



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Estudio de la reactividad de complejos de iridio con ligantes de tipo tris(pirazolil)borato frente a cetonas aromáticas.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUÍMICA

Presenta:

Q. Mariana Ortiz Hernández

Directores: Dra. Verónica Salazar Pereda (UAEH)
Dra. Margarita Paneque Sosa (IIQ, CSIC-Sevilla)



Mineral de la Reforma, Hgo., a 28 de febrero de 2020

Número de control: ICBI-D/388/2020
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto comunico que el comité revisor asignado a la Q. Mariana Ortiz Hernández, alumna de la Maestría en Química con número de cuenta 231212, autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado "Estudio de la reactividad de complejos de iridio con ligantes de tipo tris(pirazolil)borato frente a cetonas aromáticas" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor

PRESIDENTE Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

SECRETARIO Dr. César Ignacio Sandoval Chávez

VOCAL Dra. Verónica Salazar Pereda

SUPLENTE Dra. Margarita Paneque Sosa

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



DAAS/MABO



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Ca
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 421
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2105
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Área Académica de Química
Department of Chemistry

Mineral de la Reforma, Hgo., a 06 de marzo de 2020

A quien corresponda

Por medio de la presente, **nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del trabajo** de tesis de maestría intitulado:

“Estudio de la reactividad de complejos de iridio con ligantes de tipo tris(pirazolil)borato frente a cetonas aromáticas”

Este trabajo fue desarrollado por la **Q. Mariana Ortiz Hernández** en las Instalaciones del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en el Instituto de Investigaciones Químicas del Consejo superior de Investigaciones Científicas y la Universidad de Sevilla (ESPAÑA), bajo la dirección de la **Dra. Verónica Salazar Pereda**. El tema de tesis y sus resultados son originales y auténticos, y la información utilizada de otras fuentes ha sido correctamente reportada y citada.

Sin otro particular me despido de Ud.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

Q. Mariana Ortiz Hernández

Dra. Verónica Salazar Pereda

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, mis padres Nicolas Ortiz Pérez y Sabina Leonarda Hernández Cruz, por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, por sus consejos, por motivarme y por enseñarme valiosas lecciones como la entereza ante la adversidad. A mis hermanas Ana Luisa Ortiz Hernández y Ethel Alicia Ortiz Hernández, por siempre estar conmigo de una forma u otra. Gracias por su infinito amor

A Víctor Hugo Hernández Vera, por apoyarme en todas mis decisiones, por tus palabras de comprensión y por todos los momentos compartidos.

A mis amigas y amigos que me han brindado su amistad incondicional, por las pláticas, alegrías y enseñanzas, a pesar de la distancia los tengo siempre presentes.

A mis compañeros de laboratorio, colegas y amigos, por sus consejos y hacer de la vida en el laboratorio una buena experiencia.

A las personas que conocí en Sevilla, por brindarme su apoyo, su amistad y por las experiencias compartidas.

A los doctores de Sevilla. Dra. Laura López Santos, Dra. Nuria Rendon Márquez y Dr. Andrés Suarez Escobar, por su apoyo y contribuciones para la realización de este trabajo

A los integrantes de mi comité tutorial: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez y Dr. Cesar Ignacio Sandoval Chávez por sus valiosas aportaciones y enseñanzas en la realización de este trabajo y durante mi desarrollo profesional.

A mis directoras de tesis la Dra. Verónica Salazar Pereda y la Dra. Margarita Paneque Sosa por permitirme aprender de ustedes y darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación. Sin su ayuda, sus enseñanzas y paciencia no hubiera sido posible lograrlo.

Proyecto CONACyT CB-2013 (223800). Titulado: Síntesis de compuestos organometálicos de iridio, con ligantes polidentados, del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$: aplicación en procesos de activación C-H, C-C de $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{R}$ donde ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R} = \text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{CH}_3$), mercaptopiridina, alquilarilcetona y la 2,4-pentanodiona.

- Agradecemos al **Proyecto de Cátedras CONACyT 222-2016**

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Universidad de Sevilla. Fue dirigida por las Doctoras Verónica Salazar Pereda y Margarita Paneque Sosa, y desarrollada con una beca-mixta-crédito otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-701225).

Parte de esta tesis se presentó en el Encuentro de Química Inorgánica, con el trabajo (Cartel). Estudio de la reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ frente a cetonas fluoradas. Ixtaczoquitlán, Veracruz, México, **2019**.

Se realizó la publicación: Estudio de la reactividad del compuesto organometálico de iridio(III) con el ligante Tp^{Me_2} frente a la alildifenilfosfina. Mariana Ortiz Hernández, Verónica Salazar Pereda, Daniel Mendoza Espinosa, Simplicio González Montiel, Elizabeth Contreras, Araceli Castañeda Ovando. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 2020, 14, 37-41. ISSN: 2007-6363.

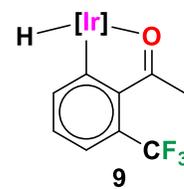
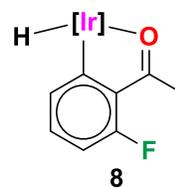
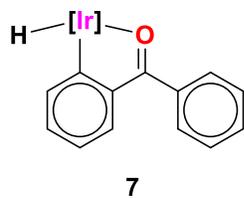
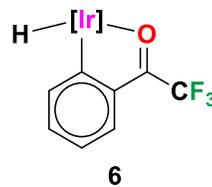
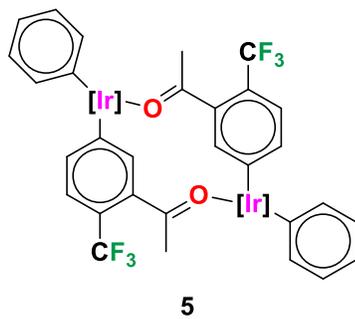
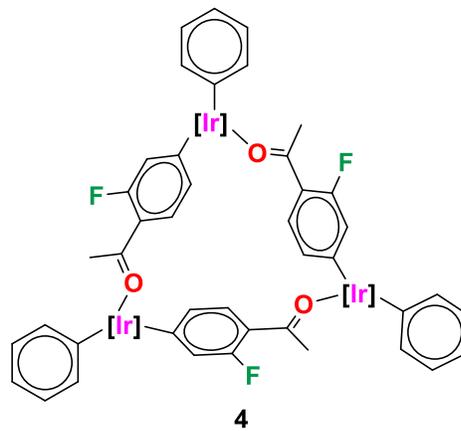
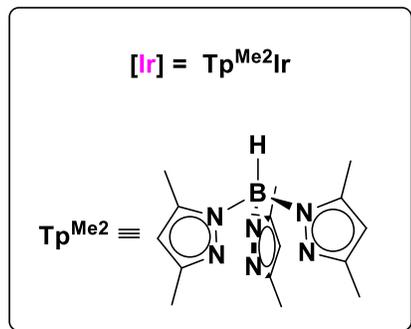
ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	1
COMPUESTOS SINTETIZADOS	2
I. INTRODUCCIÓN	3
II. MARCO TEÓRICO	7
II.1 Generalidades.....	7
II.2 Activación de enlaces C-H en reacciones de ciclometalación.....	7
II.3 Reactividad de complejos metálicos frente a cetonas.....	9
II.4 Reactividad de complejos metálicos frente a compuestos aromáticos fluorados. .	13
III. OBJETIVOS	15
IV. DIAGRAMA GENERAL DE REACCIONES	16
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
IV.1 Activación de cetonas aromáticas por acción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$. .	18
IV.2 Activación de 1-(2-fluorofenil)etanona.	18
IV.3 Activación de 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona.	27
IV.4 Activación de 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona.	35
IV.5 Activación de benzofenona.....	42
IV.6 Activación de cetonas aromáticas por acción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$	48
IV.7 Activación de 1-(2-fluorofenil)etanona.	48
IV.8 Activación de 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona.	55
IV.9 Activación de 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona.	61
VI. CONCLUSIONES	63
VII. PARTE EXPERIMENTAL	65
VIII. APÉNDICE	72

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
atm	Atmósfera
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
GF	Grupo funcional
pz	Grupo pirazolilo
Me	Grupo metilo, (-CH ₃)
<i>iPr</i>	Grupo iso propilo
<i>Ar</i>	Grupo arilo
NBE	Norborneno
L	Bases de Lewis
Tp ^{Me2}	Hidrotris-(3,5-dimetilpirazolil)borato
IR	Espectroscopía de infrarrojo
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
Hz	Hercio
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C desacoplado de protón
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Del inglés Heteronuclear Single Quantum Correlation
s	Señal simple en RMN
d	Señal doble en RMN
dd	Señal doble de dobles en RMN
t	Señal triple en RMN

COMPUESTOS SINTETIZADOS



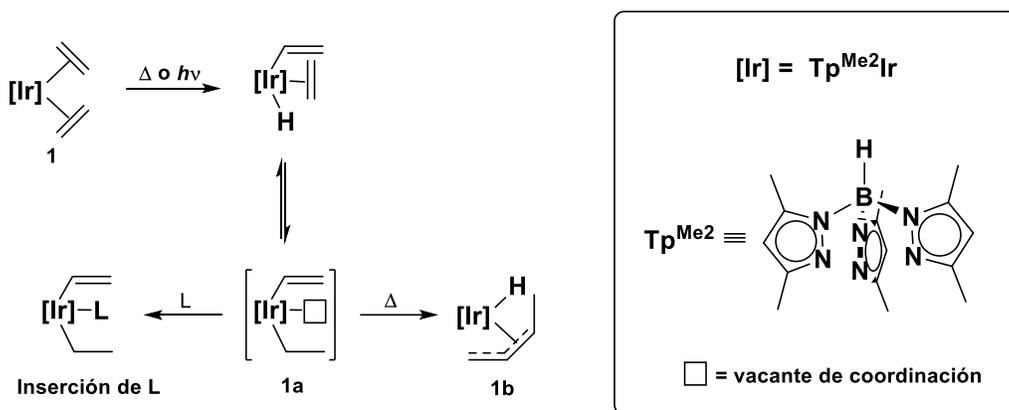
I. INTRODUCCIÓN

La activación de enlaces químicos promovida por metales de transición constituye una de las áreas más importantes dentro de la química moderna.¹ El estudio de este tipo de activación posibilita el uso de moléculas poco reactivas como precursores sintéticos, ya sea en el desarrollo de métodos para la producción de productos químicos o en la síntesis de nuevos compuestos para la industria, la medicina y la investigación.

Este trabajo de investigación tiene como precedente los estudios realizados acerca de la reactividad del complejo de iridio $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**).² Esta especie de Ir(I) experimenta la activación fotoquímica o térmica de un enlace C-H olefínico, para formar un derivado de Ir(III) (Esquema 1); este compuesto se puede aislar con alto rendimiento mediante la activación fotoquímica a baja temperatura, mientras que su obtención mediante calentamiento se ve dificultada por la formación del complejo hidruro-alilo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})]$ (**1a**), mediante un proceso de acoplamiento C-C. En presencia de ciertas bases Lewis se puede atrapar la especie insaturada $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (**1b**) y caracterizarla en modo de aducto, mientras que en presencia de otros sustratos que también tengan capacidad de coordinarse, actúa como un intermedio de otros procesos subsiguientes de activación.

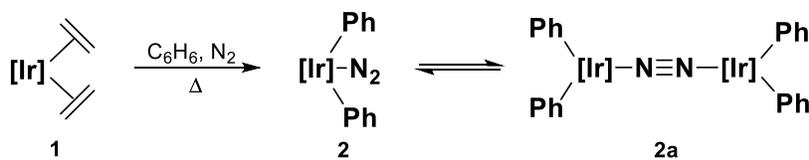
¹ (a) Murai, S. *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*. Ed. Springer. Berlin, **1999**. (b) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879-2932. (c) Kuhl, N.; Hopkinson, M.N.; Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10236-10254. (d) Godula, K.; Sames, D. *Science*. **2006**, 312, 67-72.

² Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P.J.; Ruíz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 860-873.



Esquema 1. Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$

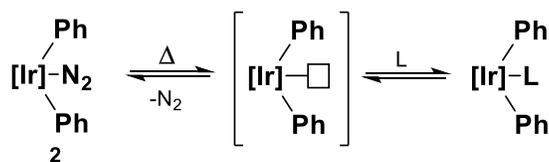
Por ejemplo, si se calienta el complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ (**1**) en benceno a 60 °C en atmósfera de N_2 , se produce la activación de un enlace C-H de dos moléculas de benceno para formar un difenil derivado, mononuclear (**2**) o binuclear (**2a**) (Esquema 2). La especie binuclear es muy insoluble en disolventes comunes y para evitar su formación se efectúa el calentamiento del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)]$ en benceno bajo 5 atm de N_2 obteniéndose cuantitativamente el complejo mononuclear $Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2(N_2)$.³



Esquema 2. Formación del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2(N_2)]$

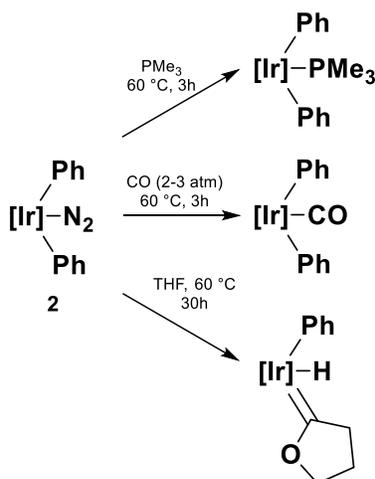
Este compuesto de Ir(III) (**2**) es una especie muy reactiva debido a la facilidad con que pierde al ligante N_2 , al ser calentado a 60 °C para formar la especie insaturada de 16 e^- de composición $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2]$, que permite la incorporación de una molécula de un sustrato reactivo (Esquema 3).

³ Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M.C.; Poveda, M.L.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 791-792.



Esquema 3. Formación de la especie de 16 e⁻ [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂].

El complejo de iridio [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(N₂)] (**2**) es capaz de reaccionar con ligantes como PMe₃ o CO que llevan a la formación de los correspondientes aductos, también puede reaccionar con éteres cíclicos (THF) y llevar a la formación de carbenos de Ir(III) de tipo Fischer (Esquema 4).³

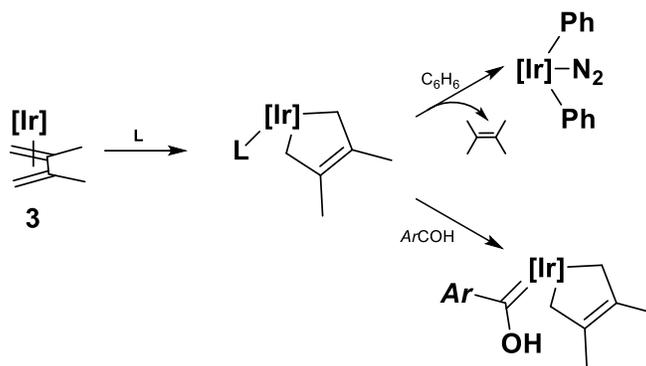


Esquema 4. Reactividad del complejo [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(N₂)].

Por otra parte, el complejo de Ir(I) de 18 e⁻, [Tp^{Me2}Ir(η^4 -CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)] (**3**), que contiene al ligante 2,3-dimetil-1,3-butadieno coordinado de forma $\eta^4:\pi^2$, ha mostrado una reactividad interesante frente a diversos sustratos de tipo base de Lewis.⁴ Estas reacciones llevan a la formación de un aducto de composición [Tp^{Me2}Ir($\eta^2:\sigma^2$ -CH₂C-(Me)=C(Me)CH₂)(L)], para formar especies de Ir(III) de 18 e⁻. Dependiendo de la naturaleza del ligante, el aducto formado puede presentar cierta estabilidad (L = CO) o su formación

⁴ Paneque, M.; Poveda, M.L.; Salazar, V- Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. *Organometallics*. **2000**, 19, 3120-3126.

puede ser reversible ($L = \text{NCMe}$), también puede dar lugar a transformaciones sin precedentes, como lo es en presencia de aldehídos llevando a la formación de hidroxycarbenos⁵ o si el ligante es susceptible de experimentar activaciones del tipo C-H, como por ejemplo benceno, el ligante dieno se hidrogena⁶ (Esquema 5).



Esquema 5. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$.

El presente trabajo consistió en el estudio de la reactividad de complejos que contienen a la agrupación $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ en la formación de nuevos compuestos organometálicos que contienen cetonas aromáticas, en particular la 1-(2-fluorofenil)etanona, 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona, 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona y benzofenona.

⁵ Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; Salazar, V.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 248-249.

⁶ Rendón – Márquez, N. *Reactividad de alquinos frente a complejos de Ir y Tp^{Me_2}* . Tesis de Doctorado. Universidad de Sevilla, CSIC, Sevilla, **2005**.

II. MARCO TEÓRICO

II.1 Generalidades

El término “activación” para una molécula se refiere al incremento en la reactividad. Por lo tanto, la activación de un enlace C-H es el incremento de la reactividad de este enlace, el cual es capaz de fragmentarse para producir dos fragmentos en lugar de la especie inicial. El resultado principal de la activación de un enlace C-H es el remplazo del enlace C-H fuerte por un enlace más débil y más fácilmente funcionalizado.¹ En química organometálica se dice que las moléculas pequeñas como CO, H₂, CH₄ y C₆H₆ son activadas por reacción con un metal.⁷

La activación de enlaces C-H es una herramienta muy útil en la síntesis química,^{8,1} debido a que si uno de los enlaces C-H en la molécula se activa selectivamente permite la formación de compuestos más complejos a partir de moléculas como benceno y sus derivados, las cuales poseen enlaces C-H poco reactivos y con una mínima diferencia de reactividad entre los enlaces.

II.2 Activación de enlaces C-H en reacciones de ciclometalación

La formación de un metalacilo es un resultado común al llevar a cabo la activación dirigida de enlaces C-H, y es frecuentemente el primer paso para la funcionalización de enlaces mediante metales de transición. Cuando se tienen anillos aromáticos el proceso se conoce como *orto*-metalación.

El término ciclometalación fue introducido por primera vez por Trofimenko,⁹ para las reacciones que involucran la ruptura de enlaces C-R por metales de transición para formar

⁷ R. Bruce King. Activation. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 2006

⁸ Godula, K.; Sames, D. *Science*. 2006, 312, 67-72.

⁹ Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 1215-1221.

enlaces M-R. Las reacciones de ciclometalación son parte de importantes transformaciones en química organometálica, y son ampliamente utilizadas para el entendimiento de reacciones catalíticas, así como el diseño de nuevos procesos, como lo son la *orto*-funcionalización de arenos sustituidos.¹⁰

Los primeros reportes sobre reacciones de ciclometalación vía activación de enlaces C-H, fueron realizados en 1963 por Kleiman y Dubeck¹¹ llevando a cabo la reacción de NiCp₂ con azobenceno para formar metalaciclos de Ni. Posteriormente, Cope y Siekman¹² observaron una reactividad similar de azobenceno con sales de Pd(II) y Pt(II) (Figura 1).

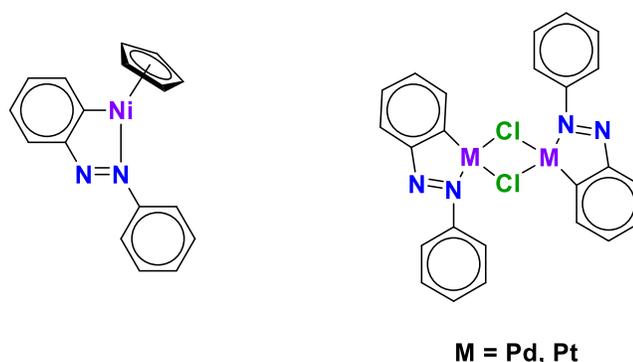


Figura 1. Primeros ejemplos reportados de metalaciclos.

En 1967, Bennett y Milner¹³ observaron que el complejo [Ir(PPh₃)₃Cl] sufre la transformación térmica para dar especies de Ir(III) (Figura 2), en donde el metal experimenta la adición oxidativa que lleva a la activación del enlace *orto*-CH del ligante trifenilfosfina.

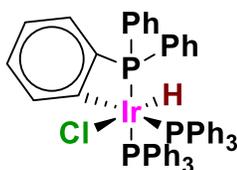


Figura 2. Primer ejemplo de metalaciclo de Ir.

¹⁰- Albrecht M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576-623

¹¹ Kleiman, J. P.; Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1544-1545

¹² Cope, A. C.; Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3272-3273.

¹³ Bennett, M.A.; Milner, D. L., *Chemical Communications.* **1967**, 12, 581-582

Recientemente, la química de los iridaciclos ha demostrado tener aplicaciones interesantes; algunos de estos compuestos se utilizan en diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs por sus siglas en inglés),¹⁴ en el desarrollo de sondas biológicas fluorescentes y luminiscentes,¹⁵ la hidrogenación de iminas,¹⁶ también como componentes en la química supramolecular.¹⁷

II.3 Reactividad de complejos metálicos frente a cetonas.

Las cetonas están consideradas entre los grupos funcionales más importantes, debido a que se encuentran en una diversidad de compuestos dentro del área biológica y la industria, también se encuentran como intermediarios en muchas transformaciones dentro de la química orgánica.¹⁸

En décadas recientes el uso de cetonas como grupos directores ha tenido un amplio desarrollo, debido a la funcionalización selectiva de enlaces C-H con metales de transición.¹⁹

La existencia del grupo funcional cetona permite la coordinación del sustrato orgánico al metal de transición, favoreciendo la activación de los enlaces adyacentes y llevando a la formación de un metalaciclo (Esquema 6). Al utilizar grupos funcionales con una baja capacidad de coordinación, el metalaciclo resultante es termodinámicamente menos estable y, por lo tanto, más reactivo en la etapa de funcionalización.²⁰

¹⁴ Ho, C-L.; Li, H.; Wong, W-Y. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2014**, 751, 261-285.

¹⁵ Lo, K. K-W.; Choi, A. W-T.; Law, W, H-T. *Dalton Transactions*. **2012**, 41, 6021-6047.

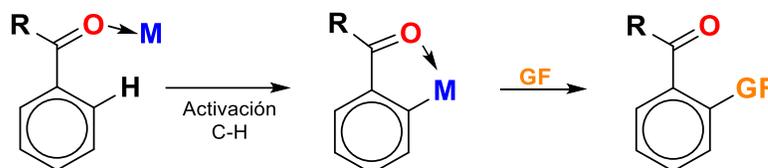
¹⁶ Villa-Marcos, B.; Tang, W.; Wu, X.M Xiao. *Org. Biomol. Chem*. **2013**, 11, 6934-6939

¹⁷ Han, Y-F.; Jin, G-X. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**. 00, 1-26

¹⁸ Otera, J. *Modern Carbonyl Chemistry*. Ed. Wiley-VCH. W, **2000**

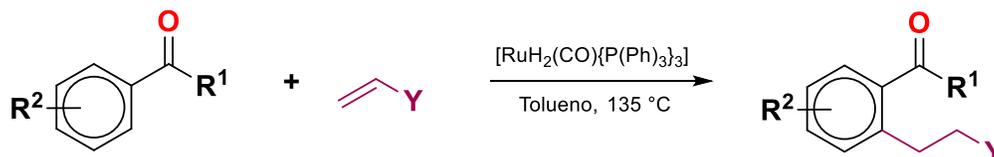
¹⁹ Huang, Z; Lim, H. N.; Mo, F.; Young, M. C.; Dong, G. *Chem Soc Rev.*, **2015**, 44, 7764-7786.

²⁰ Engle, K. M.; Mei, T-S.; Wasa, M.; Yu, J-Q. *Accounts of Chemical Research*. **2012**, 45, 788-802.



Esquema 6. Representación de la activación y funcionalización de enlaces C-H con grupos directores cetona (GF = grupo funcional).

Dentro de los procesos más importantes en síntesis orgánica, que involucran la funcionalización de sustratos orgánicos con grupos funcionales cetona, se encuentra lo reportado por Murai y colaboradores en 1993.²¹ La reacción de Murai consiste en el acoplamiento selectivo del enlace C-H en posición *orto* de cetonas aromáticas al enlace doble de la olefina, utilizando como catalizador el complejo de rutenio $[\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(\text{Ph})_3\}_3]$ (Esquema 7). Sus resultados en conjunto demostraron que la presencia del grupo carbonilo dirige la metalación en posición *orto*.

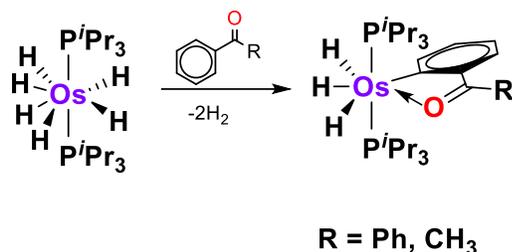


Esquema 7. *Orto*-alkilación de cetonas aromáticas catalizada por el complejo de Ru.

En 2001, Barrio y colaboradores²² investigaron el comportamiento del complejo hexahidruro de osmio $[\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ con cetonas aromáticas, cetonas aromáticas parcialmente fluoradas y cetonas aromáticas totalmente fluoradas. En el estudio con cetonas aromáticas (acetofenona y benzofenona), encontraron que este complejo experimenta la transformación térmica para formar la especie $[\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, la cual permite la coordinación del átomo de oxígeno del grupo carbonilo de la cetona, y la posterior activación del enlace *orto*-CH del grupo aromático, con la pérdida de una molécula de hidrógeno (H_2) (Esquema 8).

