimismo, comparando las bandas características previamente reportadas,^{21b} en el espectro de IR en pastilla de KBr se asignan las bandas de los grupos funcionales de la siguiente forma: C=C-H en 808 cm⁻¹ (intensa), C-O en 1172 cm⁻¹ (mediana), CH₂ cíclico en 1262 cm⁻¹ (mediana), -CH-C=O en 1449 cm⁻¹ (mediana), C=C y C=O en 1683 cm⁻¹ (intensa y ancha) y O-H en 3452 cm⁻¹ (intensa y ancha). Su caracterización se completó con el análisis en espectrometría de masas, donde se observó el pico base [C₁₂H₁₉O]⁺ en 179.14 m/z correspondiente a la fragmentación por la pérdida del grupo hidroxilo.

Cabe mencionar que a pesar de estar reportado el compuesto **11** no se ha publicado su estructura en estado sólido por lo que se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos-X de cristales obtenidos en pentano, obteniendo la siguiente estructura cristalina de **11**, *figura 4.3*.

La colección de los datos se realizó a 20 °C detectando un sistema cristalino ortorrómbico. Los datos cristalográficos se resumen a continuación, así como las distancias y ángulos de enlace más representativos de la estructura cristalina, *tabla 4.2 y 4.3*.

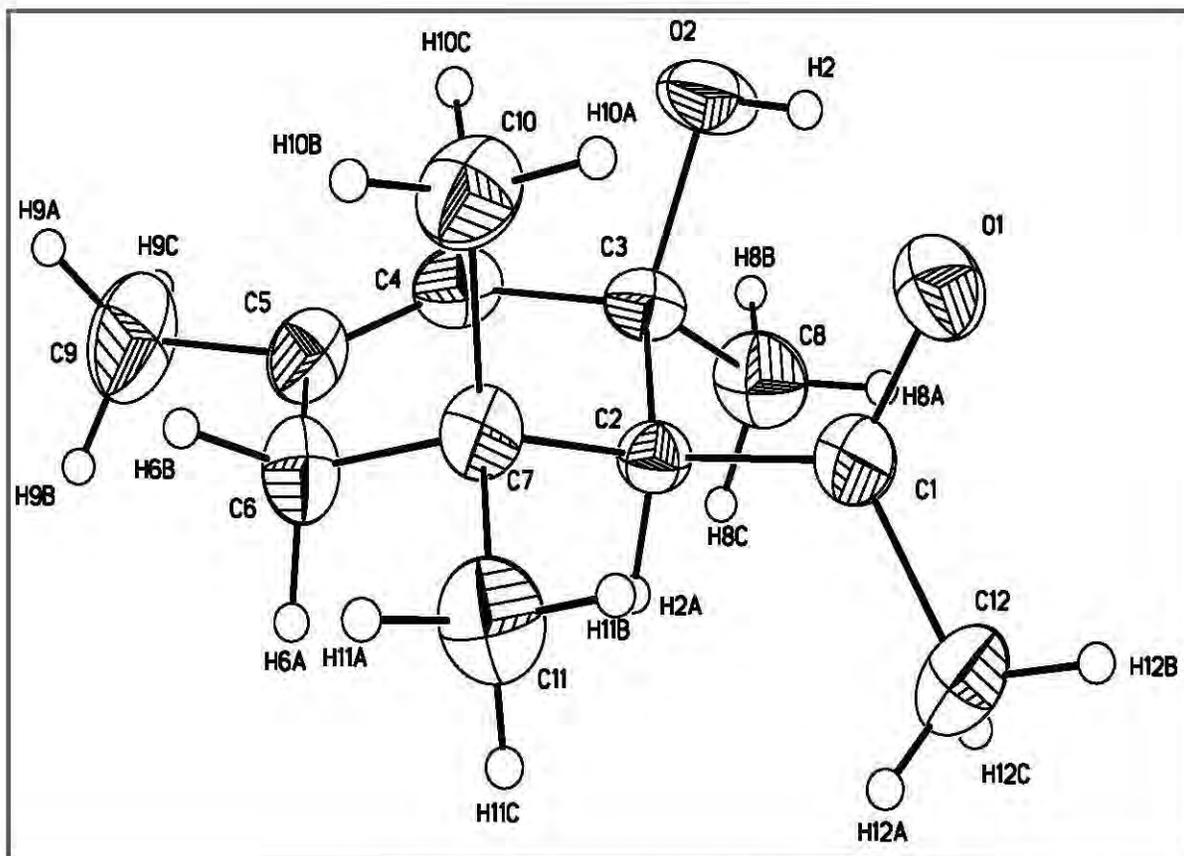


Figura 4.3. Estructura cristalina de **11**.

Tamaño de cristal	0.2 x 0.37 x 0.62 mm	Z	2
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Celda unitaria	
Gpo espacial	P bca	a = 14.98 Å	α = 90.00°
Volumen	2372.1 Å ³	b = 10.57 Å	β = 90.00°
Densidad	1.099 Mg/m ³	c = 14.98 Å	γ = 90.00°
Coef. de absorción	0.073 mm ⁻¹	Índices	-17 ≤ h ≤ 13
Rango de colección 2θ	7.2 a 54.8°		-13 ≤ k ≤ 9
Reflexiones colectadas	8653		-14 ≤ l ≤ 19
Reflexiones independientes	2292 ($R_{\text{int}} = 0.0705$)	R final [$F > 4\sigma(F)$]	0.0555
wR2 final	0.1225		

Tabla 4.2. Datos cristalográficos relevantes de **11**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
O1 – C1	1.218 (2)	O1 – C1 – C2	121.78 (18)
C1 – C2	1.505 (3)	O1 – C1 – C12	119.9 (2)
C1 – C12	1.498 (3)	C1 – C2 – C7	112.21 (18)
C2 – C3	1.531 (3)	O2 – C3 – C4	106.79 (16)
C3 – O2	1.445 (2)	O2 – C3 – C8	107.18 (16)
C3 – C8	1.526 (3)	C4 – C3 – C2	109.95 (17)
C4 – C5	1.318 (3)	C5 – C4 – H4	118.0 (14)
C5 – C6	1.480 (3)	C4 – C5 – C6	122.0 (2)
C5 – C9	1.508 (3)	C4 – C5 – C9	122.2 (3)
C7 – C10	1.534 (3)	C5 – C6 – C7	114.70 (17)
C7 – C11	1.522 (3)	C11 – C7 – C6	108.95 (17)
O2 – H2	1.01 (4)	C11 – C7 – C10	118.6 (2)

Tabla 4.3. Distancias y ángulos de enlace más representativos de **11**.

4.1.1.2. $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3$ (**12**).

La fracción mayoritaria que no sublimó, y mostró a través de la RMN de ^1H y ^{31}P en CDCl_3 , que después de separar **11** se tienen señales que indican la presencia de dos nuevas especies, lo cual se confirmó con lo observado en el espectro de RMN de ^{31}P en donde se observan señales en $\delta = -51.4$ y -54.9 . El espectro de ^1H se asignó proponiendo la presencia de dos isómeros posicionales, *figura 4.4*. La asignación de los isómeros posicionales **12a** y **12b** es tentativa, ya que requiere de espectros bidimensionales que no pudieron obtenerse debido a bajo rendimiento en el que se obtuvieron los compuestos en solución. Se propone que el producto mayoritario **12a** presenta en solución la misma estructura cristalina que en estado sólido (ver *figura 4.6*) ya que la RMN de ^{13}C presenta acoplamiento carbono-fósforo con los carbonos alílicos C_1 , C_3 y el C_6 del metilo sustituido en C_2 (*vide infra*).

Se discrimina la existencia de un equilibrio ya que siempre se obtuvo en RMN de ^{31}P la mezcla de isómeros en la misma proporción de 7:3. Con base a la RMN de ^1H se propone que ambos isómeros presentan el ligante oxopentadienilo con una conformación *S* debido a que el

desplazamiento químico del H₃ se encuentra en ambos compuestos en frecuencias menores a 4.0 ppm.

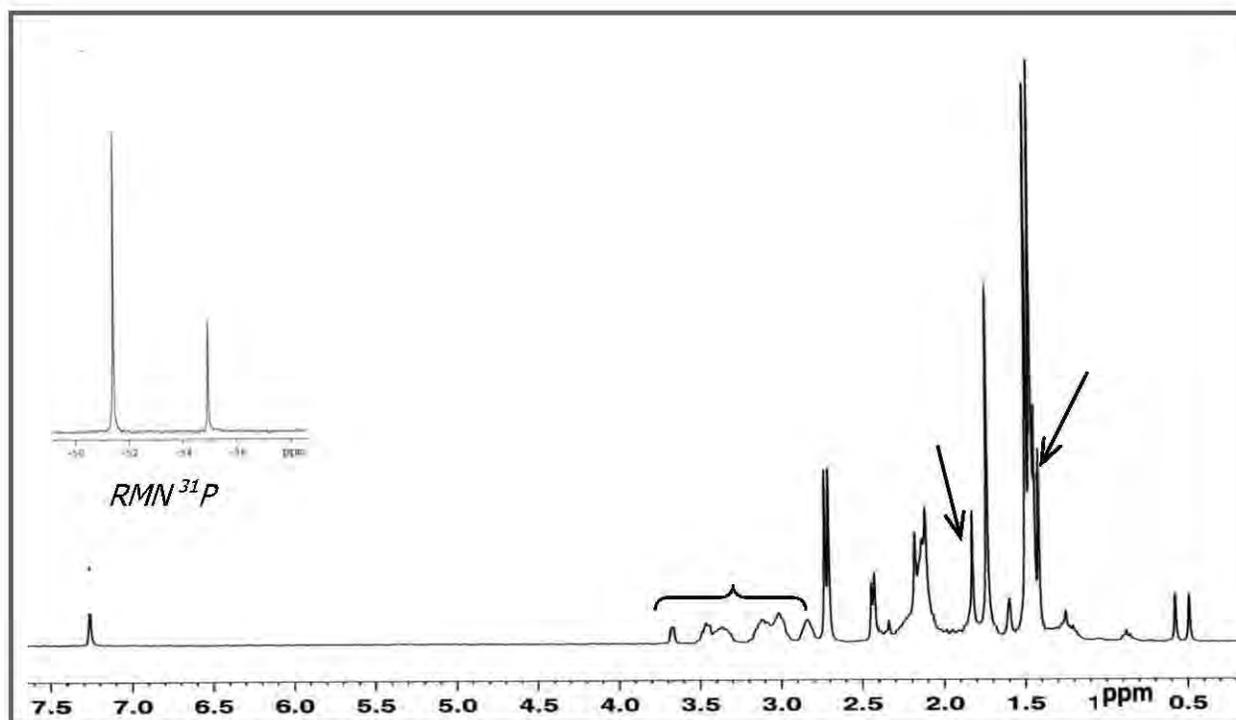


Figura 4.4. Espectros de RMN de ^1H y ^{31}P de la mezcla de isómeros **12** en CDCl_3 .

La asignación de **12a** se describe a continuación: los hidrógenos del fragmento alílico se traslapan con las señales correspondientes al ligante ciclooctadieno en: [3.70 – 3.30 ppm, 4 CH y H₃], [3.20 – 2.80 ppm, 4 CH₂, H_{1a} y H_{1s}] y [2.05 – 2.25 ppm, 4 CH₂]. El metilo sustituido en posición central del alilo en $\delta = 2.71$ ($J = 6.8$ Hz) y el correspondiente al metoxilo en $\delta = 1.73$. Los metilos respectivos del isómero minoritario **12b** se asignan en $\delta = 2.43$ ($J = 5.9$ Hz) y 1.82. Los metilos de la trimetilfosfina se asignan en $\delta = 1.47$ ($J = 7.8$ Hz) y 1.42 ($J = 8.2$ Hz) para **12a** y **12b** respectivamente. El resto de los hidrógenos para el isómero minoritario **12b** se traslapan con las señales del isómero mayoritario **12a** y no pueden ser asignadas en detalle.

La RMN de ^{13}C , *figura 4.5*, muestra dos juegos de señales, mismas que se asignan tentativamente para **12a** como: $\delta = 31.8$ ($J = 7.7$ Hz) para C₁, $\delta = 49.0$ ($J = 6.1$ Hz) para C₃, $\delta = 205$ para C₄ y C₂ no se observa. Los metilos C₅ y C₆ se observan como un singulete y un doblete en $\delta = 31.3$ y 19.2 ($J = 2.3$ Hz).

