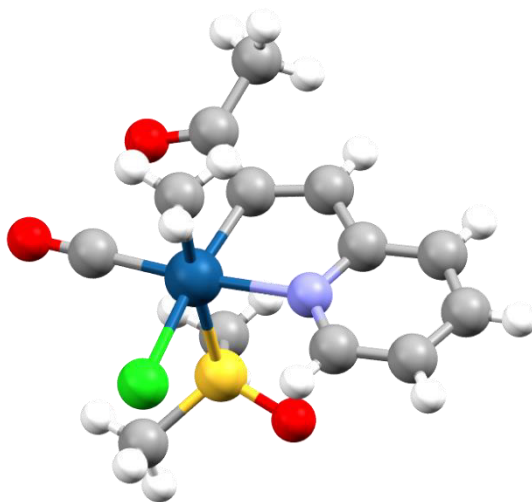




**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO  
CAMPUS GUANAJUATO  
POSGRADO EN QUÍMICA**

**“REACCIONES DE COORDINACIÓN OXIDANTE Y RUPTURA DE ENLACES  
CARBONO-CARBONO. NUEVOS COMPLEJOS DE IRIDIO(III)”**



**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

**PRESENTA:**

**M.C CHRISTOPHER EMMANUEL RIVAS LÓPEZ**

**ASESOR: DR. CRISPIN SILVIANO CRISTÓBAL GASGA  
COASESOR: DR. JORGE ALBINO LÓPEZ JIMÉNEZ**

**GUANAJUATO, GTO ABRIL DEL 2023**

## Índice General

Abreviaturas utilizadas para los compuestos y ligantes	
Abreviaturas utilizadas para RMN.....	3
Resumen .....	5

### CAPÍTULO I

#### I. Introducción

I.1. Química de los Compuestos Organometálicos	
I.2. Tipos de Reacciones en Química Organometálica	
I.2.1. La reacción de Adición Oxidante .....	7
I.2.2. Eliminación Reductora .....	11
I.2.3. Inserción y Eliminación .....	12
I.3. Reactividad de los Compuestos de Iridio .....	14
I.4. Ruptura de Enlaces Carbono-Carbono .....	17
I.5. Hipótesis y Objetivos .....	22

### CAPÍTULO II

II. Métodos Experimentales .....	23
II.1. Síntesis de Ligantes 3-alkilidendicetonas	
II.1.1. Síntesis del ligante 3-(piridin-2-metilen)pentano-2,4-diona, (L <sub>1</sub> ) .....	24
II.1.2. Síntesis del ligante 1-fenil-2-(piridin-2-metilen)butano-1,3-diona, (L <sub>2</sub> ) .....	25
II.2. Síntesis de Compuestos Organometálicos de Iridio	
II.2.1. Síntesis del complejo [Ir{κ <sup>3</sup> -N,C,O-(L <sub>1</sub> )}(cod)(Cl)], 1 .....	26
II.2.2. Síntesis del complejo [Ir(Cl)(bipy)(cod)], 2 .....	26
II.2.3. Síntesis del complejo [Ir{κ <sup>3</sup> -N,C,O-(L <sub>1</sub> )}(bipy)(Cl)], 327	
II.2.4. Síntesis del complejo [Ir{κ <sup>3</sup> -N,C,O-(L <sub>1</sub> )}(coe)(Cl)(py)], 4 .....	28
II.2.5. Síntesis del complejo [Ir{κ <sup>3</sup> -N,C,O-(L <sub>1</sub> )}(Cl)(fen)], 5 .....	29
II.2.6. Síntesis del complejo [Ir{κ <sup>3</sup> -N,C,O-(L <sub>2</sub> )}(cod)(Cl)], 6 .....	30
II.2.7. Síntesis del complejo [Ir{κ <sup>3</sup> -N,C,O-(L <sub>2</sub> )}(bipy)(Cl)], 7 .....	31
II.2.8. Síntesis del complejo [Ir{κ <sup>3</sup> -N,C,O-(L <sub>2</sub> )}(coe)(Cl)(py)], 8 .....	32
II.2.9. Síntesis del complejo [Ir(Cl)(dmb) <sub>2</sub> ], 9 .....	33
II.2.10. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{μ-Cl}(CO)(Me) <sub>2</sub> ], 10 .....	34
II.2.11. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{CO}(Cl)(κ <sup>1</sup> -S-dmsod <sub>6</sub> )(Me)], 11 .....	35
II.2.12. Síntesis del complejo [Ir(Cl)(dmb)(η <sup>2</sup> -dmsod)], 12.....	36
II.2.13. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{CO}(Cl)(Me)(Py)], 13.....	37
II.2.14. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{CO}(Cl)(Me)(PMe <sub>3</sub> )], 14 .....	38
II.2.15. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{CO}(Cl)(Me)(PPh <sub>3</sub> )], 15 .....	39
II.2.16. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{Cl}(κ <sup>1</sup> -COMe)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 16.....	40
II.2.17. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{bipy}(CO)(Me)]Cl, 17 .....	41
II.2.18. Síntesis del complejo [Ir{(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )CHCC(O)Me}{κ <sup>2</sup> -N,S-SacNac <sup>Mes</sup> }(CO)(Me)], 18.....	42

II.2.19. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\kappa^2\text{-N,S-SacNac}^{\text{Dipp}}\}(\text{CO})(\text{Me})]$ ,	43
19.....	
II.2.20. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\kappa^2\text{-S-SacNacH}^{\text{Mes}}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})]$ ,	44
20.....	
II.2.21. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\kappa^2\text{-S-SacNacH}^{\text{Dipp}}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})]$ ,	45
21.....	
II.2.22. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ,	46
22 .....	
II.2.23. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHC}(\text{C}(\text{H})(\text{OH})(\text{Me}))\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$ ,	47
23.....	
II.2.24. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHC}(\text{C}(\text{H})(\text{OH})(\text{Me}))\}(\text{CO})(\text{H})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$ ,	49
24.....	
II.2.25. Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{I})(\text{dmb})_2]$ ,	51
25.....	
II.2.26. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\mu\text{-I}\}(\text{CO})(\text{Me})_2]$ ,	52
26 .....	
II.2.27. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{I})(\text{Me})(\text{CO})(\kappa^1\text{-S-dmsO-d}_6)]$ ,	53
27.....	
II.2.28. Síntesis del complejo $\text{trans-}[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{I})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ ,	54
28 A y B .....	

### CAPÍTULO III

III. Resultados y Discusión.....	56
III.1. Ligantes 3-alkilidendicetonas .....	56
III.2. Reacciones de Coordinación Oxidante.....	59
III.3. Reacciones de ruptura de enlace C–C.....	71
III.4. Complejos de Ir(III) a partir del complejo dímero de Iridio 10	
III.4.1. Complejos de Ir(III) con Bases de Lewis monodentadas .....	80
III.4.2. Complejos de Ir(III) con Bases de Lewis bidentadas .....	85
III.5. Estudios Preliminares de la Reactividad .....	93
III.6. Complejos de Ir(III) yodados.....	97

### CAPÍTULO IV

IV.1. Conclusiones .....	101
--------------------------	-----

Anexos A. Espectros de RMN e Infrarrojo

Anexos B. Distancias y Ángulos de las estructuras de rayos X de monocristal

## Abreviaturas utilizadas para los compuestos y ligantes.

$\kappa^n$	Número de átomos donadores en un ligante enlazados al centro metálico mediante enlaces de tipo covalente coordinado.
IR	Espectroscopia en el Infrarrojo
$\nu$	Frecuencia de vibración en $\text{cm}^{-1}$
SacNac	$\beta$ -tiocetoiminatos
Ph	Fenilo
Me	Metilo
Ar	Arilo
THF	Tetrahidrofurano
Et <sub>2</sub> O	Éter etílico
cod	1,5-Ciclooctadieno
coe	Ciclocteno
bipy	2,2-bipiridina
fen	1,10-fenantrolina
Ph	Fenilo
Py	Piridina
dmb	2,3-dimetil-1,3-butadieno
Mes	Anillo de mesitilo
Dipp	Anillo de diisopropilfenilo
<sup>i</sup> Pr	Isopropilo
dmsO	Dimetilsulfóxido
dmsO-d <sub>6</sub>	Dimetilsulfóxido deuterado
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
$\Delta_{\text{ox}}$	Cambio de estado de oxidación
$\Delta_{\text{NC}}$	Cambio de número de coordinación
T.A	Temperatura ambiente

## Abreviaturas utilizadas para RMN

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$\delta$	Desplazamiento químico en ppm
ppm	Partes por millón
s	Singulete
sa	Singulete ancho
d	Doblete
dd	Doble de dobles
t	Triplete
c	Cuadruplete
m	Multiplete
Hz	Hertzio
<sup>n</sup> J <sub>AB</sub>	Constantes de acoplamiento (en Hz) entre los núcleos A y B separados por n enlaces.
COSY	(Correlation Spectroscopy) Espectroscopia de correlación <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H

HSQC	(Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy) Espectroscopia de correlación $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$
HMBC	(Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy) Espectroscopia de correlación a 2-4 enlaces $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$
NOESY	(Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) Espectroscopia de autocorrelación espacial.


Guanajuato, Gto. 08 de febrero de 2023

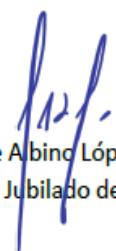
**DR. AGUSTÍN RAMÓN URIBE RAMÍREZ**  
**DIRECTOR**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**  
**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**PRESENTE**

Por medio de la presente, los abajo firmantes profesores del Posgrado en Química, hacemos constar que el trabajo desarrollado por el estudiante de Posgrado Christopher Emmanuel Rivas López, con título "Reacciones de coordinación oxidante y ruptura de enlaces carbono-carbono. Nuevos complejos de iridio" para obtener el título de Doctor en Ciencias Químicas, es original, llevado a cabo con rigor científico y desarrollado en el laboratorio de QACSB del edificio antiguo CIQI, del Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas.

Sin más por el momento agradecemos de antemano sus amables atenciones.

Atentamente

  
Dr. Crispin Silviano Cristóbal Gasga  
Profesor del Depto. de Química

  
Dr. Jorge Albino López Jiménez  
Profesor Jubilado del Depto. de Química.

## Resumen

En el presente trabajo se estudia la síntesis de nuevos complejos de iridio con ligantes de tipo 3-alquilidendicetona. El trabajo implica el estudio de la interacción de este tipo de ligantes derivados de la acetilacetona y sus modos de coordinación sobre el centro metálico iridio. Además, se estudia la reactividad que estos presentan frente a moléculas orgánicas pequeñas. El trabajo involucra la síntesis de algunos ligantes obtenidos mediante la reacción de condensación de Knoevenagel, utilizando acetilacetona y el aldehído correspondiente, para obtener los ligantes de tipo 3-alquilidendicetonas O,N,O-donadores.

El trabajo está enfocado principalmente en la formación de complejos de iridio con los ligantes 3-alquilidendicetonas debido a la novedosa reactividad que presentan frente a diferentes tipos de precursores de iridio(I) tales como reacciones de adición oxidante o activación C–C. Los precursores de iridio a utilizar serán especies diméricas con ligantes donadores  $\pi$ , esto es,  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  y  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  para el caso de las reacciones de adición oxidativa y para las activaciones C–C se utiliza la especie monomérica de  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$ . Además, con el fin de estabilizar los complejos de iridio, se propone el uso de coligantes de diversa naturaleza, como fosfinas, piridina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, etileno, dimetilbutadieno y con ligantes ya conocidos en el grupo de trabajo como son los SacNac,  $\beta$ -tocietoiminatos (N,S-donadores).

Como es evidente, el estudio de este trabajo involucra la caracterización de los compuestos sintetizados mediante diversas técnicas espectroscópicas y analíticas comunes, como resonancia magnética nuclear, infrarrojo, ultravioleta-visible, masas y análisis elemental. Además, los productos obtenidos, en donde las condiciones de reacción hayan sido las óptimas para el crecimiento de monocristales adecuados, se estudian mediante espectroscopia de difracción de rayos X para verificar la información obtenida por las técnicas nombradas previamente.

# ***CAPÍTULO I***

## CAPÍTULO I

### I. Introducción

#### I.1. Química de los Compuestos Organometálicos

Un compuesto organometálico se define generalmente como aquel que contiene un enlace entre un metal y el carbono.<sup>1,2</sup> La naturaleza del enlace, según describe la revista *Organometallics*, “es de tipo iónico o covalente, considerando los formalismos extremos, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula y uno o más átomos metálicos, lantánido, actínido, o de algún grupo principal”. En 1985 se obtuvieron casi 25 mil millones de dólares en procesos industriales que emplearon catalizadores homogéneos basados en compuestos organometálicos, y se predice que el papel de estos compuestos en la producción farmacéutica, agroquímica, saborizantes, fragancias, semiconductores, y precursores cerámicos, continuará aumentando en las siguientes décadas.<sup>3,4</sup> Esta y muchas otras razones son la que dan importancia al estudio de los compuestos organometálicos, al conocimiento de su composición, su reactividad, su síntesis y sus propiedades químicas en general. Precisamente la formación de estos y la reactividad que experimenten dependerá en gran medida de los precursores metálicos y orgánicos que se empleen, sin dejar a un lado la importancia de las condiciones de reacción. Algunas de estas transformaciones comunes se describen a continuación.

#### I.2. Tipos de Reacciones en Química Organometálica

##### I.2.1. La Reacción de Adición Oxidante.

Uno de los métodos más usuales para la introducción de ligantes aniónicos A y B, es mediante la reacción de adición oxidante de una molécula A–B, por ejemplo, la molécula de dihidrógeno H<sub>2</sub>, a un sustrato [LnM], ver Esquema 1, y representa una de las reacciones más importantes tanto en síntesis como en catálisis. Adelantándonos un poco, también se puede citar a la reacción de eliminación reductora que es la reacción inversa y conduce a la formación de A–B a partir de un complejo [LnM(A)(B)]; a menudo esta suele ser la etapa de formación del producto en una reacción catalítica. En la reacción de adición oxidante, se rompe el enlace A–B y se forman dos nuevos enlaces: M–A y M–B, si el fragmento [LnM] es de 18 electrones; o bien, un nuevo enlace M–A, si el fragmento [LnM] es de 18 electrones. Como A y B son ligantes de tipo X (X= ligantes donadores de un electrón y además son electroattractores de densidad electrónica, ejemplo: Cl, Br, F, OH, CN, Me), en un formalismo iónico, el estado de oxidación, el conteo del número de electrones y el número

---

<sup>1</sup> Robert H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the transition metals*, 3ª ed, Wiley, 2001.

<sup>2</sup> C. Elschenbroich y A. Salzer *Organometallics*. 2ª ed. Wiley-VCH; Weinheim 1992.

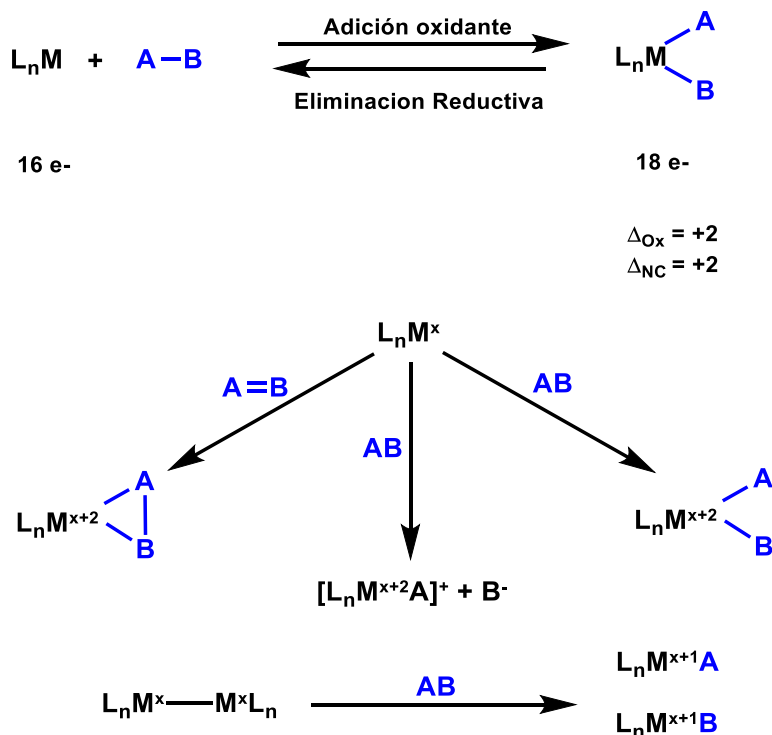
<sup>3</sup> G.W. Parshall, *Organometallics*, 1987, 6, 687.

<sup>4</sup> J. Huheey, Química Inorgánica. *Principios de estructura y Reactividad*, 4ª ed., Oxford University Press Harla, México D.F. 1997.



**Capítulo I.**  
**Introducción.**

de coordinación en el centro metálico aumentan en dos unidades durante la reacción.  $\Delta_{ox}$  es el cambio de estado de oxidación formal que da lugar a la parte oxidativa y reductora en el nombre de los tipos de reacción.<sup>1</sup> También son muy conocidos los procesos de adición oxidante en compuestos binucleares con enlace M–M, Esquema 1.



**Esquema 1.** Reacciones generales de adición oxidante y eliminación reductora.

Las reacciones de adición oxidante proceden por una gran variedad de mecanismos, pero el hecho de que el recuento de electrones aumenta en dos unidades, significa que siempre se requiere un sitio de coordinación vacante de  $2 e^-$  en el metal. Por lo cual, un complejo de  $16 e^-$  con un sitio para coordinar a un ligante donador de  $2 e^-$  más, debe dar paso a un complejo de  $18 e^-$  por la pérdida de un ligante lábil. El cambio en el estado de oxidación significa que un complejo metálico con un estado de oxidación determinado debe ser estable dos unidades más altas para dar la adición oxidante (y viceversa para la eliminación reductora).<sup>1</sup> En la Tabla 1 se pueden observar las reacciones más comunes de adición oxidante mediante la configuración  $d^n$  y la posición en la tabla periódica. Cualquiera que sea el mecanismo, hay una transferencia de un par de electrones del metal al orbital  $\sigma^*$  del enlace A–B, y de los electrones del enlace  $\sigma$  de A–B al metal. Esto rompe el enlace A–B y crea un enlace M–A y un enlace M–B. La reacción se promueve comenzando con un metal en un estado reducido; solo en raras ocasiones los metales en un estado de oxidación superior a +2 conservan el carácter reductor suficiente para sufrir una adición oxidativa, excepto con oxidantes potentes, como el  $Cl_2$ . Por el contrario, un metal altamente oxidado es más probable que experimente una eliminación reductora.<sup>1</sup>

Tabla 1. Tipos comúnmente de reacciones de adición oxidante.

Cambios de configuración $d^n$	Cambios de geometría de coordinación	Ejemplos	Grupo de la tabla periódica
$d^{10} \rightarrow d^8$	Lineal $\rightarrow$ Plano cuadrado	Au(I) $\rightarrow$ (III)	11
$d^8 \rightarrow d^6$	Plano cuadrado $\rightarrow$ Octaédrico	Ir(I) $\rightarrow$ (III)	9
$d^6 \rightarrow d^4$	Bipiridamide trigonal $\rightarrow$ 7-coordinación	Re(I) $\rightarrow$ (III)	7
$d^4 \rightarrow d^3$	Pirámide cuadrada $\rightarrow$ Octaédrico *	Cr(II) $\rightarrow$ (III)	6
$d^4 \rightarrow d^2$	Octaédrico $\rightarrow$ 8-coordinación	Mo, W(II) $\rightarrow$ (IV)	6
$d^2 \rightarrow d^0$	Varias geometrías	M(III) $\rightarrow$ (V) M(II) $\rightarrow$ (IV)	5 4

\*Compuestos binucleares

Estas reacciones son reversibles, pero en la práctica generalmente tienden a ir en una sola dirección: oxidante o reductora. El equilibrio hacia dónde se dirige la reacción se rige principalmente por la termodinámica general, y también depende de la estabilidad relativa de los dos estados de oxidación y del equilibrio de las fuerzas de enlace A–B contra M–A y M–B. La adición oxidante generalmente se favorece con ligantes donadores, ya que estabilizan el estado oxidado, mientras que el cambio de estado de oxidación formal es siempre +2, Esquema 1. El cambio de la carga depende principalmente de las electronegatividades de A y B, por lo cual podemos estimar experimentalmente el poder oxidante de A y B. Estas reacciones no se limitan solamente a los metales de transición, una reacción de adición oxidante comúnmente es la formación de reactivos de Grignard.<sup>1</sup> En los últimos años, estas reacciones que eran típicas de los elementos de transición se han extendido a los elementos del bloque p, particularmente importante hoy en día, algunos compuestos de Boro.<sup>5</sup>

Las reacciones de adición oxidante o eliminación reductora son muy importantes en los procesos de catálisis homogénea. Un ejemplo es el proceso Monsanto para la elaboración de ácido acético, el cual se da mediante la carbonilación del metanol en presencia de la especie activa de *cis*-[Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.<sup>6</sup> Otra reacción muy conocida es la hidrogenación de alquenos utilizando el catalizador de Wilkinson.<sup>7</sup> En catálisis heterogénea, éstas reacciones se utilizan en la hidrogenación catalizada por paladio metálico, aunque los metales no se rigen por el estado de oxidación. La reacción de inserción oxidante es crucial en los acoplamientos cruzados de Suzuki, Negishi y Sonogashira para la formación de nuevos enlaces C–C.<sup>8,9</sup> La adición oxidante concertada, o de tres centros, es una reacción asociativa en la que el ligante entrante, como lo puede ser la molécula de H<sub>2</sub>, se une primeramente de manera  $\sigma$  y luego se da el rompimiento del enlace H–H como resultado de una fuerte

<sup>5</sup> Stephan, Douglas W.; Erker, Gerhard, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49 (1): 46.

<sup>6</sup> Zoeller, J. R.; Agreda, V. H.; **1992**, *Catalysis Today*, 13, 1, 73.

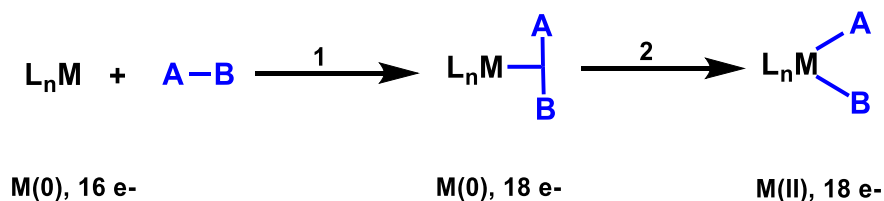
<sup>7</sup> Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G., **1966**, *J. Chem. Soc.*, 1711.

<sup>8</sup> King A, Okukado N, Negishi E, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 19, 683.

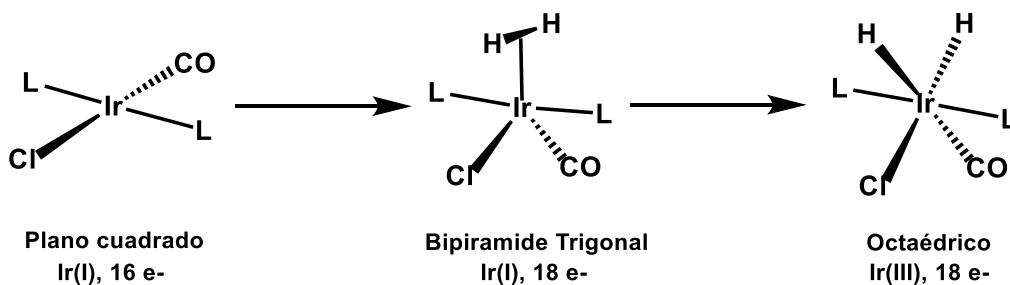
<sup>9</sup> a) Amatore, Christian; Jutand, Anny; Le Duc, Gaëtan *J. Chem. Eu.*, **2011**, 17, 8, 2492. b) Hinchilla, R.; Nájera, C., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3, 874.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

donación del metal hacia el orbital de antienlace  $\sigma^*$ . Los reactivos no polares, como el  $H_2$ , o compuestos que contienen enlaces C–H y Si–H, tienden a reaccionar a través de un estado de transición o intermediario como se muestra en el Esquema 2, donde (A = H; B = H, C, Si). El primer paso, que es asociativo, implica la formación de un complejo  $\sigma$ . A veces la formación de este es muy estable y la reacción se mantiene en este paso.<sup>10</sup> El segundo paso es la parte oxidativa de la reacción donde los electrones del metal se transfieren formalmente al orbital de antienlace  $\sigma^*$  de A–B, Esquema 2. Uno de los ejemplos más comunes es el complejo de Vaska  $[Ir(Cl)(CO)(PPh_3)_2]$ , una especie con geometría plano cuadrado de  $16 e^-$ ,  $d^8$ , la cual al adicionar la molécula de  $H_2$ , conlleva a una especie de  $18 e^-$  de tipo dihidruro con geometría octaédrica, Esquema 3.<sup>11</sup>



Esquema 2. 1) Reacción asociativa. 2) Reacción oxidante.



Esquema 3. Complejo de Vaska con la adición de  $H_2$ .

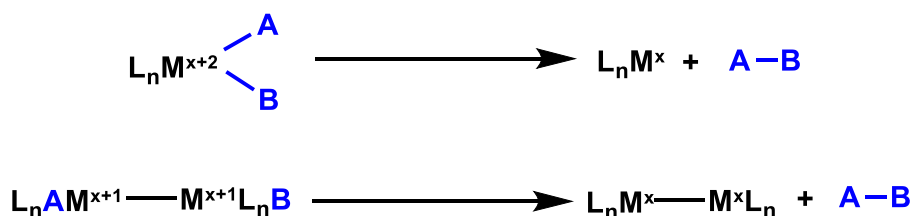
Como puede observarse, para que se favorezca esta reacción, los dos ligandos en posición *trans* en el complejo de Ir(I) se repliegan para dar el isómero *cis*-dihidruro, pero posteriormente puede producirse un rearrreglo. A la inversa de la reacción se da la eliminación reductora, donde se da la pérdida de  $H_2$  del dihidruro y generalmente los dos ligandos que se eliminan tienen que estar en posición *cis* entre sí. El ligante CO actúa como aceptor  $\pi$ , y este prefiere encontrarse en el plano ecuatorial del estado de transición bipirámide trigonal parecido al complejo del Esquema 3. Esta tendencia de los ligandos aceptores  $\pi$  puede ocasionar distorsión en la geometría, incluso en el material plano cuadrado de partida ( $ML_4$ ) en ausencia de un ligante externo, debido al efecto *trans*.

<sup>10</sup> I. Migliaro, Tesis de Licenciatura “Estudio Computacional de la Adición Oxidante de Trihaluros de Heteroátomos a un Complejo de Pt(0) y la Búsqueda de Mínimos Globales en Sistemas Moleculares Mediante un Algoritmo de Recocido Simulado”, Universidad de Guanajuato, Enero 2018

<sup>11</sup> a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **1968**, 1, 335. b) A. L. Sargent and M. B. Hall, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 317.

## I.2.2. Eliminación Reductora

Como se mencionó previamente, la eliminación reductora es lo contrario de la adición oxidante. Se observa con mayor frecuencia en estados de oxidación altos, ya que formalmente el estado de oxidación del metal se reduce dos unidades en la reacción, Esquema 4. Generalmente esta reacción es más común en estados de oxidación intermedios como los metales  $d^8$  por ejemplo Ni(II), Pd(II) y Au(III), y los metales  $d^6$  como Pt(IV), Pd(IV), Ir(III) y Rh(III). La eliminación reductora puede ser estimulada mediante oxidación o también por fotólisis.<sup>12</sup>



Esquema 4. Eliminación reductora en complejos mono- y binuclear.

La eliminación reductora participa en las reacciones de catálisis y es a menudo el último paso en un ciclo catalítico. El fragmento [LnM] resultante debe ser capaz de aguantar el tiempo suficiente para reaccionar con otro sustrato de la reacción para regenerar el ciclo catalítico. Los complejos octaédricos  $d^6$ , por ejemplo el Ir(III), tienden a experimentar una eliminación reductora fácilmente. Usualmente se inicia con la pérdida de un ligante para generar un intermediario pentacoordinado, el cual es una especie más reactiva respecto a la especie inicial. Si no se produce la primera disociación, la eliminación reductora puede ser lenta. La eliminación reductora ha tenido gran auge en el mundo de la investigación y en la industria, con alto impacto en las reacciones de hidrogenación. Precisamente la especie activa en el proceso Monsanto se regenera vía eliminación reductora.<sup>5</sup> La reacción de hidroformilación produce aldehídos a partir de alquenos, donde la eliminación reductora se da en el paso de la formación del acetilo para posteriormente dar el aldehído y regenerar el catalizador, que usualmente en este tipo de reacciones son compuestos de Co(I) y Rh(I).<sup>13</sup> En las reacciones de acoplamiento cruzado como la reacción de Heck y en el proceso de Wacker,<sup>14</sup> la eliminación reductora solo se involucra en la regeneración del catalizador, ya que el producto final se forma mediante la reacción de  $\beta$ -eliminación del hidruro. Por tanto, las reacciones de adición oxidante y también, como veremos más adelante, las reacciones de inserción suelen ser los primeros pasos para unir y transformar los ligantes dentro de la esfera de coordinación del metal. La eliminación reductora posterior a los pasos de adición

<sup>12</sup> G. L. Hillhouse, *Organometallics.*, **1995**, *14*, 4421.

<sup>13</sup> a) Kuil, M.; Soltner, T.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**; *128*, *35*, 11344. Evans D., Osborn J. A., Wilkinson G., **1968**, *J. Am. Chem. Soc.*, *33*, *21*, 3133.

<sup>14</sup> a) Vries, J. G. *Can. J. Chem.*, **2001**, *79*, 1086. b) Dong, J. J.; Browne, W. R.; Feringa, B. L., *Angew. Chem. Int.*, **2015**, *54*, 734.

oxidante y de inserción, permitirá la liberación de estos ligantes ya transformados, para dar lugar a compuestos orgánicos libres.

### I.2.3. Inserción y Eliminación

En la inserción, un ligante insaturado previamente coordinado  $A=B$ , puede, como su nombre lo señala, insertarse en un enlace  $[LnM]-X$  para dar paso a especies de tipo  $[LnM]-(AB)-X$ . Por lo tanto, el sustrato  $A=B$  se convierte en un nuevo ligante de  $1 e^-$ , en el que el fragmento  $AB$  forma un enlace con  $M$  y otro con  $X$ . El resultado final es la disminución del número de coordinación y la formación de nuevos enlaces, Esquema 5.<sup>1</sup>

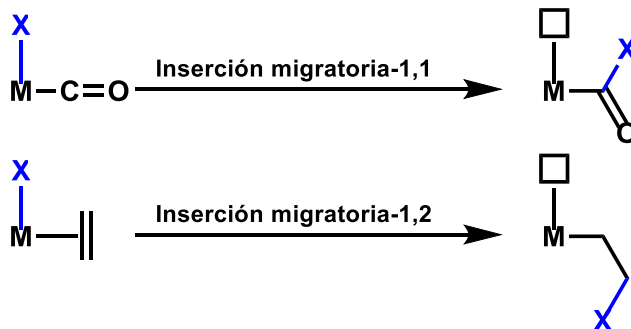


$AB = CO, C_2H_2, C_2R_2, NO, CR_2, CNR, RCN, O_2, CO_2$

$X = H, \text{alquilo, arilo, OR, NR}_2$

Esquema 5. Reacción de inserción de un ligante insaturado.

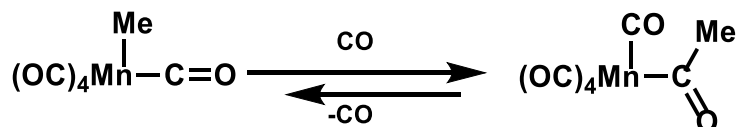
Existen dos tipos principales de inserción, como se muestra en el Esquema 6, las cuales dependen de cómo se une el fragmente  $AB$  al centro metálico. Estas reacciones se conocen como inserciones migratorias 1,1 y 1,2. El tipo de inserción en cualquiera de los dos casos depende de la naturaleza del ligante de inserción. Por ejemplo, el  $CO$  proporciona inserciones 1,1, es decir, tanto el metal como el grupo  $X$  terminan unidos al carbono del carbonilo. En el caso del etileno se da la inserción 1,2 en la que  $M$  y  $X$  terminan en los átomos adyacentes al carbono del ligante directamente coordinado. En general, los ligantes que coordinan  $\eta^1$  tienden a dar una inserción 1,1 y los ligantes  $\eta^2$  dan una inserción 1,2.<sup>1</sup>



Esquema 6. Dos tipos de inserción migratoria.

## Capítulo I. Introducción.

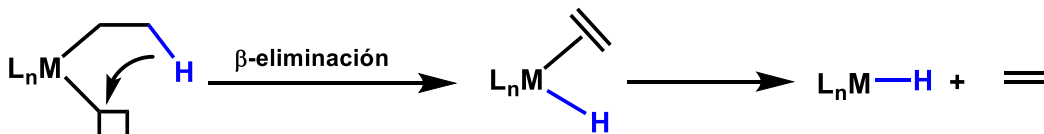
El monóxido de carbono tiene una tendencia fuerte a insertarse en enlaces metal-alquilo para dar acilos metálicos. La reacción sigue los pasos más comunes como se observa en el Esquema 7.<sup>15</sup>



**Esquema 7.** Inserción de CO sobre el enlace Mn–Me, para la formación de un grupo acilo.

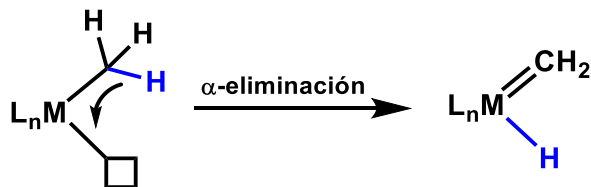
Una de las principales reacciones de eliminación es la  $\beta$ -eliminación, donde es común que se parta de un complejo alquilo para convertirse en un complejo alqueno hidruro, como se observa en el Esquema 8.<sup>16</sup> Este tipo de mecanismo ocurre muy comúnmente cuando se tiene lo siguiente:

1. El carbono del alquilo en posición  $\beta$  tiene un hidrógeno.
2. La unidad M–C–C–H puede adoptar una conformación aproximadamente coplanar, lo cual le permite al hidrógeno en posición  $\beta$  acercarse al metal.
3. Que el metal tenga un sitio de coordinación vacante en posición *cis* al alquilo, simbolizado como  $\square$ .
4. La reacción se da más rápido en metales para una configuración  $d^2$  y superiores, respecto a la  $d^0$ .



**Esquema 8.** Reacción de  $\beta$ -eliminación.

También se puede romper un enlace C–H en las posiciones  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  o  $\varepsilon$ ; aunque, en general, para que se lleven a cabo estas activaciones se requiere que no haya H en la posición  $\beta$ . Por ejemplo, un metilo que no posee hidrógenos en  $\beta$  puede llevar a cabo la eliminación en la posición  $\alpha$  formando un complejo hidruro carbeno. Comparada con la  $\beta$ -eliminación; la  $\alpha$ -eliminación forma productos de menor estabilidad. La  $\alpha$ -eliminación da productos que pueden ser muy inestables, por lo cual, llegan a ser intermediarios en algunas reacciones, siendo la razón de que no sea tan común aislar estas especies, Esquema 9.<sup>17</sup>



**Esquema 9.** Reacción de  $\alpha$ -eliminación.

<sup>15</sup> F. Calderazzo, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1977**, *16*, 299.

<sup>16</sup> a) G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6521; b) G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 5258; (c) J. A. Mata, C. Incarvito, R. H. Crabtree, *Chem. Comm.*, **2003**, 184.

<sup>17</sup> R. R. Schrock et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11876.

### I.3. Reactividad de los Compuestos de Iridio.

La química del iridio ha tenido gran auge desde 1985. Los principales estados de oxidación más comunes exhibidos por los complejos de iridio son (I) y (III). También se han visto reportados complejos en estados de oxidación (-I) y (VI). Los compuestos de coordinación y organometálicos de Ir(I), configuración  $d^8$ , adoptan geometrías tanto tetra como penta coordinadas. Por otro lado, el Ir(III), configuración  $d^6$ , forma comúnmente geometrías octaédricas. La mayoría de los átomos donantes se unen a Ir(I) y las reacciones de adición oxidante se presentan regularmente. Los compuestos de coordinación Ir(-I), Ir(0), Ir(II), Ir(IV), Ir(V) e Ir(VI) son más inusuales. Hasta la fecha se tiene conocimiento estados de oxidación que van desde Ir(-III) a Ir(IX).

El uso más común de los compuestos de coordinación de iridio permanece en el campo de la catálisis, aunque se está desarrollando un interés en las propiedades luminiscentes de los compuestos de iridio.<sup>18</sup> En la tabla 2 se presenta de manera general algunos complejos de iridio que se encuentra recopilados en la bibliografía y la correlación con algunas de sus aplicaciones en donde han sido estudiadas.<sup>19</sup>

**Tabla 2.** Complejos de iridio y sus aplicaciones.

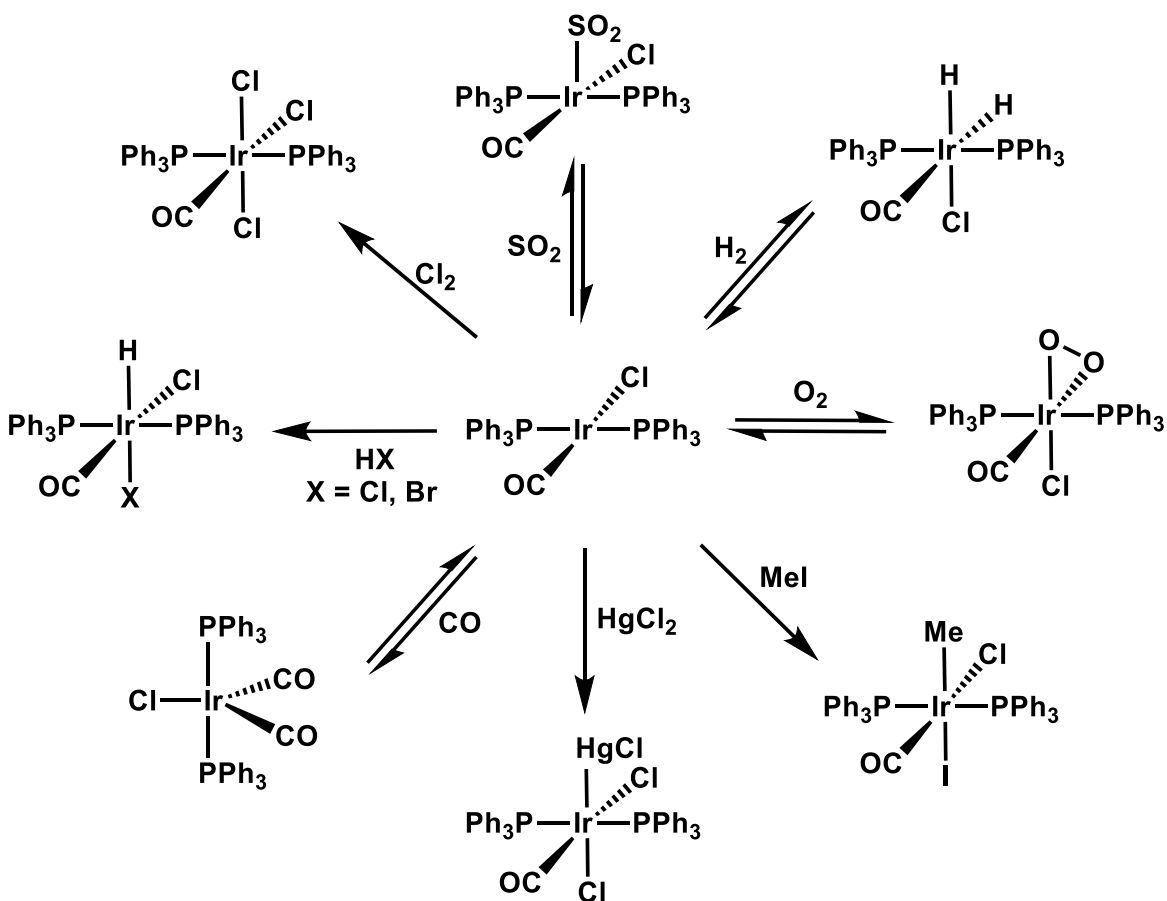
Complejo	Aplicación
$[\text{Ir}(\text{I})_2(\text{CO})_2]^-$	Carbonilación de metanol
$[\text{Ir}(\text{Py})(\text{PCy}_3)(\text{cod})]^+$	Catálisis hidrogenación
$[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	Reacciones de adición oxidativa, descarbonilación de ésteres de formiato
$[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]$	Hidroaminación
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeTzPyPhCN})]^+$	Luminiscente para tejidos vivos
$[\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	Hidrogenación de cetonas alifáticas, aldehídos a alcoholes.
$\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$	Hidrogenación de aldehídos insaturados a alcoholes
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PhCN})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$	Doble migración de enlaces de alcoholes alílicos para generar enoles.
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	Oligomerización
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{Py})]\text{PF}_6$ + catecolborano	Hidroboración de olefinas
$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ + binap+ bencilamina	Hidrogenación de iminas
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Ph}_3\text{P}=\text{S})_2]\text{ClO}_4$	Hidrogenación de olefinas

<sup>18</sup> Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E. In *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*; Zysman-Colman, E., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Hoboken, NJ, **2017**; 275.

<sup>19</sup> Yellowlees, L. J.; Macnamara, K. G.; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2004**, 6, 229.

Capítulo I.  
Introducción.

En el campo de la catálisis se ven envueltas todas las reacciones anteriormente vistas en este capítulo I, uno de estos catalizadores que han tenido mayor auge es el complejo de Vaska,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ , el cual lleva el nombre por el descubridor Lauri Vaska en 1961.<sup>20</sup> Esta especie de Ir(I) plano cuadrada de  $16 e^-$ , se utiliza en una gran variedad de reacciones, que involucran en su mayoría una adición oxidante, un incremento en el estado de oxidación de I a III, y un cambio de geometría para formar una especie octaédrica, Esquema 10.



Esquema 10. Algunos ejemplos de reactividad del complejo de Vaska.

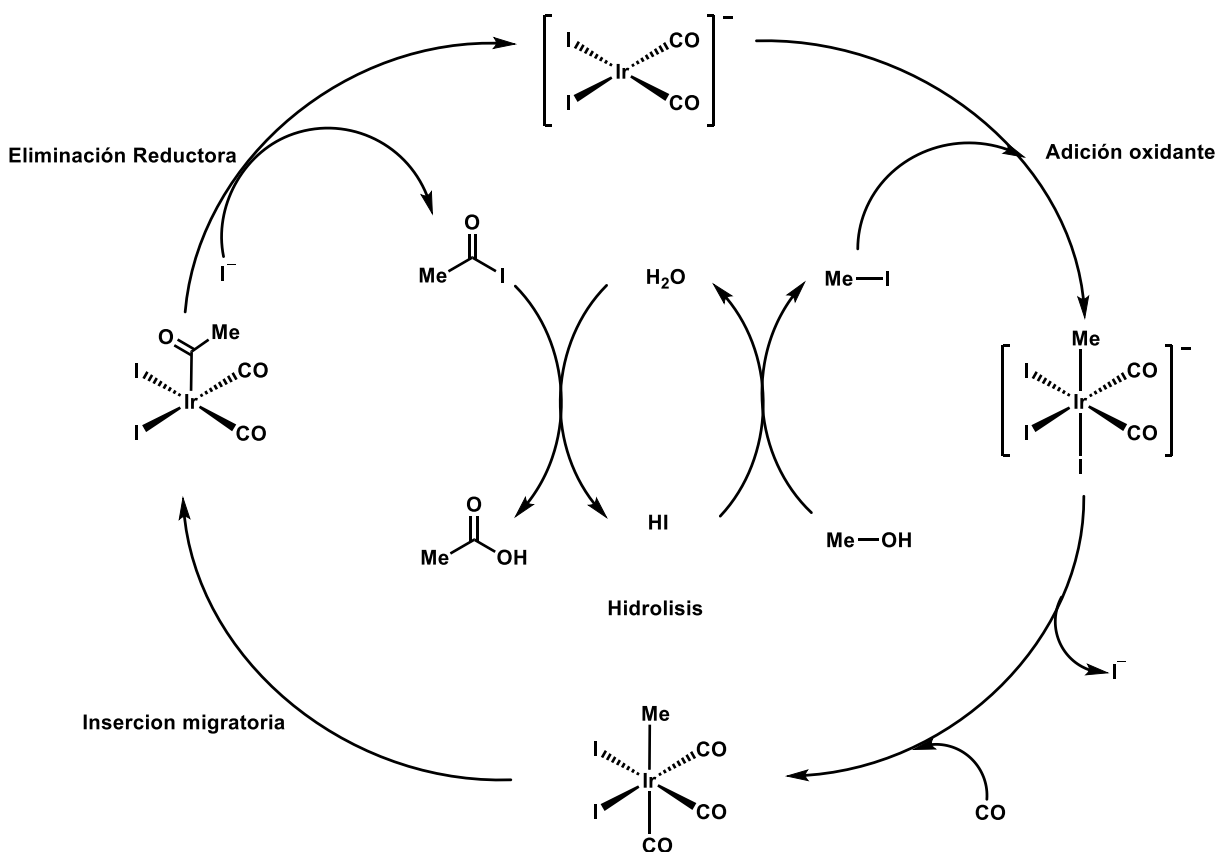
Otra de las aplicaciones de los compuestos de iridio son las reacciones de carbonilación que son procesos versátiles que proporcionan acceso a la funcionalización de olefinas, acetilenos, dienos, etc., y puede permitir una amplia variedad de grupos funcionales. Estas reacciones representan una estrategia directa para la preparación de varios compuestos que contienen carbonilo y sus derivados. Por ejemplo, uno de los procesos industriales más importantes es la producción de ácido acético mediante la carbonilación de metanol, existen dos tipos de ciclos catalíticos de síntesis, uno catalizado por rodio (Proceso

<sup>20</sup> Vaska, L.; DiLuzio, J. W., "Carbonyl and hydro-carbonyl complexes of iridium by reaction with alcohols. Hydro complexes by reaction with acid." *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83(12), 2784.



**Capítulo I.**  
**Introducción.**

Monsanto desarrollado por BASF en 1960) y otro por iridio (Proceso Cativa desarrollado por BP-Chemicals Ltd en 1996). En el Proceso Cativa, propuesto en 1979 por Forster, se describen dos tipos de mecanismo, uno neutro y otro aniónico, siendo este último el mayormente reportado en la bibliografía. Forster propone la carbonilación de metanol en presencia de haluros de alquilo, con el complejo de iridio como el catalizador y el yoduro de metilo como promotor de la reacción, Esquema 11.<sup>21</sup> Mediante estudios cinéticos y espectroscópicos, concluyó que en el proceso Cativa están involucrados dos ciclos catalíticos, que implican por un lado la adición oxidativa del complejo neutro  $[\text{Ir}(\text{I})_2(\text{CO})_2]$ , y por el otro la formación de la especie aniónica mediante una hidrólisis. Estas dos rutas son dependientes de las condiciones de reacción, como las concentraciones de iones yoduro y yoduro de hidrogeno, pero hay otros factores que si influyen a la hora de determinar que ciclo catalítico es el que predomina, por ejemplo, la variación de la concentración de agua, el metanol, el yoduro de metilo y la temperatura de reacción.



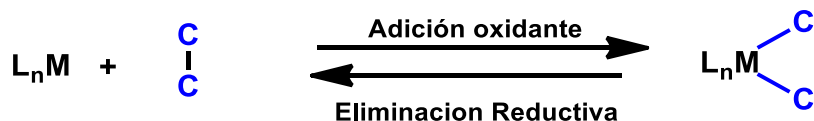
**Esquema 11.** Ciclo catalítico aniónico para la carbonilación de metanol.

<sup>21</sup> Forster D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 1639-1645. Haynes A., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9, 2847. Haynes A., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 16538.

#### I.4. Ruptura de Enlaces Carbono-Carbono.

La activación (ruptura) de enlaces (H–H, C–H, C–C, C–X) bajo condiciones suaves de laboratorio, constituye uno de los mayores logros de la química organometálica. Durante muchos años las rupturas de enlaces H–H y C–H fueron las más estudiadas y de mayor aplicación; aún hoy en día la activación C–H sigue constituyendo “el santo grial” en este campo. Además, la activación de enlaces C–H y C–C de especies poco reactivas como los hidrocarburos, y su potencial funcionalización es de suma importancia para producir combustibles y productos químicos.

Es conveniente observar, que la activación de enlaces C–C por un metal (adición oxidante) es la inversa de la reacción de formación de enlaces C–C (eliminación reductora), desde el punto de vista de reversibilidad microscópico, Esquema 12. La primera reacción es relativamente rara comparada con la segunda, la reacción de acoplamiento C–C que ha sido ampliamente utilizada en química organometálica para la síntesis de compuestos orgánicos, debido a que dos enlaces M–C (20-30 kcal mol<sup>-1</sup> por enlace) son formados a expensas del enlace relativamente estable C–C (90 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>22</sup>



**Esquema 12.** Reacciones reversibles desde el punto de vista microscópico: ruptura de enlace C–C y acoplamiento C–C.

En general, se han aplicado dos estrategias con el propósito de facilitar la activación del enlace C–C. Una es incrementar el nivel de energía de los materiales de partida, y la otra es disminuir el nivel de energía de los complejos formados por la ruptura del enlace C–C.

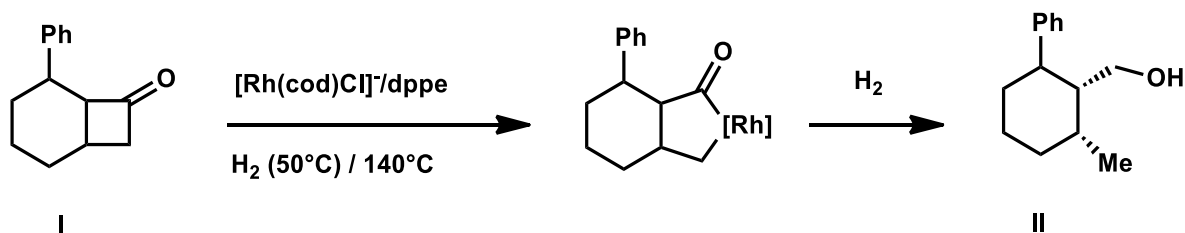
En la aplicación de la primera estrategia se utilizan materiales de partida muy tensionados, como anillos de 3- o 4-miembros. Hay muchos reportes sobre la activación catalítica de enlaces C–C de moléculas con anillos tensionados; a través de esta reacción catalítica, se forman anillos de 5 o 6 miembros.<sup>23</sup> Por ejemplo, la ciclobutanona **I** resultó ser un buen sustrato para un tipo de activación de enlace C–C, desarrollado por Murakami y col.<sup>24</sup> La reacción procede regioselectivamente para dar el alcohol **II**, a través de la adición oxidante de Rh(I) en la ciclobutanona y posterior hidrogenólisis a altas presiones de H<sub>2</sub>, ver Esquema 13.

<sup>22</sup> J. Halpern, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, *15*, 238.

<sup>23</sup> T. Nishimura and S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12049.

<sup>24</sup> S. Matsumura, Y. Maeda, T. Nishimura and S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8862.

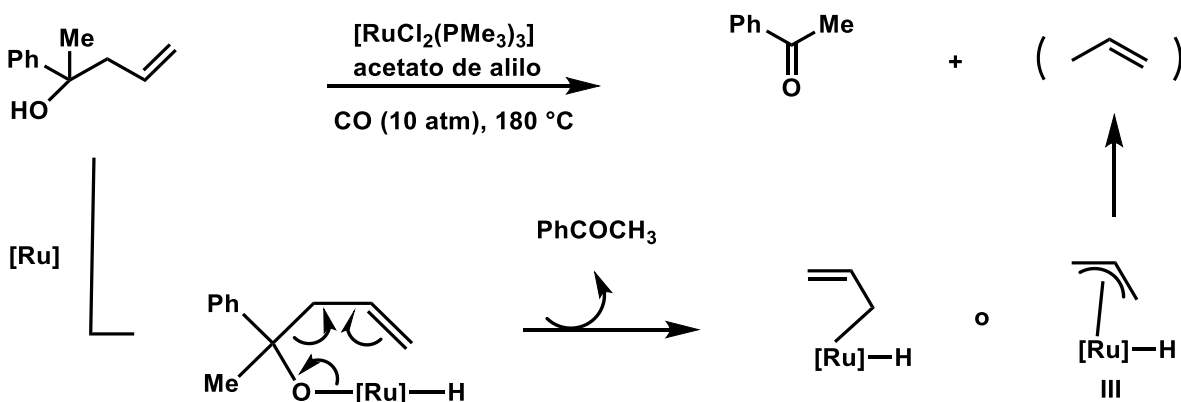
Capítulo I.  
Introducción.



Esquema 13. Activación catalítica de enlaces C–C de moléculas con anillos tensionados.

Cuando una molécula tensionada es enlazada por un metal mediante un átomo de carbono, nitrógeno u oxígeno, comúnmente ocurre la eliminación de un alquilo en posición  $\beta$ , para dar un intermediario metalalquilo de anillo abierto. Esta es otra forma de aliviar la energía del anillo tensionado de la molécula.<sup>25</sup>

La segunda estrategia ha sido atacada con moléculas que no presentan tensión angular, mediante la eliminación de un grupo alquilo en posición beta. En este sentido, Mitsudo y col. desarrollaron un catalizador de rutenio para la dealilación de alcoholes homoalílicos, Esquema 14. La fuerza directora de esta reacción puede ser la formación de la especie III, un intermediario  $\eta^3$ -alilo de Ru.<sup>26</sup>



Esquema 14. Activación catalítica de enlaces C–C de moléculas no tensionadas.

Otra estrategia utilizada para la activación de enlaces C–C en moléculas no tensionadas, es la estrategia de la ciclometalación, uno de los métodos más promisorios. Un ejemplo muy representativo de esta estrategia es la activación de un enlace  $\alpha$ -C–C al grupo carbonilo en la 8-quinolil alquil cetona IV, desarrollada por Suggs y Jun, Esquema 15.<sup>27</sup> La activación del enlace C–C por el complejo de Rh(I) procede con retención al átomo de carbono quiral.

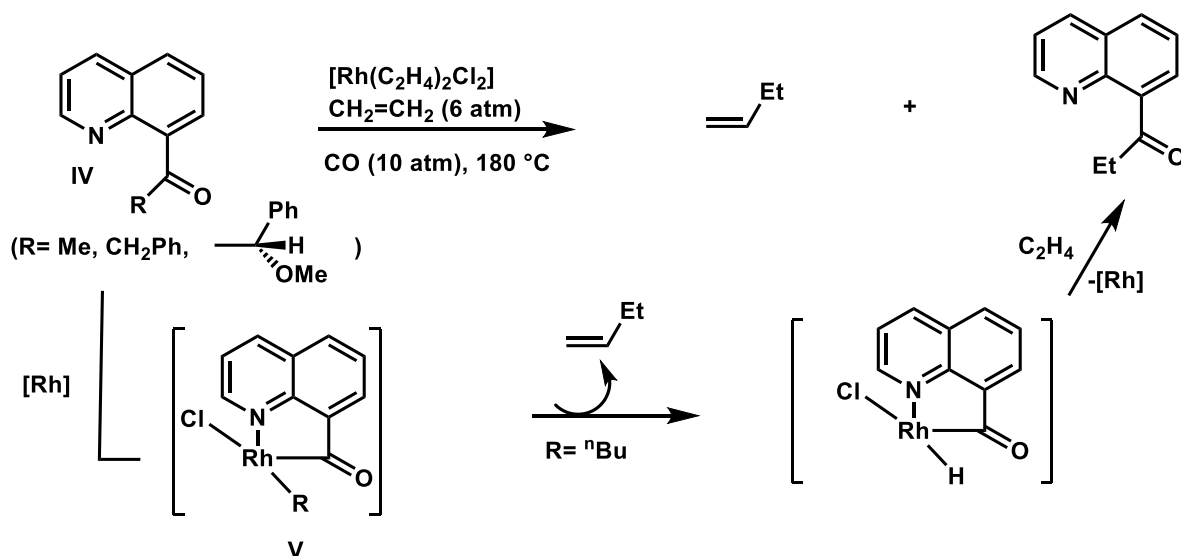
<sup>25</sup> S. Matsumura, Y. Maeda, T. Nishimura and S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8862.

<sup>26</sup> T. Kondo, K. Kodoi, E. Nishinaga, T. Okada, Y. Morisaki, Y. Watanabe and T. a. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5587.

<sup>27</sup> (a) J. W. Suggs and C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3054. (b) J. W. Suggs and C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4679. (c) J. W. Suggs and C.-H. Jun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 92.

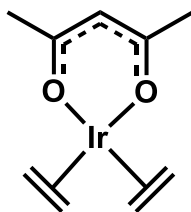
Capítulo I.  
Introducción.

Utilizando **IV**, la energía de activación de la ruptura del enlace C–C disminuye, puesto que un complejo metalaciclo de 5 miembros, **V**, estable, se forma.



**Esquema 15.** Activación catalítica de enlaces C–C mediante estrategia de ciclometalación.

La constante búsqueda por mejorar diversas reacciones mediante catálisis mediada por metales de transición ha llevado a la comunidad a desarrollar nuevos compuestos organometálicos utilizando ligantes con características estéricas y electrónicas diversas, los que podrían favorecer la reactividad de las especies formadas. Por ejemplo, Bhirud y col., sintetizaron el complejo  $[Ir(C_2H_4)(acac)]$  que se muestra en el Esquema 16, el cual está estabilizado por un ligante acetilacetonato, ampliamente utilizado para estabilizar complejos de elementos del grupo 9, entre otros. Mediante cálculos teóricos, este grupo de investigación demostró que el iridio presenta una fuerza de enlace de 94 kcal/mol con el etileno, en comparación con el valor de 70 kcal/mol para su análogo de rodio, lo que podría ser un buen candidato para ser usado como precursor catalítico en reacciones tales como borilaciones y activaciones de enlace C–C, C–H y C–N por citar algunas.<sup>28</sup>

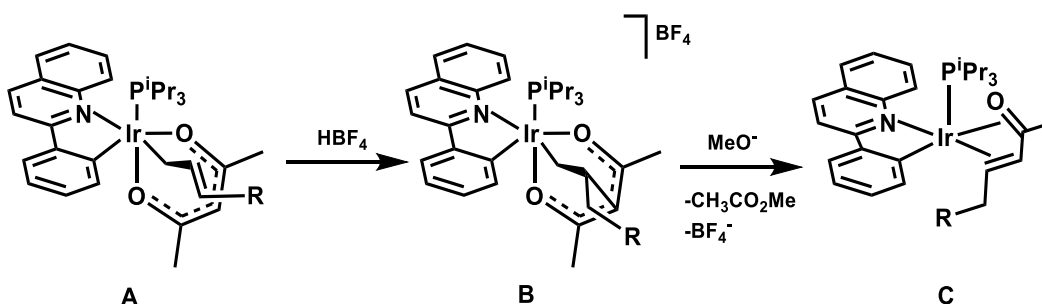


**Esquema 16.** Complejo de acetilacetonato-bis-( $\eta^2$ -eteno)iridio(I).

<sup>28</sup> Bhirud, V.A, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1137.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

En algunos casos, el ligante acac no solo estabiliza al complejo, sino además toma parte en la reactividad. Recientemente Esteruelas y col. observaron la activación del enlace  $C^3-C^4$  del ligante acetilacetato del complejo **A**, Esquema 17. Esta ruptura inicia con un acoplamiento intramolecular  $C^3-C_\beta$ -olefinico, mediada por la protonación de un ácido fuerte ( $HBF_4$ ), y que genera la sal con estructura octaédrica **B** conteniendo el derivado acac O,C,O-tridentado coordinando de manera facial. Este acoplamiento favorece la elongación del enlace  $C^3-C^4$  del acac, lo que facilita la ruptura heterolítica mediante un proceso similar al de una condensación de retro-Claisen. Así, utilizando una base fuerte ( $KOH$ ) se genera un grupo acilo por ruptura del enlace  $C-CO$  del ligante acac, dando lugar al compuesto neutro **C**.<sup>29</sup> Cabe mencionar que el acoplamiento  $C^3-C_\beta$ -olefinico es muy raro, aunque hay algunos reportes de acoplamientos del  $C^3$  del acac con un alquino.<sup>30</sup>



**Esquema 17.** Activación del enlace  $C^3-C^4$  de un ligante **acac** coordinado en un complejo de iridio.

<sup>29</sup> Esteruelas, M. A, *Organometallics*, **2017**, *36*, 4344.

<sup>30</sup> Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L. *Organometallics*, **1996**, *15*, 823

## ***CAPÍTULO II***

## **I.6. Hipótesis y Objetivos**

### **Hipótesis**

Los complejos de iridio formados con ligantes de tipo alquilidendicetonato, darán lugar a la formación de compuestos estables de iridio(III) en donde el ligante ocupe tres sitios de coordinación alrededor del centro metálico de forma facial debido a la incorporación de un tercer átomo donador de pares electrónicos, además, se podrán obtener diversos compuestos de iridio(III) al cambiar coligantes de tipo monodentado como las fosfinas, o bidentado como la bipyridina o los ligantes tipo SacNac.

### **Objetivo General**

Desarrollar una línea de investigación que verse sobre la síntesis y la reactividad de nuevos complejos de iridio conteniendo ligantes derivados de acetilacetona, y estudiar su reactividad en reacciones de adición oxidante y especialmente en procesos que involucran activaciones C-C y C-H.

### **Objetivos Específicos**

- Obtener ligantes derivados de la acetilacetona conteniendo diferentes átomos donadores (O, N, O) a partir de la reacción de Knoevenagel.
- Preparar nuevos compuestos organometálicos de Ir(III) conteniendo los ligantes sintetizados en este trabajo.
- Estudiar la reactividad de éstos ligantes frente a diferentes especies de iridio en bajos estados de oxidación.
- Estudio de la reactividad de los nuevos complejos organometálicos de Ir(III) frente a diferentes moléculas orgánicas.

## CAPÍTULO II

### Consideraciones Generales

Todos los estudios espectroscópicos, analíticos y de difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos obtenidos se realizaron en la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato. Los espectros de IR se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada; cada muestra se analizó en forma de pastilla. Para ello se mezcló una porción de la muestra con KBr de pureza  $\geq 99\%$ , grado espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc. La recolección de los espectros FT-IR se estandarizó a 32 scans con resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  con un rango de frecuencia de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  y RMN de  $^{31}\text{P}$  se registraron en un equipo Bruker de  $500\text{ MHz}$  en  $\text{dms}\text{-d}_6$  y  $\text{CDCl}_3$  como disolventes, y se empleó tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las asignaciones de las señales se confirmaron mediante espectroscopia de RMN de dos dimensiones como COSY, HSQC, HMBC y NOESY. Para la asignación de señales en RMN, se utilizaron las siguientes abreviaciones: s = singulete; d = doblete; dd = doblete de dobletes; t = triplete; c = cuádruplete; Cq = carbono cuaternario; h = heptuplete; m = multiplete y sa = señal ancha. Las estructuras de varios de los compuestos preparados en este trabajo se confirmaron utilizando un equipo de difracción de rayos-X de Monocristal SuperNova A (Dual) con Cryostream, fuente de molibdeno (Mova). La adquisición y refinación de los datos obtenidos de los estudios de difracción de rayos X de monocristal, fueron realizados por el Dr. Gerardo García González, profesor del Departamento de Química de esta División. A menos que se señale lo contrario, las síntesis de los compuestos que se muestran en la presente tesis se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno de grado cromatográfico, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk.<sup>31</sup> Los disolventes se purificaron mediante destilación usando métodos estándar en condiciones anhidras y previamente desoxigenados. Los precursores  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$  y  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  se prepararon de acuerdo a las técnicas reportadas en la bibliografía.<sup>32,33</sup> La síntesis de los ligantes  $\text{SacNacH}^{\text{Dipp}}$  y  $\text{SacNacH}^{\text{Mes}}$  fueron preparados de acuerdo con las técnicas reportadas dentro del grupo de investigación.<sup>34</sup>

Para una mejor comprensión de la estructura de los ligantes y los complejos, se ha asignado como  $\text{C}^1$  al carbonilo del grupo acilo localizado en posición *cis* respecto a la piridina y quinolina, en el caso de los ligantes  $\text{L}_1$  y  $\text{L}_2$ .

---

<sup>31</sup> Shriver, D.F. "The Manipulation of Air-Sensitive Compound" Willey, Interscience, 1986.

<sup>32</sup> Yang, D.; Long, Y.; Zhang, J.; Zeng, H.; Wang, S.; Li, C. *Organometallics*, 2010, 29, 3477.

<sup>33</sup> Herde, J. L., Lambert, J. C. & Senoff, C. V., *Inorg. Synth.* 1974, 15, 18.

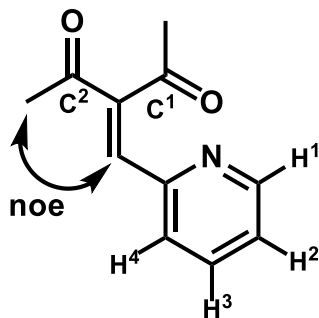
<sup>34</sup> Ruiz Plaza, D; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 6, 874.



## II. Métodos Experimentales

### II.1. Síntesis de Ligantes 3-alkilidendicetonas

#### II.1.1. Síntesis del ligante 3-(piridin-2-metilen)pentano-2,4-diona, L<sub>1</sub>.<sup>35</sup>



En un matraz Schlenk se adicionó 2-piridincarboxialdehído (46 mmol, 5 g), acetilacetona (46 mmol, 4.67 g) y piperidina (2.93 mmol, 0.29 mL). La mezcla de reacción se agitó durante 2h a la temperatura ambiente. Posteriormente se evaporó el disolvente bajo presión reducida y se cristalizó en metanol a -15 °C, los cristales de color blanco fueron separados de la solución madre mediante filtración a vacío. Rendimiento 69%, 6.0 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales blancos.

Peso molecular: 189.21 g/mol

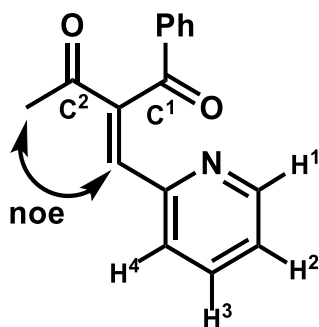
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (C=O) 1713,  $\nu$  (C=O) 1648.

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 8.60 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, H<sup>1</sup>), 7.73 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, H<sup>3</sup>), 7.42 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, H<sup>4</sup>), 7.26 (m, 1 H, H<sup>2</sup>), 7.32 (s, 1 H, CH), 2.47 (s, 3 H, C<sup>1</sup>Me), 2.44 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 204.4 (C<sup>1</sup>), 196.3 (C<sup>2</sup>), 151.5 (C<sub>q</sub>Py), 149.6 (CH<sup>1</sup>), 136.8 (CH<sup>3</sup>), 136.3 (CH), 126.1 (CH<sup>4</sup>), 124.1 (CH<sup>2</sup>), 144.8 (C<sub>q</sub>), 31.6 (C<sup>1</sup>Me), 26.8 (C<sup>2</sup>Me).

<sup>35</sup> E. K. Pohjala, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, 14, 273-279.

II.1.2. Síntesis del ligante 1-fenil-2-(piridin-2-metilen)butano-1,3-diona, L<sub>2</sub>.



En un matraz bola se colocaron 2-piridincarboxialdehído (30 mmol, 3.3 g) y 1-fenil-1,3-butadiona (30 mmol, 5.0 g) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a la temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla de reacción se enfrió a 0 °C y se adicionó piperidina (30 mmol, 2.96 mL) y ácido acético (30 mmol, 1.71 mL). Tras la adición la mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual se obtuvo un aceite de color vino. La purificación se realizó mediante lavados con agua (2 x 10 mL) eliminando la sal de acetato de piperidina. Finalmente, el producto de interés se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrido y se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido beige. Rendimiento 70%, 5.2 g.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido beige.

Peso molecular: 251.27 g/mol

Punto de fusión: 110 °C

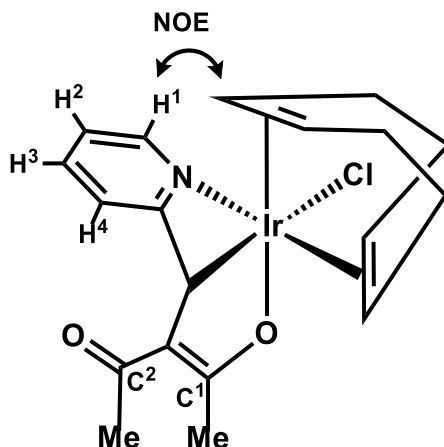
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 3055,  $\nu$  (C=O) 1672,  $\nu$  (C=O) 1649.

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 8.28 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, H<sup>1</sup>), 7.91 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, *m*-, *m'*-CH<sub>Ph</sub>), 7.71 (s, 1 H, CH), 7.62 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, H<sup>3</sup>), 7.49 (t, 1 H, *p*-CH<sub>Ph</sub>) 7.40 (m, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.39 (t, 2 H, *o*-, *o'*-CH<sub>Ph</sub>), 7.08 (t, 1 H, H<sup>2</sup>), 2.38 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 197.0 (C<sup>2</sup>), 195.9 (C<sup>1</sup>), 151.4 (C<sub>q</sub>Py), 149.5 (CH<sup>1</sup>), 142.1 (C<sub>q</sub>), 138.5 (CH), 137.2 (C<sub>q</sub>Ph), 136.7 (CH<sup>3</sup>), 133.1, 128.7, 128.5 (CH<sub>Ph</sub>), 126.3 (CH<sup>4</sup>), 124.1 (CH<sup>2</sup>), 27.8 (C<sup>2</sup>Me).

## II.2. Síntesis de Compuestos Organometálicos de Iridio

### II.2.1. Síntesis del complejo $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}(\text{cod})(\text{Cl})]$ , 1.



En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionaron: L<sub>1</sub> (0.744 mmol, 140 mg) y  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (0.372 mmol, 250 mg) en 30 mL de THF seco previamente desoxigenado. La reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 2 h, posteriormente se evaporó el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un sólido de color crema, el cual se lavó con éter etílico (2 x 10 mL). Rendimiento de 75%, 293.0 mg.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido crema

Peso molecular: 525.03 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3000  $\nu$  (C=O) 1526.

Anal. Calc. (%) para  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ClIrNO}_2$ : C, 43.46; H, 4.42; N, 2.67. Exp.: C, 43.38; H, 4.45; N, 2.70.