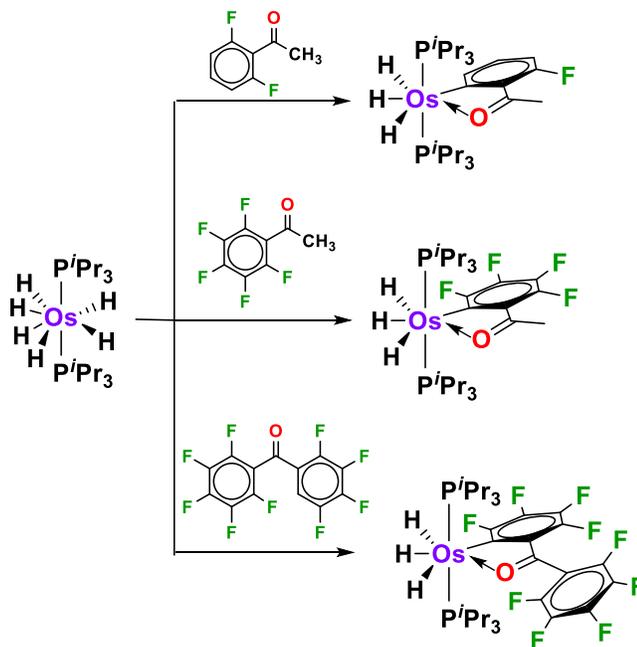
²¹ Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. *Nature*. **1993**, 366, 529-531

²² Barrio, P.; Castarlenas, R.; Esteruelas, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Oñate, E.; Tomás, J. *Organometallics*. **2001**, 20, 442-452.



Esquema 8. Activación del enlace *ortho*-CH de acetofenona y benzofenona mediante el complejo $[\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$.

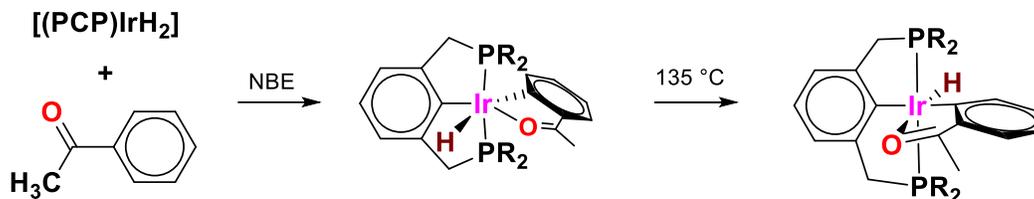
Otros estudios que se llevaron a cabo por estos mismos autores, utilizan cetonas aromáticas fluoradas (pentafluoroacetofenona, decafluorobenzofenona y 2,6-difluoroacetofenona) en presencia de osmio. En ellos se deduce la formación de una especie activa del tipo $[\text{OsH}_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, en donde el oxígeno de la cetona inicialmente se coordina al centro metálico, y la activación del enlace C-F de la posición *ortho* al grupo carbonilo, obteniendo como subproducto una molécula de H-F (Esquema 9).



Esquema 9. Activación del enlace *ortho*-CF de cetonas fluoradas mediante el complejo $[\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$.

Los resultados obtenidos, mediante el cálculo de la energía de las reacciones de esta investigación, demostraron que la activación de enlaces C-F en cetonas aromáticas es favorecida desde un punto de vista termodinámico; mientras que la activación de enlaces C-H parece tener un origen cinético que se favorece en una orientación *anti* del fragmento F-C-C-C=O del material de partida.

Goldman²³ y colaboradores reportaron la formación de un metalaciclo mediante la activación del enlace *orto*-CH de la acetofenona en reacción con el complejo [(PCP)IrH₂] (PCP = κ^3 -C₆H₃-2,6-(CH₂P'Bu₂)₂) (Esquema 10), determinando que el grupo carbonilo no dirige la adición oxidativa. De hecho, mediante experimentos de RMN a baja temperatura, observaron la formación de productos cinéticos, resultado de la activación en posiciones *meta* y *para* del enlace C-H; únicamente al calentar la mezcla de reacción se obtiene la activación *orto* C-H y la coordinación del oxígeno, formando el producto final más estable. Esta reactividad indicó que en los sistemas (PCP)Ir, el grupo director cetona obstaculiza la activación en posición *orto* del enlace C-H, debido a una interacción estérica.



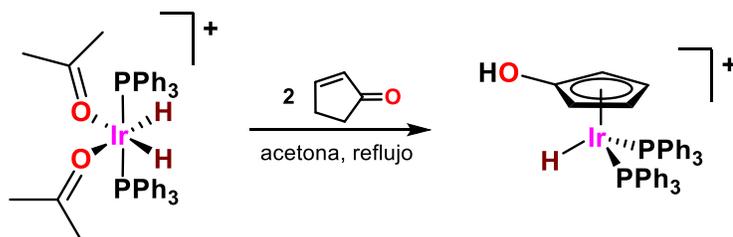
Esquema 10. Reacción del complejo [(PCP)IrH₂] con acetofenona.

En 2005, Li y colaboradores²⁴ llevaron a cabo reacciones de ciclometalación mediante la activación de enlaces C-H, partiendo del ion complejo de iridio [IrH₂(acetona)₂(PPh₃)₂]⁺, en presencia de cetonas α,β -insaturadas cíclicas y alifáticas, ésteres y acetofenona. En particular, las reacciones con cetonas α,β -insaturadas alifáticas, llevó a la activación del enlace β -CH permitiendo la formación de iridafuranos que contiene ligantes hidruros. Por otro lado, la reacción con la 2-ciclopentenona, una cetona α,β -insaturadas cíclica, llevó a la formación de la especie hidrociclopentadienilo (Esquema 11). El mecanismo propuesto

²³ Goldman, A. S.; Zhang, X.; Kanzelberger, M.; Emge, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13192-13193.

²⁴ Li, X.; Chen, P.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics*, **2005**, 24, 4810-4815.

para la formación de esta especie indica que la 2-ciclopentenona lleva a cabo una tautomerización para formar un hidroxiciclopentadieno, que se coordina a iridio de manera η^4 . Posteriormente, se lleva a cabo la activación del enlace C-H del fragmento alílico del hidroxiciclopentadieno.



Esquema 11. Reactividad del ion complejo $[\text{IrH}_2(\text{acetona})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ con 2-ciclopentenona.

II.4 Reactividad de complejos metálicos frente a compuestos aromáticos fluorados.

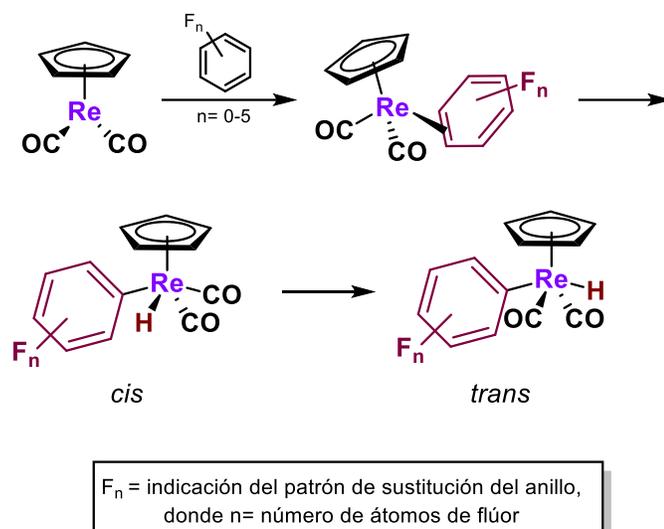
La presencia de un átomo de flúor como sustituyente en compuestos aromáticos ha demostrado actuar como grupo director, favoreciendo la selectividad en reacciones de activación de enlaces C-H.²⁵ Los compuestos que contienen sustituyentes fluorados son de gran importancia en áreas como ciencias de los materiales, catálisis, medicina y bioquímica²⁶; debido a que la introducción de este grupo funcional modifica la reactividad y propiedades del sustrato.

En 2003, Clot y colaboradores²⁷ llevaron a cabo un estudio de la reactividad del complejo $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]$ con bencenos fluorados (Esquema 12), demostrando que la fuerza del enlace Re-C que se forma dependía de la fuerza del enlace C-H que se activa. También determinaron que el número de átomos de flúor del anillo aromático contribuía en gran medida a la fuerza del enlace C-H y C-M.

²⁵ Milani, J. The effect of fluorine substituents on intramolecular C-H bond activation reactions at transition metals. Tesis de Doctorado. University of York, **2016**.

²⁶ Banks, R.E.; Smart, B.E.; Tatlow, J. C. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. Springer. **1994**.

²⁷ Clot, E.; Oelckers, B.; Klahn, A. H.; Einsenstein, O.; Perutz, R. N. *Dalton Trans.* **2003**, 4065 - 4074



Esquema 12. Reactividad del complejo $[CpRe(CO)_2]$ con bencenos fluorados.

Cuando no existen átomos de flúor en el anillo aromático el producto obtenido favorece solo la coordinación, mientras que si al menos hay dos átomos de flúor presentes se observa la activación del enlace C-H. También demostraron que el paso determinante de la velocidad es la isomerización, entre los isómeros *cis* y *trans*, esta barrera energética disminuye al aumentar el número de átomos de flúor.

III. OBJETIVOS

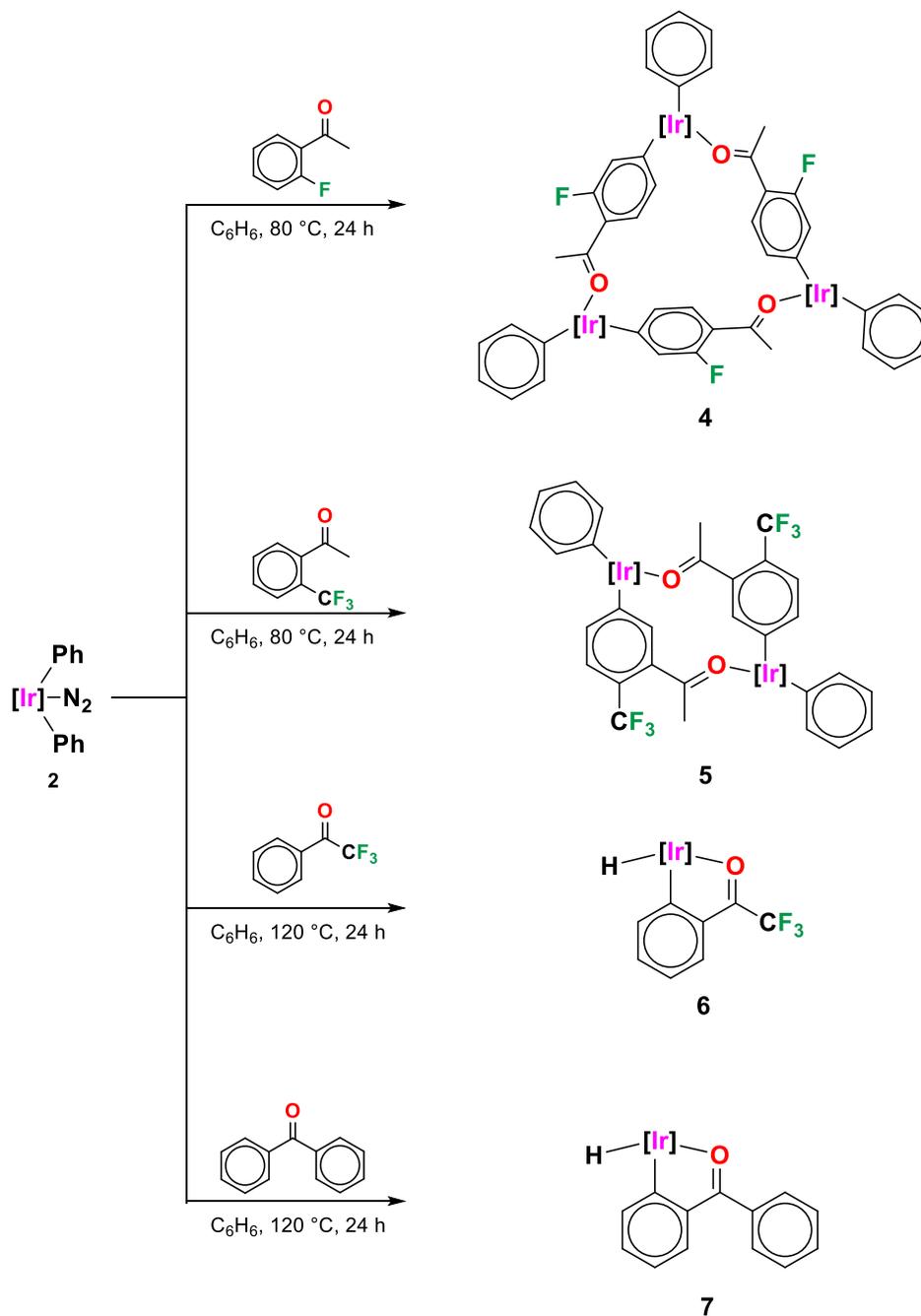
OBJETIVO GENERAL

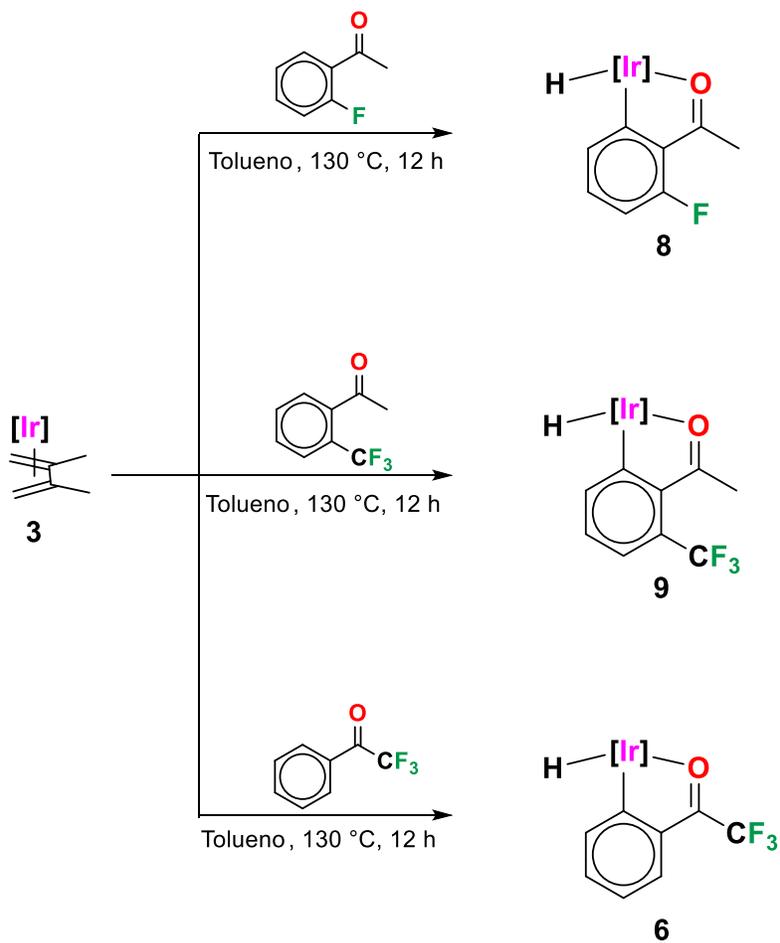
Evaluar la reactividad de complejos de iridio en presencia de diferentes cetonas aromáticas y estudiar la activación de enlaces C-H en estos compuestos aromáticos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✚ Estudiar la reacción del complejo de iridio $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ con 1-(2-fluorofenil)etanona, 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona, 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona y benzofenona.
- ✚ Estudiar la reacción del complejo de iridio $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3\text{-dimetilbutadieno})]$ con 1-(2-fluorofenil)etanona, 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona, y 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona
- ✚ Evaluar el efecto estérico e inductivo de los sustituyentes del anillo aromático sobre la activación de las cetonas.
- ✚ Caracterizar los compuestos sintetizados mediante métodos espectroscópicos tales como RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) y dos dimensiones), espectroscopía de infrarrojo (IR) y difracción de rayos X.

IV. DIAGRAMA GENERAL DE REACCIONES





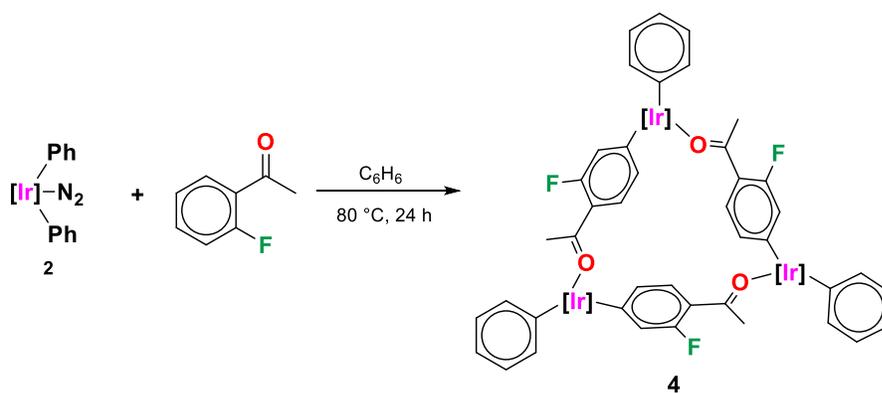
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Activación de cetonas aromáticas por acción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$.

La activación de los enlaces C-H en cetonas aromáticas es poco usual, ya que se coordinan débilmente debido a su baja basicidad de Lewis. Sin embargo, el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ ha demostrado ser una especie reactiva que puede reaccionar con sustratos orgánicos y formar productos provenientes de la activación de enlaces C-C y C-H, a través de la formación del intermediario de 16 e⁻ que permite la incorporación de una molécula. Por lo cual, se estudiaron las reacciones con cetonas aromáticas para evaluar la reactividad de este complejo, donde se obtuvieron los siguientes resultados.

IV.2 Activación de 1-(2-fluorofenil)etanona.

El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ reacciona con 1-(2-fluorofenil)etanona en C_6H_6 a 80 °C, formando el complejo trimérico (**4**), que se aísla por precipitación, obteniendo un sólido amarillo con un rendimiento del 48%, (Esquema 13).



Esquema 13. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con 1-(2-fluorofenil)etanona.

La activación de esta cetona ocurre en la posición *para* con respecto al grupo carbonilo. Tomando en consideración los antecedentes anteriormente reportados, se propone una primera activación del grupo C-H de la posición en *para* del anillo aromático de la 1-(2-fluorofenil)etanona a un primer centro metálico, por lo cual el grupo carbonilo de la cetona no dirige la activación. A continuación, se propone la coordinación del átomo de oxígeno del grupo carbonilo (C=O) a un segundo centro metálico y así sucesivamente hasta complementar la esfera de coordinación de los tres átomos de iridio y estabilizar las tres especies de Ir. La presencia de un átomo de flúor en posición *orto* de la cetona favorece la activación en posición *para* debido a un impedimento estérico.

La caracterización se llevó a cabo por espectroscopía de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y dos dimensiones, así como difracción de rayos X de monocristal.

En el espectro de infrarrojo se observa la banda característica para la vibración de enlace B-H del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ en 2526 cm^{-1} ; en 1563 cm^{-1} esta banda se asigna al grupo carbonilo, por último, la banda producida por la vibración del enlace C-F aparece en 1308 cm^{-1} .

En la figura 3 se muestra el espectro de RMN de ^1H , en él se observan las señales características del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$. Tres señales simples correspondientes a los protones del grupo C-H de los anillos de pirazol con intensidades relativas 1:1:1, con un desplazamiento de 5.79, 5.67, 5.60 ppm, y seis señales simples correspondientes a los metilos de pirazol ($\text{CH}_{3\text{pz}}$) en 2.53, 2.48, 2.46, 1.26, 1.10 y 0.66 ppm. Para el anillo trisustituido, los protones aromáticos se presentan en 9.03 (d), 6.27 (d) y 6.10 (d) ppm que se etiquetan como H-4, H-5 y H-7 (con constante de acoplamiento $^3J_{\text{HF}} = 16.5\text{ Hz}$), el protón aromático H-4 aparece a frecuencias altas debido al efecto electrónico del grupo carbonilo que desprotege en esta posición. El hidrógeno H-7 se observa a frecuencias bajas debido al efecto electrónico del sustituyente flúor. Este fenómeno se puede apreciar de igual forma en el espectro de la cetona correspondiente a la materia prima. A frecuencias bajas con un desplazamiento de 1.49 ppm se observa una señal doble, con una constante de acoplamiento $^5J_{\text{HF}} = 6.2\text{ Hz}$, que se asigna a los protones correspondientes al grupo metilo de la cetona (CH_3CO). Las señales en 8.52

(m), 7.38 (m), 6.91 (t) y 6.71 ppm corresponde a los protones aromáticos H-14,10; H-12; H-13 y H-11 del grupo fenilo unido a Ir.

A partir del espectro de RMN de ^1H y con ayuda de los experimentos en dos dimensiones de correlación heteronuclear HMBC y HSQC (Figura 5 y 6) fue posible asignar y corroborar las señales en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4). El ligante Tp^{Me_2} presenta las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del anillo de pirazol en 152.5, 149.7 y 144.0-143.4 ppm que se asignan debido a las correlaciones a dos enlaces con los hidrógenos de los grupos metilo y con los hidrógenos de pirazol (CH_{pz}). Las señales en 108.0, 107.1 y 106.8 ppm se asignan a los carbonos de pirazol (CH_{pz}). Los desplazamientos para los grupos metilos ($\text{CH}_{3\text{pz}}$) se observan en 16.8, 13.5, 12.7, 12.7, 12.3 y 10.7 ppm. En 207.4 ppm, se corrobora la presencia del grupo carbonilo lo cual corresponde con un desplazamiento típico de este grupo en cetonas. En 159.4 ppm se observa la señal correspondiente al enlace C-F como una señal doble con constante de acoplamiento $^1J_{\text{CF}} = 259.9$ Hz. Las señales correspondientes a los carbonos del anillo aromático que tiene como sustituyente al átomo de flúor, presentan un desplazamiento de 140.3, 133.3 y 127.7 ($^2J_{\text{CF}} = 18.4$ Hz) ppm se asignan a los carbonos etiquetados como C-5, C-4 y C-7. En 134.8, 128.5 y 117.1 ($^3J_{\text{CF}} = 9.8$ Hz) ppm se encuentran los carbonos cuaternarios etiquetados como C-3, C-9 y C-6 respectivamente (Figura 4). La señal para el grupo CH_3 unido al grupo carbonilo se muestra en 28.8 ppm con una constante de acoplamiento $^4J_{\text{CF}} = 11.7$ Hz. Por último, las señales para el grupo fenilo monosustituido tiene un desplazamiento de 135.3, 125.8, 125.2, 125.5 y 121.5 ppm asignados a los carbonos C-14, 10; C-11; C-12 y C-13.