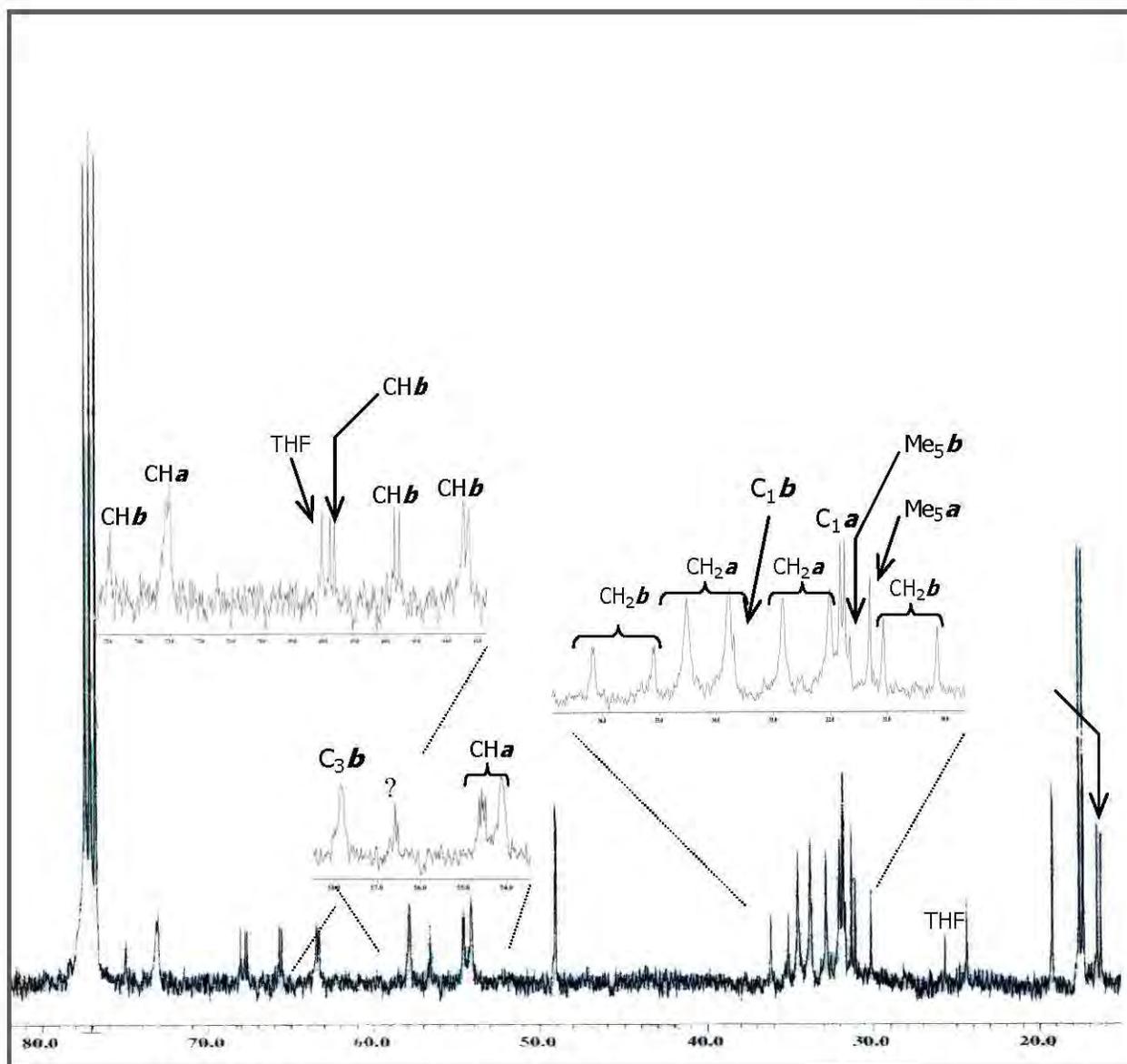
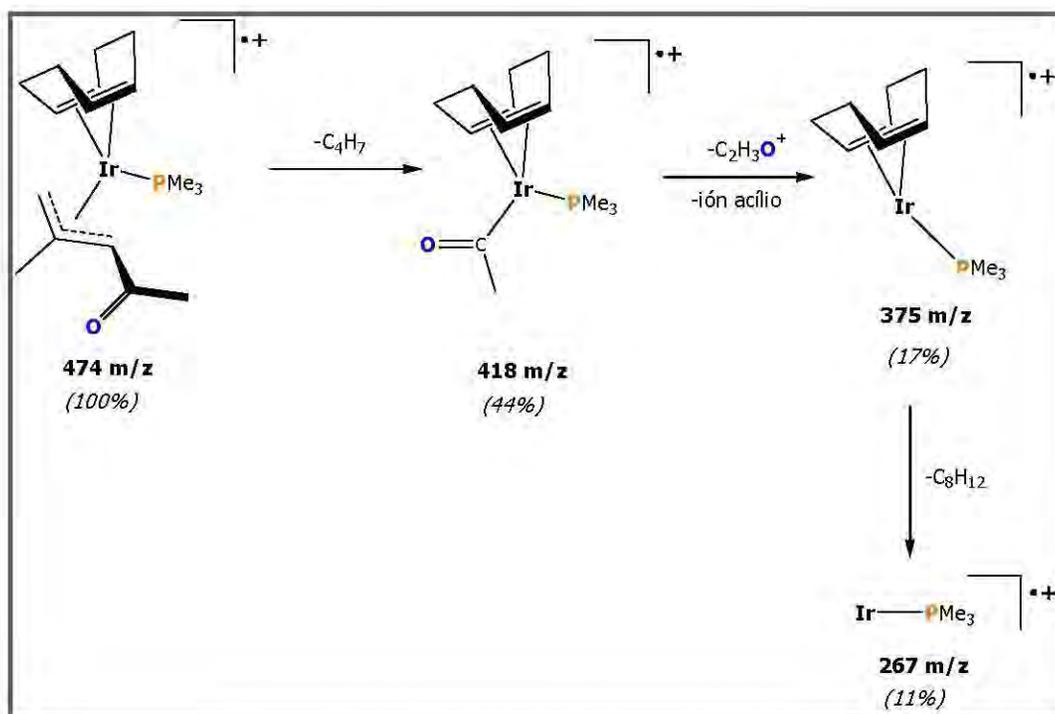


Figura 4.5. Espectro de RMN de ^{13}C de la mezcla de isómeros **12** en CDCl_3 .

Ambos compuestos son asimétricos lo que se refleja en 4 señales de metinos en [$\delta = 73.1$, 57.8, 54.6 y 54.1] y 4 señales de metilenos en [$\delta = 34.5$, 33.7, 32.8 y 32.0]. Los desplazamientos químicos de las trimetilfosfinas de **12a** y **12b** se encuentran en $\delta = 17.5$ ($J = 24.6$ Hz) y 16.4 ($J = 25.4$ Hz). El isómero minoritario **12b** se asignó como: $\delta = 33.7$ para C_1 , $\delta = 56.5$ ($J = 5.4$ Hz) para C_3 , los metilos C_5 y C_6 en $\delta = 31.6$ y 24.3 ($J = 3.1$ Hz), del ligante COD los metinos en [$\delta = 75.0$, 67.6, 65.6 y 63.4] y los metilenos en [$\delta = 36.2$, 35.1, 31.0 y 30.1]. No se observan los carbonos cuaternarios C_4 y C_2 . La asignación inequívoca de este par de isómeros requiere de un estudio más detallado, como un estudio a temperatura variable en RMN.

La espectrometría de masas (véase apéndice, *figura A8*) confirmó el peso molecular para el compuesto **12**, al observar el ión molecular $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3]^+$ en 474 m/z como el pico base y además patrones de fragmentación que sugieren la ruptura del ligante oxopentadienilo y la permanencia del enlace Ir–PMe₃, *esquema 4.3*.



Esquema 4.3. Fragmentación propuesta en espectrometría de masas de $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3$ (**12**).

El espectro de IR de **12** en pastilla de KBr manifestó las siguientes bandas características: C=C-H en 858 cm⁻¹ (mediana), C=C en 1612 cm⁻¹ (débil) y C=O en 1650 cm⁻¹ (intensa), CH₂ en 1282 cm⁻¹ (mediana), CH₃-C=O en 1411 cm⁻¹ (intensa), =C-H en 3034 cm⁻¹ (pequeña).

El residuo aceitoso amarillo de la sublimación se purificó con lavados de pentano frío. Al disminuir el volumen del disolvente a temperatura ambiente, se observó la formación de pequeños cristales amarillos con un punto de fusión de 140-142°C, los cuales fueron analizados por difracción de rayos-X e identificados como $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3$ (**12a**) (*vide infra*).

La determinación estructural se llevó a cabo a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, encontrando un sistema cristalino monoclinico, *figura 4.6*, cuyos datos cristalográficos, distancias y ángulos de enlace más representativos se enlistan en las *tablas 4.4 y 4.5*.

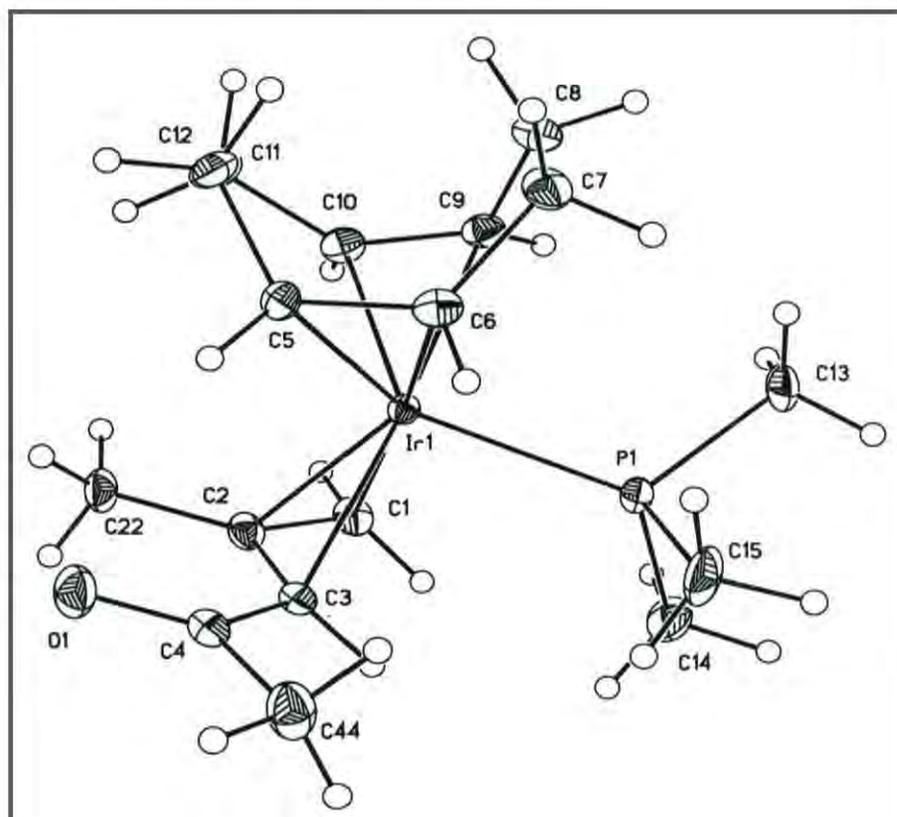


Figura 4.6. Estructura cristalina de $(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3$ (**12a**).