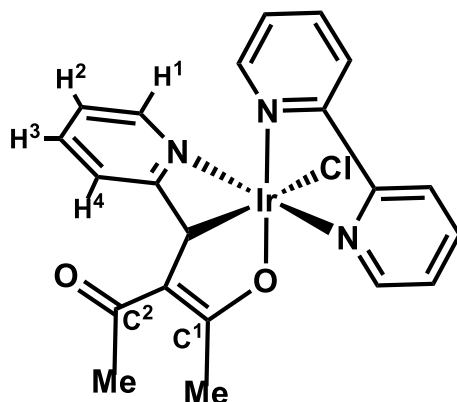
**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**  $\delta$  = 8.36 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, H<sup>1</sup>), 7.68 (t, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.23 (m, 2 H, H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup>), 5.15 (s, 1 H, Ir—CH), 4.62, 4.36, 4.22, 4.01 (m, 1:1:1:1, 4 =CH<sub>cod</sub>), 3.17, 2.59, 2.38, 1.74, 1.53 (m, 1:4:1:1:1, 8 H, CH<sub>2cod</sub>), 2.35 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me), 2.20 (s, 3 H, C<sup>1</sup>Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**  $\delta$  = 192.6 (C<sup>2</sup>), 186.5 (C<sup>1</sup>), 177.3 (Cq<sub>py</sub>), 142.5 (CH<sup>1</sup>), 138.7 (CH<sup>3</sup>), 123.3 (CH<sup>2</sup>), 122.9 (CH<sup>4</sup>), 118.8 (Cq), 89.7, 81.4, 81.0, 80.6 (=CH<sub>cod</sub>), 32.9, 32.5, 29.9, 26.7 (CH<sub>2cod</sub>), 29.5 (C<sup>2</sup>Me), 24.6 (Ir—CH), 24.2 (C<sup>1</sup>Me).

### II.2.2. Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{bipy})(\text{cod})]$ , 2.<sup>36</sup>

<sup>36</sup> G. Mestroni, A. Camus, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9,261–263.

II.2.3. Síntesis del complejo  $[Ir\{\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}\}(bipy)(Cl)]$ , 3.



En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionaron  $[Ir(\mu\text{-Cl})(coe)_2]_2$  (0.168 mmol, 150 mg) y 2,2-bipiridina (0.33 mmol, 52 mg) en 15 mL de  $CH_2Cl_2$  previamente seco y desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó durante 10 min a la temperatura ambiente observando una coloración de color guinda; posteriormente se adicionó  $L_1$  (0.33 mmol, 63 mg) teniendo un cambio de coloración a rojo y la reacción se dejó en agitación durante 2 h a la temperatura ambiente. Finalmente se adicionó éter etílico a la mezcla de reacción precipitando el compuesto de interés, el precipitado se filtró y se lavó con éter etílico (3 x 10 mL) y se secó bajo presión reducida, obteniendo un sólido de color rojo. Rendimiento 68 %, 130.0 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido rojo.

Peso molecular: 573.06 g/mol

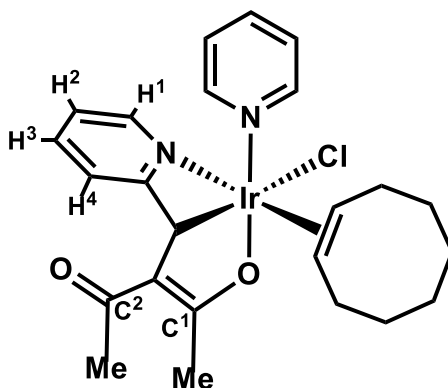
IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3076,  $\nu$  (C=O) 1602,  $\nu$  (C=O) 1465.

Anal. Calc. (%) para  $C_{21}H_{19}ClIrN_3O_2$ : C, 44.01; H, 3.34; N, 7.33. Exp.: C, 43.88; H, 3.30; N, 7.30.

**RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 8.80, 7.83 (d, 1:1, 2 H,  $^3J_{HH}$  = 5.4 Hz, 2  $o\text{-CH}_{bipy}$ ), 8.69 (d, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 4.4 Hz,  $H^1$ ), 8.05 (dd, 2 H, 2  $m'\text{-CH}_{bipy}$ ), 7.78 (t, 2 H, 2  $p\text{-CH}_{bipy}$ ), 7.62 (t, 1 H,  $H^3$ ), 7.44, 7.21 (t, 1:1, 2 H, 2  $m\text{-CH}_{bipy}$ ), 7.31 (t, 1 H,  $H^2$ ), 6.94 (d, 1 H,  $H^4$ ), 3.29 (s, 1 H, Ir—CH), 2.47 (s, 3 H,  $C^1Me$ ), 2.22 (s, 3 H,  $C^2Me$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (125 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 192.4 ( $C^2$ ), 190.3 ( $C^1$ ), 183.8 ( $Cq_{py}$ ), 159.6, 158.3 ( $Cq_{bipy}$ ), 150.1, 149.3 ( $o\text{-CH}_{bipy}$ ), 145.5 ( $CH^1$ ), 137.0 ( $CH^3$ ), 136.2, 135.9 ( $p\text{-CH}_{bipy}$ ), 126.8, 126.3 ( $m\text{-CH}_{bipy}$ ), 122.8 ( $m'\text{-CH}_{bipy}$ ), 122.6 ( $m'\text{-CH}_{bipy}$ ,  $CH^3$ ), 122.4 ( $CH^4$ ), 119.9 (Cq), 29.5 ( $C^2Me$ ), 24.4 ( $C^1Me$ ), 5.6 (Ir—CH).

II.2.4. Síntesis del complejo  $[Ir\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}\{\text{coe}\}(\text{Cl})(\text{py})]$ , 4.



En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó  $[Ir(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  (0.112 mmol, 100 mg) y piridina (0.224 mmol, 17.34  $\mu\text{L}$ ) en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó durante 15 min a temperatura ambiente observando una coloración naranja, posteriormente se adicionó  $\text{L}_1$  (0.224 mmol, 42 mg) lo que produjo un cambio de color en la solución, de naranja a un tono más rojo. La mezcla de reacción se dejó en agitación en un total de 2 h a temperatura ambiente. Finalmente, el compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, con una mezcla de disolventes de acetato de etilo:éter etílico (1:1) como eluyente, obteniendo un sólido naranja. Rendimiento 30%, 40 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

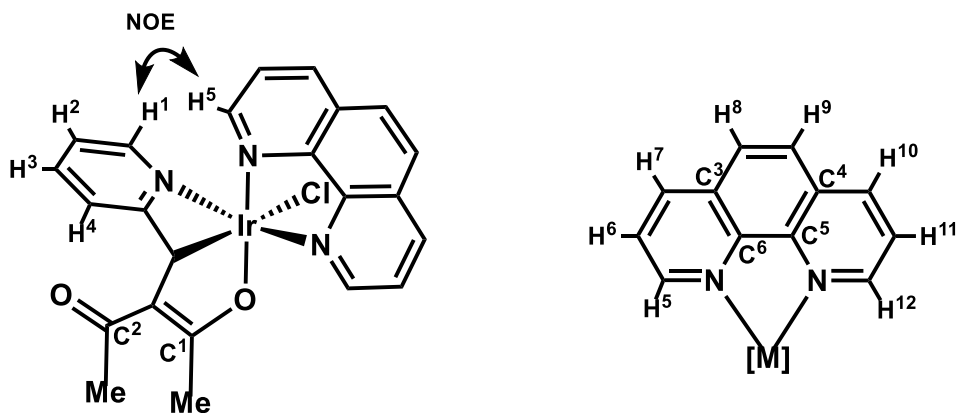
Peso molecular: 606.18 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2930,  $\nu$  (C=O) 1606,  $\nu$  (C=O) 1469.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 9.42 (sa, 2 H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 8.04 (t, 1 H, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 7.63 (t, 2 H, *m*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 7.58 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 7.21 (d, 2 H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.06 (m, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.84 (s, 1 H, Ir—CH), 3.97 (m, 2 H, 2 = $\text{CH}_{\text{coe}}$ ), 2.40 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 2.15 (s, 3 H,  $\text{C}^1\text{Me}$ ), 2.05, 1.89-1.18 (m, m, 1:1:12 H, 6  $\text{CH}_{2\text{coe}}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 193.3 ( $\text{C}^2$ ), 187.4 ( $\text{C}^1$ ), 181.2 ( $\text{C}_{\text{qPy}}$ ), 150.7 (*o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 142.6 ( $\text{CH}^1$ ), 138.5 (*p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137.6 ( $\text{CH}^3$ ), 125.8 (*m*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 122.5 ( $\text{CH}^2$ ), 121.4 ( $\text{CH}^4$ ), 119.8 (Cq), 77.0, 74.6 (=CH<sub>coe</sub>), 30.1, 30.1, 26.5, 26.4, 26.1, 25.5 ( $\text{CH}_{2\text{coe}}$ ), 29.7 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 23.6 ( $\text{C}^1\text{Me}$ ), 7.2 (Ir—CH).

II.2.5. Síntesis del complejo  $[Ir\{\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1\)}\}\{Cl\}\{fen\}], 5$ .



En un tubo Schlenk se colocaron 60 mg (0.067 mmol) de  $[Ir(\mu\text{-Cl})(coe)_2]_2$  y 26 mg (0.134 mmol) de 1,10-fenantrolina en 15 mL de  $CH_2Cl_2$  previamente seco y desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó durante 15 min a la temperatura ambiente, posteriormente se adicionó  $L_1$  (0.134 mmol, 25 mg) y se dejó la reacción durante 4 h en agitación a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual se observa un cambio en la coloración de la mezcla de vino a rojo. Finalmente se adicionó éter etílico a la mezcla de reacción precipitando un sólido rojo, el precipitado se filtró, y las aguas madres se dejaron en cristalización obteniendo cristales rojos. Rendimiento 72%, 59.0 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Cristales rojos

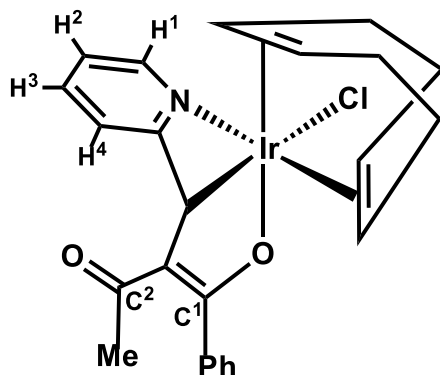
Peso molecular: 615.09 g/mol

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2962,  $\nu$  (C=O) 1595,  $\nu$  (CO—Ir) 1429.

**RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 9.07 (d, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 5.3 Hz, H<sup>12</sup>), 8.81 (d, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 5.3 Hz, H<sup>1</sup>), 8.29 (m, 2 H, H<sup>7</sup> and H<sup>10</sup>), 8.12 (d, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 5.4 Hz, H<sup>5</sup>), 7.98 (m, 2 H, H<sup>8</sup> and H<sup>9</sup>), 7.81 (m, 1 H, H<sup>11</sup>), 7.66 (t, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.57 (m, 1 H, H<sup>6</sup>), 7.36 (m, 1 H, H<sup>2</sup>), 6.96 (d, 1 H, H<sup>4</sup>), 3.25 (s, 1 H, Ir—CH), 2.53 (s, 3 H, C<sup>1</sup>Me), 2.21 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (125 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 192.5 (C<sup>2</sup>), 190.7 (C<sup>1</sup>), 184.1 (Cq<sub>py</sub>), 151.3 (C<sup>6</sup>), 150.2 (C<sup>5</sup>), 150.1 (CH<sup>5</sup>), 149.6 (CH<sup>12</sup>), 145.8 (CH<sup>1</sup>), 137.0 (CH<sup>3</sup>), 135.2, 135.1 (CH<sup>7</sup> and CH<sup>10</sup>), 130.5 (C<sup>3</sup> and C<sup>4</sup>), 127.7, 127.2 (CH<sup>8</sup> and CH<sup>9</sup>), 125.3 (CH<sup>6</sup>), 125.0 (CH<sup>11</sup>), 122.7 (CH<sup>4</sup>), 122.6 (CH<sup>2</sup>), 119.7 (Cq), 29.3 (C<sup>2</sup>Me), 24.4 (C<sup>1</sup>Me), 5.4 (Ir—CH).

II.2.6. Síntesis del complejo  $[Ir\{\kappa^3-N,C,O-(L_2)\}(cod)(Cl)]$ , 6.



En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionaron  $L_2$  (0.44 mmol, 110 mg) y  $[Ir(\mu-Cl)(cod)]_2$  (0.22 mmol, 148 mg) en 15 mL de  $CH_2Cl_2$ , previamente desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 2 h, tiempo durante el cual se observó un cambio en la coloración de la solución a color naranja. Posteriormente se evaporó el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un aceite de color café claro, el cual se lavó con éter etílico (3 x 10 mL), obteniendo un sólido amarillo pálido. Rendimiento de 78%, 204.0 mg. La cristalización se realizó en una mezcla de disolventes THF: Éter etílico (1:1), mediante evaporación lenta a temperatura ambiente, obteniendo cristales beige.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Amarillo pálido

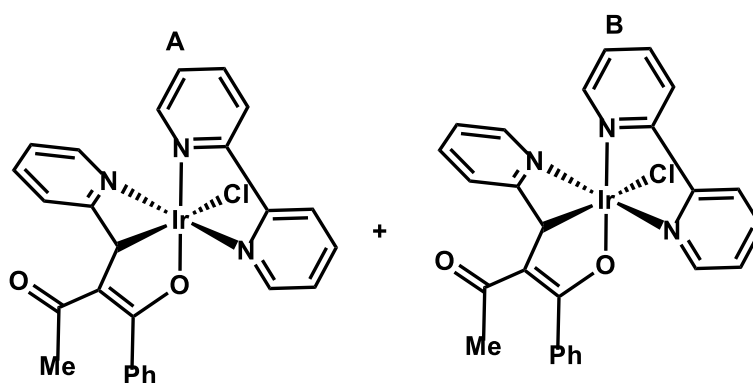
Peso molecular: 587.14 g/mol

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3000  $\nu$  (C=O) 1526.

**RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 8.39 (d, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 3.9 Hz,  $H^1$ ), 7.75 (t, 1 H,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz,  $H^3$ ), 7.37-7.19 (m, 7 H,  $H^4$ ,  $H^2$ , 5  $CH_{Ph}$ ), 5.26 (s, 1 H, Ir-CH), 4.76, 4.43, 4.16 (m, 1:2:1, 4 H, = $CH_{cod}$ ), 3.20, 2.65, 2.42, 1.82, 1.59 (m, 1:4:1:1:1, 8 H, 4  $CH_{2cod}$ ), 1.72 (s, 3 H,  $C^2Me$ ).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (125 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 194.3 ( $C^2$ ), 186.3 ( $C^1$ ), 176.9 ( $C_{qPy}$ ), 142.4 ( $CH^1$ ), 138.7 ( $CH^3$ ), 138.4 ( $C_{qPh}$ ), 129.7, 129.2, 127.9 ( $CH_{Ph}$ ), 123.2, 123.1 ( $CH^2$ ,  $CH^4$ ), 120.1 (Cq), 90.0, 80.9, 80.9, 80.8 (=  $CH_{cod}$ ), 32.9, 32.5, 29.9, 26.6 ( $CH_{2cod}$ ), 28.6 ( $C^2Me$ ), 24.3 (Ir-CH).

II.2.7. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_2)\}\text{(bipy)}\}\text{(Cl)}]$ , 7.



\*Isómeros indistinguibles por RMN, mayoritario A y minoritario B; relación 3:1

En un tubo Schlenk, que se encuentra bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  (0.168 mmol, 150 mg) y 2,2-bipiridina (0.33 mmol, 52 mg) en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó durante 10 min a la temperatura ambiente observando un cambio en la coloración a guinda, posteriormente se adicionó  $\text{L}_2$  (0.33 mmol, 83 mg) cambiando la coloración de guinda a rojo; la reacción se dejó en agitación durante 1 h a la temperatura ambiente. Finalmente se añadió éter etílico a la mezcla de reacción, con lo cual precipitó el compuesto de interés; el precipitado se filtró y se lavó con éter etílico (3 x 10 mL) y se secó bajo presión reducida, obteniendo un sólido rojo, que resultó ser la mezcla de dos isómeros, que se encuentran en una relación 3:1. Rendimiento: 120 mg de la mezcla (57%). Isómero A 38%, isómero B 19%.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido rojo.

Peso molecular: 635.77 g/mol

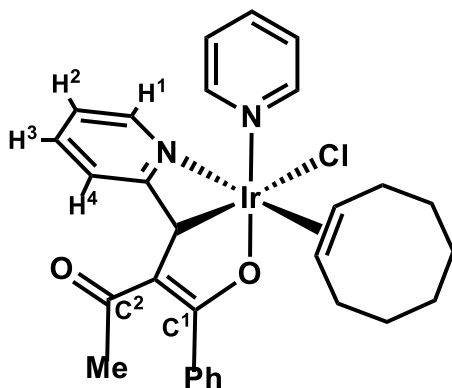
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2962,  $\nu$  (C=O) 1588,  $\nu$  (C=O) 1463.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 8.98 (d, 1 H,  $\sigma\text{-CH}_{\text{bipy}}$ ), 8.86 (d, 1 H,  $\sigma\text{-CH}_{\text{bipy}'}$ ), 8.66 (m, 2 H,  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^{1'}$ ), 8.14-7.22 (d, 28 H,  $m\text{-}$ ,  $m'\text{-}$ ,  $p\text{-}$   $\text{CH}_{\text{bipy}}$ ,  $\text{CH}_{\text{bipy}'}$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^{2'}$ ,  $\text{H}^{3'}$ ), 7.16 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 7.06 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $\text{H}^{4'}$ ) 3.43 (s, 1 H, Ir-CH), 3.28 (s, 1 H, Ir-CH'), 1.76 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 1.59 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 194.3 ( $\text{C}^2_{\text{A}}$ ), 193.4 ( $\text{C}^1_{\text{B}}$ ), 191.3 ( $\text{C}^2_{\text{B}}$ ), 189.19 ( $\text{C}^1_{\text{A}}$ ), 183.6 ( $\text{Cq}_{\text{py}}$ ), 183.5 ( $\text{Cq}_{\text{py}'}$ ), 159.6, 158.3 ( $\text{Cq}_{\text{bipy}}$ ), 159.4, 158.3 ( $\text{Cq}_{\text{bipy}'}$ ), 150.1, 148.9, 143.9, 139.6, 137.0, 136.3, 136.3, 136.0, 129.3, 129.2, 129.0, 128.0, 127.9, 127.6, 126.8, 126.7, 126.1, 126.0, 122.9, 122.6, 122.5 ( $\text{CH}_{\text{bipy}}$ ,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $\text{CH}_{\text{bipy}'}$ ,  $\text{CH}_{\text{Ph}'}$ ,  $\text{CH}^2$ ,  $\text{CH}^3$ ,  $\text{CH}^{2'}$ ,  $\text{CH}^{3'}$ ), 145.3 ( $\text{CH}^1$ ), 145.1 ( $\text{CH}^{1'}$ ), 123.2 ( $\text{CH}^{4'}$ ), 122.8 ( $\text{CH}^4$ ), 122.5 ( $\text{Cq}$ ), 119.8 ( $\text{Cq}'$ ) 28.7 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 23.8 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ) 6.3 (Ir-CH'), 5.6 (Ir-CH).



II.2.8. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_2)\}\text{(coe)(Cl)(py)}\}]$ , 8.



En un tubo Schlenk, que se halla bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 100 mg de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  (0.112 mmol) y 17.34  $\mu\text{L}$  de piridina (0.224 mmol), a 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó durante 15 min a la temperatura ambiente observando un cambio en la coloración a naranja. Posteriormente se añadió  $\text{L}_2$  (0.224 mmol, 56 mg) y se dejó reaccionando durante 2 h, observando un cambio de coloración de naranja a rojo. Finalmente, se evaporaron los disolventes bajo vacío, y se eliminó el coe residual mediante purificación en placa preparativa de sílice utilizando una mezcla de disolventes de acetato de etilo: éter etílico (1:1) como eluyente, obteniendo un sólido de color naranja, con un rendimiento prácticamente cuantitativo.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

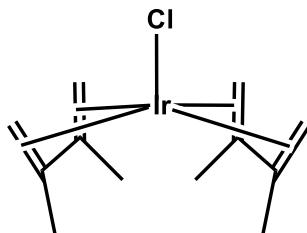
Peso molecular: 668.26 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2968,  $\nu$  (C=O) 1656,  $\nu$  (C=O) 1465.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 9.43 (sa, 2 H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 8.00 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 7.59 (m, 3 H, 2 *m*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $\text{H}^3$ ), 7.38 (m, 2 H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.30 (t, 2 H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.20 (m, 2 H, *o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ,  $\text{H}^1$ ), 7.06 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.98 (s, 1 H, Ir-CH), 4.22, 4.09 (m, m, 1:1, 2 H, 2 = $\text{CH}_{\text{coe}}$ ), 2.18-1.08 (m, 12 H, 6  $\text{CH}_{2\text{coe}}$ ), 1.67 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 195.3 ( $\text{C}^2$ ), 185.5 ( $\text{C}^1$ ), 181.5 ( $\text{C}_{\text{qPy}}$ ), 150.8 (*o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 142.4 ( $\text{CH}^1$ ), 139.3 ( $\text{C}_{\text{qPh}}$ ), 138.4 (*p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137.6 ( $\text{CH}^3$ ), 129.0 (*p*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.7 (*o*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 128.1 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 125.7 (*m*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{q}}$ ), 122.4 ( $\text{CH}^2$ ), 122.1 ( $\text{CH}^4$ ), 76.3, 74.6 (=CH $_{\text{coe}}$ ), 30.2, 30.1, 26.7, 26.5, 26.0, 25.6 ( $\text{CH}_{2\text{coe}}$ ), 29.1 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 7.5 (Ir-CH).

II.2.9. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$ , 9.



En un tubo Schlenk se adicionaron 2 g (2.23 mmol) de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado. Posteriormente se añadieron 20 eq de dmb (44 mmol, 5 mL) y se dejaron agitando durante 2 h a la temperatura ambiente. Finalmente, el disolvente se evaporó hasta sequedad bajo presión reducida, obteniendo un sólido de color beige. Rendimiento 97%, 1.69 g.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

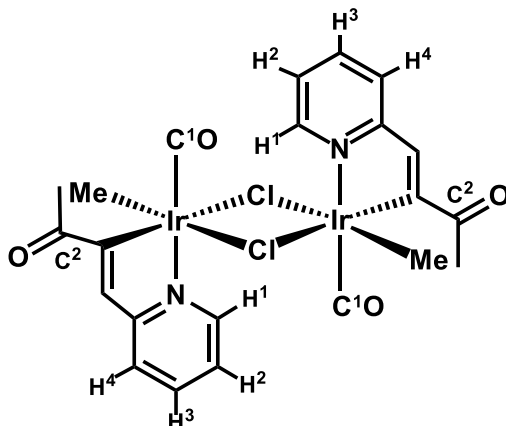
Sólido beige.

Peso molecular: 391.94 g/mol

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 3.32, 1.64 (dd, 8 H,  $^2J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, 4 =CH<sub>2</sub>), 1.69 (s, 12 H, 4 Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 98.2 (Cq), 48.7 (=CH<sub>2</sub>), 17.6 (Me).

II.2.10. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\mu\text{-Cl}\}(\text{CO})\text{Me}]_2$ , 10.



En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$  (2.55 mmol, 1 g) en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , posteriormente se adicionó  $\text{L}_1$  (2.55 mmol, 482 mg). La mezcla de reacción se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Finalmente se llevó a sequedad y nuevamente se adiciona 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , el compuesto de interés precipita, se filtró y posteriormente se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 10 mL) para se secarlo a presión reducida, hasta obtener un sólido amarillo insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes. Rendimiento 85 %, 900 mg.

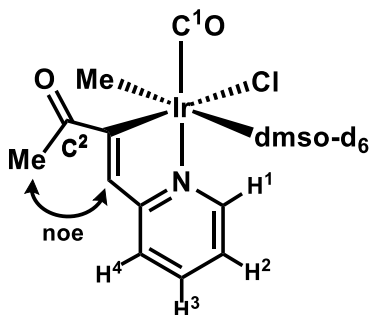
**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

Peso molecular: 833.13 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2962,  $\nu$  (Ir—CO) 2029,  $\nu$  (C=O) 1656.

II.2.11. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\kappa^1\text{-S-dmsO-d}_6)(\text{Me})]$ , 11.



En un tubo de rmn se adicionó 20 mg de  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{Me})_2]$  en dmsO-d<sub>6</sub>. Después de 5 minutos a temperatura ambiente con agitación se observó una solución amarilla que fue directamente caracterizada por rmn. Rendimiento cuantitativo.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

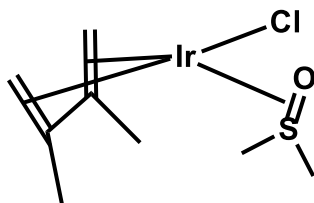
Peso molecular: 494.99 g/mol

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 2962,  $\nu$  (Ir—CO) 2029,  $\nu$  (C=O) 1656.

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 9.17 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, H<sup>1</sup>), 8.09 (t, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.88 (s, 1 H, CH), 7.87 (d, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.56 (t, 1 H, H<sup>2</sup>), 2.53 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me), 0.37 (s, 3 H, Ir—Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 201.1 (C<sup>2</sup>), 167.7 (C<sup>1</sup>O), 166.3 (Cq<sub>py</sub>), 165.2 (Ir—C), 147.3 (CH<sup>1</sup>), 140.4 (CH<sup>3</sup>), 140.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164.2 Hz, CH), 124.2 (CH<sup>4</sup>), 123.0 (CH<sup>2</sup>), 25.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.0 Hz, C<sup>2</sup>Me), -15.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 132.5 Hz, Ir—Me).

II.2.12 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})(\eta^2\text{-dmsO})]$ , 12.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$  (0.153 mmol, 57 mg) y 1 eq de dmsO (0.153 mmol, 10  $\mu\text{L}$ ) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  observando una solución amarillo pálido. La mezcla de reacción se agito durante 1 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un aceite blanco, el cual se adicionó éter etílico para precipitar el compuesto de interés obteniendo un sólido blanco. Rendimiento cuantitativo.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

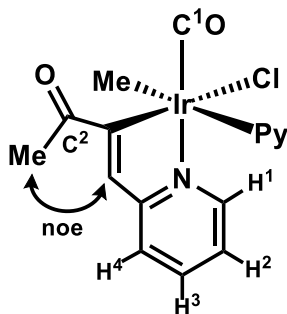
Sólido blanco.

Peso molecular: 387.93 g/mol

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 3.40, 3.20 (s, 1:1, 6 H, 2  $\text{Me}_{\text{dmb}}$ ), 2.48, 2.41, 0.32, 0.29 (d, 1:1:1:1, 4 H, 2  $\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{HH}}$  = 3.6, 2.9 Hz), 2.16, 2.01 (s, 6 H, 2  $\text{Me}_{\text{dmsO}}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 104.4, 98.89 (Cq) 45.7, 44.4 ( $\text{Me}_{\text{dmb}}$ ), 31.4, 23.5 ( $\text{CH}_2$ ), 17.3, 17.0 ( $\text{Me}_{\text{dmsO}}$ ).

II.2.13 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{Py})]$ , 13.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{Me})]_2$  (0.054 mmol, 44 mg) en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado, posteriormente se adicionó 30 eq de piridina (1.62 mmol, 130  $\mu\text{L}$ ) observando la solución amarilla con precipitado suspendido. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a temperatura ambiente observando una solución color amarilla. Después de este tiempo se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido amarillo. Finalmente el compuesto de interés se purificó mediante lavados con éter de petróleo 3 x 5 mL, obteniendo un sólido amarillo. Rendimiento 76%, 38 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

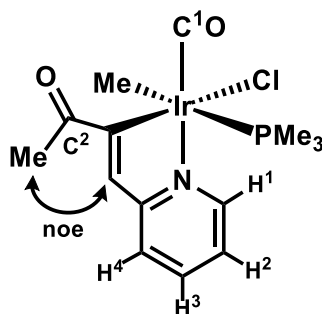
Peso molecular: 495.95 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3056,  $\nu$  (Ir—CO) 2027,  $\nu$  (C=O) 1656.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 9.52 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $\text{H}^1$ ), 8.69 (m, 2 H,  $o\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 7.78 (dt, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 7.68 (tt, 1 H,  $p\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 7.46 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.43 (s, 1 H, CH), 7.28 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 7.20 (m, 2 H,  $m\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 2.53 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 0.54 (s, 3 H, Ir—Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 204.3 ( $\text{C}^2$ ), 170.93 (Ir—C), 167.7 ( $\text{C}^1\text{O}$ ), 166.8 ( $\text{Cq}_{\text{Py}}$ ), 152.2 ( $o\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 147.8 ( $\text{CH}^1$ ), 139.3 ( $\text{CH}^3$ ), 137.8 ( $p\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 136.1 (CH), 125.6 ( $m\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 122.6 ( $\text{CH}^4$ ), 121.8 ( $\text{CH}^2$ ), 26.6 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), -25.0 (Ir—Me).

II.2.14 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$ , 14.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{Me})]_2$  (0.36 mmol, 300 mg) en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado, posteriormente se adicionó 10 eq de  $\text{PMe}_3$  0.5 M (3.6 mmol, 7.2 mL) observando la solución amarilla con precipitado suspendido. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente observando una solución color amarilla. Después de este tiempo se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido amarillo. Rendimiento 98%, 348 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

Peso molecular: 492.93 g/mol

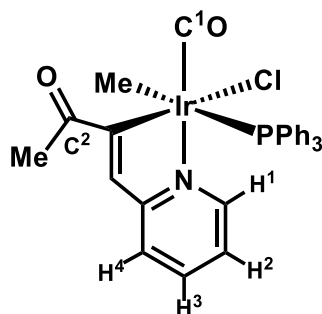
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2937,  $\nu$  (Ir—CO) 2027,  $\nu$  (C=O) 1649,  $\nu$  (Ir— $\text{PMe}_3$ ) 952.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 9.35 (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 7.77 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz), 7.54 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz), 7.44 (d, 1 H, CH,  $^4J_{\text{HP}} = 2.1$  Hz), 7.22 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 2.50 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 1.23 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 9.7$  Hz), 0.26 (d, 3 H, Ir—Me,  $^3J_{\text{HP}} = 5.8$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 203.3 ( $\text{C}^2$ ), 171.9 (d, Ir—C,  $^2J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz), 169.1 (d,  $\text{C}^1$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz), 166.3 ( $\text{Cq}_{\text{PY}}$ ), 147.7 ( $\text{CH}^1$ ), 138.2 ( $\text{CH}^3$ ), 133.2 (d, CH,  $^4J_{\text{CP}} = 2.7$  Hz), 122.7 ( $\text{CH}^4$ ), 121.0 ( $\text{CH}^2$ ), 26.1 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 12.9 (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 31.1$  Hz), -7.3 (Ir—Me,  $^2J_{\text{CP}} = 72.1$  Hz).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)**  $\delta$  ppm: -41.60 ( $\text{PMe}_3$ ).

II.2.15 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PPh}_3)]$ , 15.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{Me})]_2$  (0.067 mmol, 56 mg) en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado, posteriormente se adicionó 20 eq de  $\text{PPh}_3$  (1.34 mmol, 350 mg) observando la solución amarilla con precipitado suspendido. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a temperatura ambiente observando una solución color amarilla translúcida. Después de este tiempo se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido amarillo. Se purificó mediante cromatografía de columna utilizando una mezcla de eluyente éter etílico: éter de petróleo (1:1), obteniendo finalmente un sólido amarillo. Rendimiento 77%, 70 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

Peso molecular: 679.13 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2895,  $\nu$  (Ir—CO) 2042,  $\nu$  (C=O) 1660.

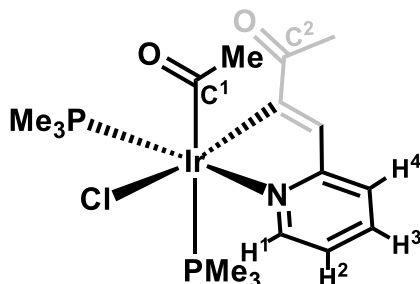
**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 8.69 (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 7.67-7.20 (m, 15 H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.59 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz), 7.37 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz), 7.21 (m, 1 H, CH), 6.75 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 2.17 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 0.50 (d, 3 H, Ir—Me,  $^3J_{\text{HP}} = 5.8$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 201.2 ( $\text{C}^2$ ), 171.2 (d,  $\text{C}^1$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 4.2$  Hz), 169.5 (d, Ir—C,  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz), 165.9 ( $\text{C}_{\text{qPy}}$ ), 148.4 ( $\text{CH}^1$ ), 137.5 ( $\text{CH}^3$ ), 136.5 (d, CH,  $^4J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz), 133.6, 133.6, 132.2, 132.1, 133.0, 131.5, 131.2, 130.1, 130.1, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.5 ( $\text{CH}^4$ ), 121.5 ( $\text{CH}^2$ ), 25.1 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), -4.9 (Ir—Me,  $^2J_{\text{CP}} = 71.8$  Hz).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)**  $\delta$  ppm: -1.17 ( $\text{PPh}_3$ ).



II.2.16 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\text{Cl}\}(\kappa^1\text{-COMe})(\text{PMe}_3)_2]$ , 16.



En una ampolla bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$  (0.21 mmol, 104 mg) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado, posteriormente se adicionó 5 eq de  $\text{PMe}_3$  0.5 M (1.05 mmol, 2.1 mL) observando la solución amarilla inicialmente. La mezcla de reacción se agitó durante 3 días con calentamiento en un baño de aceite a  $70^\circ\text{C}$  observando una solución color naranja. Después de este tiempo se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un aceite, al cual se trató con una mezcla de éter etílico y éter de petróleo. Finalmente se obtuvo un precipitado naranja. Rendimiento 88%, 105 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

Peso molecular: 569.02 g/mol

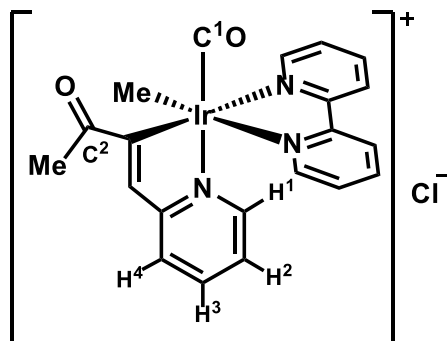
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2983,  $\nu$  (Ir-CO) 2032,  $\nu$  (C=O) 1672.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 9.63 (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 7.63 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz), 7.34 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz), 7.13 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 6.84 (s, 1 H, CH), 2.51 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 1.89 (s, 3 H, Ir- $\text{C}^1\text{OMe}$ ), 1.59 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 10.5$  Hz), 0.98 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 8.4$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 235.0 (dd, Ir- $\text{C}^1\text{OMe}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 103.0$  Hz), 212.9 ( $\text{C}^2$ ), 168.9 (d, Ir-C,  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz), 167.4 (d,  $\text{C}_{\text{qPy}}$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 1.8$  Hz), 148.9 ( $\text{CH}^1$ ), 137.7 ( $\text{CH}^3$ ), 130.5 (d, CH,  $^3J_{\text{CP}} = 2.3$  Hz), 120.8 ( $\text{CH}^4$ ), 119.6 (d,  $\text{CH}^2$ ,  $^4J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz), 39.0 (d, Ir- $\text{C}^1\text{OMe}$ ,  $^4J_{\text{CP}} = 24.7$  Hz), 30.2 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 16.71 (dd,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 40.5$  Hz), 13.7 (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 25.3$  Hz).

**RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  ppm:** -45.33 (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 13.6$  Hz), -49.84 (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 13.6$  Hz).

II.2.17 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{Me})]\text{Cl}$ , 17.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{Me})]_2$  (0.076 mmol, 64 mg) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado, posteriormente se adicionó la 2,2-bipiridina (0.152 mmol, 23 mg) observando la solución amarilla con precipitado suspendido. La mezcla de reacción se agitó durante 3 días a temperatura ambiente observando una solución color amarilla. Después de este tiempo se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido amarillo. Rendimiento 90%, 78 mg. Conductividad (acetonitrilo): 112  $\mu\text{s}$

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

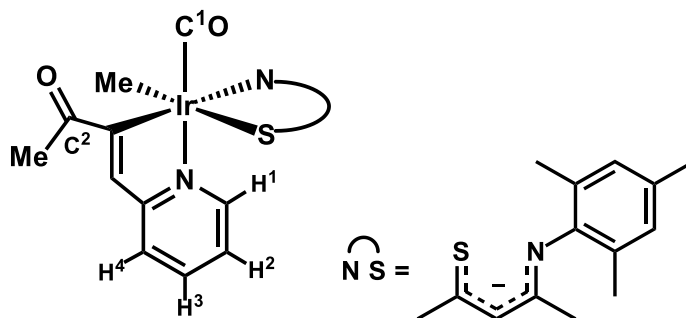
Peso molecular: 573.04 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2966,  $\nu$  (Ir-CO) 2040,  $\nu$  (C=O) 1653.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 9.60 (d, 1 H,  $\text{H}^{1a}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz), 9.52 (d, 1 H,  $\text{H}^{1b}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz), 9.37-6.95 (m, 11 H, a  $\text{CH}_{\text{bipy}}$ , b  $\text{CH}_{\text{bipy}}$ ), 8.92 (d, 1 H,  $\text{H}^{4a}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.40$  Hz), 8.64 (t, 1 H,  $\text{H}^{2a}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 7.95 (t, 1 H,  $\text{H}^{3a}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz), 7.75 (s, 1 H,  $\text{CH}_a$ ), 7.62 (m, 1 H,  $\text{H}^{3b}$ ), 7.40 (m, 1 H,  $\text{H}^{4b}$ ), 7.30 (s, 1 H,  $\text{CH}_b$ ), 7.10 (m, 1 H,  $\text{H}^{2b}$ ), 2.67 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}_a$ ), 2.48 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}_b$ ), 0.54 (s, 3 H, Ir-Me<sub>a</sub>), 0.54 (s, 3 H, Ir-Me<sub>b</sub>).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 204.3 ( $\text{C}^2_a$ ), 203.4 ( $\text{C}^2_b$ ), 170.7 ( $\text{C}^1_b$ ), 170.2 (Ir-C<sub>b</sub>), 168.8 ( $\text{C}^1_a$ ), 166.3 ( $\text{Cq}^b_{\text{py}}$ ), 166.1 (Ir-C<sub>a</sub>), 164.5 ( $\text{Cq}^a_{\text{py}}$ ), 157.3, 155.2 ( $^a\text{ }^b\text{Cq}_{\text{bipy}}$ ), 151.3, 148.2, 145.9, 142.7, 141.2, 128.7, 128.4, 128.0, 127.0 ( $^a\text{ }^b\text{CH}_{\text{bipy}}$ ), 148.2 ( $\text{CH}^{1a}$ ), 148.0 ( $\text{CH}^{1b}$ ), 140.4 ( $\text{CH}^{3a}$ ), 138.6 ( $\text{CH}_a$ ), 138.0 ( $\text{CH}^{3b}$ ), 134.3 ( $\text{CH}_b$ ), 124.5 ( $\text{CH}^{4a}$ ), 123.8 ( $\text{CH}^{2a}$ ), 122.0 ( $\text{CH}^{4b}$ ), 120.4 ( $\text{CH}^{2b}$ ), 26.4 ( $\text{C}^2\text{Me}_b$ ), 26.1 ( $\text{C}^2\text{Me}_a$ ), -19.9 (Ir-Me<sub>b</sub>), -21.3 (Ir-Me<sub>a</sub>).

II.2.18 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\kappa^2\text{-N,S-SacNac}^{\text{Mes}}\}(\text{CO})(\text{Me})]$ , 18.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{CO})_2]$  (0.048 mmol, 40 mg), en 5 mL de THF previamente desoxigenado. Posteriormente en otro tubo Schlenk se adicionó el ligante  $\text{SacNac}^{\text{Mes}}$  (0.096 mmol, 22 mg) y KOH (0.192 mmol, 10 mg) en 10 mL de THF y una gota de agua, se dejó durante 10 minutos y posteriormente se adicionó vía cánula al Schlenk que contiene el complejo de iridio, observando la solución naranja turbio. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo se observa la solución naranja translúcida y se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido naranja. Rendimiento 90%, 56 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

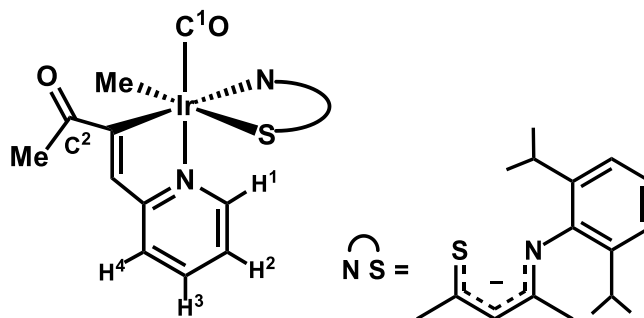
Peso molecular: 649.22 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2951,  $\nu$  (Ir—CO) 2023,  $\nu$  (C=O) 1656.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  ppm = 8.51 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $\text{H}^1$ ), 7.70 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 7.46 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.28 (s, 1 H, CH), 7.02 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 6.97, 6.83 (s, 2 H, 2  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.05 (s, 1 H, Me-CS-CH-CN-Me), 2.41 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 2.30, 2.05 (s, 6 H, 2  $o\text{-Me}_{\text{Ar}}$ ), 2.24 (s, 3 H,  $p\text{-Me}_{\text{Ar}}$ ), 2.10 (s, 3 H, MeCS), 1.82 (s, 3 H, MeCN), -0.10 (s, 3 H, Ir—Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 205.1 ( $\text{C}^2$ ), 170.3 (Ir—C), 168.6 ( $\text{C}^1$ ), 168.3 (MeCS), 167.3 (MeCN), 165.9 ( $\text{C}_{\text{qPy}}$ ), 148.6 ( $\text{CH}^1$ ), 147.8, 134.8, 130.2, 129.0 ( $\text{C}_{\text{qAr}}$ ), 137.9 ( $\text{CH}^3$ ), 133.4 (CH), 130.1, 128.3 (2  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.3 ( $\text{CH}^4$ ), 119.7 (Me-CS-CH-CN-Me), 119.2 ( $\text{CH}^2$ ), 32.4 (MeCS), 26.8 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 26.0 (MeCN), 20.8, 20.7 (2  $o\text{-Me}_{\text{Ar}}$ ), 18.6 ( $p\text{-Me}_{\text{Ar}}$ ), -14.0 (Ir—Me).

II.2.19 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\kappa^2\text{-N,S-SacNac}^{\text{Dipp}}\}(\text{CO})(\text{Me})]$ , 19.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\mu\text{-Cl}\}(\text{CO})(\text{Me})]_2$  (0.048 mmol, 40 mg), en 5 mL de THF previamente desoxygenado. Posteriormente en otro tubo Schlenk se adicionó el ligante  $\text{SacNacH}^{\text{Dipp}}$  (0.096 mmol, 26 mg) y KOH (0.192 mmol, 10 mg) en 10 mL de THF y una gota de agua, se dejó durante 10 minutos y posteriormente se adicionó vía cánula al Schlenk que contiene el complejo de iridio, observando la solución naranja turbio. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a temperatura ambiente. Después de este tiempo se observa la solución naranja translúcida y se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido naranja. Rendimiento 90%, 56 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

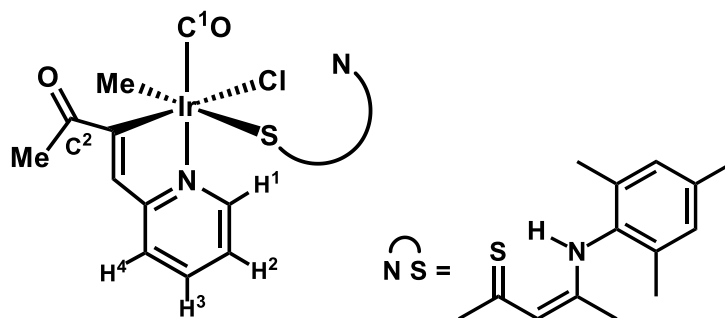
Peso molecular: 655.84 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2964,  $\nu$  (Ir—CO) 2019,  $\nu$  (C=O) 1660.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  ppm = 8.98 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz,  $\text{H}^1$ ), 7.72 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ), 7.40 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 7.19 (s, 1 H, CH), 7.18 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 7.12, 6.91 (2 dd, 2 H,  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.02 (t, 1 H,  $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.09 (s, 1 H, Me-CS-CH-CN-Me), 2.97 (h, 1 H,  $\text{CH}(\text{iPr})_2$ ), 2.47 (s, 3 H, MeCS), 1.65 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ), 1.59 (s, 3 H, MeCN), 1.40 (m, 1 H,  $\text{CH}(\text{iPr})_2$ ), 1.37, 1.07, 0.73, 0.61 (d, 1:1:1:1, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 2  $\text{CH}(\text{iPr})_2$ ), 0.14 (s, 3 H, Ir—Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 204.9 ( $\text{C}^2$ ), 183.9 (Ir—C), 170.2 ( $\text{C}^1$ ), 169.4 ( $\text{Cq}_{\text{Py}}$ ), 167.0 (MeCN), 162.9 (MeCS), 152.0, 140.4, 139.2 ( $\text{Cq}_{\text{Ar}}$ ), 148.0 ( $\text{CH}^1$ ), 138.2 ( $\text{CH}^3$ ), 135.2 (CH), 126.0 ( $p\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.9, 122.9 (2  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 122.8 ( $\text{CH}^4$ ), 121.3 ( $\text{CH}^2$ ), 120.5 (Me-CS-CH-CN-Me), 32.3 (MeCS), 28.5 (MeCN), 27.5, 27.3 (2  $\text{CH}(\text{iPr})_2$ ), 25.9, 25.2, 24.8, 24.5 (2  $\text{CH}(\text{iPr})_2$ ), 25.0 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), -22.2 (Ir—Me).

II.2.20 Síntesis del complejo  $[Ir\{(NC_5H_4)CHCC(O)Me\}\{\kappa^1-S-SacNach^{Mes}\}(CO)(Cl)(Me)]$ , 20.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $Ir\{(NC_5H_4)CHCC(O)Me\}(\mu-Cl)(CO)(Me)_2$  (0.048 mmol, 40 mg) y  $SacNach^{Mes}$  (0.096 mmol, 22 mg) en 5 mL de THF previamente desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente observando la solución turbia. Después de este tiempo se observa la solución naranja traslucida y se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido naranja. Rendimiento 75%, 46 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

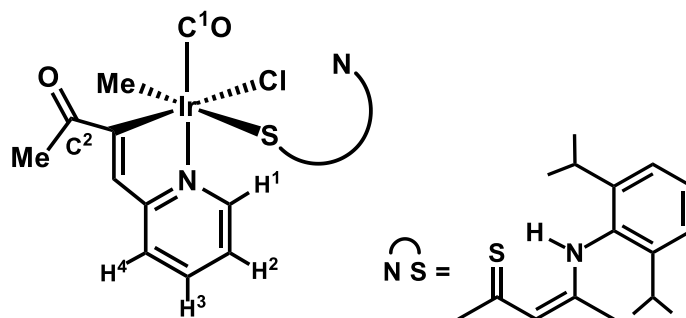
Peso molecular: 650.22 g/mol

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2951,  $\nu$  (Ir-CO) 2021,  $\nu$  (C=O) 1654.

**RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  ppm = 12.39 (s, 1 H, O-H-N), 9.49 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 5.5$  Hz, H<sup>1</sup>), 7.71 (t, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.46 (d, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.40 (s, 1 H, CH), 7.16 (t, 1 H, H<sup>2</sup>), 6.91, 6.89 (s, 2 H, 2 *m*-CH<sub>Ar</sub>), 6.15 (s, 1 H, Me-CS-CH-CN-Me), 2.69 (s, 3 H, MeCS), 2.28 (s, 3 H, *p*-Me<sub>Ar</sub>), 2.01, 1.93 (s, 6 H, 2 *o*-Me<sub>Ar</sub>), 2.51 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me), 1.77 (s, 3 H, MeCN), 0.66 (s, 3 H, Ir-Me).

**RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (125 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 202.7 (C<sup>2</sup>), 200.2 (MeCS), 169.9 (Ir-C), 169.0 (C<sup>1</sup>), 167.6 (MeCN), 166.6 (Cq<sub>Py</sub>), 148.5 (CH<sup>1</sup>), 138.8, 134.4, 134.0, 132.2 (Cq<sub>Ar</sub>), 138.4 (CH<sup>3</sup>), 135.8 (CH), 129.6, 129.4 (2 *m*-CH<sub>Ar</sub>), 122.5 (CH<sup>4</sup>), 121.1 (CH<sup>2</sup>), 114.1 (Me-CS-CH-CN-Me), 37.0 (MeCS), 26.0 (C<sup>2</sup>Me), 21.1 (*p*-Me<sub>Ar</sub>), 21.0 (MeCN), 18.31, 18.1 (2 *o*-Me<sub>Ar</sub>), -13.5 (Ir-Me).

II.2.21 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\kappa^1\text{-S-SacNach}^{\text{Dipp}}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})]$ , 21.



En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó  $\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{Me})_2$  (0.076 mmol, 64 mg) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado, (0.048 mmol, 40 mg) y  $\text{SacNach}^{\text{Dipp}}$  (0.096 mmol, 26 mg) en 5 mL de THF previamente desoxigenado. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente observando la solución turbia. Después de este tiempo se observa la solución naranja translúcida y se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido naranja. Rendimiento 80%, 50 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

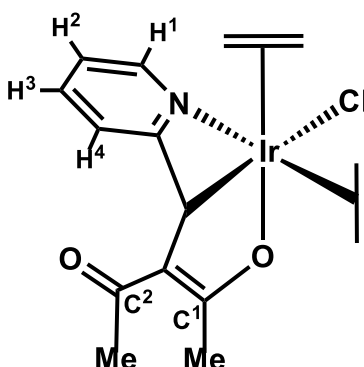
Peso molecular: 656.84 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2962,  $\nu$  (Ir—CO) 2031,  $\nu$  (C=O) 1660.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  ppm = 12.38 (s, 1 H, O-H-N), 9.49 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, H<sup>1</sup>), 7.66 (t, 1 H, H<sup>3</sup>), 7.42 (d, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.37 (s, 1 H, CH), 7.34 (t, 1 H, *p*-CH<sub>Ar</sub>), 7.19 (d, 2 H, *m*-CH<sub>Ar</sub>), 7.13 (t, 1 H, H<sup>2</sup>), 6.15 (s, 1 H, Me-CS-CH-CN-Me), 2.79 (s, 3 H, MeCS), 2.69 (m, 2 H, 2 CH(*i*Pr)<sub>2</sub>), 2.48 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me), 1.76 (s, 3 H, MeCN), 1.16 (dd, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, CH(*i*Pr)<sub>2</sub>), 0.90 (dd, 6 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, CH(*i*Pr)<sub>2</sub>), 0.67 (s, 3 H, Ir—Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 202.6 (C<sup>2</sup>), 201.2 (MeCS), 169.9 (Ir—C), 168.9 (C<sup>1</sup>), 167.4 (MeCN), 166.6 (Cq<sub>Py</sub>), 148.6 (CH<sup>1</sup>), 145.2, 144.8, 131.7 (Cq<sub>Ar</sub>), 138.4 (CH<sup>3</sup>), 135.7 (CH), 129.7 (*p*-CH<sub>Ar</sub>), 124.2, 124.0 (2 *m*-CH<sub>Ar</sub>), 122.5 (CH<sup>4</sup>), 121.1 (CH<sup>2</sup>), 113.5 (Me-CS-CH-CN-Me), 36.9 (MeCS), 28.7 (CH(*i*Pr)<sub>2</sub>), 25.9 (C<sup>2</sup>Me), 25.0 (CH(*i*Pr)<sub>2</sub>), 22.4, 22.2 (CH(*i*Pr)<sub>2</sub>), 21.4 (MeCN), -13.5 (Ir—Me).

II.2.22. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}\{\text{Cl}\}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , 22.



En un tubo Schlenk se colocaron 100 mg (0.112 mmol)  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente seco y desoxigenado. Posteriormente se burbujeó etileno en un baño de acetona a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  teniendo un cambio la solución de naranja a incoloro. La mezcla de reacción se puso en un baño de acetona a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  y se adicionó  $\text{L}_1$  (0.22 mmol, 45 mg) bajo atmósfera de etileno. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 10 min a esta temperatura y una hora más a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual se observa un cambio en la coloración a naranja. Finalmente, el disolvente se evaporó hasta sequedad bajo presión reducida, obteniendo un sólido naranja. Rendimiento del crudo de reacción 90%, 95 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

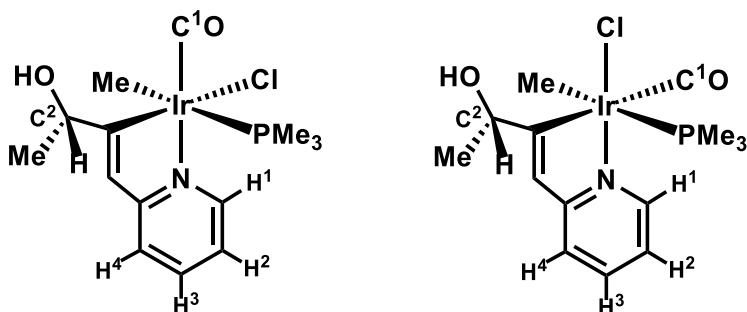
Peso molecular: 472.96 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3070,  $\nu$  (C=O) 1600,  $\nu$  (C=O) 1470.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 8.31 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^1$ ), 7.71 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ), 7.30 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^2$ ), 7.18 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ), 5.34 (s, 1 H, Ir—CH), 3.77, 3.49, 3.37, 3.14 (m, 1:1:1:1, 8 H, 2  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.33 (s, 3 H,  $\text{C}^1\text{Me}$ ), 2.19 (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  = 192.9 ( $\text{C}^2$ ), 185.2 ( $\text{C}^1$ ), 177.9 ( $\text{Cq}_{\text{py}}$ ), 141.4 ( $\text{CH}^1$ ), 139.1 ( $\text{CH}^3$ ), 123.6 ( $\text{CH}^2$ ), 122.8 ( $\text{CH}^4$ ), 118.9 (Cq), 67.3, 62.8 (2  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) 29.3 ( $\text{C}^1\text{Me}$ ), 23.8 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 20.5 (Ir—CH).

II.2.23 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHC}(\text{C}(\text{H})(\text{OH})(\text{Me}))\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$ , 23.



Par de diastereómeros observados por rmn (no se muestran sus correspondientes enantiómeros)

En un tubo bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$  (0.20 mmol, 100 mg) en 10 mL de THF previamente desoxigenado, posteriormente se adicionó 20 eq de  $\text{NaBH}_4$  (4.05 mmol, 153 mg) observando la solución amarilla inicialmente. La mezcla de reacción se agitó durante 1 día observando la solución turbia. Después de este tiempo se filtró y se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido amarillo. Finalmente se purifico mediante cromatografía básica empleando una solución de trietilamina al 5% en éter etílico, y como eluyente una mezcla de éter etílico: acetato de etilo, (1:1). Como resultado de la fracción extraída se obtiene un precipitado amarillo que es una mezcla de dos diastereómeros A (mayoritario) y B (minoritario). Rendimiento 88%, 105 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

Peso molecular: 494.94 g/mol

**A) RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :**  $\delta$  = 9.14 (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 7.64 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz), 7.22 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz), 6.97 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 6.75 (s, 1 H, CH), 4.54 (c, 1 H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz), 1.72 (sa, 1 H, OH), 1.35 (d, 3 H,  $\text{MeC}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 1.21 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 9.8$  Hz), 0.26 (d, 3 H, Ir—Me,  $^3J_{\text{HP}} = 5.8$  Hz).

**A) RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :**  $\delta$  = 183.5 (d, Ir—C,  $^2J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz), 171.2 (d,  $\text{C}^1$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz), 166.6 ( $\text{C}_{\text{qPy}}$ ), 146.9 ( $\text{CH}^1$ ), 137.9 ( $\text{CH}^3$ ), 122.6 (d, CH,  $^3J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz), 120.3 ( $\text{CH}^4$ ), 118.5 (s,  $\text{CH}^2$ ), 76.4 (s,  $\text{C}^2$ ), 24.7 ( $\text{MeC}^2$ ), 12.9 (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 31.0$  Hz), -7.0 (d, Ir—Me,  $^3J_{\text{CP}} = 73.3$  Hz).

**A) RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  ppm: -41.50**



## Capítulo II.

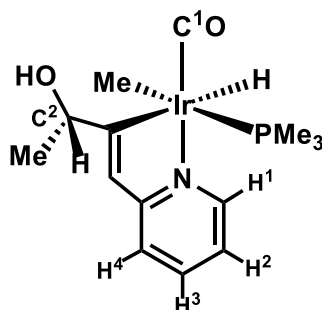
### Materiales y Métodos Experimentales.

**B) RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :**  $\delta$  = 9.19 (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 7.65 (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz), 7.32 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz), 7.02 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), 6.98 (s, 1 H, CH), 4.78 (c, 1 H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz), 1.93 (sa, 1 H, OH), 1.48 (d, 3 H,  $\text{MeC}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 1.27 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 9.8$  Hz), 0.34 (d, 3 H, Ir—Me,  $^3J_{\text{HP}} = 5.8$  Hz).

**B) RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) :**  $\delta$  = 181.3 (d, Ir—C,  $^2J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz), 171.1 (d,  $\text{C}^1$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz), 166.9 ( $\text{Cq}_{\text{Py}}$ ), 146.6 ( $\text{CH}^1$ ), 137.9 ( $\text{CH}^3$ ), 120.8 (d, CH,  $^3J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz), 120.4 ( $\text{CH}^4$ ), 118.4 (d,  $\text{CH}^2$ ,  $^4J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz), 76.4 (s,  $\text{MeC}^2\text{H}$ ), 23.0 ( $\text{MeC}^2\text{H}$ ), 12.7 (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 31.0$  Hz) - 6.7 (d, Ir—Me,  $^3J_{\text{CP}} = 73.3$  Hz).

**B) RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  ppm: -41.09**

II.2.24 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHC}(\text{C}(\text{H})(\text{OH})(\text{Me}))\}(\text{CO})(\text{H})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$ , 24.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$  (0.10 mmol, 50 mg) en 10 mL de THF previamente desoxigenado, posteriormente se adicionó 20 eq de  $\text{NaBH}_4$  (4.05 mmol, 76 mg) observándose una solución amarilla. La mezcla de reacción se agitó durante 2 días tornándose a una solución turbia. Después de este tiempo se filtró y se llevó a sequedad a presión reducida obteniéndose un sólido amarillo. El rendimiento cuantitativo final es la suma de una mezcla de los enantiómeros A y B, los cuales se encuentran en una relación espectroscópica de 1:0.75, respectivamente.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

Peso molecular: 460.49 g/mol

**A) RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):**  $\delta$  = 8.60 (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 7.26 (sa, 1 H, CH), 6.78 (m, 2 H,  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^4$ ), 6.01 (m, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 4.85 (c, 1 H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 1.60 (d, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 0.96 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 9.3$  Hz), 0.80 (m, 3 H, Ir—Me), -7.50 (d, 1 H, Ir—H,  $^2J_{\text{HP}} = 16.6$  Hz). La señal correspondiente al OH no se observa.

**A) RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):**  $\delta$  = 175.5 (d, Ir— $\text{C}^1\text{O}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz), 170.6 (d,  $\text{Cq}_{\text{py}}$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 1.4$  Hz), 155.5 ( $\text{CH}^1$ ), 136.5 ( $\text{CH}^3$ ), 125.2 (d, CH,  $^3J_{\text{CP}} = 1.37$  Hz), 120.3 ( $\text{CH}^4$ ), 118.8 (d,  $\text{CH}^2$ ,  $^4J_{\text{CP}} = 1.0$  Hz), 78.4 ( $\text{C}^2$ ), 25.2 ( $\text{C}^2\text{Me}$ ), 17.5 (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 31.0$  Hz), -22.8 (d, Ir—Me,  $^2J_{\text{CP}} = 65.3$  Hz).

**A) RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):**  $\delta$  ppm: -50.08

**B) RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):**  $\delta$  = 8.61 (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz), 7.48 (sa, 1 H, CH), 6.78 (m, 2 H,  $\text{H}^3$  y  $\text{H}^4$ ), 6.01 (m, 1 H,  $\text{H}^2$ ), 5.11 (c, 1 H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 1.69 (d, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 0.87 (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 9.2$  Hz), 0.78 (m, 3 H, Ir—Me), -7.59 (d, 1 H, Ir—H,  $^2J_{\text{HP}} = 16.3$  Hz). La señal correspondiente al OH no se observa.

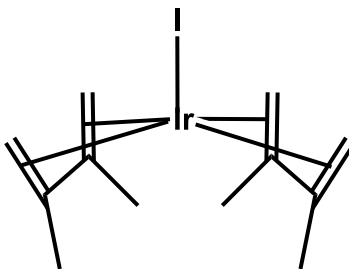
## Capítulo II.

### Material es y Métodos Experimentales.

**B) RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):**  $\delta = 175.5$  (d, Ir—C<sup>1</sup>O,  $^2J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz), 170.9 (d, Cq<sub>py</sub>,  $^3J_{\text{CP}} = 1.4$  Hz), 155.4 (CH<sup>1</sup>), 136.5 (CH<sup>3</sup>), 123.9 (d, CH,  $^3J_{\text{CP}} = 1.46$  Hz), 120.4 (CH<sup>4</sup>), 118.8 (d, CH<sup>2</sup>,  $^4J_{\text{CP}} = 1.0$  Hz), 78.5 (C<sup>2</sup>), 24.0 (C<sup>2</sup>Me), 17.1 (d, PMe<sub>3</sub>,  $^1J_{\text{CP}} = 31.0$  Hz), -21.9 (d, Ir—Me,  $^2J_{\text{CP}} = 65.6$  Hz).

**B) RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):**  $\delta$  ppm: -49.60

II.2.25. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}(\text{I})(\text{dmb})_2]$ , 25.



En un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$  (0.51 mmol, 200 mg) en 10 mL de THF previamente seco y desoxigenado. Posteriormente se adicionó 1.5 eq de NaI (0.76 mmol, 113 mg) y se dejó agitando durante 2 h a temperatura ambiente. Finalmente se llevó a sequedad bajo presión reducida obteniendo un sólido beige. Se realizaron lavados con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3 x 5 mL para eliminar la sal NaCl. Rendimiento 96%, 236 mg.

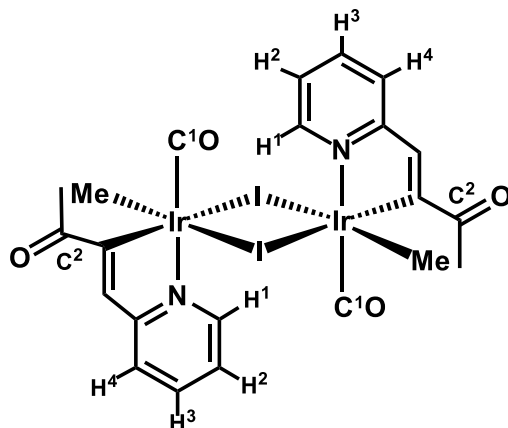
**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido beige.

Peso molecular: 483.39 g/mol

RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 3.08$ , 1.83 (dd, 8 H,  $^2J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 4 = $\text{CH}_2$ ), 1.74 (s, 12 H, 4  $\text{Me}_{\text{dmb}}$ ).

II.2.26. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\mu\text{-I}\}(\text{CO})(\text{Me})]_2$ , 26.



En una ampolla bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó  $[\text{Ir}(\text{I})(\text{dmb})_2]$  (0.33 mmol, 160 mg) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , posteriormente se adicionó  $L_1$  (0.33 mmol, 62 mg). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a reflujo. Finalmente, el compuesto de interés precipita y se filtró, se realizan lavados con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 5 ml), y se secó bajo presión reducida, obteniendo un sólido amarillo. Rendimiento 70 %, 117 mg.

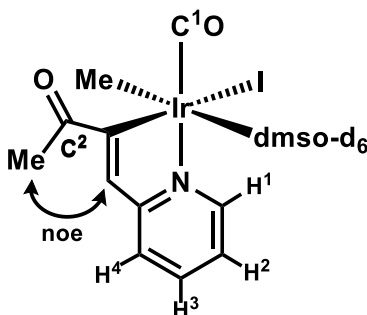
**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

Peso molecular: 1016.03 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2956,  $\nu$  (Ir—CO) 2027,  $\nu$  (C=O) 1656.

II.2.27. Síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{I})(\text{Me})(\text{CO})(\kappa^1\text{-S-dmsO-d}_6)]$ , 27.



En un tubo de rmn se adicionó 20 mg de  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-I})(\text{Me})(\text{CO})]_2$  en dmsO-d<sub>6</sub>. Se pone el tubo de rmn en un baño de aceite a 50 °C durante 20 minutos observando una solución amarilla. Rendimiento cuantitativo.

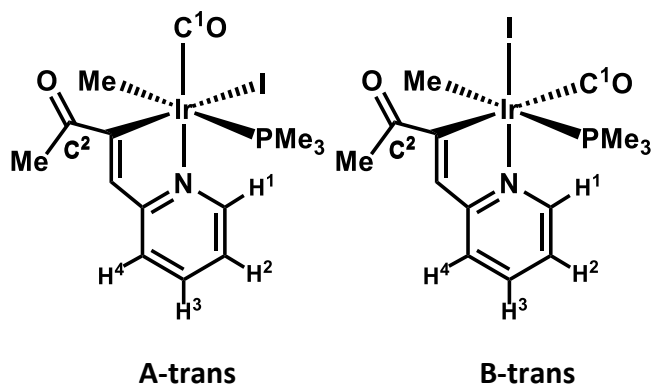
**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Peso molecular: 586.44 g/mol

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>, 25 °C):** δ = 9.62 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, H<sup>1</sup>), 8.08 (t, 1 H, H<sup>3</sup>), 8.02 (s, 1 H, CH), 7.89 (d, 1 H, H<sup>4</sup>), 7.50 (t, 1 H, H<sup>2</sup>), 2.55 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me), 0.66 (s, 3 H, Ir—Me).

**RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>, 25 °C):** δ = 200.7 (C<sup>2</sup>), 168.0 (C<sup>1</sup>O), 167.6 (Cq<sub>py</sub>), 165.7 (Ir—C), 152.2 (CH<sup>1</sup>), 140.5 (CH<sup>3</sup>), 140.4 (CH), 124.4 (CH<sup>4</sup>, CH<sup>2</sup>), 25.4 (C<sup>2</sup>Me), -18.8 (Ir—Me).

II.2.28. Síntesis del complejo *trans*-[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(I)(Me)(CO)(PMe<sub>3</sub>)], 28;A y B



En una ampolla bajo atmosfera de nitrógeno se adicionó el complejo [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(μ-I)(Me)(CO)]<sub>2</sub> (0.04 mmol, 45 mg) y 10 eq de PMe<sub>3</sub> 0.5 M (3.6 mmol, 7.2 mL) observando la solución amarilla con precipitado suspendido. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a reflujo en un baño de aceite observando una solución translúcida amarilla. Después de este tiempo se llevó a sequedad a presión reducida obteniendo un sólido amarillo. Rendimiento 95%, 48 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido amarillo.

Peso molecular: 584.38 g/mol

**A) RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 9.77 (d, 1 H, H<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz), 7.75 (t, 1 H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz), 7.58 (d, 1 H, CH, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2.1 Hz), 7.56 (d, 1 H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz), 7.13 (t, 1 H, H<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 2.51 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me), 1.34 (d, 9 H, PMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 9.7 Hz), 0.53 (d, 3 H, Ir—Me, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.8 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 202.9 (C<sup>2</sup>), 175.3 (d, Ir—C, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz), 168.7 (d, C<sup>1</sup>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2 Hz), 165.9 (Cq<sub>Py</sub>), 152.5 (CH<sup>1</sup>), 138.2 (CH<sup>3</sup>), 133.7 (d, CH, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.7 Hz), 122.9 (CH<sup>4</sup>), 122.4 (CH<sup>2</sup>), 26.5 (C<sup>2</sup>Me), 14.7 (d, PMe<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 31.1 Hz), -12.2 (Ir—Me, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 70.4 Hz). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)** δ ppm: -51.74 (PMe<sub>3</sub>).

**B) RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 8.37 (d, 1 H, H<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz), 7.75 (m, 1 H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz), 7.57 (m, 1 H, CH), 7.38 (d, 1 H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz), 7.04 (t, 1 H, H<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 2.56 (s, 3 H, C<sup>2</sup>Me), 1.82 (d, 9 H, PMe<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 9.7 Hz), 0.52 (m, 3 H, Ir—Me). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 202.9 (C<sup>2</sup>), 185.5 (d, Ir—C, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz), 169.7 (C<sup>1</sup>, Cq<sub>Py</sub>), 150.3 (CH<sup>1</sup>), 138.6 (CH<sup>3</sup>), 134.0 (d, CH, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 2.7 Hz), 124.0 (CH<sup>4</sup>), 121.7 (CH<sup>2</sup>), 27.7 (C<sup>2</sup>Me), 15.2 (d, PMe<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 31.1 Hz), -15.8 (Ir—Me, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 70.4 Hz). **RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)** δ ppm: -55.08 (PMe<sub>3</sub>).

## ***CAPÍTULO III***



## CAPÍTULO III

### III. Resultados y Discusión

En esta sección se discuten los resultados obtenidos referente al estudio de la síntesis y la caracterización de una serie de compuestos organometálicos de iridio(III) que contienen ligantes tipo 3-alquilidendicetonas. Estos ligantes, derivados de la acetilacetona, contienen diferentes átomos donadores O,N,O de naturaleza dura y blanda, que pueden actuar en primera instancia de manera monodentada, bidentada y tridentada, tal como se discute a continuación. El ligante tipo 3-alquilidempentanodiona  $L_1$  [ $L_1$ :  $\text{pyC(H)=C(C(O)Me)}_2$ )] posee un esqueleto de pentano-2,4-diona funcionalizado con un brazo de vinilpiridina en la posición  $C^3$  de la dicetona. A pesar de ser potencialmente tridentado, los resultados demuestran que este ligante no actúa como tal cuando se hace reaccionar con complejos de iridio(I) que contienen ligantes de tipo olefinas. Sin embargo, y como se verá en seguida, la reactividad es sumamente interesante desde el punto de vista de su modo de coordinación y en la activación de un enlace C–C que experimenta durante la reacción.

#### III.1. Ligantes 3-alquilidendicetonas.

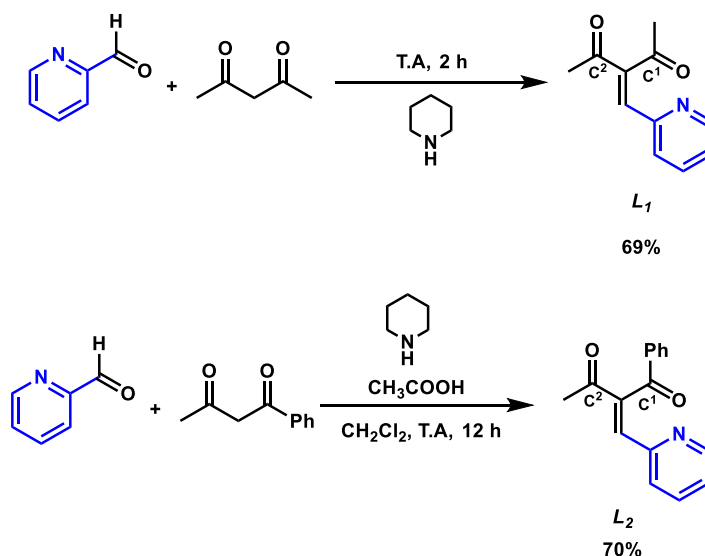
Previamente, durante mi tesis de maestría, se trabajó en el desarrollo de ligantes derivados de acetilacetato, partiendo de la idea de crear nuevas especies con características tridentadas.<sup>37</sup> Es así como inicialmente se realizó la reacción de acetilacetona con 2-piridincarboxialdehído, para obtener el ligante 3-alquilidendicetona.