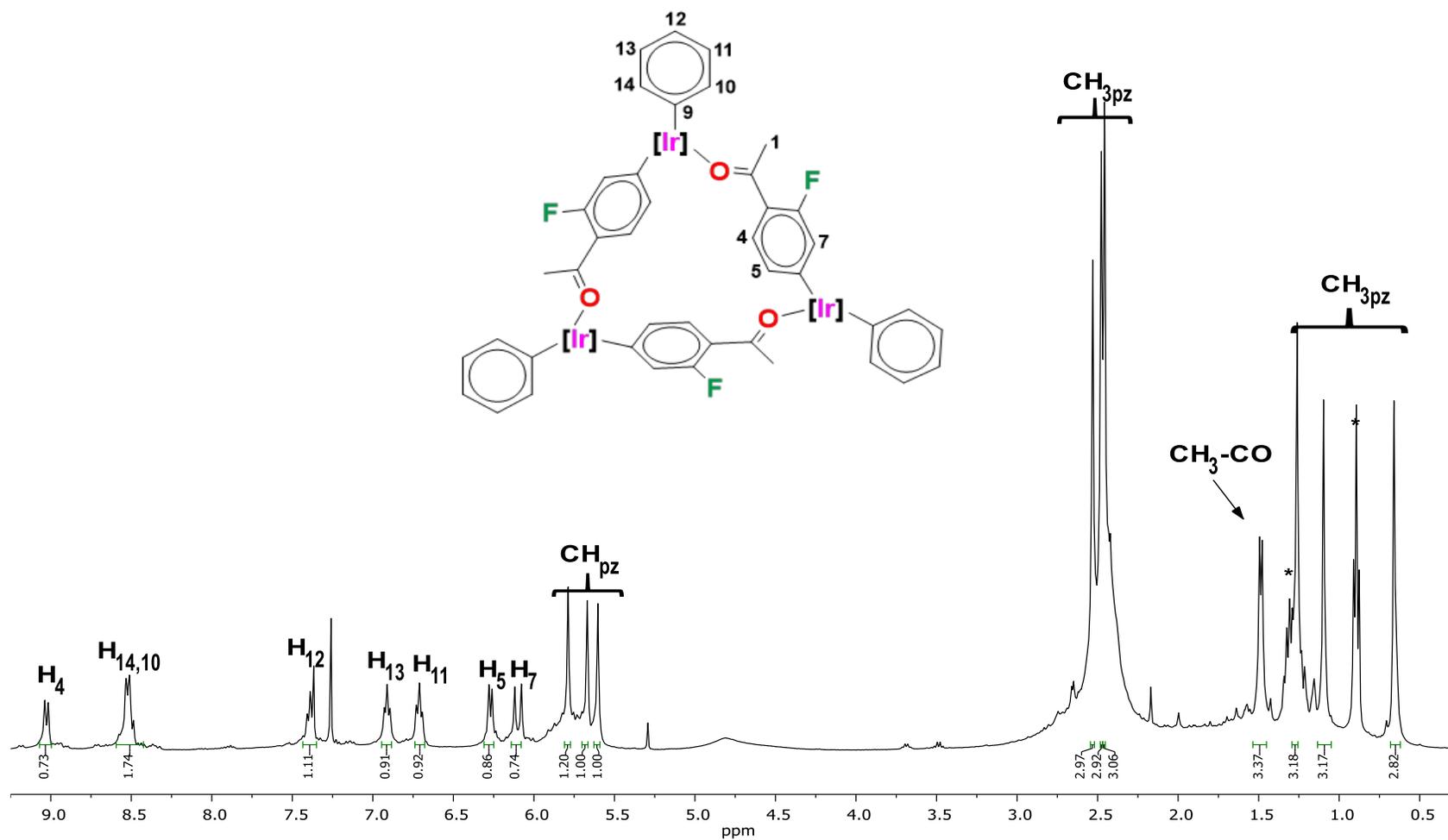


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **4** a 400 MHz en CDCl_3 . *impurezas

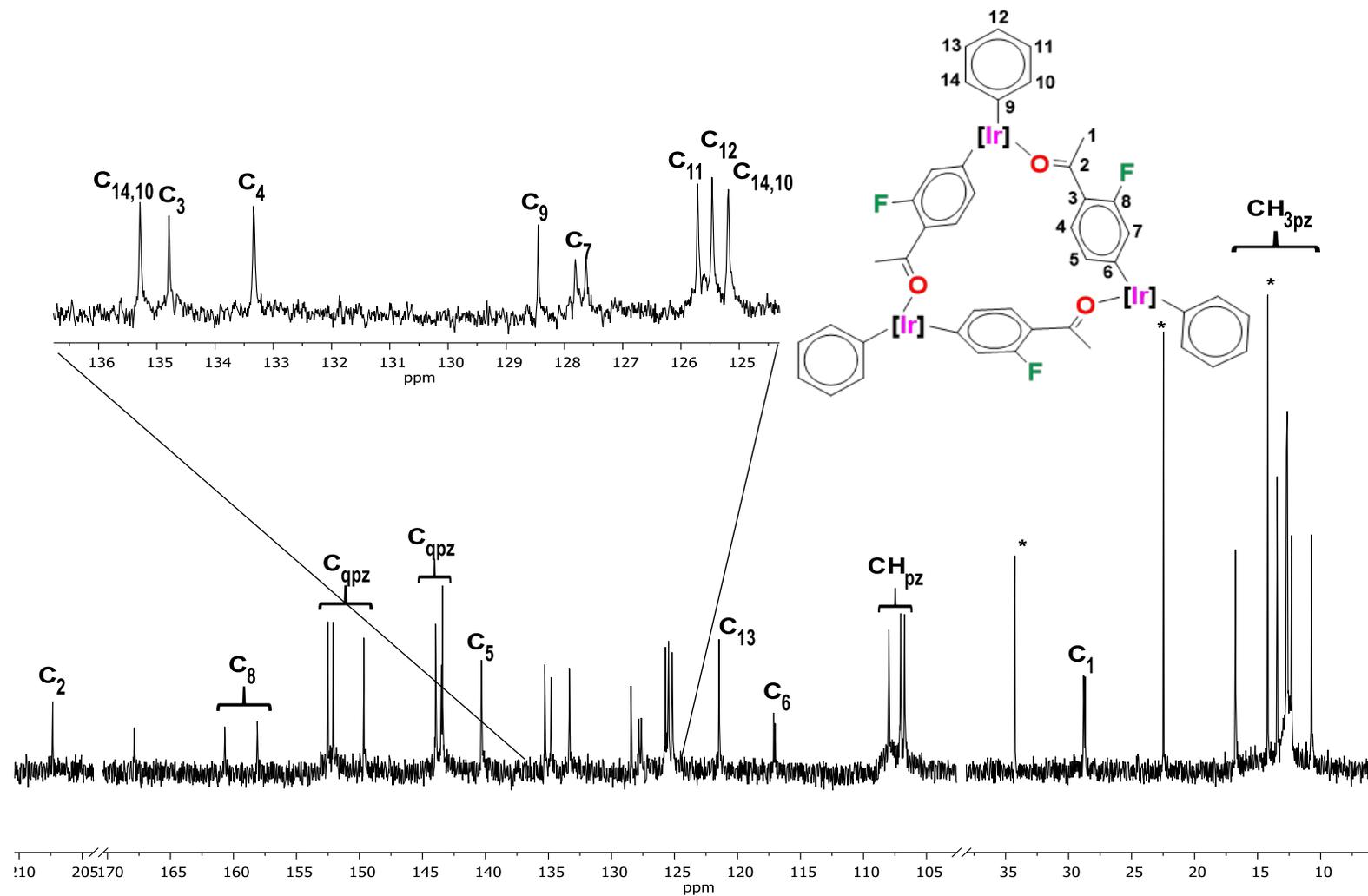


Figura 4. Espectro parcial de RMN de ^{13}C para el compuesto **4** a 100 MHz en CDCl_3 . *impurezas

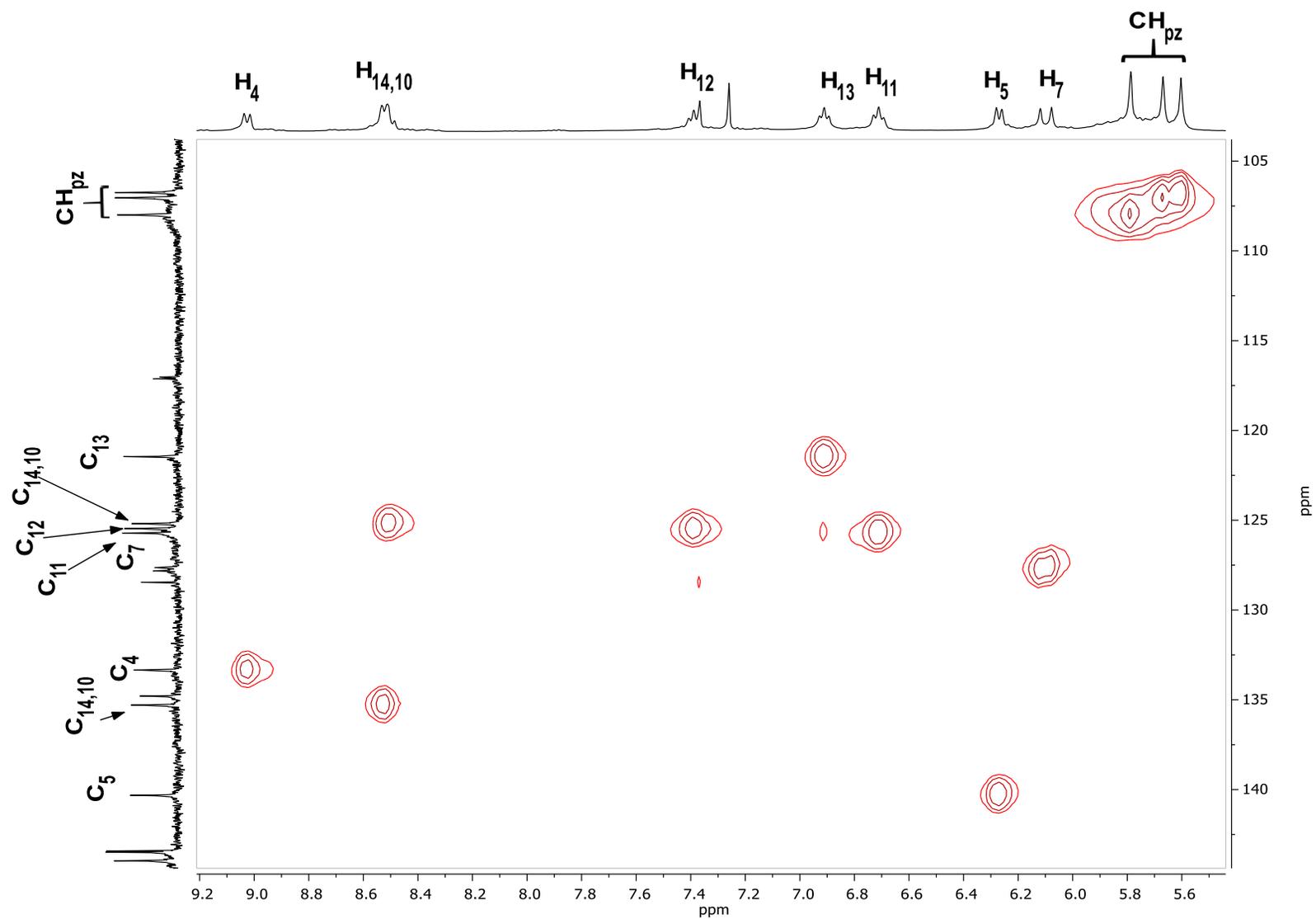


Figura 5. Ampliación del espectro HSQC en CDCl_3 para 4.

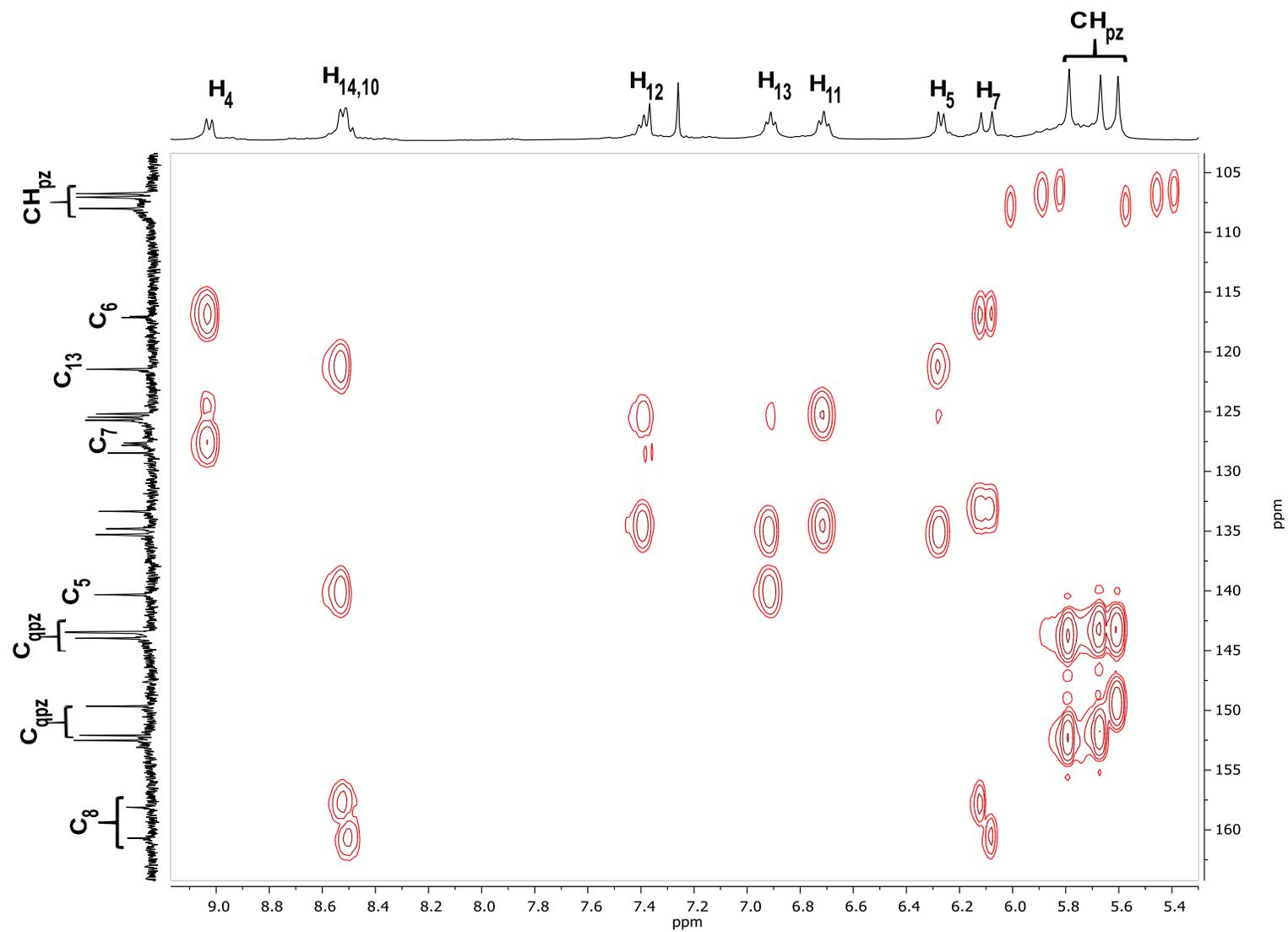


Figura 6. Ampliación del espectro HMBC en CDCl_3 para **4**.

La estructura molecular se determinó mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal. Bajo las mismas condiciones de cristalización, esta molécula cristalizó en dos sistemas cristalinos diferentes. El cristal polimorfo mayoritario cristaliza en el sistema cristalino cúbico de alta simetría con un grupo espacial $I\bar{4}3m$ (Figura 7). La estructura presenta un desorden posicional en varios fragmentos. Por medio de las operaciones de simetría del grupo espacial se genera la estructura completa del complejo trimérico, que aparece alternada en dos posiciones debido al desorden posicional.

El cristal polimorfo minoritario cristaliza en el sistema cristalino trigonal con un grupo espacial $R\bar{3}$ (Figura 8). En este caso no hay desorden posicional y por medio de las operaciones de simetría del grupo espacial se genera la estructura completa del complejo trimérico.

La geometría alrededor del átomo de iridio es cercana a un octaedro, por lo cual se puede definir como octaédrica distorsionada. En las tablas 1 y 2 (sistema cristalino trigonal) y las tablas 3 y 4 (sistema cristalino cúbico) se encuentran la selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace. El ligante Tp^{Me_2} ocupa tres de las posiciones del octaedro. En la estructura molecular se observa la coordinación del grupo fenilo al centro metálico a través de la posición *para* con respecto al grupo carbonilo del anillo aromático de la cetona con distancias de enlace Ir-C de 2.023(10) Å y 2.116(9) Å, para los sistemas trigonal y cúbico, respectivamente, mostrando que la distancia para el sistema cúbico es relativamente mayor. También se observa la coordinación del oxígeno del grupo carbonilo de otra molécula de la cetona, con una distancia de enlace Ir(1) – O(1) de 2.088(7) Å para la estructura del sistema cristalino trigonal y con una distancia relativamente menor, de 2.029(12) Å para la estructura del sistema cristalino cúbico. La coordinación del oxígeno completa la esfera de coordinación alrededor del centro metálico, obteniéndose una especie de Ir(III), y se genera la estructura trimérica.

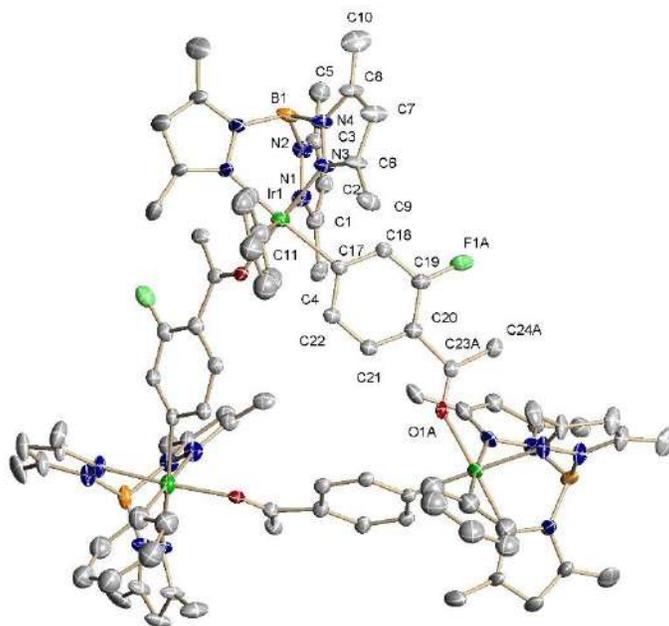


Figura 7. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del compuesto **4** grupo espacial $I\bar{4}3m$ con probabilidad de elipsoides 50%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para una mejor visualización).

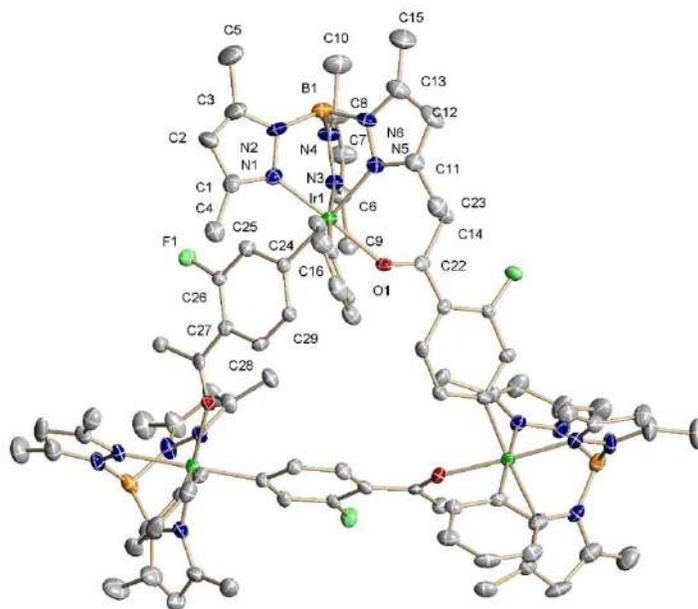
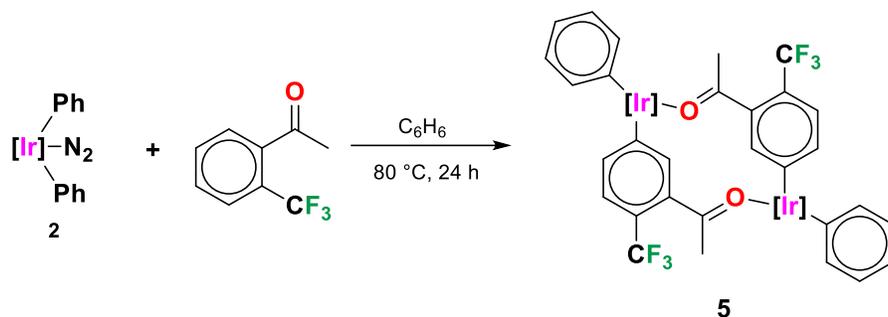


Figura 8. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del compuesto **4** grupo espacial $R\bar{3}$ con probabilidad de elipsoides 50%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para una mejor visualización).

IV.3 Activación de 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona.

Cuando se hace reaccionar el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona en C_6H_6 a 80°C , se obtiene el compuesto dimérico (**5**) como un sólido amarillo con un rendimiento del 22% (Esquema 14). Este compuesto es muy poco soluble en disolventes como diclorometano o cloroformo.



Esquema 14. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con la 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona

El producto formado presenta la activación en posición *meta* con respecto al grupo carbonilo. De igual forma, se propone una primera activación del grupo C-H de la posición en *meta* del anillo aromático de la 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona a un primer centro metálico, observándose también que el grupo carbonilo de la cetona no dirige la activación. La presencia del sustituyente $-\text{CF}_3$ tiene un efecto estérico mayor en posiciones adyacentes por lo cual la activación en posición *para* con respecto a este sustituyente se ve favorecida.

En la Figura 9 se muestra el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 . La señal simple en 8.77 ppm da una información sobre la activación de un enlace CH de la posición *meta* del anillo aromático, esto debido a que no presenta acoplamiento con otros hidrógenos del anillo. Siguiendo con los hidrógenos de la cetona en 6.91 ppm se observa la señal correspondiente a H-7 como una señal doble con constantes de acoplamiento $^3J_{\text{HF}} = 8.3$ Hz y en 6.83 ppm la señal del correspondiente a H-6 como una señal doble. La señal del grupo metilo unido a carbonilo se observa como una señal simple en 1.99 ppm.

Las señales con un desplazamiento y con diferentes multiplicidades 7.49 (d), 6.79 (d), 6.73 (t), 6.64 (t) y 6.27 (d) ppm se asignan a los protones aromáticos etiquetados como H-15, H-13, H-14, H-12, H-11 estos hidrógenos corresponden al grupo fenilo unido a Ir. Las señales de los hidrógenos (CH) de los tres anillos de pirazol del ligante Tp^{Me_2} , presentan desplazamientos químicos en 5.82, 5.81 y 5.76 ppm respectivamente, lo cual demuestra cierta asimetría del complejo alrededor del centro metálico. Por último, en 2.55, 2.53, 2.52, 1.76, 1.15, 1.13 ppm se observan los protones de los grupos CH_3 de los anillos de pirazol.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 (Figura 10) se asignó con la ayuda del experimento en dos dimensiones de correlación heteronuclear HSQC y HMBC (figura 11 y 12). En 221.5 ppm se observa la señal correspondiente al grupo carbonilo de la cetona. Las señales en 144.1, 136.2 ppm se asignan a los carbonos C-6 y C-4 del anillo aromático de la cetona, mientras que la señal doble en 121.9 ppm con constante de acoplamiento $^3J_{CF} = 5.5$ Hz, se asigna al C-7. La señal para el carbono etiquetado como C-9 se observa en 123.16 ppm con constante de acoplamiento $^1J_{CF} = 266.7$ Hz, mientras que la señal para C-8 se asigna en 121.9 ppm, estas asignaciones se realizaron tomando en consideración el espectro de RMN de ^{13}C de la cetona libre que nos da información de los desplazamientos químicos y acoplamientos C-F esperados (figura 13). Las señales de los carbonos cuaternarios C-3 y C-5, se observan en 147.0 y 135.3 ppm. La señal en 29.7 ppm se asigna al carbono CH_3 unido al grupo carbonilo. Las señales de los carbonos aromáticos de fenilo presentan desplazamientos químicos en 140.7, 133.0, 125.8, 124.3 y 121.3 ppm cuyos carbonos se etiquetan como C-11, C-15, C-12, C-13 y C-14, la señal del carbono cuaternario C-10 de fenilo se observa en 134.0 ppm.

Los desplazamientos químicos para los carbonos cuaternarios de los anillos de pirazol del ligante trispirazolilborato se observan entre 152.6-151.1 y 143.8-143.6 ppm. Estos se correlacionan a largo alcance con las señales de los protones de CH_{pz} en 5.82, 5.81 y 5.76 ppm y a las señales en 108.2, 107.1, 106.9 ppm. Asimismo, esta misma correlación se observa a tres enlaces para los sustituyentes $\text{CH}_{3\text{pz}}$ 17.5, 15.4, 13.5, 13.3 y 12.8 ppm.

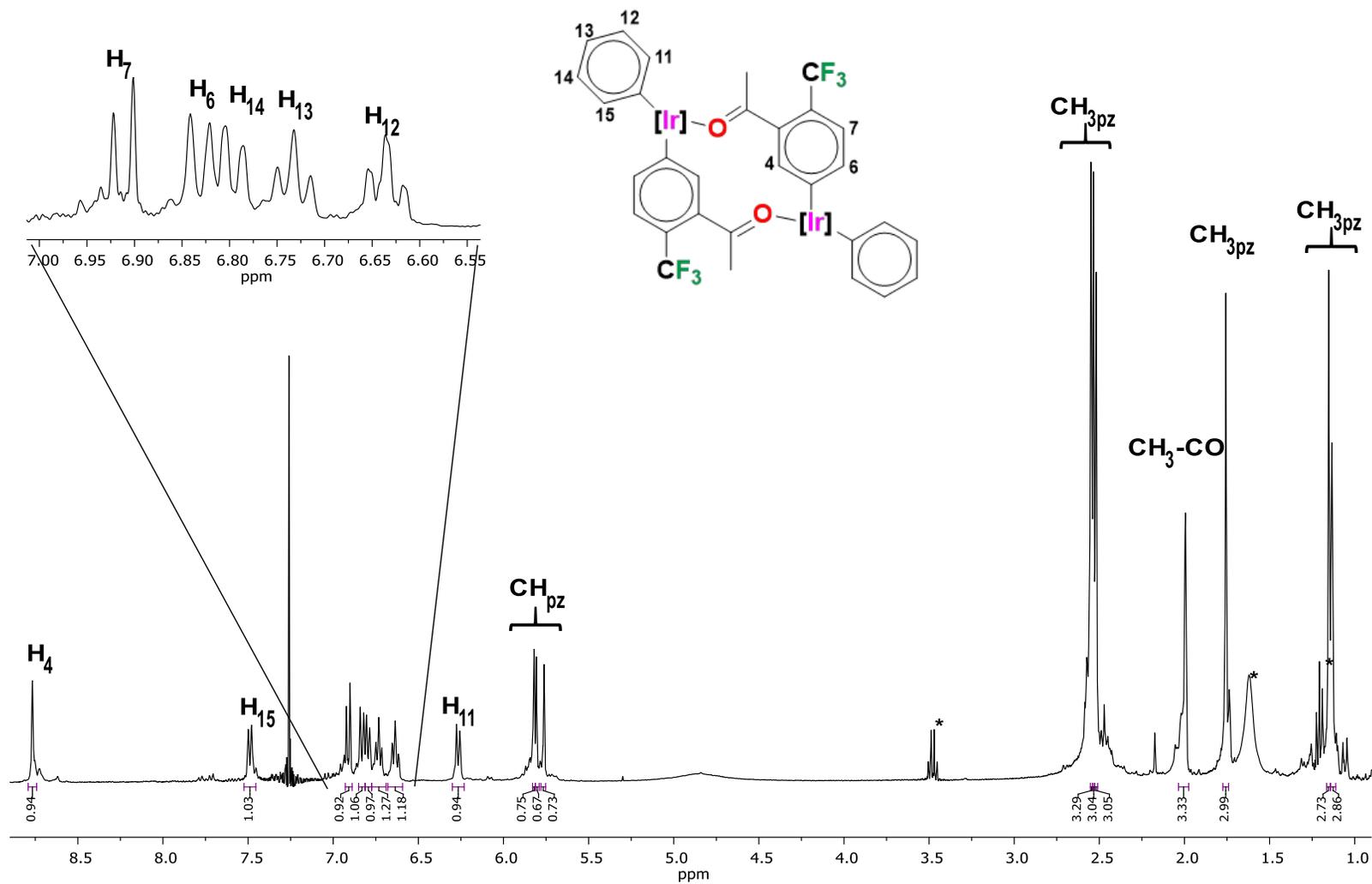


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **5** a 400 MHz en CDCl_3 . *impurezas