Tamaño de cristal	0.5 x 0.15 x 0.15 mm	Z	2
Sistema cristalino	Monoclinico	Celda unitaria	
Gpo espacial	P 21/c	a = 12.2789 Å	$\alpha = 90.00^{\circ}$
Volumen	1712.12 Å ³	b = 9.1641 Å	$\beta = 111.1960^{\circ}$
Densidad	1.837 Mg/m ³	c = 16.3195 Å	$\gamma = 90.00^{\circ}$
Coef. de absorción	7.887 mm ⁻¹	Índices	$-15 \leq h \leq 15$
Rango de colección 2θ	6.82 a 54.94°		$-11 \leq k \leq 11$
Reflexiones colectadas	26410		$-12 \leq l \leq 21$
Reflexiones independientes	3904 ($R_{\text{int}} = 0.0598$)	R final [F > 4σ(F)]	0.0288
wR2 final	0.0693		

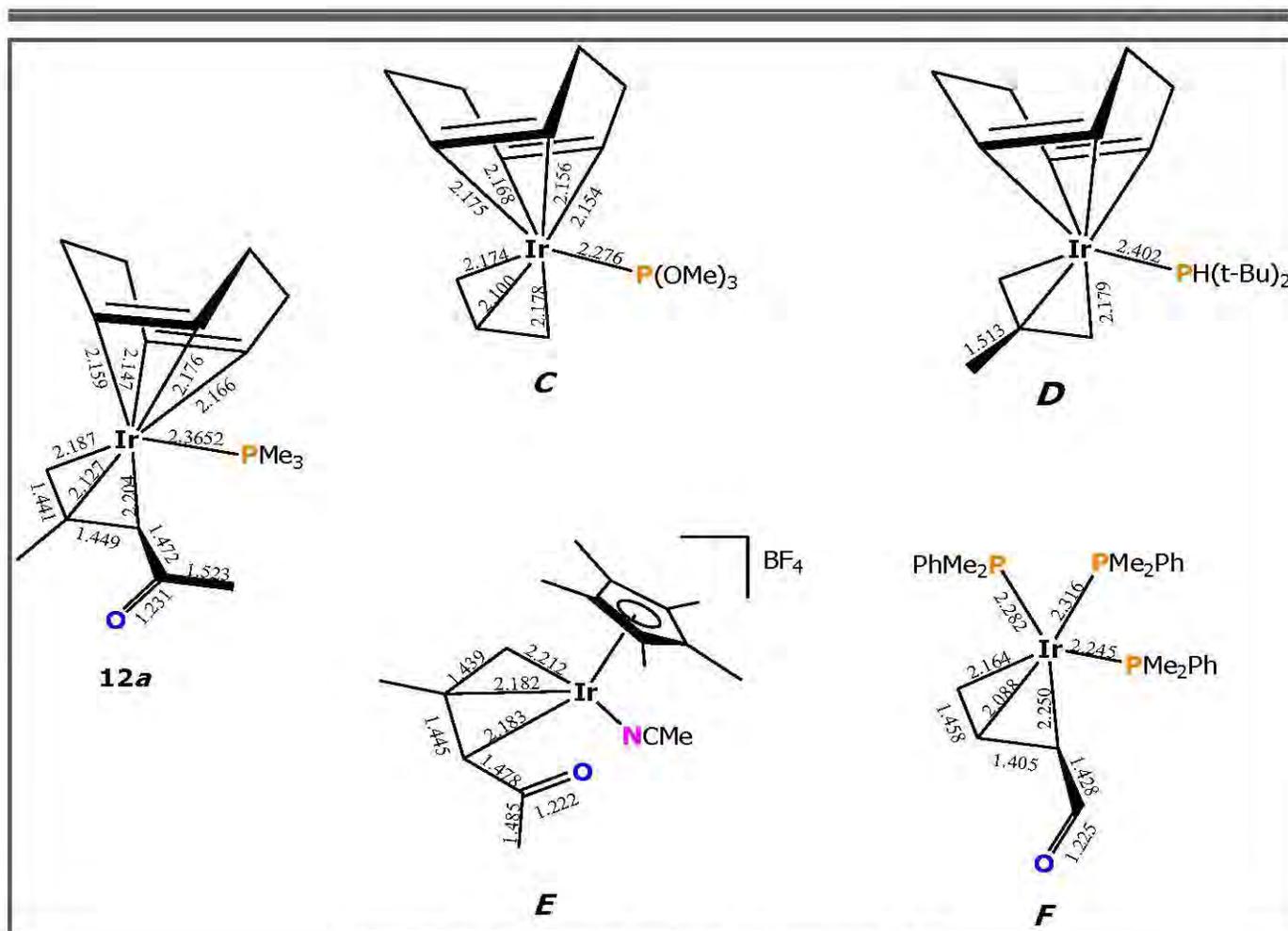
Tabla 4.4. Datos cristalográficos relevantes de **12a**.

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
C1 – C2	1.441 (6)	C1 – C2 – C3	110.8 (4)
C2 – C3	1.449 (5)	C2 – C1 – Ir	68.2 (2)
C1 – Ir	2.187 (4)	C3 – C2 – Ir	73.4 (2)
C2 – Ir	2.127 (4)	C5 – C6 – Ir	71.0 (2)
C3 – C4	1.472 (6)	C10 – C9 – Ir	70.3 (2)
C3 – Ir	2.204 (4)	O1 – C4 – C3	124.6 (4)
C4 – O1	1.231 (5)	C6 – C5 – C12	121.5 (4)
C5 – C6	1.437 (6)	C10 – Ir – C5	78.90 (17)
C5 – Ir	2.166 (4)	C1 – Ir – P	92.39 (12)
C6 – Ir	2.176 (4)	C2 – Ir – P	116.23(11)
C9 – C10	1.417 (6)	C3 – Ir – P	94.01 (11)
C9 – Ir	2.159 (4)	C9 – Ir – P	90.96 (11)
C10 – Ir	2.147 (4)	C5 – Ir – P	128.36(12)
C14 – P	1.820 (5)	C6 – Ir – P	90.41(12)
Ir – P	2.3652 (10)	C10 – Ir – P	125.92(12)

Tabla 4.5. Distancias y ángulos de enlace representativos de **12a**.

Se encontraron algunas especies análogas en la literatura, las cuales contienen tanto ligantes alilo como ligantes oxopentadienilo con hapticidad η^3 coordinados al iridio, *esquema 4.4*. Estos sistemas sirvieron de comparación con los isómeros **12a** y **12b**.

Los compuestos **C** y **D** sintetizados por Muetterties y colaboradores³⁷ y Murray y Power³⁸ respectivamente, son compuestos de iridio conformados por los ligantes COD, fosfito, fosfina y alilos. Las distancias de enlace de **C** de los ligantes COD y alilo son semejantes al compuesto **12a**. Mientras que la distancia de enlace Ir–P de 2.3652(10) Å de **12a** se encuentra intermedia entre los valores de 2.276(2) Å para **C** y 2.402(3) Å para **D**, lo cual podría atribuirse a que en el compuesto **C** la capacidad aceptora π del P(OMe)₃ es significativamente mayor que la PMe₃ resultando así una distancia de enlace más corta, mientras que el efecto estérico de los *ter*-butilos de la fosfina secundaria PH(*ter*-butilo)₂ del compuesto **D** provocan un aumento en la distancia de enlace Ir–P.



Esquema 4.4. Especies análogas al compuesto **12a**.

Por otra parte, J. Bleeker^{6c} sintetizó una gran variedad de compuestos con el ligante oxopentadienilo, entre ellos el compuesto **F**, el ligante oxopentadienilo de dicho compuesto no está sustituido por metilos en las posiciones 2 y 4 y su modo de coordinación al átomo de iridio es η^3 . Las distancias de enlace al fragmento alilo de **F** y **12a** confirman que la posición del alilo es "exo" al iridio, ya que las distancias de enlace Ir-C2 en **F** [2.088(8) Å] y en **12a** [2.127(4) Å] son más cortas que las respectivas distancias Ir-C1 e Ir-C3 [2.164(10) Å], [2.250(11) Å] para **F** y [2.187(4) Å], [2.204(4) Å] para **12a**.

En contraste con el compuesto catiónico de iridio **E** sintetizado por Rangel Salas^{7c} con una conformación "exo-anti" (conformación U) del ligante oxopentadienilo Ir-C3, [2.183(2) Å], y el compuesto **12a** mostró tener una conformación "exo-syn" (conformación W) Ir-C3, [2.204(4) Å].

Las distancias de enlace Ir–P de [2.316(2) Å, 2.282(2) Å y 2.245(3) Å] de las PMe_2Ph en **F** son en promedio más cortas comparadas con la distancia Ir– PMe_3 [2.3652(10) Å] en **12a**, lo cual podría atribuirse al diferente ambiente químico, ya que en **F** hay tres PMe_2Ph coordinadas que a través de su enlace σ aportarán mayor densidad electrónica al iridio mientras que en **12a** las dobles ligaduras del COD coordinadas al iridio proporcionan menor densidad electrónica debido a la retrodonación del COD al iridio.

Otra característica estructural importante son las distancias de enlace C–C del ligante η^3 -oxopentadienilo. Las distancias C1–C2 [1.441 Å] y C2–C3 [1.449 Å] del fragmento alílico sugieren una deslocalización electrónica de los $3e^-$ del alilo entre los enlaces C1–C2–C3, ya que al compararlas con las distancias de los enlace simple C–C [1.54 Å] (hibridación del C sp^3) y enlace doble C=C [1.35 Å] (hibridación del C sp^2), es evidente que las distancias de enlace están intermedias a los valores de un enlace simple y un doble enlace, esto es, la hibridación de los carbonos del fragmento alilo no es ya formalmente sp^3 y tampoco sp^2 .

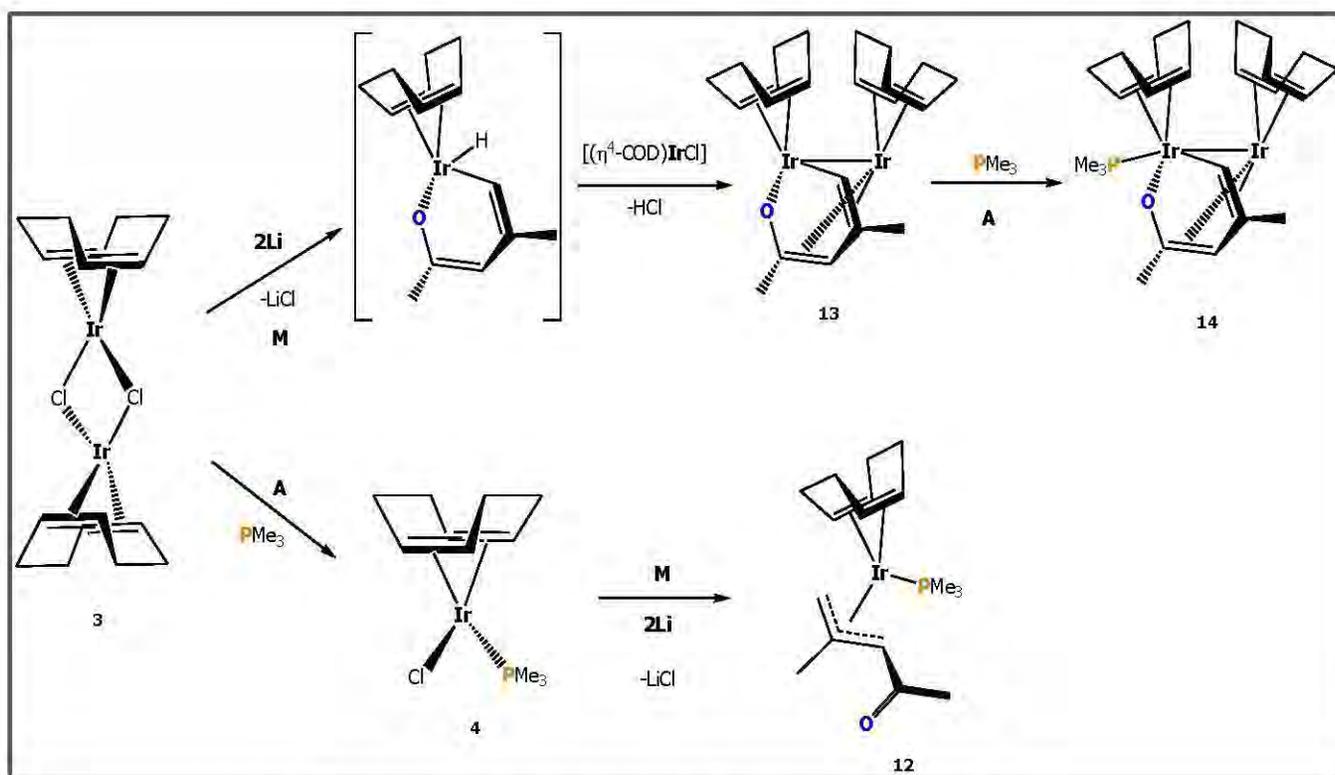
Pese a que el ligante oxopentadienilo esta coordinado como alilo al átomo de iridio, la corta longitud del enlace C3–C4 [1.472(6) Å] comparada con la distancia C–C [1.54 Å] sugiere que en el ligante oxopentadienilo existe cierta deslocalización electrónica π , lo que se confirma con un ligero aumento en la longitud de enlace C=O [1.231(5) Å] comparada con la longitud estándar [1.20 Å].