La síntesis de los ligantes 3-alquilidendicetonas  $L_1$  y  $L_2$  [ $L_2$ :  $(\text{pyC(H)=C}((\text{C(O)Me})(\text{C(O)Ph}))$ ] se llevó siguiendo la metodología descrita por Pohjala y col.,<sup>38</sup> a partir de la reacción de condensación de Knoevenagel entre la correspondiente acetilacetona y el 2-piridincarboxialdehído. En el caso del ligante  $L_2$ , la reacción se realizó en presencia de ácido acético y piperidina. Ambas síntesis se muestran en el Esquema 18.

---

<sup>37</sup> Rivas López, C. E, Tesis de maestría en ciencias químicas, "Complejos de Iridio con ligantes trípode", Universidad de Guanajuato, Julio 2018.

<sup>38</sup> E. K. Pohjala E.K. J. *Heterocycl. Chem.* 1977, 14, 273.



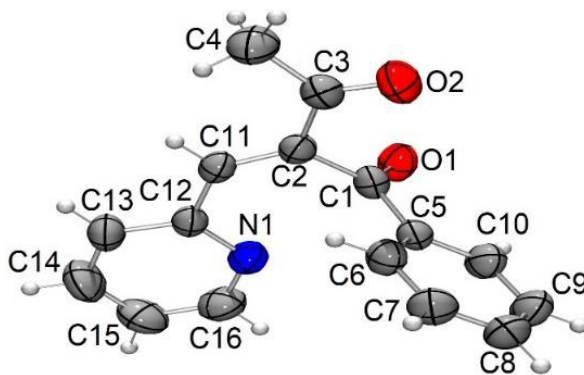
**Esquema 18.** Ruta de síntesis para la obtención de 3-alkilidendicetonas  $\text{L}_1$  y  $\text{L}_2$ .

En la tabla 3 se recogen las señales más importantes de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los ligantes 3-alkilidendicetona que se utilizaron en este trabajo. Debido a que estas señales sufren un desplazamiento significativo, tanto en resonancia magnética de protón como de carbono, con respecto a los productos obtenidos de las reacciones con los complejos de iridio(I), es sustancial tenerlas en cuenta para la discusión de los resultados.

**Tabla 3.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) y RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de los ligantes tipo 3-alkilidendicetona.

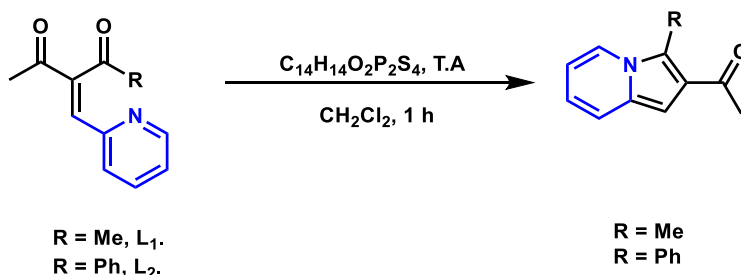
Ligante	CH	$\text{C}^1\text{R}$	$\text{C}^2\text{Me}$
		R = Me, Ph	
$\text{L}_1$ $^1\text{H}$	7.32	2.47	2.44
$\text{L}_1$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	136.3	31.6	26.8
$\text{L}_2$ $^1\text{H}$	7.71	-	2.38
$\text{L}_2$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	138.5		27.8

Por otro lado, la estructura del ligante libre se determinó también mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, realizados por el Dr. Gerardo García Gonzales. Los cristales adecuados para el análisis fueron obtenidos mediante cristalización en una mezcla de disolventes THF:Et<sub>2</sub>O. En esta estructura cristalográfica se observa al grupo fenilacilo en una posición casi coplanar respecto al resto de la molécula, 89.3°, lo que da lugar a una distribución de los átomos O(1)-C(1)-C(2)-C(11)-C(12)-N(1), en la que se ve próximo los átomos donadores oxígeno y nitrógeno, para poder coordinar al centro metálico, figura 1.



**Figura 1.** Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del ligante tridentado  $L_2$ .

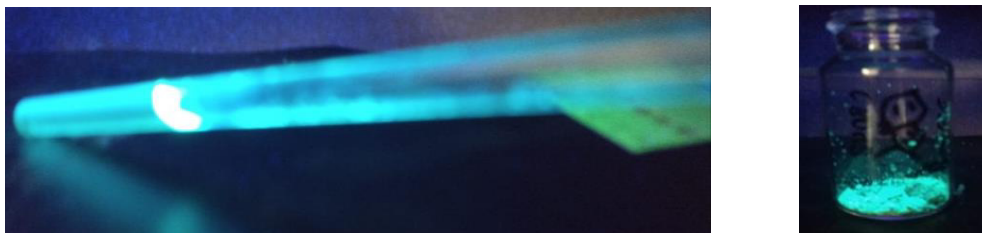
Existen varias características y propiedades que tienen estos ligantes 3-alquilidendicetonas, las cuales he descrito anteriormente en mi tesis de maestría.<sup>39</sup> Conviene resaltar ahora una de ellas, y es que bajo condiciones de calentamiento o en presencia del reactivo de Lawesson, los ligantes conducen a la formación de derivados de indolizinas, Esquema 19. Inclusive, estos derivados se llegan a formar empleando cantidades muy pequeñas del reactivo de Lawesson, por lo que se podría presumir que éste actúa como catalizador en la ciclización. Es interesante mencionar, que actualmente no existen reportes relacionados con la formación de estos compuestos mediante esta metodología, por lo que resulta sumamente atractivo desde el punto de vista sintético. Por otra parte, el interés de estas propiedades también se evidencia en que las indolizinas obtenidas presentan propiedades fluorescentes, en solución y en estado sólido, cuando son expuestas a la luz ultravioleta (Figura 2), lo que las convierte en especies potenciales para ser empleadas como agentes con actividad antimicrobiana, antioxidante, antiinflamatoria, anticonvulsivo, entre otras potenciales actividades biológica.<sup>40</sup> De manera particular se puede mencionar que el estudio de estos compuestos se aleja de los objetivos principales de esta tesis, pero queda abierta la posibilidad para futuras investigaciones en el desarrollo de compuestos con actividad biológica dentro de nuestro grupo de investigación.



**Esquema 19.** Síntesis de indolizinas a partir de los ligantes 3-alquilidendicetonas  $L_1$  y  $L_2$ .

<sup>39</sup> Rivas López, C. E, Tesis de maestría en ciencias químicas, "Complejos de Iridio con ligantes trípode", Universidad de Guanajuato, Julio 2018.

<sup>40</sup> G.S. Singh, E.E. Mmatli, *Eur. J. Med. Chem.*, 2011, 46, 5237.



**Figura 2.** Indolizina en solución (tubo de RMN con  $\text{CDCl}_3$  a la izquierda) y en estado sólido (derecha) bajo exposición de luz ultravioleta.

### III.2. Reacciones de Coordinación Oxidante

En esta sección se describe la síntesis y la caracterización de nuevos complejos organometálicos de iridio(III) conteniendo los ligantes tipo 3-alquilidendicetonas, mediante una reacción que hemos denominado coordinación oxidante, y la cual se recoge en el artículo publicado como parte de los resultados de este trabajo en la revista *Chemistry a European Journal*.<sup>41</sup>

Como lo mencioné anteriormente en la introducción, el complejo  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}(\text{cod})\text{Cl}]$  **1** representa la parte inicial en la que se sustenta este trabajo. Dada la importancia de los datos obtenidos ahí descritos, y para entender los resultados de esta tesis doctoral, mencionaré algunos de esos resultados y datos. De esta manera, La reacción estequiométrica de  $\text{L}_1$  con  $[[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2]$  a la temperatura ambiente en THF, conduce con buenos rendimientos (75%) al complejo metalabicyclo  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}(\text{cod})\text{Cl}]$ , como se representa en el Esquema 15, el complejo **1** está constituido por dos anillos de iridio fusionados, uno de cuatro miembros  $\text{IrC}_2\text{N}$  y el otro de cinco miembros  $\text{IrC}_3\text{O}$ . El último proviene de la condensación de los átomos CH y O del fragmento  $\text{-C(H)=C'-C'(=O)}$  de  $\text{L}_1$  implicando el grupo 2-acetilo. Así, el ligante se comporta de manera dianiónica, coordinando como un ligando  $\sigma^2\text{-C,O}$  al centro metálico de Ir(III). La coordinación adicional del fragmento piridina forma el quelato de cuatro miembros  $\text{IrC}_2\text{N}$ . Hay pocos ejemplos descritos en la bibliografía de este tipo, así como de la síntesis de compuestos iridabicyclos.<sup>42</sup>

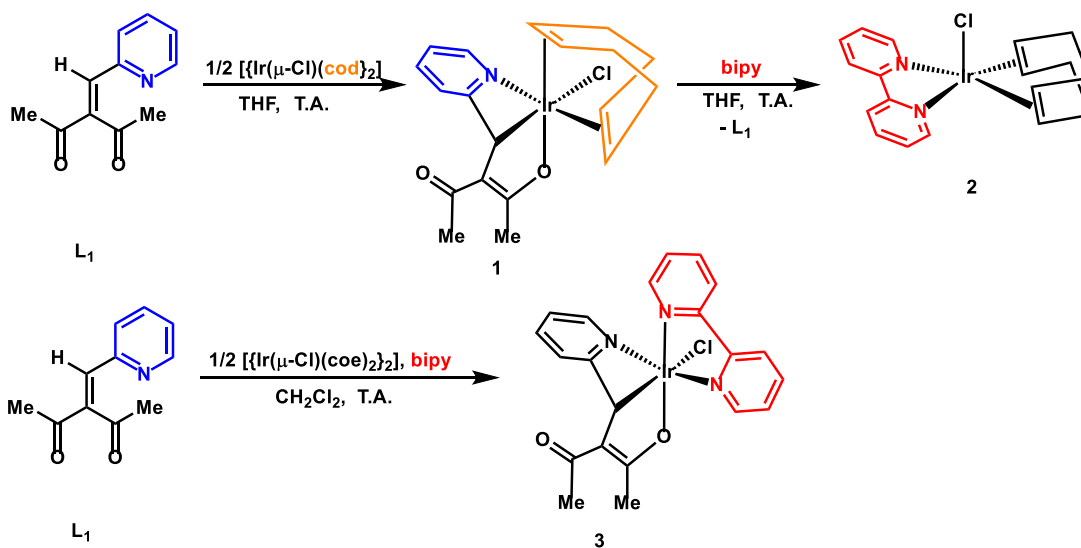
<sup>41</sup>Rivas, C. E., Alvarado-Monzon, J. C., Gonzalez-Garcia, G., Jimenez-Halla, J. O. C., Rangel-Garcia, J., Cristobal, C., Lopez, J. A, *Eur. J. Chem.*, **2021**, 27, 8468.

<sup>42</sup> (a) M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendón, K. Mereiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1610–1611. (b) Y. Lin, H. Xu, L. Gong, T. Bin Wen, X. M. He, H. Xia, *Organometallics* **2010**, 29, 2904. (c) J. M. O'Connor, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9663.

No obstante, la redistribución responsable de la porción correspondiente al quelato  $\text{IrC}_3\text{O}$  es altamente reminiscente de los rearrreglos  $\text{Ir(I)}-\eta^4:\pi^2$  a  $\text{Ir(III)}\eta^2:\sigma^2$  reportados por Paneque y colaboradores para complejos de butadieno y metil-butadieno.<sup>43</sup>

Con objeto de tener un metalabicyclo que nos sirviera de partida para la síntesis de otros compuestos análogos mediante reacciones de sustitución, como **3**, se escogió el complejo **1** como material de partida. Así, éste se trató con un equivalente de 2,2'-bipiridina (bipy) a la temperatura ambiente en diclorometano. La reacción produjo el desplazamiento del ligante alquilidendicetona, con la concomitante formación, de manera cuantitativa, del compuesto de Iridio(I),  $[\text{IrCl}(\text{bipy})(\text{cod})]$ , **2**, ya descrito en la bibliografía.<sup>36</sup>

No obstante, pudimos desarrollar otra ruta de síntesis para los metalabicyclos. De esta manera, a pesar de que la reacción estequiométrica entre  $\text{L}_1$  con medio equivalente del complejo de Ir(I),  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ , conduce a la descomposición del dímero de partida; el metalabicyclo  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}(\text{bipy})\text{Cl}]$ , **3**, se pudo obtener mediante el tratamiento de este dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  primero con bipiridina y posteriormente con el ligante  $\text{L}_1$  en diclorometano.



Esquema 20. Ruta de síntesis de los complejos **1** y **3**.

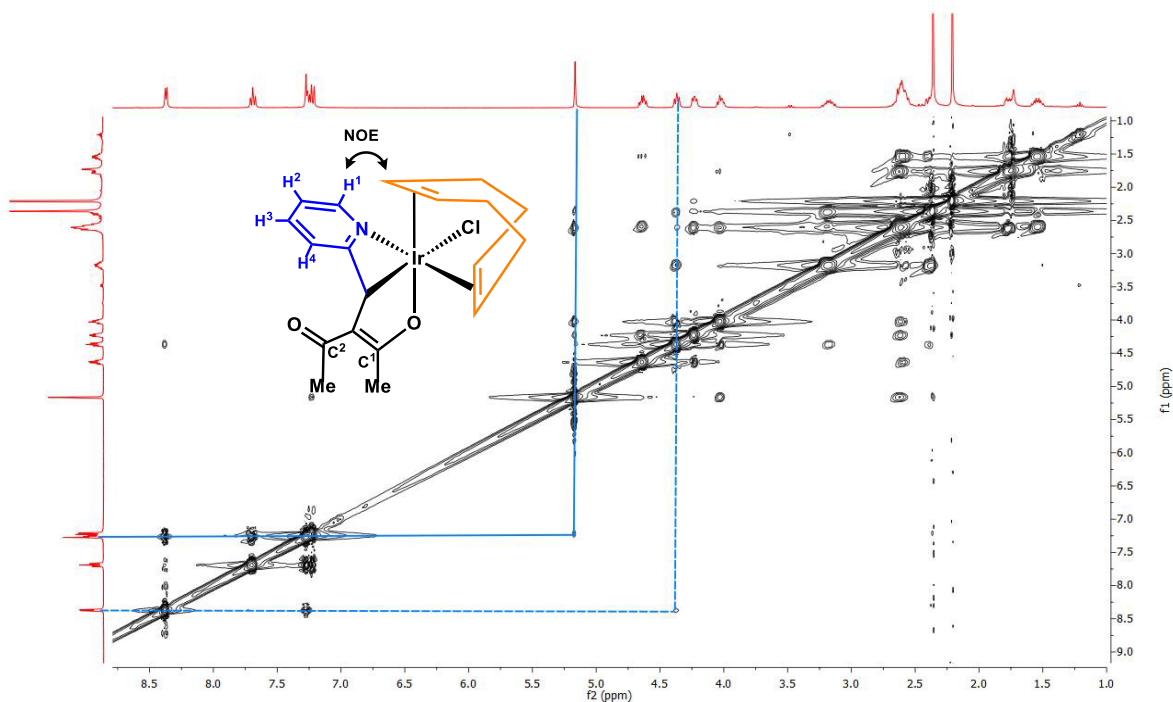
<sup>43</sup> (a) E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 248. (b) M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.

### Capítulo III. Resultados y Discusión.

La estructura propuesta para los metalabicilos **1** y **3** fue soportada por análisis elemental, mediante sus datos espectroscópicos y por estudios de difracción de rayos x de monocristal. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **1** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) el átomo de carbono metino (CH) resuena a  $\delta = 24.6$  ppm, el cual está desplazado significativamente a frecuencias más bajas que la de su precursor  $\text{L}_1$  ( $\delta = 136.3$  ppm), debido a la coordinación de este átomo al centro metálico y al cambio de su hibridación de  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$ . En el correspondiente espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) el mismo grupo se desplaza de  $\delta = 7.32$  (s, 1H) a  $\delta = 5.15$  (s, 1H) ppm. Los núcleos de carbono unidos a los oxígenos que se encuentran libre y coordinado al centro metálico, se hallan desplazados a  $\delta = 192.6$  y  $\delta = 186.5$  ppm, respectivamente. Por su parte, el compuesto **2** presenta resultados espectroscópicos similares, de los que conviene mencionar los desplazamientos del grupo metino tanto en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  como de  $^1\text{H}$ ,  $\delta = 5.6$  y  $\delta = 3.29$ , respectivamente, los cuales se encuentran desplazados aun a frecuencias más bajas que su análogo el complejo **1**, posiblemente debido a efectos de protección de los anillos aromáticos de la bipyridina.

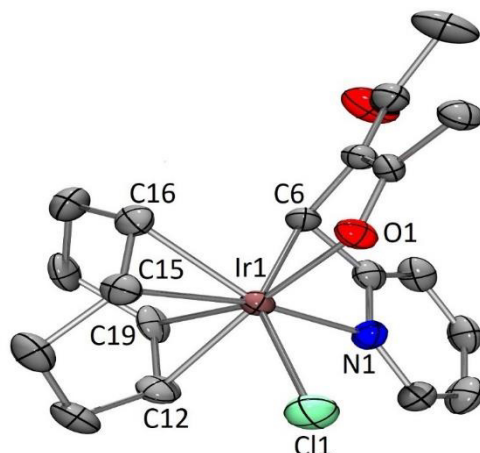
Por otro lado, conviene destacar que, dada la geometría octaédrica alrededor del centro metálico de estos complejos, del hecho que el ligante  $\text{L}_1$  coordina de manera tridentada facial (ver abajo difracción de rayos X de monocristal) y de que, tanto el coligante cod en **1** como el coligante bipy en **3**, coordinan de manera bidentada, es posible la formación de tres isómeros geométricos, sin tomar en cuenta sus enantiómeros. De ellos, solo se observa uno tanto en disolución como en estado sólido.

La asignación de las señales fue soportada los por espectros de RMN bidimensional como COSY, HSQC, HMBC y de NOESY. En la Figura 3 se presenta el espectro de RMN NOESY ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de este complejo, en donde se aprecia entre otros acoplamientos en el espacio, la interacción NOE del protón metino (CH) del ligante  $\text{L}_1$  con un protón metino y dos protones metileno del ligando cod. De mayor información son las interacciones NOE del protón *meta* del anillo de la piridina con uno de los protones metinos (CH) del ligante cod (representado por la línea continua en la Figura 3), y del protón *orto* del anillo de la piridina con el protón metino (CH) unido al centro metálico (representado por la línea discontinua en la Figura 3).



**Figura 3.** Espectro de RMN NOESY (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) del complejo **1**.

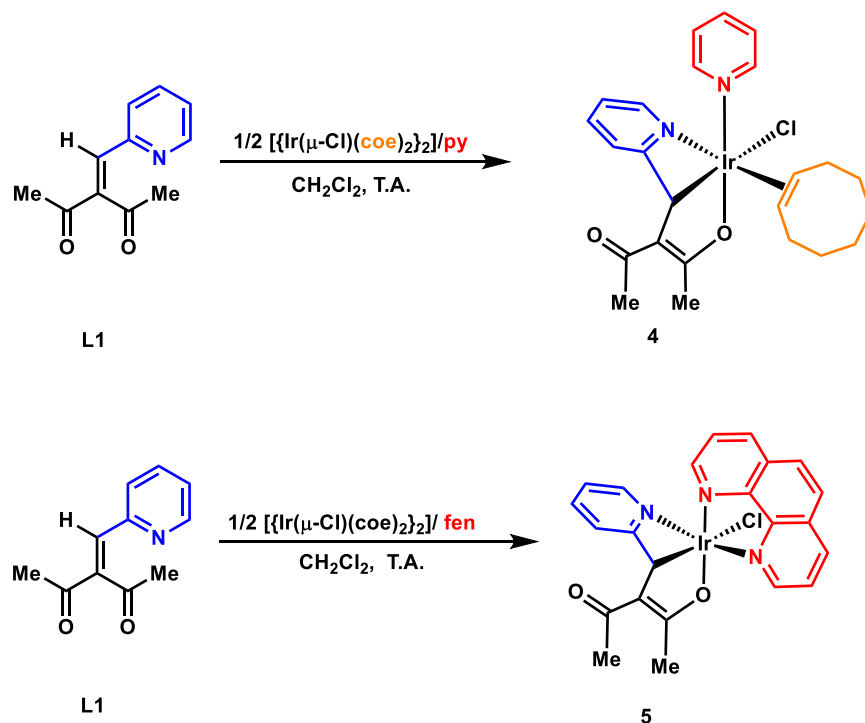
Cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal fueron obtenidos mediante cristalización lenta en una mezcla de los disolventes THF/ $\text{OEt}_2$ . El diagrama ORTEP del compuesto **1** (Figura 4) muestra la coordinación tridentada de manera *fac*-N,C,O del ligante reorganizado  $\text{L}_1$ , con los coligantes cod y Cl completando la esfera de coordinación del metal. El ligante Cl se encuentra trans al átomo de carbono C(6) perteneciente al ligante. Los dos enantiómeros se encontraron en la celda unitaria. El centro metálico presenta una estructura geométrica distorsionada, propio de la tensión angular generada por la estructura del metalabicyclo, en especial el inusual anillo de cuatro miembros. El ángulo Cl(1)-Ir(1)-C(6) de  $147.25(15)^\circ$  se desvía considerablemente del valor regular de  $180^\circ$ , debido a la tensión angular impuesta por los anillos fusionados de 4 y 5 miembros. Esto último impone significativamente ángulos agudos al iridio:  $65.23(18)^\circ$  (N(1)-Ir(1)-C(6)) y  $79.24(17)^\circ$  (O(1)-Ir(1)-C(6)).



**Figura 4.** Diagrama ORTEP con elipsoides de 50% de probabilidad del complejo **1**,  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-}(\text{L}_1)\}(\text{cod})\text{Cl}]$ , los hidrógenos son omitidos para mayor claridad. Distancias de enlace ( $\text{Å}$ ):  $\text{Ir}(1)\text{-Cl}(1) = 2.4442(14)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-O}(1) = 2.066(3)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-N}(1) = 2.059(4)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-C}(15) = 2.169(5)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-C}(16) = 2.171(5)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-C}(19) = 2.158(5)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-C}(12) = 2.158(5)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-C}(6) = 2.128(5)$ ;  $\text{Ir}(1)\text{-C}(5) = 2.620(5)$ . Ángulos de enlace ( $^\circ$ ):  $\text{C}(6)\text{-Ir}(1)\text{-Cl}(1) = 147.25(15)$ ;  $\text{O}(1)\text{-Ir}(1)\text{-C}(19) = 156.12(18)$ ;  $\text{O}(1)\text{-Ir}(1)\text{-C}(12) = 164.96(17)$ ;  $\text{N}(1)\text{-Ir}(1)\text{-C}(15) = 169.87(19)$ ;  $\text{N}(1)\text{-Ir}(1)\text{-C}(16) = 150.45(19)$ ;  $\text{N}(1)\text{-Ir}(1)\text{-C}(6) = 65.23(18)$ ;  $\text{O}(1)\text{-Ir}(1)\text{-C}(6) = 79.24(17)$ .

Ya que la adición del ligante bipy al complejo **1** desplaza al coligante cod, creímos que el ligante monodentado piridina (py) podría ser más adecuado para este propósito. Sin embargo, el tratamiento de **1** con cualquier cantidad de py, aún en cantidades menores a 1 equivalente, conduce a la eliminación del cod. Por tal motivo, nos dimos a la tarea de efectuar el tratamiento del dímero de partida  $[\text{Ir}\mu\text{-Cl}(\text{coe})_2]_2$  con py. Así la reacción de éste con 1, 2 o más equivalentes de py, conduce a la formación de un sólido microcristalino de color naranja el compuesto con formulación  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-}(\text{L}_1)\}(\text{coe})\text{Cl}(\text{py})]$ , **4**, en bajos rendimientos (30%), Esquema 21. Por su parte, el complejo  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-}(\text{L}_2)\}\text{Cl}(\text{fen})]$  **5** se obtuvo a partir de la adición de un equivalente de fenantrolina (fen) de manera análoga a la síntesis de **3**. Estos complejos fueron caracterizados por espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , COSY, HSQC, HMBC y NOESY (ver sección complementaria). Cabe señalar, que los cristales que se crecieron no fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal.





Esquema 21. Rutas de síntesis para la preparación de los complejos 4, y 5.

Dadas las similitudes espectrales de estos complejos con los ya discutidos, *vide supra*, especialmente con el complejo 1, solo se señalarán algunos puntos importantes de resaltar. En el compuesto 4, el centro metálico de Ir(III) se encuentra coordinado de manera tridentada  $\kappa^3\text{-N,C,O}$  por el ligante L<sub>1</sub>, y la esfera de coordinación la completa tres ligantes monodentados: el cloruro (Cl), el cicloocteno (coe) y la piridina (py). Esto implica la posibilidad de formación de 6 isómeros geométricos y de sus respectivos enantiómeros, pero solo se observa la formación de uno de ellos. Conviene destacar que, en RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) se observa una señal ancha a  $\delta = 9.43$  (sa, 2 H, *o*-CH<sub>py</sub>), propia de los protones orto de la piridina. Es probable que el ensanchamiento de esta señal se deba a una rotación lenta del ligante piridina sobre el centro metálico, lo cual hace que los protones en orto no sean equivalentes. Por otro lado, debido a que estas reacciones no son enantioselectivas, puesto que la mezcla de enantiómeros se obtuvo en 1, es posible suponer la formación de la mezcla racémica para los complejos 4 y 5. La propuesta de la estructura del complejo 4 se base sobre los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X para 1, y a partir de los datos de espectroscopía de RMN NOESY de 4, ver Figura 5. En particular, de la interacción NOE de los protones *orto* del coligante piridina con los protones del grupo piridinio de L<sub>1</sub> y de los protones metinos del coe.

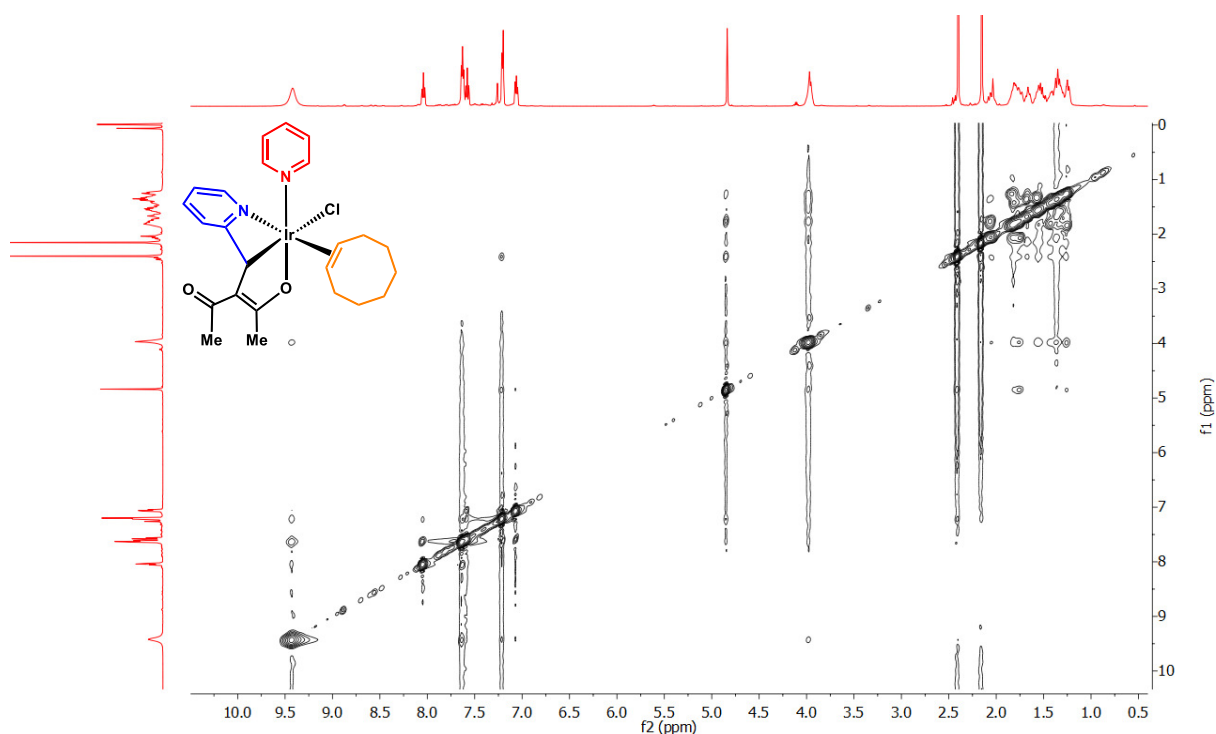
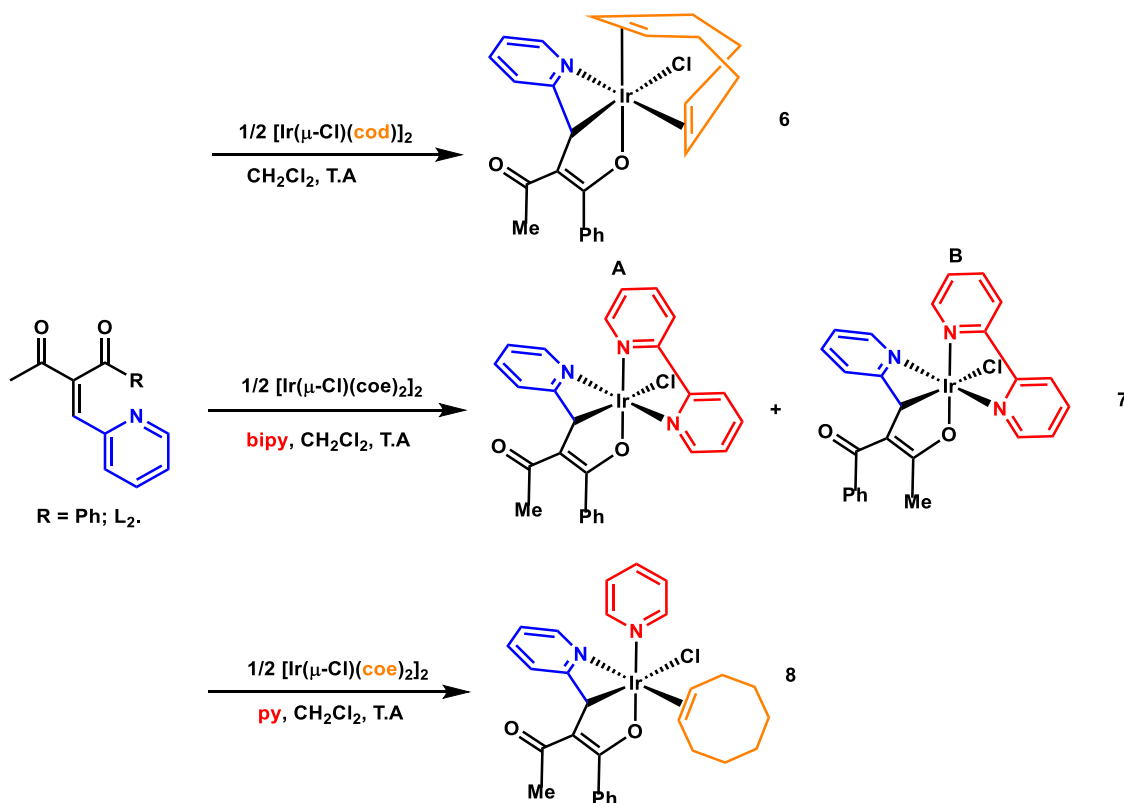


Figura 5. Espectro de RMN NOESY del complejo 4.

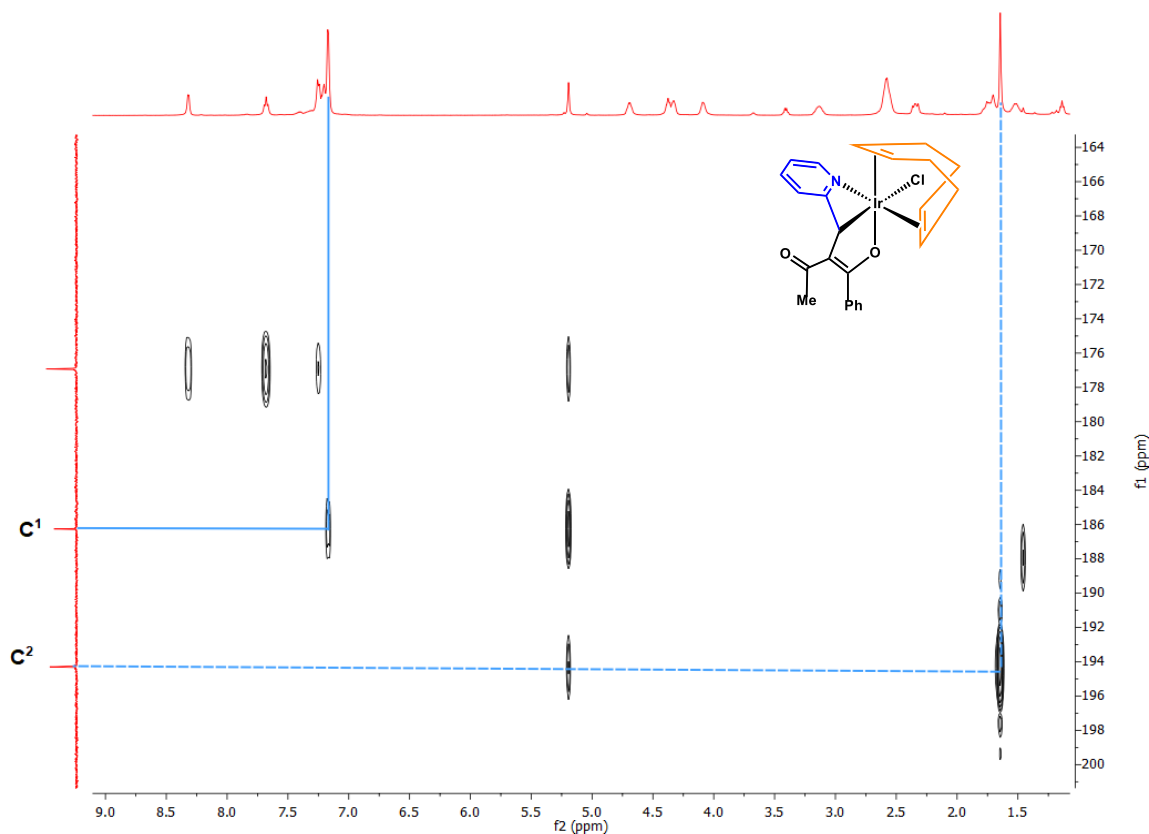
Con la intención de determinar el posible efecto que podría tener la presencia de un grupo de mayor volumen, Ph con respecto al Me del carbonilo de la alquilidendicetona, en la reacción de coordinación oxidante, o bien, en la activación de enlaces C–C que se discutirán en la siguiente sección, se utilizó el ligante 3-(piridin-2-il-metilen)fenilpentanodiona, **L<sub>2</sub>**. Así, se sintetizaron los compuestos  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_2)\}\{\text{cod}\}\text{Cl}]$  **6**,  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_2)\}\{\text{bipy}\}\text{Cl}]$  , **7** y  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_2)\}\{\text{coe}\}\text{Cl}(\text{py})]$ , **8**, a través de reacciones de coordinación oxidante análogas a las ya descritas anteriormente, Esquema 22. Estos compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopía IR y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , GATED, COSY, HSQC, HMBC y NOESY.



**Esquema 22.** Rutas de preparación de los complejos, **6**, **7** y **8**.

Cabe destacar, que solo mediante espectroscopía de RMN de largo alcance, HMBC, fue posible proponer cuál de los dos oxígenos carbonílicos, el del metilacilo ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) o el del fenilacilo ( $\text{PhCO}$ ), ambos pertenecientes al ligante  $\kappa^3\text{-L}_2$ , es el que coordina al centro metálico y cual queda libre. En la Figura 6 se presenta una porción del espectro de RMN HMBC del complejo,  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_2)\}\{\text{codCl}\}]$  **6**, mientras que en el apéndice A se recoge el espectro completo. Así, se puede observar en el eje de las ordenadas (correspondiente al espectro de  $^{13}\text{C}$ ) tres señales desplazadas a frecuencias altas  $\delta = 194.3, 186.3$  y  $176.9$  ppm, asignadas a los carbonos  $\text{C}^1$ (fenilacilo),  $\text{C}^2$  (metilacilo) y C (carbono cuaternario del fragmento piridina), respectivamente. El  $\text{C}^1$  tiene interacción de largo alcance con el metilo (línea punteada) por lo que es asignado al carbono del metilacilo; mientras que el  $\text{C}^2$  tiene interacción de largo alcance con protones del fenilo, por lo tanto, lo hemos asignado al carbono del fenilacilo. Además, los tres carbonos tienen acoplamiento con el protón del metino del carbono ( $\text{HC-Ir}$ ) unido al centro metálico. Dado el desplazamiento de  $\text{C}^1$  a frecuencias más bajas que  $\text{C}^2$ , sugerimos que el oxígeno del fenilacilo está coordinado al centro metálico. El hecho de que el ligante  $\text{L}_2$  enlaza al centro metálico a través del carbono del fragmento fenilacilo, tiene su explicación en que el isómero “z” es el que se encuentra tanto en disolución como en estado sólido (Figura 4, diagrama ORTEP de  $\text{L}_2$ ).

Es decir, los átomos de "O" y de "N" se encuentran en orientación mutuamente *cis*, de tal manera que es la manera más adecuada que tiene, a esta temperatura, para coordinar al centro metálico.



**Figura 6.** Espectro de RMN HMBC del complejo **6**, en la región de 120 a 200 ppm de carbono y de 5.0 a 8.5 ppm en protón.

Un aspecto importante de destacar sobre los complejos conteniendo al ligante **L<sub>2</sub>**, es el referente a que únicamente la bipyridina para producir el compuesto  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-}(\text{L}_2)\}\{\text{bipy}\}\text{Cl}]$ , **7**, forma isómeros de manera significativa como se puede observar en sus espectros de RMN. En la Figura 7 se muestra su espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . Como se puede observar, se encuentran todas las señales correspondientes a los protones de este compuesto, y a un lado de ellas, de menor intensidad, se encuentra un patrón similar, mismas que guardan entre ellas una relación aproximada 1:3. Lo anterior pone de manifiesto la formación de una isómeros, uno mayoritario (A) y otro minoritario (B). Por ejemplo, a  $\delta = 3.43$  ppm (1H, Ir-CH, A) y  $\delta = 3.28$  ppm (1 H, Ir-CH, B) se hallan los protones de los grupos metinos (Ir-CH<sub>A</sub> y Ir-CH<sub>B</sub>) unidos a los átomos de iridio del respectivo isómero, respectivamente.

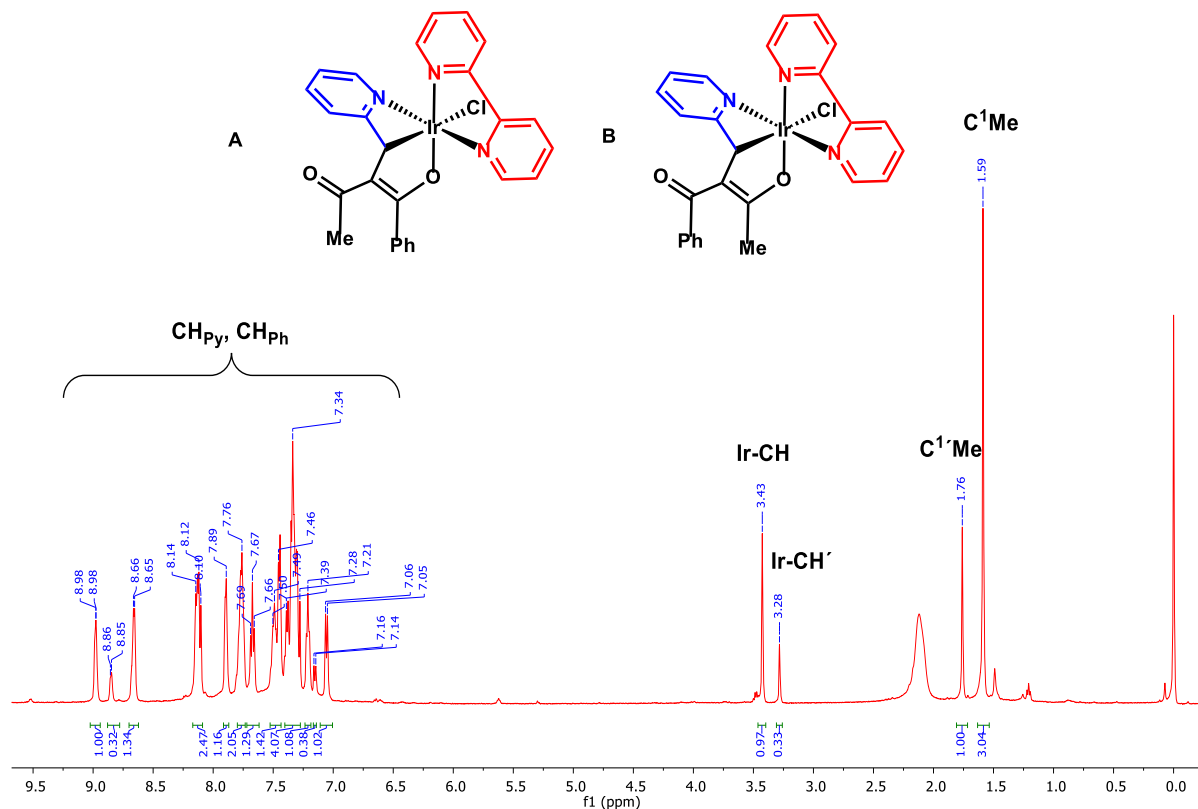


Figura 7. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo 7.

Por su parte, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se localizan los carbonos metínicos a 6.3 ( $\text{Ir}-\text{CH}_{\text{B}}$ ) y 5.6 ( $\text{Ir}-\text{CH}_{\text{A}}$ ) ppm, señales que se encuentran desplazadas alrededor de 132 ppm a energías más bajas; esto debido a que los núcleos de estos átomos quedan mucho más protegidos respecto a la señal correspondiente en el ligante libre  $\text{L}_2$ , donde estos átomos muestran un desplazamiento alrededor de  $\delta = 138.5$  ppm. Los intentos por separar estos isómero mediante lavados, cristalización o cromatografía en columna de gel de sílice, resultaron infructuosos, por lo que la caracterización se llevó a cabo con la mezcla. Cabe mencionar sobre la complejidad de los espectros para asignar de forma inequívoca todos y cada uno de los núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de cada especie en la mezcla; sin embargo, las señales principales dan mucha información sobre las posibles estructuras de los isómeros, Figura 7.

En la Figura 8 se muestra el espectro de RMN HMBC, en la región los carbonos de los grupos carbonilo (196-186 ppm), del complejo 7. En esta región se puede observar, y diferenciar bien, los átomos de carbono cuaternarios de los grupos carbonilo del ligante, para los dos isómeros. Así, los desplazamientos a  $\delta = 194.3$  ( $\text{C}^2_{\text{A}}$ ) y 189.19 ( $\text{C}^1_{\text{A}}$ ) ppm corresponden a los carbonos de los grupos metilacilo y fenilacilo, respectivamente, el segundo coordinado. Mientras que para el isómero B los desplazamientos a  $\delta = 193.4$  ( $\text{C}^1_{\text{B}}$ ) 191.3 ( $\text{C}^2_{\text{B}}$ ), son del fenilacilo y metilacilo, el segundo coordinado.

Es decir, el carbono carbonilo (CO) cuyo átomo de oxígeno, para cada isómero, se desplaza a frecuencias más bajas, es el que se une al centro metálico. De aquí, proponemos las estructuras mostradas en la Figura 8, para ambos isómeros; es decir, proponemos la formación de isómeros de enlace.

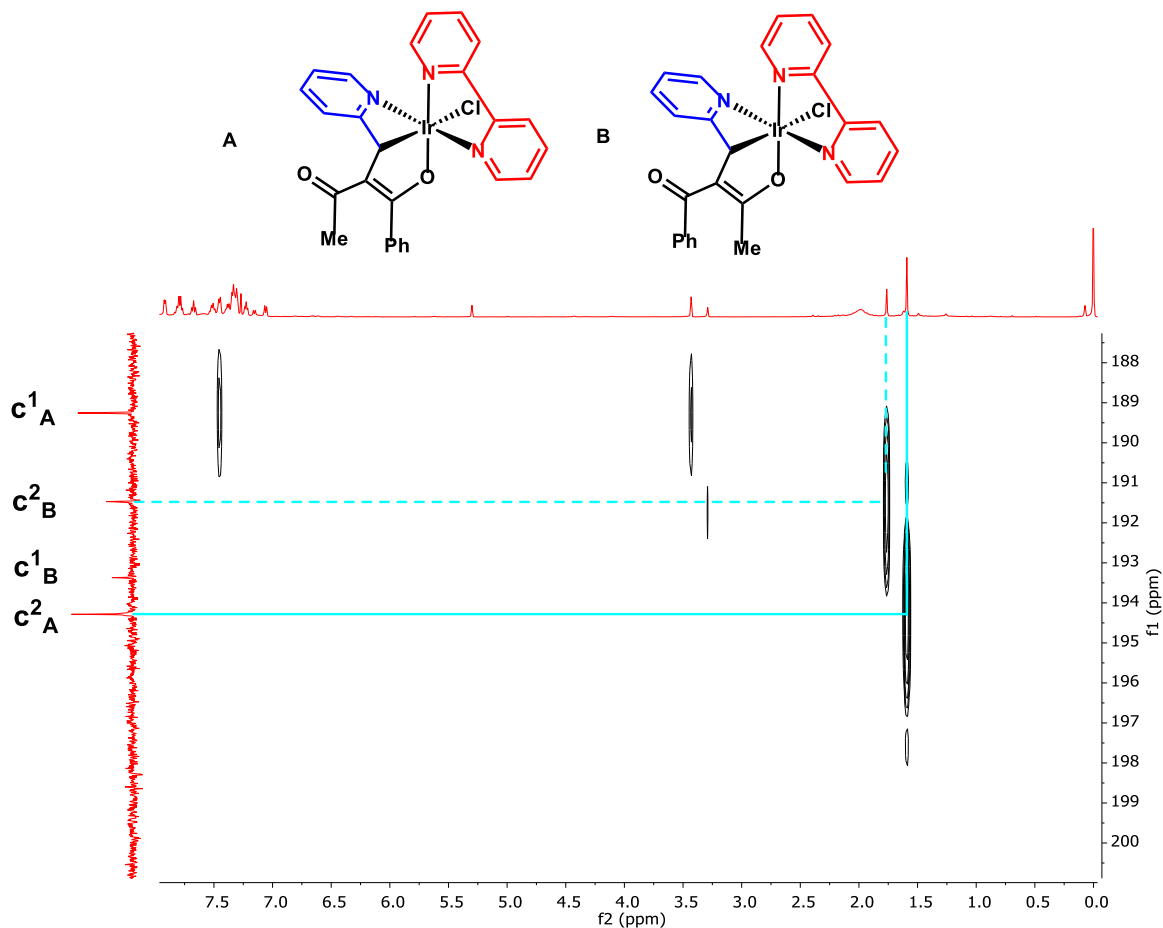
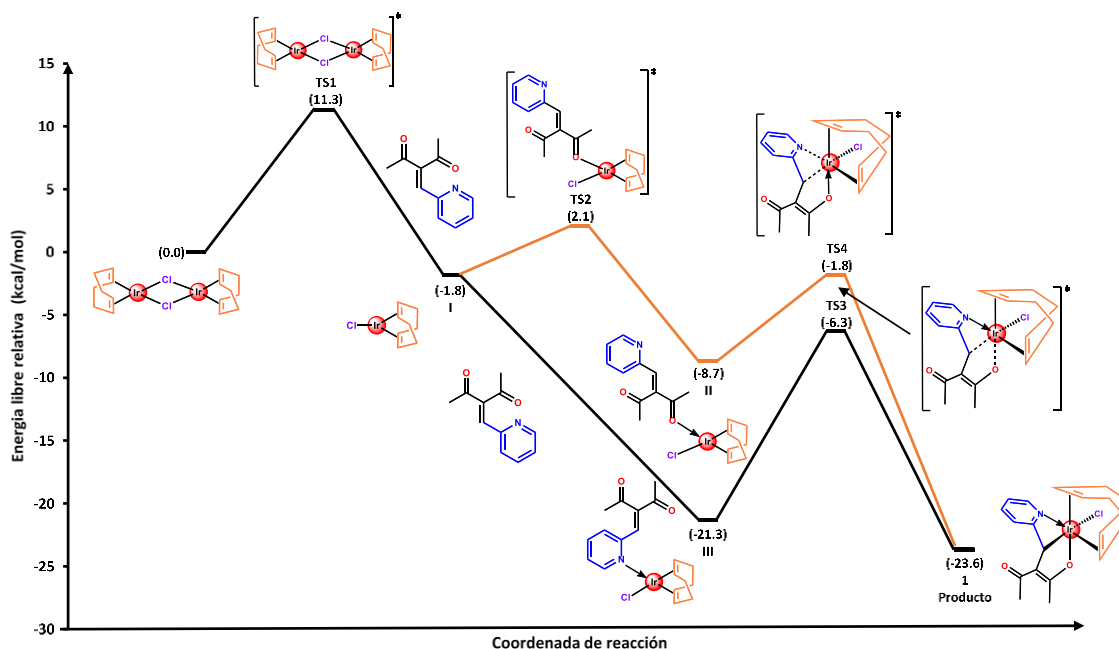


Figura 8. Espectro de RMN HMBC del complejo 7, en la región de 198 a 186 ppm.

Con el propósito de tener una mejor idea sobre el posible mecanismo de la reacción de coordinación oxidante, se realizaron estudios teóricos computacionales del complejo **1**, bajo la asesoría del Dr. José Oscar C. Jiménez Halla, profesor del Departamento de Química de esta División. Para estos estudios se utilizó un nivel de teoría (SMD:DCM)M06-L/(6-311G\*, LANL08d), En la Figura 9 se presenta la propuesta del mecanismo de reacción.



**Figura 9.** Perfil de energía de la reacción de **L<sub>1</sub>** con  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  para la formación del complejo **1**, utilizando un nivel de teoría (SMD:DCM)M06-L/(6-311G\*, LANL08d).

La reacción inicia con la disociación del dímero de partida, el complejo  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  dando lugar a una especie monomérica insaturada,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})]$  a través de un estado de transición (**TS1**) con una barrera de energía de 11.3 kcal/mol. A partir de aquí, existen dos posibilidades de baja energía del camino de la reacción, sobre la primera interacción del ligante **L<sub>1</sub>** con la especie monomérica. La primera de ellas implica la coordinación de **L<sub>1</sub>** a través de un átomo de oxígeno, dando lugar a la especie **II** a través del estado de transición **TS2**, con una barrera de energía de 3.9 kcal/mol. La segunda posibilidad se da mediante la coordinación del nitrógeno de la piridina, generando la especie intermediaria **III**, sin que se haya podido encontrar un estado de transición para este proceso. Aquí es interesante observar que, a pesar de que ambos procesos generan complejos con geometría plano-cuadrada de 16 electrones, la especie **III** se ve energéticamente más favorecida por 12.6 kcal/mol, lo cual es muy determinante. Pese a que la barrera de energía a través de **TS4** (6.9 kcal/mol) es mucho más baja que la asociada a la especie **TS3** (15.0 kcal/mol), debido a la

preferencia de **III**, nuestros cálculos sugieren que la reacción se lleva a cabo en todo momento a través de **TS3**. Este último paso es concertado y conduce finalmente al producto de la coordinación oxidante, el complejo de iridio(III) octaédrico de 18 electrones más estable,  $[[\text{Ir}(\text{Cl})\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}(\text{cod})]$ .

Cabe mencionar que durante la tesis de maestría<sup>37</sup> se estudió la posibilidad de efectuar reacciones de coordinación oxidante utilizando otros sustituyentes en la posición 3 de los ligantes 3-alquilidendicetonas, diferentes a la piridina, tales como el tiofeno y el furano. En ninguno de los casos se observó la misma reacción de coordinación oxidante, por lo que, en concordancia con los cálculos teóricos que aquí se muestran, el anillo de piridina tiene gran importancia para favorecer la formación de los correspondientes complejos de iridio(III). Es bien conocido que, los átomos de azufre en el tiofeno, y del oxígeno en el furano, son poco coordinantes, ya que el par de electrones se encuentra inmerso en la aromaticidad del anillo.<sup>44</sup>

### III.3. Reacciones de ruptura de enlace C–C.

Como continuación natural de los estudios anteriores, el siguiente paso consistió en determinar la influencia de complejos de partida de Iridio(I) soportados por ligantes dienos sobre la reacción con los ligantes **L**<sub>1</sub> y **L**<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos que se recogen en esta sección son de mayor interés de acuerdo con nuestro punto de vista. Cabe señalar, que en la literatura científica se han descrito reactividades muy interesantes y diferentes al cod, bipy, etc., al utilizar coligantes de tipo dieno, por ejemplo, en complejos de iridio con trispirzoliboratos,  $[\text{IrTp}^{\text{R}}]$ .<sup>45</sup>

Así, primero nos dimos a la tarea de sintetizar un precursor de Ir(I), el complejo mononuclear  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$ , **9**, que se obtuvo a través de una ruta de síntesis previamente descrita, pero mejorada para dar mayores rendimientos a los reportados en la literatura.<sup>46</sup>

Por contraste con la formación de los metalabiciclos discutidos en la sección anterior, la reacción análoga de la alquilidendicetona **L**<sub>1</sub> con el precursor de  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$ , toma un curso de reacción muy diferente, conduciendo a la formación de un complejo dimérico con cloro puente,  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\mu\text{-Cl}\}(\text{CO})\text{Me}]_2$  **10**, como se muestra en el esquema 23. Este compuesto fue prácticamente insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, como éter etílico, hexano, cloroformo, THF y acetonitrilo.

<sup>44</sup> (a) M.G. Choi and R.J. Angellicci, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2436-2442. (b) R.J. Angellicci, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *105*, 61.

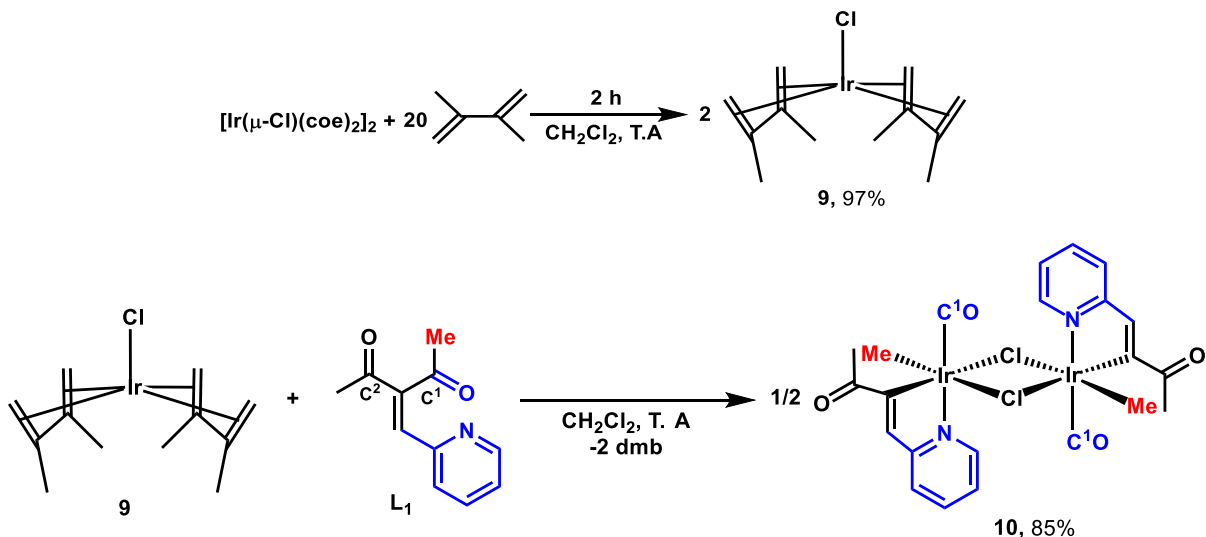
<sup>45</sup> Gutierrez-Puebla, Enrique; Monge, Angeles; Paneque, Margarita; Poveda, Manuel L.; Salazar, Veronica; Carmona, Ernesto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(1), 248.

<sup>46</sup> Müller Jörn, *Z. Naturforsch.*, **1982**, *37 b*, 1573.



### Capítulo III. Resultados y Discusión.

El compuesto **10** fue también generado por reacción de  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{coe})_2]_2$  y **L**<sub>1</sub>. Esta baja solubilidad fue la razón principal por la que no se llevara a cabo su caracterización mediante espectroscopía de RMN en disolución.



**Esquema 23.** Ruta de síntesis del complejo de  $[\text{Ir}\{\{\text{NC}_5\text{H}_4\}\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})\text{Me}]_2$ , **10**.

La existencia de un ligando carbonilo terminal, Ir–CO, fue inferida de su absorción característica a  $\nu = 2029 \text{ cm}^{-1}$ , ver Figura 10 espectro de IR (pastilla de KBr) del compuesto **10**. El desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al monóxido de carbono libre ( $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ ) está relacionado con una donación electrónica de tipo  $\pi$  (retrodonación) por parte del centro metálico.<sup>47</sup> Por otro lado, la señal a  $\nu = 1656 \text{ cm}^{-1}$  es debida a la frecuencia de vibración de alargamiento del grupo carbonilo de la cetona (C=O).

La propuesta sobre la esteoquímica y la formulación dimérica de **10**, encuentra soporte en estudios teóricos computacionales DFT (*vide infra*) y también de las observaciones experimentales discutidas enseguida.

<sup>47</sup> Orgel, L. E., *Inorganic Chemistry*, **1962**, 1(1), 25.

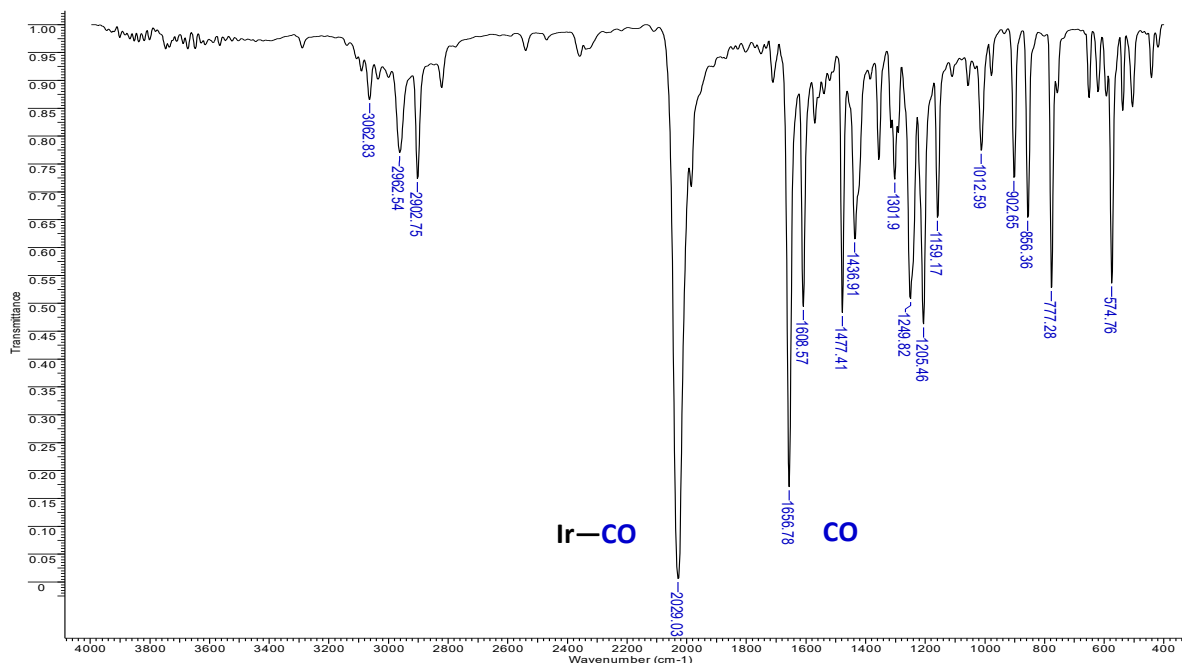
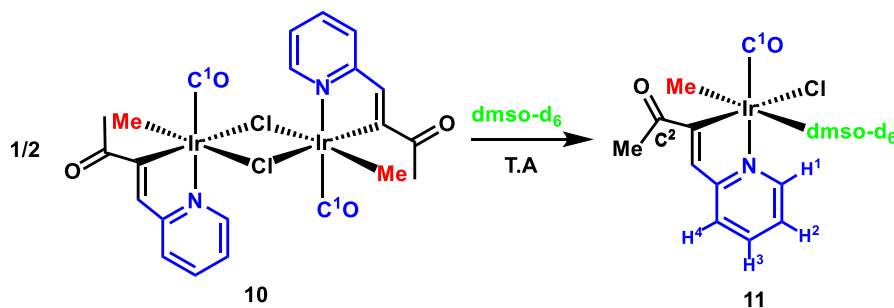


Figura 10. Espectro de IR en KBr del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{Me})(\text{CO})]_2$ , **10**.

El complejo **10** se disuelve rápidamente en  $\text{dms}\text{-d}_6$  conduciendo a la formación de la especie **11** con rendimientos prácticamente cuantitativos, Esquema 24. Dos bandas en IR (pastilla de KBr) a  $\nu = 2029$  y  $1656\text{ cm}^{-1}$  sugieren la presencia en las moléculas de **11**, de funcionalidades  $\text{Ir-CO}$  y  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ , respectivamente.



Esquema 24. Ruta de síntesis del complejo de  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\kappa\text{-S-dms}\text{-d}_6)(\text{Me})]$ , **11**.

Las dos funcionalidades Ir–CO y C(O)CH<sub>3</sub> también son responsables por las resonancias, en RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, a  $\delta = 167.7$  y  $201.1$  ppm, respectivamente. Además, una señal en RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, dms<sup>o</sup>-d<sub>6</sub>) que se halla a  $\delta = 0.37$  ppm y que presenta correlación HSQC con una señal a baja frecuencia en RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} a  $\delta = -15$ -5 ppm, indica inequívocamente la existencia de un enlace Ir–CH<sub>3</sub>, ver Figura 11.

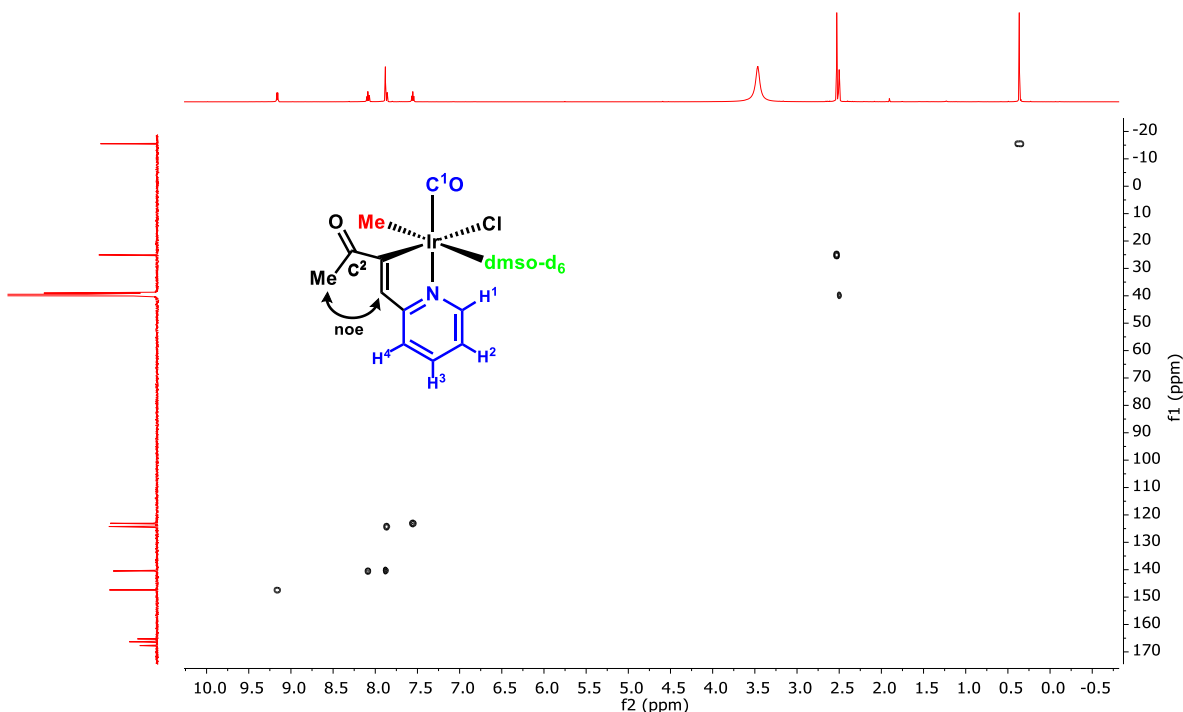
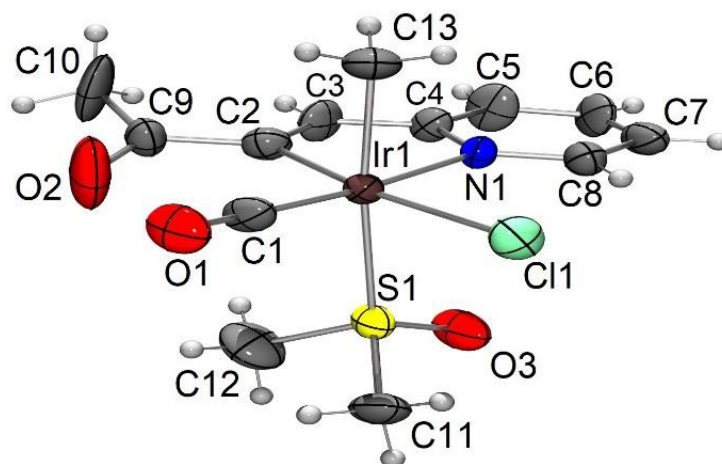


Figura 11. Espectro de RMN HSQC (500 MHz, dms<sup>o</sup>-d<sub>6</sub>) del compuesto de Iridio(III), **11**.

Mediante estudios bidimensionales de HMBC y NOESY, se pudo definir ciertos patrones que abonaron a la formulación del compuesto **11**. En primera instancia, los carbonilos no se encuentran cercanos y unidos por el fragmento de la 3-dicetona. Esto implica una ruptura de esa cadena carbonada. Además, el grupo metilo mantiene una correlación NOE con protones pertenecientes a la piridina; lo cual se traduce en una ruptura de un enlace Me–(CO), completamente de acuerdo con la formación de un enlace Ir–Me.

Finalmente, la estructura propuesta para el complejo **11** fue corroborada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, y su diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad se recoge en la Figura 12, así como algunas longitudes y ángulos de enlace importantes. El diagrama revela, además, que la coordinación del poliedro alrededor del centro metálico se completa por las uniones de una molécula de dms<sup>o</sup> a través del átomo de azufre, y de un ligando quelatante bidentado 4-piridil-2-butenona.



**Figura 12.** Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del complejo **11**. Distancias de enlace (Å): Ir(1)-Cl(1)= 2.4516(14); Ir(1)-S(1)= 2.3906(15); Ir(1)-C(13)= 2.107(6); Ir(1)-N(1)= 2.104(4); Ir(1)-C(1)= 1.855(7); Ir(1)-C(2)= 2.012(6). C(2)-Ir(1)-Cl(1)= 171.05(19); C(13)-Ir(1)-S(1)= 173.84(17) ; C(1)-Ir(1)-N(1)= 175.2(2) ; C(2)-Ir(1)-N(1)= 79.0(2); N(1)-Ir(1)-C(13)= 87.5(2) ; S(1)-Ir(1)-Cl(1)= 87.54(6); N(1)-Ir(1)-Cl(1)= 92.25(13).

Es entonces evidente que, el compuesto  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$  promueve la ruptura del enlace  $\text{C}^3\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3$ , con transferencia de un fragmento acetilo de **L**<sub>1</sub> al iridio. Esteruelas y col. han descrito la ruptura de un enlace  $\text{C}^3\text{-C}$  de un grupo acetilacetato coordinado a un átomo de Iridio, en una reacción asistida por una unidad alqueno también coordinada, seguida de un proceso de dos etapas abarcando la protonación y el ataque de un metóxido.<sup>48</sup>

El proceso de desacilación (ruptura  $\text{C}^3\text{-C}$ ), no es propiamente la transformación final, ya que una segunda activación  $\text{C-C}$  tiene lugar ahora sobre el grupo acilo coordinado, lo que genera su descarbonilación, proceso común en complejos principalmente de Pd.<sup>49</sup> El producto final de las reacciones es el complejo binuclear de Iridio(III), el compuesto  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\mu\text{-Cl}(\text{Me})(\text{CO})_2]$ , **10**. Este dímero se disocia en dmsc, conduciendo al complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\kappa\text{-S-dmsc})(\text{Me})]$ , **11**.

<sup>48</sup> M. A. Esteruelas, E. Oñate, A. U. Palacios, *Organometallics*, **2017**, *36*, 4344.

<sup>49</sup> a) Ryohei Doi, Akimasa Yabuta, *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 5884. b) Tsuji, J., Yamada, T., Shimizu, I., *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 2988.

Cabe señalar, que resultaron infructuosos los intentos experimentales para obtener información sobre el mecanismo de formación del complejo **10**. Por ejemplo, se observó, durante el monitoreo de la reacción por RMN de  $^1\text{H}$ , durante una hora, que la reacción de **L**<sub>1</sub> con  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$  en  $\text{dms}\text{-d}_6$ , conduce exclusivamente a la formación del complejo  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})(\text{dms}\text{-d}_6)]$ , **12**, Figura 13. El complejo **12** también se generó a partir del tratamiento de  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$  con un equivalente de  $\text{dms}\text{-d}_6$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  el cual no reacciona inclusive con calentamiento prolongado a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  que se muestran en dicha figura, se observa que el ligante **L**<sub>1</sub> no reaccionó y también la formación del complejo poco reactivo  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})(\text{dms}\text{-d}_6)]$ . Las resonancias pertenecientes a ese complejos se hayan a  $\delta = 3.40$  (3 H,  $\text{Me}_{\text{dmb}}$ ) y  $3.20$  (3 H,  $\text{Me}_{\text{dmb}}$ ) ppm, propias de los protones metilo del ligante butadieno; a frecuencias más bajas se encuentran 4 señales a  $\delta = 2.48$  (1H,  $\text{CH}_{\text{dmb}}$ ),  $2.41$  (1 H,  $\text{CH}_{\text{dmb}}$ ),  $0.32$  (1 H,  $\text{CH}_{\text{dmb}}$ ),  $0.29$  (1 H,  $\text{CH}_{\text{dmb}}$ ) ppm, en una relación 1:1:1:1, las cuales resuenan como dobletes y son asignadas a los protones de los metilenos del  $\text{dmb}$ . Finalmente, los protones de los metilos del ligante  $\text{dms}\text{-d}_6$  son responsables de las singuletes encontrados en  $\delta = 2.16$  (3 H,  $\text{CH}_3_{\text{dms}\text{-d}_6}$ ) y  $2.01$  (3 H,  $\text{CH}_3_{\text{dms}\text{-d}_6}$ ) ppm.