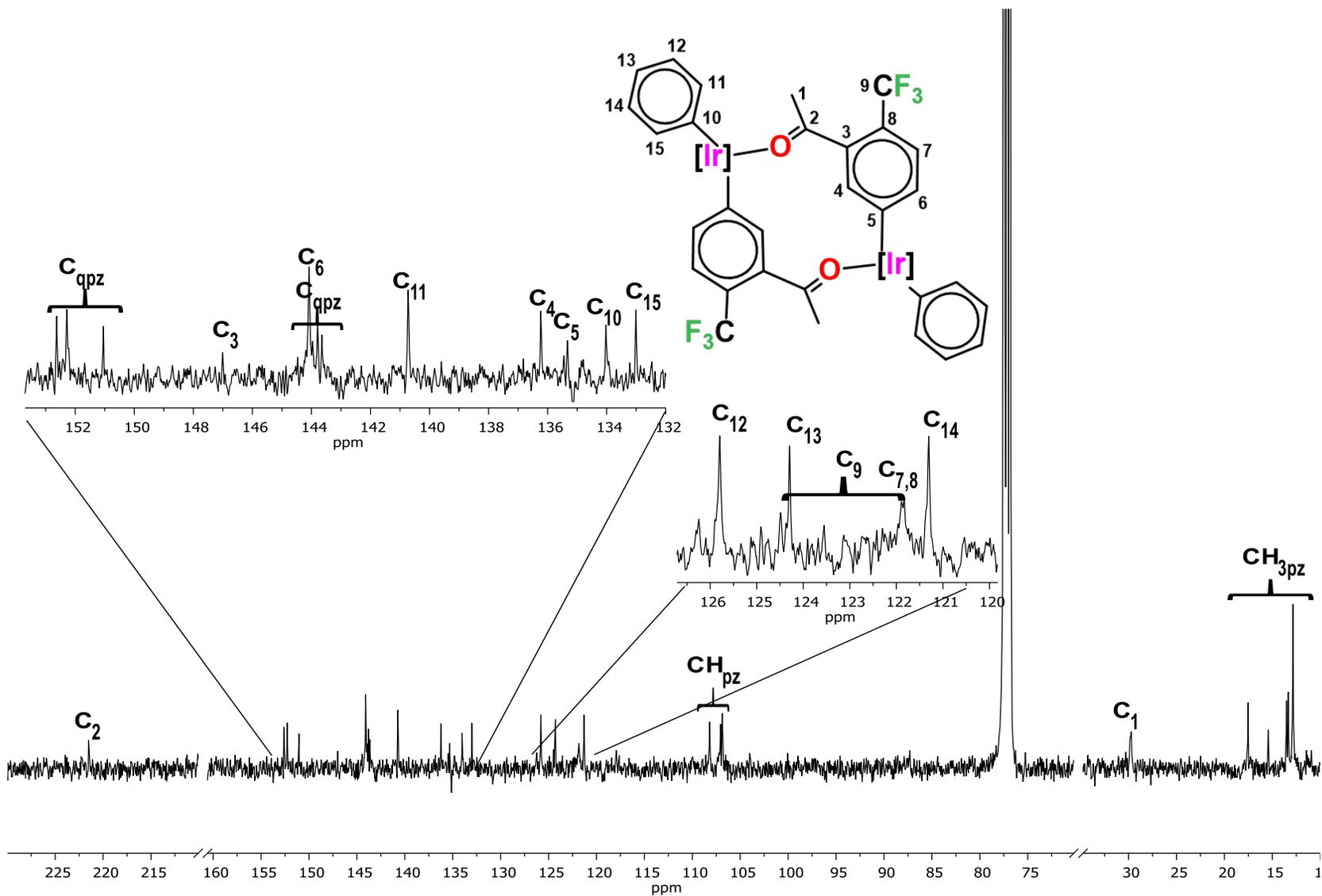


Figura 10. Espectro parcial de RMN de ^{13}C para el compuesto **5** a 100 MHz en CDCl_3 . *impurezas

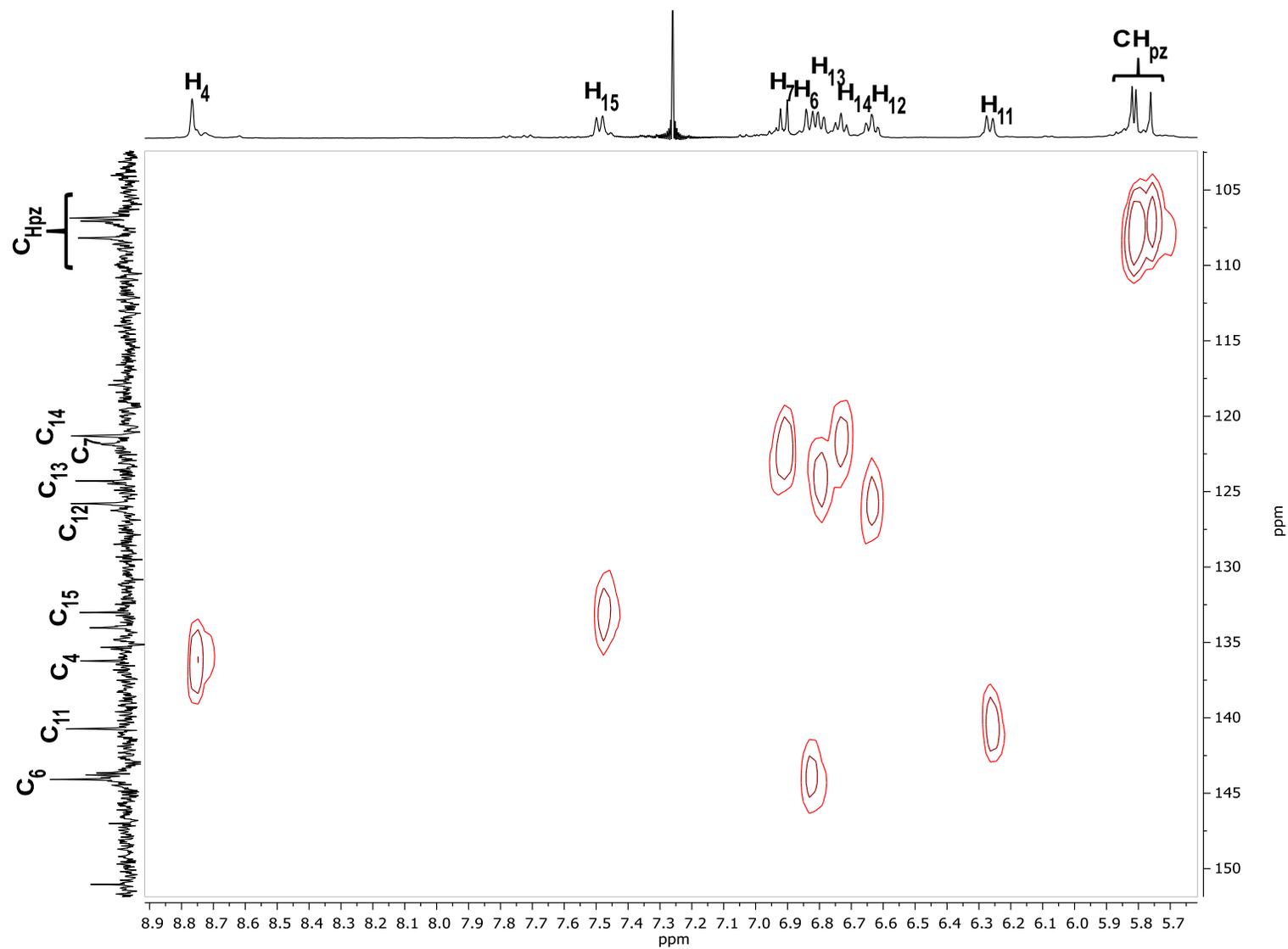


Figura 11. Ampliación del espectro HSQC en CDCl₃ para 5.

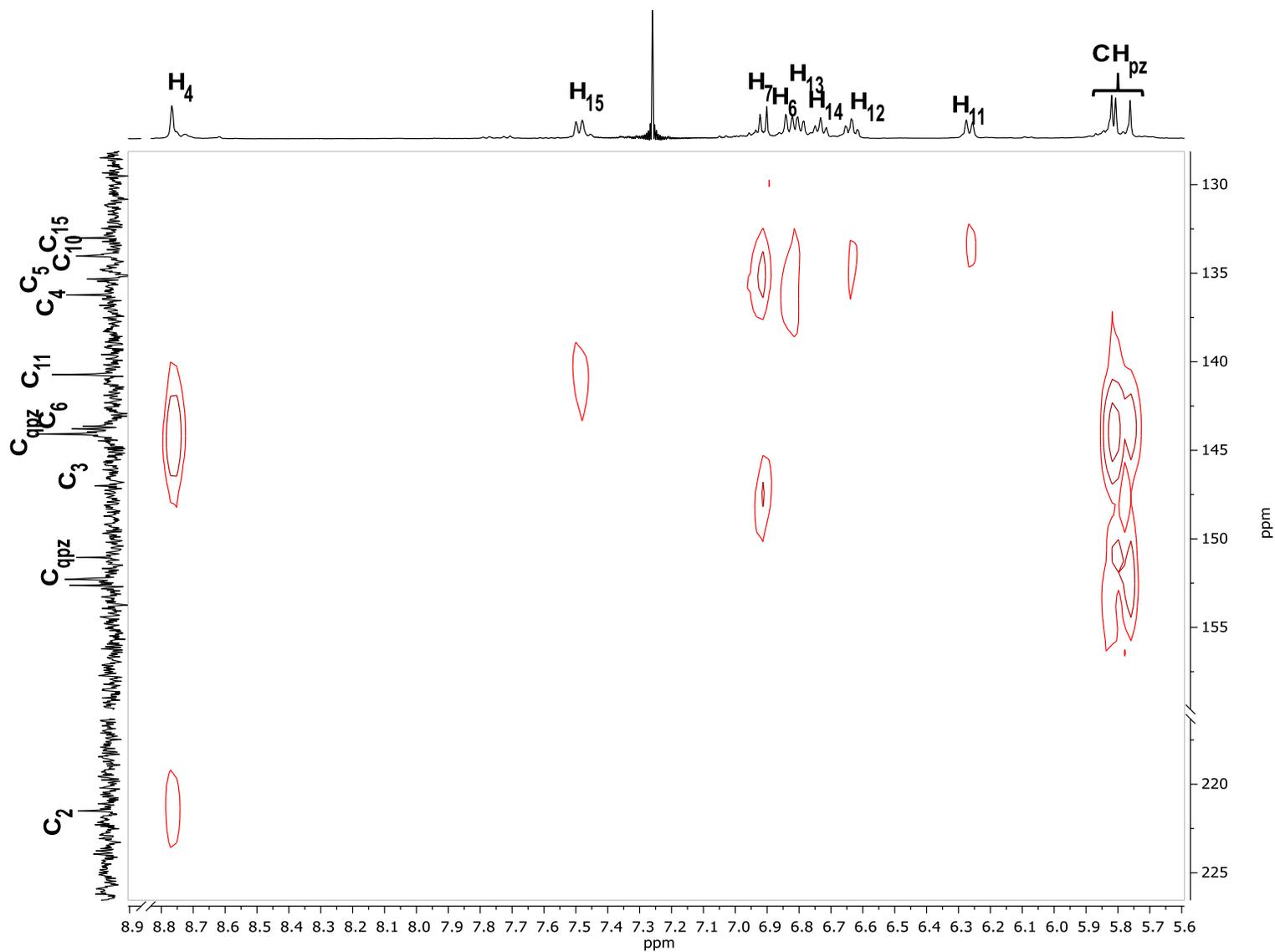


Figura 12. Ampliación del espectro HMBC en CDCl₃ para 5

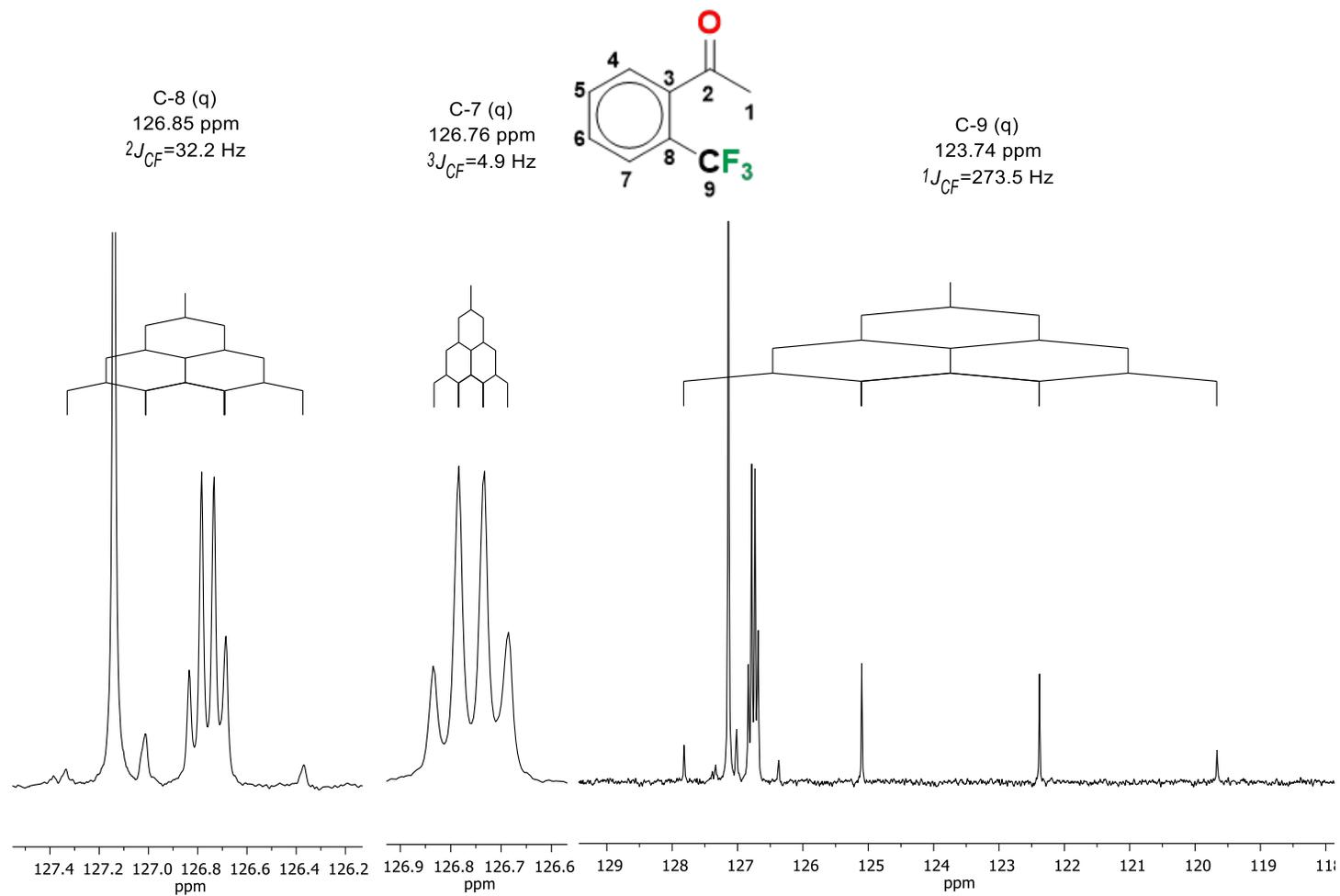


Figura 13. Ampliaciones del espectro de RMN de ^{13}C para 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona a 100 MHz en CDCl_3 .

La estructura molecular se confirmó mediante el estudio de difracción de rayos X (figura 14). Este compuesto cristaliza en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$ y, con base en las operaciones de simetría del grupo espacial, se genera la estructura completa del complejo dimérico.

Con base en el análisis de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace (tablas 5 y 6), se deduce que la geometría alrededor del átomo de iridio es octaédrica distorsionada. El ligante Tp^{Me_2} ocupa tres posiciones del octaedro mientras que otra posición es ocupada por el ligante fenilo, con una distancia de enlace C-Ir de 2.042(4) Å que presenta una distancia mayor que la del enlace C-Ir de 2.030(4) Å, generado a partir de la activación del enlace C-H en posición *meta* con respecto al grupo carbonilo. La última posición del octaedro es ocupada por el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, con una distancia de 2.091(2) Å, este valor se encuentra dentro del intervalo esperado para este tipo de coordinación.²⁸

El grupo sustituyente $-\text{CF}_3$ en posición 2 del anillo aromático de la cetona, favorece por efecto estérico la formación de este compuesto dimérico, observándose la activación del enlace en posición *para* con respecto al fragmento $-\text{CF}_3$, contrario a lo observado con el complejo trimérico, el cual contiene un átomo de flúor en la posición 2 y se favorece la activación en posición *para* con respecto al grupo carbonilo.

²⁸ Espinosa-Roa. A. *Síntesis de compuestos de iridio con ligantes de tipo homo- y heteroescorpionato. Reacciones de descarbonilación de aldehídos y formación de carbenos bicíclicos*. Tesis de Doctorado. UAEH, Mineral de la Reforma, **2012**.

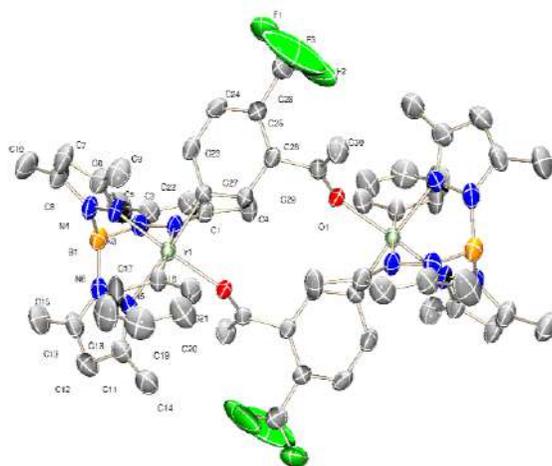
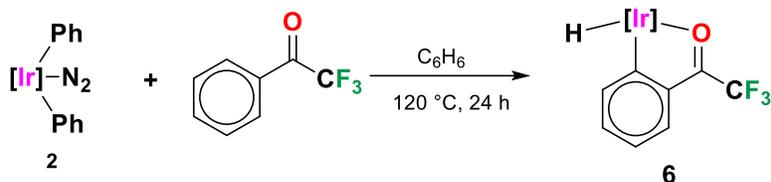


Figura 14. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del compuesto **5** grupo espacial $P2_1/c$ con probabilidad de elipsoides 50%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización).

IV.4 Activación de 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona.

La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona en C_6H_6 a $120\text{ }^\circ\text{C}$, da como producto principal la formación del compuesto **6**, un sólido rojo, que se aísla mediante columna cromatográfica en gel de sílice con un rendimiento del 27%. Como se muestra en el esquema 15, este compuesto contiene un ligante hidruro y presenta la activación de un enlace C-H en posición *orto* de la cetona.



Esquema 15. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con la 2,2,2-trifluoroacetofenona.

En el espectro de infrarrojo se observa la banda característica para la vibración de enlace B-H del ligante Tp^{Me_2} en 2523 cm^{-1} , mientras que, la banda de vibración correspondiente al enlace Ir-H se encuentra en 2158 cm^{-1} , la banda en 1548 cm^{-1} se asigna al grupo carbonilo, en 1206 y 1196 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a la vibración del enlace C-F del grupo CF_3 .

La caracterización por espectroscopía de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se realizó en C_6D_6 , para evitar el intercambio del hidruro con un átomo de cloro al utilizar CDCl_3 .²⁹ La figura 15 corresponde al espectro de RMN de ^1H . Las señales a frecuencias altas en 7.94 (m), 7.80 (m), 6.67 (m) ppm corresponden a los protones aromáticos H-8, H-5 y H-6,7 respectivamente del anillo aromático de la cetona. Estos desplazamientos son congruentes con la activación en posición *orto* del enlace C-H aromático.

Las señales características del ligante Tp^{Me_2} se muestran en 5.66, 5.63, 5.29 ppm, como señales simples correspondientes a los protones aromáticos del grupo C-H del anillo de pirazol, con intensidades relativas de 1:1:1. Para los grupos metilo del anillo de pirazol se observan las señales simples en los desplazamientos químicos de 2.61, 2.21, 2.16, 2.15 y 1.12 ppm con intensidades relativas de 1:2:1:1:1. El desplazamiento químico del ligante hidruro se encuentra a frecuencias bajas con un desplazamiento -22.02 ppm. Este desplazamiento químico es congruente para sistemas reportados de Ir-H con estados de oxidación (III).³⁰

Mediante el análisis de los espectros de correlación heteronuclear HSQC y HMBC (figura 17 y 18), se corroboran las asignaciones del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que se muestra en la figura 16. La señal cuádruple que se observa en 201.8 ppm corresponde al carbono del grupo carbonilo de la cetona, con una constante de acoplamiento $^2J_{CF} = 35.5$ Hz. En 185.7, 138.7, 135.3 y 120.4 ppm se encuentran las señales correspondientes a los grupos C-H aromáticos del anillo aromático de el fragmento de la cetona. Los desplazamientos químicos para los carbonos cuaternarios C-3 y C-8 aparecen en 140.7 y 133.0. La señal cuádruple característica del fragmento $-\text{CF}_3$ tiene un desplazamiento de 117.5 ppm con una constante de acoplamiento $^1J_{CF} = 281.9$ Hz.

²⁹ La cloración de hidruros de iridio (III) mediante cloroformo es un fenómeno ya reportado. Véase, por ejemplo: Martín – Posadas, C. Activación de moléculas insaturadas (olefinas, alquinos, aldehídos) mediante complejos de iridio y Tp^{Me_2} . Tesis de Doctorado. Universidad de Sevilla, CSIC, Sevilla, 2006.

³⁰ Crabtree, R. (2005). *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*. Cuarta Edición. Estados Unidos de América. John Wiley & Sons, p. 280.

Por último, las señales pertenecientes al ligante Tp^{Me_2} se muestran en 152.8, 152.3, 152.0, 144.3, 143.4 y 142.8 para los carbonos cuaternarios del anillo de pirazol, en 117.5, 107.2, 107.0, 106.5 ppm se observan las señales del grupo C-H_{pz} y en 16.7, 14.6, 13.0, 12.2 y 11.2 ppm los desplazamientos químicos de los grupos $\text{CH}_{3\text{pz}}$.

El análisis de la estructura propuesta muestra que el grupo $-\text{CF}_3$ ahora unido directamente al grupo carbonilo de la cetona aromática, al ser un grupo electroattractor puede impedir la coordinación inicial del oxígeno al átomo de iridio, por lo cual en comparación con la reactividad observada con las demás cetonas fluoradas, al realizar la reacción con la 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona se requirió de un mayor calentamiento (de a 80°C a 120°) para lograr la activación de un enlace C-H.

La activación del enlace en posición *orto*-CH indica que, en este caso, al lograr la coordinación inicial del átomo de oxígeno de la cetona hacia el centro metálico, el grupo funcional cetona actúa como grupo director en la activación de los enlaces C-H adyacentes, generando la formación de un metalaciclo de iridio y, al no existir grupos sustituyentes que obstaculicen la activación en las posiciones adyacentes se favorece la activación en posición *orto* de la cetona.

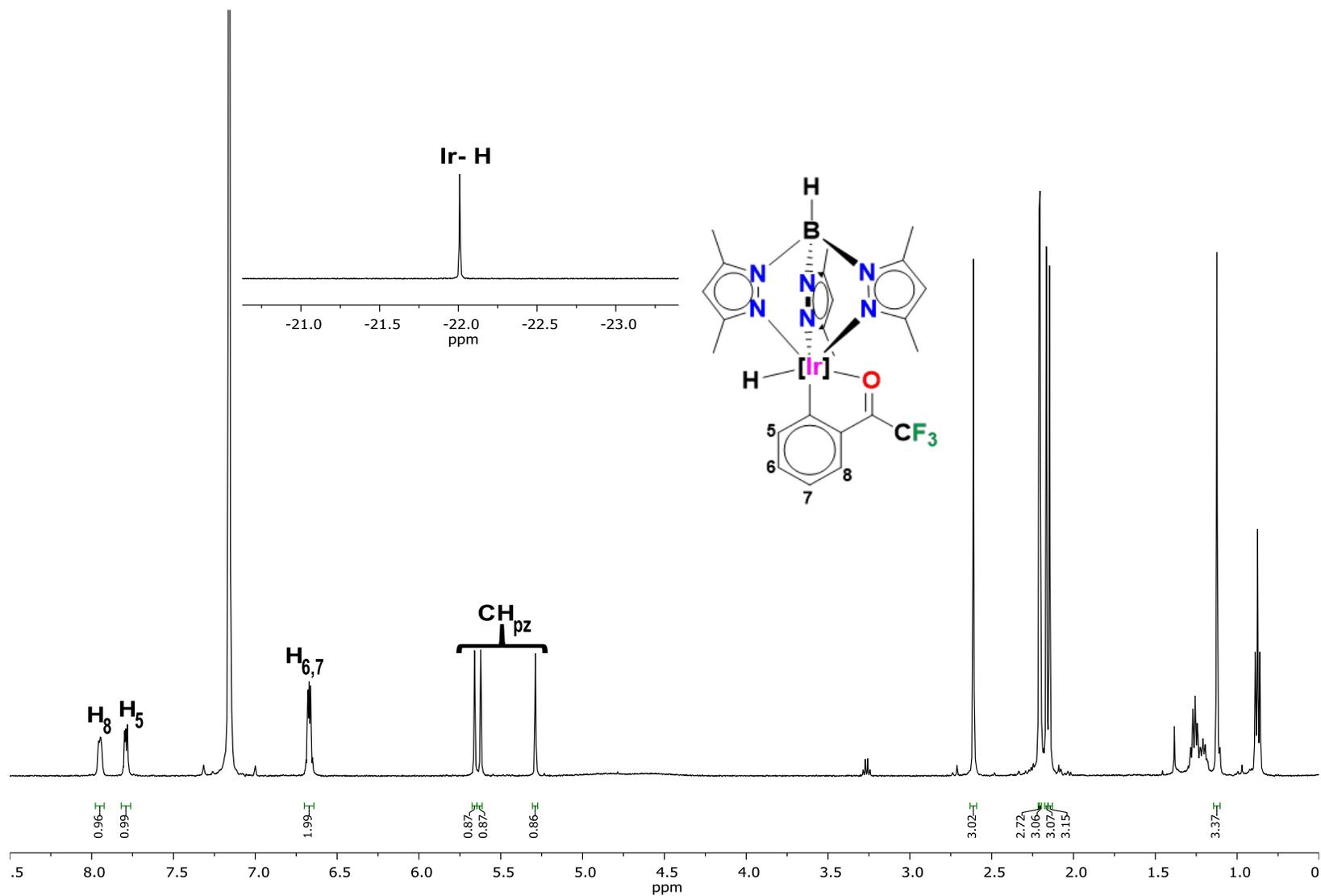


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **6** a 400 MHz en C_6D_6 .