4.1.2. Estudio comparativo entre las secuencias sintéticas: Adición, metátesis y el orden inverso en la síntesis de 12, $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,5\text{:}1\text{-}4\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ (13) y $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrPMe}_3(1,5\text{:}1\text{-}4\text{-}\mu_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})]$ (14)

La reacción de metátesis que dio lugar a **12** fue comparada con la correspondiente a **14**, previamente explorada con el dímero de iridio **3** y el oxopentadienuro de litio **2Li (M)** para dar

13 en 15% de rendimiento en donde la adición de PMe_3 permitió aislar el compuesto **14** en 79%.

La reacción de adición (**A**) de PMe_3 a **3** para obtener **4**, seguida de la reacción de metátesis (**M**) con 2Li mostró la formación de **12**, *esquema 4.5*, lo cual refleja la diferente densidad electrónica en el átomo metálico confinada por la presencia o ausencia de la PMe_3 coordinada.



Esquema 4.5. Rutas de síntesis de los compuestos **12**, **13** y **14**.

M) Reacción de metátesis. **A)** Reacción de adición.

La tendencia de **3**, en presencia del oxopentadienuro, a permanecer como un sistema dinuclear **13**, activando un enlace C–H del oxopentadienilo y formando un nuevo enlace metal–metal con el fragmento $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}]$ y la pérdida sucesiva de HCl, contrasta marcadamente con el sistema mononuclear **4**, el cual no activa un enlace C–H del oxopentadienilo y favorece una interacción η^3 con la formación de LiCl.

Las distintas rutas sintéticas conducen a diferentes modos de enlace del ligante oxopentadienilo al metal iridio. Es relevante mencionar que en ambos casos en presencia de un exceso de la sal **2Li**, se observa mediante RMN de ^1H la presencia del compuesto 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**) como subproducto.

El compuesto **4** reacciona con un exceso del oxopentadienuro de litio **2Li** para dar el compuesto **12** y como subproducto el compuesto **11**, este último resultante de la dimerización de **2Li**. En comparación con la reacción de adición para obtener **14**, el compuesto **4** no resulta ser un precursor adecuado, ya que el efecto de la fosfina sobre el metal no permite la activación del ligante oxopentadienilo y favorece un modo enlace η^3 del oxopentadienilo.

CAPÍTULO 5

SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen en detalle las técnicas y metodologías experimentales utilizadas en la ejecución de esta tesis y que fueron descritas brevemente en la discusión de resultados.

5.1. Técnicas de laboratorio, reactivos y equipos empleados en la síntesis y caracterización de los compuestos estudiados.

Debido a la inestabilidad que presentan la mayoría de los compuestos organometálicos frente a la humedad y al oxígeno, toda manipulación de reactivos, compuestos sintetizados y disolventes utilizados en el presente trabajo fueron llevadas a cabo utilizando la técnica Schlenk en una línea de vacío-atmósfera inerte, *figura 5.1*, la cual requería de nitrógeno líquido (-196 °C) para mantener enfriadas las trampas de disolvente que es evaporado a presión reducida. El traslado y filtrado de los disolventes o soluciones se realizó haciendo uso de cánulas y filtros de acero inoxidable, empleando como atmósfera inerte el gas nitrógeno con un grado de pureza de 99.997% y argón, ambos de la compañía INFRA.

Previo al uso de los disolventes de grado reactivo de las marcas Aldrich, Baker y Merck, estos fueron secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno mediante las técnicas reportadas.³⁹ Una vez secos se desgasificaron con el fin de retirar el oxígeno contenido en los mismos. Mientras que los disolventes deuterados, tales como el CDCl_3 y C_6D_6 de las marcas Aldrich y Cambridge Isotopes (CIL), fueron desgasificados mediante ciclos de saturación de gas inerte-

congelación-vacío-descongelación antes de ser utilizados en las muestras para los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

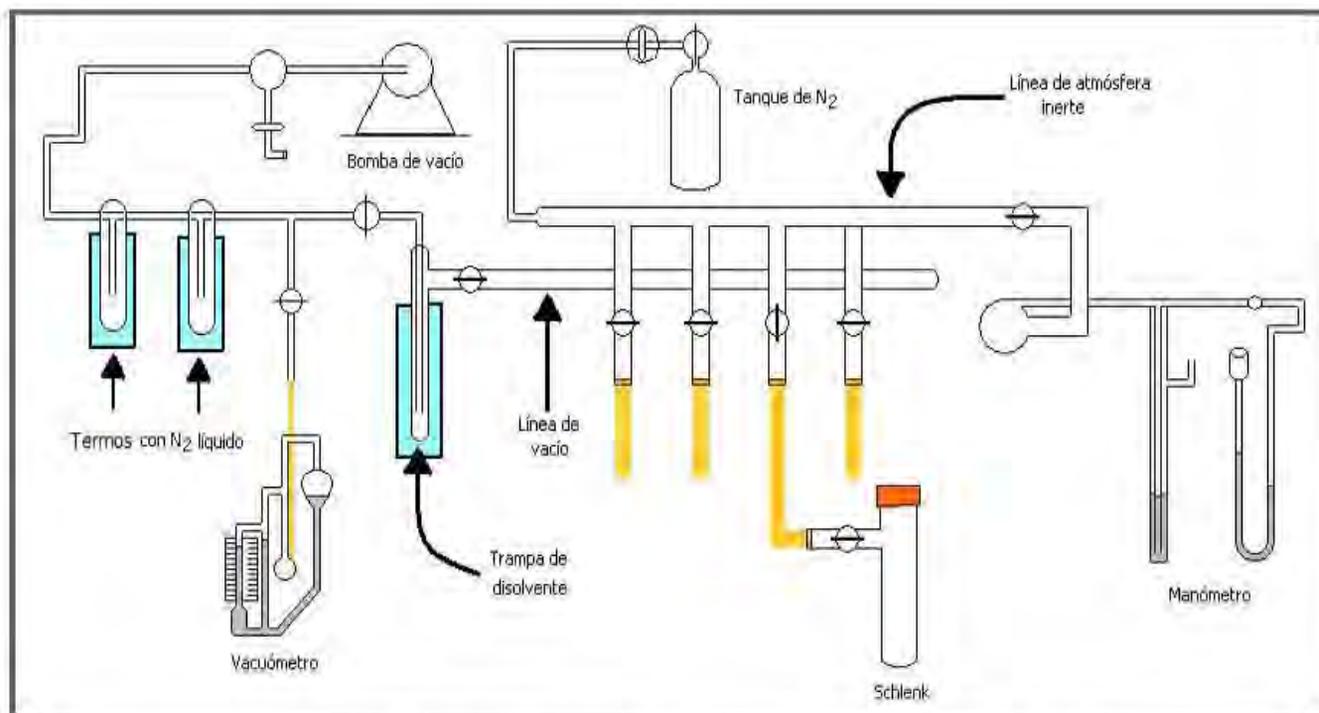


Figura 5.1. Esquema ilustrativo de la línea de vacío-atmósfera inerte.

Los reactivos empleados para la obtención de los compuestos organometálicos fueron:

Reactivo	Compañía	Grado de pureza
$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Pressure Chemicals	-
1, 5-ciclooctadieno	K&K Laboratories	-
PMe_3	Strem	99%
PPh_3	Aldrich	99%
1,1- dióxido-2,5-dihidrotiofeno	Aldrich	98%
<i>ter</i> -butóxido de potasio	Aldrich	95%
Óxido de mesitilo	Aldrich	98%
di- <i>is</i> opropilamina	Aldrich	99%
<i>n</i> -butilitio [1.6 M] en hexano	Aldrich	-

Los espectros de RMN fueron obtenidos en los siguientes equipos y frecuencias:

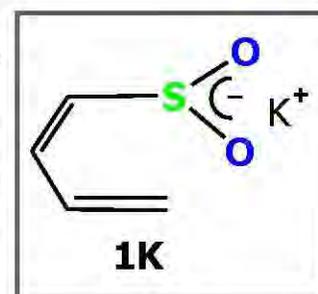
JEOL GSX-270	Bruker 300	JEOL Eclipse+400
^1H : 270 MHz	^1H : 300 MHz	^1H : 400 MHz
^{13}C : 67.94 MHz	^{13}C : 75.5 ;Hz	^{13}C : 100.5 MHz
^{31}P : 109.3 MHz	^{31}P : 121.5 MHz	^{31}P : 155.37 MHz

Los espectros de IR se obtuvieron en pastilla de KBr en un espectrofotómetro de infrarrojo FT-IR Perkin Elmer Spectrum GX. Los análisis de masas por impacto electrónico se llevaron a cabo en el Departamento de Química del CINVESTAV en un espectrómetro de masas Hewlett Packard Mod. 5989 MS-Engine acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Mod. 5890-Serie II. La colección de los datos de las estructuras de rayos X se realizó en un difractor Kappa CCD a 298 K, y el refinamiento de los datos utilizando el programa SHELXS.

5.2. Síntesis de los compuestos precursores.

5.2.1. Síntesis de $[\text{K}(\text{SO}_2\text{CHCHCH}_2)]$ (**1K**)

En un Schlenk provisto de agitador magnético se colocan 2.5 g (21.2 mmol) de 1,1-dióxido-2,5-dihidrotiofeno y se disuelven en 80 mL de THF recién destilado y desgasificado. A esta solución se le adiciona lentamente 2.0 g (17.82 mmol) de *ter*-butóxido de potasio, previamente pesados en bolsa de guantes bajo atmósfera de argón, y disueltos en 10 mL de THF a temperatura ambiente. Conforme se adiciona el *ter*-

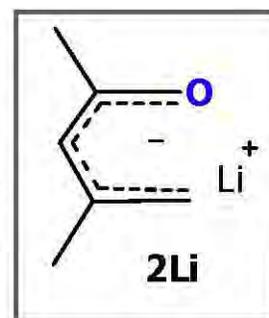


butóxido de potasio se forma un sólido de color amarillo mostaza, por lo que la suspensión se deja en agitación por 1 h. La suspensión amarillo mostaza se torna color crema. Transcurrida una hora, se evapora el disolvente de la suspensión bajo vacío y el sólido resultante es lavado 5 veces con 20 mL de THF, para finalmente dejarse secando a vacío. La sal **1K** se obtiene como un sólido color crema en 99.0% (2.7 g), y se mantiene en un Schlenk en la bolsa de guantes debido a su alta capacidad higroscópica. La sal es soluble exclusivamente en disolvente polares

como DMSO y H₂O, e insoluble en disolventes poco polares; el sólido no funde a temperaturas menores de 250 °C.

5.2.2. Síntesis de $[Li(OC(Me)CHC(Me)CH_2)]$ (**2Li**)

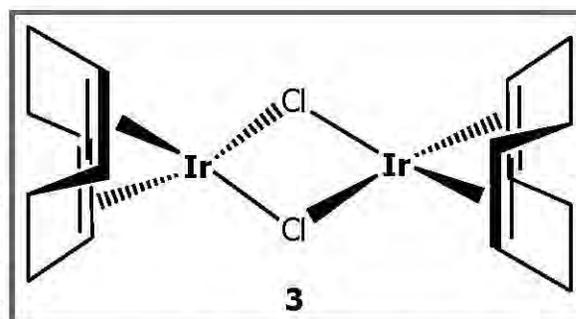
En un Schlenk pequeño provisto de un agitador magnético se disuelven 120 μ L (0.85 mmol) de di-*iso*-propilamina en 2 mL de THF recién destilado y desgasificado, posteriormente se somete la solución a un baño de N₂ liq./EtOH a -110 °C y se adicionan lentamente 0.55 mL (0.88 mmol) de *n*-butilitio 1.6 M en hexano, después de la adición se retira el baño frío y se deja que alcance temperatura ambiente, dejándose en agitación por 30



min. Transcurridos los 30 min, la disolución nuevamente se somete a un baño a -110 °C (N₂ liq./EtOH) y se adicionan 0.1 mL (0.87 mmol) del óxido de mesitilo, después de la adición es retirado el baño frío permitiendo que alcance la temperatura ambiente y se deja en agitación por 30 min, tiempo en el cual se torna la disolución de incolora a amarillo. Luego de este tiempo la sal **2Li** está formada y lista para utilizarse *in situ*.