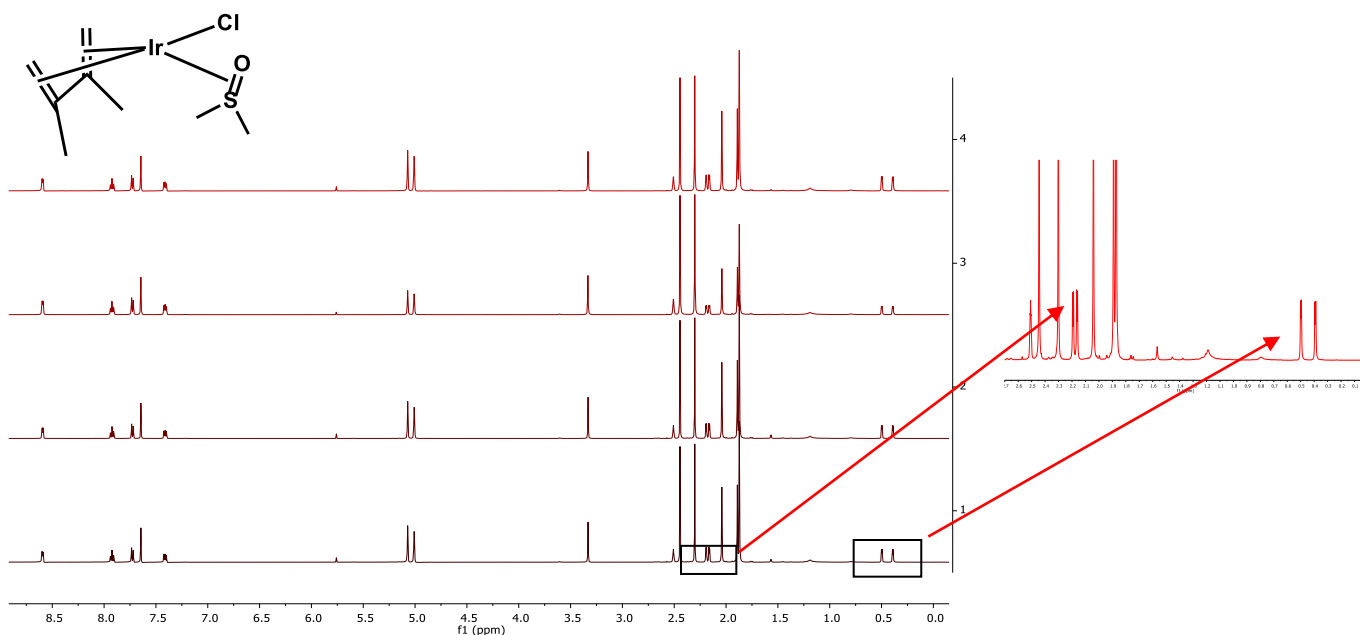
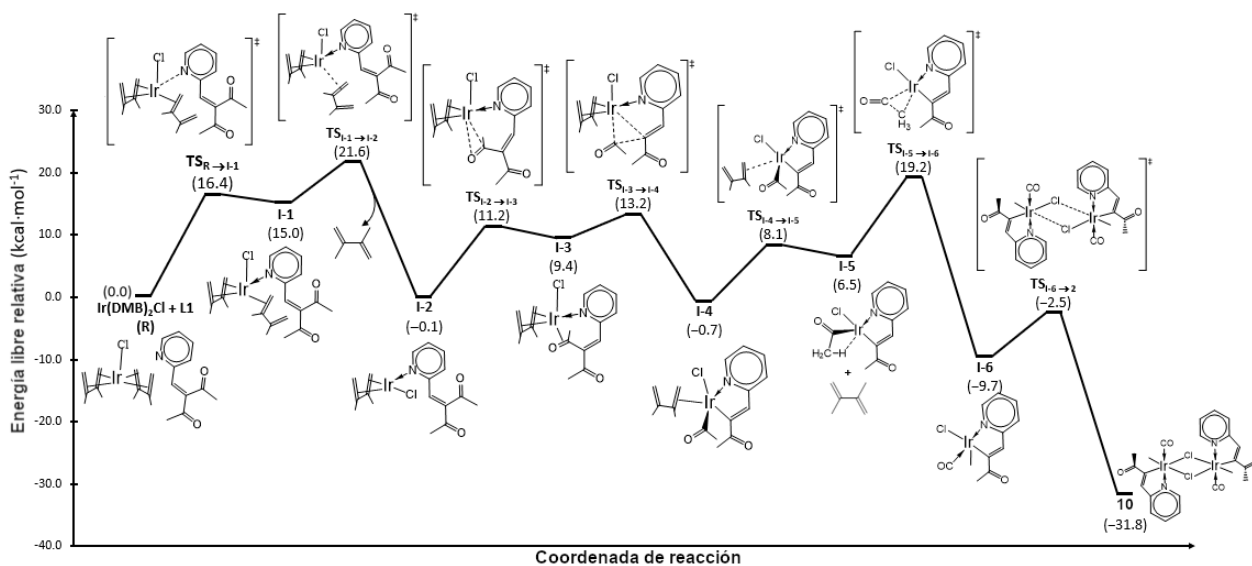


Figura 13. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{dms}\text{-d}_6$ ) del seguimiento de reacción de **L**<sub>1</sub> con  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{dmb})_2]$  durante 1 h, (registrados con 15 minutos de diferencia).

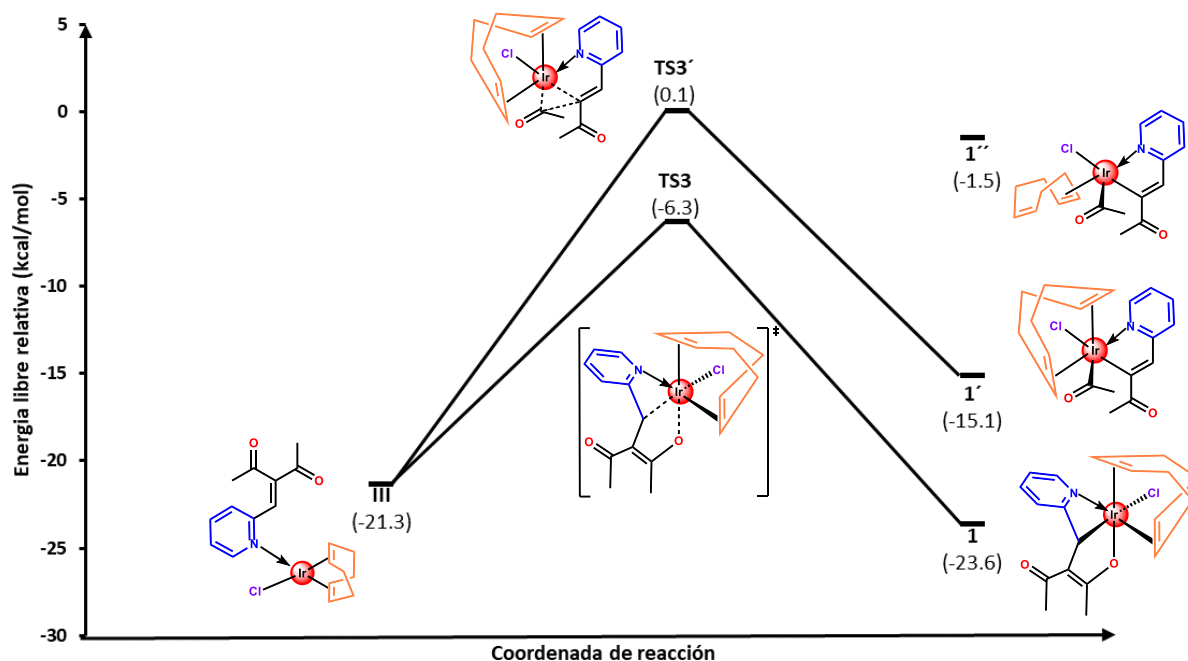
Se realizaron estudios teóricos computacionales a nivel de teoría (SMD:DCM)M06-L/(6-311G\*,LANL08d) por el Dr. José Oscar Jiménez Halla, con objeto de entender mejor el mecanismo de la ruptura de enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me de **L**<sub>1</sub> observada experimentalmente por el precursor Ir(I)-dmb.

La transformación de la ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me mostrada en la Figura 14, comienza con el ataque del átomo del nitrógeno piridilo formando el intermediario **I-1**, con un ligando monodentado η<sup>2</sup>-dmb que se disocia espontáneamente para producir la especie **I-2** tetracoordinada. Estas dos etapas, conversión de los reactantes en el último intermediario, requieren superar una barrera de energía ΔG<sup>‡</sup> = 216 kcal.mol<sup>-1</sup>, y constituyen la velocidad limitante de la reacción. Luego, la coordinación bidentada de **L**<sub>1</sub> a través del enlace C=O y de la funcionalidad Z-C(O)-CH<sub>3</sub>, facilita la ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me, dando el acetil alquenal complejo de Ir(III) **I-4**, el cual experimenta disociación de su ligando η<sup>2</sup>-dmb seguido de descarbonilación para dar el intermediario termodinámicamente más estable **I-6**. La última transformación es asistida por una interacción agóstica, implicando uno de los enlaces C-H de la unidad Ir-C(O)CH<sub>3</sub> (**I-5**).<sup>50</sup> el intermediario **I-6** es un complejo pentacoordinado de Ir(III) y produce rápida dimerización vía el estado de transición **TS**<sub>I-6→2</sub> (ΔG<sup>‡</sup> = 7.2 kcal.mol<sup>-1</sup>), generando el producto **11** de la reacción, con un total de energía libre de reacción de -31.8 kcal.mol<sup>-1</sup>.



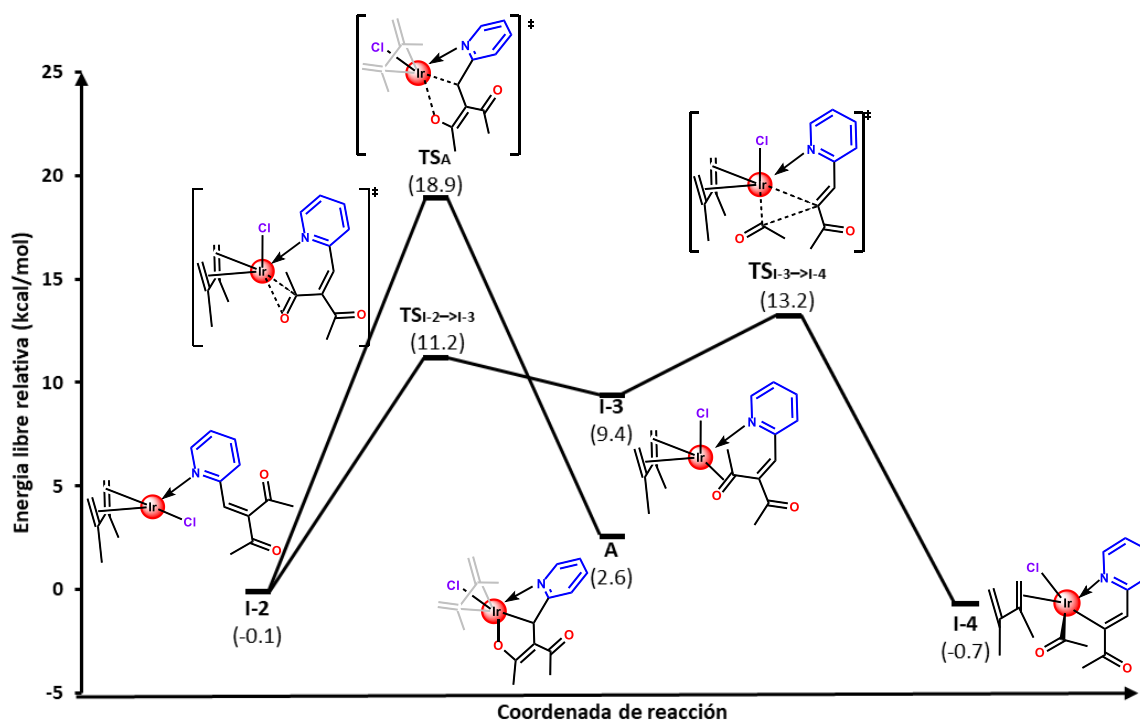
**Figura 14.** Perfil de energía de la reacción de ruptura de enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me sobre el alquenildicetona **L**<sub>1</sub>, promovida por el complejo [Ir(Cl)(dmb)<sub>2</sub>]. Cálculos realizados al nivel de teoría (SMD:DCM)M06-L/6-311G\*,LANL08d).

<sup>50</sup> E. Carmona, L. Sánchez, M. L. Poveda, J. M. Marín, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 430, 161. (b) Alias, Francisco M., Poveda, Manuel L.; Sellin, Murielle; Carmona, Ernesto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120(23), 5816.



**Figura 15.** Comparación de los caminos de reacción entre las reacciones de coordinación oxidante y ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me del complejo [Ir(κ<sup>1</sup>,N-L<sub>1</sub>)(cod)Cl] calculados al nivel (SMD:DCM)M06-L/(6-311G\*, LANL08d).

Una comparación detallada de los caminos de reacción para las reacciones de la coordinación oxidante y la ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me de los complejos [Ir(κ<sup>1</sup>,N-L<sub>1</sub>)(cod)Cl] y [Ir(κ<sup>1</sup>,N-L<sub>1</sub>)(dmb)Cl] (Figuras 15 y 16, respectivamente) nos ofrece información sobre la diferencia de reactividad entre los complejos de Iridio con los ligandos cod y dmb. Los intermediarios **III** y **I-2** son especies análogas, y sin embargo, hacen la coordinación oxidante y la ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me para dar los productos finales. De acuerdo con nuestros estudios computacionales, el intermediario **III** requiere  $\Delta G^* = 6.2 \text{ Kcalmol}^{-1}$  más para lograr la ruptura C<sup>3</sup>-C(O)Me (Figura 15, etapa de **III** a **TS3'**) que la coordinación oxidante (de **III** a **TS3**). Alternativamente, **I-2** necesita  $\Delta G^* = 5.7 \text{ Kcalmol}^{-1}$  más para producir la coordinación oxidante (Figura 16, etapa **I-2** a **TS<sub>A</sub>**) que la ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me (de **I-2** a **TS<sub>I-3→I-4</sub>**). Sin embargo, y altamente relevante sobre la regioselectividad de la reacción es la alta barrera de energía  $\Delta G^* = 13.6 \text{ Kcalmol}^{-1}$  necesaria para cambiar el modo de coordinación del ligante cod de  $\eta^4$  a  $\eta^2$  (**1a'** a **1a''** en la Figura 15). Así, la ruptura del enlace C-C es energéticamente más desfavorable para el complejo con el ligante cod comparado el análogo con el ligante dmb, debido a la rigidez del ligante ciclooctadieno y su tendencia a hacer cumplir la coordinación  $\eta^4$ , en comparación con la flexibilidad del ligante 2,3-dimetilbutadieno.



**Figura 16.** Comparación de los caminos de reacción entre las reacciones de coordinación oxidante y ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me del complejo [Ir( $\kappa^1$ ,N-L<sub>1</sub>)(dmb)Cl] calculados al nivel (SMD:DCM)M06-L/(6-311G\*,LANL08d).

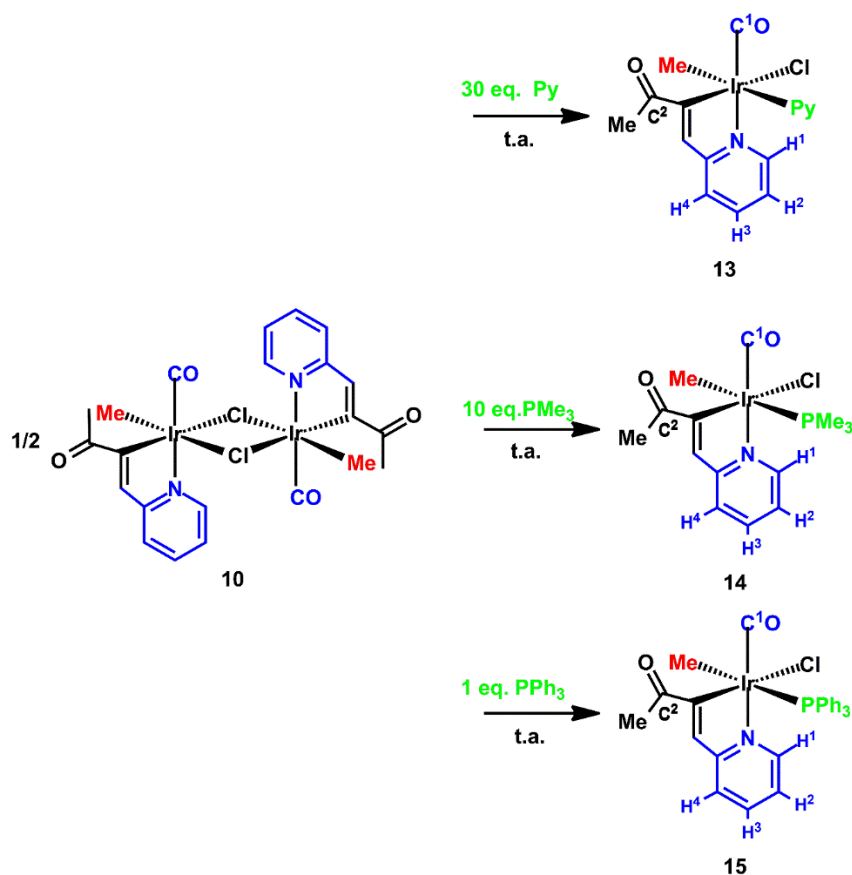
Como último comentario de esta sección, es importante señalar que la reacción del ligante L<sub>2</sub> con el complejo de iridio [IrCl(dmb)<sub>2</sub>], bajo las mismas condiciones de reacción que las utilizadas con L<sub>1</sub>, no produce la ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me o C<sup>3</sup>-C(O)Ph.



### III.4. Complejos de Ir(III) a partir del complejo dímero de Iridio **10**.

#### III.4.1. Complejos de Ir(III) con Bases de Lewis monodentadas.

El compuesto dimérico **10** resultó ser un buen reactivo de partida para la síntesis de nuevos complejos mononucleares de Iridio(III), obtenidos mediante reacciones de sustitución con ligantes monodentados neutros, bidentados neutros y monoaniónicos. Los resultados se detallan a continuación.



Esquema 25. Ruta de síntesis de los complejos de **13**, **14** y **15**.

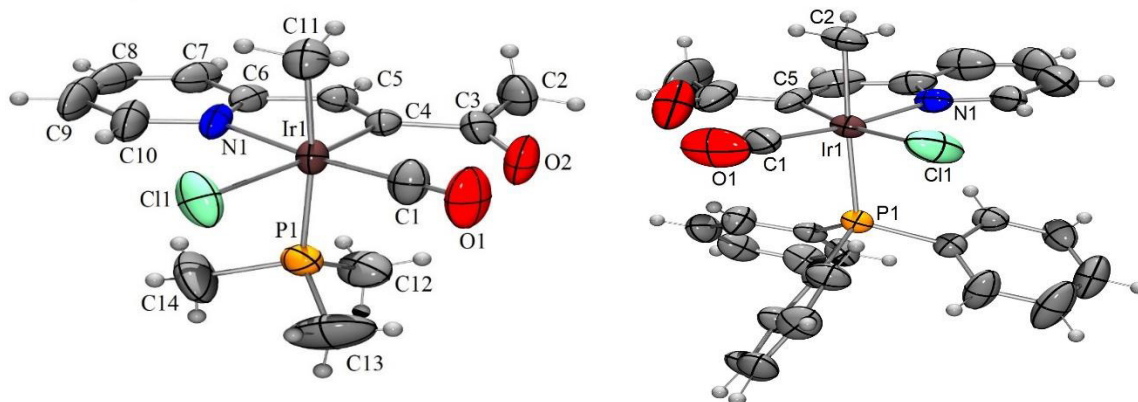
El tratamiento de **10** con un equivalente de las bases de Lewis piridina (py), trimetilfosfina (PMe<sub>3</sub>) y trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduce con buenos rendimientos a los compuestos mononucleares de Ir(III), [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(CO)(Cl)(CH<sub>3</sub>)(py)] **13**, [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(CO)(Cl)(CH<sub>3</sub>)(PMe<sub>3</sub>)] **14** y [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(CO)(Cl)(CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] **15**, respectivamente (Esquema 25).

De la misma manera que el aducto análogo con dmsO, estos complejos se caracterizan por presentar, entre otras, dos bandas de absorción en el espectro de IR (pastilla KBr). Las correspondientes a la frecuencia de vibración C-H del grupo acilo C(O)CH<sub>3</sub> absorben a 2947, 2937 y 2895 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Mientras que las respectivas a la funcionalidad Ir-CO absorben a 2027, 2027 y 2042 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas últimas absorciones se encuentran poco desplazadas a frecuencias más bajas que la del monóxido de carbono libre ( $\nu_{CO} \approx 2150$  cm<sup>-1</sup>), lo que está de acuerdo con el estado de oxidación (III) del iridio, y de la poca retrodonación de densidad electrónica del átomo metálico al CO.

Los carbonos del carbonilo, Ir-CO, y del acilo C(O)CH<sub>3</sub>, también son responsables por las resonancias encontradas en RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, a:  $\delta = 167.7$  y  $204.3$  ppm, en el complejo de piridina, **13**;  $\delta = 169.1$  (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5) y  $203.4$  ppm, en el complejo de trimetilfosfina, **14**; y  $\delta = 169.5$  (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.2) y  $201.2$  ppm, en el complejo de trifenolfosfina, **15**. Además, de una señal que se halla a frecuencias muy bajas  $\delta = -25.0$ , **13**;  $\delta = -7.3$  (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 72.1), **14**; y  $\delta = -4.9$  (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 71.8), **15**; y que presenta correlación HSQC con una señal a baja frecuencia en RMN de <sup>1</sup>H a:  $\delta = 0.54$  (s, 3 H), **13**;  $\delta = 0.26$  (d, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.8), **14**; y  $\delta = 0.50$  (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.8), **15** ppm; la cual indica inequívocamente la existencia de un enlace Ir-CH<sub>3</sub>. Además, la constante de acoplamiento de este carbono metilo con los núcleos de fósforo de la PMe<sub>3</sub> (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.8) en **14**, o con el de la PPh<sub>3</sub> (<sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 5.8) en **15**, está de acuerdo con la disposición mutuamente *cis*, del metilo con las fosfinas.

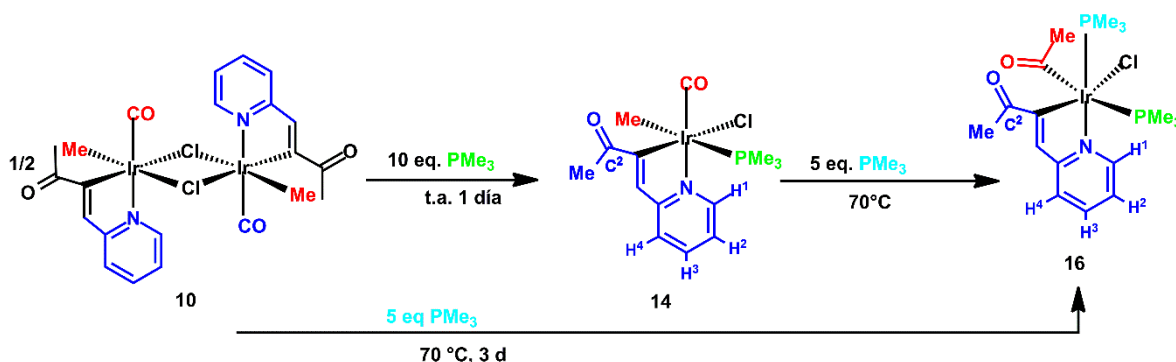
Los complejos **14** y **15** presentan un singulete cada uno en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) a  $\delta = -41.60$  y  $\delta = -1.17$  ppm, respectivamente, propias de la resonancia de los núcleos de fósforo.

Se obtuvieron cristales adecuados para estudios de difracción de rayos X de monocristal para los complejos **14** y **15**. En la Figura 17 se muestran sus diagramas ORTEP al 50% de probabilidad; además de algunas distancias y ángulos de enlace importantes. En ambos complejos, el Iridio se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado como lo muestran los ángulos C(4)-Ir(1)-Cl(1) = 172.37(13); C(11)-Ir(1)-P(1) = 173.99(16); C(1)-Ir(1)-N(1) = 174.0(2) del compuesto **14** y C(2)-Ir(1)-P(1) = 177.87(17); C(1)-Ir(1)-N(1) = 172.6(2); C(5)-Ir(1)-Cl(1) = 170.68(18) del compuesto **15**, un poco menores del ángulo ideal de 180°. Las distancias Ir(1)-C(11) = 2.130(5); Ir(1)-C(4) = 2.012(5); Ir(1)-C(1) = 1.841(6) de **14**, y Ir(1)-C(2) = 2.138(5); Ir(1)-C(5) = 2.023(5); Ir(1)-C(1) = 1.909(7) de **15**, corresponden a los enlaces de Ir-C<sub>sp</sub><sup>3</sup>, Ir-C<sub>sp</sub><sup>2</sup> e Ir-C<sub>sp</sub>, respectivamente. Aunque los complejos son de Ir(III), de menor densidad electrónica que Ir(I), los datos sugieren una mayor retrodonación  $\pi$  hacia el carbonilo del complejo **14** con respecto al **15**, de igual manera que lo observado en espectroscopía IR.



**Figura 17.** Diagramas ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad de los complejos de **14** izquierda y **15** derecha. Distancias de enlace (Å°): Ir(1)-P(1) 2.3627(15); Ir(1)-Cl(1)= 2.4557(15); Ir(1)-N(1)= 2.096(4); Ir(1)-C(4)= 2.012(5); Ir(1)-C(11)= 2.130(5); Ir(1)-C(1)= 1.841(6). Ángulos de enlace (°): C(4)-Ir(1)-Cl(1)= 172.37(13); C(11)-Ir(1)-P(1)= 173.99(16); C(1)-Ir(1)-N(1)= 174.0(2); N(1)-Ir(1)-Cl(1)= 93.11(13); N(1)-Ir(1)-C(11)= 85.3(2); C(4)-Ir(1)-N(1)= 79.31(18); C(11)-Ir(1)-Cl(1)= 88.73(17); C(1)-Ir(1)-C(4)= 96.5(2); Complejo **15**, derecha, distancias de enlace (°A): Ir(1)-P(1)= 2.4185(12); Ir(1)-Cl(1)= 2.4460(16); Ir(1)-C(2)= 2.138(5); Ir(1)-N(1)= 2.077(4); Ir(1)-C(1)= 1.909(7); Ir(1)-C(5)= 2.023(5). Ángulos de enlace (°): C(2)-Ir(1)-P(1)= 177.87(17); C(1)-Ir(1)-N(1)= 172.6(2); C(5)-Ir(1)-Cl(1)= 170.68(18); N(1)-Ir(1)-Cl(1)= 93.02(14); N(1)-Ir(1)-C(2)= 84.3(2); C(5)-Ir(1)-N(1)= 79.3(2); C(2)-Ir(1)-Cl(1)= 88.96(17); C(5)-Ir(1)-C(2)= 85.0(2).

El tratamiento del complejo monomérico  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$  **14**, con exceso de  $\text{PMe}_3$  y calentamiento, conduce a la formación del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\kappa^1\text{-COMe})(\text{PMe}_3)_2]$  **16**, cuya formulación se establece sobre la base de sus datos espectroscópicos. Este mismo compuesto se puede sintetizar mediante el tratamiento de **10** con 5 equivalentes de  $\text{PMe}_3$  a  $70^\circ\text{C}$ , Esquema 26.



**Esquema 26.** Ruta de síntesis del complejo **16**.

### Capítulo III. Resultados y Discusión.

Así, en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), que se recoge en la Figura 18, se observan dos señales en las frecuencias más bajas del espectro, cuyas integraciones de 9H corresponden a dos tipos de fosfinas, una desplazada a  $\delta = 0.98$  (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 8.4$  Hz) y la otra a  $\delta = 1.59$  (d, 9 H,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{HP}} = 10.5$  Hz) ppm, apareciendo cada una de ellas como un doblete con constantes de acoplamiento de  $^2J_{\text{HP}} = 8.4$  Hz y  $^2J_{\text{HP}} = 10.5$  Hz, respectivamente, debido al acoplamiento de los núcleos de H con los de  $^{31}\text{P}$ . Además, un par de singuletes con desplazamientos a  $\delta = 1.89$  (s, 3 H,  $\text{Ir}-\text{C}^1\text{OMe}$ ) y  $\delta = 2.51$  (s, 3 H,  $\text{C}^2\text{Me}$ ) ppm, propios de grupos metilo. En regiones de frecuencias altas, se hallan los protones aromáticos a  $\delta = 9.63$  (d, 1 H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz),  $\delta = 7.63$  (t, 1 H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz), 7.34 (d, 1 H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz), 7.13 (t, 1 H,  $\text{H}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), y el protón metino a  $\delta = 6.84$  (s, 1H, CH) ppm, del ligante bidentado  $\kappa^2\text{-NC}[(\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}]$ .

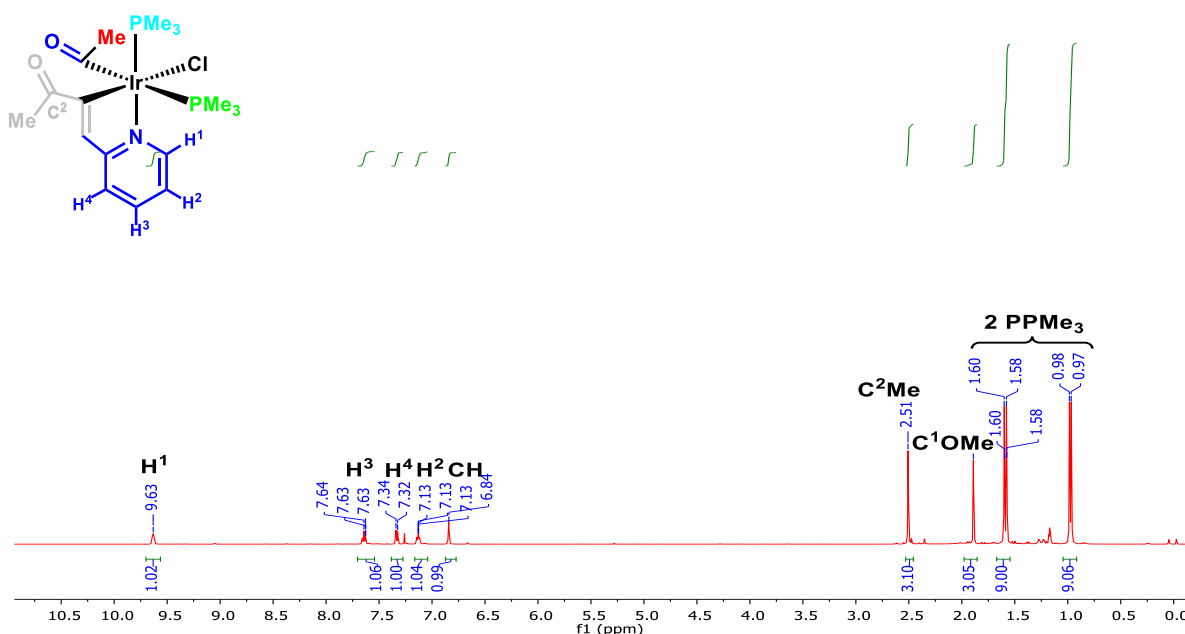


Figura 18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **16**.

Es evidente de los datos anteriormente descritos, que la adición de fosfina, bajo calentamiento, produce la inserción migratoria del carbonilo al metilo. Este proceso ha sido muy estudiado, ya que es una etapa importante en la copolimerización de olefinas y en la funcionalización de alquilos, y se conoce bien, que el metilo se mueve hacia el carbonilo.<sup>51</sup>

<sup>51</sup> (a) Therien, Michael J.; Trogler, William C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109(17), 5127. (b) Robert S.; Silverman, Gary S.; Bly, Ruta K. *Organometallics*, **1985**, 4(2), 74.

En la reacción en estudio, la inserción migratoria produciría un complejo pentacoordinado, no observado, el cual mediante un proceso de pseudorrotación de Berry y posterior coordinación de la trimetilfosfina, conduciría al producto final **16**.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) nos ofrece mucha información sobre el estereoisómero formado. Así, se observa a frecuencias altas, una señal que se desdobra como un doble de dobles a  $\delta = 235.0$  ppm con constantes de acoplamiento de  $^2J_{\text{CP}} = 103.0$  Hz y  $^2J_{\text{CP}} = 8.6$  Hz, debidas al acoplamiento con dos núcleos de fósforo, la primera en posición *trans* y la segunda en posición *cis*. Esta señal la hemos asignado al carbono del grupo acilo coordinado al iridio. Por otro lado, el doblete que se halla a  $\delta = 39.0$  (d,  $\text{Ir}-\text{C}^1\text{OMe}$ ,  $^4J_{\text{CP}} = 24.7$  Hz) ppm corresponde al grupo metilo del acilo mencionado anteriormente. Además, y de particular importancia para la determinación del estereoisómero formado, es la señal del carbono cuaternario enlazado al iridio y que pertenece al ligando  $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ , desplazado a  $\delta = 169.9$  (d) como un doblete con una constante de acoplamiento  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz, en acuerdo con su disposición *cis* a las dos fosfinas, Figura 19. La caracterización fue soportada por técnicas bidimensionales de RMN (COSY, HSQC, HMBC, NOESY)

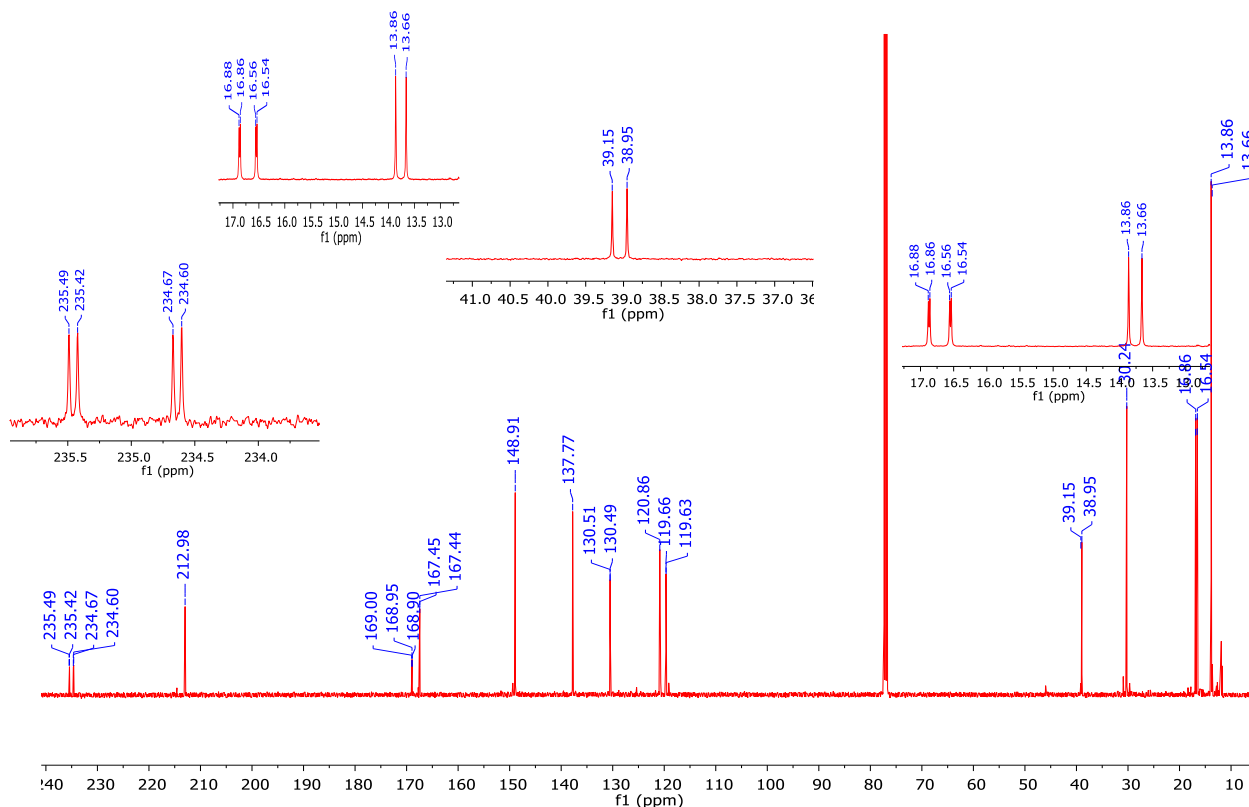
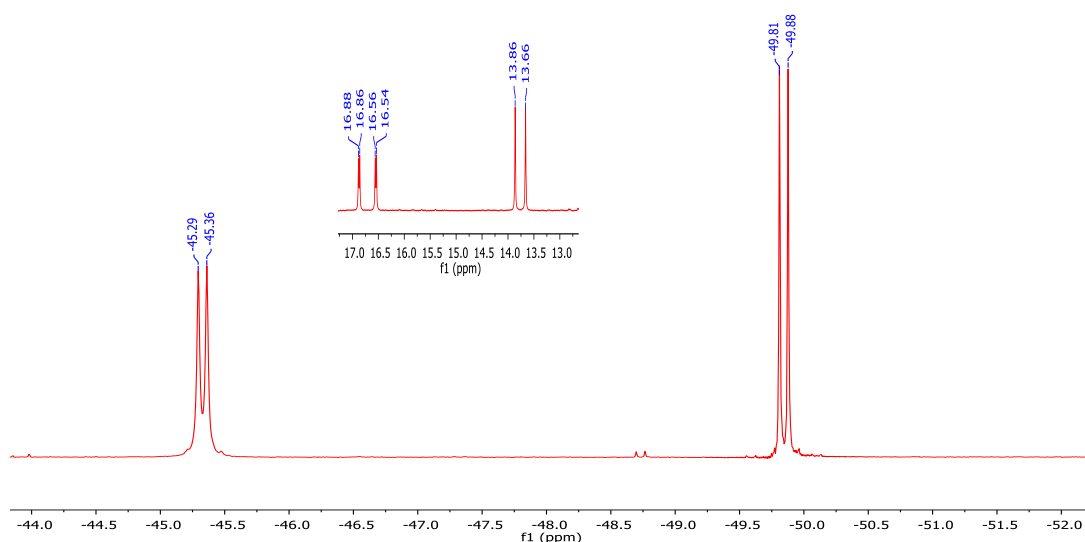


Figura 19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **16**.

La presencia de las dos fosfinas se confirmó mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . En su espectro, que se muestra en la Figura 20, se observan dos tipos de señales de fósforo con ambientes diferentes, cada una como un doblete. Una señal un poco ancha y otra señal más aguda desplazadas a  $\delta = -45.33$  (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 13.6$  Hz) y  $\delta = -49.84$  (d,  $\text{PMe}_3$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 13.6$  Hz) ppm, respectivamente. La diferencia en estas dos señales puede tener su origen en la relajación que presenta cada una; la señal un poco ancha correspondiente a una relajación más rápida que la otra señal más aguda. Esto puede estar asociado a la posible existencia de un proceso dinámico en disolución.

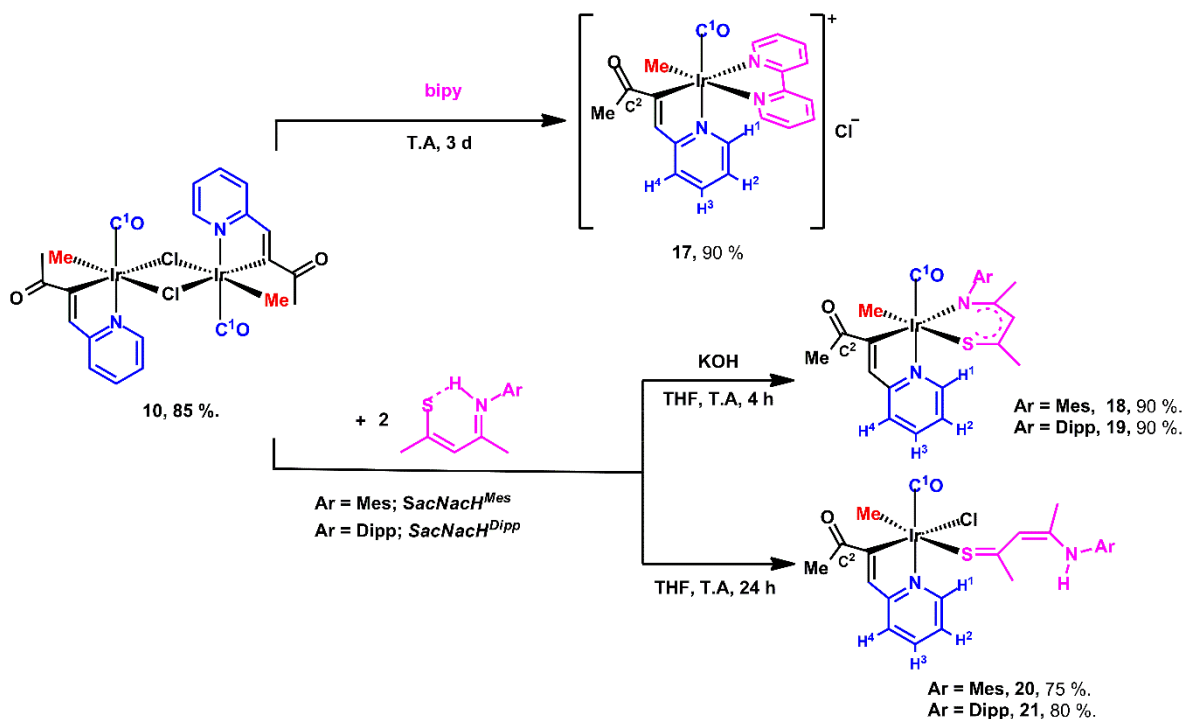


**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del compuesto **16**.

#### III.4.2. Complejos de Ir(III) con Bases de Lewis bidentadas.

En esta sección se detallan los resultados obtenidos para la síntesis de complejos de Ir(III) con ligantes bidentados neutros y monoaniónicos, generando de esta manera, complejos de Ir(III) catiónicos y neutros.

Inicialmente el estudio se realizó con la 2,2-bipiridina, cuyo tratamiento estequiométrico 2:1 con el dímero de Ir(III) **10**, conduce, con buenos rendimientos, a la formación de un precipitado de color amarillo, insoluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , característico con la formación de un compuesto iónico, y en acuerdo a su conductividad molar que fue tomada en acetonitrilo siendo de  $\Omega = 112 \mu\text{s}$ . La estructura del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{bipy})\text{CO}(\text{Me})]\text{Cl}$  **17**, Esquema 27.

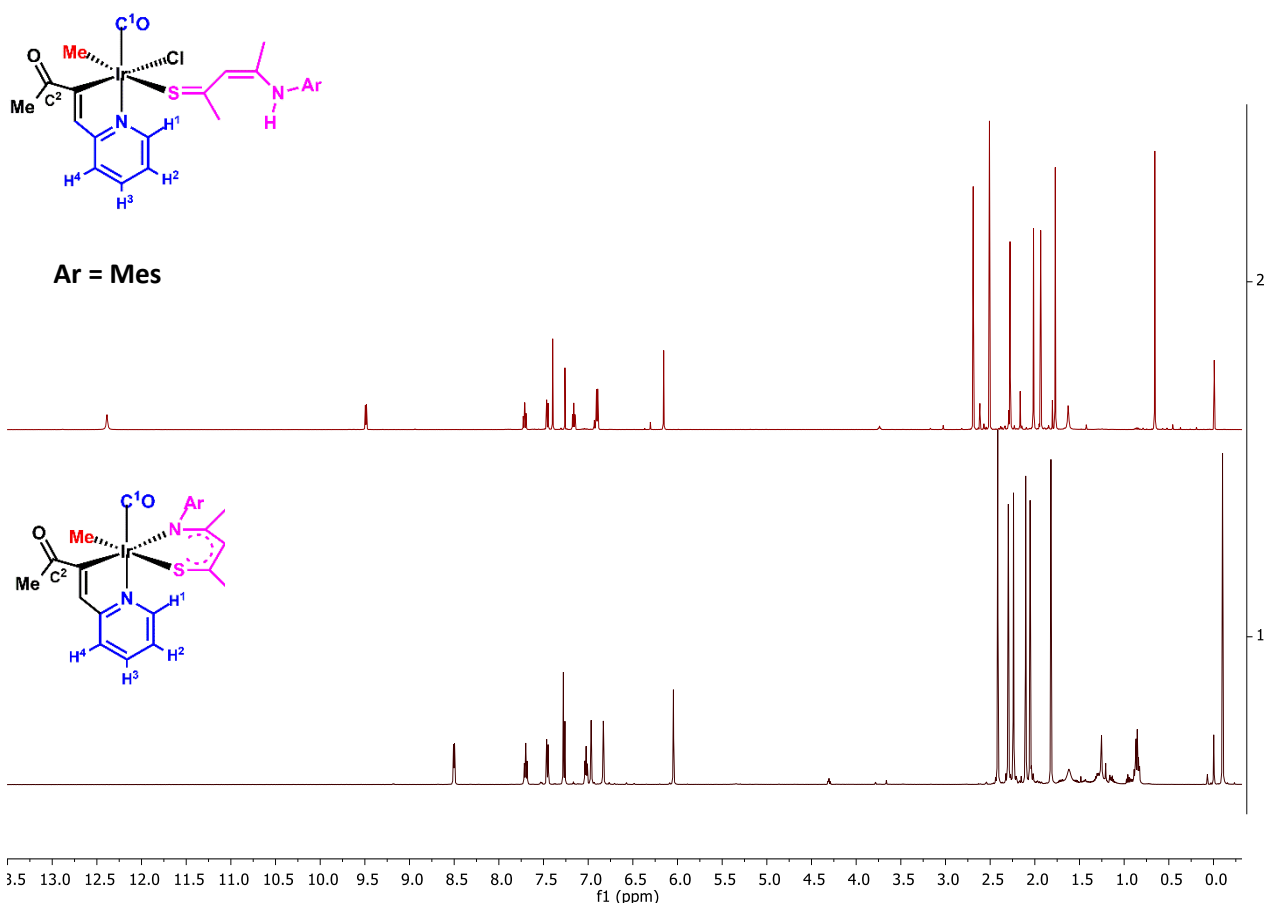


Esquema 27. Ruta de síntesis del complejo de 17-21.

El siguiente paso fue estudiar la reactividad del dímero **10** frente a ligantes tipo *SacNac* ((4-arilimino)pentano-2-tionas), previamente sintetizados y reportados por nuestro grupo de investigación.<sup>52</sup> De esta manera, se realizaron las reacciones estequiométricas 1:2 del complejo **10** con los ligantes *SacNacH<sup>Mes</sup>* y *SacNacH<sup>Dipp</sup>*. Ya que los ligantes *SacNac* son monopróticos, las reacciones se realizaron bajo dos condiciones diferentes: en presencia de una base (KOH) y en ausencia de ésta. Así, en presencia de la base se produjeron, con buenos rendimientos, los complejos neutros de Ir(III): [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>2</sup>-N,S-SacNac<sup>Mes</sup>}CO(Me)] **18** y [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>2</sup>-N,S-SacNac<sup>Dipp</sup>}CO(Me)] **19**, con los ligantes *SacNac* coordinando de manera bidentada; mientras que en ausencia de la base (KOH), se obtuvieron, también con buenos rendimientos, los complejos neutros de Ir(III): [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>1</sup>-S-SacNacH<sup>Mes</sup>}CO(Cl)(Me)] **20** y [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>1</sup>-N,S-SacNacH<sup>Dipp</sup>}CO(Cl)(Me)] **21**, con los ligantes *SacNac* coordinando de manera monodentada, Esquema 23. Todos los complejos fueron caracterizados por espectroscopía IR, RMN [<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY, HSQC, HMBC, NOESY), y por Difracción de rayos X de monocristal.

<sup>52</sup> D. Ruiz-Plaza, J.C. Alvarado-Monzón, G.A. Andreu de Riquer, G. González-García, H. Höpfl, L.M. de León-Rodríguez, J.A. López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 6, 874.

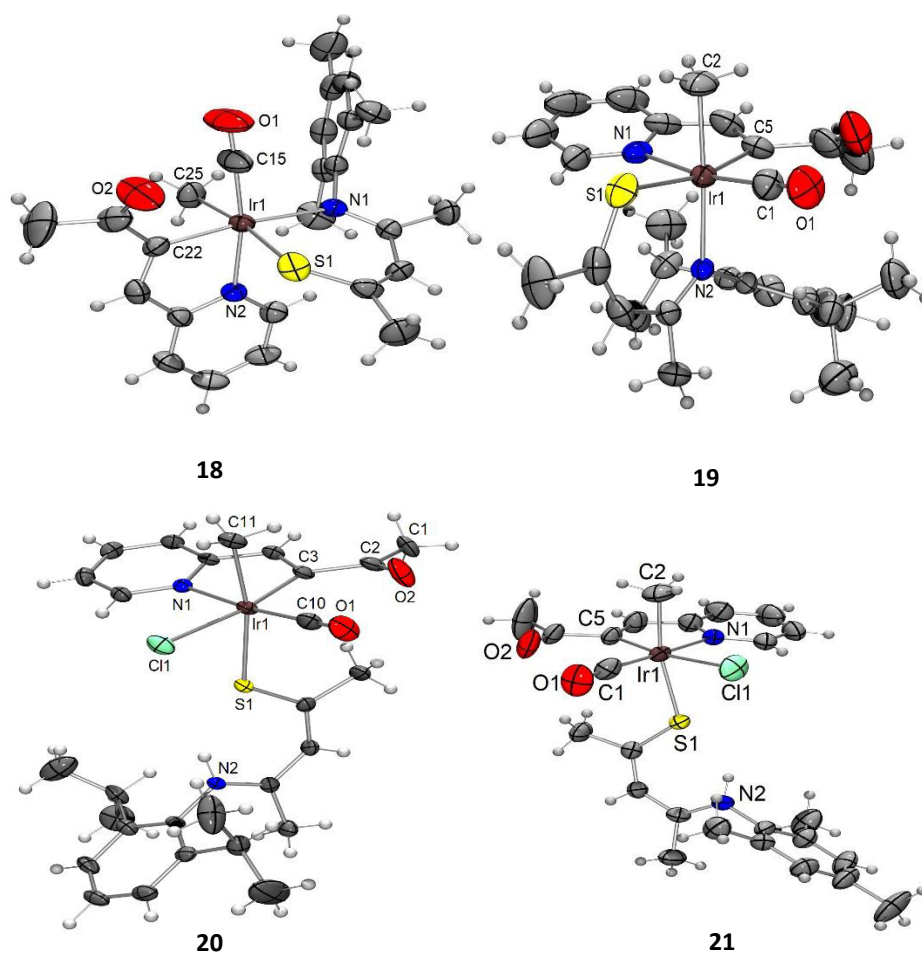
En la Figura 21 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ). Como se puede observar en el espectro superior, complejo **20**, la señal de resonancia que se encuentra desplazada a frecuencias altas, en  $\delta = 12.39$  (s, 1 H, H-N) ppm, es característica del protón enlazado al nitrógeno, sugiriendo que ligante **SacNac** se encuentra enlazado de manera monodentada; mientras que, en el espectro inferior, complejo **18**, la ausencia de una señal de resonancia a frecuencias altas sugiere la coordinación del **SacNac** de forma bidentada. Por lo demás, los espectros de los complejos **18-21** contienen todas las señales propias de las estructuras sugeridas, y análogas a las discutidas anteriormente, por lo que no se profundizará en ellas. Solamente hay que comentar que, mediante RMN no encontramos ninguna evidencia de cómo es la unión de los ligantes **SacNac** al metal central, como tampoco cuál de los posibles estereoisómeros se formó. Sin embargo, es posible suponer que la unión al átomo de Ir(III), una base blanda en el sentido de Pearson, sea a través de átomos blandos, en este caso, mediante el átomo de azufre, más blando que el del nitrógeno



**Figura 21.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) en la región de 5.50 a 13.50 ppm. En la parte superior el complejo **20** y en la parte inferior el complejo **18**.



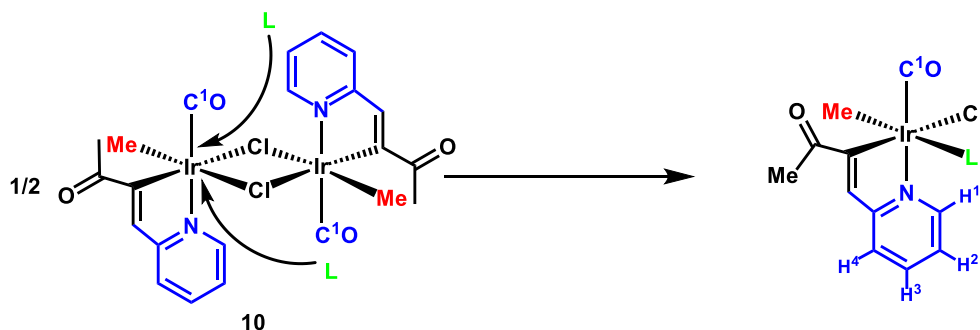
Por lo tanto, se crecieron cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos x de monocristal de los complejos **18-21**, y sus diagramas ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad se recogen en la Figura 22. Mientras que en la Tabla 1 se proporcionan algunos de los datos más importantes de distancias y ángulos de enlace.



**Figura 22.** Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad de los complejos: **18** a **21**.

En los diagramas ORTEP de los complejos **18** y **19**, se observa que el ligando **SacNac** coordina al centro metálico de forma bidentada-monoaniónica, como es de esperarse; mientras que en los diagramas ORTEP de los complejos **20** y **21** se encuentra que el ligante **SacNac** actúa de manera monodentada-neutra a través del átomo de azufre. Un aspecto interesante de señalar es el referente a la disposición *trans* del átomo de azufre con respecto al carbono del grupo metilo en los complejos **18**, **20** y **21**.

Se puede proponer que, de estos resultados y de la observación que se tiene en los complejos **14** y **15** (Esquema 28), donde el átomo de fósforo de las fosfinas se encuentra *trans* al grupo metilo, la disociación del complejo **10** va precedida por el ataque del ligante entrante al centro metálico de manera *trans* al metilo, como se muestra en la Figura 17, dando regioselectivamente uno de los estereoisómeros.



Esquema 28. Propuesta de ataque de los ligantes al dímero **10**.

No obstante, en el compuesto **19** el átomo de azufre del ligante *SacNac* está en posición *trans* al carbono del ligante  $\kappa^2$ -[(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me], y el nitrógeno de este ligante *trans* al carbono del grupo metilo. Es decir, el ataque se haría de manera *cis* al metilo, conduciendo al otro estereoisómero. Es posible, que el mecanismo de la reacción sea más complicado, por lo que es necesario realizar más estudios.

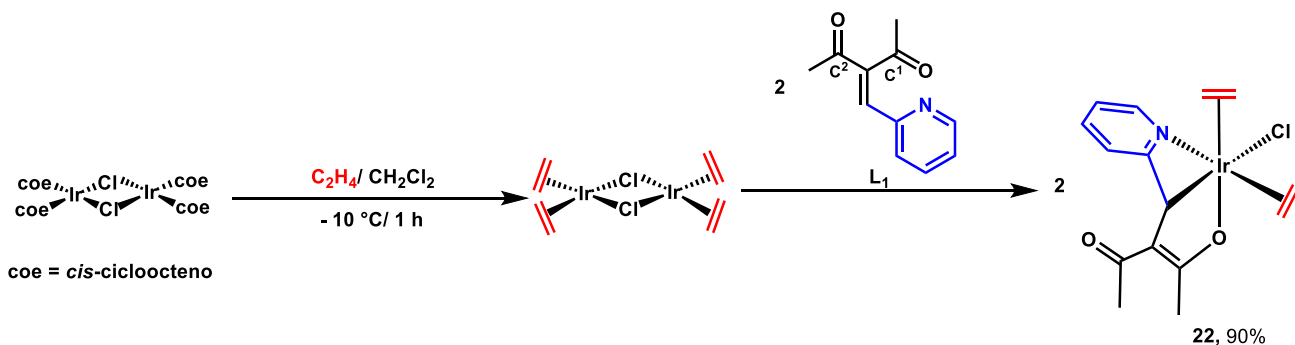
En todos los casos las geometrías de los complejos corresponden a octaedros ligeramente distorsionados, como lo indican los ángulos: C(22)-Ir(1)-N(1)= 172.71(12), C(25)-Ir(1)-S(1)= 172.35(11), C(15)-Ir(1)-N(2)= 170.95(15) de **18**; C(5)-Ir(1)-S(1)= 166.93(12), C(2)-Ir(1)-N(2)= 176.95(13), C(1)-Ir(1)-N(1)= 170.85(15) de **19**; C(1)-Ir(1)-N(1)= 176.63(16), C(5)-Ir(1)-Cl(1)= 170.21(12), C(2)-Ir(1)-S(1)= 168.70(14) de **20** y C(10)-Ir(1)-N(1)= 173.87(13), C(11)-Ir(1)-S(1)= 169.78(9), C(3)-Ir(1)-Cl(1)= 170.88(9) de **21**, todos menores del ángulo ideal de 180°.

**Tabla 4.** Algunos datos de Distancias y longitudes de enlace de los complejos **18-21**.

Complejo	Distancias de Enlace (Å)	Ángulos de enlace (°)
18	Ir(1)-S(1)= 2.4095(10)	C(22)-Ir(1)-N(1)= 172.71(12)
18	Ir(1)-N(2)= 2.119(3)	C(25)-Ir(1)-S(1)= 172.35(11)
18	Ir(1)-N(1)= 2.202(3)	C(15)-Ir(1)-N(2)= 170.95(15)
18	Ir(1)-C(22)= 2.011(4)	
18	Ir(1)-C(25)= 2.126(3)	
18	Ir(1)-C(15)= 1.829(4)	
19	Ir(1)-S(1)= 2.3737(10)	C(5)-Ir(1)-S(1)= 166.93(12)
19	Ir(1)-N(2)= 2.215(3)	C(2)-Ir(1)-N(2)= 176.95(13)
19	Ir(1)-N(1)= 2.116(3)	C(1)-Ir(1)-N(1)= 170.85(15)
19	Ir(1)-C(5)= 2.041(4)	
19	Ir(1)-C(2)= 2.114(4)	
19	Ir(1)-C(1)= 1.840(4)	
20	Ir(1)-S(1)= 2.4493(9)	C(1)-Ir(1)-N(1)= 176.63(16)
20	Ir(1)-Cl(1)= 2.4538(10)	C(5)-Ir(1)-Cl(1)= 170.21(12)
20	Ir(1)-N(1)= 2.101(3)	C(2)-Ir(1)-S(1)= 168.70(14)
20	Ir(1)-C(1)= 1.845(5)	
20	Ir(1)-C(5)= 2.004(4)	
20	Ir(1)-C(2)= 2.109(4)	
21	Ir(1)-S(1)= 2.4575(9)	C(10)-Ir(1)-N(1)= 173.87(13)
21	Ir(1)-Cl(1)= 2.4529(9)	C(11)-Ir(1)-S(1)= 169.78(9)
21	Ir(1)-N(1)= 2.100(2)	C(3)-Ir(1)-Cl(1)= 170.88(9)
21	Ir(1)-C(11)= 2.089(4)	
21	Ir(1)-C(3)= 2.014(3)	
21	Ir(1)-C(10)= 1.840(4)	

En las secciones anteriores hemos visto que el tratamiento del ligante 3-alkylidenedicetona **L**<sub>1</sub>, produce las reacciones de coordinación oxidante o ruptura del enlace C<sup>3</sup>-C(O)Me, dependiendo del complejo olefínico de Iridio que se utilice como material de partida. Es por ello, que nos dimos a la tarea de realizar los estudios con la olefina más sencilla, el etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

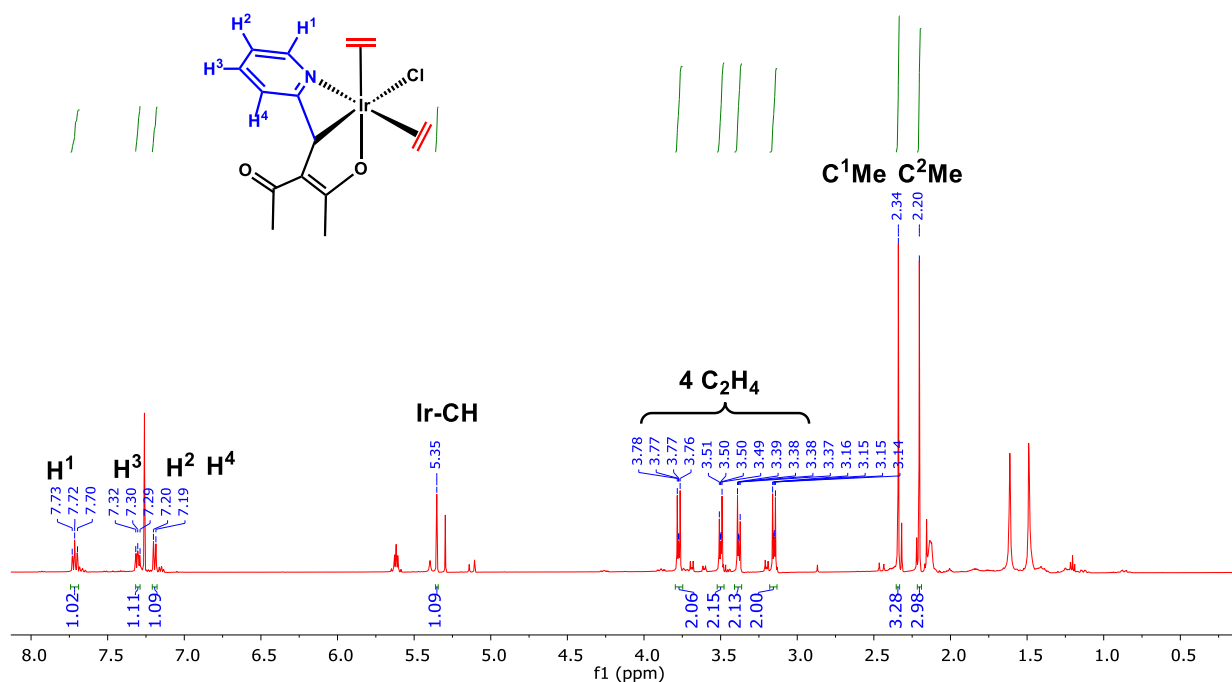
Así, el tratamiento de [Ir(μ-Cl)(coe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en diclorometano con burbujeo de etileno a -10 °C, y posterior adición de **L**<sub>1</sub>, conduce a la formación de un sólido de color naranja, el producto de coordinación oxidante, cuyos datos espectroscópicos de IR y RMN, están de acuerdo con la formulación dada para el complejo [Ir{κ<sup>3</sup>-N,C,O-(**L**<sub>1</sub>)}(Cl)(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] **22**, Esquema 29.



**Esquema 29.** Ruta de síntesis del complejo  $[\text{Ir}\{\kappa^3\text{-N,C,O-(L}_1)\}(\text{Cl})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ , **22**.

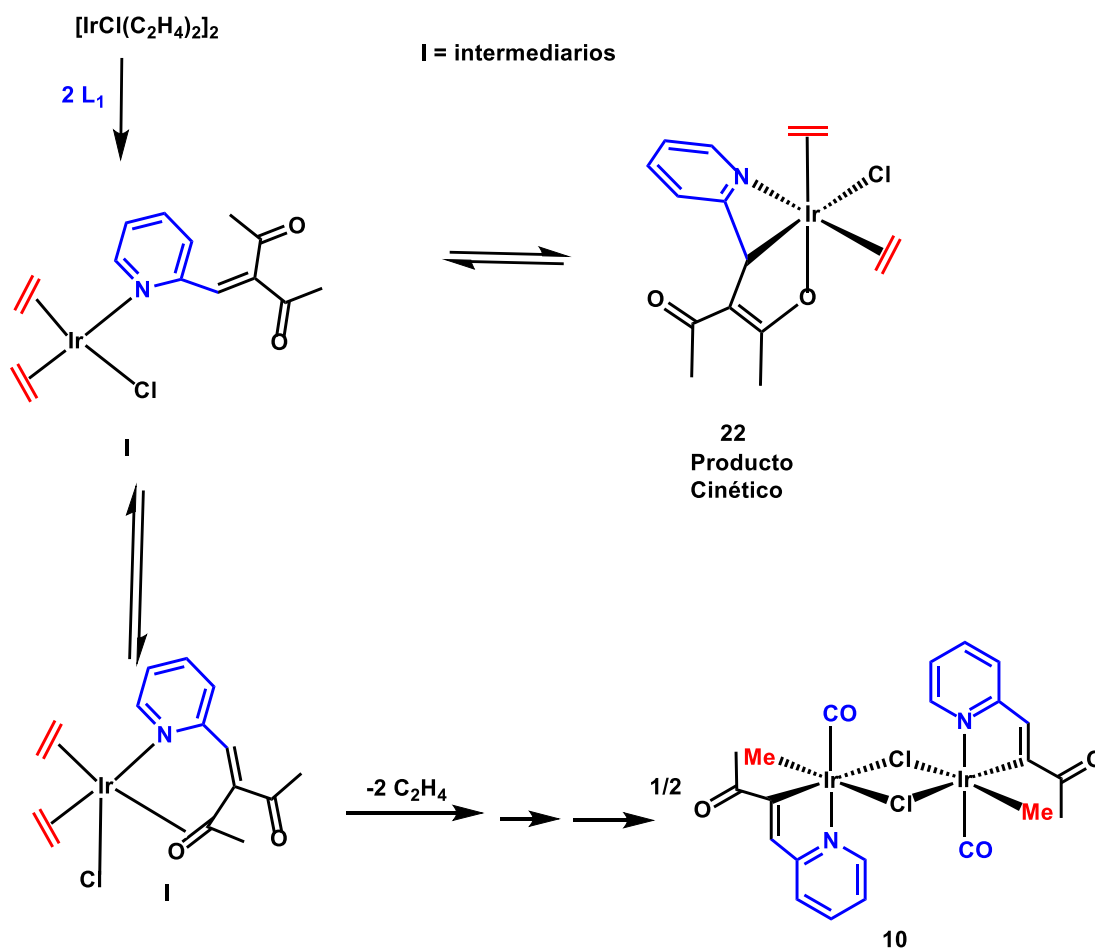
En la Figura 23 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) para el compuesto **22**. En éste, se observa un patrón de cuatro señales en relación 1:1:1:1 desplazadas a  $\delta = 3.77$  (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $\delta = 3.49$  (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ),  $\delta = 3.37$  (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y  $\delta = 3.14$  (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ppm. El desplazamiento de estas señales y su acoplamiento son típicos de etileno coordinado de manera  $\eta^2$  a un metal.<sup>53</sup> Además de estas señales, se encuentran aquellas correspondientes a la coordinación del ligante  $\text{L}_1$  coordinado de manera *fac*- $\kappa^3\text{-N,C,O}$ : el protón metino se halla en  $\delta = 5.35$  (1H, Ir-CH) y la señal correspondiente de carbono en RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en de manera  $\delta = 20.5$  ppm la cual se encuentra desplazada 117 ppm, esto es, a frecuencias más bajas respecto al ligante libre. De nuestro conocimiento, y al momento de la escritura de esta memoria, no existe ningún complejo de iridio(III) que contengan dos moléculas de etileno coordinadas al centro metálico. Otro aspecto interesante de destacar es el hecho de que hay varias señales de menor intensidad, asociadas a las descritas anteriormente; por lo que es muy probable que en la reacción de adición oxidante se forman al menos dos estereoisómeros.

<sup>53</sup> Crispín Silvano Cristóbal Gasga, Tesis de Doctorado "Activación alílica organometálica de olefinas y síntesis de iridaciclos que contienen otro heteroátomo estudios de reactividad" Universidad de Sevilla, 2013.



**Figura 23.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo  $[\text{Ir}(\kappa^3\text{-N,C,O-L}_1)(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , **22**.

El compuesto **22** se mantuvo en el tubo de RMN bajo disolución de  $\text{CDCl}_3$  a la temperatura ambiente durante dos días, observándose la aparición de un precipitado de color blanco, el cual fue insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes. Posterior a su filtración y lavado con  $\text{CHCl}_3$  se registró su espectro de IR (pastilla KBr), el cual coincide con el del dímero  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})\text{Me}]_2$  **10**. Este hecho es muy importante, ya que sugiere que la coordinación oxidante es el producto cinético y la ruptura del enlace  $\text{C}^3\text{-C}(\text{O})\text{Me}$  es el producto termodinámico, Esquema 30. El mecanismo completo iría por la propuesta encontrada de manera teórica (vide infra), en el Esquema 30.



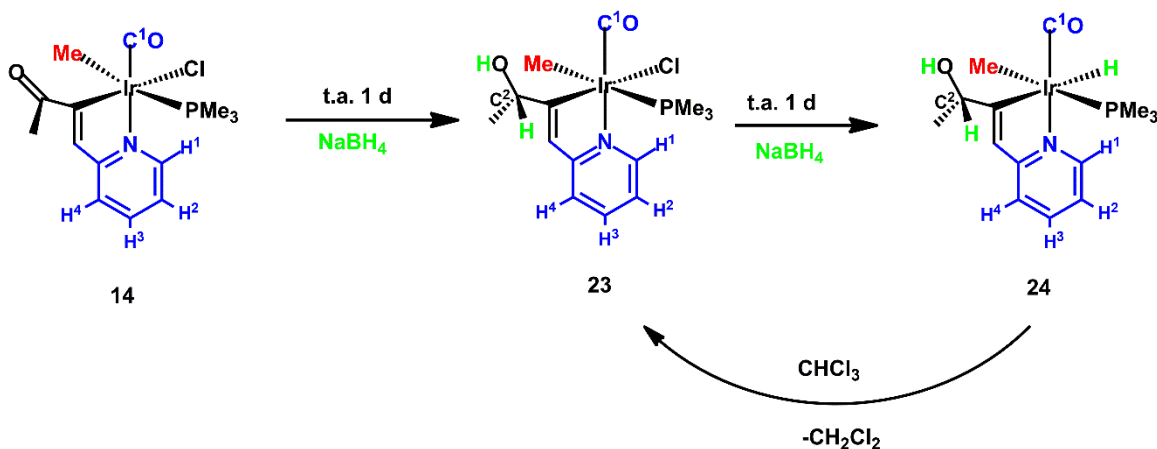
Esquema 30. Productos: cinético (**22**) y termodinámico (**10**) de la reacción de  $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_2)_2]_2$  con  $\text{L}_1$ .

### III.5. Estudios Preliminares de la Reactividad.

Complejos de Ir(I) como los de Vaska, Wilkinson o Crabtree, han tenido mucha aplicación en la activación de enlaces, síntesis orgánica y en catálisis.<sup>54</sup> En este sentido, nosotros creemos que una reacción de eliminación reductora, por ejemplo, liberando metano, a través de alguno de los nuevos complejos de Ir(III), como el complejo **14**, es posible obtener algún complejo de Ir(I) del tipo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PMe}_3)]$  con gran potencialidad para catálisis.