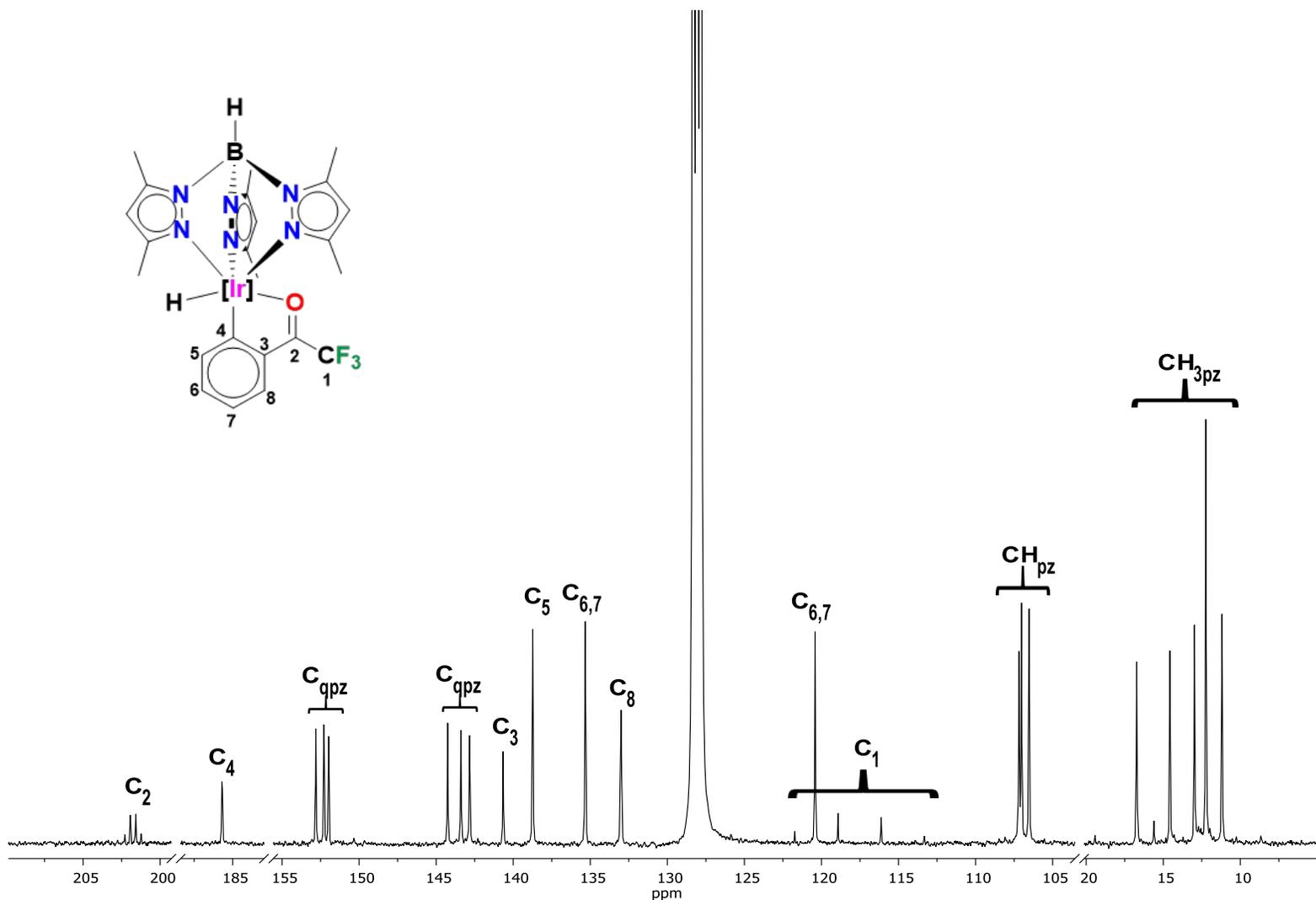


Figura 16. Espectro parcial de RMN de ^{13}C para el complejo **6** a 100 MHz en C_6D_6 .

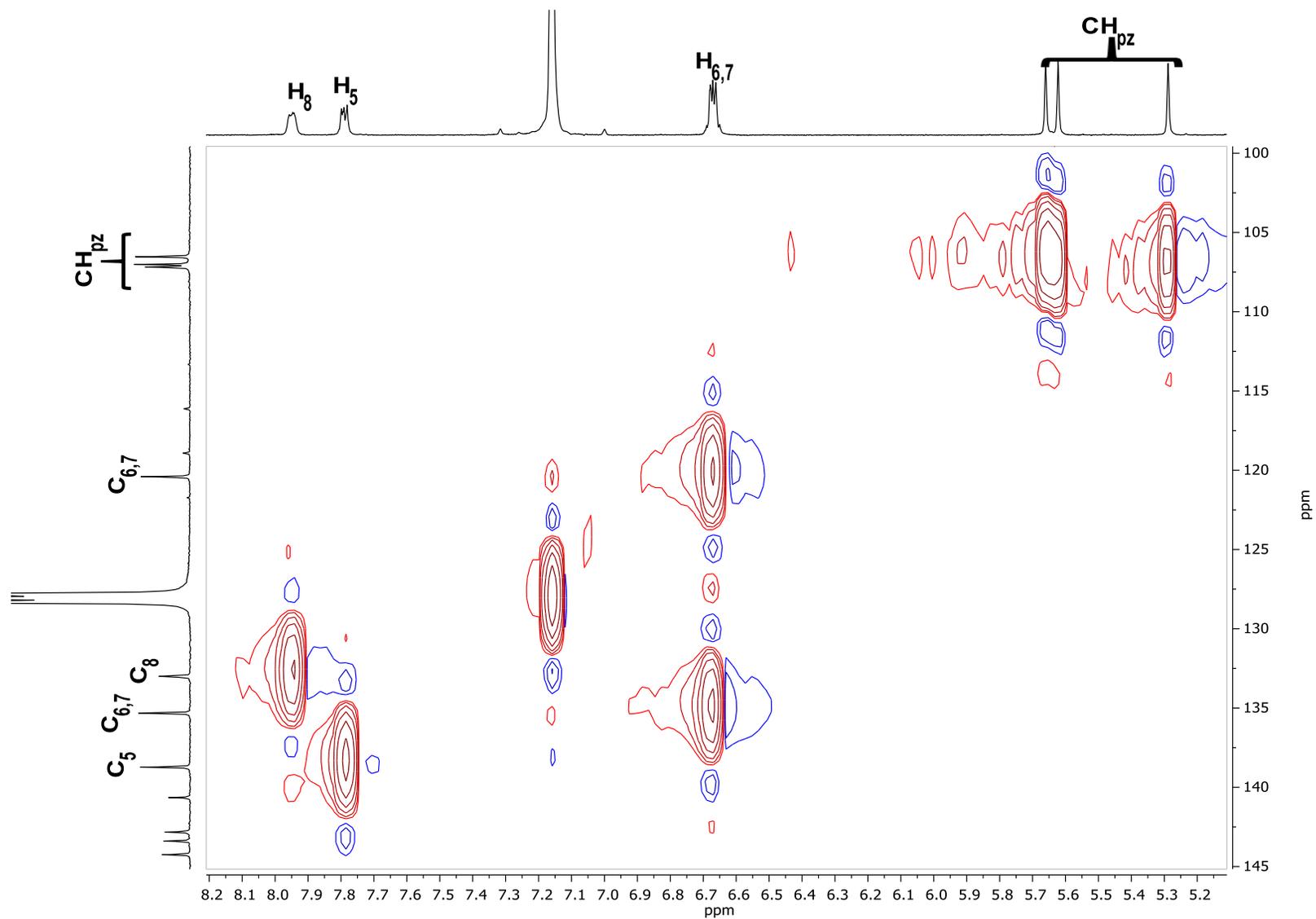


Figura 17. Ampliación del espectro HSQC en C_6D_6 para 6.

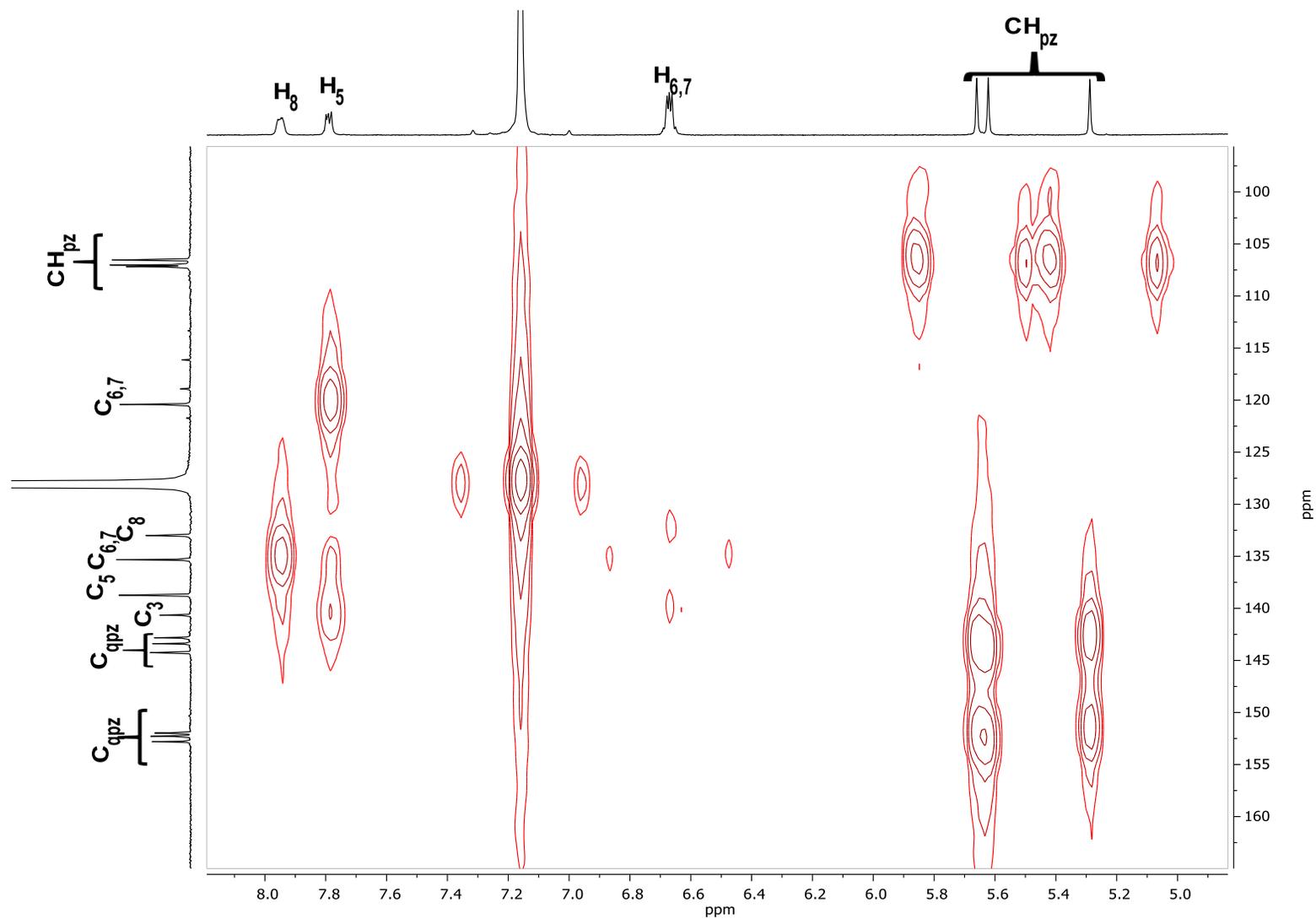
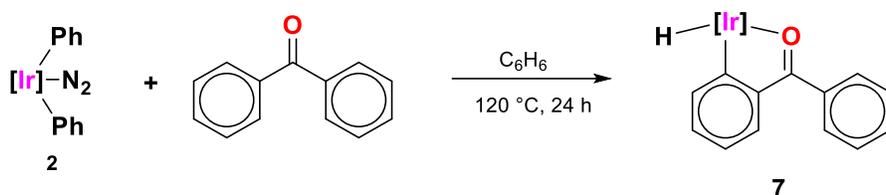


Figura 18. Ampliación del espectro HMBC en C_6D_6 para **6**.

IV.5 Activación de benzofenona.

El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ reacciona con benzofenona en C_6H_6 a $120\text{ }^\circ\text{C}$, formando como producto principal el compuesto **7**, un sólido verde oscuro, que se separa mediante columna cromatográfica en gel de sílice y se purifica de una mezcla pentano – éter etílico con rendimiento del 44%. Este compuesto presenta la activación de un enlace C-H en posición *orto* de un anillo aromático de la cetona (Esquema 16).



Esquema 16. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con benzofenona.

El análisis de la estructura propuesta muestra que, al no tener sustituyentes en alguno de los dos anillos aromáticos de la cetona la activación se favorece en posición *orto*. Primeramente, se lleva a cabo la coordinación del oxígeno de la cetona al centro metálico, lo cual conlleva a la activación de un enlace C-H adyacente y la formación de un metalaciclo.

La caracterización del compuesto **7** se llevó a cabo por espectroscopía de IR y RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de infrarrojo se observa la banda característica de vibración del enlace B-H del ligante Tp^{Me_2} en 2514 cm^{-1} , la banda de vibración correspondiente para el ligante hidruro se observa en 2134 cm^{-1} . Por último, en 1544 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al grupo carbonilo (C=O).

En la figura 19 se muestra el espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 ,³¹ las señales a frecuencias 7.95 (d), 7.75 (d), 6.92 (t) y 6.82 (t) se asignan a los protones aromáticos H-7, H-4, H-6 y H-5 respectivamente, los desplazamientos químicos observados corresponden a la

³¹ Este compuesto también presenta el intercambio del hidruro con un átomo de cloro en disolvente clorados, por lo cual toda la espectroscopía de RMN se realizó en C_6D_6 .

activación en posición *orto*, que ocurre en un anillo aromático de la cetona. Por lo tanto, las señales en 7.66 (dd) y 7.06 (dd) se asignan a los protones aromáticos del sustituyente arilo de la cetona. Las señales características del ligante Tp^{Me_2} se muestran en 5.73, 5.69 y 5.44 ppm, como señales simples para los grupos C-H_{pz}, así como en 2.65, 2.37, 2.26, 2.22 y 1.27 ppm se asignan a los grupos CH_{3pz}. Por otra parte, el ligante hidruro se encuentra a frecuencias bajas en -21.76 ppm.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 20), se asignó con ayuda de los experimentos en dos dimensiones HSQC y HMBC (figura 21 y 22). Las señales para el ligante Tp^{Me_2} correspondientes a los carbonos cuaternarios del anillo de pirazol se muestran entre 152.6-151.6 y 143.8-142.7 ppm. Las señales en 107.1, 106.8 y 106.2 ppm se asignan a los grupos C-H_{pz}, los desplazamientos químicos para los grupos CH_{3pz} se encuentran en 16.9, 14.9, 13.1, 12.4, 12.8 y 11.6 ppm. Los desplazamientos químicos correspondientes a la cetona se muestran en 216.5 ppm, característico del grupo -C=O, en 177.0 y 145.8 ppm se observan las señales para los carbonos cuaternarios C-2 y C-3 ppm respectivamente, estos carbonos muestran un claro efecto de desprotección por parte del centro metálico, contrario a la señal del carbono C-13 que se presenta en 131.8 ppm. También en 139.0, 134.6, 133.2 y 119.6 ppm se observan las señales de los carbonos C-7, C-4, C-6 y C-5 pertenecientes al fragmento arilo que presenta la activación de un enlace C-H aromático. Por último, se observa una única señal en 129.9 ppm para los carbonos aromáticos correspondientes del sustituyente arilo.

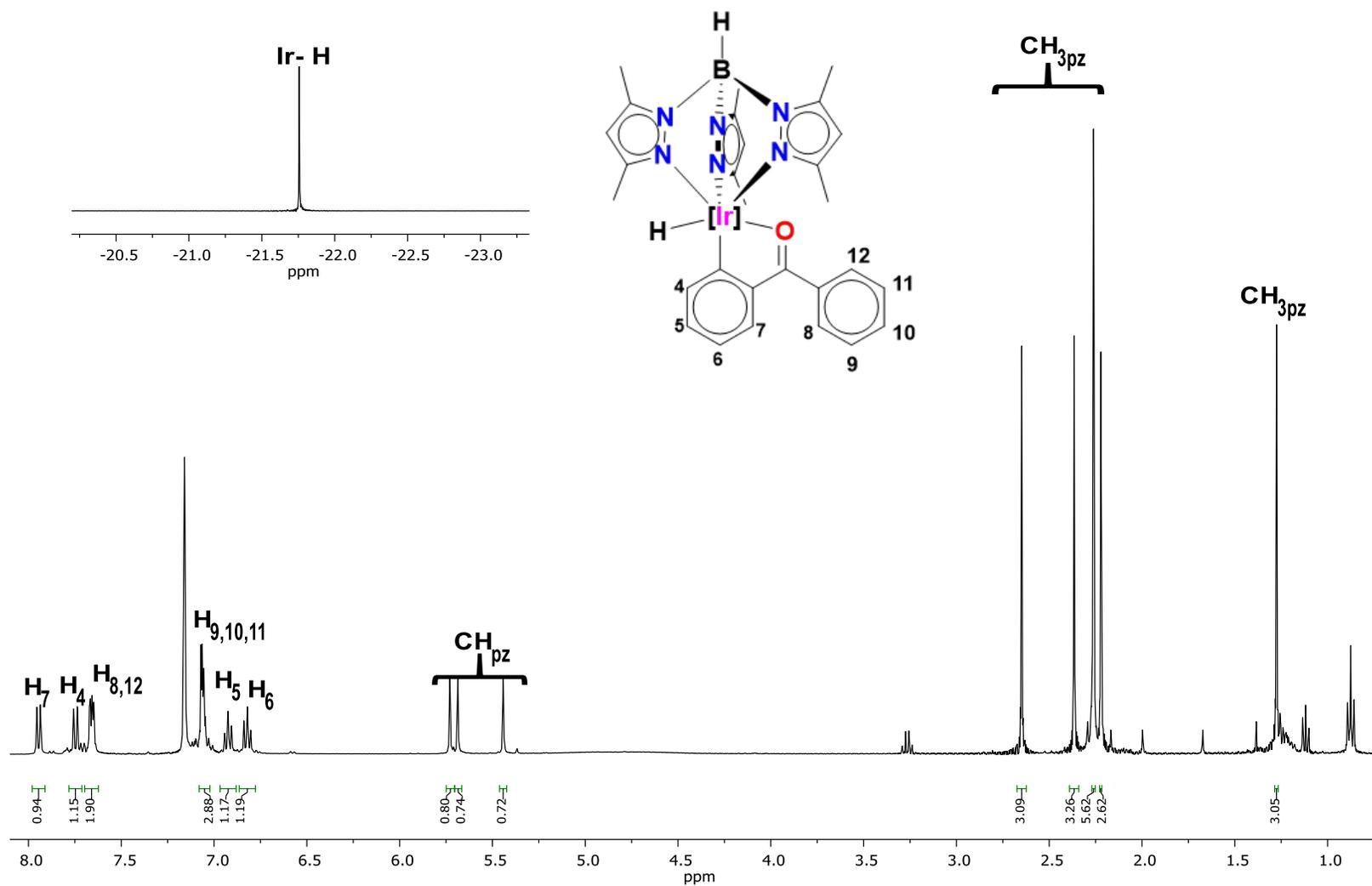


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **7** a 400 MHz en C_6D_6

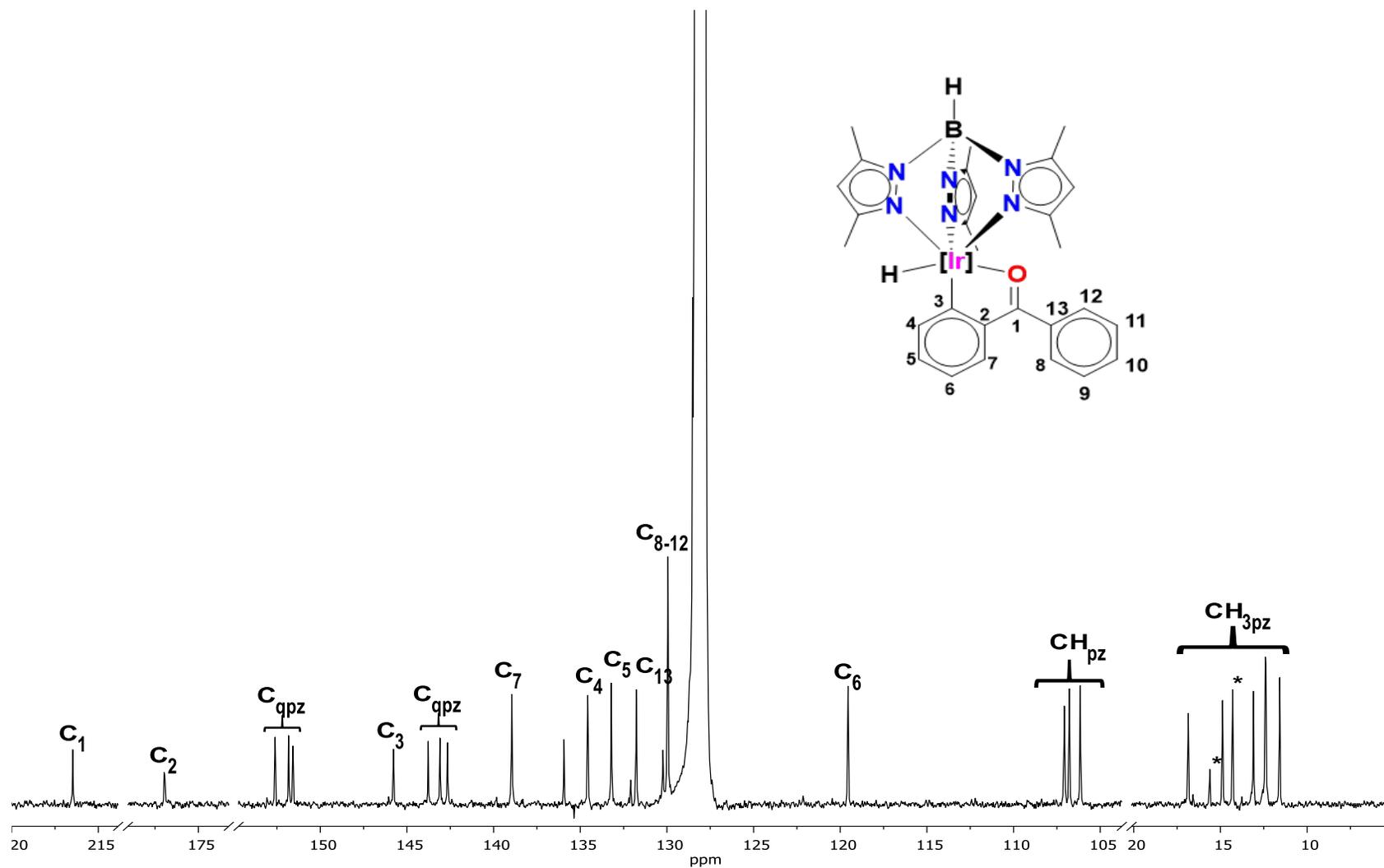


Figura 20. Espectro parcial de RMN de ^{13}C para el complejo **7** a 100 MHz en C_6D_6 . *impurezas