5.2.3. Síntesis de $[(\eta^4-COD)IrCl]_2$ (**3**)

En un matraz bola con salida lateral, provisto de agitador magnético y protegido de atmósfera inerte se colocan 2 g (6.69 mmol) de la sal IrCl₃•nH₂O, 34 mL de etanol al 95%, 17 mL de agua y 6 mL (48.91 mmol) de 1,5-ciclooctadieno. A la mezcla se le coloca un refrigerante, una trampa de aceite y se deja refluir

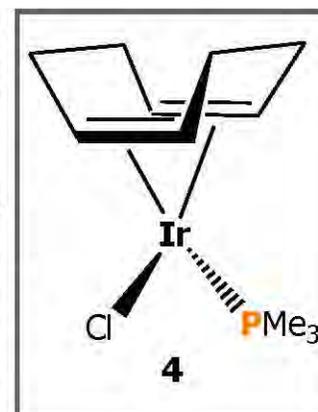


por 24 h haciendo pasar una corriente de nitrógeno; observándose la formación de un sólido rojo en el fondo del matraz. Al término del reflujo se deja llegar a temperatura ambiente y el producto cristalino rojo ladrillo obtenido se filtra y se lava con metanol frío. Finalmente se deja en vacío y se obtienen 1.4 g (2.084 mmol, 70.0%). El dímero **3** es estable en el aire a temperatura ambiente, es soluble en cloroformo, diclorometano e insoluble en disolventes poco

polares como el hexano y el pentano, no funde a temperaturas menores de 200 °C y descompone.

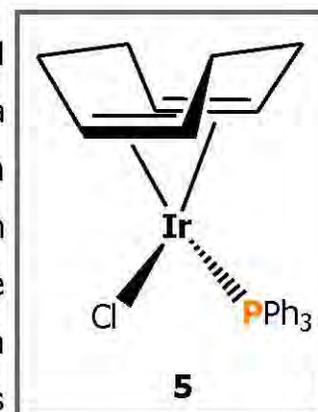
5.2.4. Síntesis de (η^4 -COD)IrCl(PMe₃) (**4**)

En un Schlenk con un agitador magnético se colocan 198 mg (0.3 mmol) del dímero **3** y se disuelven en 20 mL de THF desgasificado, resultando una solución rojo-naranja la cual se pone en agitación y se somete a un baño N₂ liq./EtOH a -110 °C e inmediatamente se adicionan 61 μ L (0.6 mmol) de PMe₃, durante la adición la mezcla se torna color amarillo, luego se retira el baño frío y se deja que alcance la temperatura ambiente. Alcanzada la temperatura ambiente es filtrada y evaporado el disolvente bajo vacío, obteniéndose un sólido naranja que posee un punto de fusión de 94-96 °C, en un rendimiento del 178 mg (0.43 mmol, 73.3%). El compuesto **4** puede ser recristalizado con pentano y debe conservarse en un Schlenk en el refrigerador ya que se degrada a temperatura ambiente. El compuesto **4** es soluble en disolventes polares y no polares.



5.2.5. Síntesis de (η^4 -COD)IrCl(PPh₃) (**5**)

En un Schlenk provisto de agitador magnético 0.2 g (0.3 mmol) del dímero **3** se disuelven en 20 mL de CH₂Cl₂ desgasificado dando una solución rojo-naranja la cual se pone en agitación, luego se adicionan 187.5 mg (0.71 mmol) de PPh₃ y se deja la mezcla en agitación por 5 min a temperatura ambiente obteniendo una solución color naranja, la cual se filtra y se evapora el disolvente a vacío. Se aísla un sólido naranja aceitoso que se purifica con 2 lavados de 10 mL de hexano y 2 lavados



de 10 mL de pentano; se obtienen cristales por difusión del sistema CHCl₃/hexano en frío. El compuesto se obtiene como un sólido naranja en un rendimiento de 306.5 mg (0.77 mmol,

86.0%) y con un punto de fusión de 176-177 °C. El compuesto **5** puede manejarse a temperatura ambiente y es soluble en CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ e insoluble en hexano y pentano.

5.2.6. Síntesis de $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**)

En un Schlenk provisto de agitador magnético se colocan 155.0 mg (0.23 mmol) del dímero **3** y son adicionados 18 mL de hexano desgasificado, resultando una suspensión a la cual se le adicionan 96 μL (0.93 mmol) de PMe_3 a temperatura ambiente. Durante 1.5 h se deja en agitación y se aprecia la formación de un sólido crema. Transcurrido el tiempo se deja sedimentar el sólido formado de la suspensión y se filtra. El sólido crema se lava 3 veces con 10 mL de hexano frío. Del compuesto **6** se obtienen 225.21 mg (0.16 mmol, 81.0%). **6** es un sólido crema que funde entre 112-114 °C con descomposición y es soluble en CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_6H_6 ; parcialmente soluble en THF e insoluble en hexano y pentano.

5.3. Síntesis de los compuestos con el ligante butadiensulfonilo.

5.3.1. Síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PMe}_3]$ (**8**).

En un Schlenk provisto de agitador magnético 132 mg (0.32 mmol) del compuesto **4** se disuelven en 15 mL de THF obteniendo una solución naranja, que se coloca en un baño a -110 °C (N_2 liq./EtOH) con agitación, luego se adicionan 60 mg (0.38 mmol) del butadiensulfoniluro de potasio en suspensión de THF. Después de la adición se retira el baño frío para que alcance la temperatura ambiente, pasada 1.5 h en agitación a temperatura ambiente se observa una solución ligeramente amarilla, la cual se filtra y se reduce el disolvente a un volumen de 3 mL, inmediatamente se induce la precipitación con hexano en frío. El sólido crema obtenido se filtra y se obtiene **8** en un

rendimiento de 125 mg (0.25 mmol, 79%), con un punto de fusión de 199-200 °C. El compuesto **8** es soluble en CHCl₃, CH₂Cl₂, benceno e insoluble en pentano y hexano.

5.3.2. Síntesis de $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHSO}_2)\text{PPh}_3]$ (**9**).

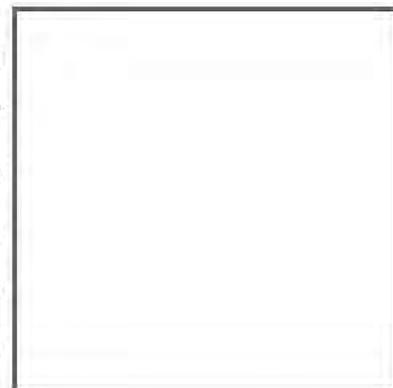
En un Schlenk provisto de agitador magnético, 100 mg (0.17 mmol) del compuesto **5** se disuelven en 15 mL de THF y se adicionan 26.09 mg (0.17 mmol) de **1K** al igual que **8**. La solución de color naranja después de la adición se torna amarilla intensa. Previo procedimiento descrito para **8**, se obtiene un sólido beige con un rendimiento de 60 mg (0.09 mmol, 53%). El producto se puede recristalizar en CH₂Cl₂/hexano, y tiene un punto de fusión de 191-192 °C. El compuesto **9** es soluble en CHCl₃, CH₂Cl₂, parcialmente soluble en éter etílico y acetona, e insoluble en tolueno y hexano.



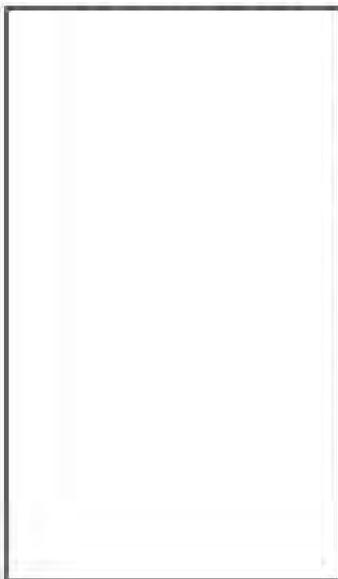
5.4. Síntesis del compuesto con el ligante oxopentadienilo.

5.4.1. Síntesis de los compuestos 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**) y $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})\text{PMe}_3]$ (**12**)

En un Schlenk provisto de una agitador magnético se disuelven 120 mg (0.29 mmol) del compuesto **4** en 15 mL de THF recién destilado y desgasificado, resultando una solución de color naranja-amarillo que se somete a un baño de N₂ liq./EtOH a -110 °C para posteriormente adicionar 3 equivalentes de la sal **2Li** en 2 mL de solución THF/hexano. Durante la adición de la sal, la solución se torna a un color amarillo. Inmediatamente se retira el baño frío permitiendo alcanzar la temperatura ambiente, ésta se deja en agitación por 30 min, tiempo en el cual se torna la solución a un color amarillo intenso. Finalmente, la solución se filtra y se evapora el disolvente bajo vacío obteniendo un sólido



amarillo aceitoso, el cual permanece en un Schlenk y se coloca un dedo frío para purificar la muestra por sublimación. Después de 4 h a vacío (0.05 mm de Hg) el compuesto orgánico **11** se sublima a temperatura ambiente para obtenerlo como un sólido blanco con un punto de fusión de 73 °C y en un rendimiento aproximado del 70% (50 mg). Por último, el compuesto **12** mismo que permanece sin sublimar, se separa realizando extracciones con pentano y por evaporación lenta se obtiene **12** como cristales amarillos, con un punto de fusión de 140-142 °C.



CONCLUSIONES

- ★ El fragmento $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}]$ resultó ser estable en las reacciones de adición y metátesis.
- ★ Se sintetizó y caracterizó el compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PMe}_3)$ (**4**) por primera vez, y se sintetizó el compuesto $(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(\text{PPh}_3)$ (**5**) complementando su caracterización tanto en solución, como en estado sólido.
- ★ Los compuestos precursores **4** y **5** mediante una reacción de metátesis con la sal **1K** permitieron sintetizar respectivamente los compuestos $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{PMe}_3]$ (**8**) y $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(1,2,5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{PPh}_3]$ (**9**) en rendimientos del 79% y 53% respectivamente.
- ★ El estudio comparativo permitió establecer que la fosfina más básica favorece la síntesis de **8** a partir de la reacción de metátesis de **1K** con **4**, mientras que la fosfina más voluminosa y menos básica favorece la obtención de **9** a través de la reacción de adición de PPh_3 al compuesto $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCHS}(\text{O}_2^-\text{K}^+))]$ (**7**).
- ★ La reacción de metátesis de **4** y **1K** es una ruta sintética óptima para la obtención de **8**. El enlace de la trimetilfosfina al iridio en el compuesto precursor **4** favorece la selectividad en la obtención de **8**.
- ★ La reacción de metátesis de **5** y **1K** no es una ruta sintética favorable para la obtención de **9**. El enlace de la trifenilfosfina al iridio en el compuesto precursor **5** no favorece significativamente la formación de **9**.

- ★ El estudio de la reacción de metátesis de **6** frente a **1K** mostró ser poco selectiva debido a la competencia de formación de compuestos como **8** y $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)(\text{PMe}_3)_2]$ (**10**). Lo anterior debido a la labilidad de una PMe_3 en **6**.
- ★ La ruta sintética óptima para la obtención de **10** es a partir de la adición de trimetilfosfina al compuesto **8**.
- ★ Se detectó espectroscópicamente la formación de una especie en la reacción de **6** y **1K**, asignada tentativamente como $[(\eta^4\text{-COD})\text{Ir}(5\text{-}\eta\text{-SO}_2\text{CHCHCHCH}_2)\text{PMe}_3]_2$ (**I**), misma que conduce a la formación de **8**.
- ★ La reacción de metátesis de **4** con exceso de la sal **2Li** condujo a la formación de los compuestos 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**) y $(\eta^4\text{-COD})\text{IrPMe}_3(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{O})$ (**12**). El compuesto **12** mostró la presencia del ligante oxopentadienilo coordinado η^3 , contrastando con los metalaciclos dinucleares **13** y **14** obtenidos respectivamente a partir de la reacción de metátesis de **3** con **2Li** y posterior adición de PMe_3 .
- ★ El exceso de la sal **2Li** en una reacción de metátesis, ya sea con **3** ó **4** induce la dimerización del óxido de mesitilo para obtener el compuesto 2-acetil-1,3,3,5-tetrametil-5-ciclohexen-1-ol (**11**).
- ★ Se obtuvieron las estructuras cristalinas de los compuestos **5**, **11** y **12**.
- ★ El estudio de reactividad comparativo permitió establecer distintos modos de enlace de los ligantes butadiensulfonilo y oxopentadienilo en compuestos con el fragmento $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrPR}_3]$.