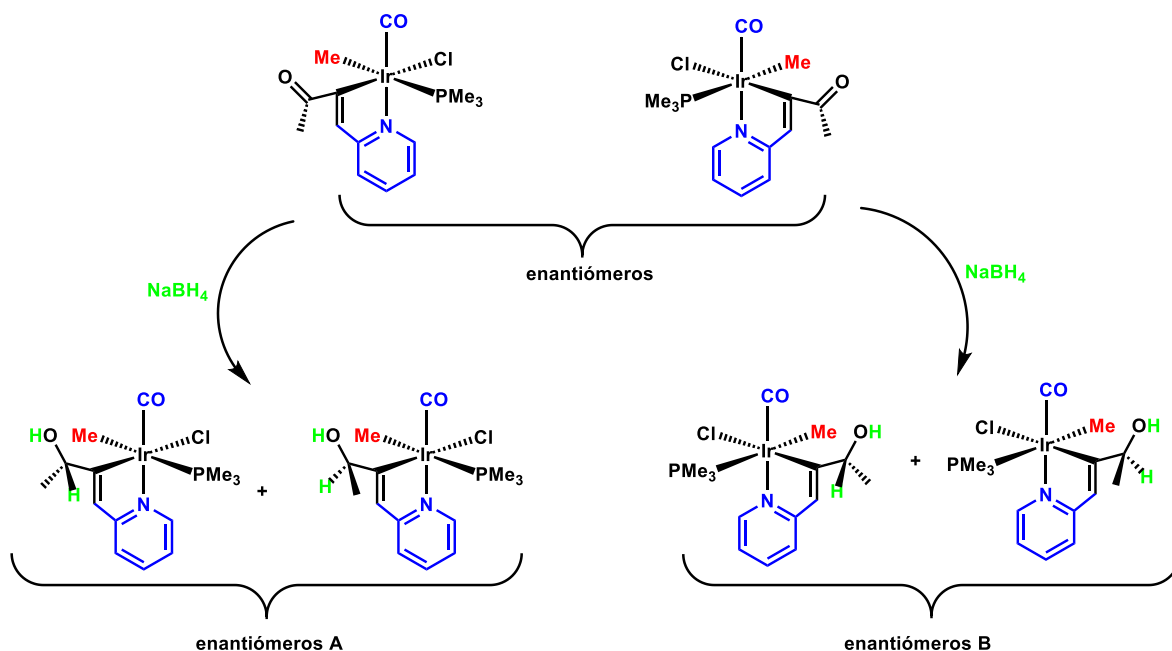
<sup>54</sup> (a) A. J. Birch, D. H. Williamson., *Organic Reactions*, **1976**, 24: 1ff. (b) B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*. John Wiley & Sons, New York, **1973**. (c) D. A. Evans, G. C. Fu and A. H. Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110 (20): 6917. (d) Cheung, Hosea; Tanke, Robin S.; Torrence, G. Paul, **2000**. «Acetic acid». *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. (e) Wang, Xiangjun; Andersson, Mats R.; Thompson, Mark E. Inganäsa, Olle. *Thin Solid Films*, **2004**, 468 (1-2): 226.

Con este objetivo en mente, y con el propósito de intercambiar el ligante cloruro por hidruro, se llevó a cabo la reacción del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)]$  **14** con 20 equivalentes de  $\text{NaBH}_4$ . En un 1 día la reacción conduce a la formación del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{C}(\text{HC}(\text{OH})\text{Me})\}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)]$  **23**, el cual es el producto de la hidrogenación del carbonilo del ligante bidentado  $\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}$ ; mientras que en 2 días de reacción se consigue la formación del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHC}(\text{HC}(\text{OH})\text{Me})\}(\text{H})(\text{PMe}_3)]$  **24**, proveniente del intercambio del cloruro por un hidruro, Esquema 31. Además, el complejo **24** es revertido al complejo **23** cuando se disuelve en  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{CHCl}_3$ ) con la concomitante formación de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), por lo que no fue posible realizar su caracterización por RMN en  $\text{CDCl}_3$ , pero si en  $\text{C}_6\text{D}_6$  (ver más abajo). Por otro lado, es conveniente señalar que para ambos complejos se produce la mezcla racémica, importante señalar para la discusión de los resultados.



**Esquema 31.** Ruta de síntesis del complejo de  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{C}(\text{HC}(\text{OH})\text{Me})\}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)]$  **23**, y del  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{C}(\text{HC}(\text{OH})\text{Me})\}(\text{H})(\text{PMe}_3)]$  **24**.

En estos momentos es imperativo recordar que para todos los complejos de Ir(III) sintetizados por el ataque de una base de Lewis mono o bidentada al dímero **10**, discutidos anteriormente como es el caso del complejo **14**, se obtuvo la mezcla racémica. Esto quiere decir, que la reducción del grupo carbonilo  $\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}$  en el compuesto **14**, a  $\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{C}(\text{HC}(\text{OH})\text{Me})\}$  por el  $\text{NaBH}_4$ , conduce a la formación de la mezcla de estereoisómeros **23 A** y **23 B**, como se indica en el Esquema 32. Estos estereoisómeros fueron separados por cromatografía basificada con una solución de trietilamina al 5% y utilizando como eluyente una mezcla de  $\text{Et}_2\text{O}$ /acetato de etilo en relación 1:1.



**Esquema 32.** Mezcla de diastereómeros **23 A** y **23 B** (cada uno con su respectivo enantiómero) obtenidos por la reacción de **14** con  $\text{NaBH}_4$ .

En la Figura 24 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de los diastereómeros **23 A** y **23 B**. De especial interés en estos compuestos, son las señales que se encuentran en  $\delta = 4.54$  (c, 1 H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz) y  $\delta = 4.78$  (c, 1 H,  $\text{MeC}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz) para **23 A** y **23 B**, respectivamente; estas señales, correspondientes a los protones del grupo metino proveniente del carbonilo reducido por el  $\text{NaBH}_4$ , están desdobladas como cuadrupletes ( $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz) debido a su acoplamiento con el grupo metilo; además de la señal ancha típica de alcoholes desplazada en  $\delta = 1.72$  (sa, 1H, OH) para **23 A** y 1.93 (sa, 1 H, OH) para **23 B**, los protones de los metilos del mismo fragmento resuenan en  $\delta = 1.35$  (d, 3 H,  $\text{MeC}^2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz) para **23 A** y  $\delta = 1.48$  (d, 3 H,  $\text{MeC}^2\text{H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz) para **23 B**, como sendos dobletes con constantes de acoplamiento cercanas a  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz.

Por otro lado, en espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) los núcleos de fósforo resuenan como singuletes, y se localizan en  $\delta = -41.50$  ppm y  $\delta = -41.09$  ppm, para **23 A** y **23 B**, respectivamente.



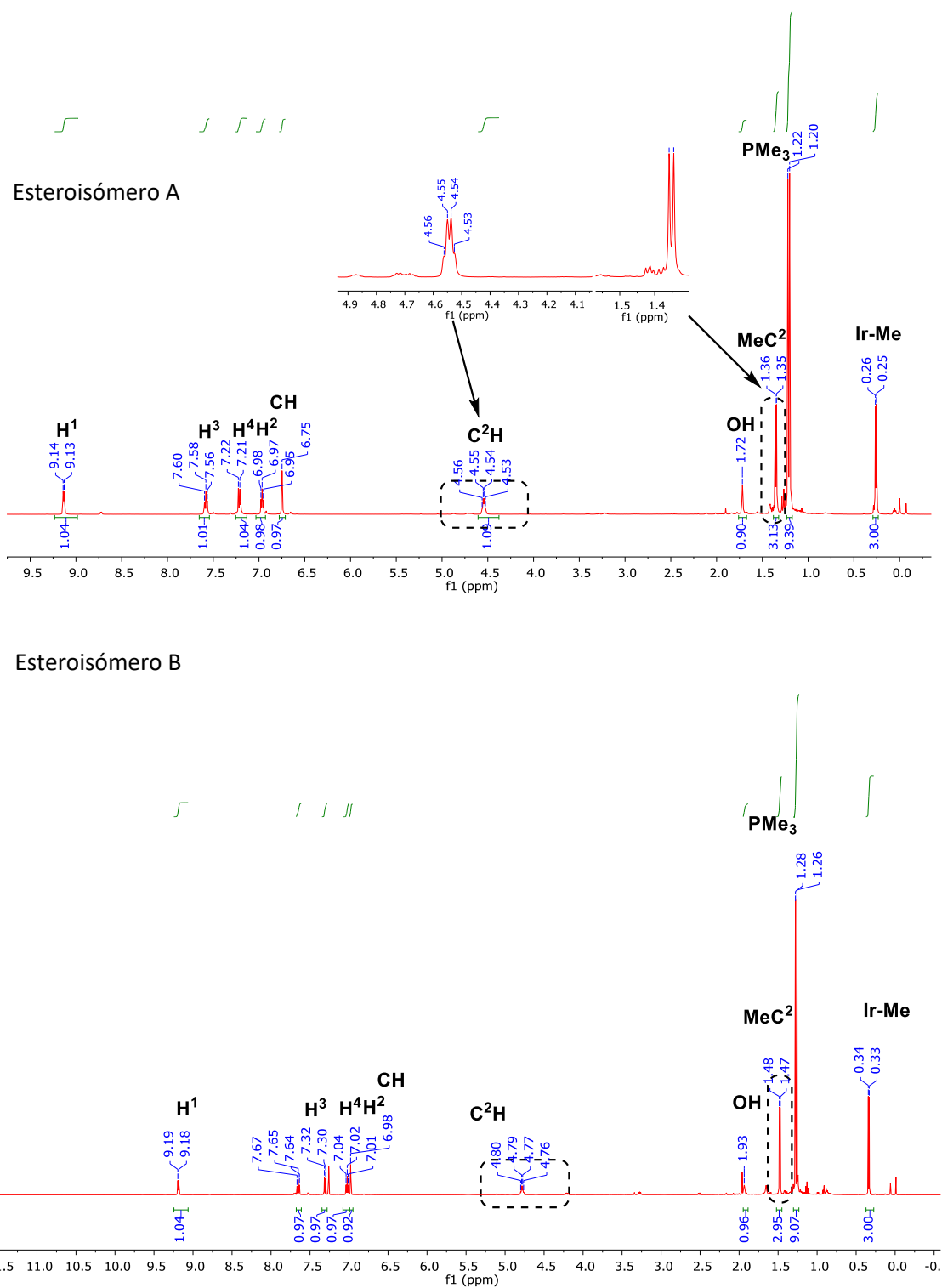


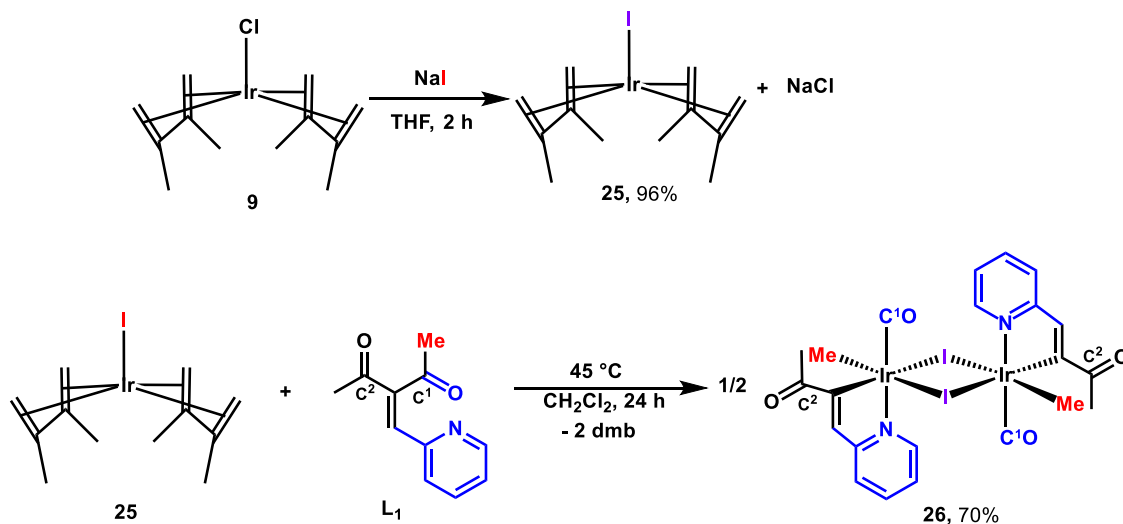
Figura 24. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de los diastereómeros **23 A** y **23 B**.

Como se mencionó anteriormente, la formación de los hidruros **24 A** y **24 B** se completa a los dos días de reacción, y debido a que en  $\text{CDCl}_3$  se revierte la reacción y se regeneran los diastereómeros **23 A** y **23 B**, la espectroscopía de RMN de los hidruros se registró en  $\text{C}_6\text{D}_6$ . La mejor evidencia de la formación del par de diastereómeros de los hidruros  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{C}(\text{HC}(\text{OH})\text{Me})\}(\text{H})(\text{PMe}_3)]$  **24 A** y **24 B**, la proporciona el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), en donde se observan dos dobletes con intensidad 1/0.74, desplazados a frecuencias muy bajas  $\delta = -7.49$  (d, 1H, Ir—H,  $^2J_{\text{HP}} = \text{Hz}$ ) y  $\delta = -7.58$  (d, Ir—H, 1H,  $^2J_{\text{HP}} = \text{Hz}$ ) para **24 A** y **24 B**, respectivamente. Cada doblete es propio del núcleo de un hidruro que se acopla con un núcleo de fósforo, y cuya constante de acoplamiento está de acuerdo con su disposición mutuamente *cis*. De igual manera, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) los núcleos de fósforo de **24 A** y **24 B** resuenan como singuletes a  $\delta = -41.5$  y  $\delta = -41.09$ , respectivamente.

#### III.6. Complejos de Ir(III) yodados

En esta última sección se describen los resultados obtenidos sobre la síntesis de complejos análogos a algunos descritos en la sección III.4, pero conteniendo un ligante más rico en electrones y mejor grupo saliente que el cloruro, como lo es el yoduro. La síntesis de estos complejos va enfocada hacia la preparación de especies similares a las descritas en el proceso Cativa, pero que pudieran tener mayor reactividad.

Cabe señalar, que dada la naturaleza análoga de los iodo complejos con los cloro complejos descritos, solo discutiremos los aspectos esenciales de su espectroscopía y sus diferencias. El primer paso fue sintetizar el iodo complejo análogo al dímero **10**, por lo que se optó por preparar primero el complejo  $[\text{Ir}(\text{I})(\text{dmb})_2]$ , **25** mediante el intercambio del ligante cloro por yodo a partir del precursor **9**, reacción realizada con 1.5 equivalentes de NaI. El compuesto **25** se formó con buenos rendimientos, Esquema 33 (ver la sección experimental los anexos). Posteriormente se llevó a cabo el tratamiento del complejo **25** con un equivalente de **L1** a la temperatura ambiente, con agitación constante durante 1 día, tiempo durante el cual no se observó ningún cambio, por lo cual se optó por calentar a  $45^\circ\text{C}$ . De esta manera se obtuvo con buenos rendimientos un precipitado de color amarillo pálido, insoluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y en la mayoría de los disolventes orgánicos, el dímero con formulación  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-I})(\text{CO})(\text{Me})]_2$ , **26** Esquema 33.

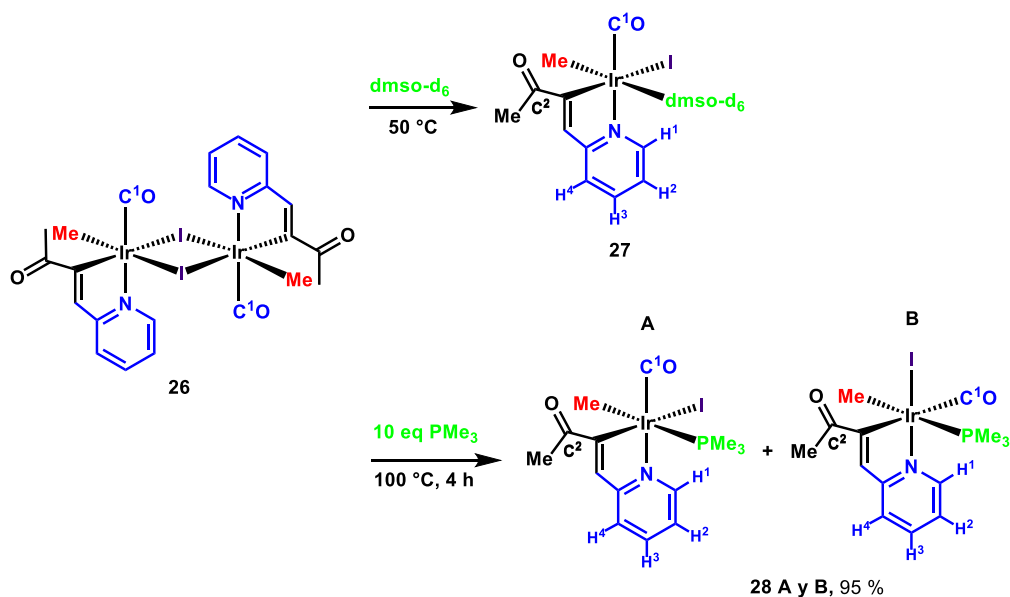


**Esquema 33.** Ruta de síntesis del dímero  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\mu\text{-I})(\text{CO})(\text{Me})_2]_2$ , **26**.

El espectro de IR (pastilla KBr) muestra evidencia importante sobre la formulación dada, ya que se encuentra la frecuencia de vibración intensa del grupo  $\nu\text{CO}$  unido al centro metálico en  $2027\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la frecuencia del grupo carbonilo del ligante  $\kappa^2\text{-N,C}$  se sitúa en  $1656\text{ cm}^{-1}$ . Este patrón de señales es muy similar a las del complejo **10**, como lo es su solubilidad.

El complejo **26** se disuelve lentamente con calentamiento en  $\text{dmsO-d}_6$ , conduciendo a la formación del complejo monomérico de Ir(III), el compuesto  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{I})(\text{dmsO})(\text{Me})]$  **27**. La estructura se propuso en base a los datos encontrados por espectroscopía de RMN (ver la sección experimental y el anexo A).

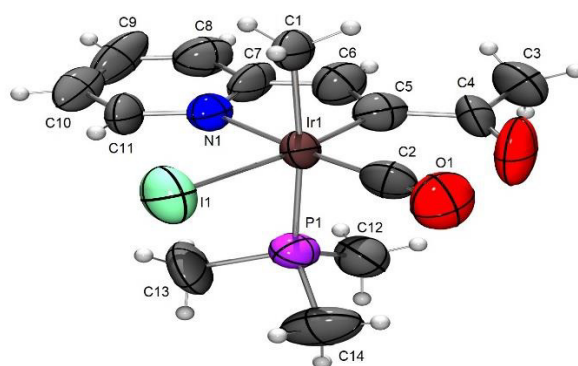
El compuesto **26** es un buen material de partida para la síntesis de iodo complejos, como se vio anteriormente de su tratamiento con  $\text{dmsO}$ . Por lo tanto, se llevó a cabo la reacción de **26** con 10 equivalentes de  $\text{PMe}_3$  a  $50^\circ\text{C}$ , la cual condujo a la formación de dos especies, **28A** y **28B**, ambas observadas mediante espectroscopía de RMN y formuladas como se muestra en el Esquema 34.



**Esquema 34.** Reactividad del dímero **26** con  $\text{dmsO}$  y  $\text{PMe}_3$ , síntesis de los complejos de  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{I})(\text{dmsO})(\text{Me})]$ , **27**  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{I})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ , **28 A** y **28 B**.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) se observa un patrón de señales repetidas en una relación 4A : 1B. Como puede observarse entre ambos diastereómeros, la señal correspondiente al protón en posición orto de la piridina ( $\text{H}^1$ ) es la más afectada, mientras que en **28A** se halla en  $\delta = 9.77$  (d, 1H), en el diastereómero **28B** está en  $\delta = 8.37$  (d, 1H) ppm. Es posible que la proximidad del yodo, al estar más cercano al protón en posición orto de la piridina, sea la causante de esta diferencia de desplazamientos. Por su parte, en RMN de  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) se observa que, en ambos diastereómeros **28A** y **28B**, el grupo metilo resuena a frecuencias muy bajas  $\delta = -12.2$  (d,  $\text{Ir-Me}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 70.4$  Hz) y  $\delta = -15.8$  ( $\text{Ir-Me}$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 70.4$  Hz), respectivamente; dando cada uno un doblete por su acoplamiento con el núcleo de fósforo y cuya constante de acoplamiento  $^2J_{\text{CP}} = 70.4$  Hz, está de acuerdo con su disposición mutuamente *trans*. Finalmente, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) el núcleo de fósforo de cada diastereómero **28A** y **28B**, resuena a  $\delta = -51.74$  ( $\text{PMe}_3$ ) y  $\delta = -55.08$ , respectivamente. Es importante señalar que, mediante RMN no fue posible determinar si el diastereómero **28A** es el mayoritario o el minoritario, lo mismo que para el diastereómero **28B**.

La estructura de uno de los dos diastereómeros fue corroborada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 25 se recoge su diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad. En ella se observa la coordinación de una molécula de  $\text{PMe}_3$  al iridio, de tal manera que se comprueba la fragmentación del ligante mediante activación C–C formando un grupo acilo y una segunda activación C–C para finalmente dar los grupos metilo y carbonilo unido al iridio y por último se comprueba el intercambio de cloro por yodo donde en la estructura se encuentra en posición *cis* al grupo metilo unido al iridio.



**Figura 25.** Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del complejo  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{I})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ , **28**.

## IV.1. Conclusiones

En nuestra investigación hacia la preparación de nuevos ligantes tridentados de tipo escorpionato, hallamos una ruta de síntesis de indolizinas mediante una reacción de ciclación partiendo de las 3-alquilidendicetonas **L**<sub>1</sub> [pyC(H)=C((C(O)Me))<sub>2</sub>]y **L**<sub>2</sub>, [pyC(H)=C{(C(O)Me)(C(O)Ph)}], con el reactivo de Lawesson, y utilizando condiciones suaves de reacción.

Sobre la reactividad de la 3-alquilidendicetona **L**<sub>1</sub> frente a reactivos de Ir(I), se encontró que la alquilidendicetona **L**<sub>1</sub> presenta comportamientos diferentes hacia compuestos de Ir(I) conteniendo ligantes tipo olefina, y que esta reactividad depende de la olefina. Con los complejos de iridio soportados por los ligantes *cod* y *coe*, [Ir(μ-Cl)(*cod*)]<sub>2</sub> y de [Ir(μ-Cl)(*coe*)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, se da un proceso de coordinación oxidante, el cual conduce a la formación de nuevos compuestos Iridabiciclos de 4 y 5 miembros, en donde los ligantes 3-alquilidendicetona coordinan de manera tridentada k<sup>3</sup>-N,C,O. Con el reactivo de partida de iridio soportado por la olefina *dmb*, [Ir(*dmb*)<sub>2</sub>X] (X= Cl, I), se da esencialmente una reacción inusual de ruptura del enlace C<sup>3</sup>—C(O)Me del ligante alquilidendicetona, que conduce a la formación de los complejos díméricos de Ir(III) formulados como [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(μ-X)(CO)Me]<sub>2</sub> (X= Cl, **10**; X= I, **25**). Finalmente, con el dímero de iridio soportado por etileno, [Ir(μ-Cl)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, se producen ambos procesos, inicialmente la coordinación oxidante y después la ruptura del enlace C-C.

Por su parte, el ligante 3-alquilidendicetona **L**<sub>2</sub> se comporta de manera similar que el ligante **L**<sub>1</sub>, frente a los reactivos [Ir(μ-Cl)(*cod*)]<sub>2</sub> y [Ir(μ-Cl)(*coe*)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Hasta el momento de escribir este manuscrito, no se han encontrado las condiciones adecuadas para producir la reacción de ruptura del enlace C<sup>3</sup>—C(O)Me o C<sup>3</sup>—C(O)Ph de **L**<sub>2</sub>.

De las reacciones de coordinación oxidante se lograron sintetizar 7 complejos metalabiciclos de Ir(III) del tipo [Ir{k<sup>3</sup>-N,C,O-(Ln)}(L-L')Cl] (donde Ln = **L**<sub>1</sub> o **L**<sub>2</sub>; L-L' = *cod*, *bipy*, *phen*; L= *coe* y L'= *py*). Se encontró para este compuesto, que el ligante bidentado *cod* no es lábil, y que la adición de otros ligantes mono- o bi-dentados conlleva a la eliminación del *cod* con la concomitante formación del complejo de Ir(I).

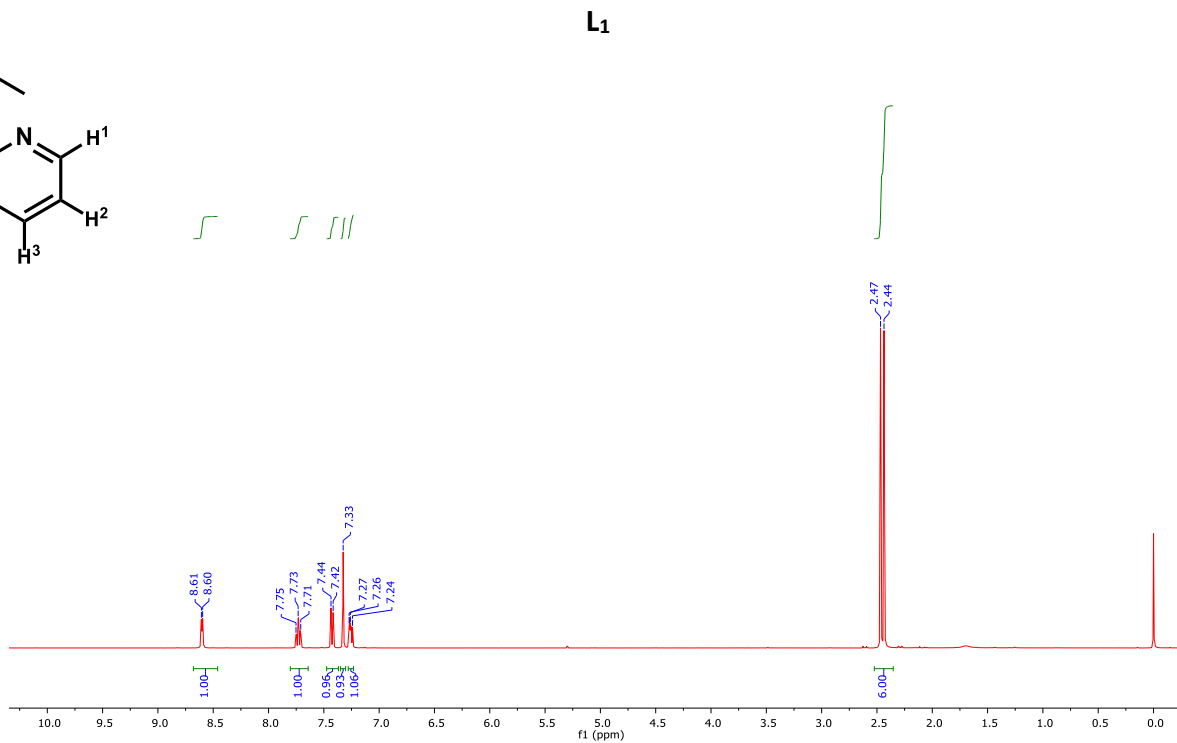
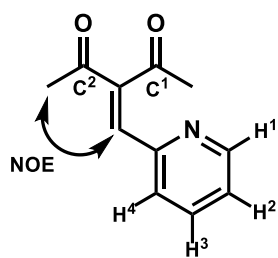
Los dímeros **10** y **25** son buenos reactivos de partida para la síntesis de complejos mononucleares de Ir(III). De esta manera, mediante el tratamiento de **10** con los ligantes monodentados: L= *dms*o, PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> y *py* se lograron obtener 4 complejos con fórmula general [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(Cl)(Me)(CO)L]. Mediante la reacción de **10** con ligantes bidentados como *bipy* o *SacNac*, el último en presencia de una base, se producen los complejos catiónico [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(bipy)(Me)(CO)]Cl o neutros [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(k<sup>2</sup>-N,S-*SacNac*)(Me)(CO)], respectivamente.

## Capítulo IV. Conclusiones

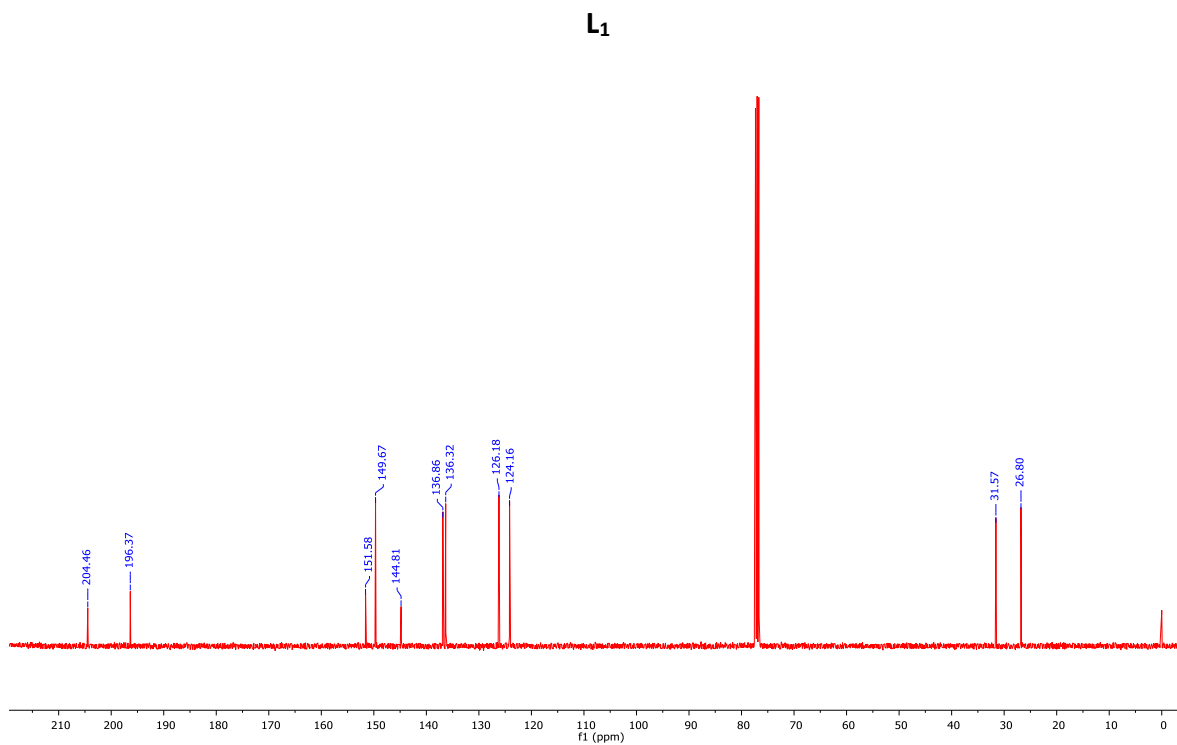
Se determinó que, si la reacción con los ligantes *SacNac* se llevan a cabo en ausencia de la base, estos ligantes actúan de manera monodentada a través del átomo de S, formando los complejos  $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{k}^1\text{-S-SacNac})(\text{Me})(\text{CO})]$ .

Se realizaron estudios computacionales sobre estas reacciones, encontrando mediante una comparación detallada de los caminos de reacción para las reacciones de la coordinación oxidante y la ruptura del enlace  $\text{C}^3\text{-C}(\text{O})\text{Me}$  de los complejos  $[\text{Ir}(\text{k}^1, \text{N-L}_1)(\text{cod})\text{Cl}]$  y  $[\text{Ir}(\text{k}^1, \text{N-L}_1)(\text{dmb})\text{Cl}]$ , que nos ofrece información sobre la diferencia de reactividad entre los complejos de Iridio con los ligantes *cod* y *dmb*. Los intermediarios **III** y **I-2** son especies análogas, y sin embargo, hacen la coordinación oxidante y la ruptura del enlace  $\text{C}^3\text{-C}(\text{O})\text{Me}$  para dar los productos finales.

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



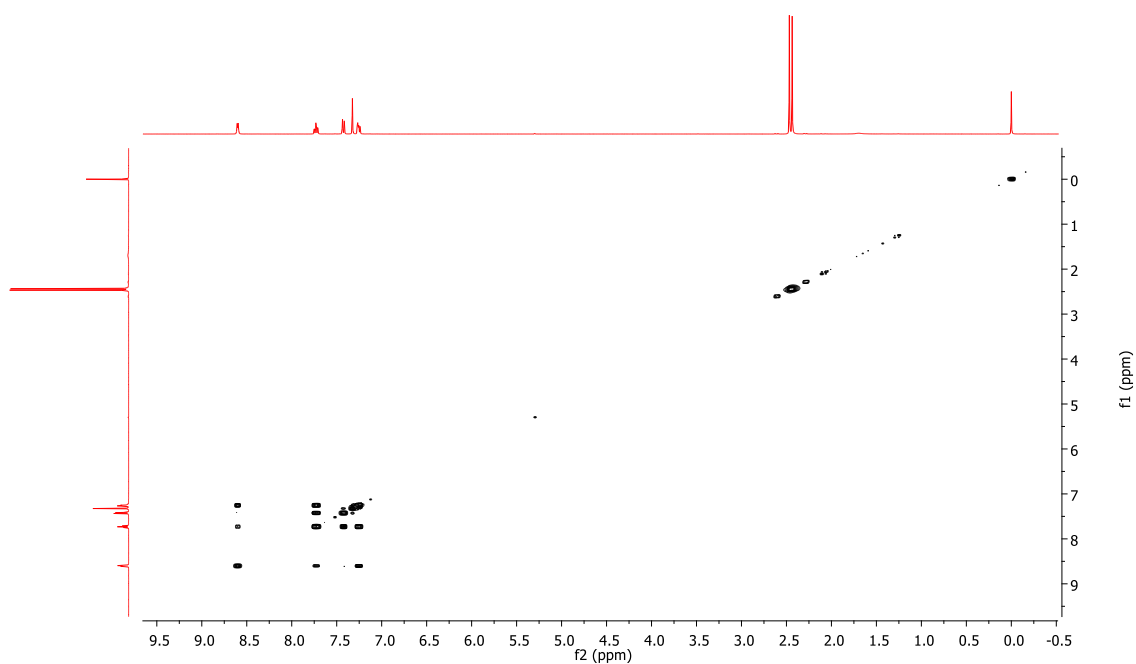
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



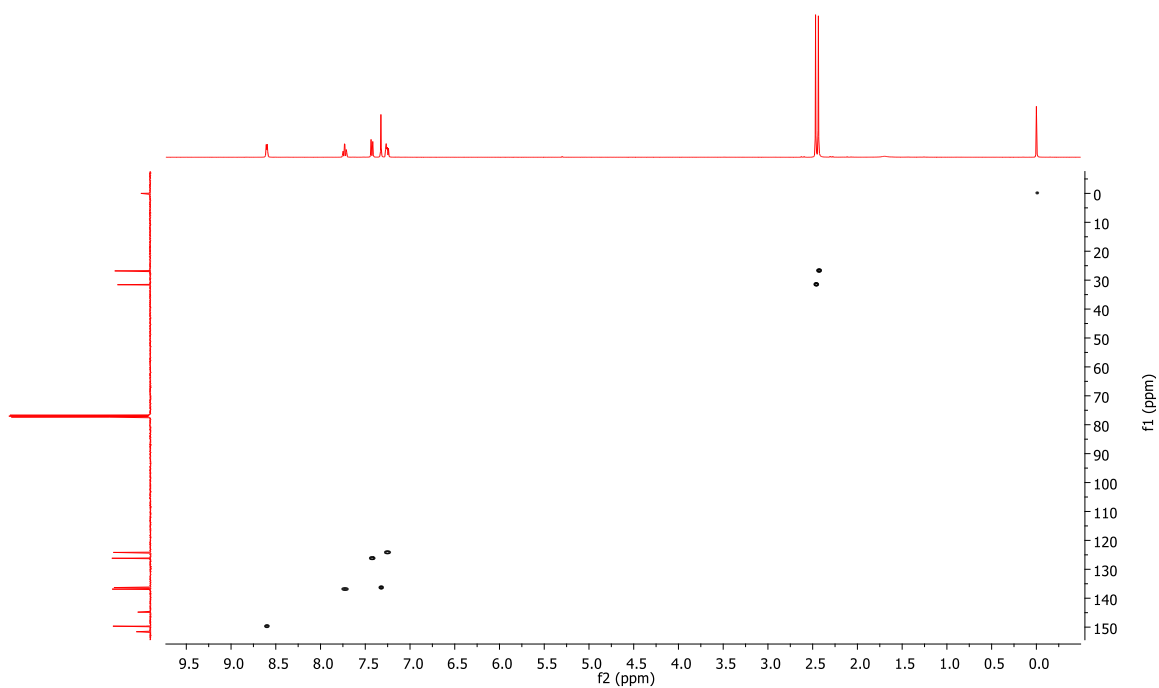
Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

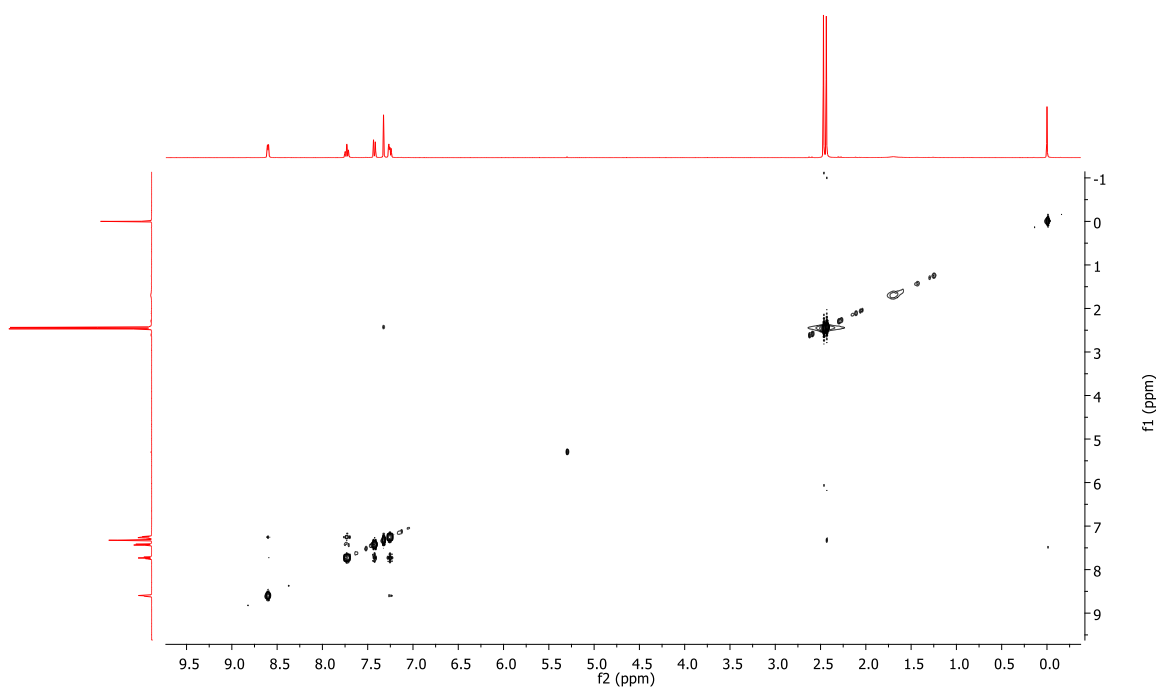
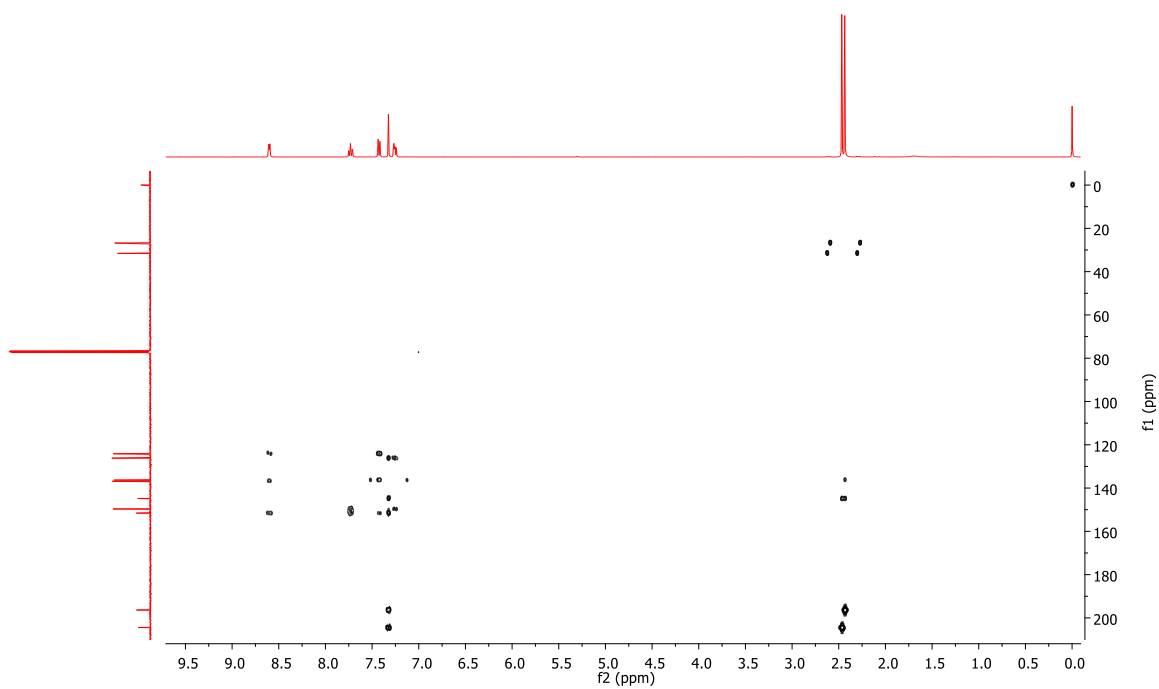


Espectro COSY de  $L_1$  en  $CDCl_3$

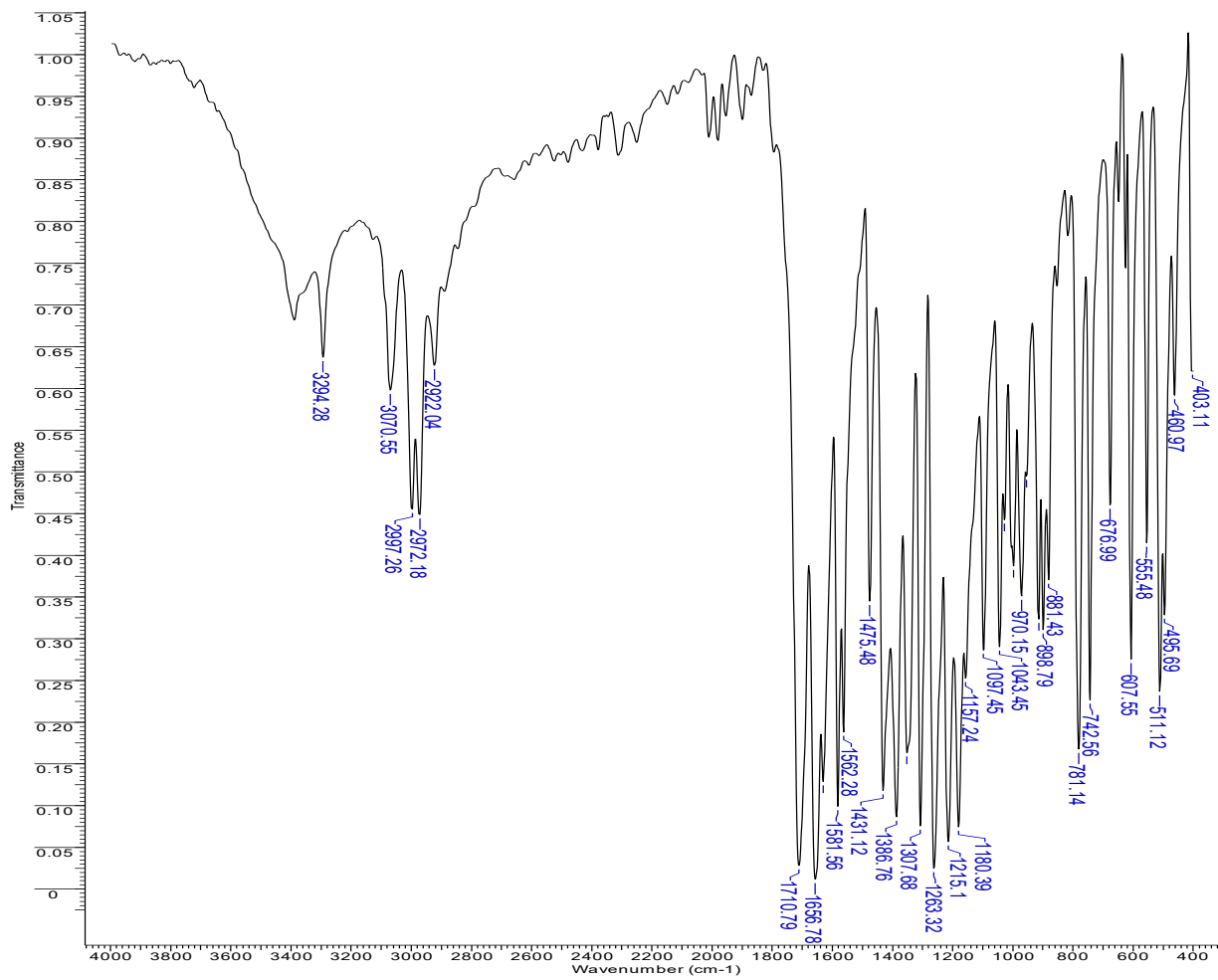


Espectro HSQC de  $L_1$  en  $CDCl_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

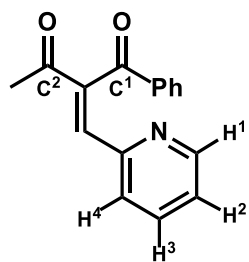


Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

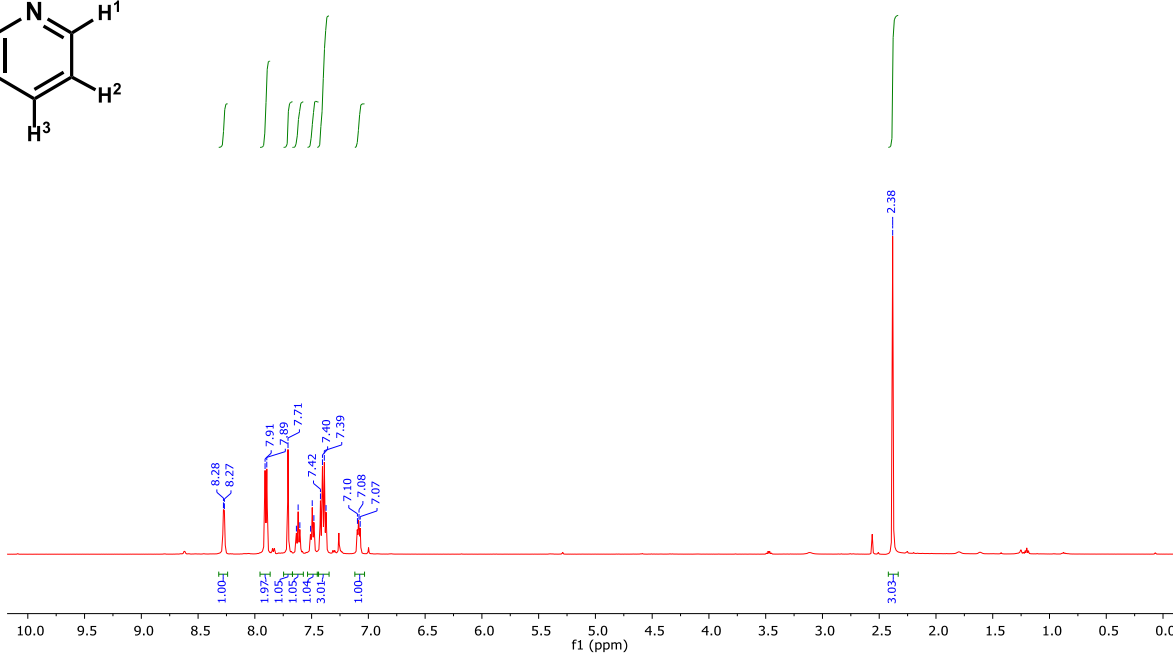


Espectro IR de L<sub>1</sub> en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

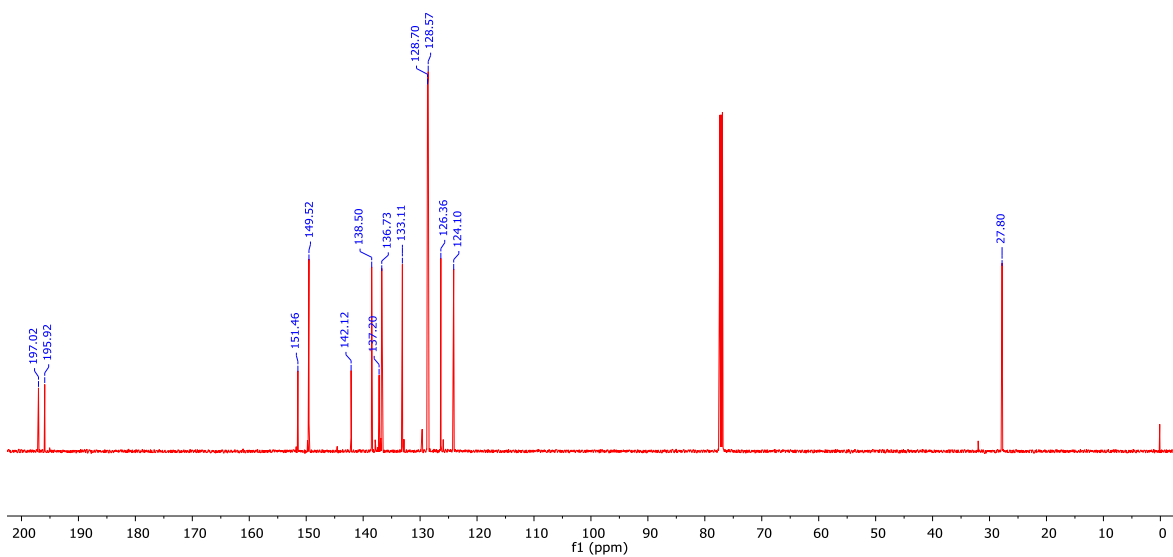


L<sub>2</sub>



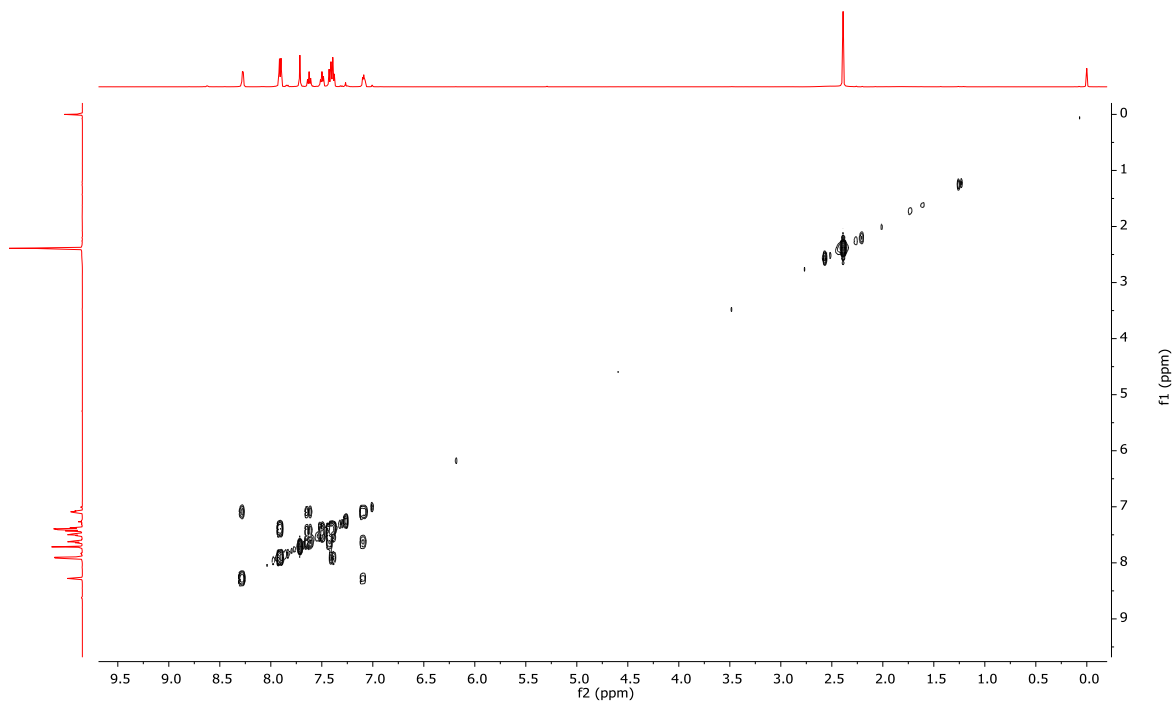
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

L<sub>2</sub>

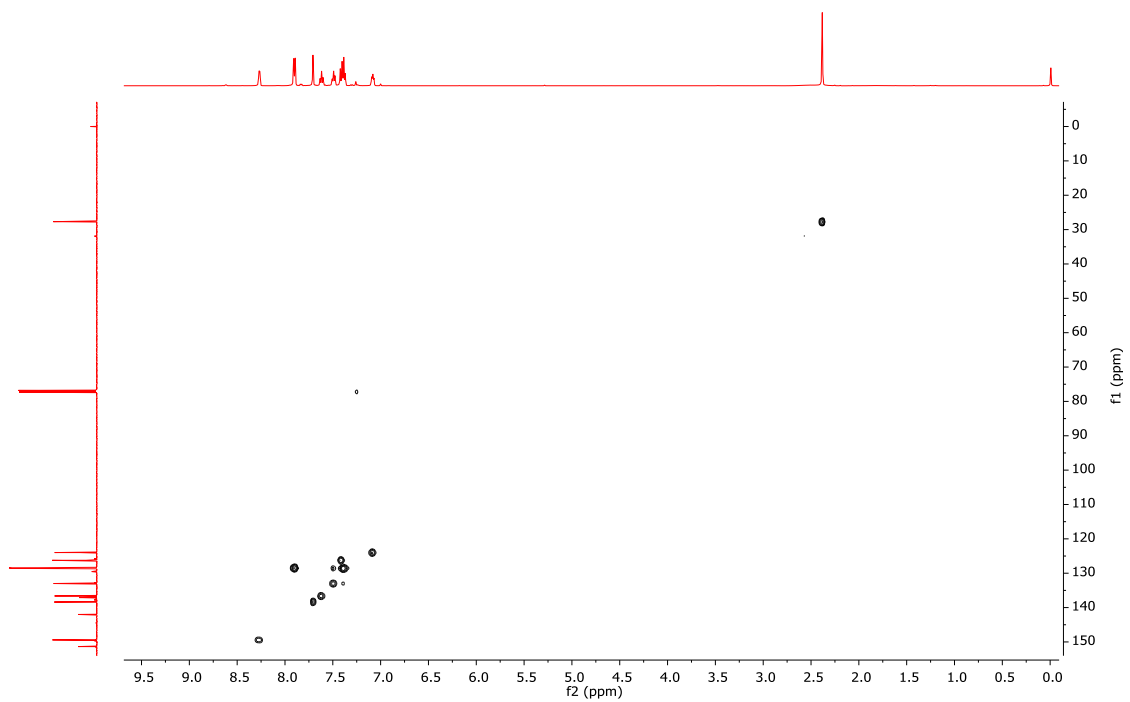


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

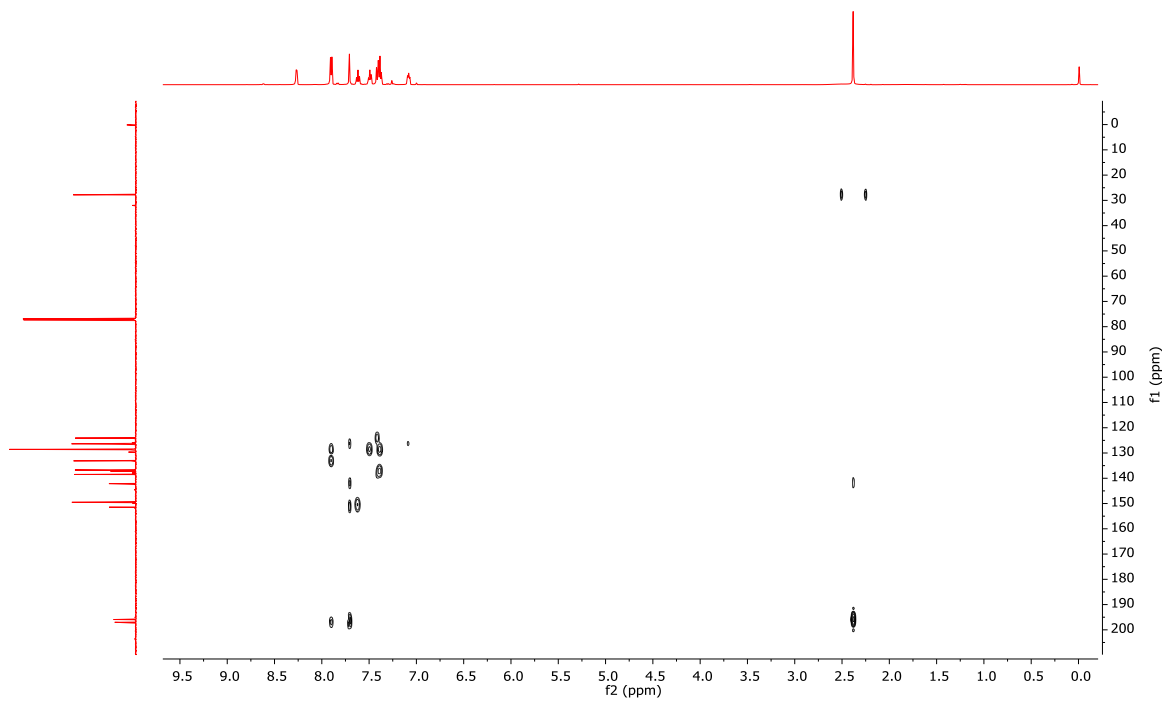


Espectro COSY de L<sub>2</sub> en CDCl<sub>3</sub>

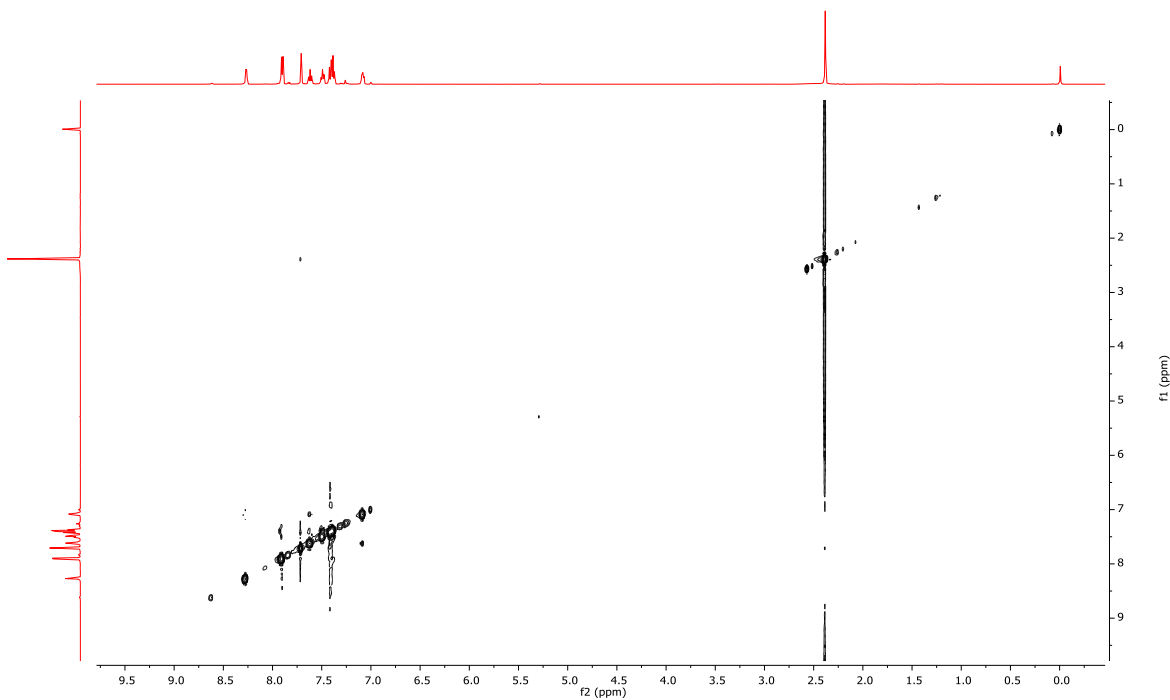


Espectro HSQC de L<sub>2</sub> en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

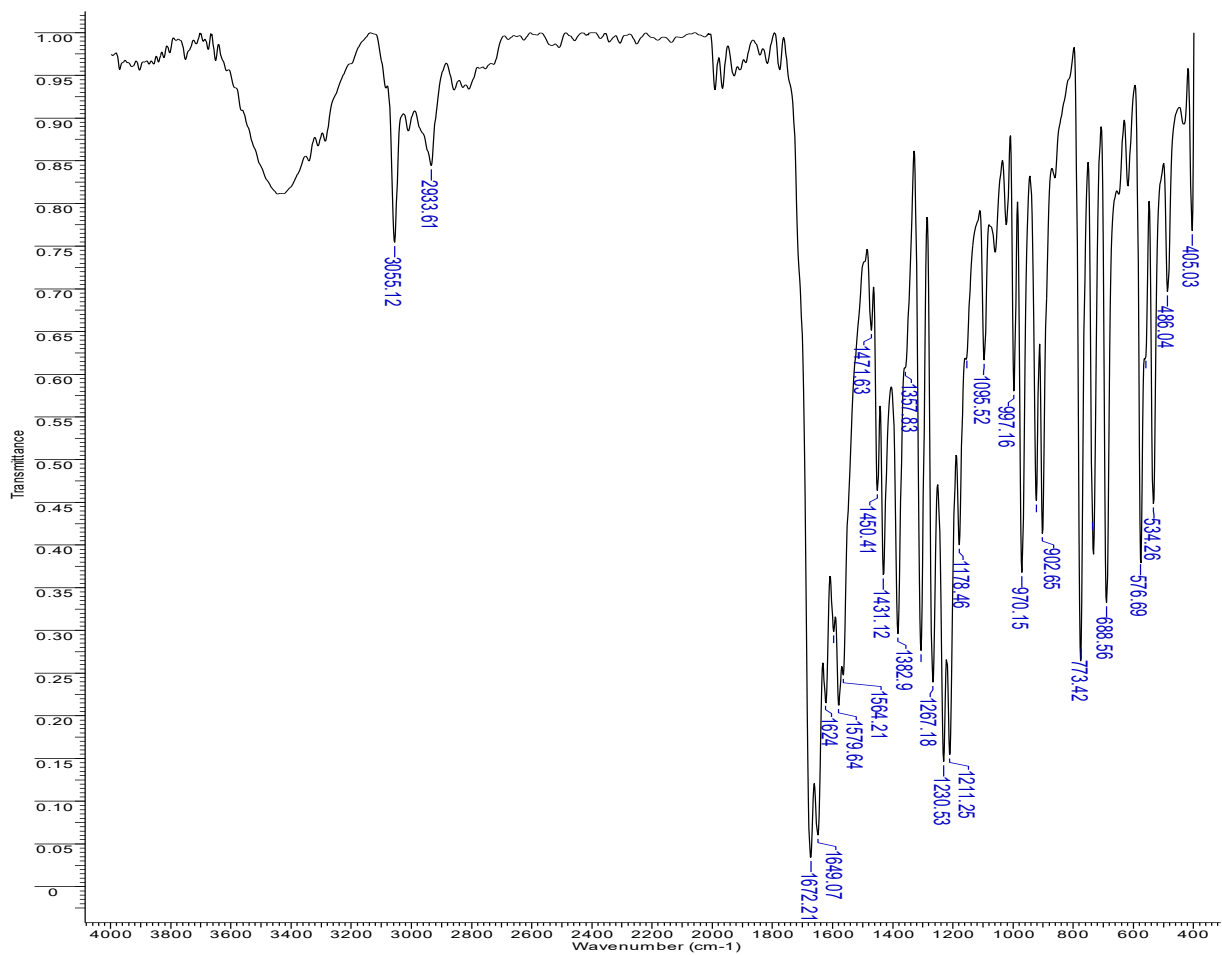


Espectro HMBC de  $L_2$  en  $CDCl_3$



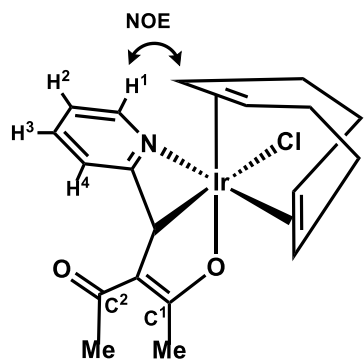
Espectro NOESY de  $L_2$  en  $CDCl_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

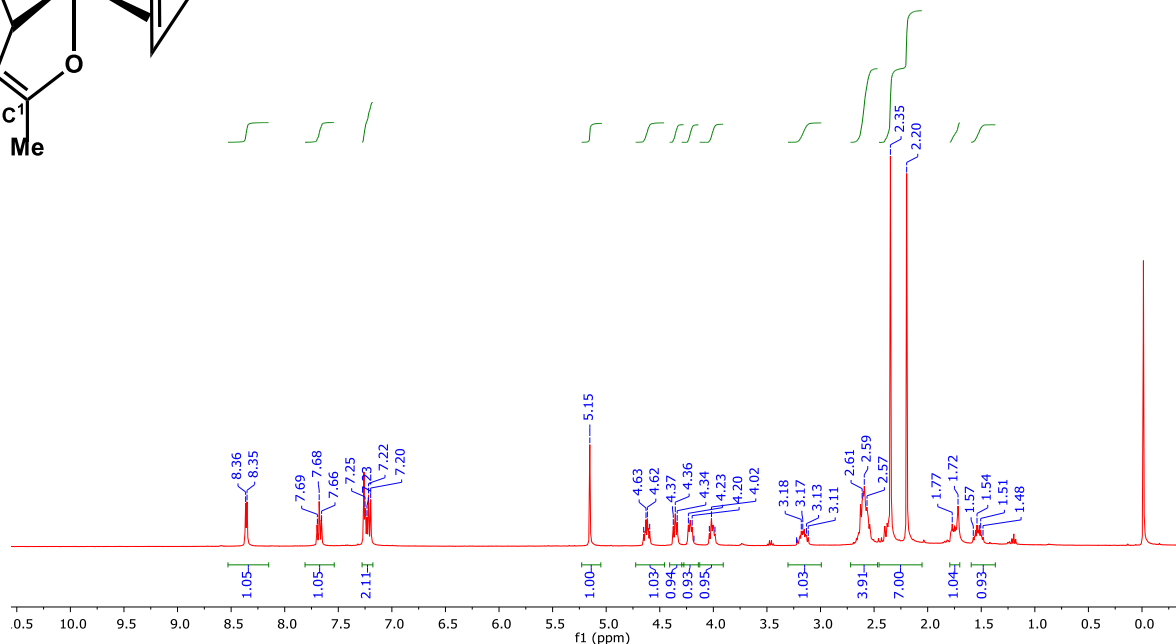


Espectro IR de L<sub>2</sub> en KBr

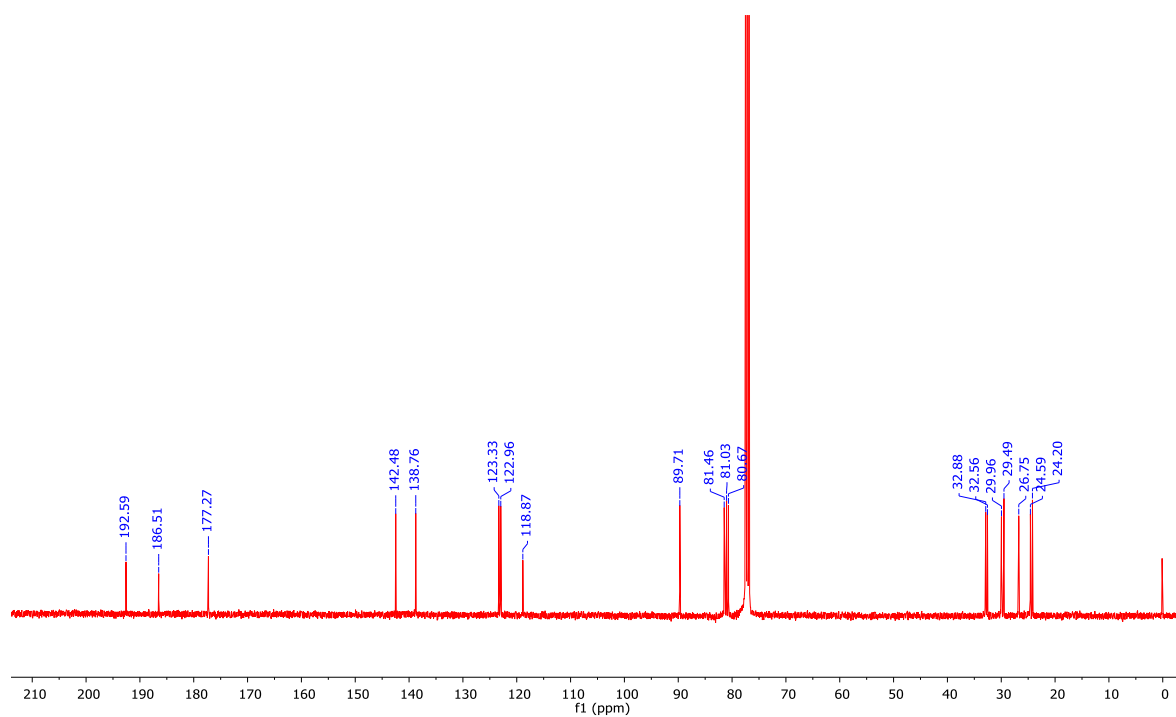
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