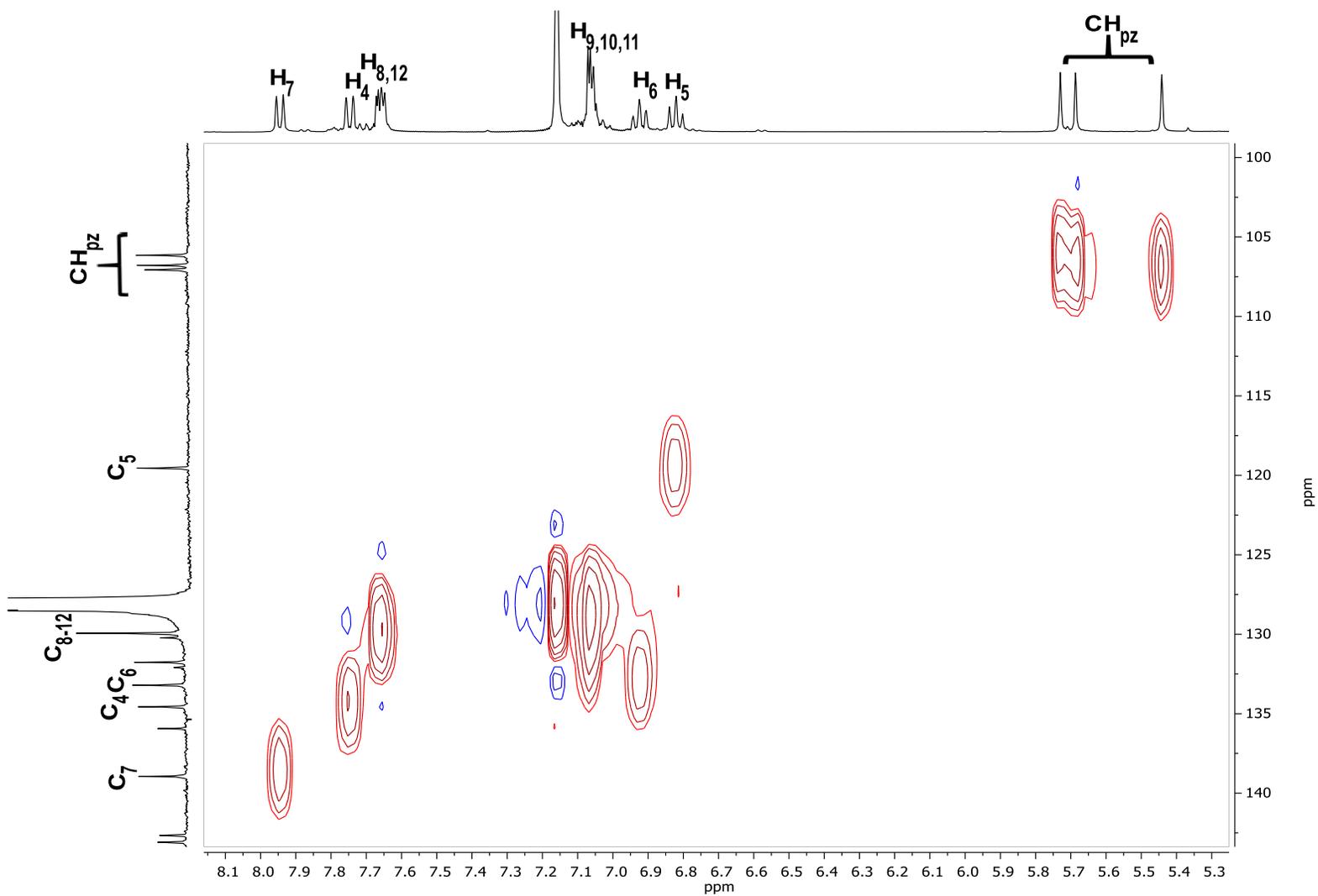


Figura 21. Ampliación del espectro HSQC en C_6D_6 para 7

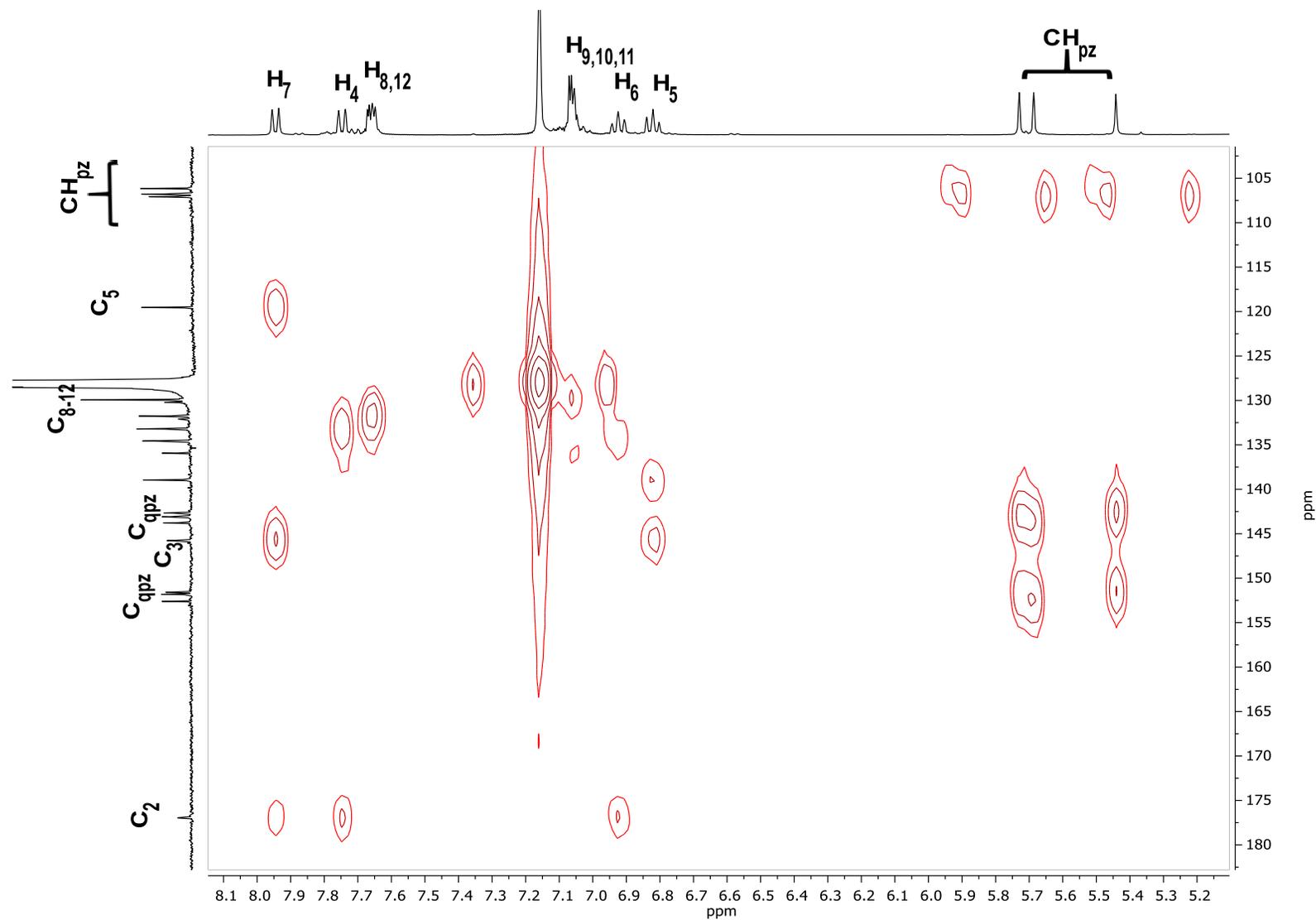


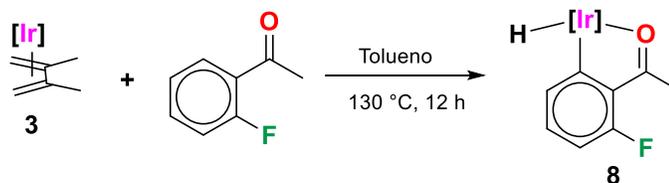
Figura 22. Ampliación del espectro HMBC en C_6D_6 para **7**

IV.6 Activación de cetonas aromáticas por acción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$.

Desde hace algunos años se han llevado a cabo estudios sobre el tipo de reactividad que presenta el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$, particularmente en presencia de bases de Lewis³², reacción que da como resultado la formación de aductos del tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2:\sigma^2\text{-CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)(\text{L})]$, que dependiendo de la naturaleza de L, puede evolucionar hacia otros productos. Asimismo, es conocida la reactividad de dicho complejo con benceno, que resulta en la eliminación del ligante dieno, parcialmente hidrogenado, como consecuencia de la activación C-H del benceno.⁶ Con base en lo anterior se estudió la reactividad del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a las cetonas aromáticas fluoradas, dando lugar a activaciones de enlaces C-H aromático, como se presenta a continuación.

IV.7 Activación de 1-(2-fluorofenil)etanona.

Cuando se hace reaccionar el complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con 1-(2-fluorofenil)etanona en tolueno a 130 °C, se obtiene un sólido verde oscuro, que se separa mediante columna de sílica gel y se purifica de una mezcla pentano – éter etílico con rendimiento del 39%. El producto formado presenta la activación del enlace C-H aromático en posición *orto*, dando lugar a la generación de un hidruro complejo (Esquema 17).



Esquema 17. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con 1-(2-fluorofenil)etanona.

³² Salazar-Pereda, V. *Estudio de la reactividad de complejos de iridio que contiene el ligando Tp^{Me_2} frente a sustratos orgánicos: Activación de aldehídos y tiofenos*. Tesis de Doctorado. Universidad de Sevilla, CSIC, Sevilla, 1999.

El compuesto **8** se caracterizó por espectroscopía de IR y RMN ^1H , ^{13}C y dos dimensiones.

En el espectro de infrarrojo se observan las bandas de vibración para el enlace B-H del ligante Tp^{Me_2} en 2551 cm^{-1} , y para el hidruro coordinado en 2141 cm^{-1} . La banda de vibración para el grupo carbonilo se encuentra en 1551 cm^{-1} y para el enlace C-F en 1206 cm^{-1} .

El espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 se muestra en la figura 23. Las señales en la zona de aromáticos en 7.48 (d), 6.72 (qd) y 6.43 (dd) ppm corresponden a los protones H-5, H-6 y H-7 de la agrupación C-H del anillo aromático de la cetona, que se asignan de esta manera debido a que el hidrógeno (H-7) que se encuentra en posición *orto* al grupo sustituyente flúor se encuentra protegido por efectos electrónicos. La señal correspondiente al fragmento metilo unido al grupo carbonilo se muestra en 2.67 ppm como una señal doble con constante de acoplamiento $^5J_{\text{HF}} = 4.2\text{ Hz}$. El ligante Tp^{Me_2} presenta las señales correspondientes a las agrupaciones C-H en los desplazamientos químicos 5.75, 5.65 y 5.41 ppm como señales simples, las señales de los metilos de pirazol se encuentran como seis señales simples en 2.65, 2.26, 2.24, 2.23, 2.19 y 1.25 ppm. Por último, la señal característica del ligante hidruro se observa en -21.81 ppm.

A partir del espectro de RMN de ^1H y con ayuda de los experimentos en dos dimensiones de correlación heteronuclear HSQC y HMBC (Figura 25 y 26) fue posible asignar las señales en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la figura 15. La señal característica para el grupo C=O se observan en 218.1 ppm con constante de acoplamiento de $^3J_{\text{CF}} = 5.3\text{ Hz}$, esto es debido a la cercanía que se tiene con el C-F de la posición en *orto*. En 176.7 ppm se observa la señal del carbono cuaternario (C-4), cuyo desplazamiento se debe al efecto de desprotección por parte del átomo de iridio. En 165.41 ppm se presenta el carbono cuaternario del fragmento C-F, con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{CF}} = 262.3\text{ Hz}$. En 135.7 ppm se observa la señal correspondiente al carbono C-3, mientras que las señales para la agrupación C-H aromáticos se muestran en 135.1, 134.3, 105.2 para lo carbonos

etiquetados como C-6, C-5 y C-7, este último con una constante de acoplamiento de ${}^2J_{CF} = 21.4$ Hz debido a la cercanía con el átomo de flúor que, por efectos electrónicos protege al carbono adyacente. El desplazamiento químico para el metilo unido al grupo carbonilo se observa en 26.3 ppm con una constante de acoplamiento de ${}^4J_{CF} = 8.3$ Hz.

El ligante Tp^{Me_2} presenta las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de pirazol entre 152.5-151.5 y 143.8-142.7 ppm, los desplazamientos químicos para la agrupación CH_{pz} son 107.1, 106.8 y 106.2 ppm, por último, para $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se observan en 26.3, 16.7, 14.7, 13.0, 12.4 y 11.6 ppm.

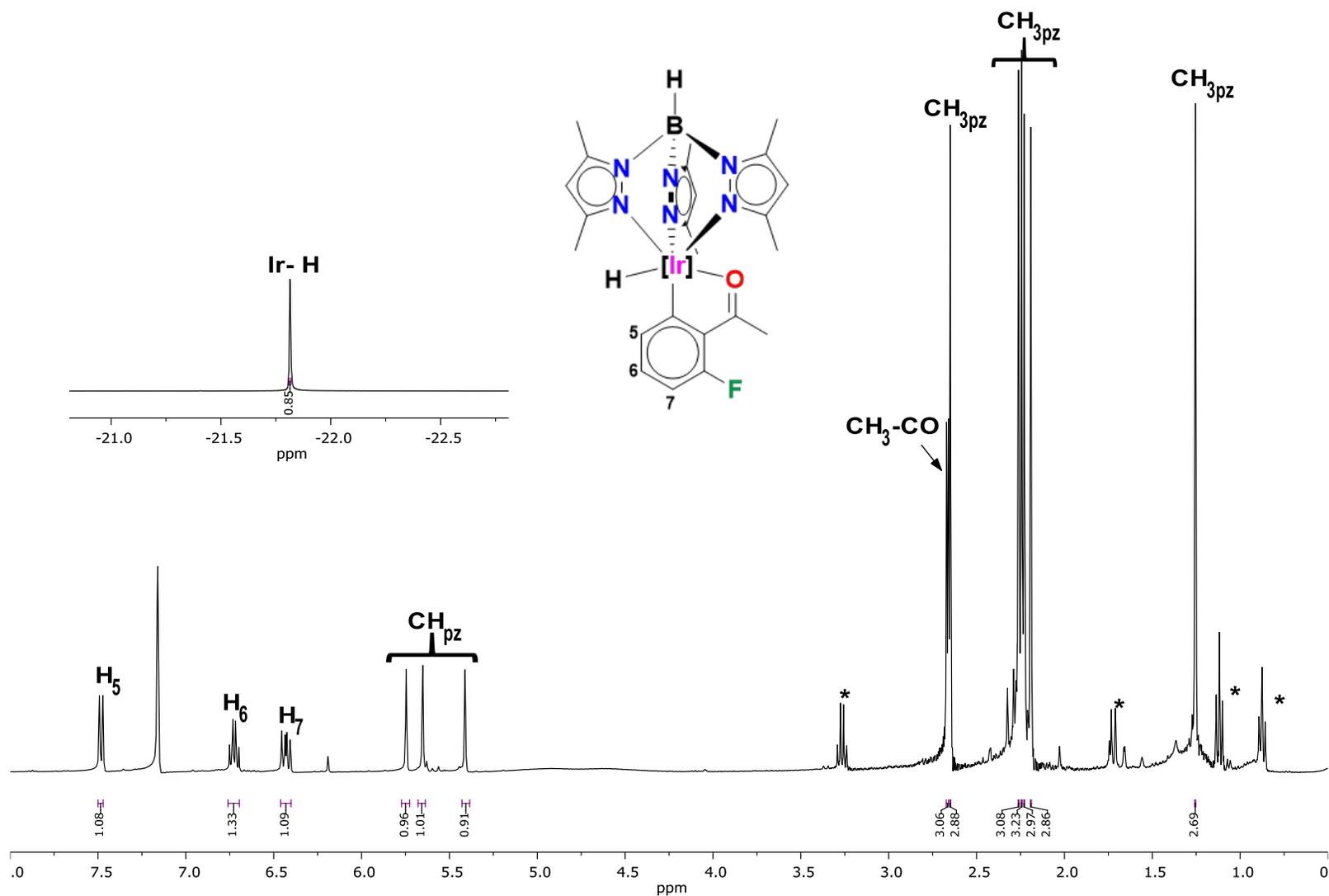


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **8** a 400 MHz en C_6D_6 . *impurezas

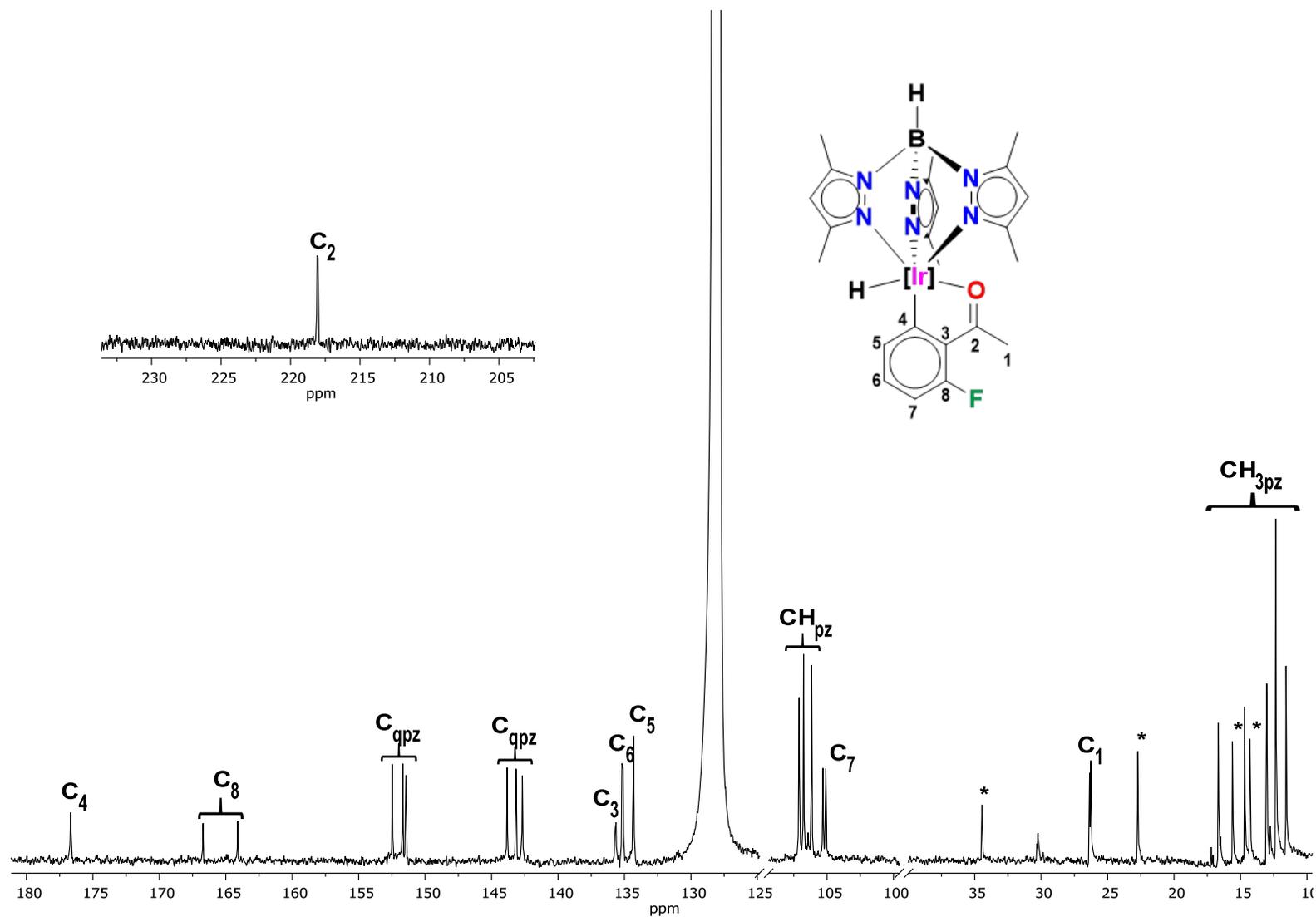


Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **8** a 100 MHz en C_6D_6 . *impureza

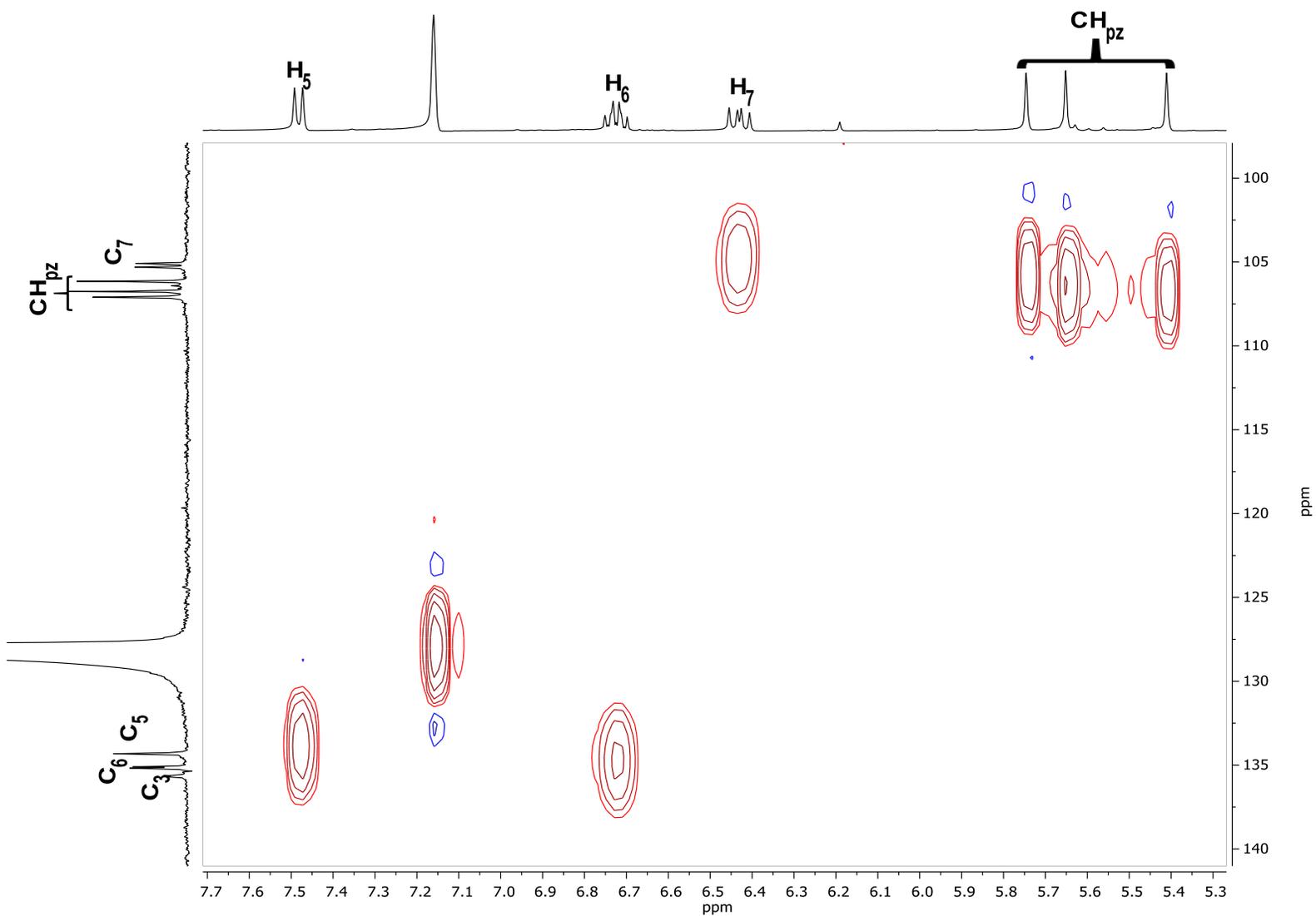


Figura 25. Ampliación del espectro HSQC en C_6D_6 para **8**

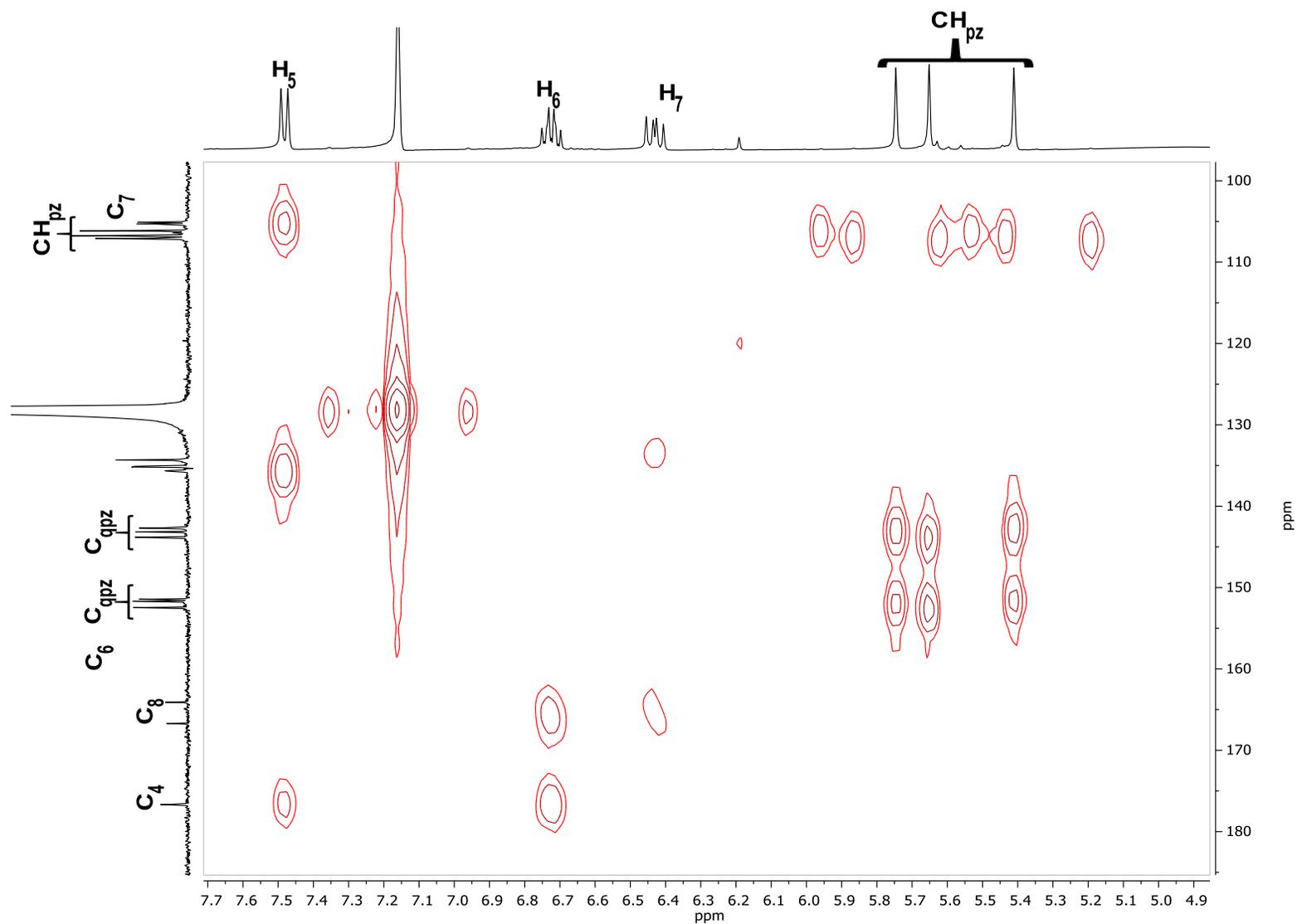
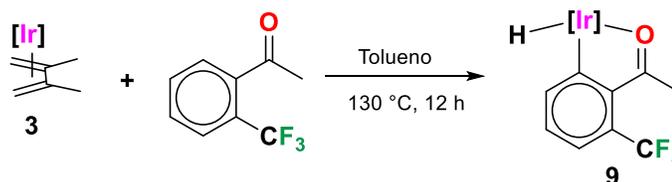


Figura 26. Ampliación del espectro HMC en C_6D_6 para **8**.