REFERENCIAS

1. **(a)** Bleeke J. R. *Organometallics* **2005**, 24, 5190-5207. **(b)** Paz-Sandoval M. A.; Rangel Salas I. I. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1071-1106.
2. Bianchini C.; Frediani P.; Herrera V.; Jimenez M. V.; Meli A.; Rincón L.; Sanchez-Delgado R.; Vizza F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4333-4346.
3. **(a)** Bleeke J. R.; New P. R.; Blanchard J. M.; Haile. T.; Rohde A. M. *Organometallics* **1995**, 14, 5127-5137. **(b)** Bleeke J. R.; Ortweth M.; Rohde A. M. *Organometallics* **1995**, 14, 2813-2826. **(c)** Bleeke J. R.; Hinkle P.; Shokeen M.; Rath N. P. *Organometallics* **2004**, 23, 4139-4149.
4. Crumbie R.L.; Ridley D. *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 1017-1026.
5. Gamero-Melo P.; Villanueva-Garcia M.; Robles J.; Contreras R.; Paz-Sandoval M. A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1379-1395.
6. **(a)** Trakarpruk W.; Arif M.; Ernst R. D. *Organometallics* **1992**, 11, 1686-1692. **(b)** Bleeke J. R.; Donnay E.; Rath N. P. *Organometallics* **2002**, 21, 4099-4112. **(c)** Bleeke J. R.; Haile T.; New P. R.; Chiang M. Y. *Organometallics* **1993**, 12, 517-528. **(d)** Paz-Michel B.; Cervantes-Vazquez M.; Paz-Sandoval M. A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3094-3102. **(e)** Gamero-Melo P.; Cervantes-Vasquez M.; Paz-Sandoval M. A. *Organometallics* **2004**, 23, 3290-3295.
7. **(a)** Navarro-Clemente M. E.; Juarez-Saavedra P.; Cervantes-Vasquez M.; Paz-Sandoval M. A.; Arif M.; Ernst R. D. *Organometallics* **2002**, 21, 592-605. **(b)** Koelle U.; Kang B. S.; Thewalt U. *Organometallics* **1992**, 11, 2893-2899. **(c)** Salas-Rangel I. I.; Paz-Sandoval M. A.; Nöth H. *Organometallics* **2002**, 21, 4696-4710.
8. **(a)** Paz Michel B. Tesis doctoral "Química de compuestos de rutenio y rodio con el ligante butediensulfonilo", Cinvestav, **2009**, México. **(b)** Paz-Michel B. A.; González-Bravo F. J.; Hernández-Muñoz L. S.; Guzei I. A.; Paz-Sandoval M. A. *Organometallics* **2010**, 29, 3694-3708. **(c)** Paz-Michel B. A.; González-Bravo F. J.; Hernández-Muñoz L. S.; Paz-Sandoval M. A. *Organometallics* **2010**, 29, 3709-3721.
9. **(a)** Gamero Melo P. Tesis doctoral "Tiapentadienilos, sus derivados oxidados y reacciones de metátesis con compuestos de iridio y rodio", Cinvestav, **2004**, México. **(b)** Melo Trejo A. P. Tesis de Licenciatura "Compuestos organometálicos de iridio con el ligante butadiensulfonilo", Cinvestav, **2008**, México.

10. Gamero-Melo P.; Melo-Trejo P.; Cervantes-Vasquez M.; Mendizabal-Navarro N.; Paz-Michel B.; Gonzalez-Fuentes M.; Paz-Sandoval M. A. *Organometallics*, enviado.
11. Padilla-Martínez, I.; Cervantes-Vasquez, M.; Paz-Sandoval, M. A. resultados sin publicar.
12. (a) Parshall G. W. *Organometallics* **1987**, 6, 687-692. (b) Hartwig J. "Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, 1st Ed., **2010**.
13. Rausch M.; Vogel M.; Rosenberg H. *J. Chem. Educ.* **1957**, 34, 268-272.
14. Powell P. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 125-164.
15. (a) Wilson D. R.; DiLullo A. A.; Ernst R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5930-5931. (b) Wilson D. R.; Cymbaluk, T. H.; Ernst R. D. *Organometallics* **1983**, 2, 1220-1228. (c) Wilson D. R.; Liu J.-Z.; Ernst R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1120-1122. (d) Liu J.-Z.; Ernst R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3737. (e) Lothar L.; Ernst R. D. *Organometallics* **1983**, 2, 1229-1234. (f) Ernst R. D. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1225-1291.
16. Bleeke J. R.; Haile T.; Chiang M. Y. *Organometallics* **1991**, 10, 19-21.
17. Heiszwolf G. J.; Kloosterziel H. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1967**, 86, 807-808.
18. Tolman C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
19. Spessard G. O.; Miessler G. L. "Organometallic Chemistry", Oxford University Press, 2da. edición, **2010**, 507p.
20. White C.; Yates A.; Maitlis P. M.; Heinekey D. M. *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228-234.
21. (a) García de la Cruz M. S. Tesis de Licenciatura "Síntesis y caracterización de compuestos de cobalto con ligantes heterodienilo", Cinvestav, **2007**, México. (b) Braude E. A.; Gofton B. F.; Lowe G.; Waight E. S. *J. Chem. Soc.* **1956**, 4054-4060.
22. Winkhaus G.; Singer H. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 3610-3618.
23. Vrieze K.; Volger H.; Praat A. P. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 185-200.
24. Crabtree R. H.; Morris G. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, 395-403.
25. Denise B.; Pannetier G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, 455-464.
26. De Aquino W.; Bonnaire R.; Potvin C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 154, 159-168.
27. Haszeldine R. N.; Lunt R. J.; Parish R. V. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3711-3715.
28. (a) Burk M.; Crabtree R. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 931-932. (b) Selnu H.; Merola J. *Organometallics* **1993**, 12, 1583-1591.
29. Rangel Salas I. Tesis doctoral "Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de compuestos de rodio e iridio con ligantes oxo- y azapentadienilo", Cinvestav, **2002**, México.
30. Herde J. L.; Lambert J. C.; Senoff C. V. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 18-20.
31. Bezman S. A.; Bird P.H.; Fraser A.; Osborn J. A. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3755-3763.

-
32. Baghurst D. R.; Mingos D. M.; Watson M. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, C43-45.
 33. Sievert A. C.; Muetterties E. L. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 489-501.
 34. Bonnaire R.; Platzer N. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 104, 107-116.
 35. **(a)** Markovic D.; Hartwig J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11681-11681. **(b)** Lebel H.; Ladjel C. *Organometallics* **2008**, 27, 2676-2678.
 36. Denise B.; Pannetier G. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 155-164.
 37. Muetterties E. L.; Tau K. D.; Kirner J, F.; Harris T. V.; Stark J. *Organometallics* **1982**, 1562-1567.
 38. Murray B. D.; Power P. P. *Organometallics* **1984**, 1199-1204.
 39. Perrin, D. A. "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, Oxford, **1966**.

APÉNDICE

*Espectroscopia de RMN adicional de los
compuestos 5 y 6*

*Espectrometría de masas de los compuestos 4,
5, 6, 11 y 12*

Espectroscopía IR de los compuestos 8 y 12

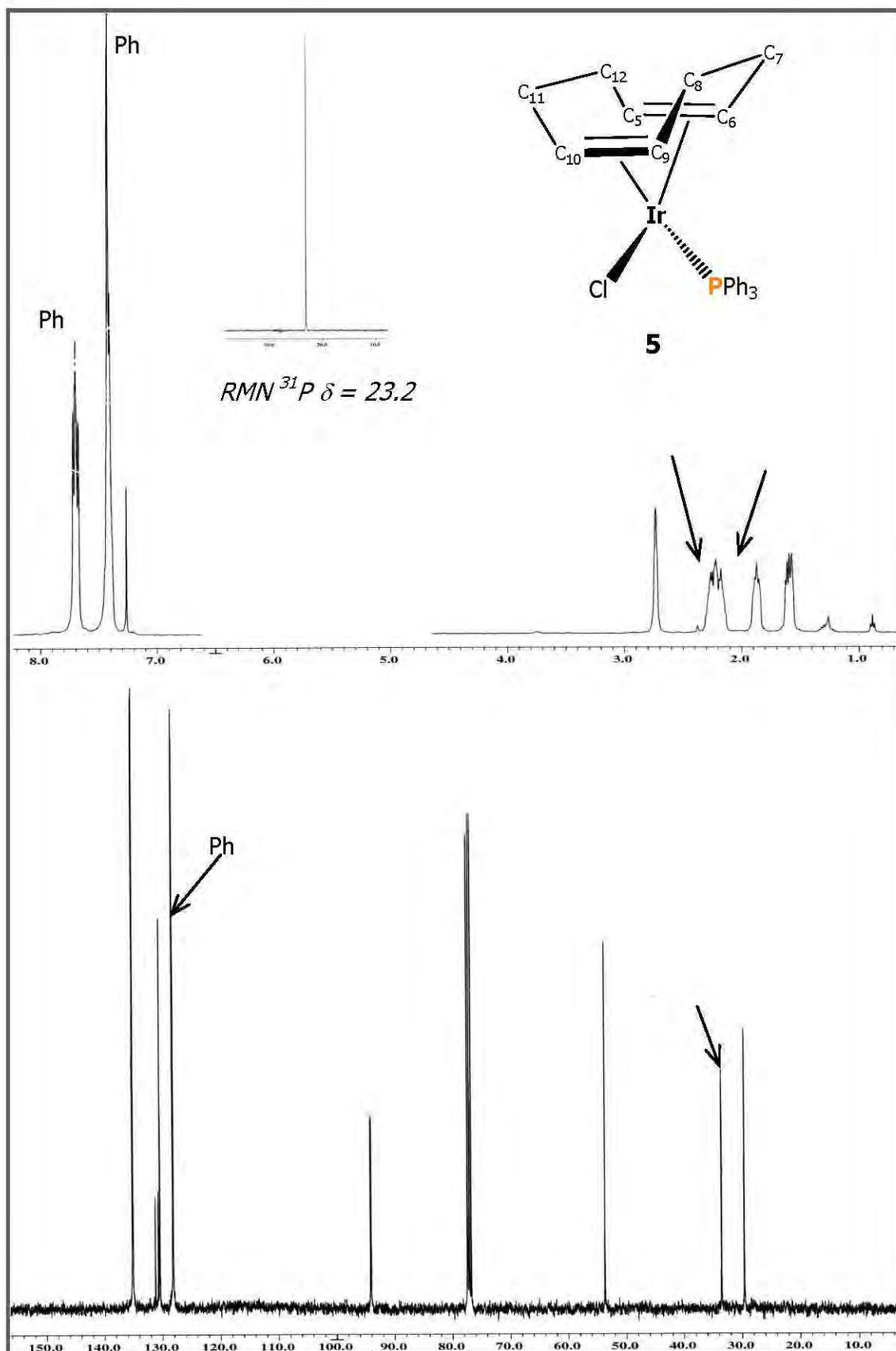


Figura A1. Espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P del compuesto **5** en CDCl₃ a 400MHz.