1



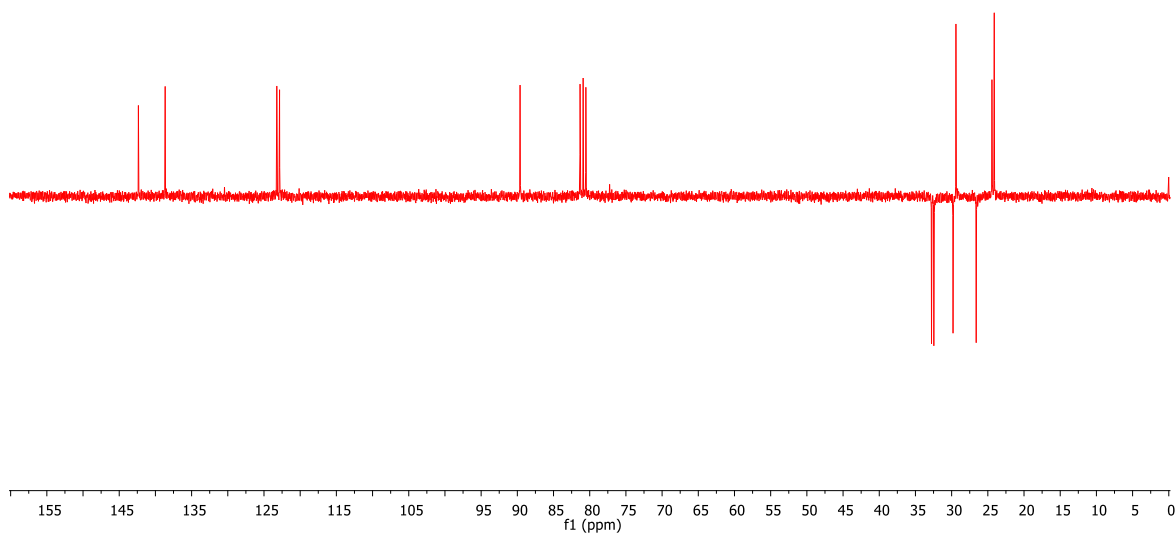
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



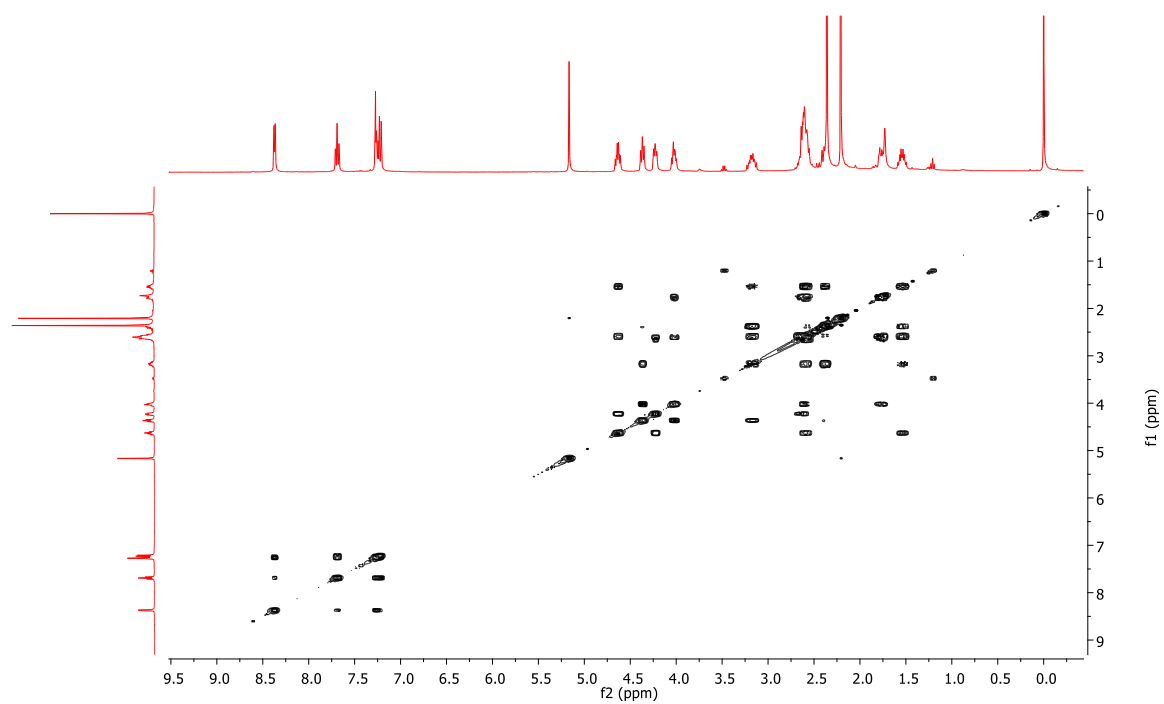
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

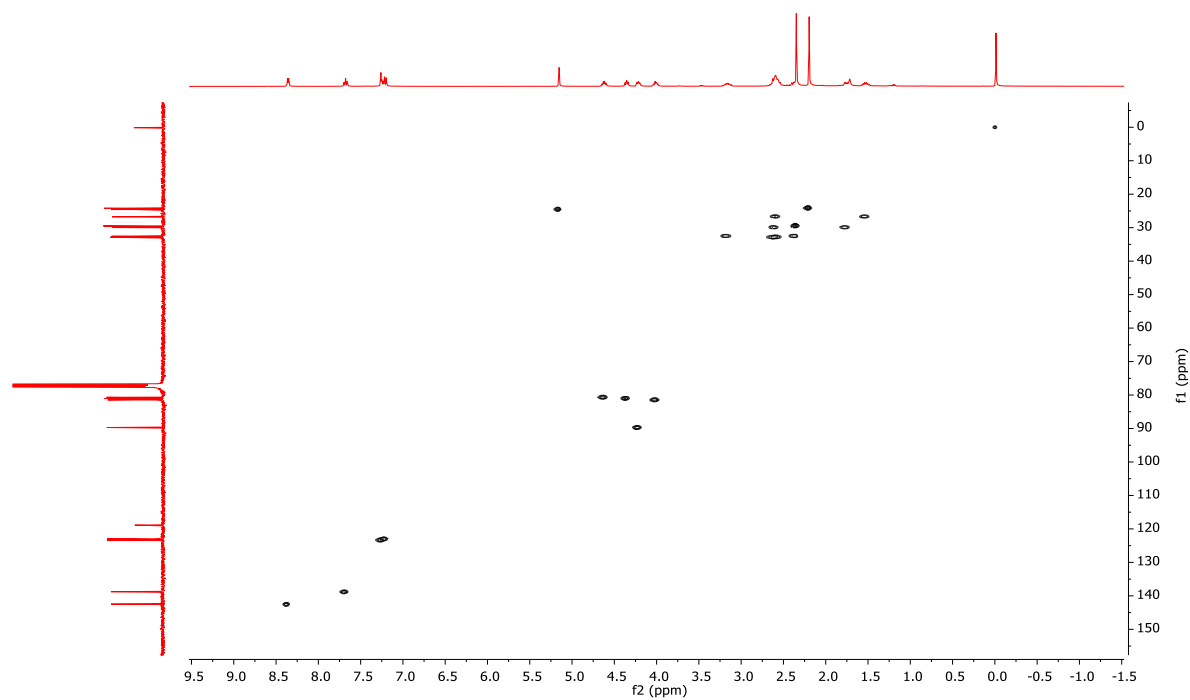


Espectro DEPT de **1** en  $\text{CDCl}_3$

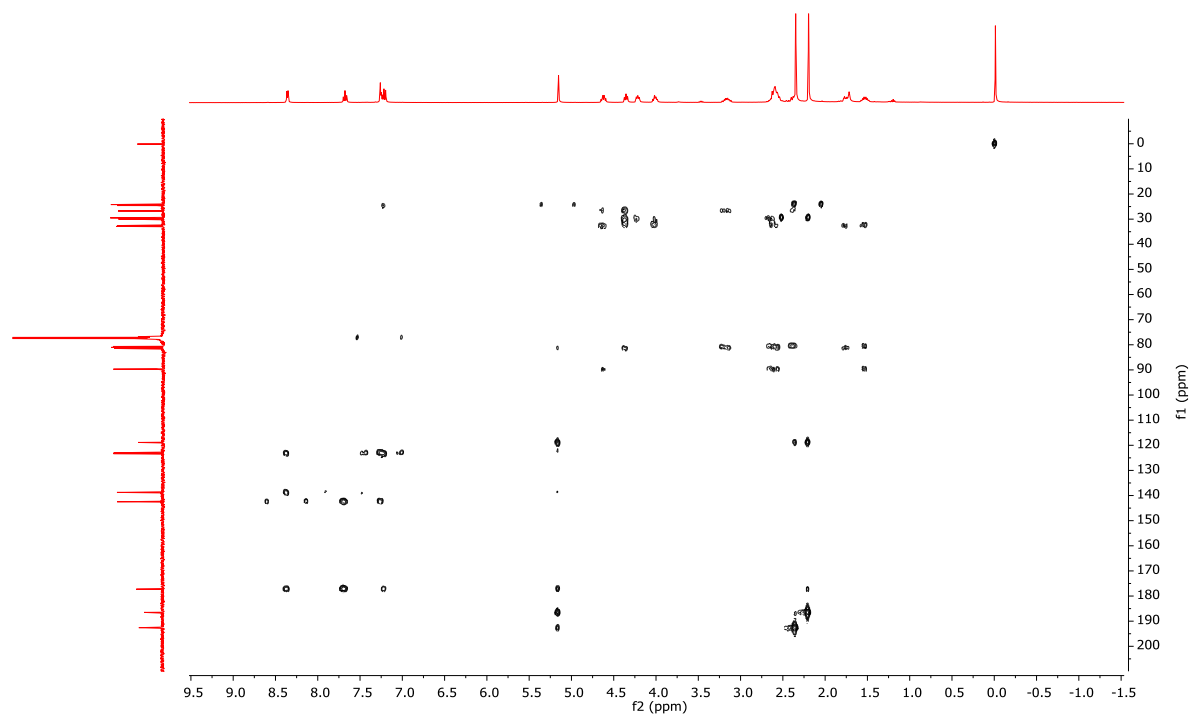


Espectro COSY de **1** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

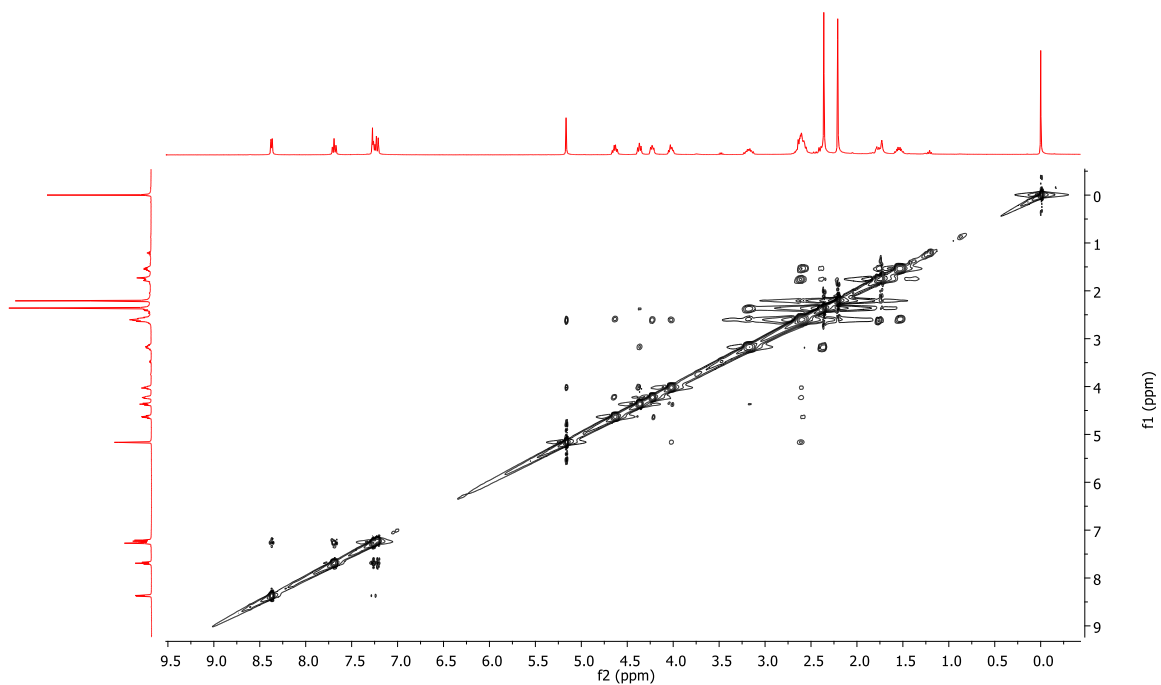


Espectro HSQC de **1** en  $\text{CDCl}_3$

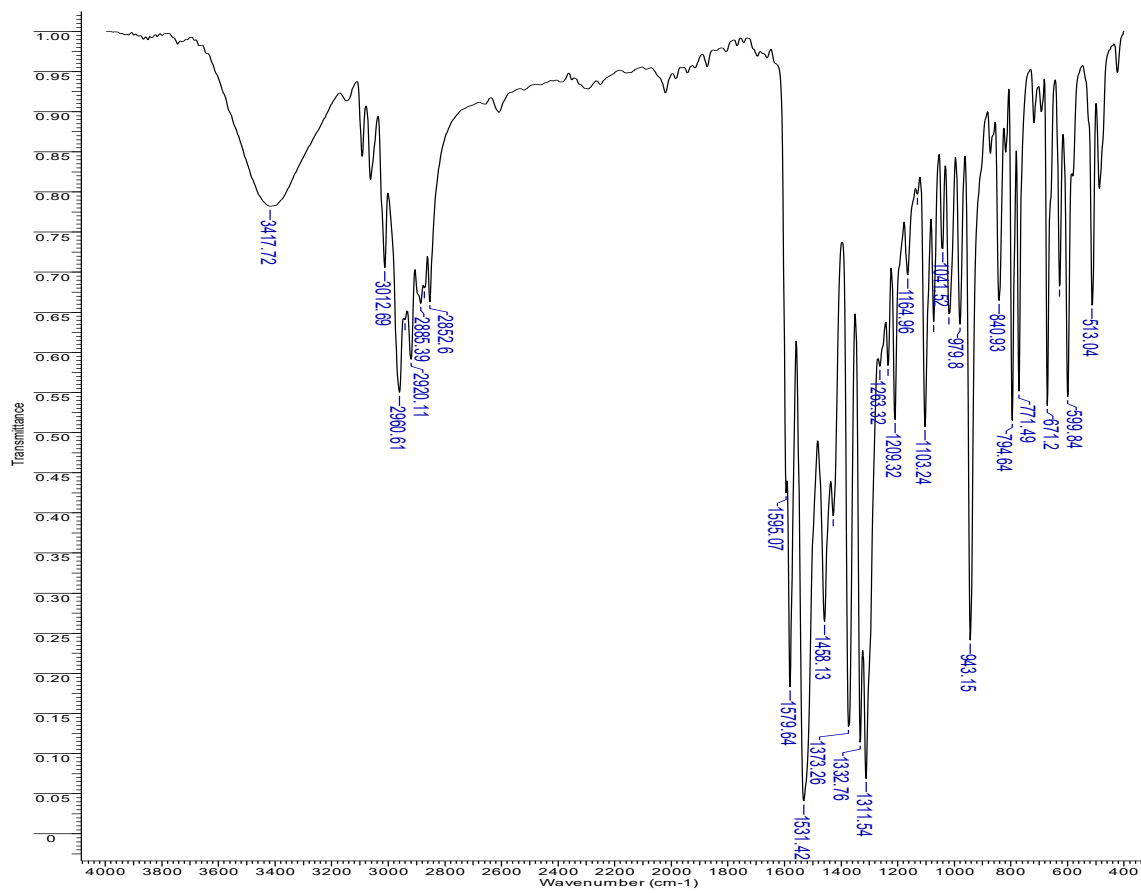


Espectro HMBC de **1** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



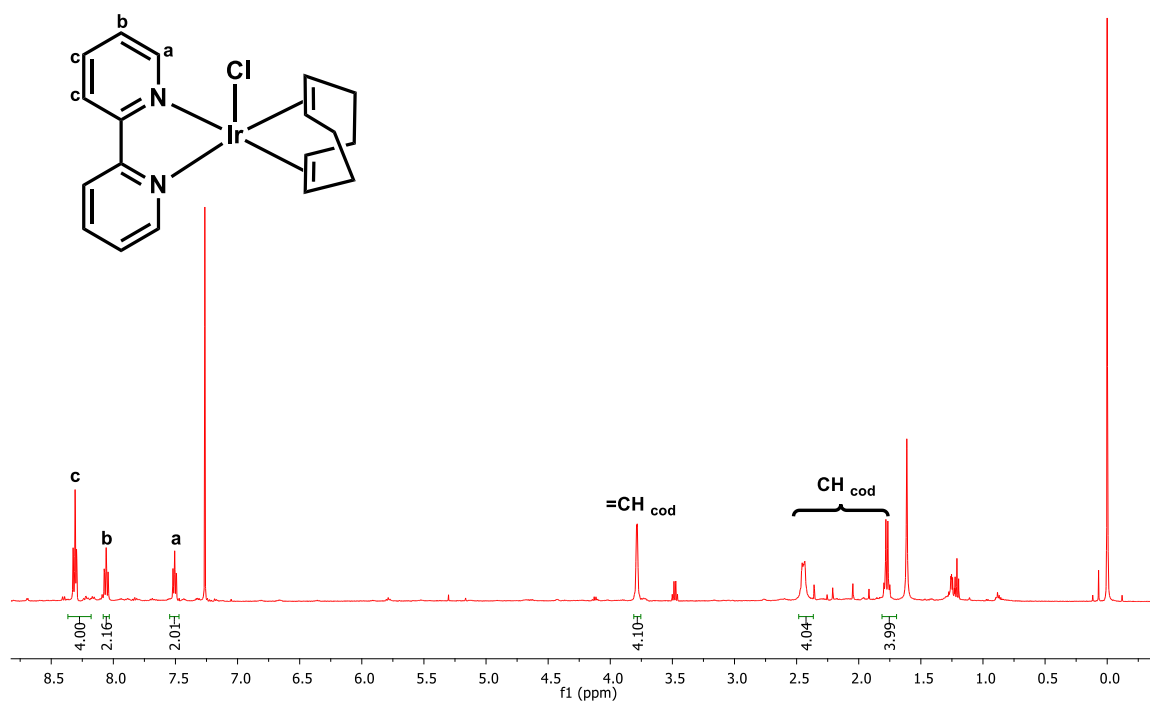
Espectro NOESY de **1** en  $\text{CDCl}_3$



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

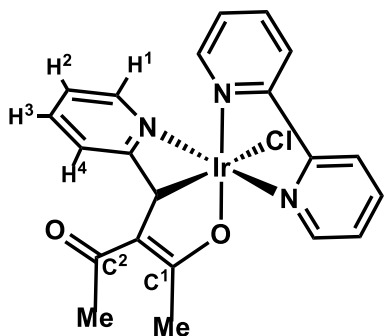
Espectro IR de 1 en KBr

2

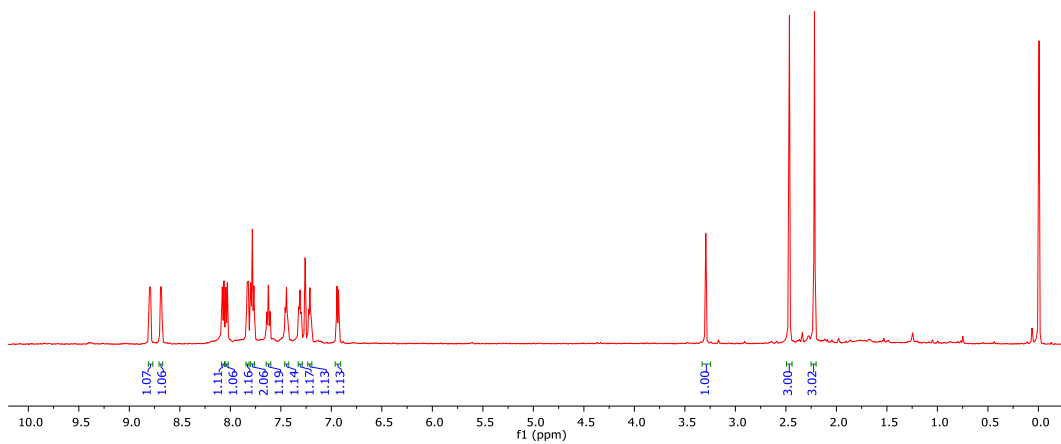


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

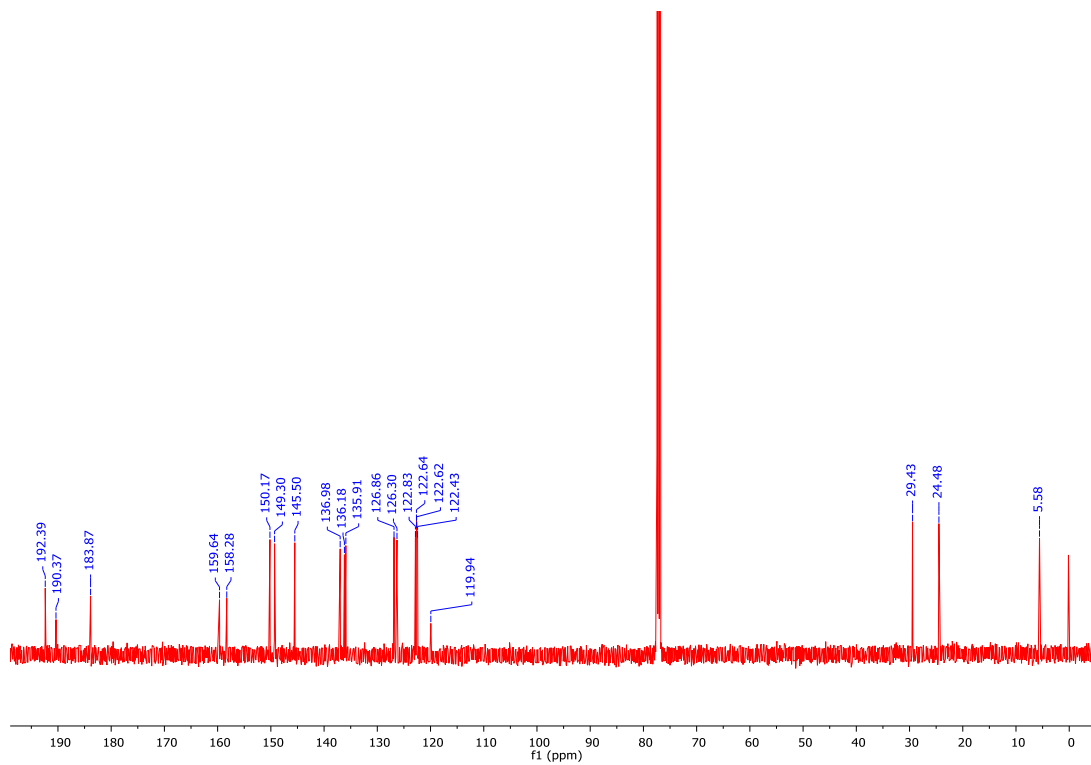
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



3

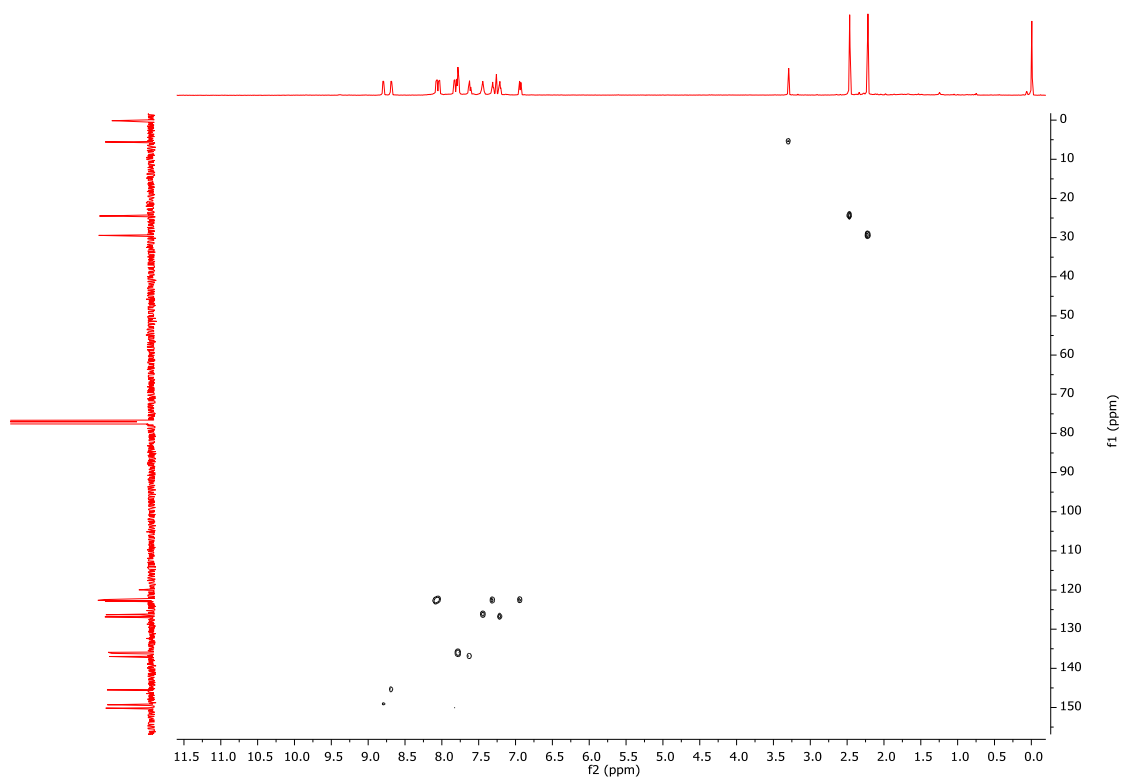
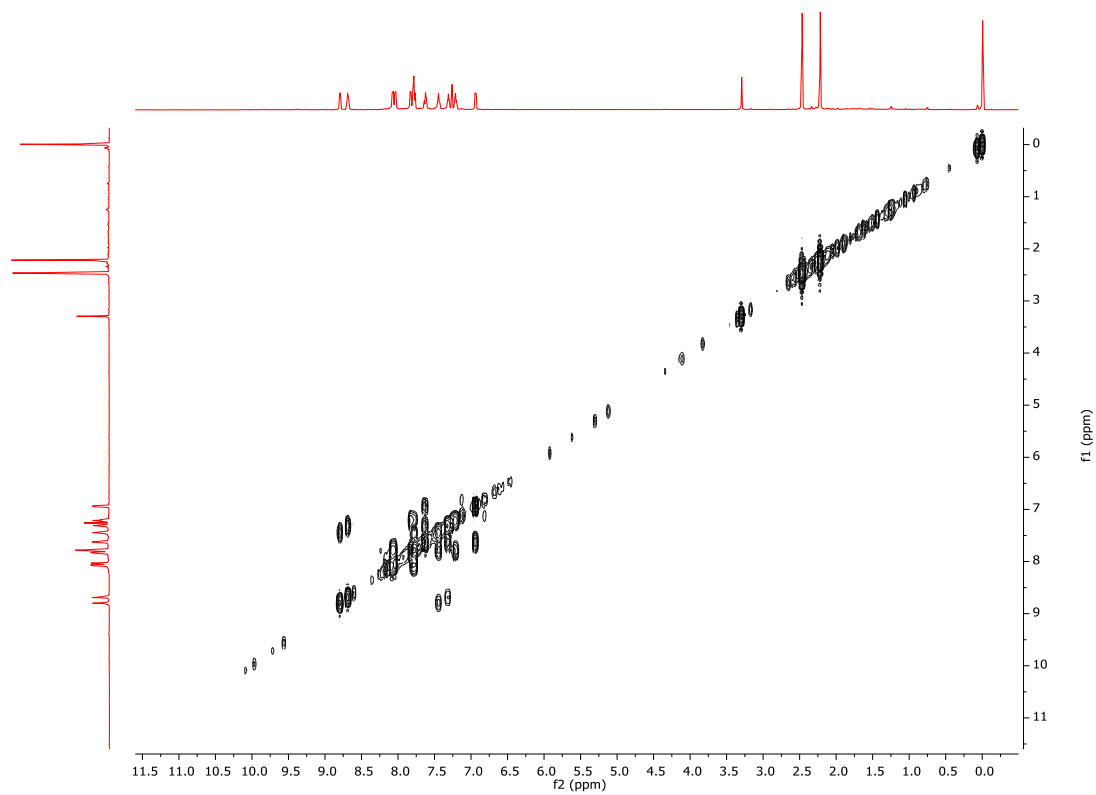


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

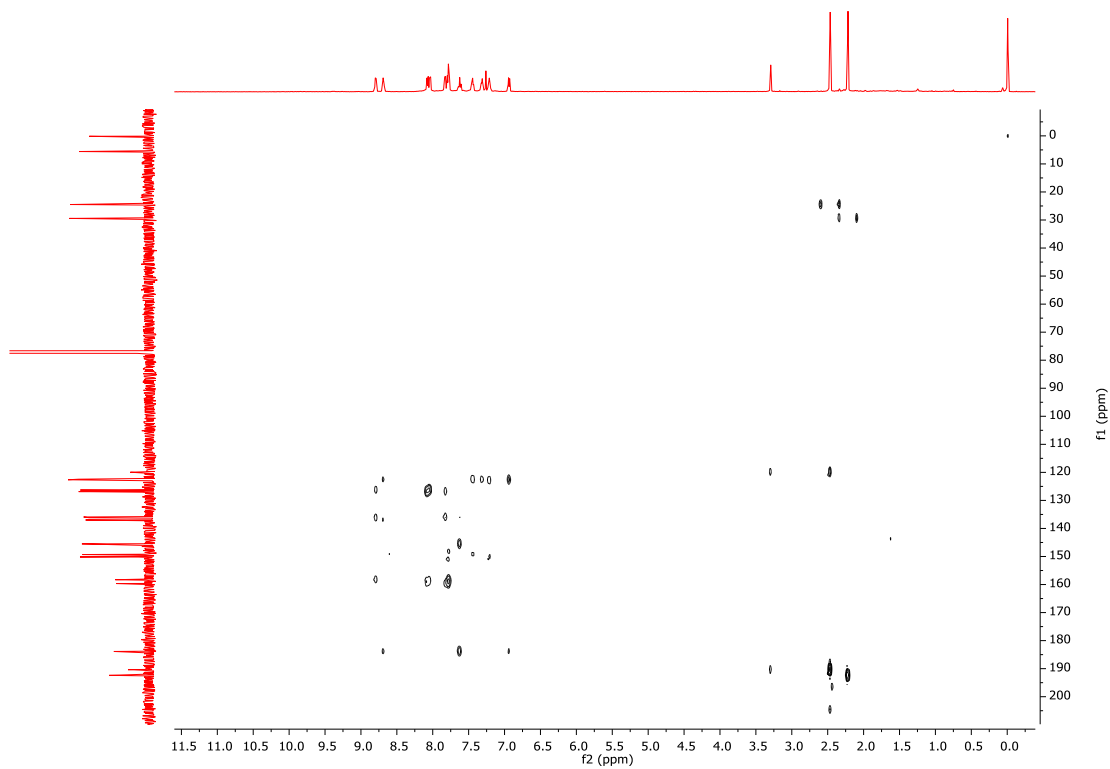


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

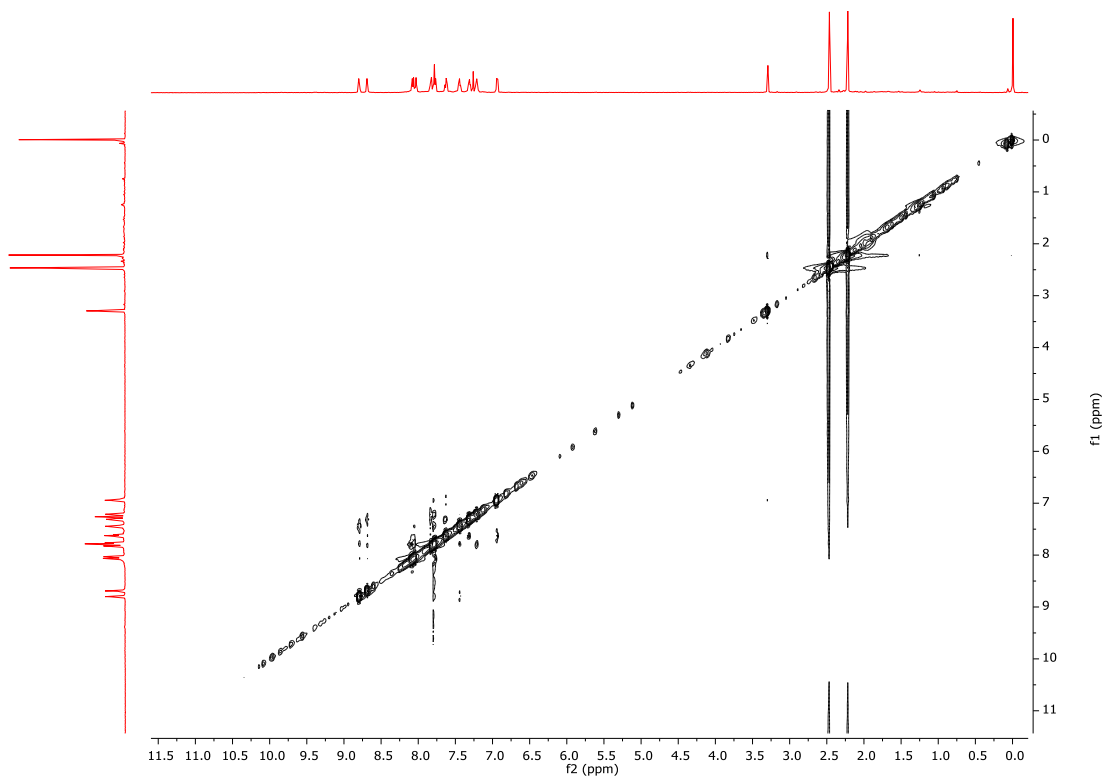
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

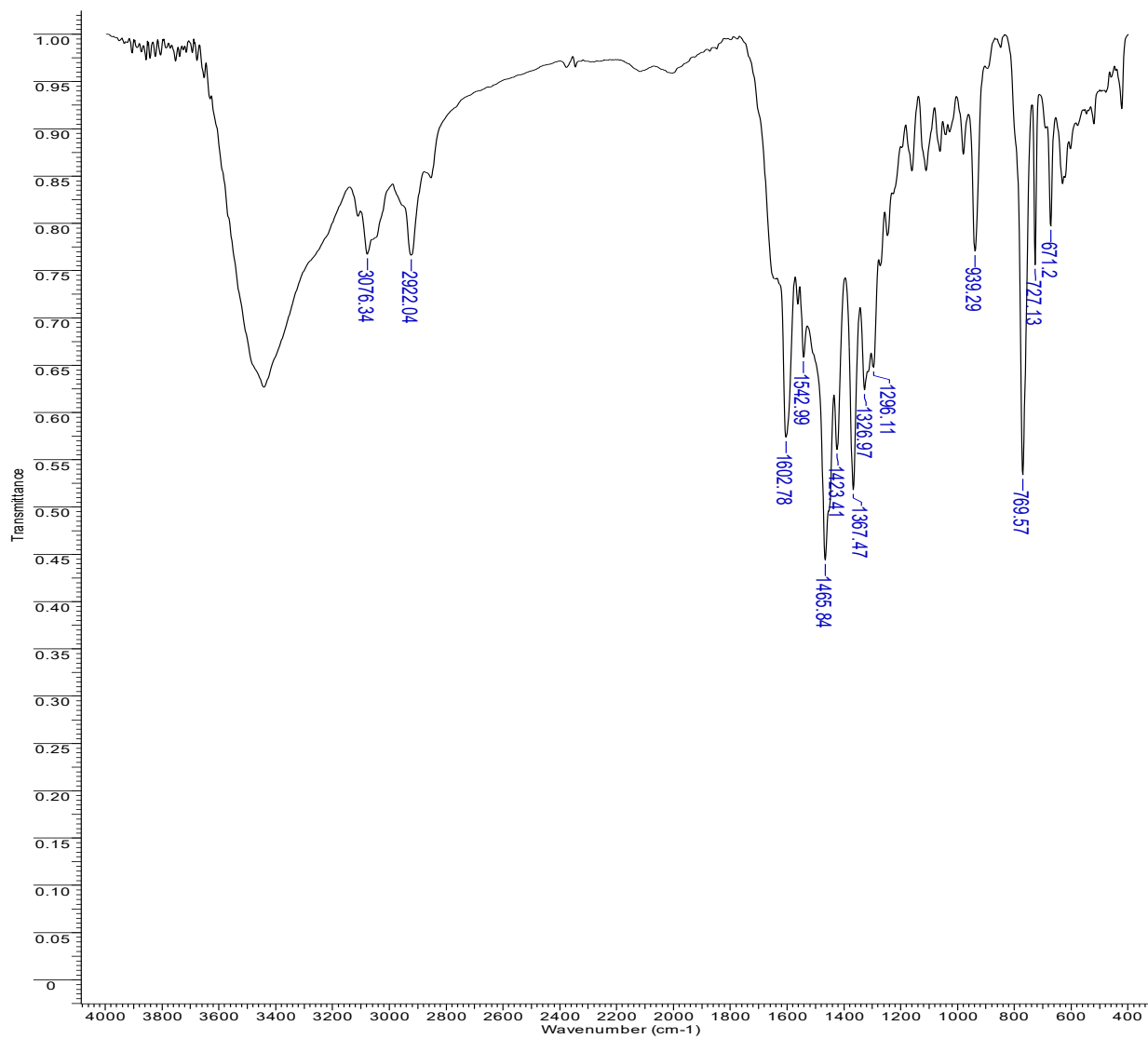


Espectro HMBC de **3** en CDCl<sub>3</sub>



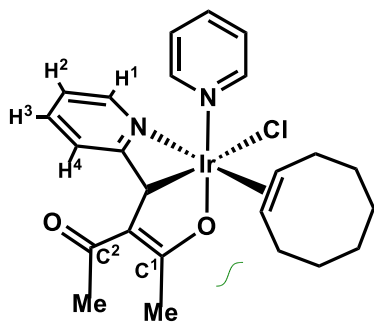
Espectro NOESY de **3** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

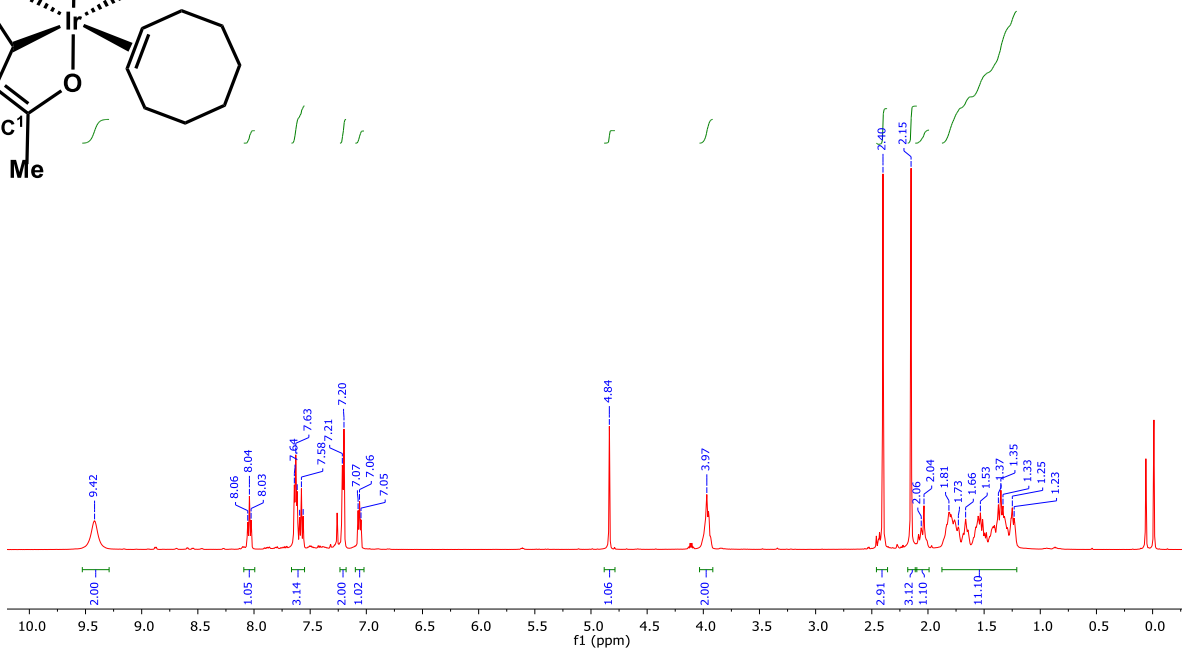




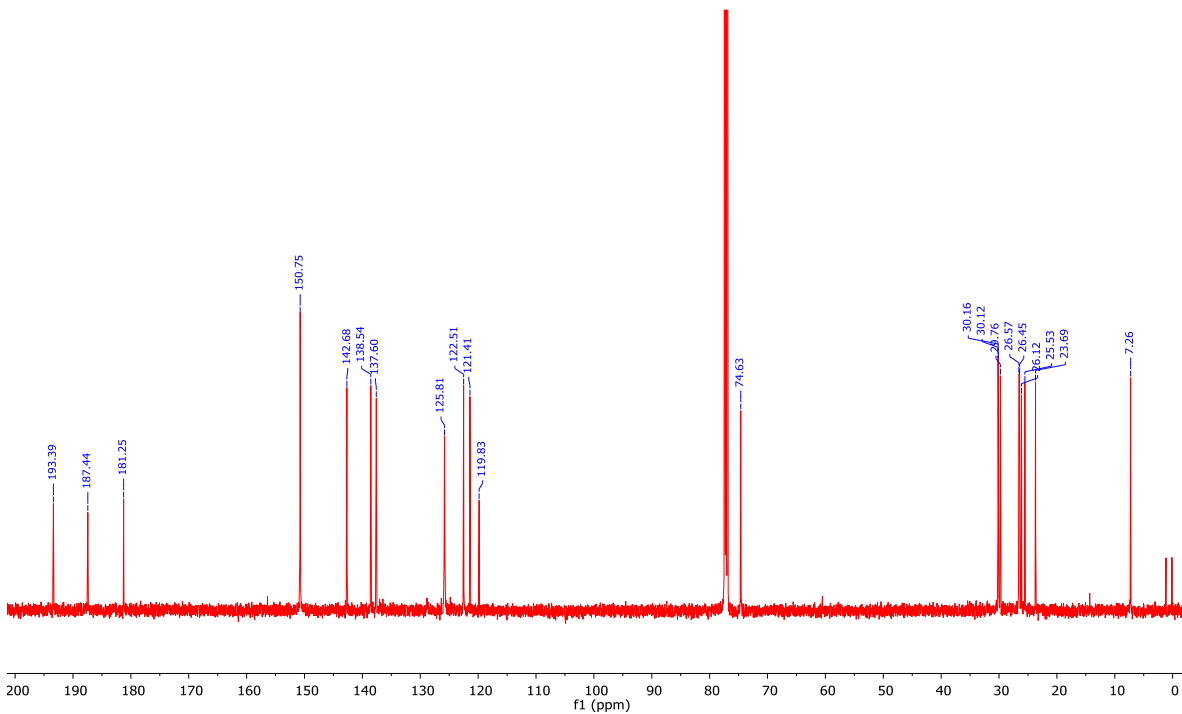
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



4

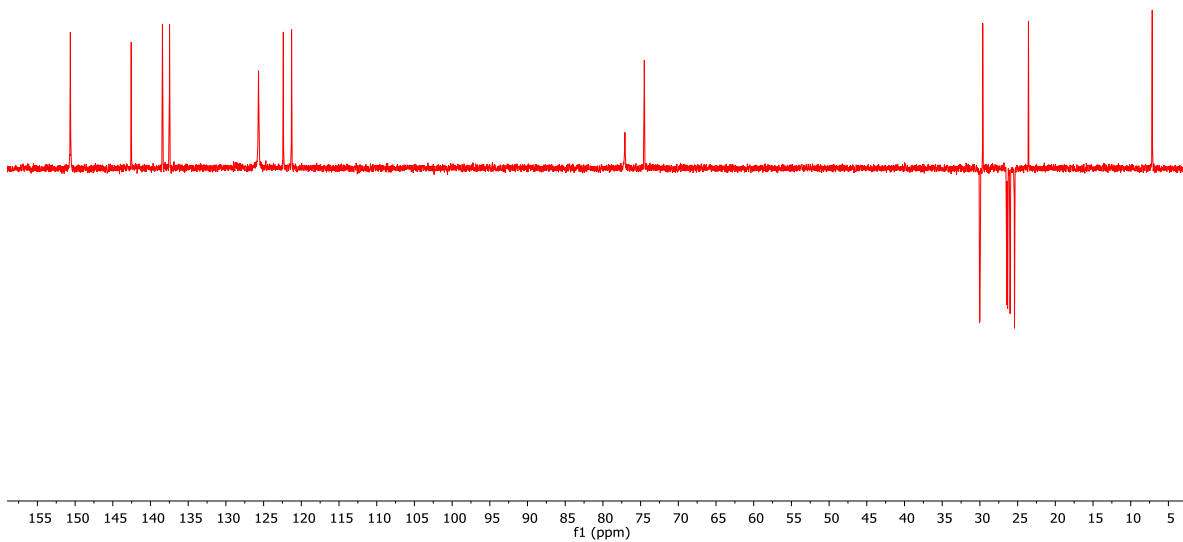


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

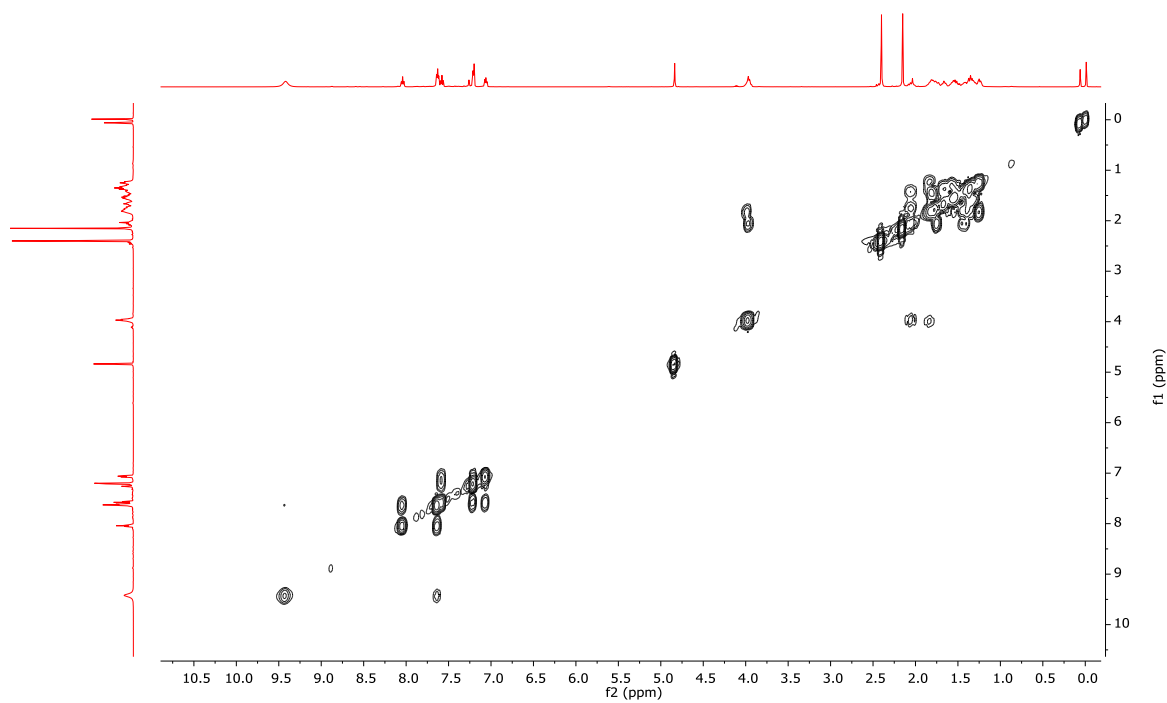


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

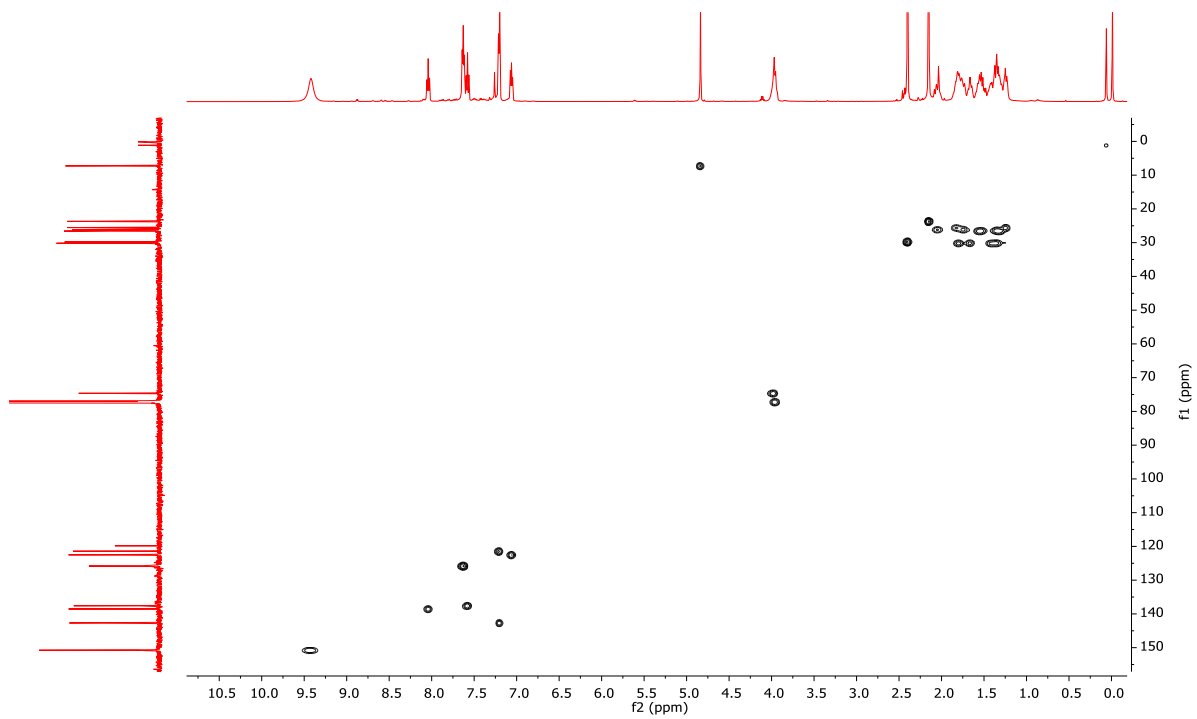


Espectro DEPT 135 de 4 en CDCl<sub>3</sub>

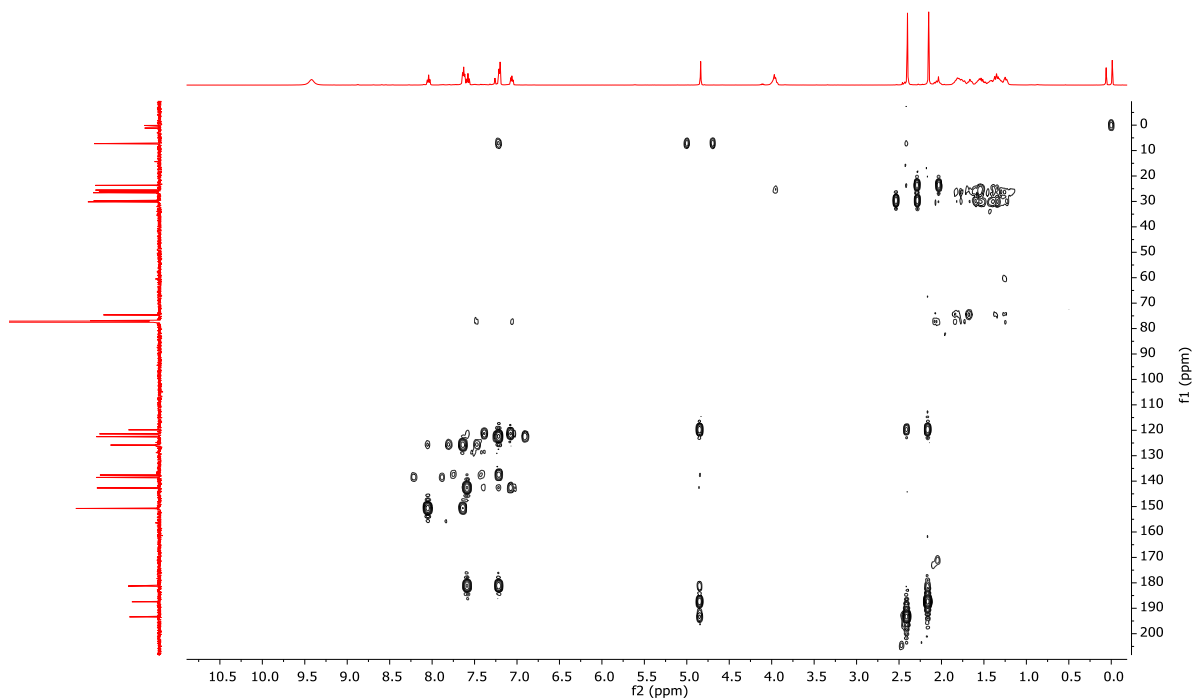


Espectro COSY de 4 en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

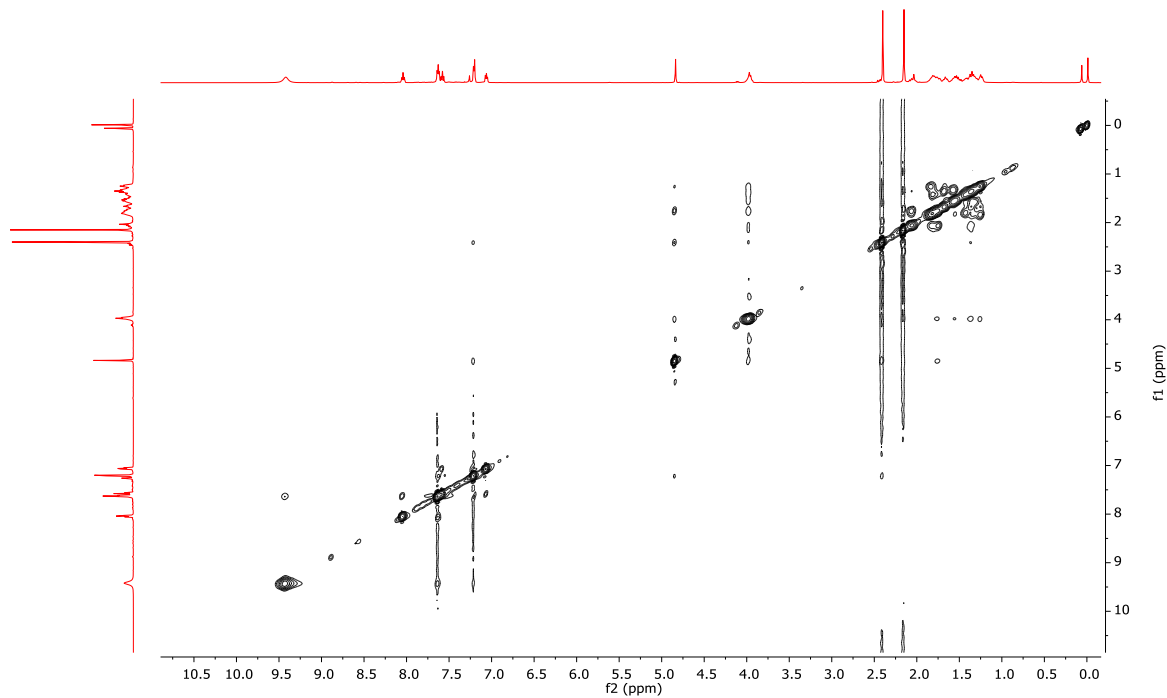


Espectro HSQC de **4** en  $\text{CDCl}_3$

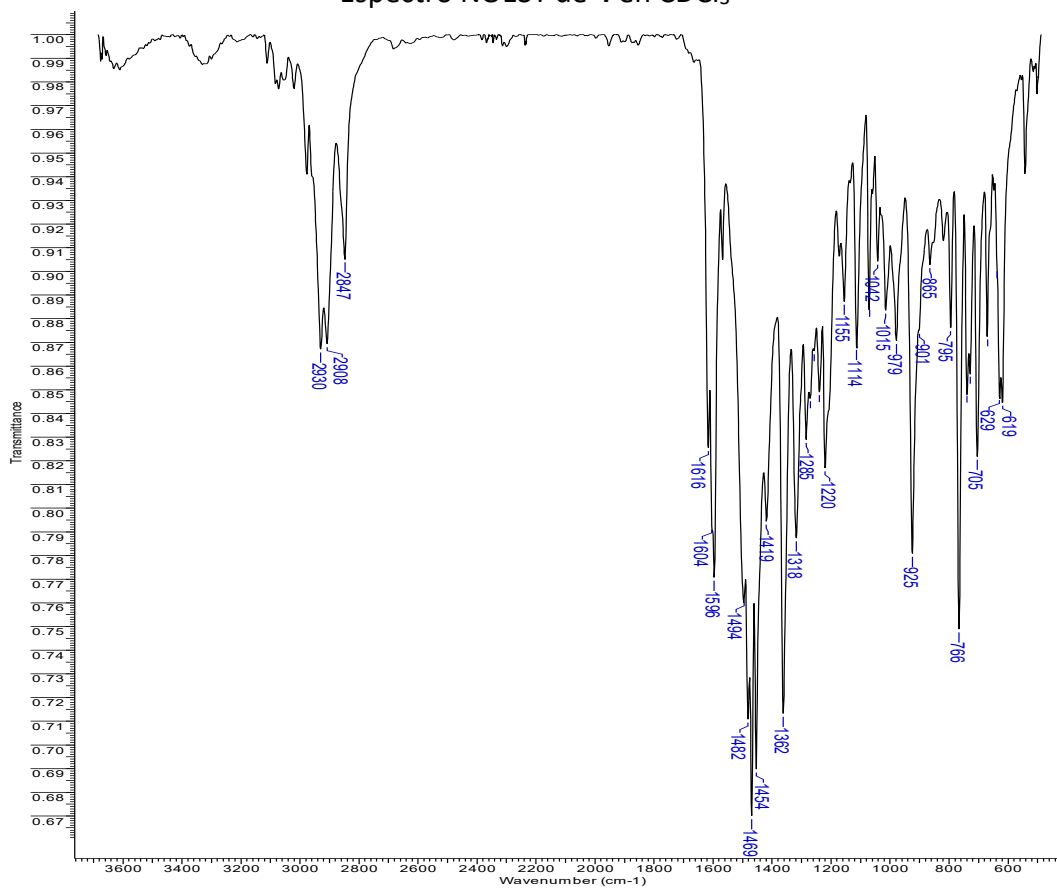


Espectro HMBC de **4** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

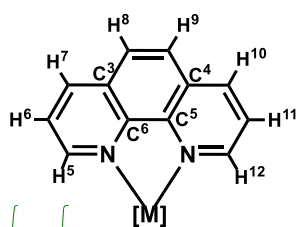
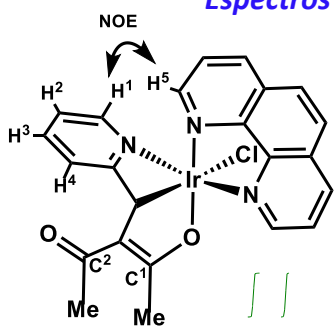


Espectro NOESY de 4 em  $\text{CDCl}_3$

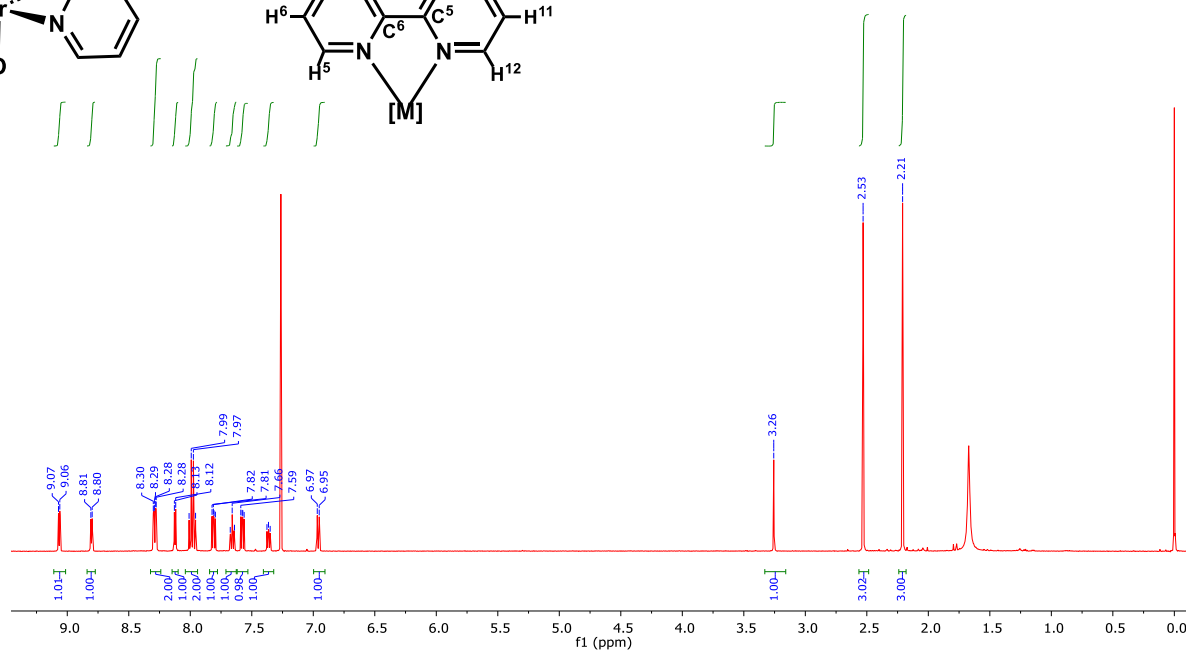


Espectro IR de 4 em KBr

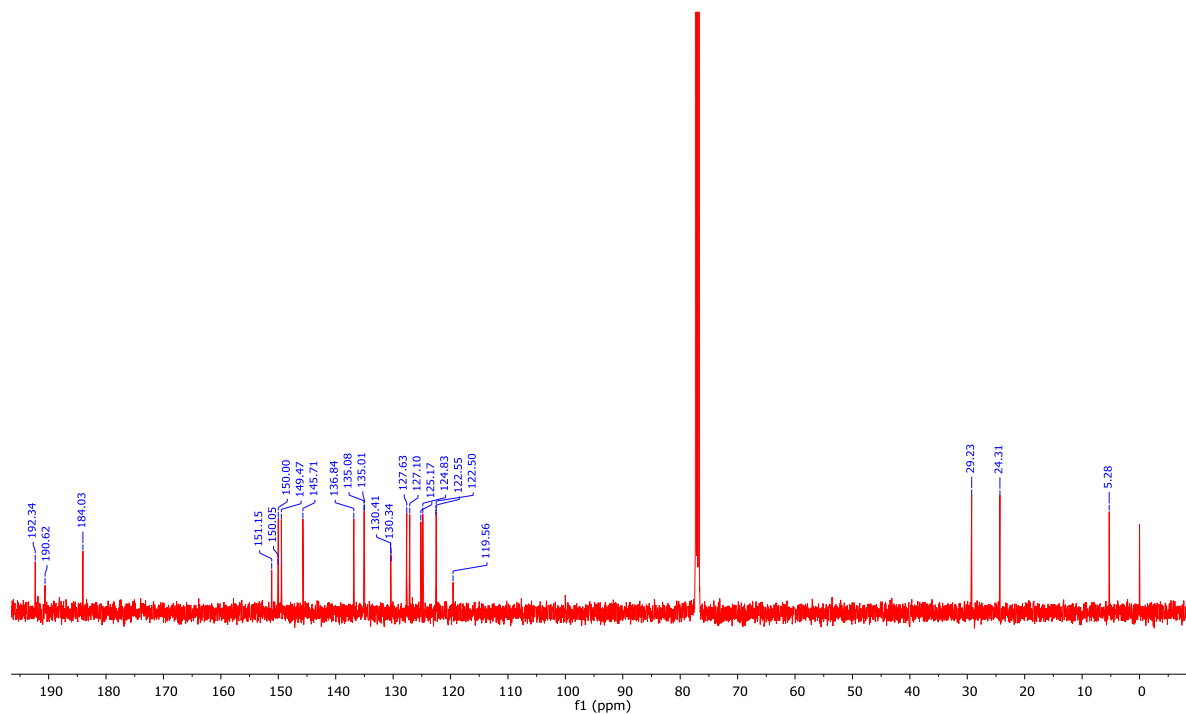
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