IV.8 Activación de 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona.

La reacción del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona (42 μL , 0.29 mmol) en tolueno, llevó a la formación de un sólido, el cual se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando como eluyente pentano. Se obtuvo el compuesto 16 con rendimiento del 45% (Esquema 18).



Esquema 18. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con 2-(trifluorometil)acetofenona.

La caracterización de este compuesto se realizó por espectroscopía de IR y RMN de ^1H , ^{13}C y dos dimensiones.

El espectro de infrarrojo muestra la banda característica para la vibración de enlace B-H del ligante Tp^{Me_2} en 2523 cm^{-1} , para el ligante hidruro la banda de vibración correspondiente se observa en 2138 cm^{-1} . La banda correspondiente a la vibración de enlace del grupo carbonilo se encuentra en 1547 cm^{-1} y la banda para la vibración del enlace de la agrupación CF_3 se muestra en 1206 cm^{-1} .

En la figura 27 se muestra el espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 , las señales en la zona de aromáticos en 7.89 (d), 7.16 y 6.54 (t) corresponden a los protones H-5, H-7 y H-6, del anillo aromático de la cetona, esto se corrobora mediante los experimentos en dos dimensiones. En particular, se observa la correlación de un fragmento C-H en la RMN de ^{13}C con la señal del H-7 que se superpone con la del disolvente (figura 17). El desplazamiento químico del grupo metilo unido al grupo carbonilo se presenta en 2.93 ppm. Para el ligante Tp^{Me_2} las señales características de esta agrupación se presentan en 5.74, 5.65 y 5.36 ppm

como señales simples, con intensidades relativas de 1:1:1 y las señales de los metilos se muestran en 2.62, 2.24, 2.17, 2.14 y 1.14 ppm. Por último, el desplazamiento químico para el ligante hidruro se observa en -21.97 ppm.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la figura 28, se asignó con la ayuda de los experimentos en dos dimensiones de correlación heteronuclear HMBC (figura 30) y HSQC. Las señales para el ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ correspondientes a los C_{qpz} se observan entre 152.3-151.6 y 144.0-143.1 ppm. Las señales en 107.2, 106.9, 106.2 ppm se asignan a los grupos C-H_{pz} , los desplazamientos químicos para los grupos $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se encuentran en 16.6, 14.7, 13.0, 12.3 y 11.3 ppm. Los desplazamientos químicos correspondientes a la cetona se muestran en 219.7 ppm para el carbono del grupo C=O , en 181.7 y 141.2 ppm se observan las señales para los carbonos cuaternarios C-4 y C-3. La señal para el carbono etiquetado como C-9 tiene un desplazamiento de 124.9 ppm con constante $^1J_{\text{CF}} = 273.2$ Hz, la asignación de esta señal se realizó por comparación con el espectro de RMN de ^{13}C la cetona libre, en donde a 124.0 ppm se observa la señal cuádruple característica del sustituyente CF_3 con constante de acoplamiento $^1J_{\text{CF}} = 273.5$ Hz. En 142.8 y 131.0 ppm se observan las señales de los carbonos C-5 y C-6 pertenecientes al fragmento arilo de la cetona, la señal en 118.8 ppm también corresponde a dos carbonos de este fragmento, etiquetados como C-7 y C-8 ya que presenta el acoplamiento $^3J_{\text{CF}} = 7.1$ Hz. Por último, se observa una señal en 26.3 ppm con constante de acoplamiento $^5J_{\text{CF}} = 6.8$ Hz que corresponde con el carbono del grupo metilo unido a carbonilo, esto corrobora con el experimento HMBC, ya que se observa la señal de correlación entre el fragmento $-\text{CH}_3$ y el carbono C=O .

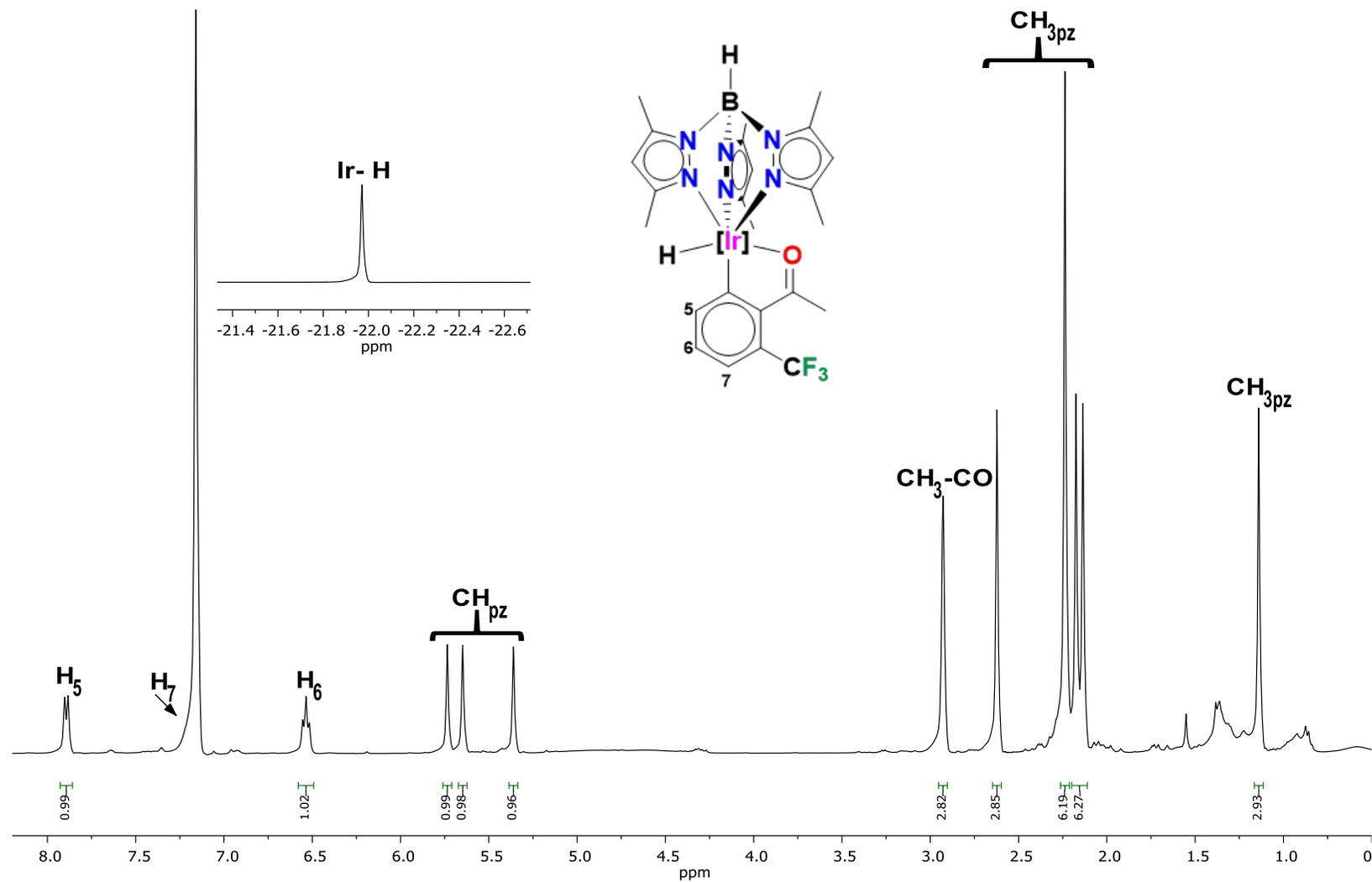


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **9** a 400 MHz en C_6D_6 .

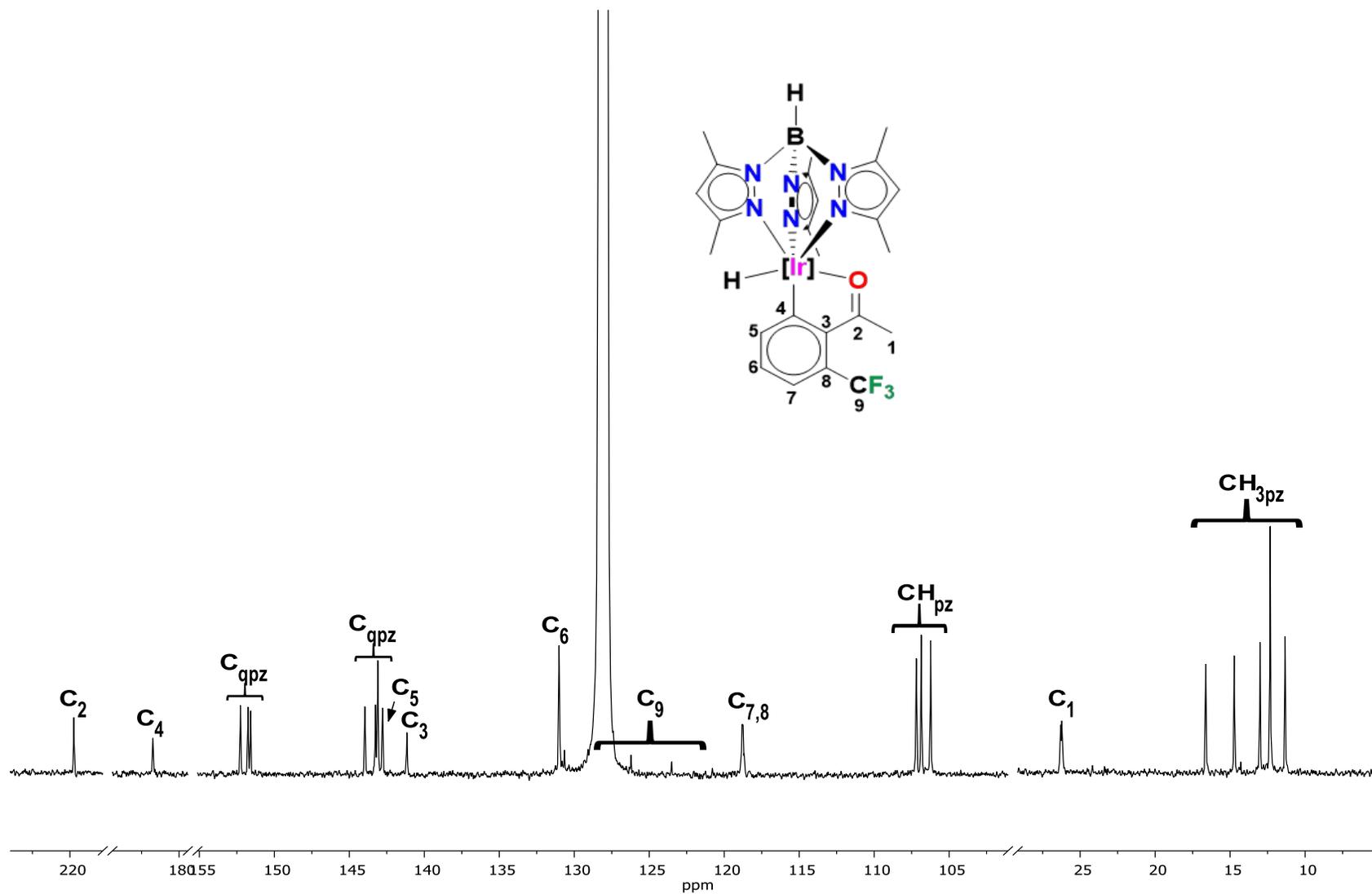


Figura 28. Espectro parcial de RMN de ^{13}C para el compuesto **9** a 100 MHz en C_6D_6

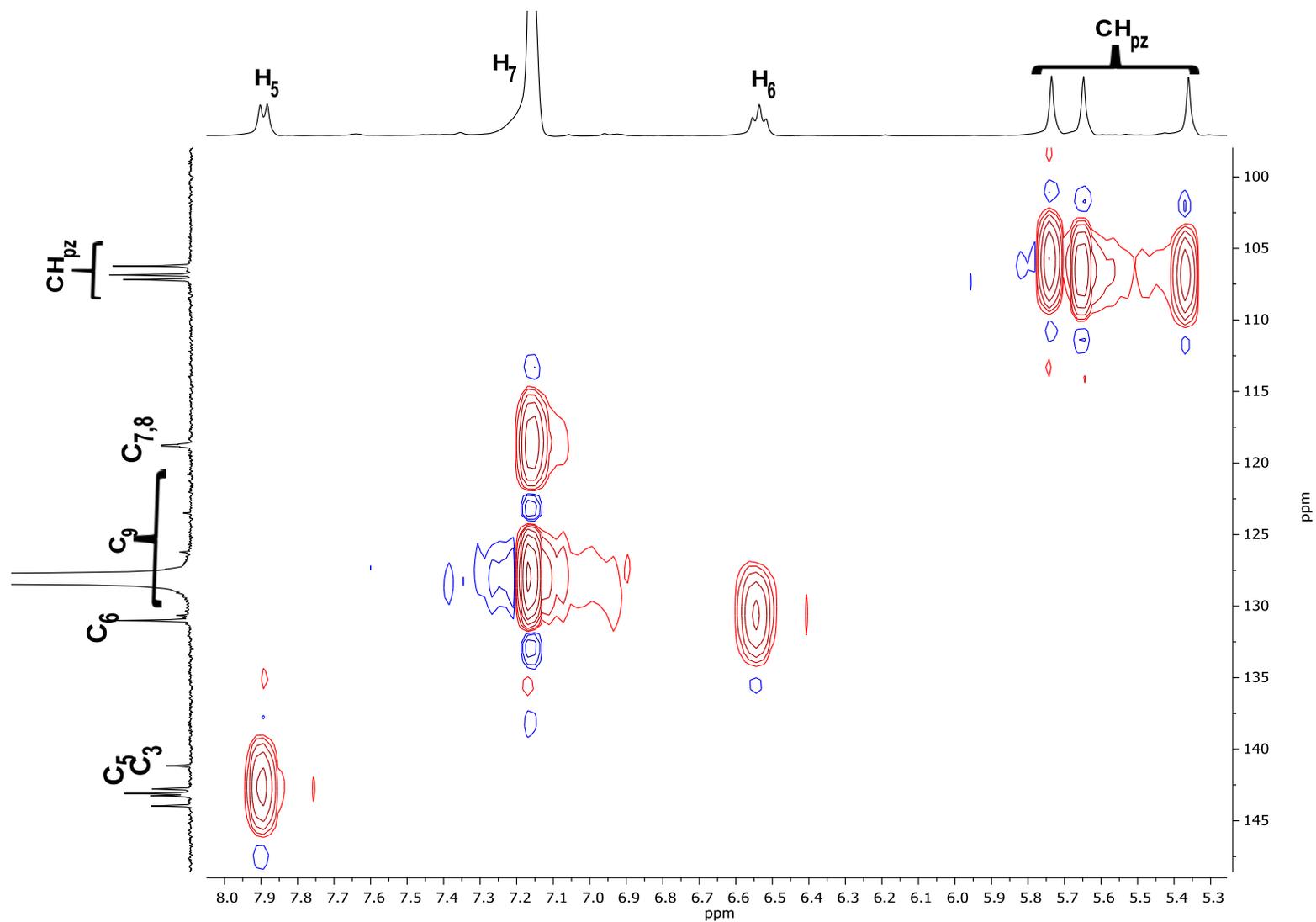


Figura 29. Ampliación del espectro HSQC en C_6D_6 para el compuesto **9**.

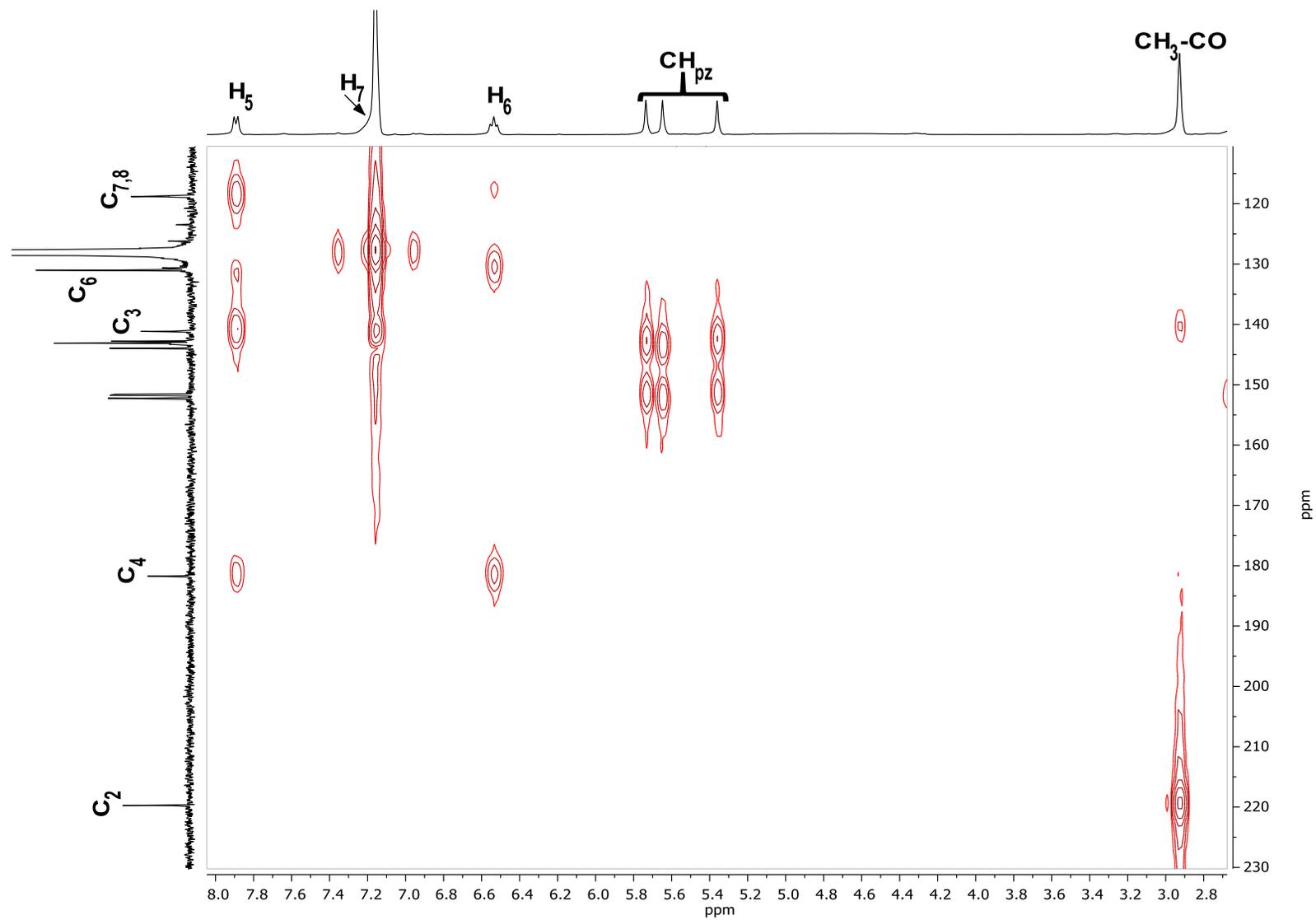
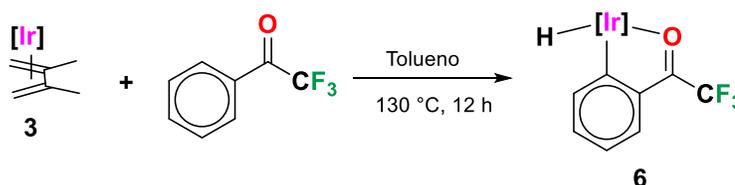


Figura 30. Ampliación del espectro HSQC en C_6D_6 para el compuesto **9**.

IV.9 Activación de 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona.

El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2)]$ se hizo reaccionar con 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona en tolueno, durante 12 h a 130 °C. Se obtuvo un sólido que se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando como eluyente pentano. Así, se obtiene el compuesto **6** con rendimiento del 39% (Esquema 19).



Esquema 19. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2)]$ con 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona.

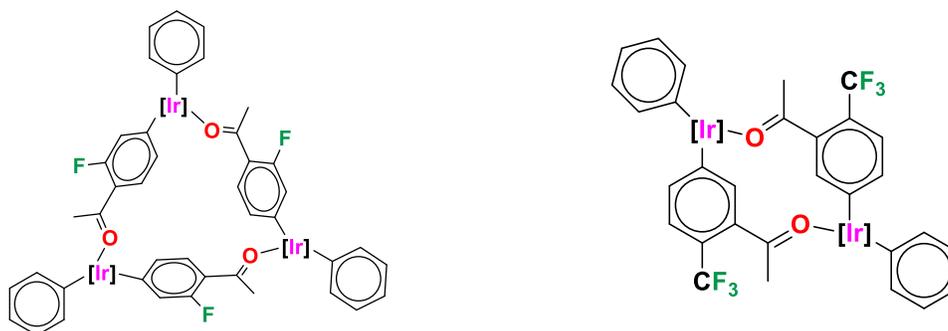
La discusión de este compuesto se realizó en un apartado anterior, que es el correspondiente a la activación de esta cetona 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona en presencia del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrPh}_2\text{N}_2]$, obteniéndose el mismo producto de reacción, pero con un rendimiento menor. Ya que a partir del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2)]$ se mejora el rendimiento que va del 27% al 39%. Debido a las condiciones de reacción utilizadas para la reacción del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrPh}_2\text{N}_2]$ en presencia de 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona que implica el uso de benceno como disolvente y atmósfera de N_2 , es posible que no se favorezca la formación del intermediario de 16 e⁻ $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, sino que se favorece la formación del complejo difenilo dinitrógeno. Contrario a la reacción utilizando como material de partida al complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2)]$ que, se lleva a cabo en un menor tiempo de reacción y en condiciones similares de calentamiento y bajo atmósfera de N_2 .

La reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ en presencia de las cetonas fluoradas mostro ser selectiva en la activación de enlaces C-H en posición *orto*. La coordinación que se lleva a cabo a través del átomo de oxígeno del C=O, promueve la activación del enlace C-H de la posición *orto* y la generación de un hidruro complejo.

La presencia de sustituyentes en posición *orto* del anillo aromático de la cetona no mostraron algún efecto estérico o inductivo que modificara la posición de activación del enlace C-H. Por lo cual, se deduce que el grupo cetona es quien dirige la activación de los enlaces C-H adyacentes, lo cual conlleva a la formación de un metalaciclo.

VI. CONCLUSIONES

1. La reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con 1-(2-fluorofenil)etanona conduce a la formación de un nuevo complejo trinuclear de Ir(III) con activación del enlace *para* C-H; mientras que la reacción con 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona lleva a la formación de un complejo dinuclear a través de la activación del enlace C-H en posición *meta* al grupo cetónico.

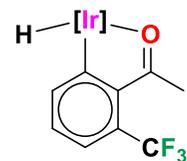
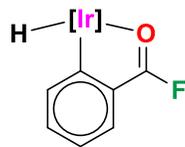
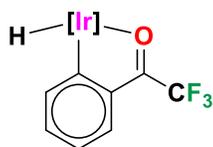


El estudio por difracción de rayos X de monocristal confirma que los complejos trinuclear y dinuclear presentan una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de iridio.

2. El estudio por RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona y benzofenona, confirma una reactividad diferente a las anteriores. Los productos son especies de $18 e^-$ en donde el estado de oxidación para el átomo metálico de Ir es (III). En estos casos la activación C-H se lleva a cabo a través de la posición *orto* del anillo aromático.



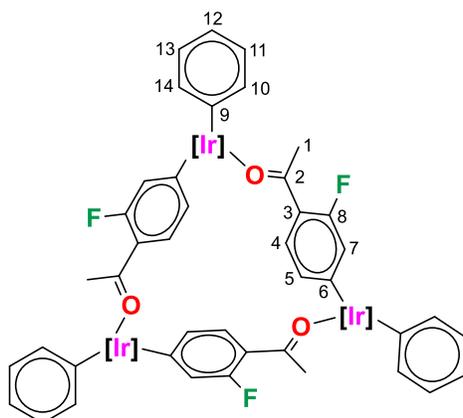
3. La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ en presencia de las cetonas fluoradas (1-(2-fluorofenil)etanona, 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona y 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona es selectiva para la formación de nuevos complejos de Ir(III) de $18 e^-$, con activación en posición *orto* de un enlace C-H y la generación de un hidruro complejo.



VII. PARTE EXPERIMENTAL

El análisis elemental de los compuestos incluidos en el presente trabajo se ha llevado a cabo en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas (Sevilla) (Analizador Elemental LECO CHNS-TruSpec). Los espectros de IR fueron obtenidos en un aparato Bruker Tensor 27. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se han registrado en un espectrómetro Bruker modelo DRX-400 y Bruker de 400 MHz. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales residuales de resonancia del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. La mayoría de las asignaciones de ^1H y ^{13}C se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos COSY, NOESY, HSQC y HMBC). Todos los experimentos para la obtención de nuevos complejos de iridio, se realizaron bajo atmósfera de N_2 utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con nitrógeno). Algunos de los disolventes y reactivos líquidos utilizados se secaron, destilaron y desgasificaron antes de usarse siguiendo procedimientos convencionales. Los estudios de difracción de rayos X se han realizado en un difractómetro Bruker Nonius X8 APEX-II y en un difractómetro Xcalibur, Atlas, Gemini.