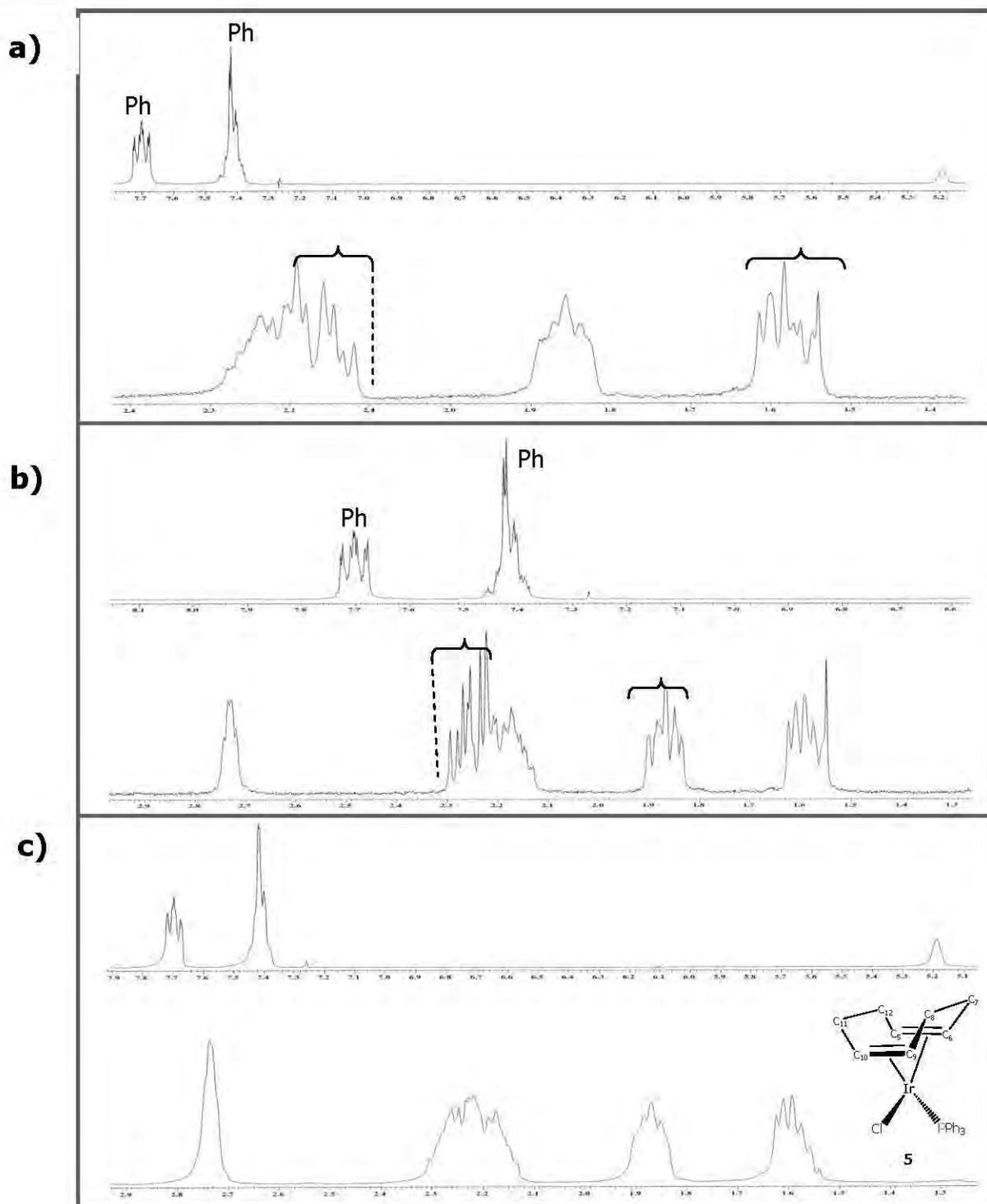


Figura A2 .a) Región del ligante COD en el espectro de RMN de ^1H de **5** previa irradiación de la señal $\text{H}_{5,6}$ en $\delta = 2.72$. **b)** Espectro de RMN de ^1H previa irradiación de la señal $\text{H}_{9,10}$ en $\delta = 5.18$. **c)** Espectro de RMN de ^1H sin irradiación. En CDCl_3 a 400MHz.

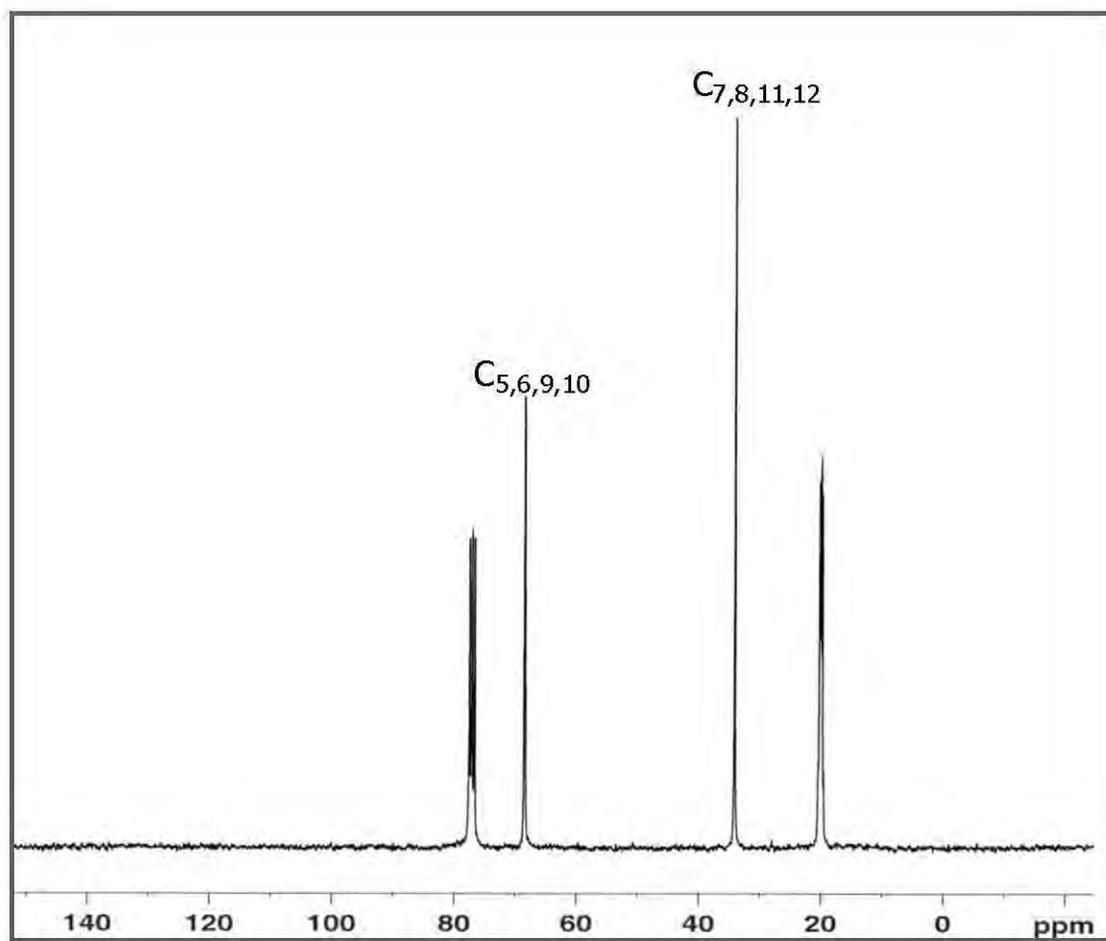


Figura A3. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6** en CDCl_3 a 300MHz.

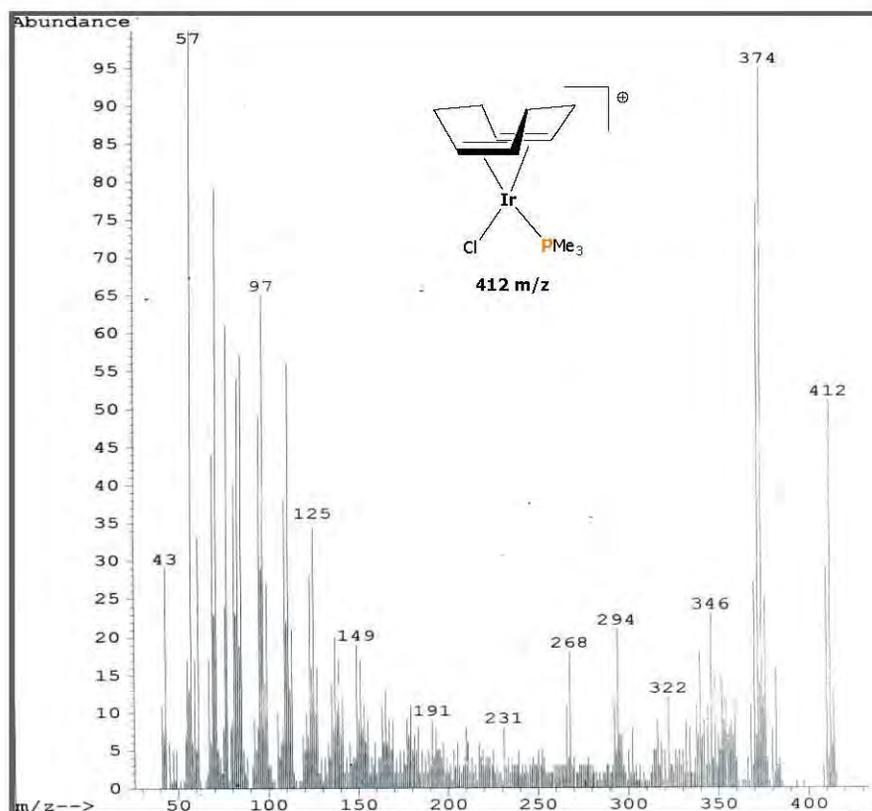


Figura A4. Espectrometría de masas del compuesto **4**.

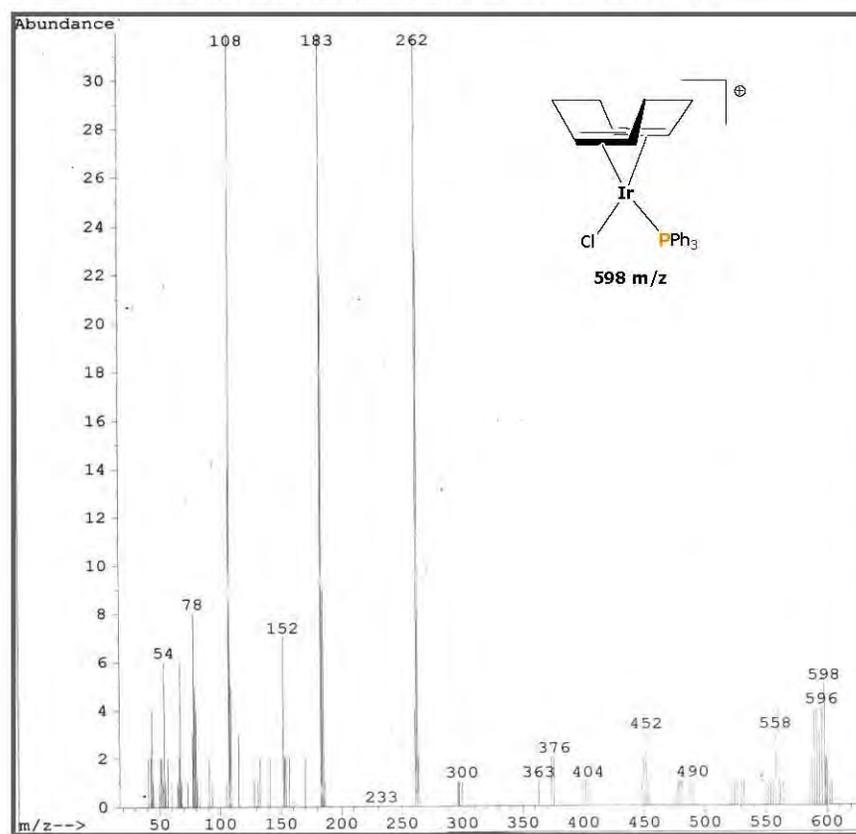


Figura A5. Espectrometría de masas del compuesto **5**.