5

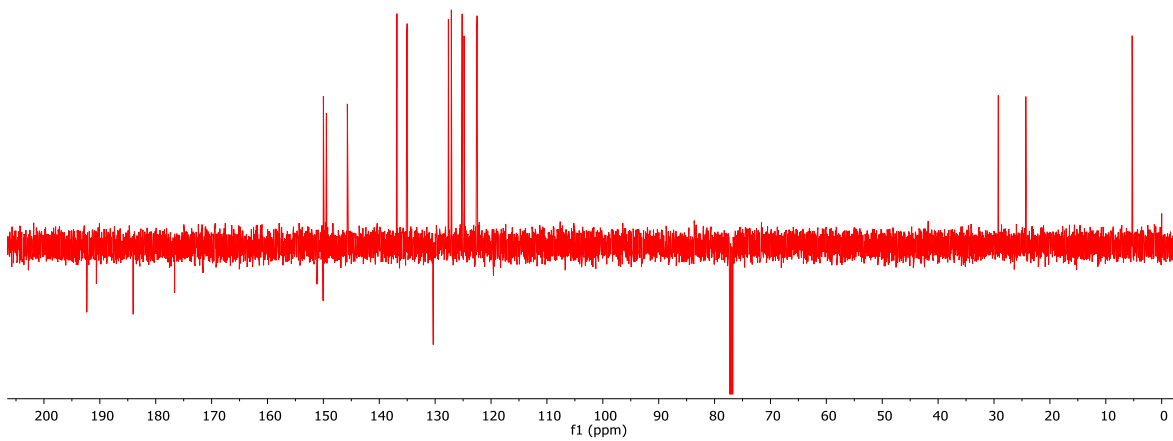


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

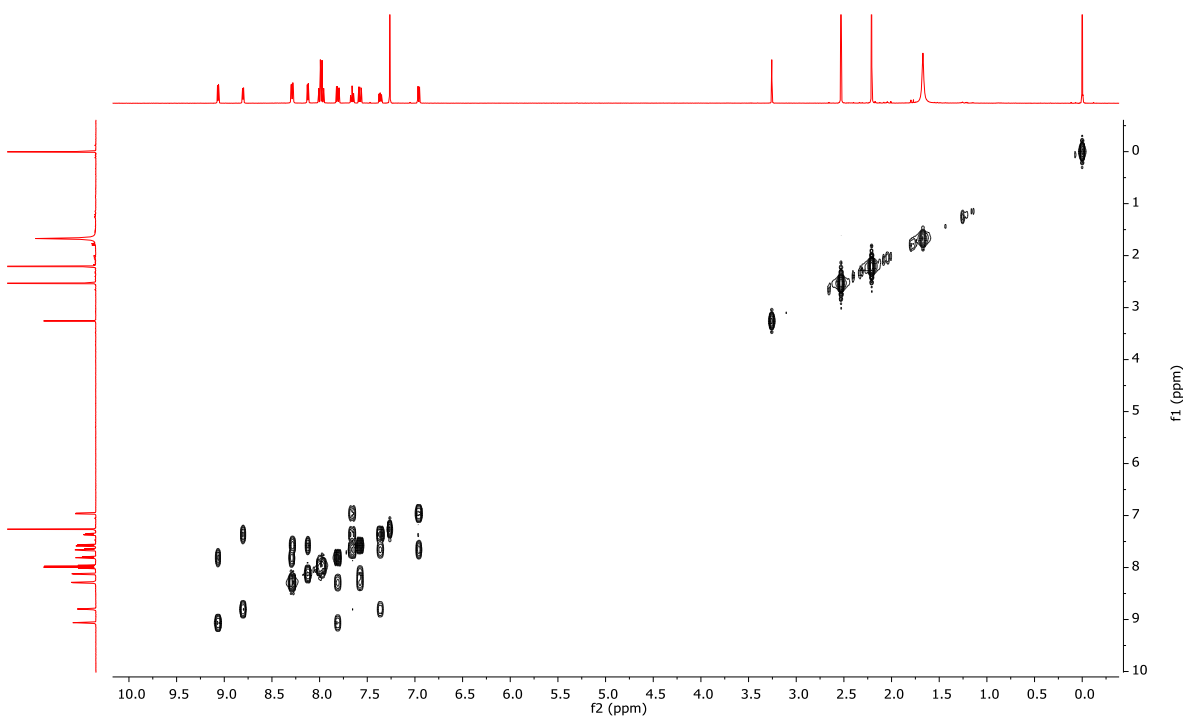


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

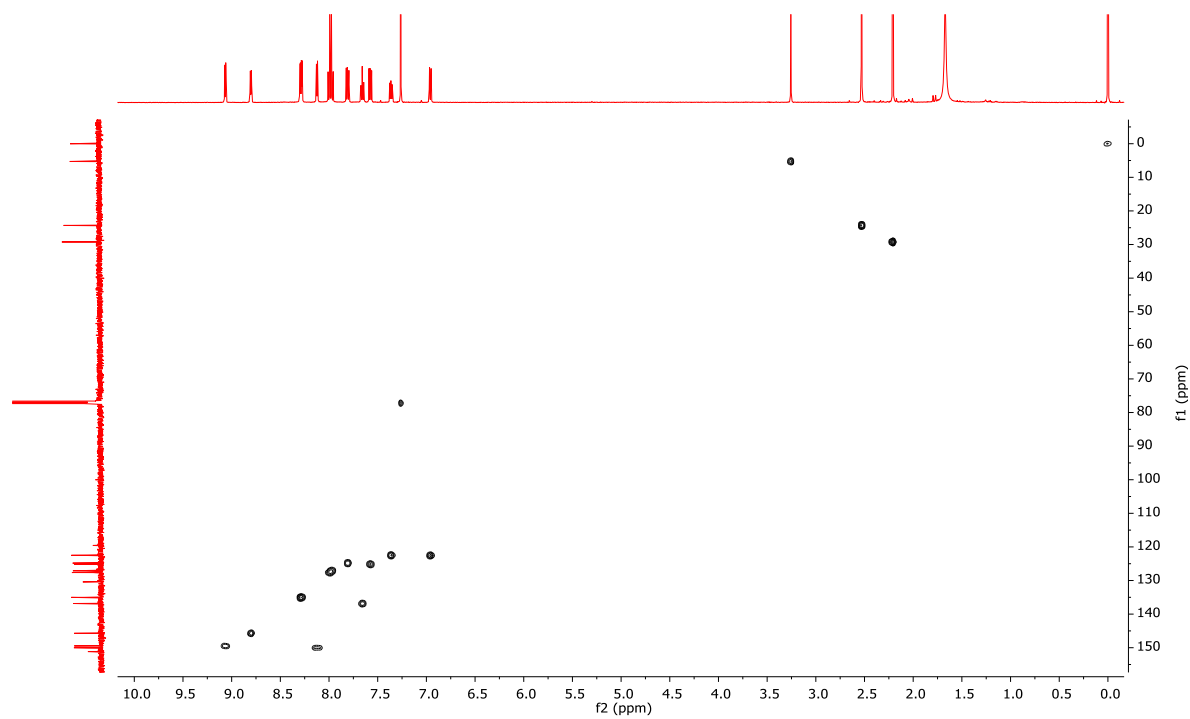


Espectro ATP DE 5 en  $\text{CDCl}_3$

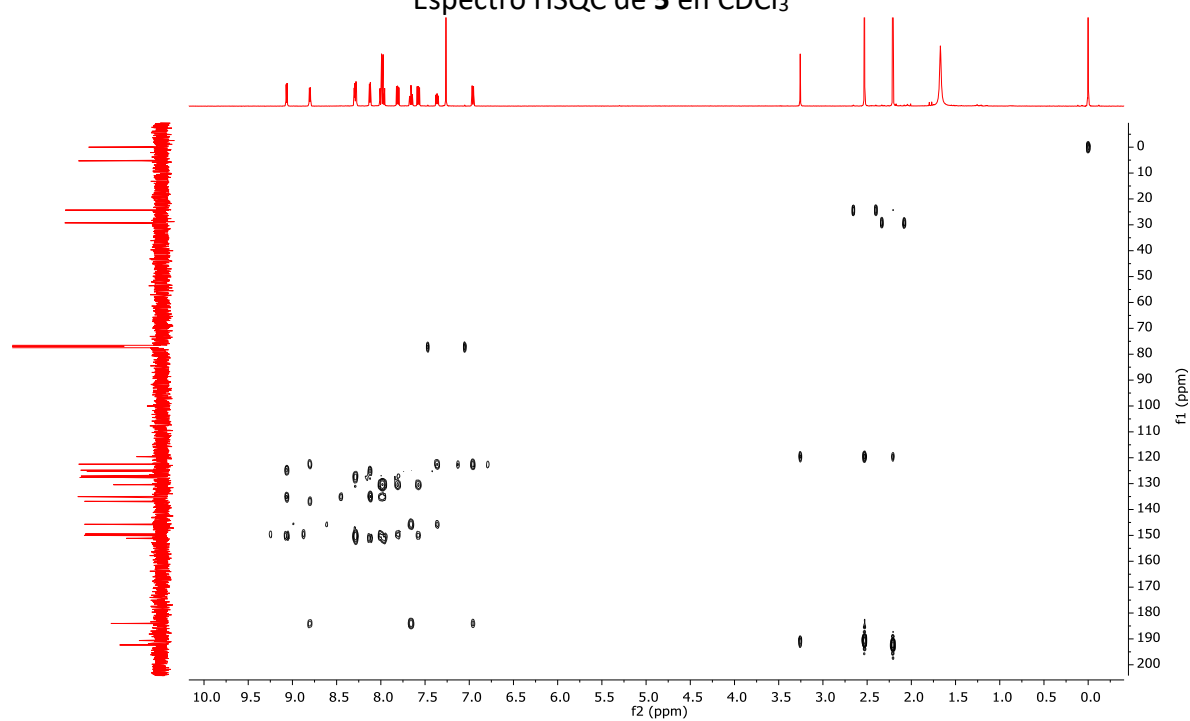


Espectro COSY de 5 en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

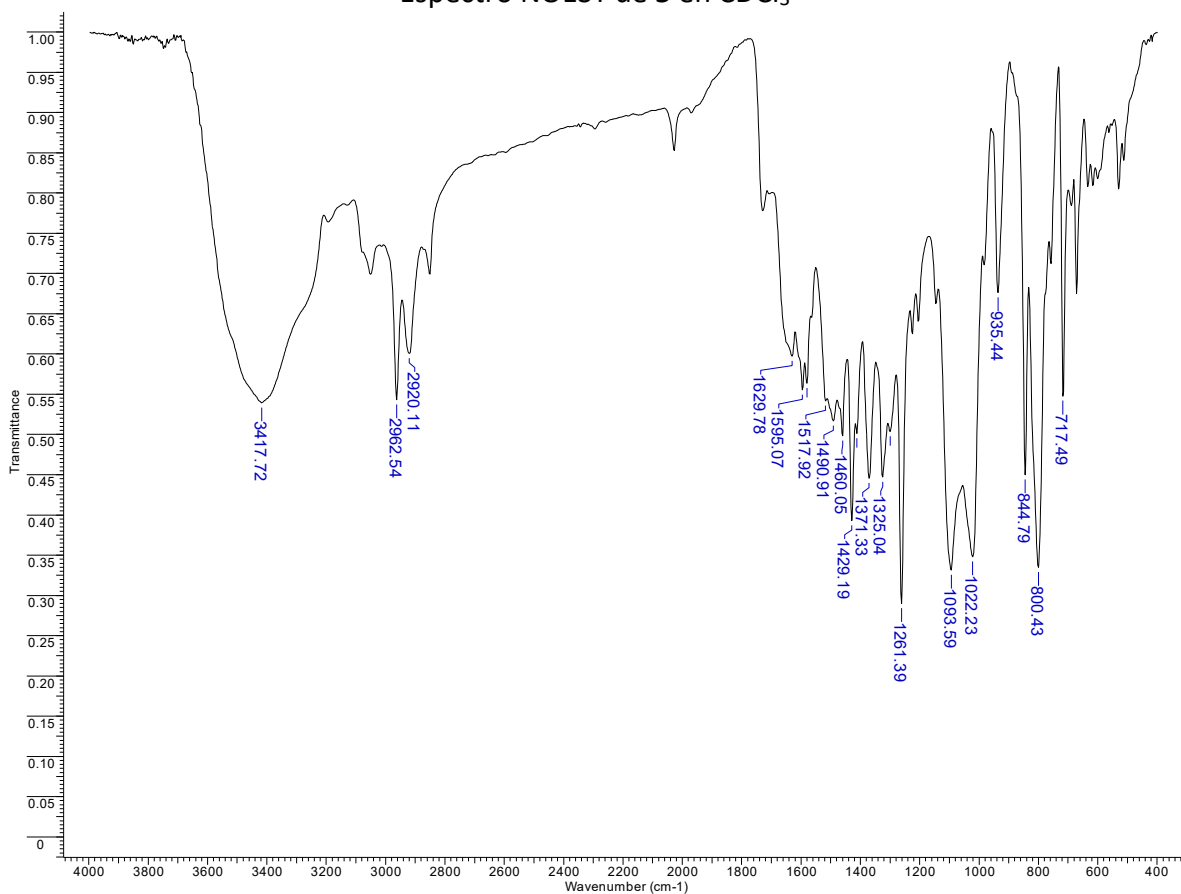
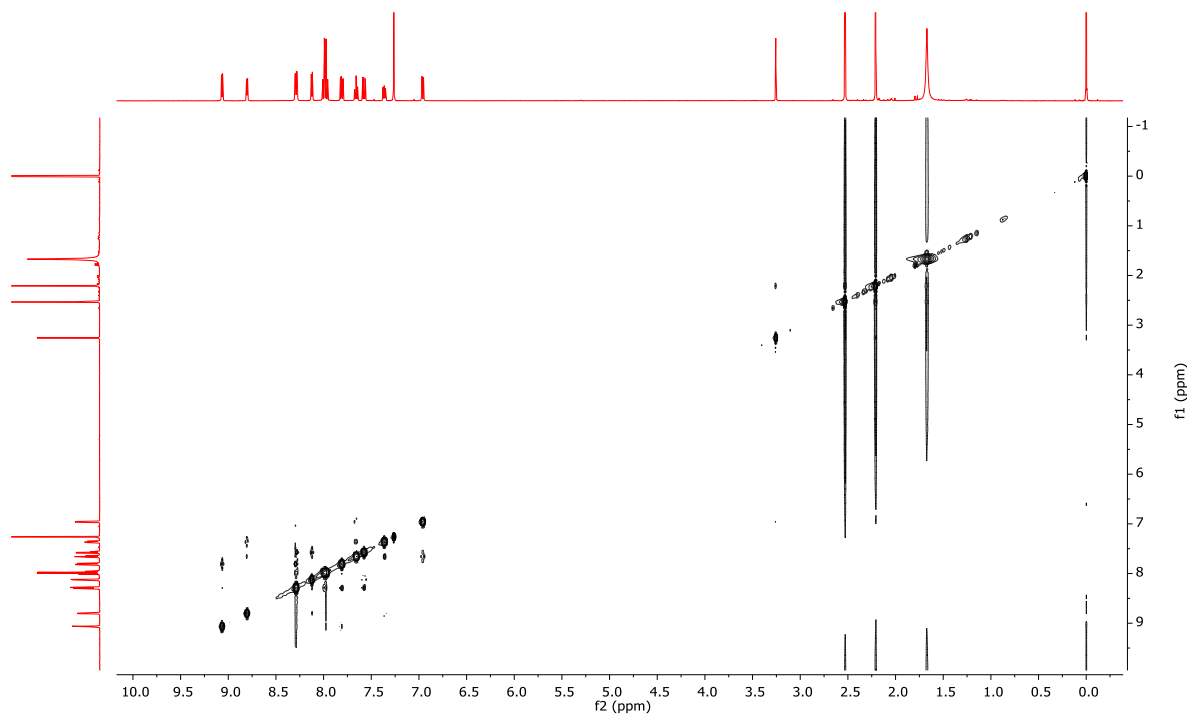


Espectro HSQC de 5 en CDCl<sub>3</sub>



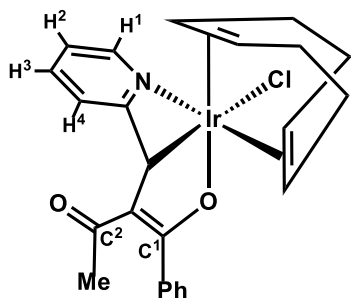
Espectro HMBC de 5 en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

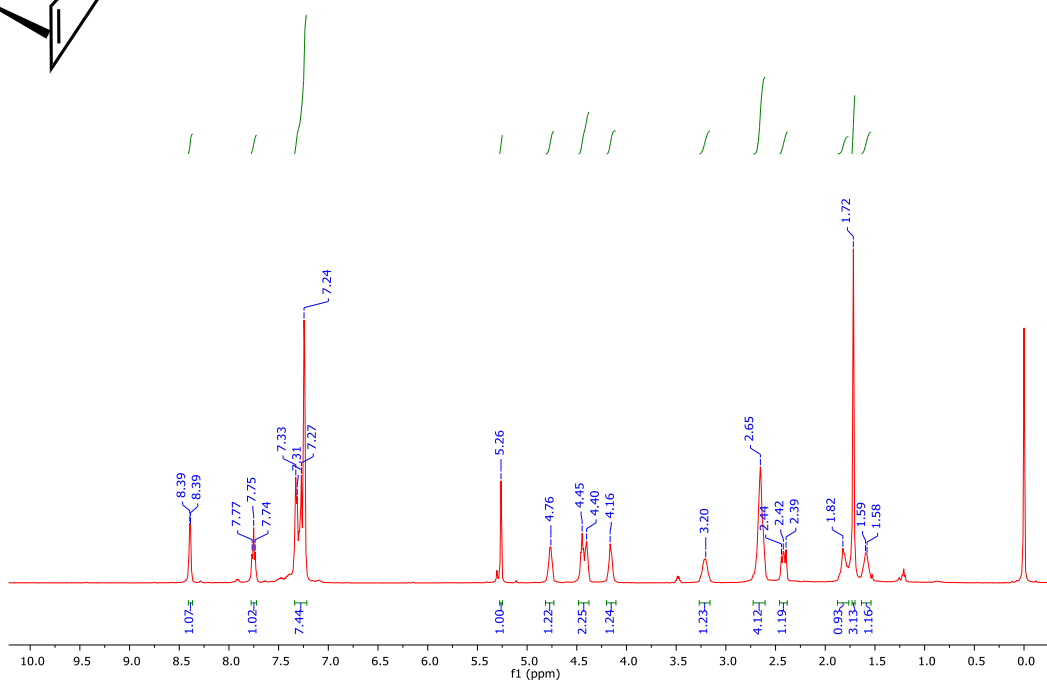




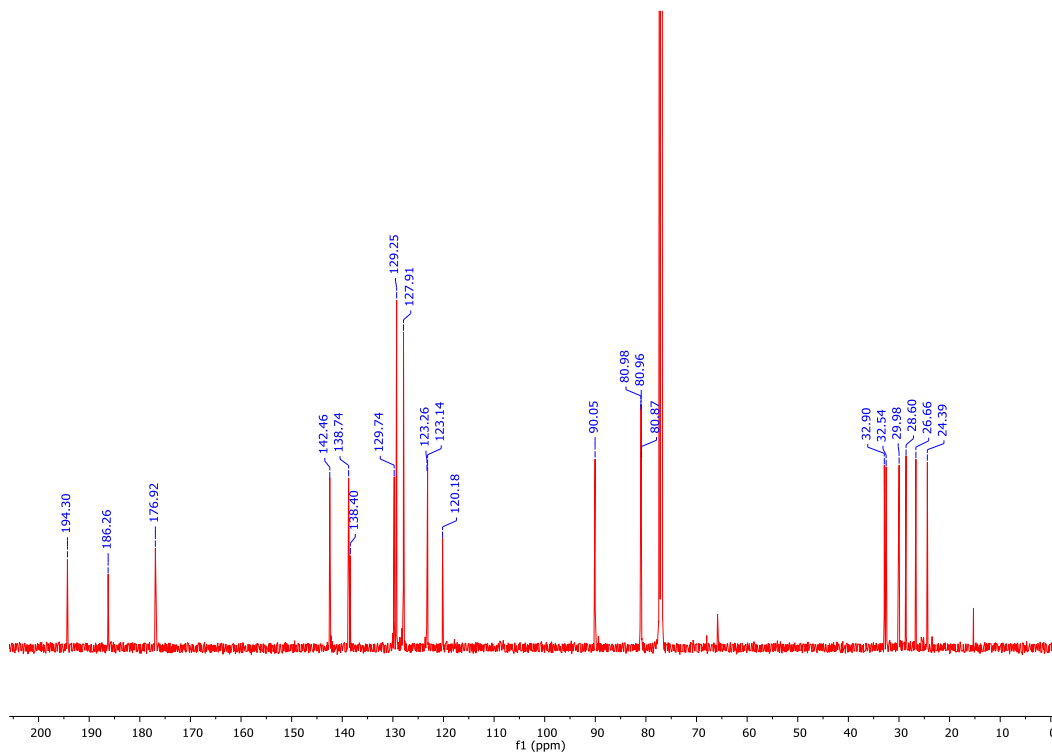
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



6

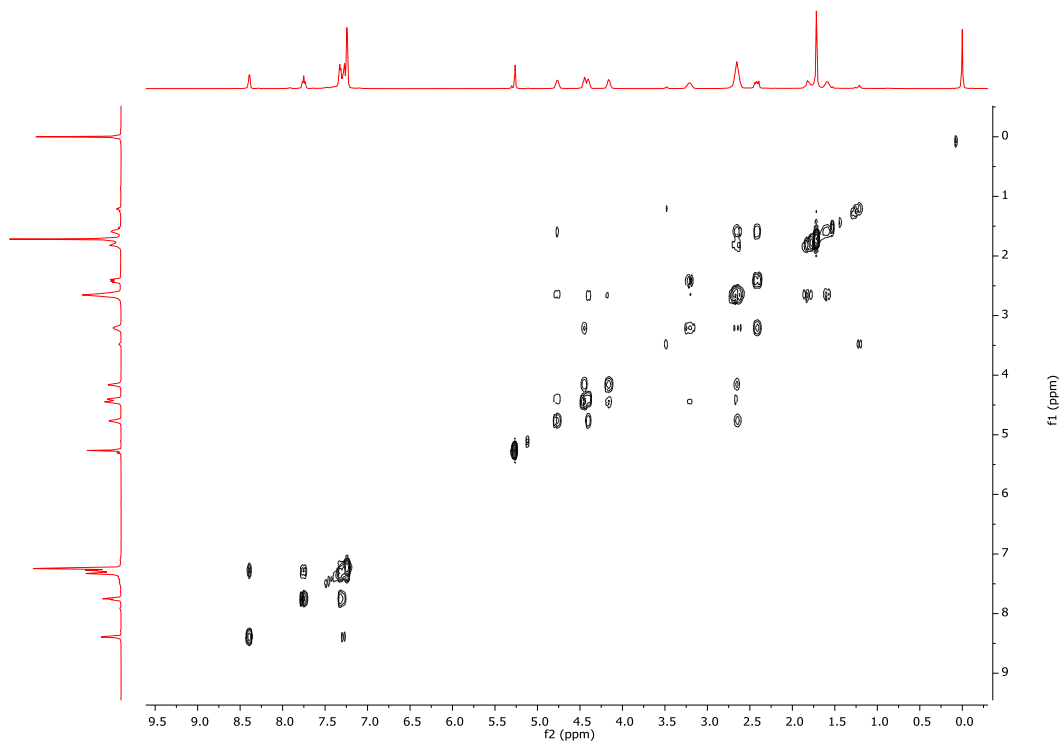


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

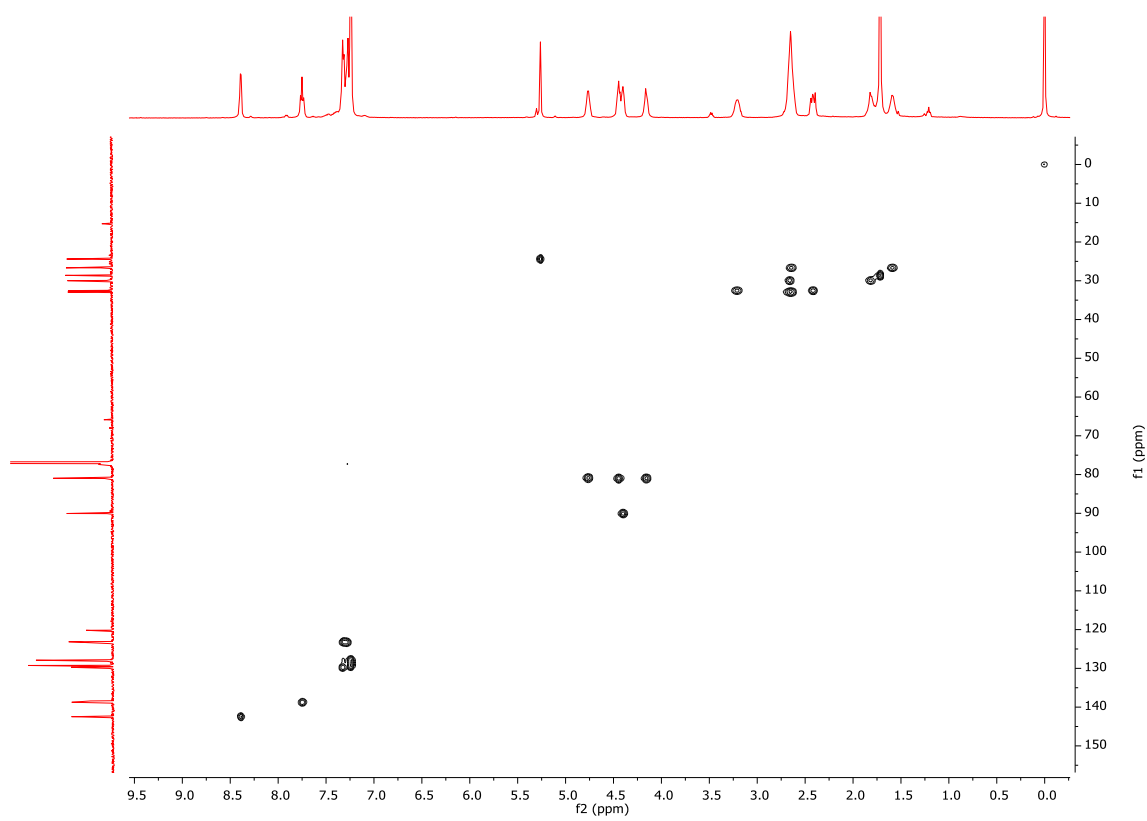


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

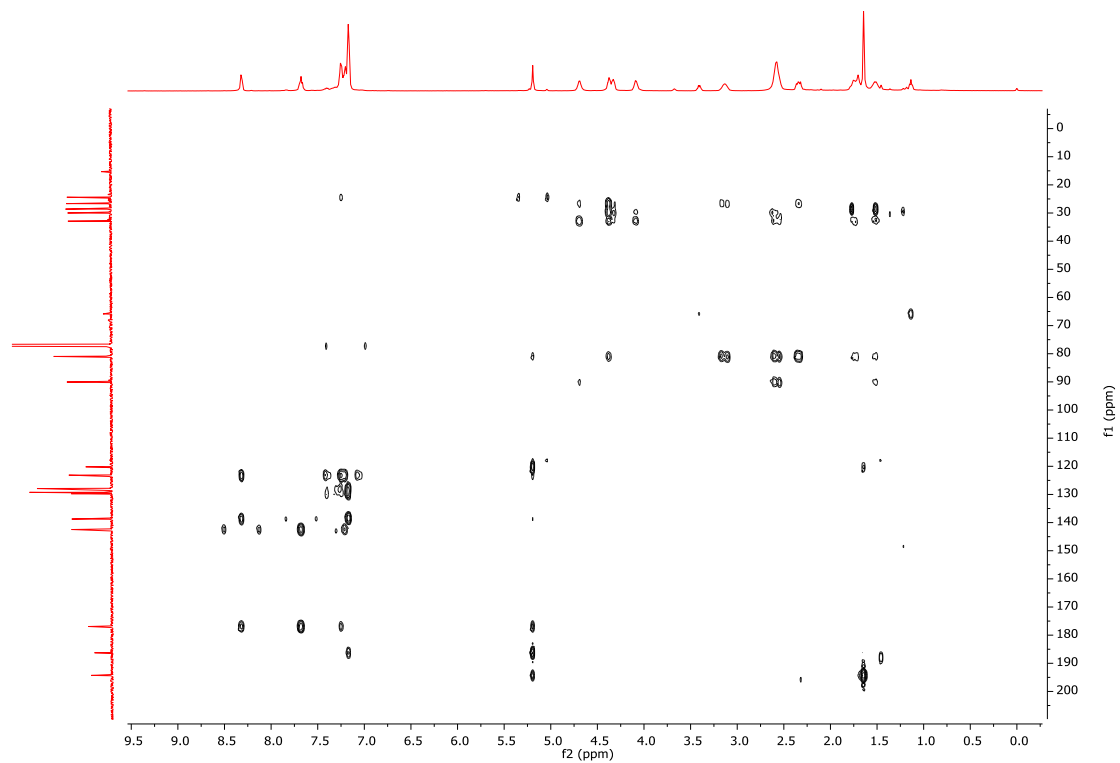


Espectro COSY de **6** en  $\text{CDCl}_3$

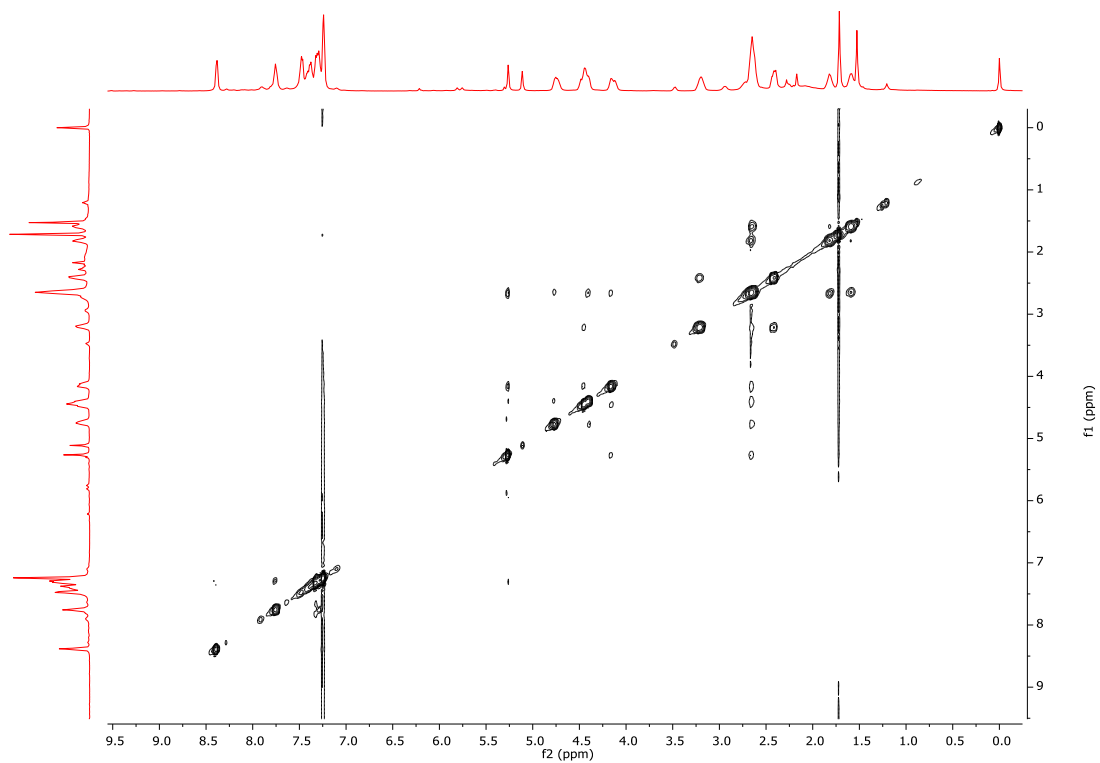


Espectro HSQC de **6** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

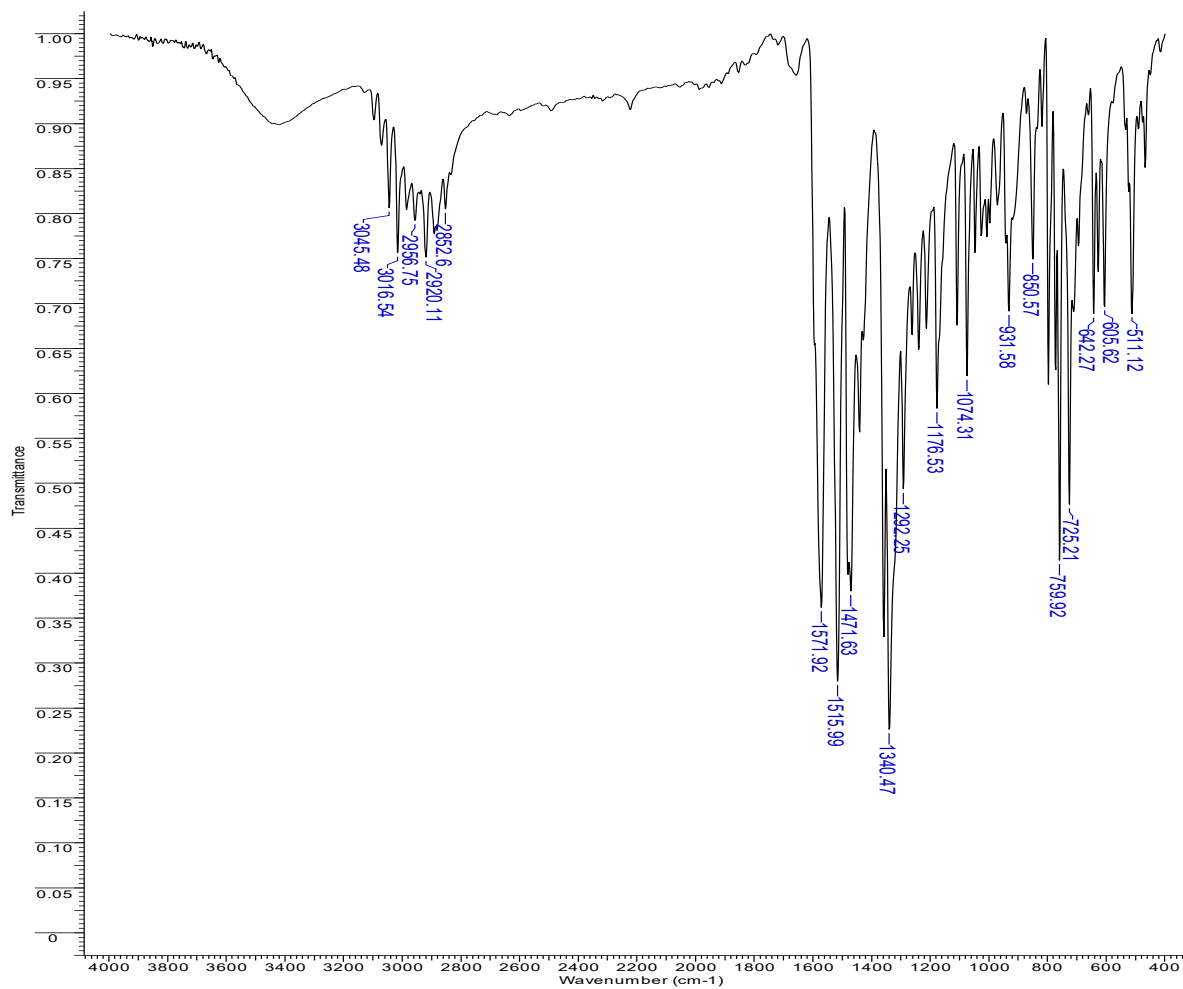


Espectro HMBC de **6** en  $\text{CDCl}_3$



Espectro NOESY de **6** en  $\text{CDCl}_3$

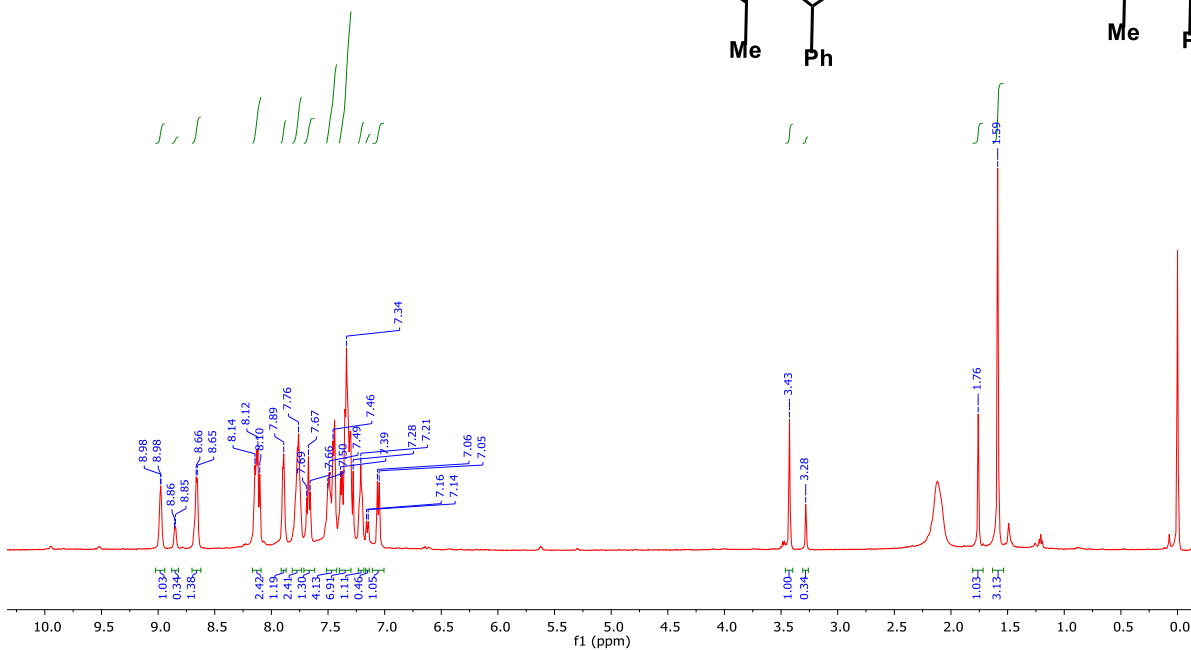
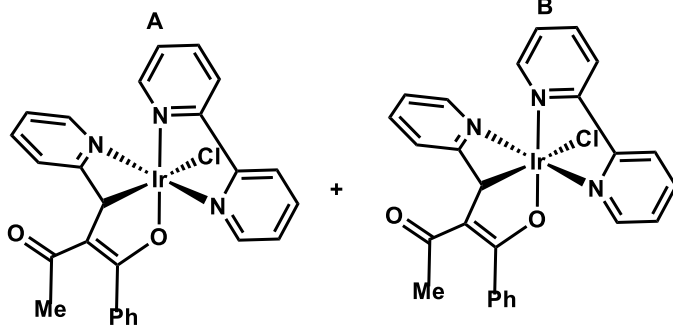
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



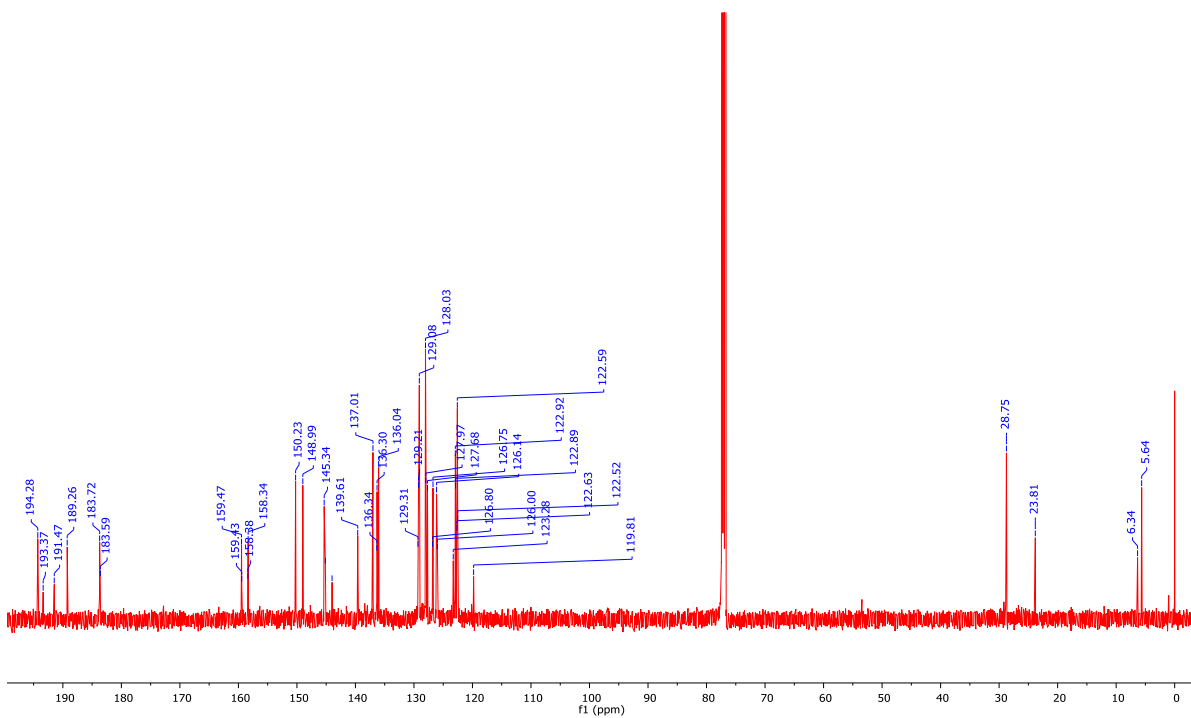
Espectro IR de 6 en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

7

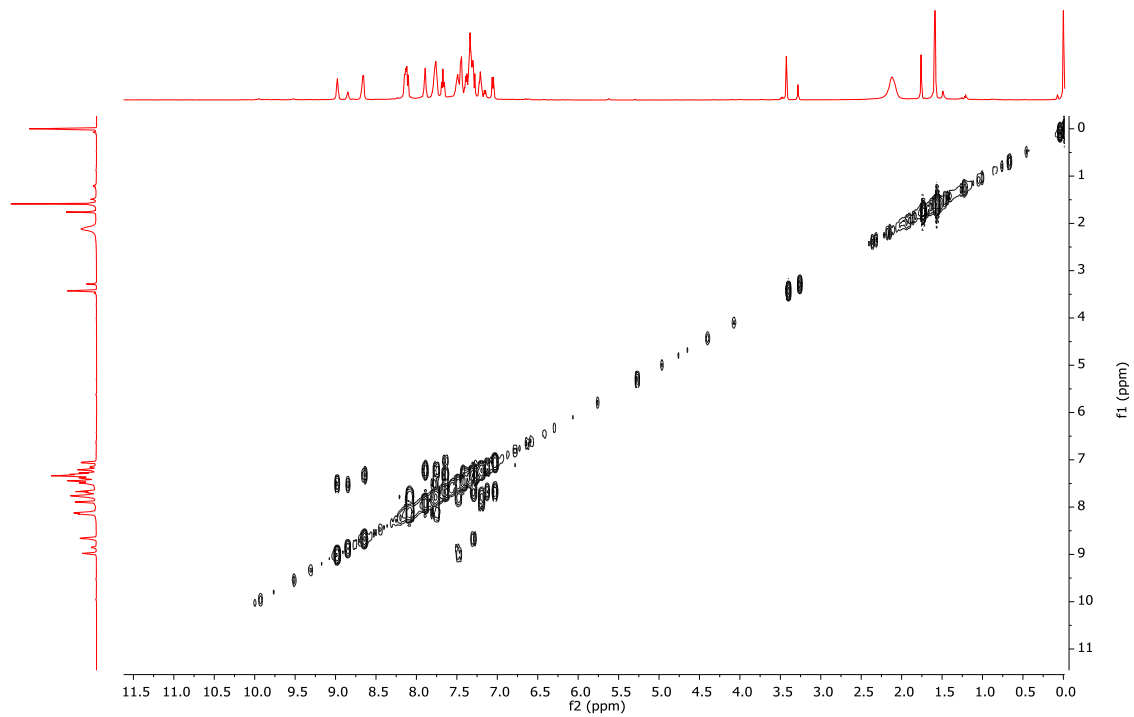


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

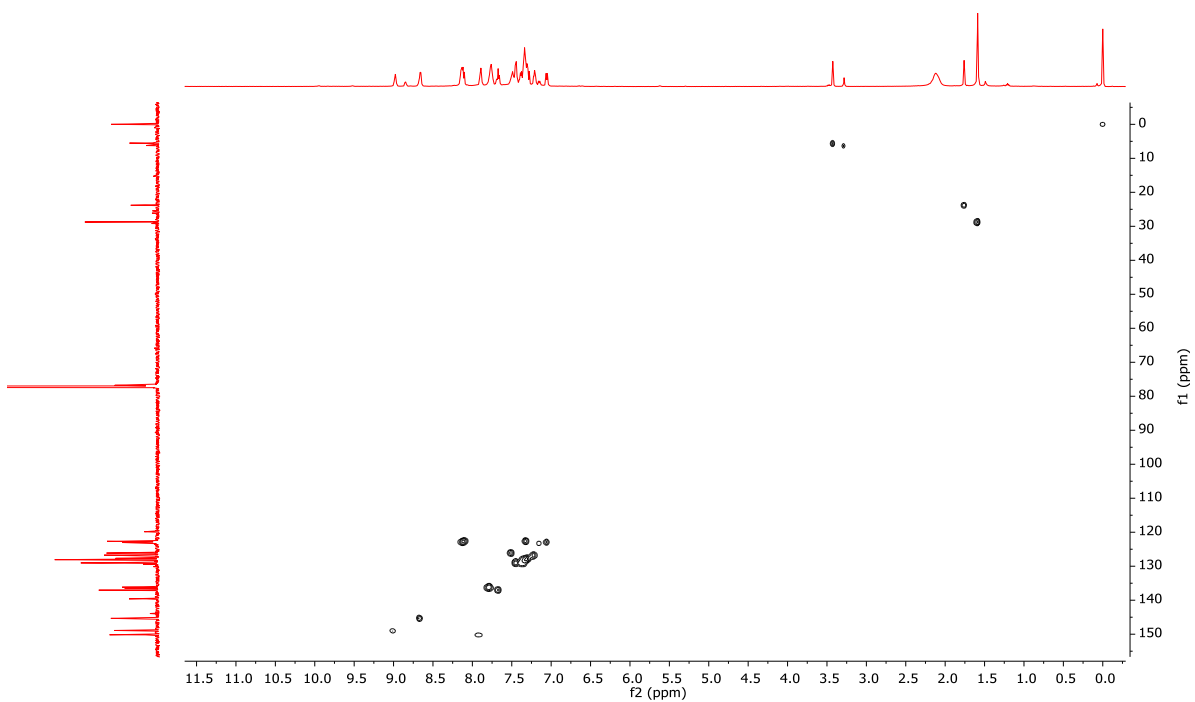


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

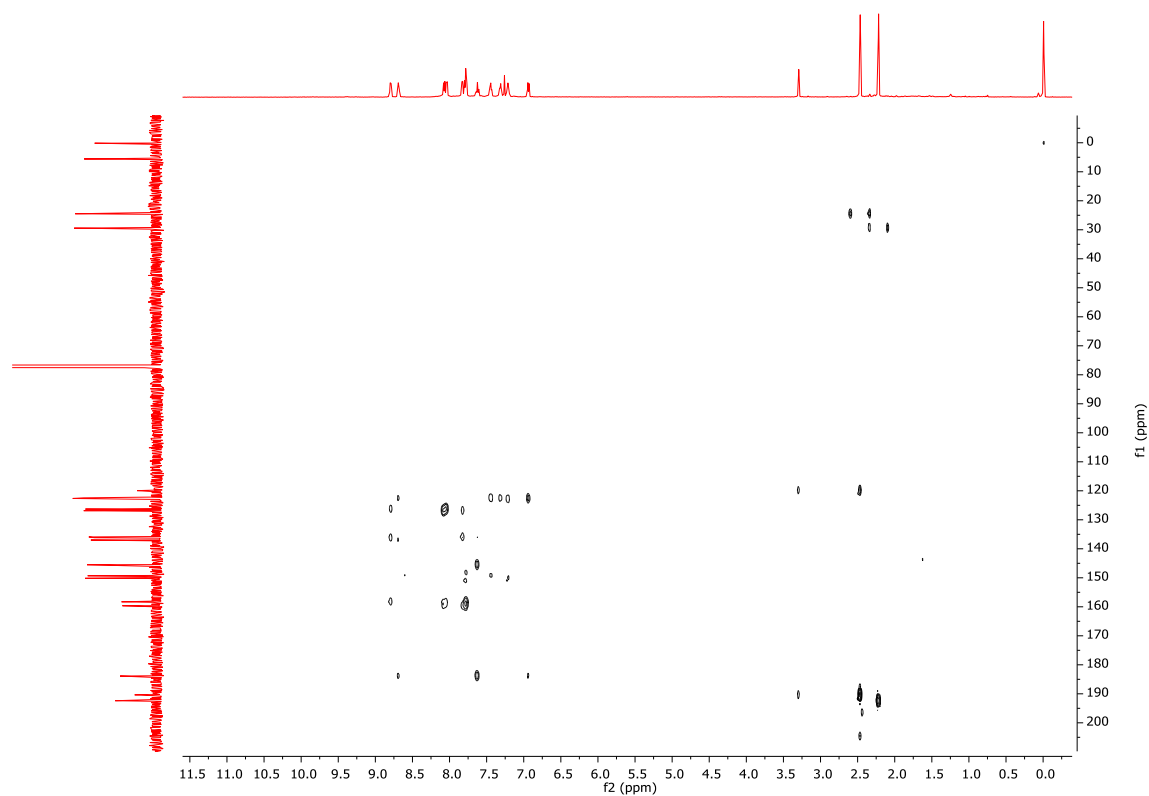


Espectro COSY de **7** en  $\text{CDCl}_3$

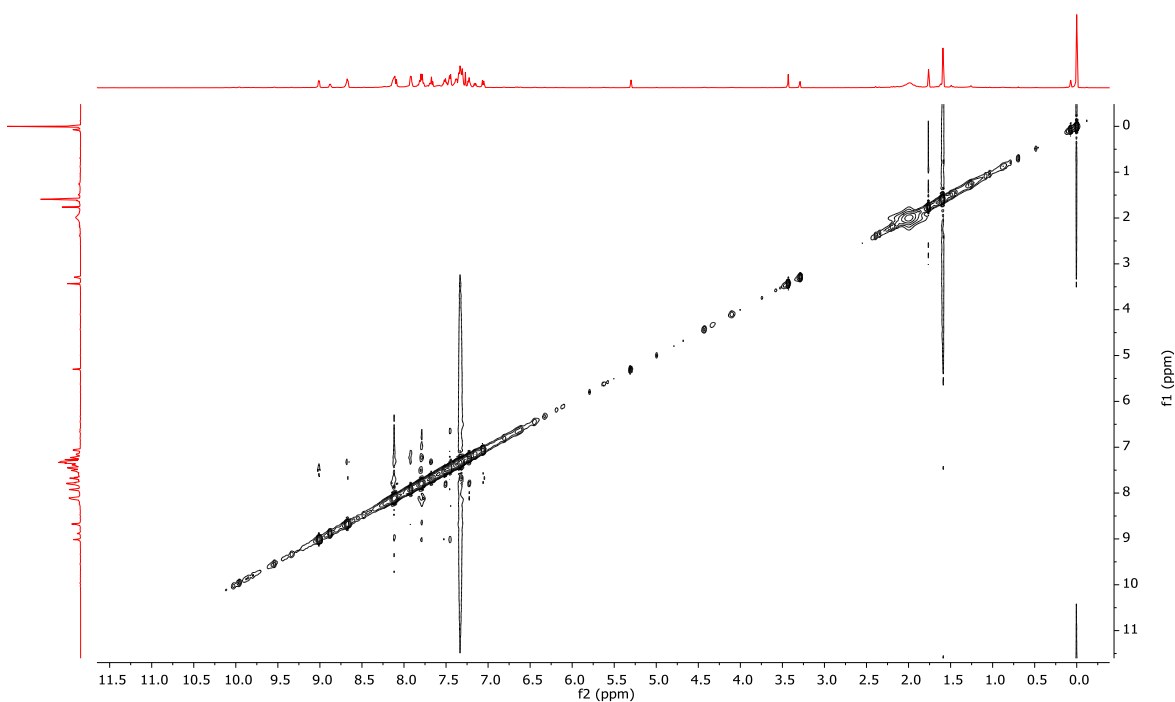


Espectro HSQC de **7** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

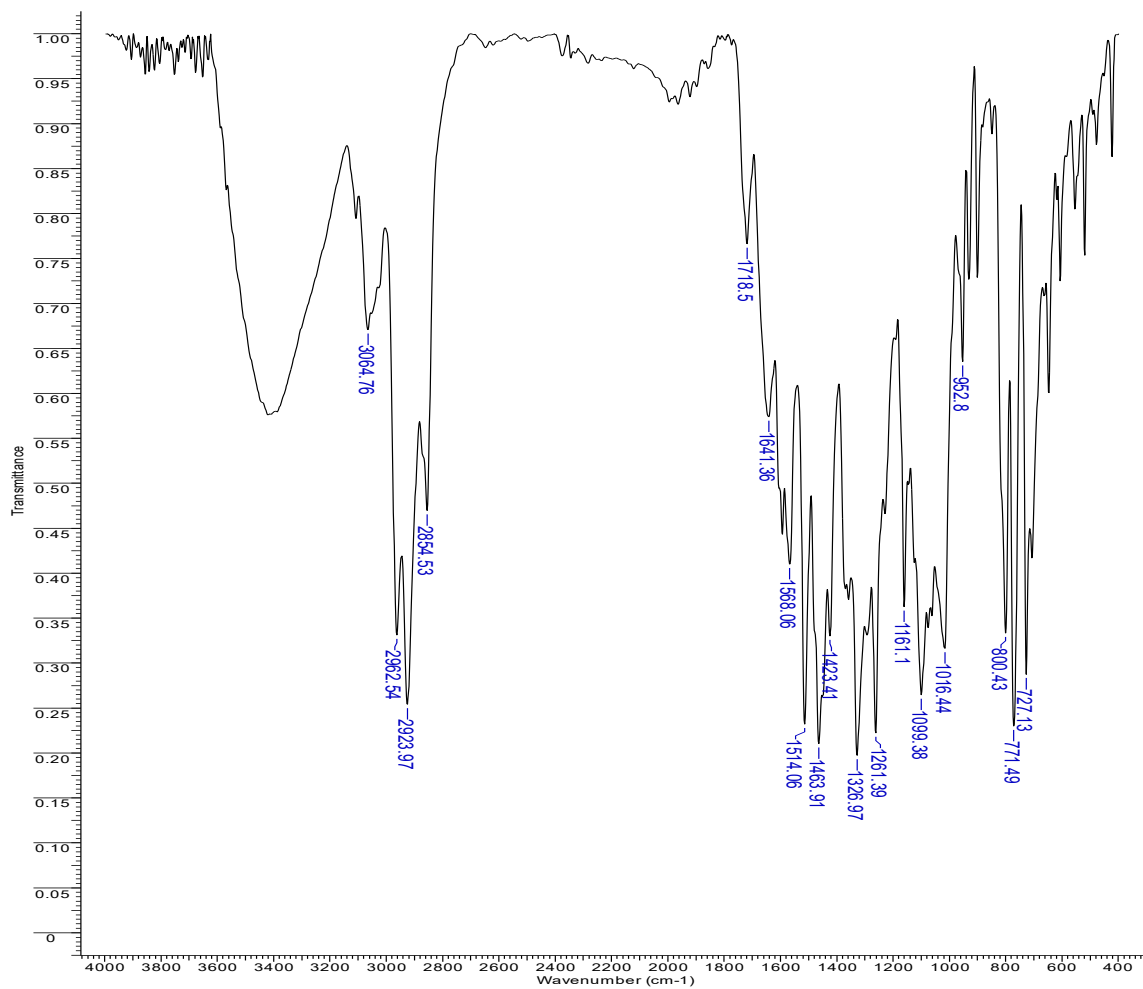


Espectro HMBC de **7** en  $\text{CDCl}_3$



Espectro NOESY de **7** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

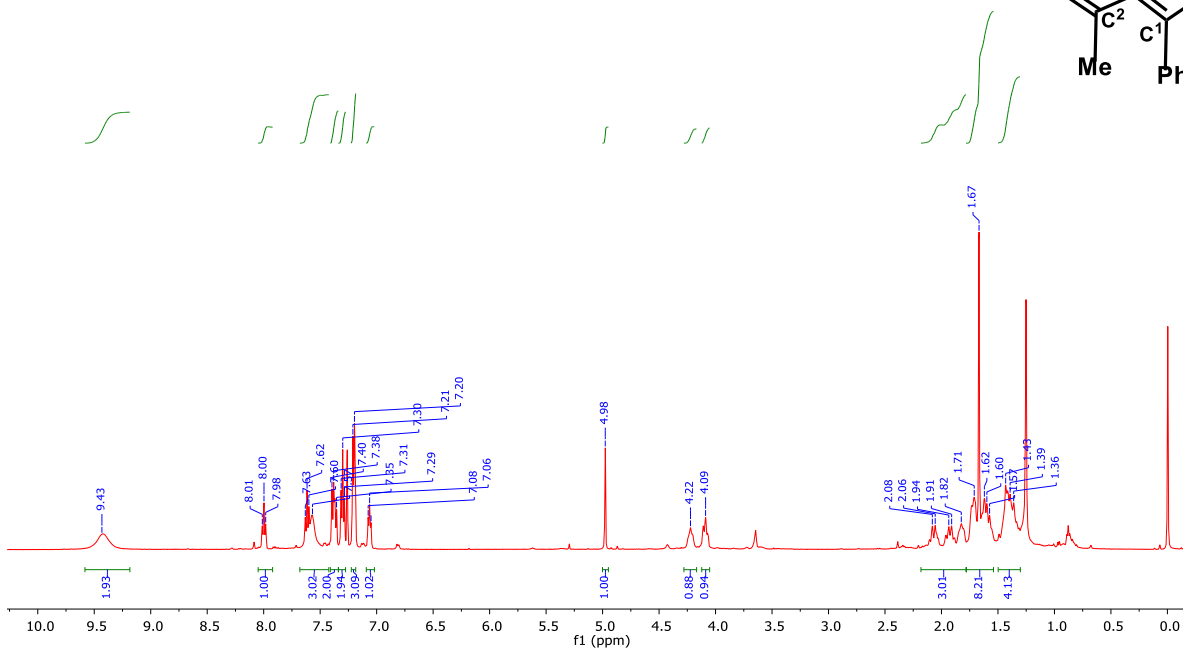
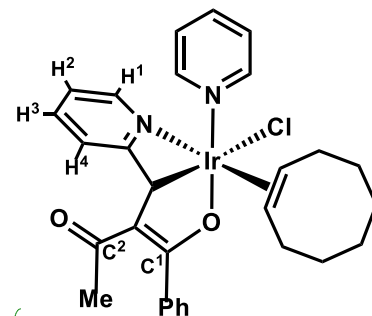


Espectro IR de 7 en KBr

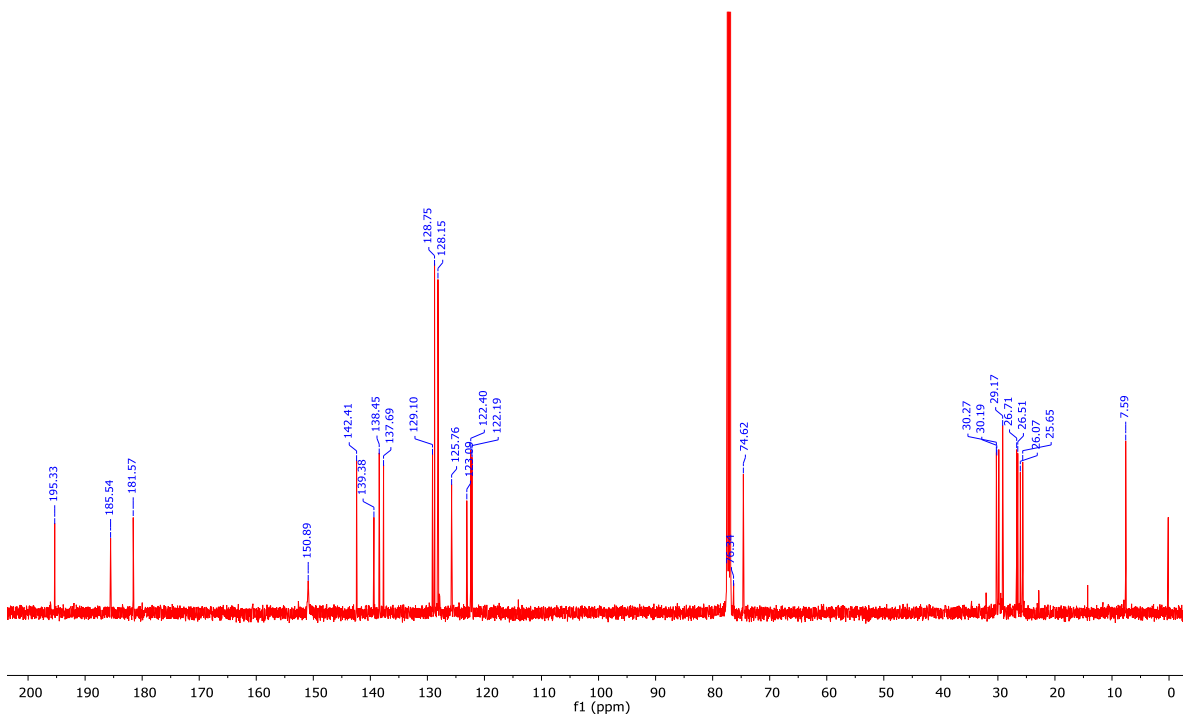


Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

8

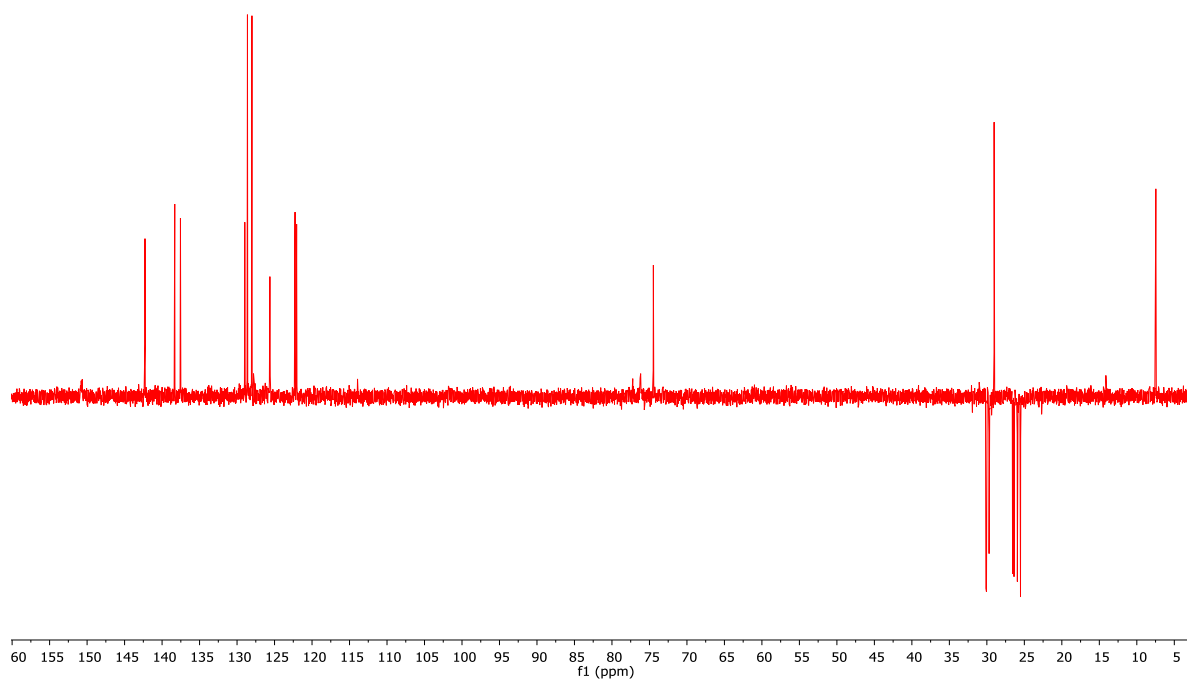


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

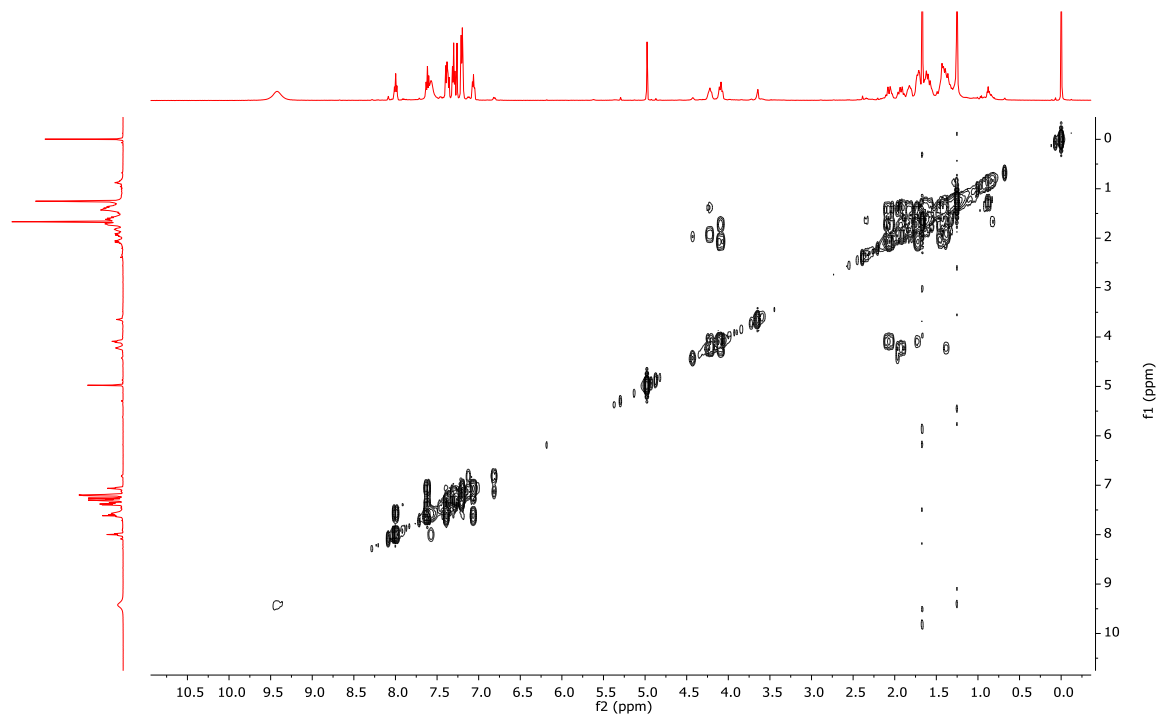


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

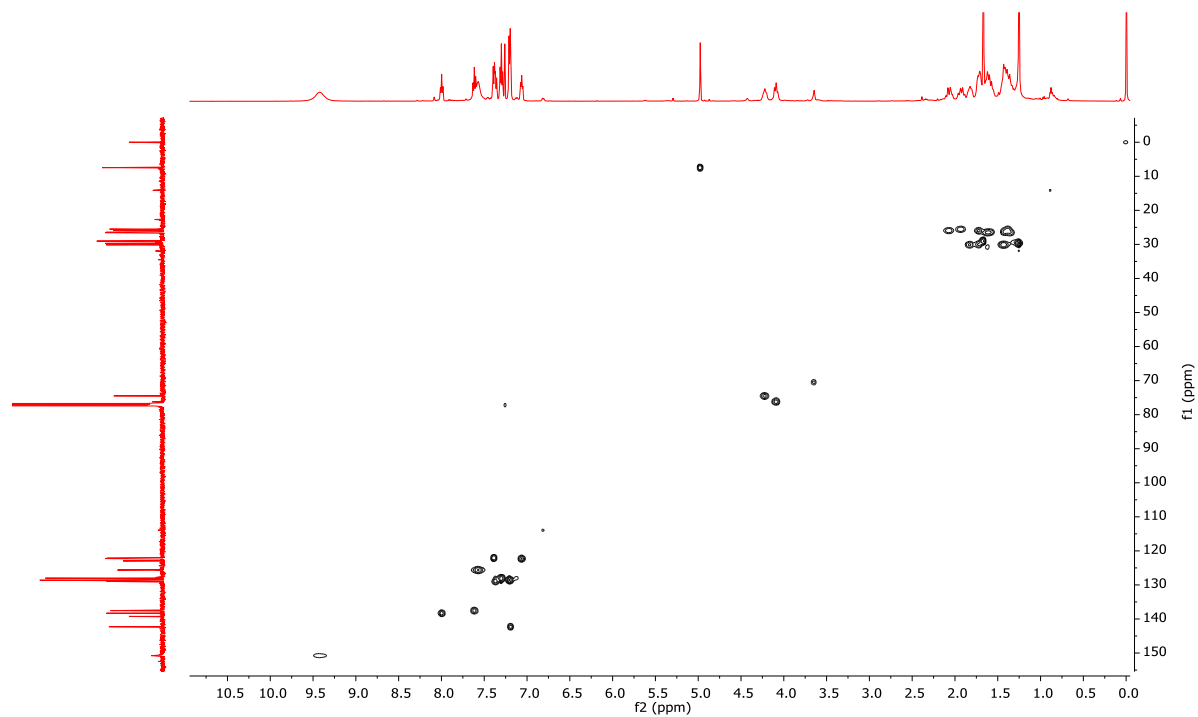


Espectro DEPT 135 de **8** en CDCl<sub>3</sub>

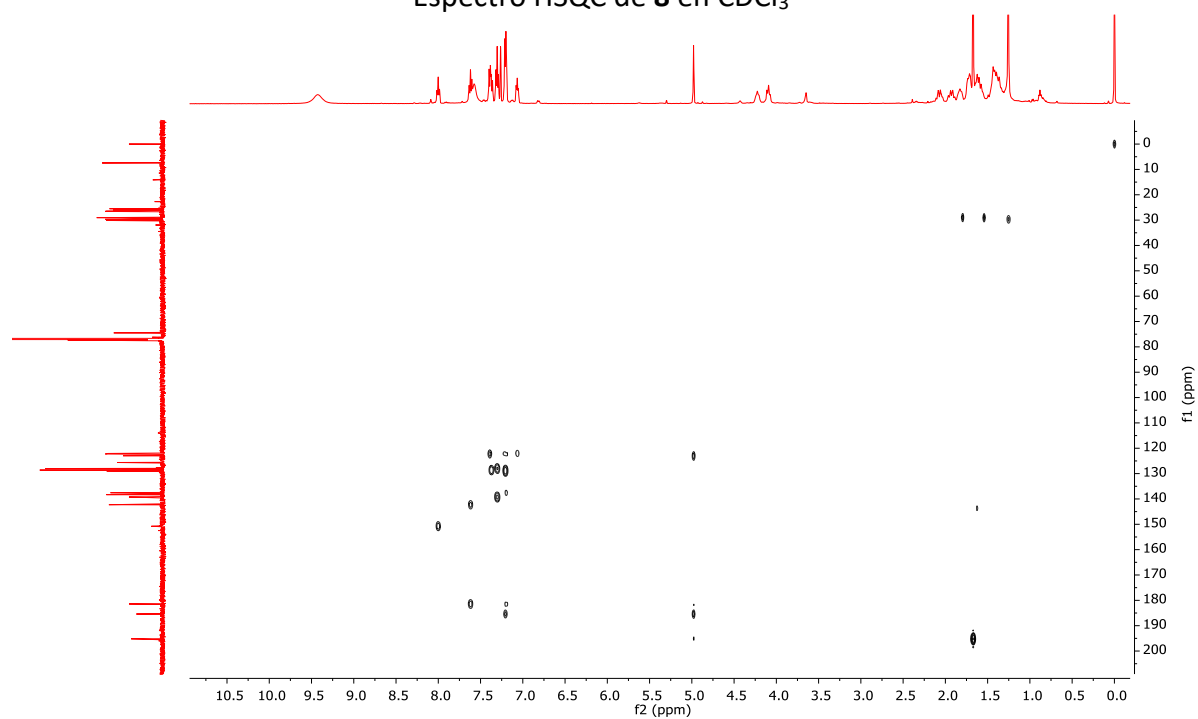


Espectro COSY de **8** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

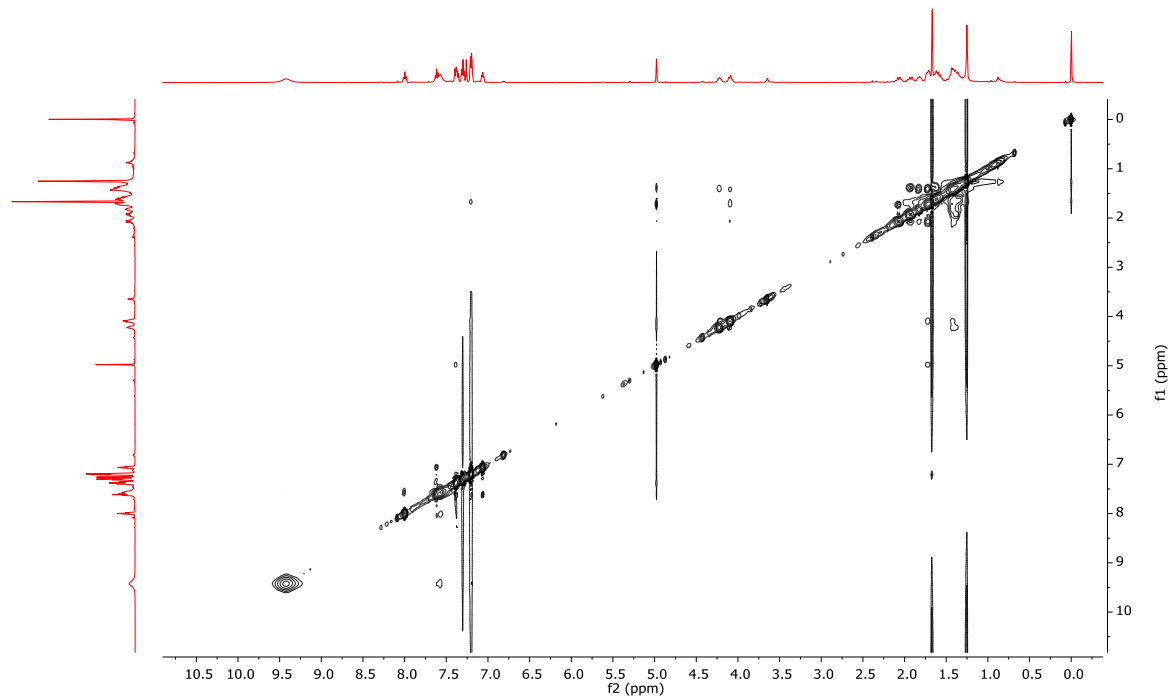


Espectro HSQC de **8** en  $\text{CDCl}_3$

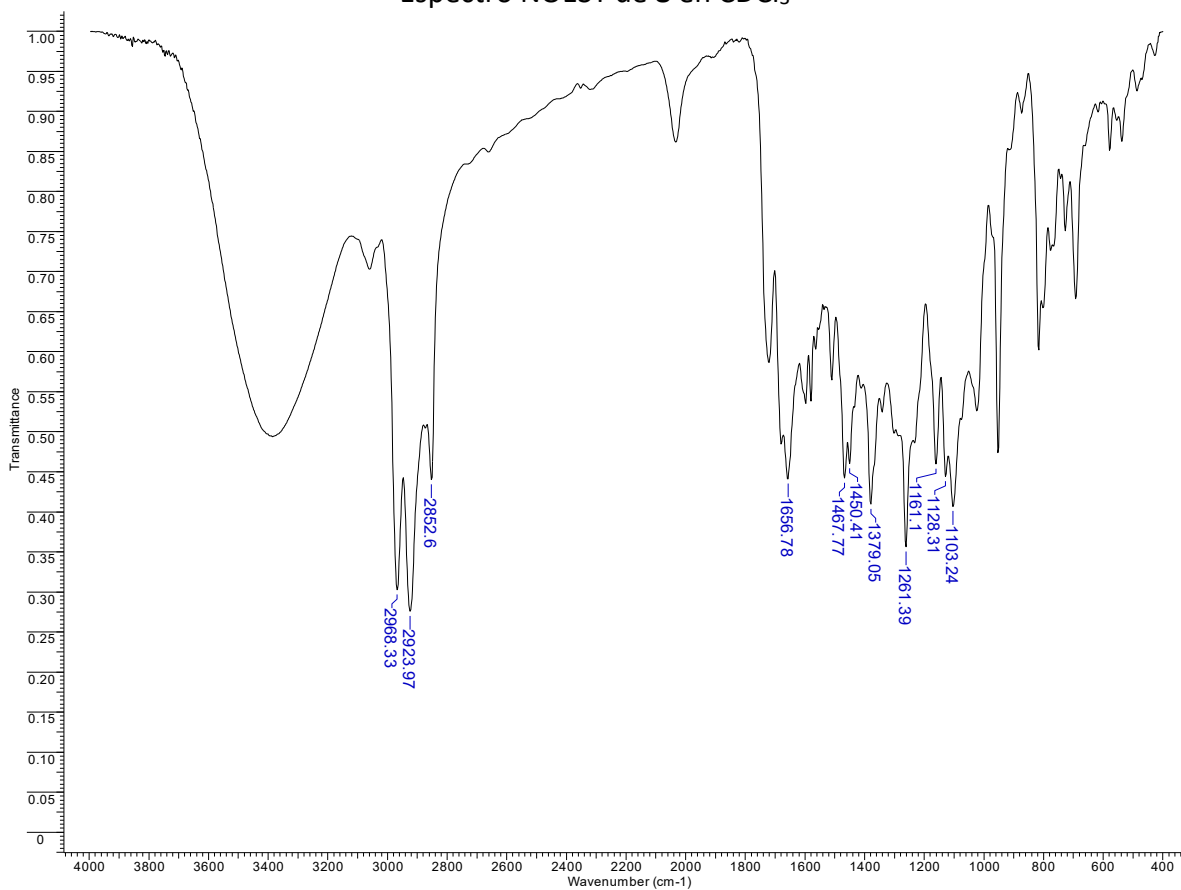


Espectro HMBC de **8** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



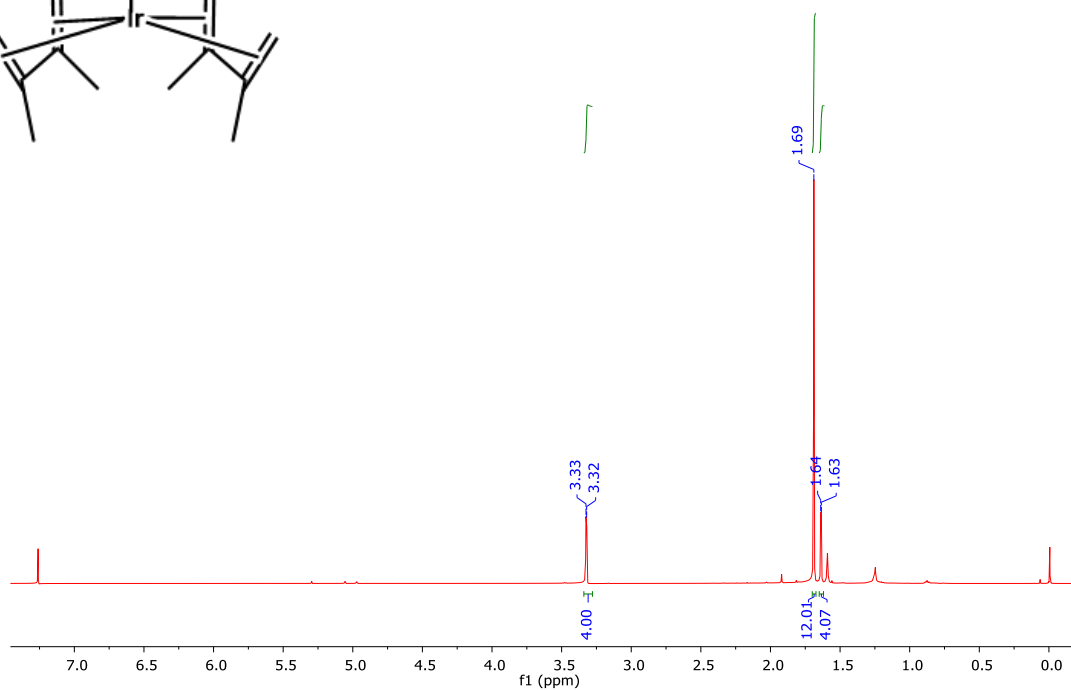
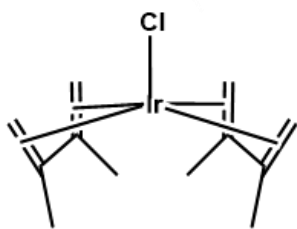
Espectro NOESY de **8** em CDCl<sub>3</sub>