Compuesto 4 (C₈₇H₉₉N₁₈O₃F₃Ir₃B₃)



Síntesis

En un matraz Schlenk se agregaron 60 mg (0.09 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}IrPh₂N₂] con 1-(2-fluorofenil)etanona (25 μL, 0.16 mmol) en 1 mL de benceno. Posteriormente, la disolución se agitó durante 24 h a 80 °C. Al cabo de este periodo se observa la formación de un precipitado de color amarillo. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se adicionan 4 mL de pentano y 2 mL de éter etílico, se deja en agitación y posteriormente se filtra. Se obtuvo el compuesto trimérico con rendimiento del 48% (30.0 mg).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

Peso Molecular: 2110.956 g/mol

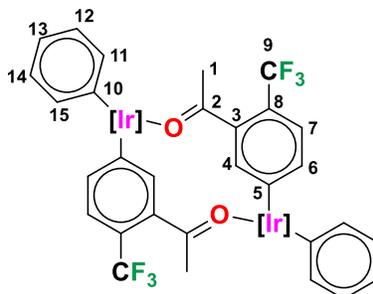
IR (nujol) cm⁻¹: ν 2526 (B–H); 1563 (C=O); 1308 (C–F).

RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 9.03 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H)(H-4), 8.52 (m, 2H)(H-14,10), 7.38 (m, 1H)(H-12), 6.91 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H)(H-13), 6.71 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H)(H-11), 6.27 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H)(H-5), 6.10 (d, ³J_{HF} = 16.5 Hz, 1H)(H-7), 5.79, 5.67, 5.60 (s, 1H cada CH_{3pz}), 2.53, 2.48, 2.46 (s, 1:1:1, 3 CH_{3pz}), 1.49 (d, ⁵J_{HF} = 6.2 Hz, 3H)(CH₃CO), 1.26, 1.10, 0.66 (s, 1:1:1, 3 CH_{3pz}).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) δ (ppm): 207.4 (C-2), 159.4 (d, ¹J_{CF} = 259.9 Hz) (C-8), 152.5, 152.1, 149.7 (C_{qpz}), 144.0, 143.5, 143.4 (C_{qpz}), 140.3 (C-5), 135.3 (C-14,10), 134.8 (C-3), 133.3 (C-4), 128.5 (C-9), 127.7 (d, ²J_{CF} = 18.4 Hz) (C-7), 125.7 (C-11), 125.5 (C-12), 125.2 (C-14,10), 121.5 (C-13), 117.1 (d, ³J_{CF} = 9.8 Hz) (C-6), 108.0, 107.1, 106.8 (CH_{3pz}), 28.8 (d, ⁴J_{CF} = 11.7 Hz)(C-1), 16.8, 13.5, 12.7, 12.7, 12.3, 10.7(CH_{3pz}).

Análisis Elemental calculado para este complejo C₂₉H₃₃N₆O₁IrB: C, 49.5; H, 4.7; N, 11.9.

Compuesto 5 (C₆₀H₆₆N₁₂O₂F₆Ir₂B₂)



Síntesis

En un matraz Schlenk se agregaron (100 mg, 0.15 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}IrPh₂N₂] con 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona (25 μL, 0.16 mmol) en 1 mL de benceno, posteriormente la disolución se agitó durante 24 h a 80 °C. Al cabo de este periodo se observa la formación de un precipitado de color amarillo; se adiciona a la mezcla de reacción éter etílico, se deja en agitación y posteriormente se filtra. Obteniéndose el compuesto dimérico con un rendimiento del 22% (25.0 mg).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

Peso Molecular: 1507.318 g/mol

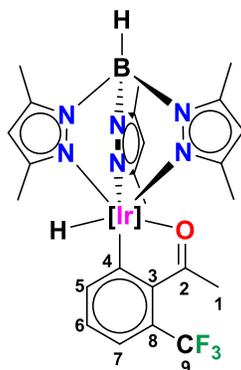
IR (nujol) cm⁻¹: ν 2528 (B–H); 1547 (C=O); 1315 (CF₃).

RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 8.77 (s, 1H) (**H-4**), 7.49 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H) (**H-15**), 6.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H) (**H-7**), 6.83 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H) (**H-6**), 6.79 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H) (**H-13**), 6.73 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H) (**H-14**), 6.64 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H) (**H-12**), 6.27 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H) (**H-11**), 5.82, 5.81, 5.76 (s, 1H cada **CH_{pz}**), 2.55, 2.53, 2.52 (s, **1:1:1, 3 CH_{3pz}**), 1.99 (s, 3H)(**CH₃CO**), 1.76, 1.15, 1.13 (s, **1:1:1, 3 CH_{3pz}**)

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 100 MHz) δ (ppm): 221.5 (**C-2**), 152.6, 152.3, 151.1 (**C_{qpz}**), 147.0 (**C-3**), 144.1 (**C-6**), 143.8, 143.6 (**C_{qpz}**), 140.7 (**C-11**), 136.2 (**C-4**), 135.3 (**C-5**), 134.0 (**C-10**), 133.0 (**C-15**), 125.8 (**C-12**), 124.3 (**C-13**), 123.16 (q, ¹*J*_{CF} = 266.7 Hz) (**C-9**) 121.9 (d, ³*J*_{CF} = 5.5 Hz) (**C-7**), 121.3 (**C-14**), 108.2, 107.1, 106.9 (**CH_{pz}**), 29.7 (**C-1**), 17.5, 15.4, 13.5, 13.3, 12.8 (**CH_{3pz}**).

Análisis Elemental calculado para C₃₀H₃₃N₆OF₃IrB: C, 47.8; H, 4.4; N, 11.1. **Exp:** C, 47.8; H, 4.6; N, 11.0.

Compuesto 6 (C₂₃H₂₇N₆OF₃IrB)



Síntesis 1

En un matraz Schlenk se agregaron 80 mg (0.14 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}Ir(η⁴-CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)] con 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona (40 μL, 0.29 mmol) en 2 mL de tolueno. Posteriormente, la disolución se agitó durante 12 h a 130 °C. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido formado se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente pentano. Se obtuvo el compuesto con rendimiento del 39% (36.0 mg).

Síntesis 2

En un matraz Schlenk se agregaron 30 mg (0.04 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}IrPh₂N₂] con 2,2,2-trifluoro-1-feniletanona (7 μL, 0.05 mmol) en 1 mL de benceno. Posteriormente la disolución se agitó durante 24 h a 120 °C. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido formado se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente pentano. Se obtuvo el compuesto con rendimiento del 27% (8.0 mg).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido rojo oscuro

Peso Molecular: 663.534 g/mol

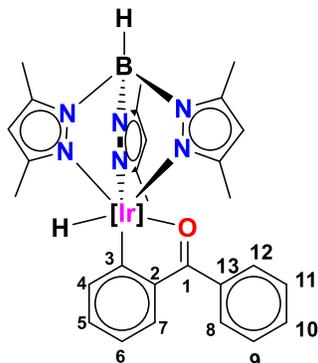
IR (nujol) cm⁻¹: ν 2523 (B–H); 2158 (Ir–H); 1548 (C=O); 1207-1195 (CF₃).

RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 7.94 (m, 1H) (**H-8**), 7.80 (m, 1H) (**H-5**), 6.67 (m, 2H) (**H-6,7**), 5.66, 5.63, 5.29 (s, 1H cada **CH_{pz}**), 2.61, 2.21, 2.16, 2.15, 1.12, (s, **1:2:1:1:1, 6 CH_{3pz}**) -22.02 (s, 1H)(**Ir-H**).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 100 MHz) δ (ppm): 201.8 (q, ²J_{CF} = 35.5 Hz)(**C-2**), 185.7 (**C-4**), 152.8, 152.3, 152.0 (**C_{qpz}**), 144.3, 143.4, 142.8 (**C_{qpz}**), 140.7 (**C-3**), 138.7 (**C-5**), 135.3 (**C-6,7**), 133.0 (**C-8**), 120.4 (**C-6,7**), 117.5 (q, ¹J_{CF} = 281.9 Hz)(**C-1**), 107.2, 107.0, 106.5 (**CH_{pz}**), 16.7, 14.6, 13.0, 12.2, 11.2 (**CH_{3pz}**).

Análisis Elemental calculado para C₂₃H₂₇N₆OF₃IrB: C, 41.6; H, 4.1; N, 12.6. **Exp:** C, 41.9; H, 4.3; N, 12.5.

Compuesto 7 (C₂₈H₃₂N₆OIrB)



Síntesis

En un matraz Schlenk se agregaron 70 mg (0.10 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}IrPh₂N₂] con benzofenona (22 mg, 0.11 mmol) en 1 mL de benceno. Posteriormente, la disolución se agitó durante 24 h a 120 °C. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido formado se separó mediante cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente pentano. Se purificó de una mezcla pentano- éter etílico (80/20) y se obtuvo el compuesto con un rendimiento del 44% (31.0 mg).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido verde

Peso Molecular: 671.635 g/mol

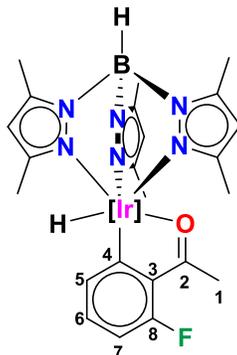
IR (nujol) cm⁻¹: ν 2514 (B-H); 2134 (Ir-H); 1544 (C=O).

RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 7.95 (d, ³J_{CH} = 7.8 Hz, 1H) (**H-7**), 7.75 (d, ³J_{CH} = 7.9 Hz, 1H) (**H-4**), 7.66 (dd, ³J_{CH} = 6.4, 3.0 Hz, 2H) (**H-8,12**), 7.06 (dd, ³J_{CH} = 6.5, 2.9 Hz, 3H) (**H-9,10,11**), 6.92 (t, ³J_{CH} = 7.3 Hz, 1H) (**H-6**), 6.82 (t, ³J_{CH} = 7.4 Hz, 1H) (**H-5**), 5.73, 5.69, 5.44 (s, 1H cada **CH_{pz}**), 2.65, 2.37, 2.26, 2.22, 1.27 (s, **1:1:2:1:1, 6 CH_{3pz}**), -21.76 (s, 1H) (**Ir-H**).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 100 MHz) δ (ppm): 216.5 (**C-1**), 177.0 (**C-2**), 152.6, 151.8, 151.6 (**C_{qpz}**), 145.8 (**C-3**), 143.8, 143.1, 142.7 (**C_{qpz}**), 139.0 (**C-7**), 134.6 (**C-4**), 133.2 (**C-6**), 131.8 (**C-13**), 129.9 (**C-8 a 12**), 119.6 (**C-5**), 107.1, 106.8, 106.2 (**CH_{pz}**), 16.9, 14.9, 13.1, 12.4, 12.4, 11.6 (**CH_{3pz}**).

Análisis Elemental calculado para C₂₈H₃₂N₆OIrB•0.5(C₂H₅)₂O: C, 50.8; H, 5.3; N, 11.9.
Exp: C, 50.6; H, 5.1; N, 11.5

Compuesto 8 (C₂₃H₂₉N₆OIrB)



Síntesis

En un matraz Schlenk se agregaron 80 mg (0.14 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}Ir(η⁴-CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)] con 1-(2-fluorofenil)etanon (35 μL, 0.29 mmol) en 2 mL de tolueno. Posteriormente, la disolución se agitó durante 12 h a 130 °C. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido formado se separó mediante cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente pentano. Se purificó de una mezcla pentano- éter etílico (80/20) y se obtuvo el compuesto con rendimiento del 39% (34.0 mg).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido verde oscuro

Peso Molecular: 627.554 g/mol

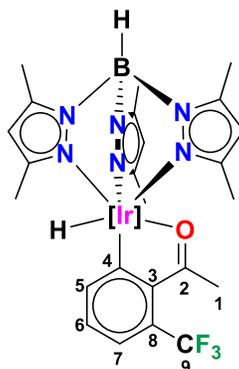
IR (nujol) cm⁻¹: ν 2518 (B–H); 2141 (Ir–H); 1551 (C=O); 1206 (C–F).

RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 7.48 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H) (**H-5**), 6.72 (qd, J = 6.8, 5.8, 2.8 Hz, 1H) (**H-6**), 6.43 (dd, J = 11.6, 7.9 Hz, 1H) (**H-7**), 5.75, 5.65, 5.41 (s, 1H cada **CH_{pz}**), 2.67 (d, ⁵J_{HF} = 4.2 Hz, 3H) (**CH₃CO**), 2.65, 2.26, 2.24, 2.23, 2.19, 1.25 (s, **1:1:1:1:1, 6 CH_{3pz}**), -21.81 (s, 1H) (**Ir–H**).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) δ (ppm): 218.1 (d, ³J_{CF} = 5.3 Hz)(**C-2**), 176.7 (**C-4**), 165.4 (d, ¹J_{CF} = 262.3 Hz)(**C-8**), 152.5 , 151.7 , 151.5 (**C_{qpz}**), 143.8 , 143.2 , 142.7 (**C_{qpz}**), 135.7 (d, ²J_{CF} = 5.2 Hz) (**C-3**), 135.1 (d, ³J_{CF} = 8.9 Hz) (**C-6**), 134.3 (**C-5**), 107.1, 106.8, 106.2 (**CH_{pz}**), 105.2 (d, ²J_{CF} = 21.4 Hz) (**C-7**), 26.3 (d, ⁴J_{CF} = 8.3 Hz) (**C-1**), 26.3, 16.7, 14.7, 13.0, 12.4, 11.6 (**CH_{3pz}**).

Análisis Elemental calculado para C₂₃H₂₉N₆OIrB•0.5(C₂H₅)₂O: C, 45.2; H, 5.2; N, 12.6.
Exp: C, 44.3; H, 5.0; N, 12.5

Compuesto 9 (C₂₄H₂₉N₆OF₃IrB)



Síntesis

En un matraz Schlenk se agregaron 80 mg (0.14 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}Ir(η⁴-CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)] con 1-(2-(trifluorometil)fenil)etanona (42 μL, 0.29 mmol) en 2 mL de tolueno. Posteriormente, la disolución se agitó durante 12 h a 130 °C. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido formado se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente pentano. Se obtuvo el compuesto con un rendimiento del 45% (43.0 mg).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido verde oscuro

Peso Molecular: 677.561 g/mol

IR (nujol) cm⁻¹: ν 2523 (B–H); 2138 (Ir–H); 1547 (C=O); 1297,1195 (CF₃).

RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 7.89 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H)(H-5), 6.54 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H)(H-6), 5.74, 5.65, 5.36 (s, 1H cada CH_{pz}), 2.93 (s, 3H) (CH₃CO), 2.62, 2.24, 2.17, 2.14, 1.14 (s, 1:2:1:1:1, 6 CH_{3pz}), -21.97 (s, 1H) (Ir–H).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25°C, 100 MHz) δ (ppm): 219.7 (C-2), 181.7 (C-4), 152.3, 151.8, 151.6 (C_{qpz}), 144.0, 143.3, 143.1 (C_{qpz}), 142.8 (C-5), 141.2 (C-3), 131.0 (C-6), 124.9 (q, ¹J_{CF} = 273.2 Hz) (C-9), 118.8 (q, ³J_{CF} = 7.1 Hz). (C-7,8), 107.2, 106.9, 106.2 (CH_{pz}), 26.3 (q, ⁵J_{CF} = 6.8 Hz). (C-1), 16.6, 14.7, 13.0, 12.3, 11.3 (CH_{3pz}).

Análisis Elemental calculado para C₂₄H₂₉N₆OF₃IrB•0.5(C₅H₁₂): C, 44.6; H, 5.0; N, 11.8.
Exp: C, 44.4; H, 4.8; N, 11.6.

VIII. APÉNDICE

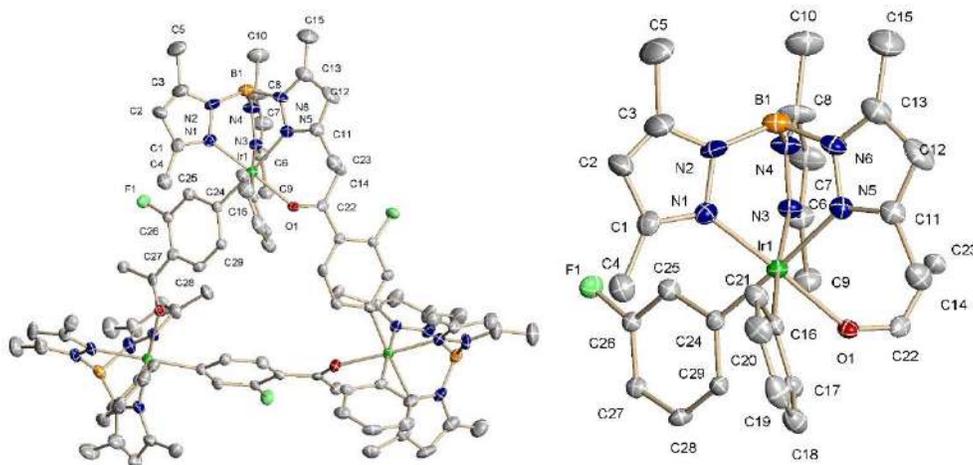


Tabla 1. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 4

Ir(1) – C(24)	2.023(10)	N(1) - N(2)	1.388(14)
Ir(1) – C(16)	2.081(5)	F(1) – C(26)	1.338(11)
Ir(1) – O(1)	2.088(7)	O(1) – C(22)	1.210(7)
Ir(1) – N(1)	2.028(10)	C(24) – C(29)	1.406(15)
Ir(1) – N(3)	2.171(8)	C(24) – C(25)	1.393(14)
Ir(1) – N(5)	2.144(9)		

Tabla 2. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 4

N(1)-Ir(1)-C(24)	89.9(4)	C(24)-Ir(1)-O(1)	87.3(4)
N(1)-Ir(1)-C(16)	92.8(3)	C(22)-O(1)-Ir(1)	139.6(6)
C(24)-Ir(1)-C(16)	96.5(3)	C(25)-C(24)-Ir(1)	119.7(8)
N(1)-Ir(1)-N(5)	88.1(4)	C(29)-C(24)-Ir(1)	124.5(7)
C(24)-Ir(1)-N(5)	174.8(4)	F(1)-C(26)-C(27)	121.6(9)
N(1)-Ir(1)-O(1)	177.2(3)	F(1)-C(26)-C(25)	117.0(9)

Compuesto 4	
Fórmula	$C_{87}H_{99}B_3F_3Ir_3N_{18}O_3$
PM (g/mol)	2110.87
Temperatura (K)	193(2) K
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo espacial	$R\bar{3}$
a , Å	21.333(3)
c , Å	41.366(6)
V , Å ³	16303(5)
Z	6
ρ_{calcd} (g/cm ³)	1.290
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.717
Tamaño del cristal (mm)	0.15 × 0.10 × 0.05
F(000)	6264
Intervalo de θ para la colección de datos (°)	1.207 – 24.984
Reflexiones colectadas	6315
Reflexiones independientes	6315 [R(int) = ?]
Datos/Restricciones/Parámetros	6315 / 38 / 351
Bondad de ajuste F^2	0.978
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0537$, $wR_2 = 0.1497$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0708$, $wR_2 = 0.1622$

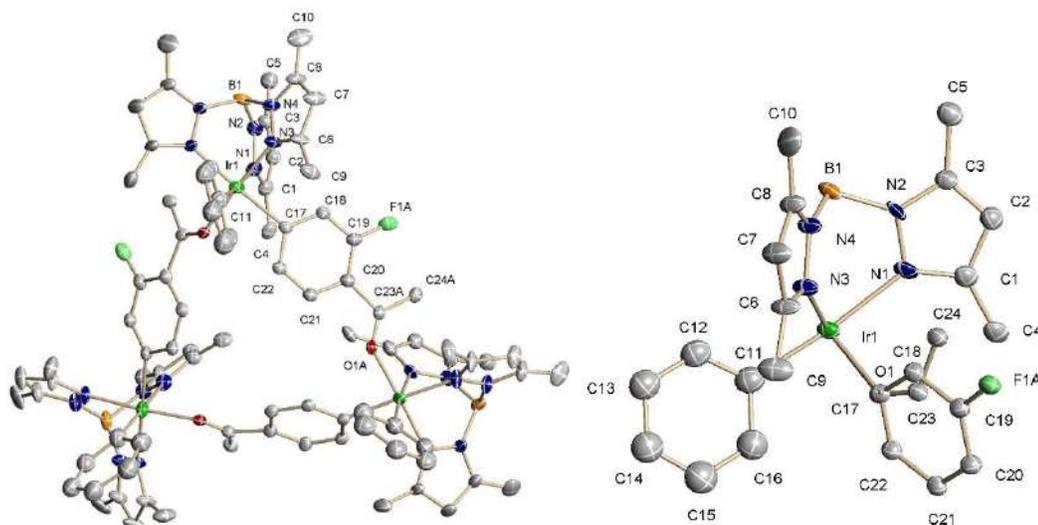


Tabla 3. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 4

Ir(1) – C(17)	2.116(9)	N(1) - N(2)	1.373(15)
Ir(1) – C(11)	2.063(14)	F(1A) – C(19)	1.312(13)
Ir(1) – O(1)	2.029(12)	O(1) – C(23)	1.203(7)
Ir(1) – N(1)	2.166(13)	C(23) – C(24)	1.499(7)
Ir(1) – N(3)	2.077(7)		

Tabla 4. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 4

O(1)-Ir(1)-N(3)	94.4(4)	N(3)-Ir(1)-N(1)	87.2(3)
O(1)-Ir(1)-C(11)	93.3(5)	C(11)-Ir(1)-N(1)	174.7(5)
N(3)-Ir(1)-C(11)	89.0(4)	C(23)-O(1)-Ir(1)	132.0(12)
N(3)-Ir(1)-C(17)	89.4(4)	O(1)-C(23)-C(24)	127.6(16)
C(11)-Ir(1)-C(17)	93.5(5)	F(1A)-C(19)-C(18)	116.6(8)
O(1)-Ir(1)-N(1)	90.6(4)	F(1A)-C(19)-C(20)	123.4(8)

Compuesto 4	
Formula	$C_{30}H_{35}BFIrN_6O$
PM (g/mol)	717.65
Temperatura (K)	193(2) K
Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$I\bar{4}3m$
a , Å	28.438(3)
V , Å ³	22999(8)
Z	24
ρ_{calcd} (g/cm ³)	1.244
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.514
Tamaño del cristal (mm)	0.250 × 0.200 × 0.150
F(000)	8544
Intervalo de θ para la colección de datos (°)	1.013 – 25.235
Reflexiones colectadas	90486
Reflexiones independientes	3797 [R(int) = 0.0471]
Datos/Restricciones/Parámetros	3797 / 278 / 234
Bondad de ajuste F ²	1.165
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0354, wR ₂ = 0.1024
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0410, wR ₂ = 0.1080

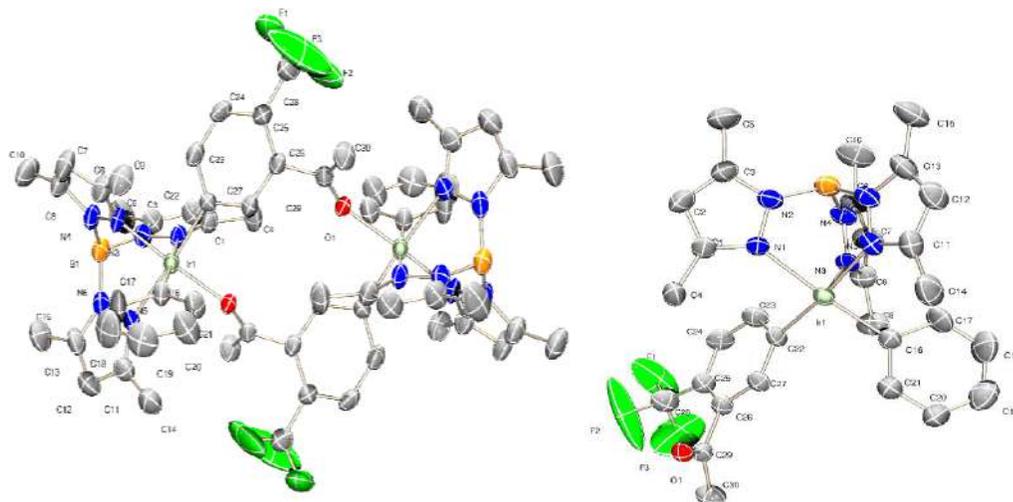


Tabla 5. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 5

Ir(1) – C(16)	2.030(4)	Ir(1) – N(5)	2.009(3)
Ir(1) – C(22)	2.042(4)	N(1) - N(2)	1.378(4)
Ir(1) – O(1)	2.091(2)	F(1) – C(28)	1.282(7)
Ir(1) – N(1)	2.163(3)	O(1) – C(29)	1.225(4)
Ir(1) – N(3)	2.160(4)		

Tabla 6. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 5

O(1)-Ir(1)-N(3)	95.99(11)	N(3)-Ir(1)-N(1)	86.73(13)
O(1)-Ir(1)-C(16)	87.60(13)	C(16)-Ir(1)-N(1)	175.92(14)
N(3)-Ir(1)-C(16)	89.22(15)	N(3)-Ir(1)-O(1)	95.99(11)
N(3)-Ir(1)-C(22)	173.61(14)	O(1)-C(29)-C(26)	114.5(3)
C(22)-Ir(1)-C(16)	96.44(16)	F(1)-C(28)-C(25)	115.2(5)
O(1)-Ir(1)-N(1)	93.31(11)	F(1)-C(28)-F(3)	104.4(7)

Compuesto 5	
Formula	$C_{60}H_{66}B_2F_6Ir_2N_{12}O_2$
PM (g/mol)	1507.26
Temperatura (K)	293(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a , Å	8.8262(2)
b , Å	24.3511(5)
c , Å	15.4932(4)
α , (°)	90
β , (°)	94.513(2)
γ , (°)	90
V , Å ³	3319.59(13)
Z	2
ρ_{calcd} (g/cm ³)	1.508
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.070
Tamaño del cristal (mm)	0.12 × 0.10 × 0.08
F(000)	1488.0
Intervalo de 2θ para la colección de datos (°)	5.756 – 59.814
Reflexiones colectadas	233589
Reflexiones independientes	9127 [R(int) = 0.0925]
Datos/Restricciones/Parámetros	9127 / 0 / 386
Bondad de ajuste F^2	1.047
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0349$, $wR_2 = 0.0798$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0559$, $wR_2 = 0.0928$