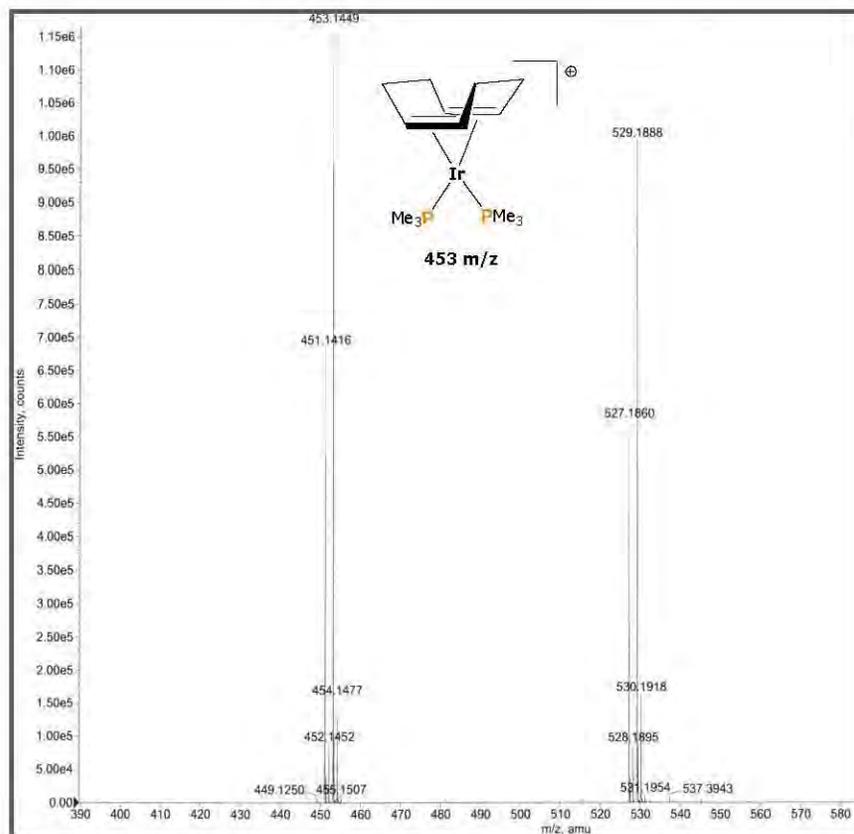


Figura A6. Espectrometría de masas del compuesto 6.

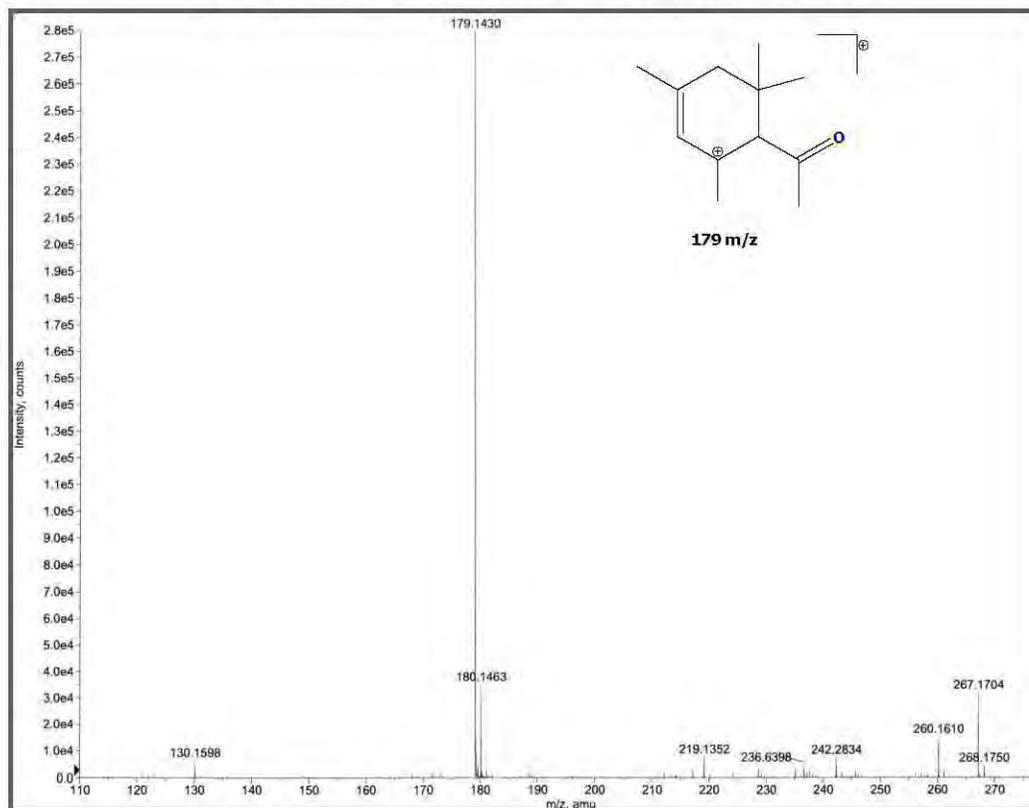


Figura A7. Espectrometría de masas del compuesto 11.

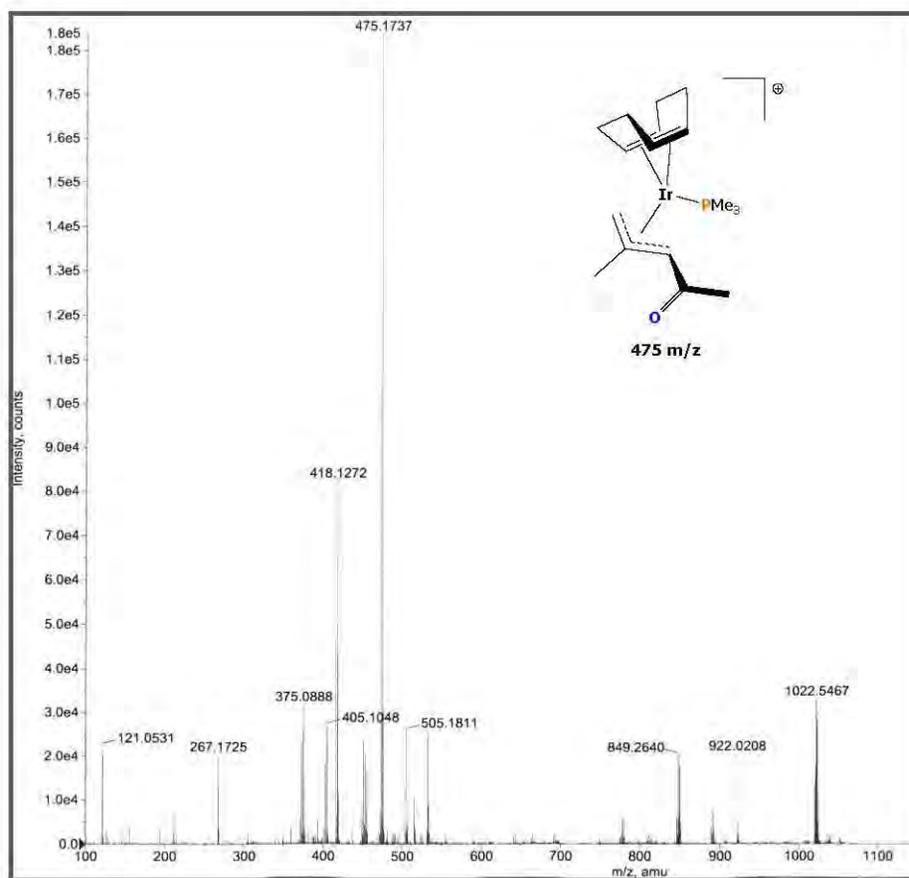


Figura A8. Espectrometría de masas del compuesto **12**.

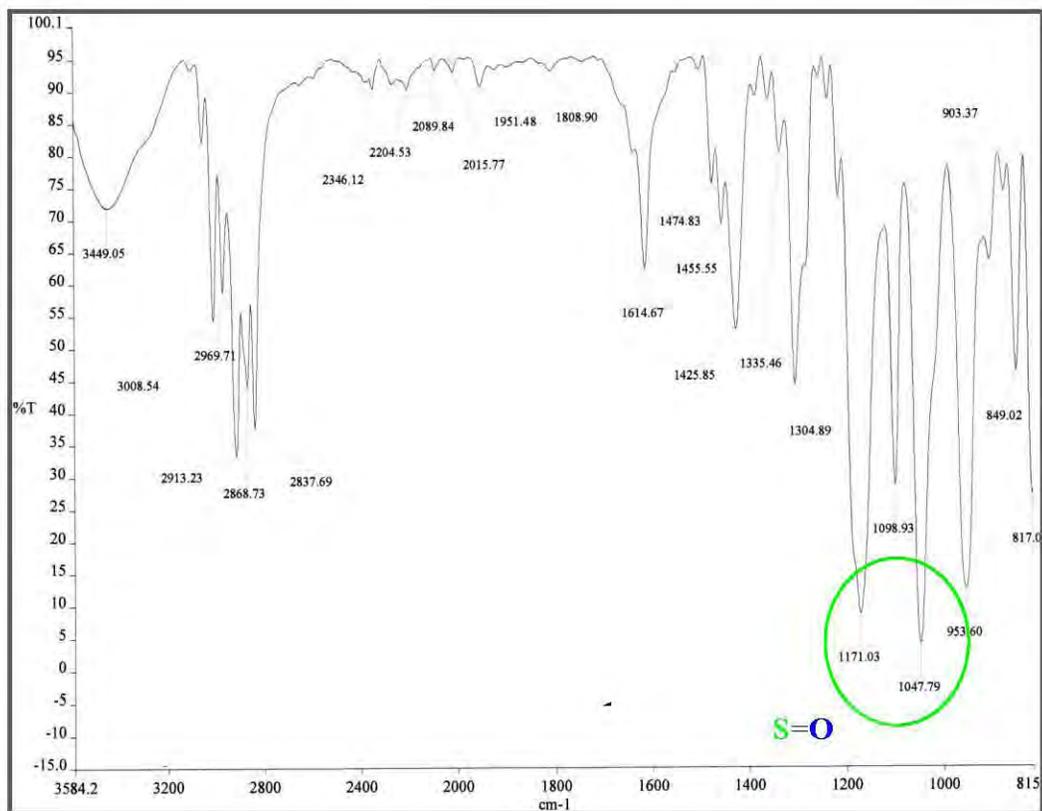


Figura A9. Espectroscopía IR del compuesto 8.

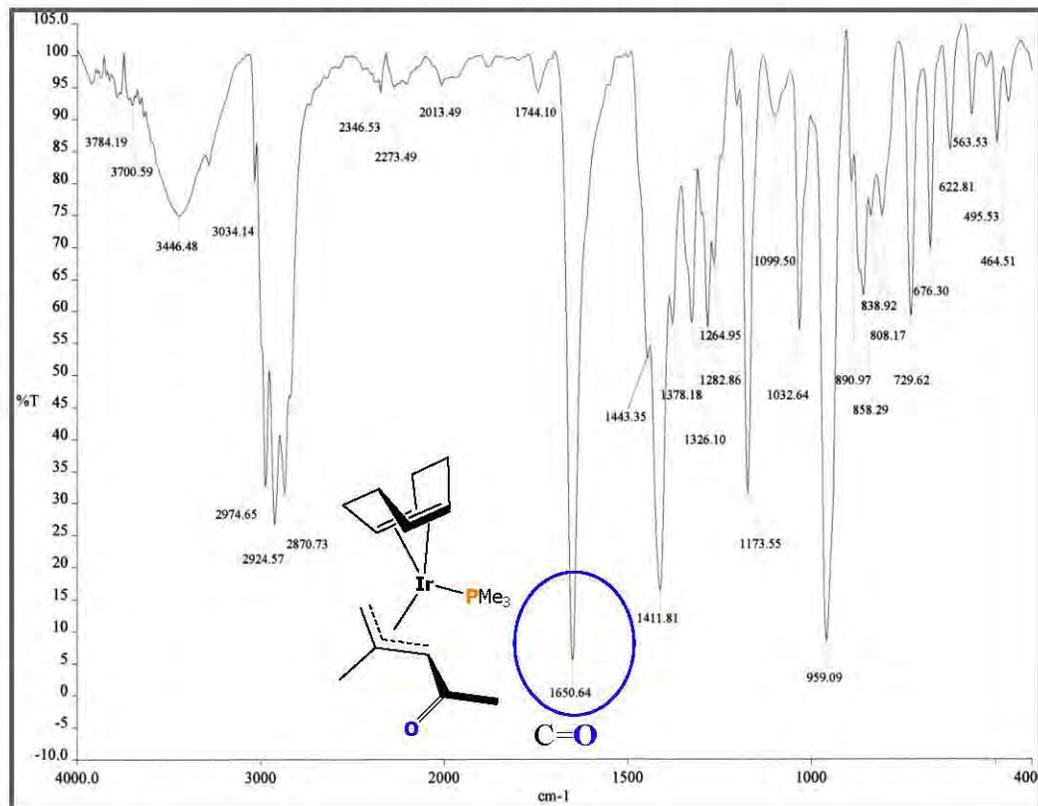


Figura A10. Espectroscopía IR del compuesto 12.