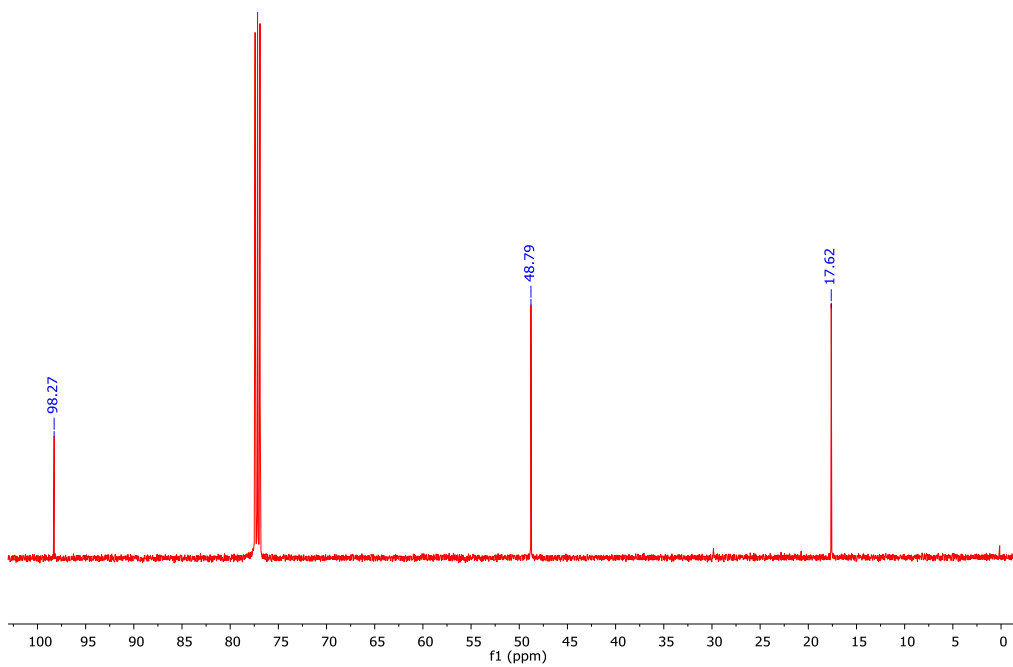
Espectro IR de **8** em KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

9

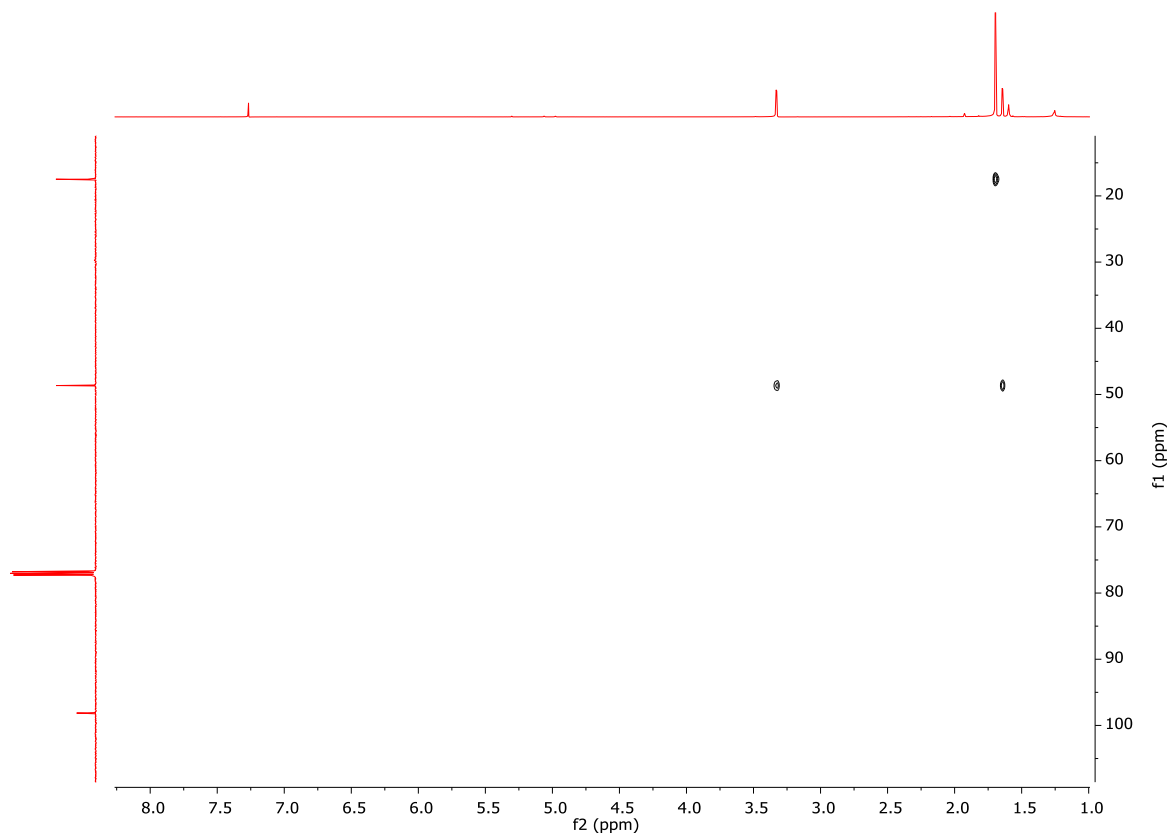


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



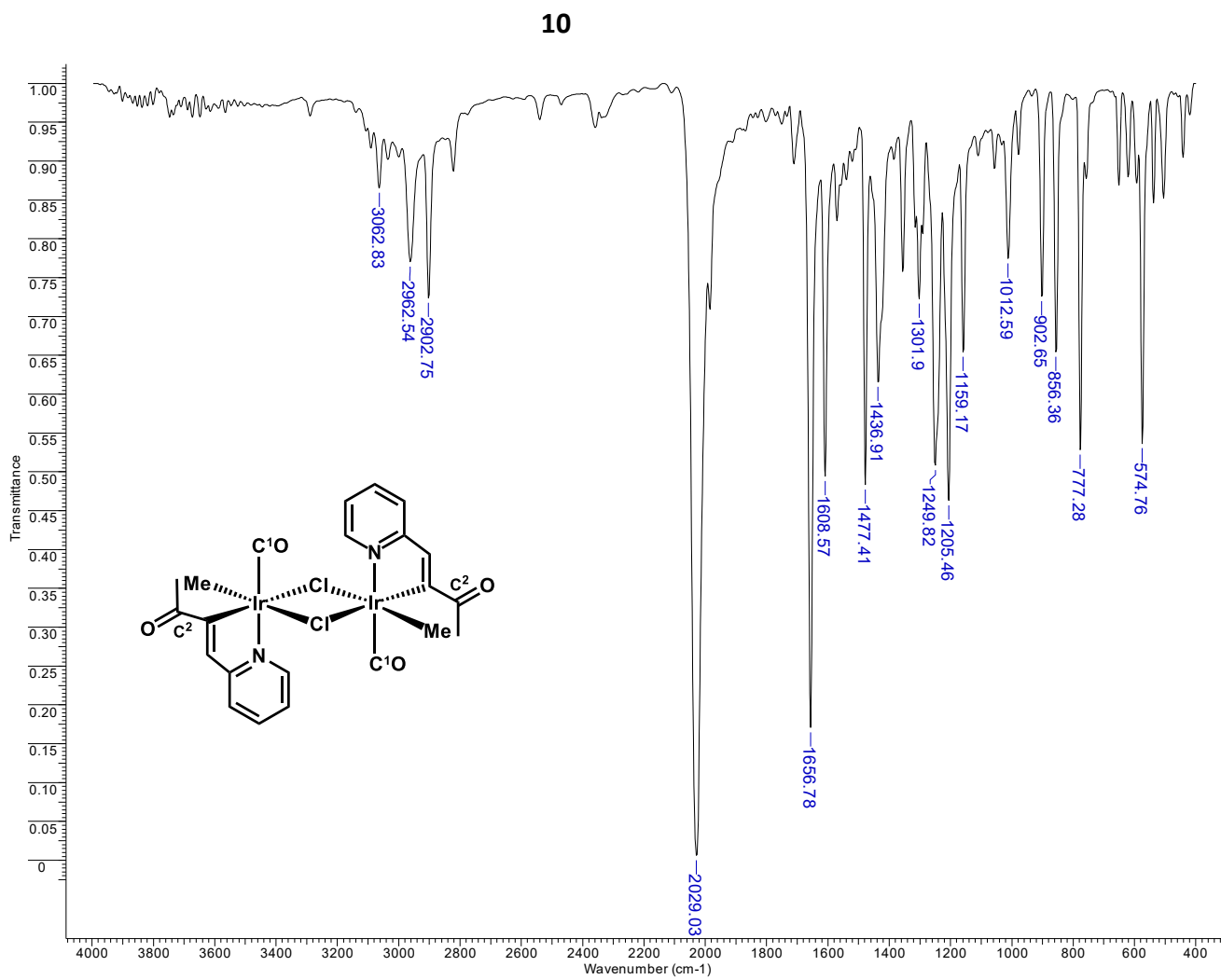
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



Espectro HSQC de **9** en CDCl<sub>3</sub>

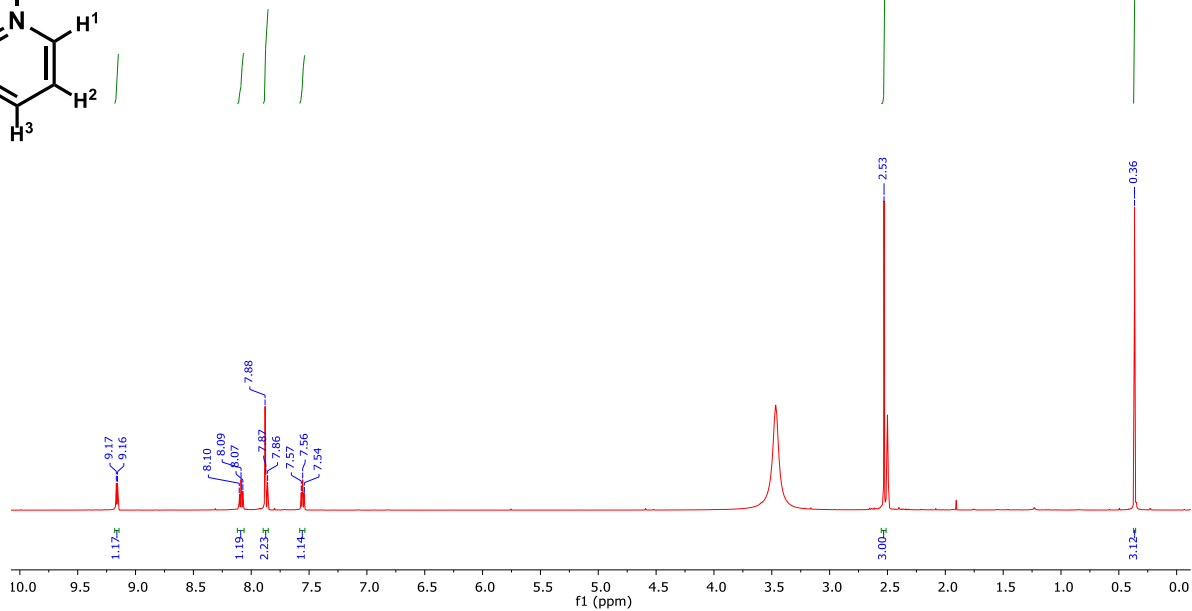
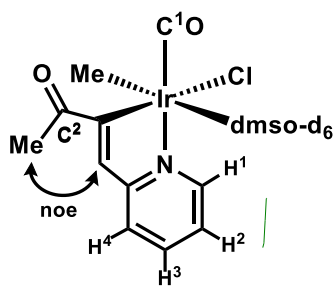
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



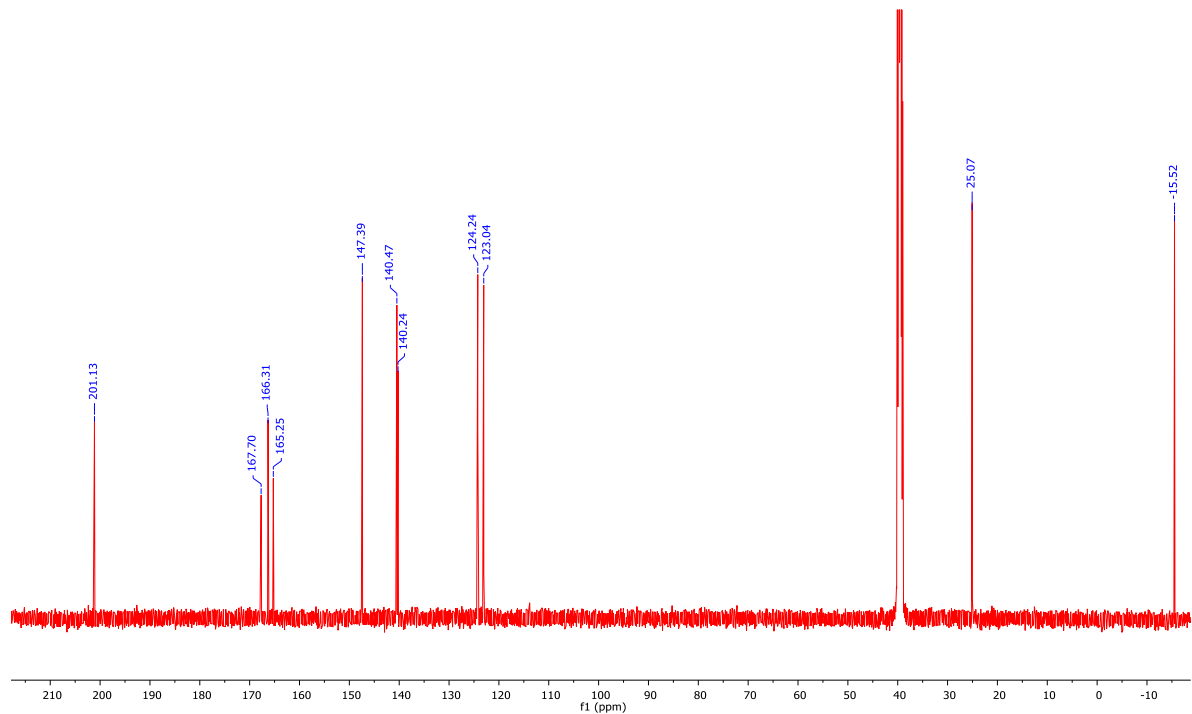
Espectro IR de **10** en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

11



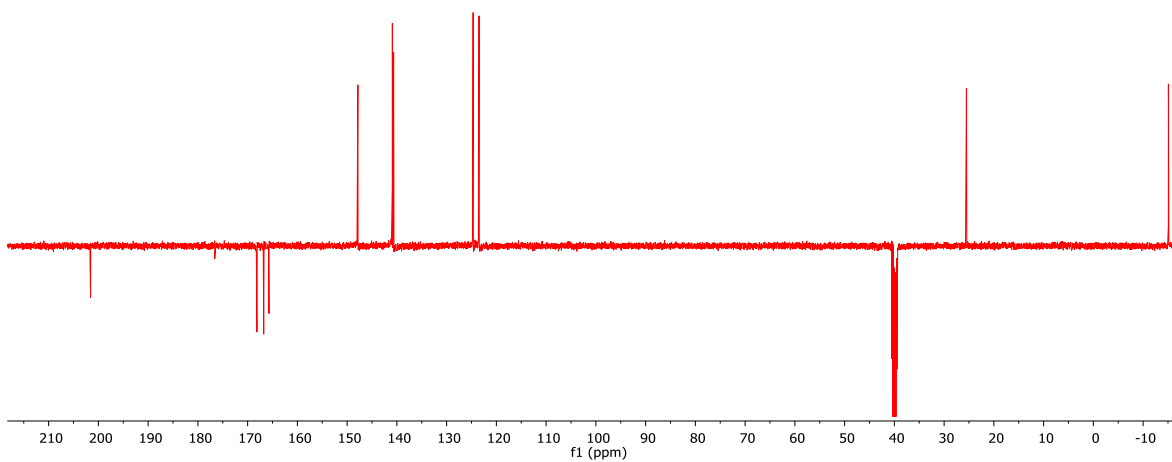
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>)



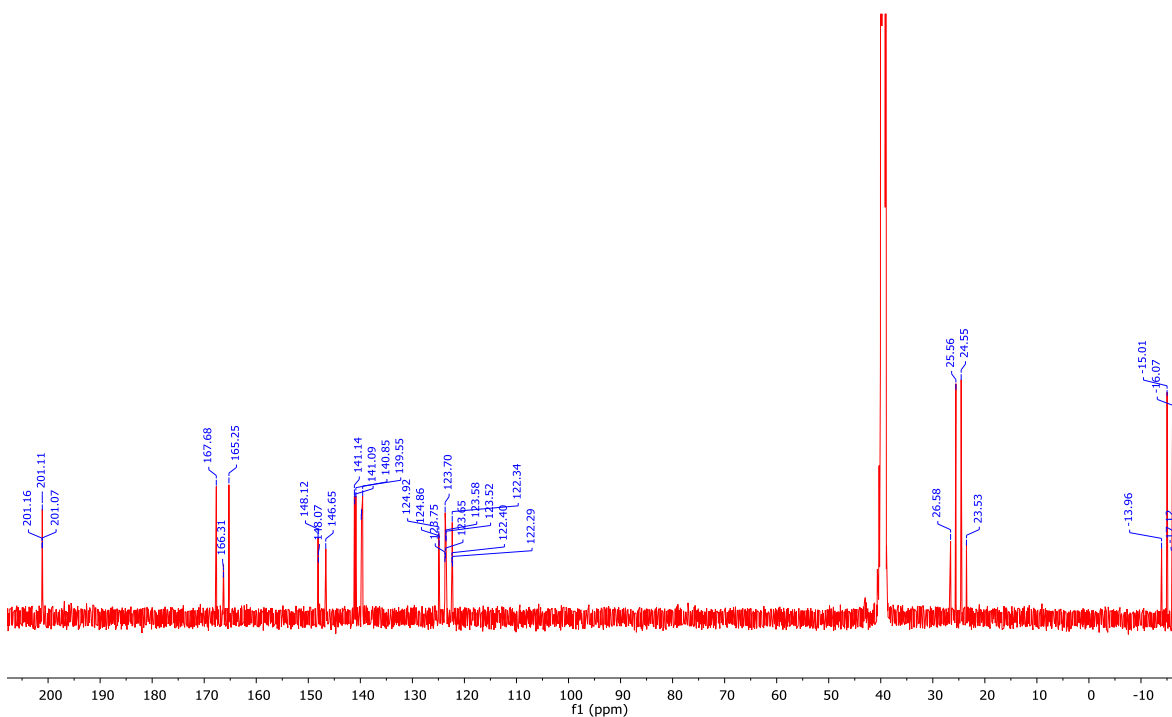
Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>)



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

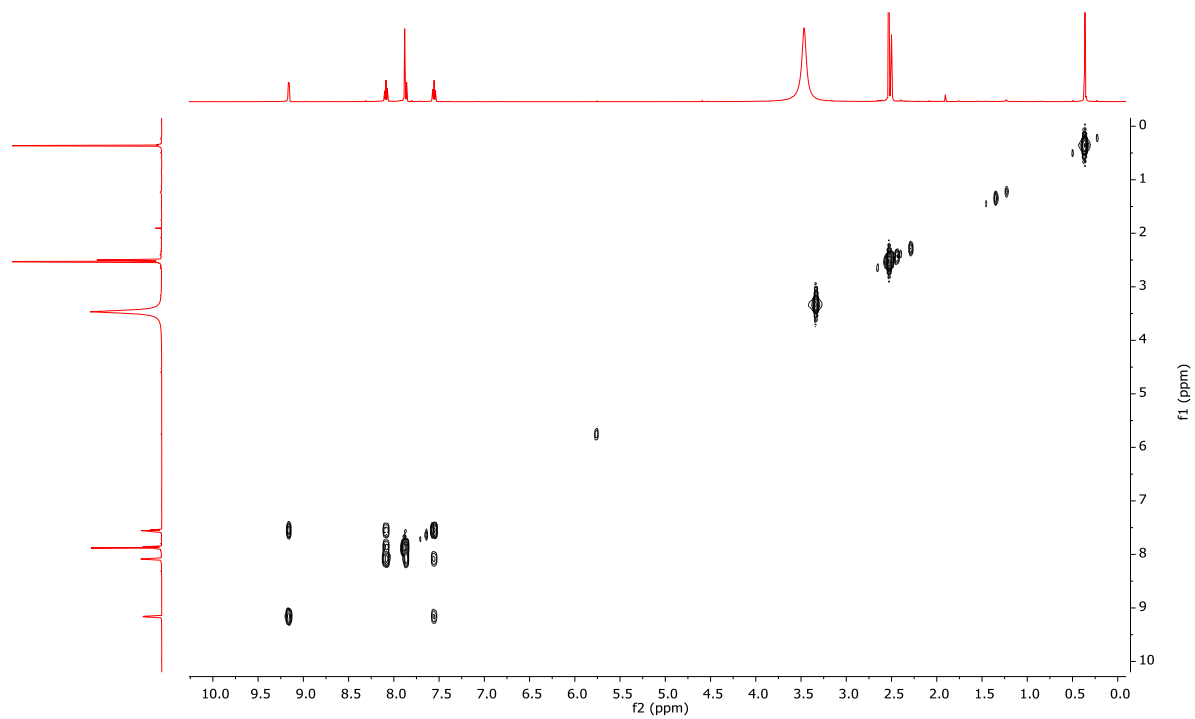


Espectro APT de **11** en dms0-d<sub>6</sub>

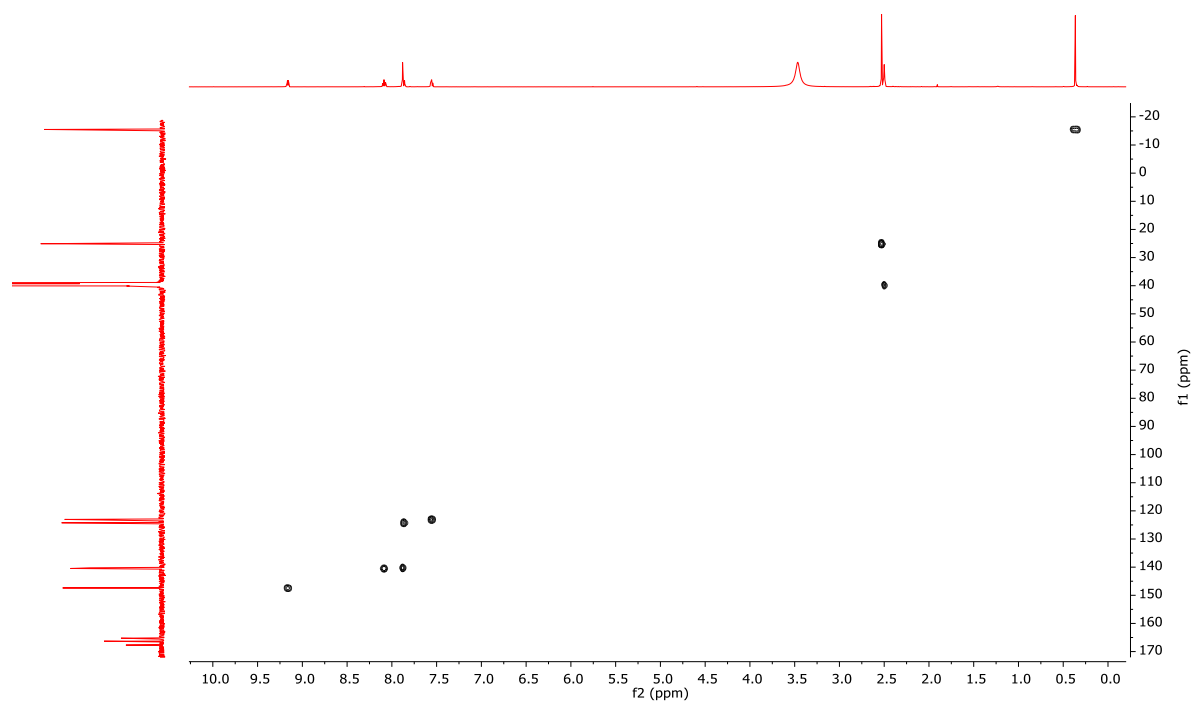


Espectro GATED de **11** en dms0-d<sub>6</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

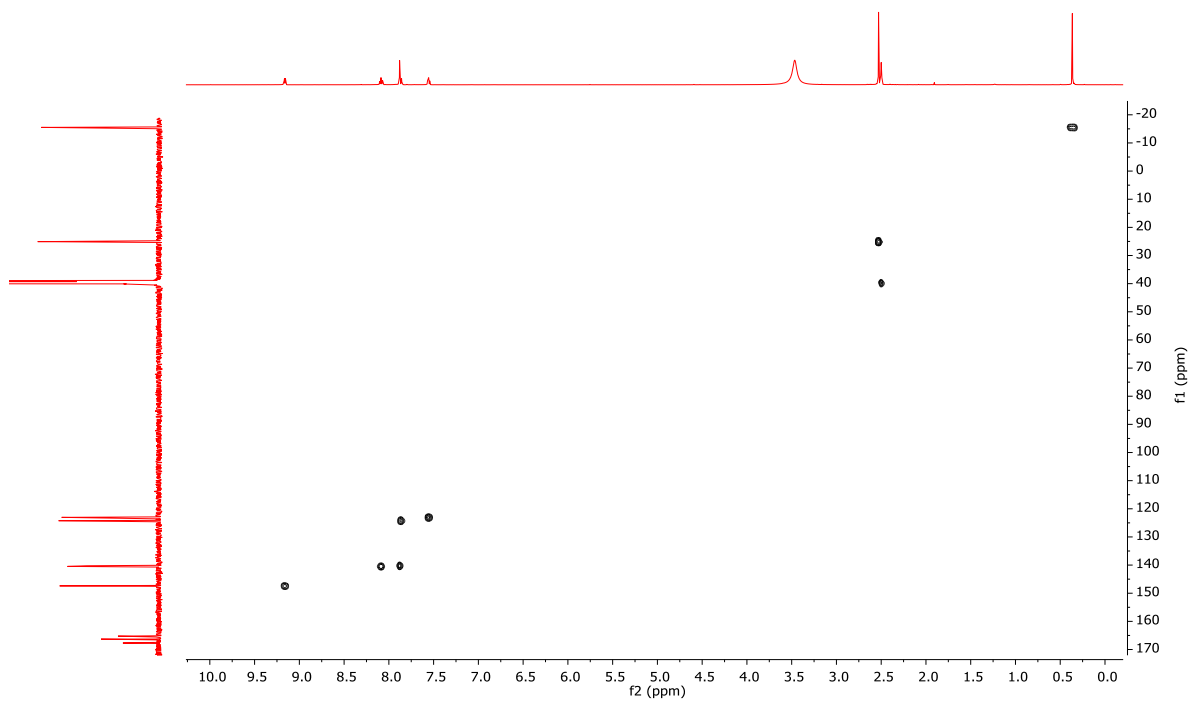


Espectro COSY de **11** en dms0-d<sub>6</sub>

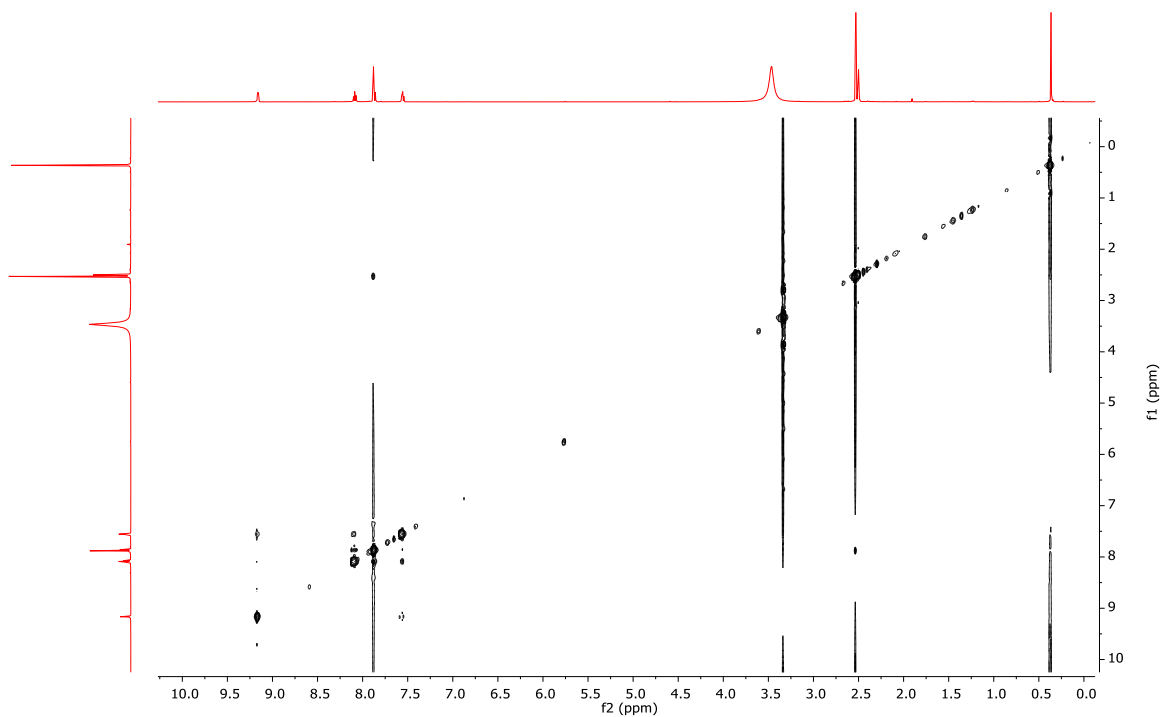


Espectro HSQC de **11** en dms0-d<sub>6</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

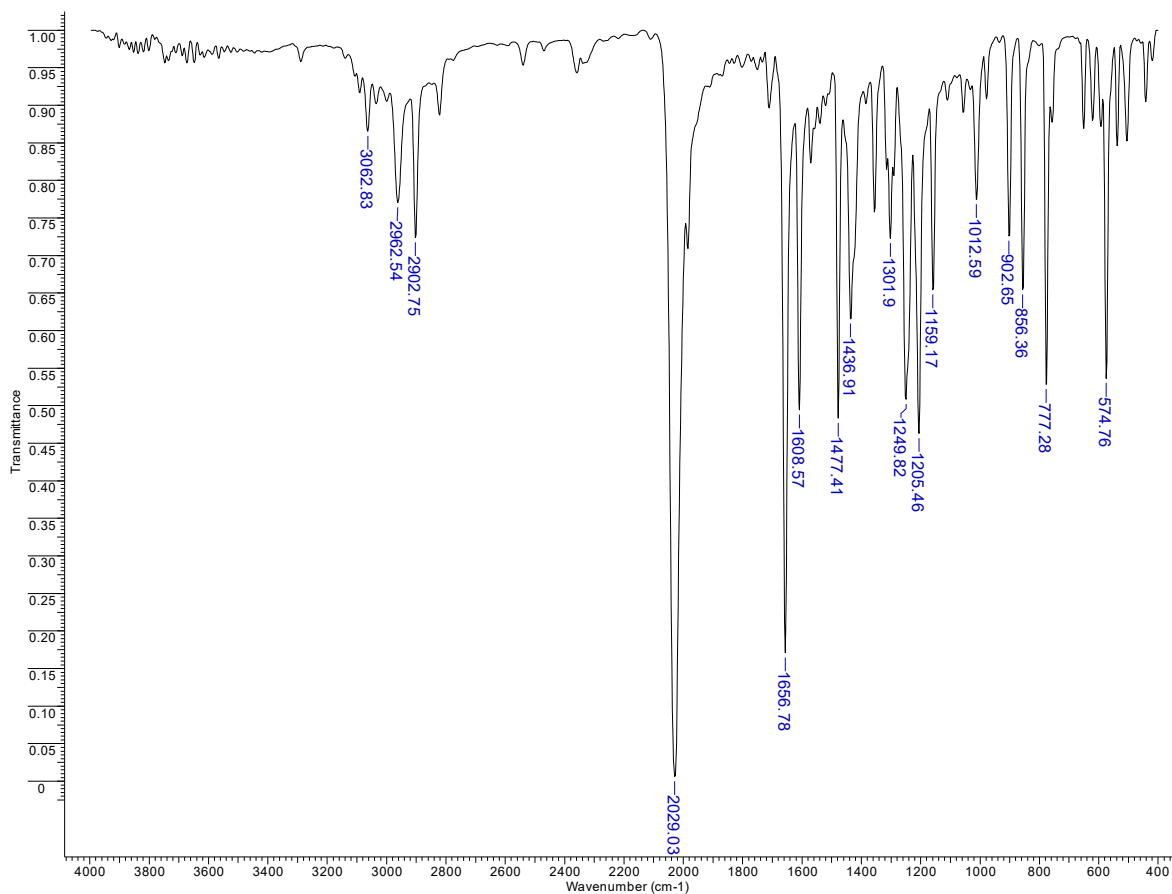


Espectro HMBC de **11** en dms0-d<sub>6</sub>



Espectro NOESY de **11** en dms0-d<sub>6</sub>

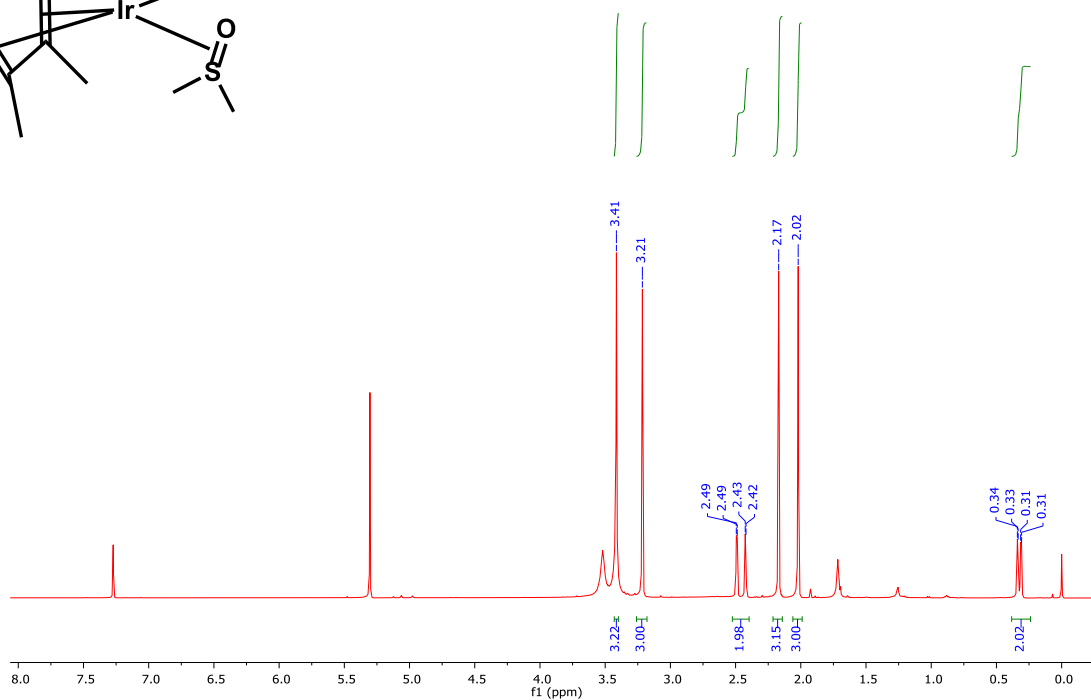
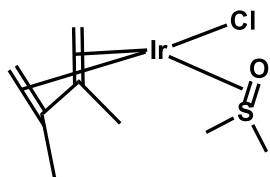
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



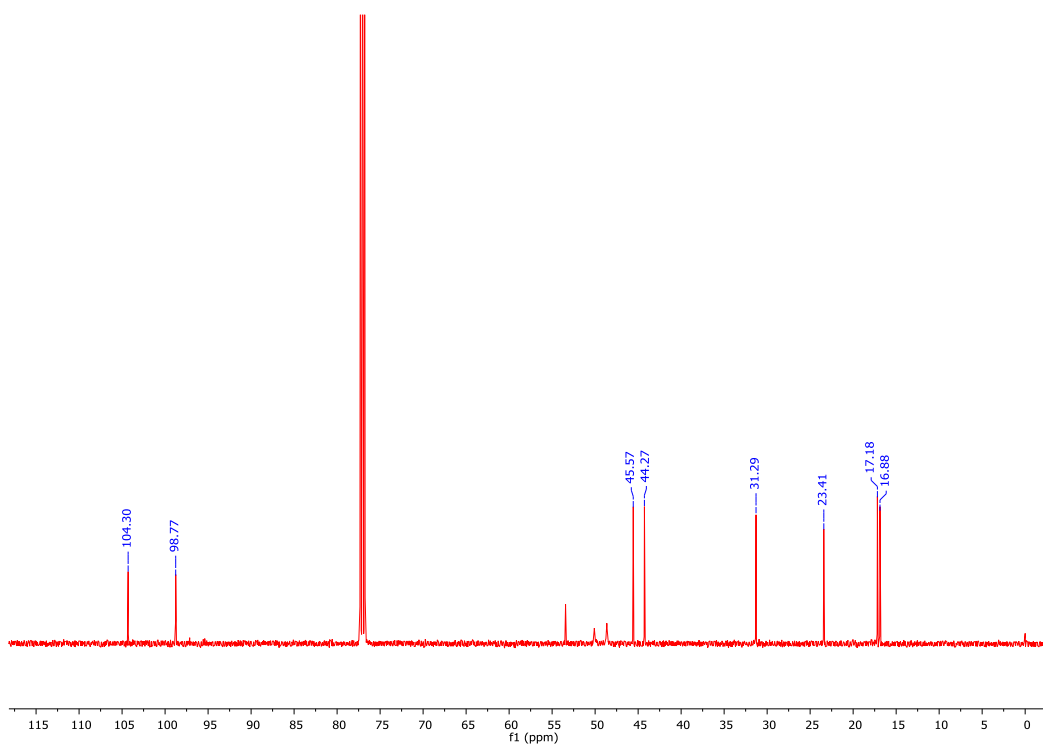
Espectro IR de **11** en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

12

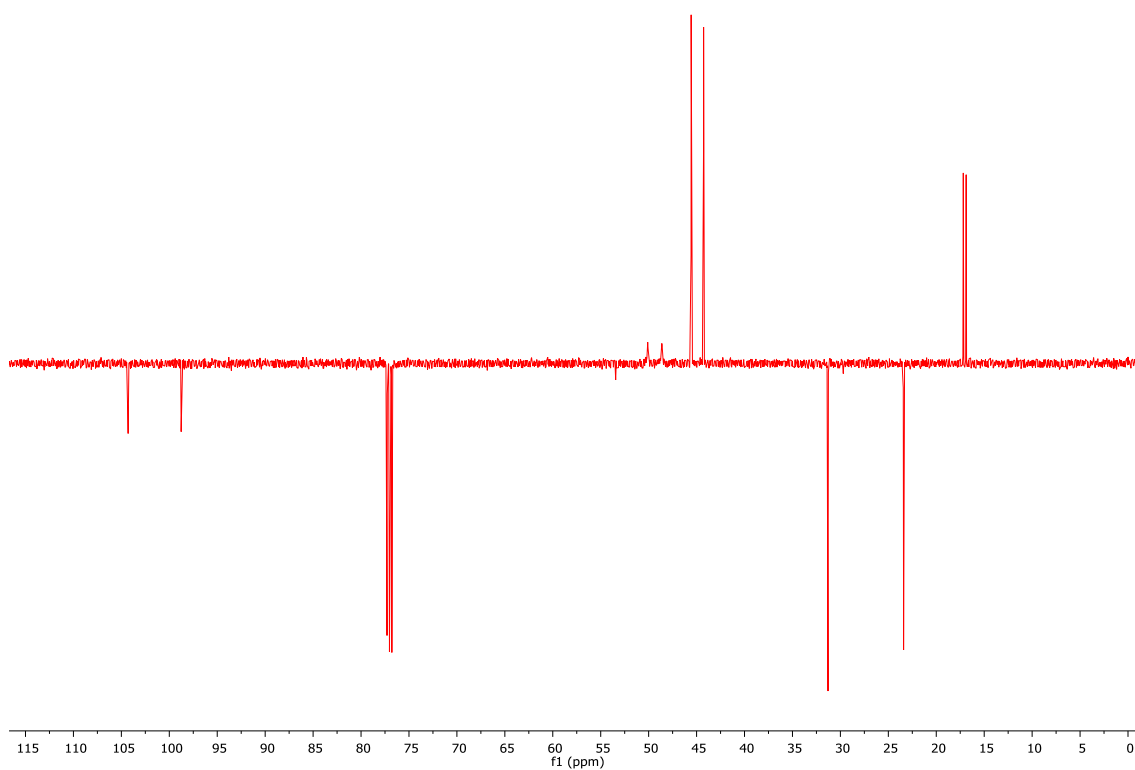


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

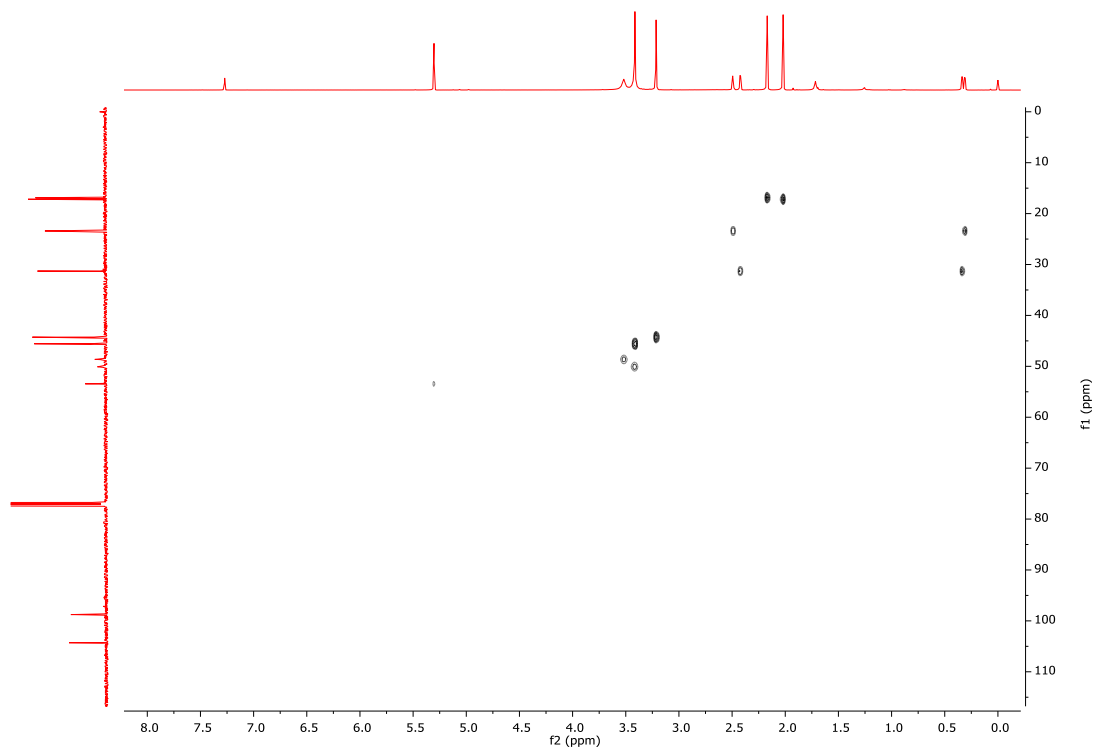


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

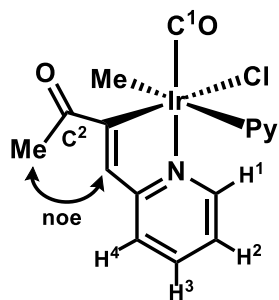


Espectro APT de **12** en  $\text{CDCl}_3$

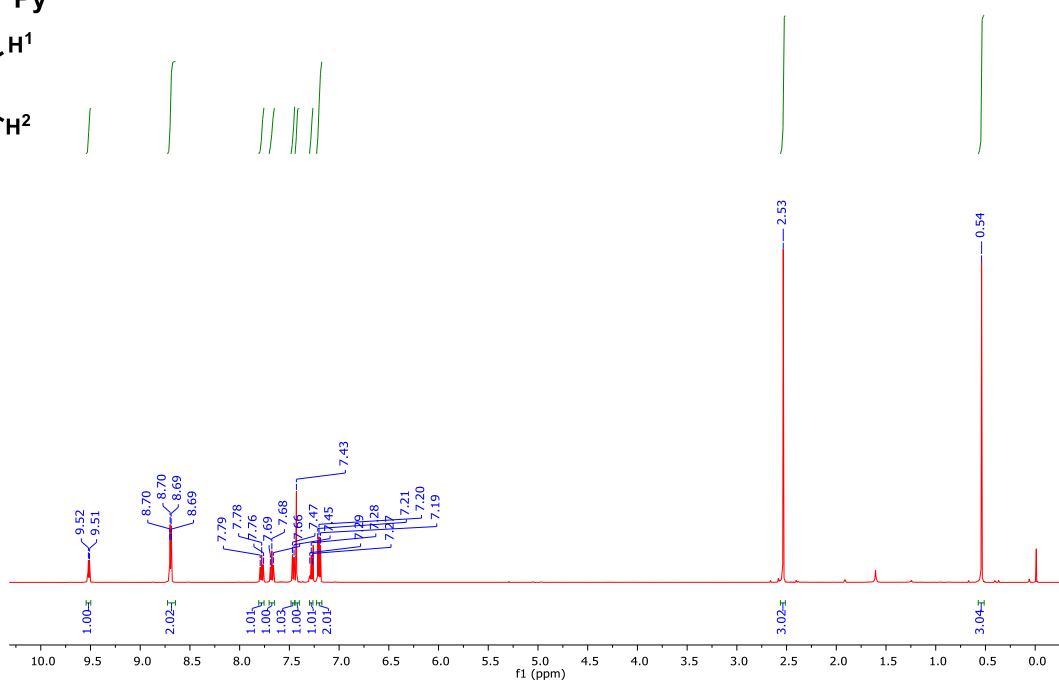


Espectro HSQC de **12** en  $\text{CDCl}_3$

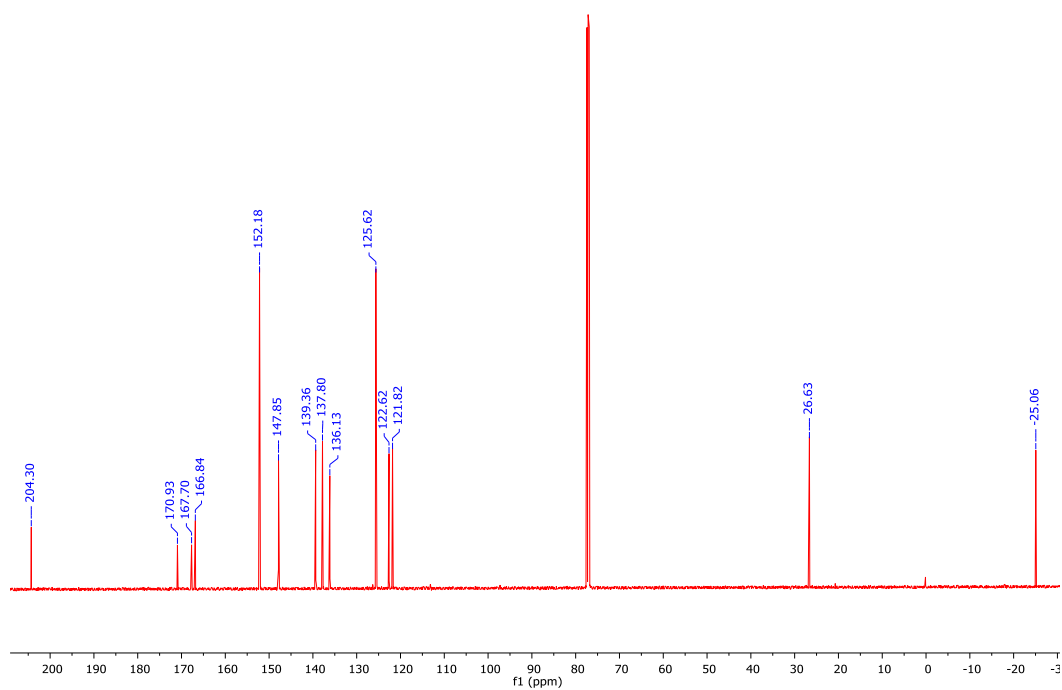
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



13

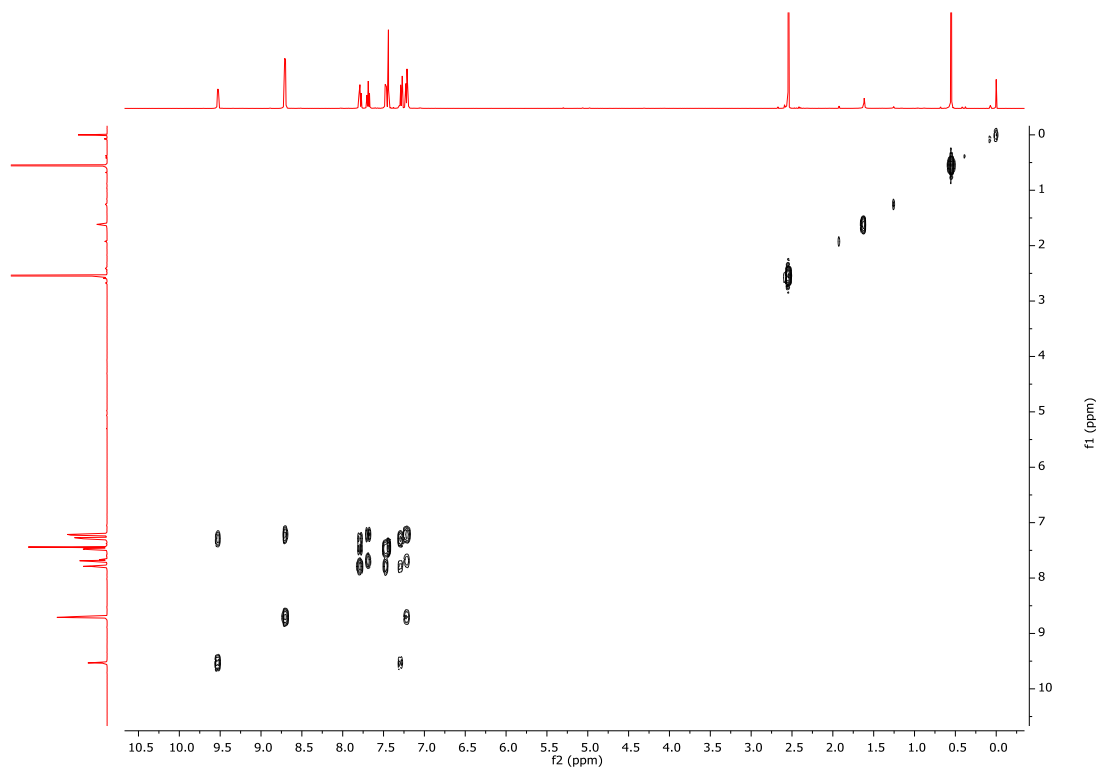


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

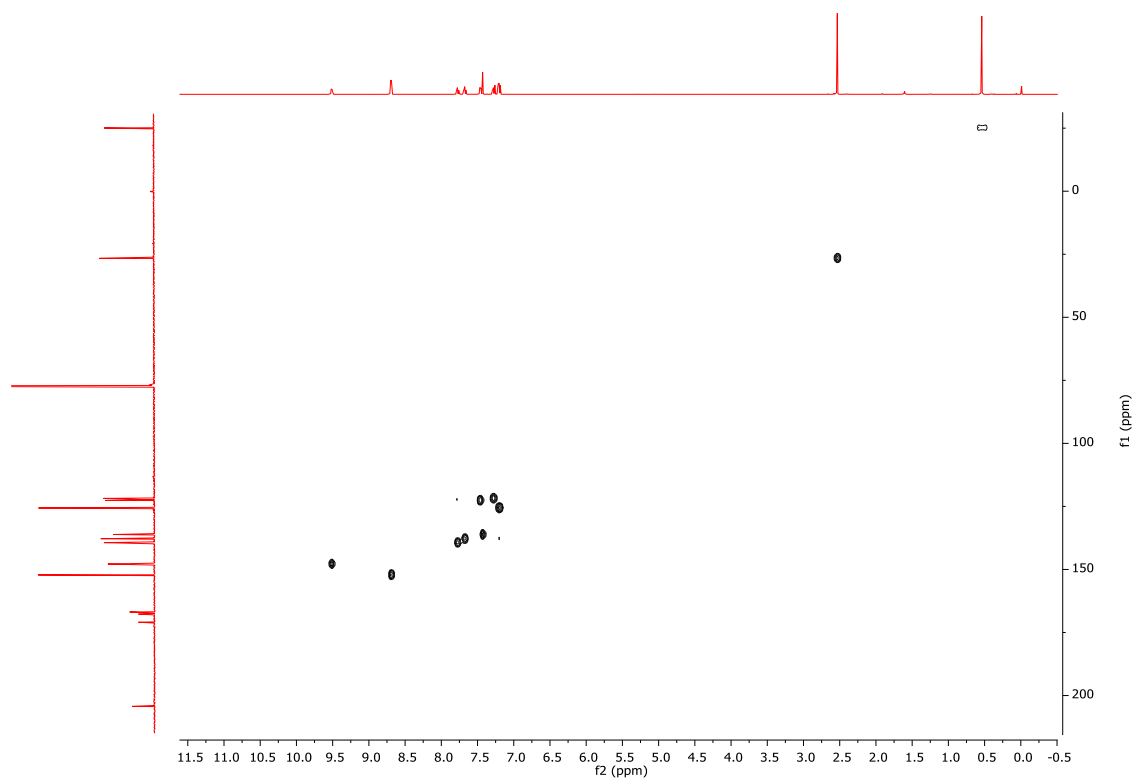


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



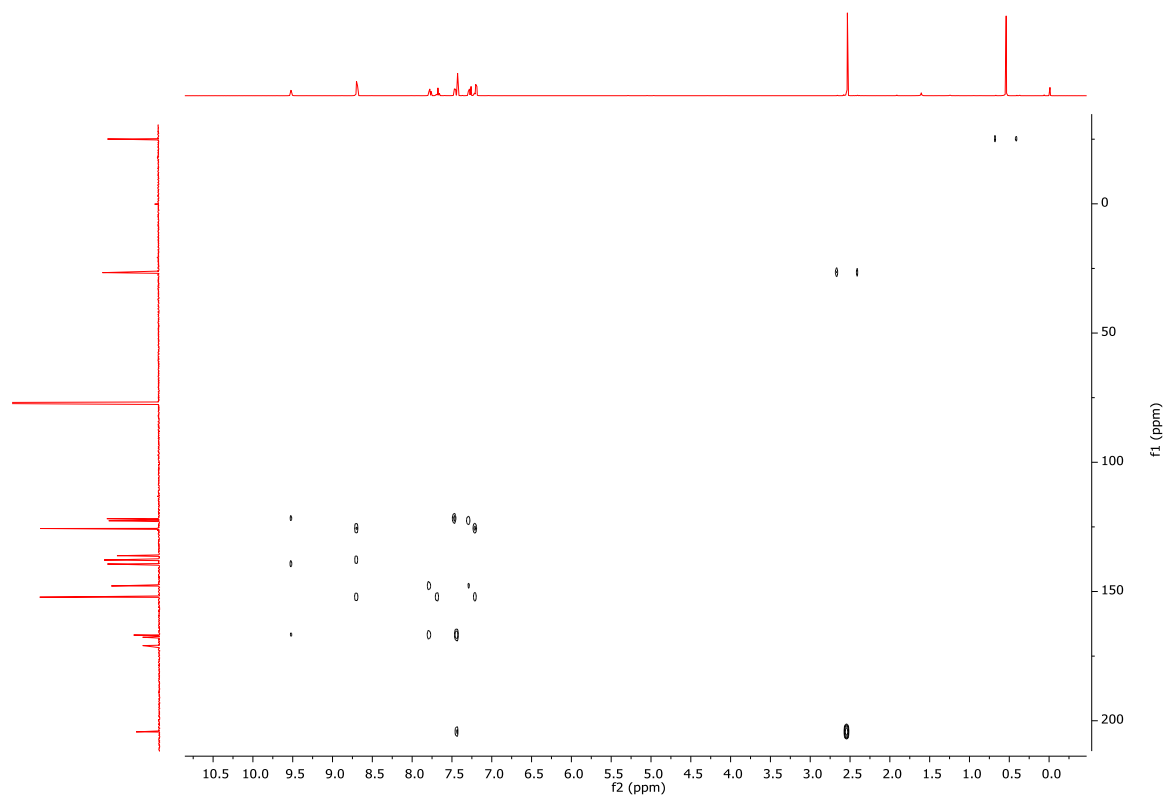
Espectro COSY de **13** en  $\text{CDCl}_3$



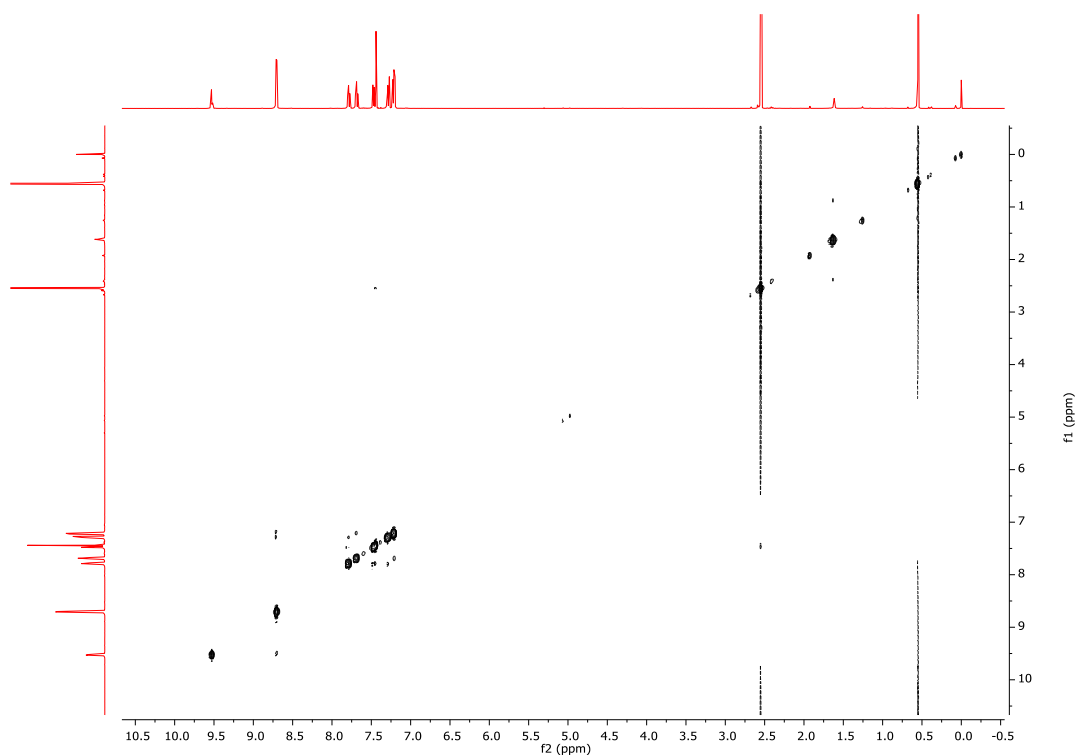
Espectro HSQC de **13** en  $\text{CDCl}_3$



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

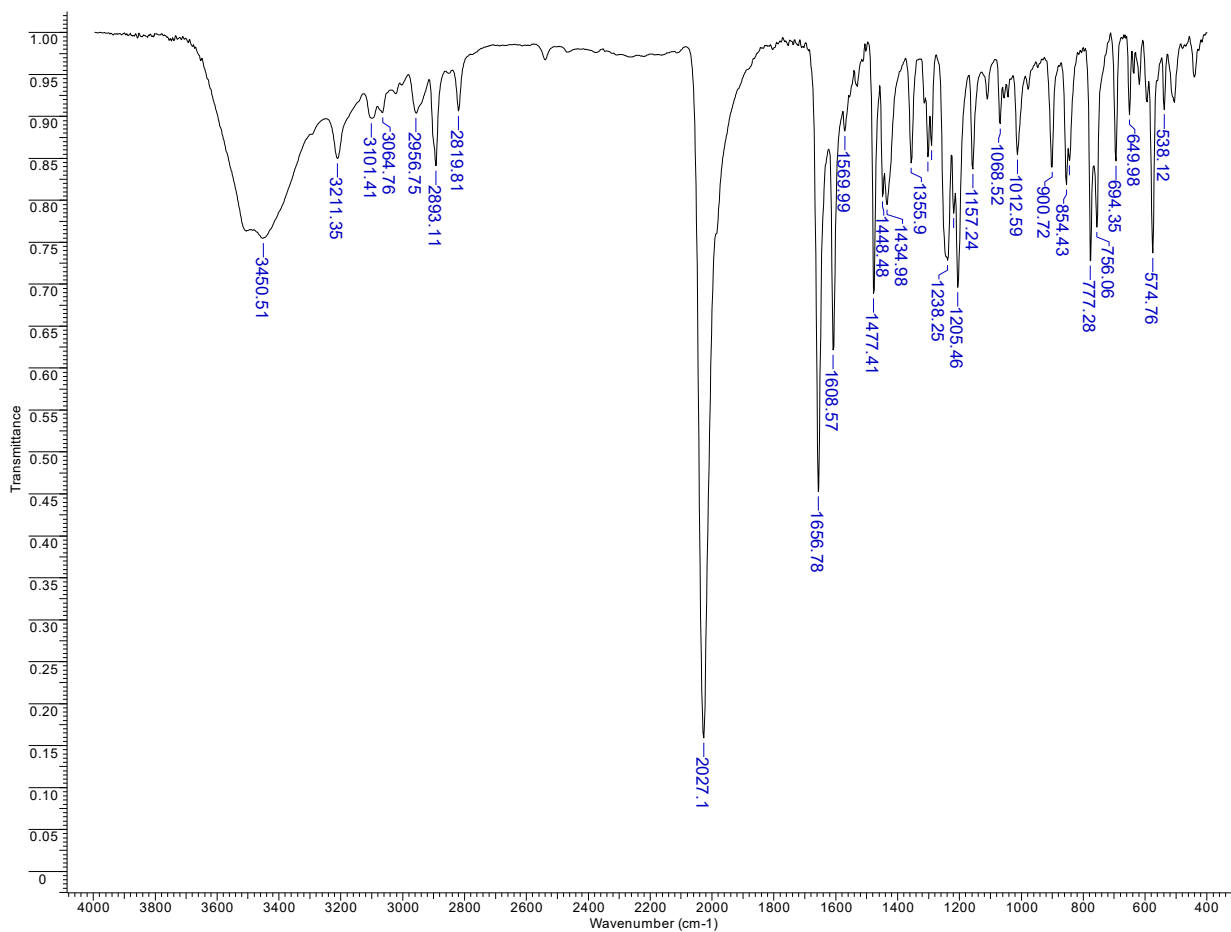


Espectro HMBC de **13** en  $\text{CDCl}_3$

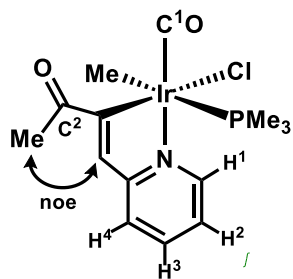


Espectro NOESY de **13** en  $\text{CDCl}_3$

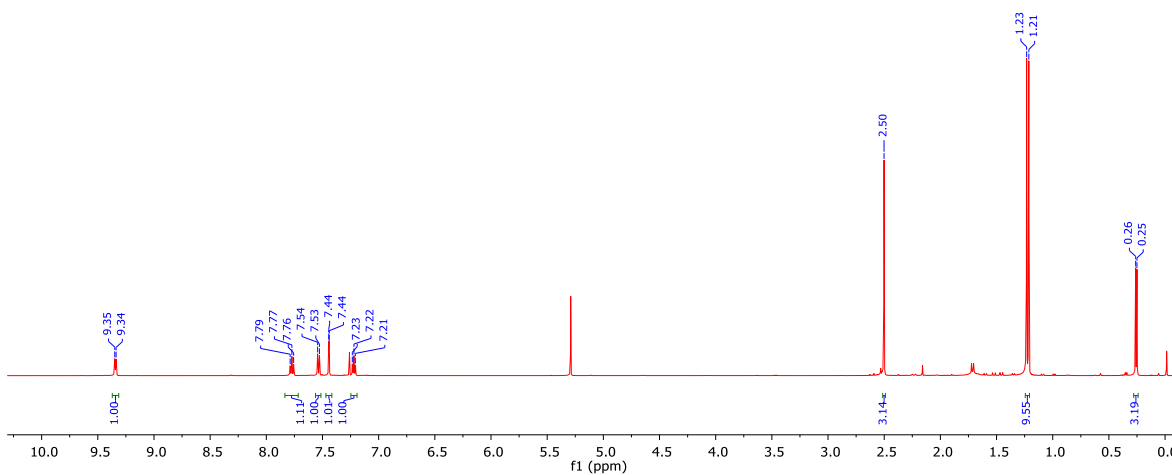
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



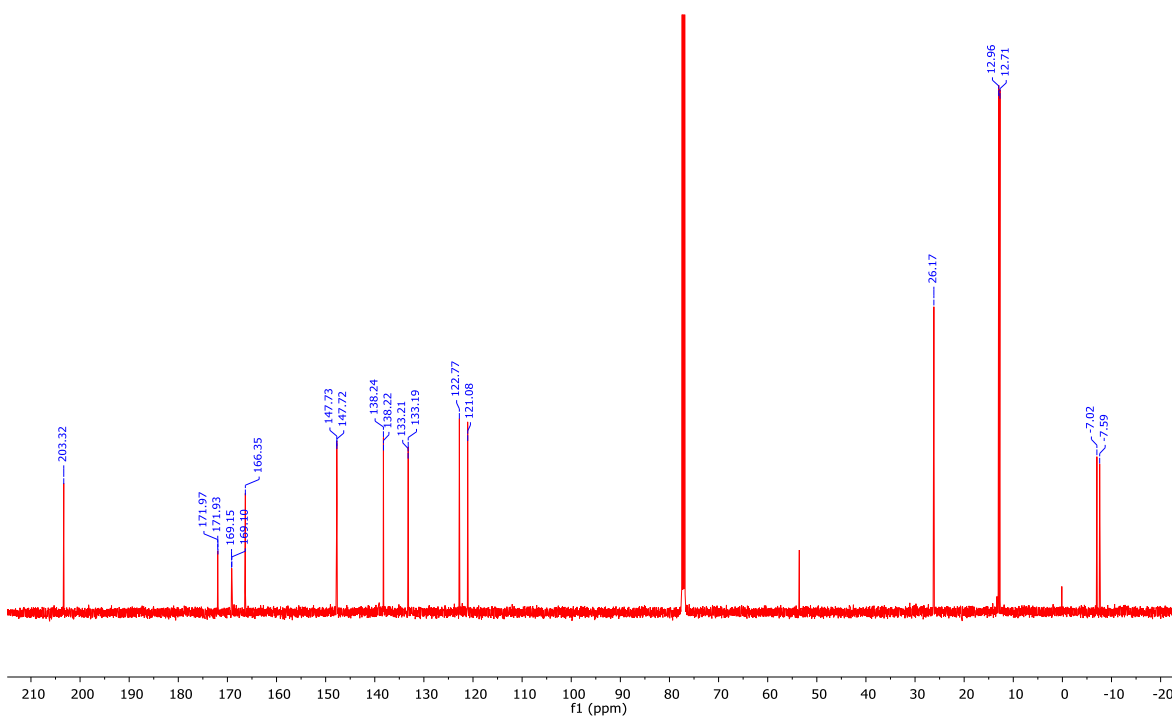
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



14

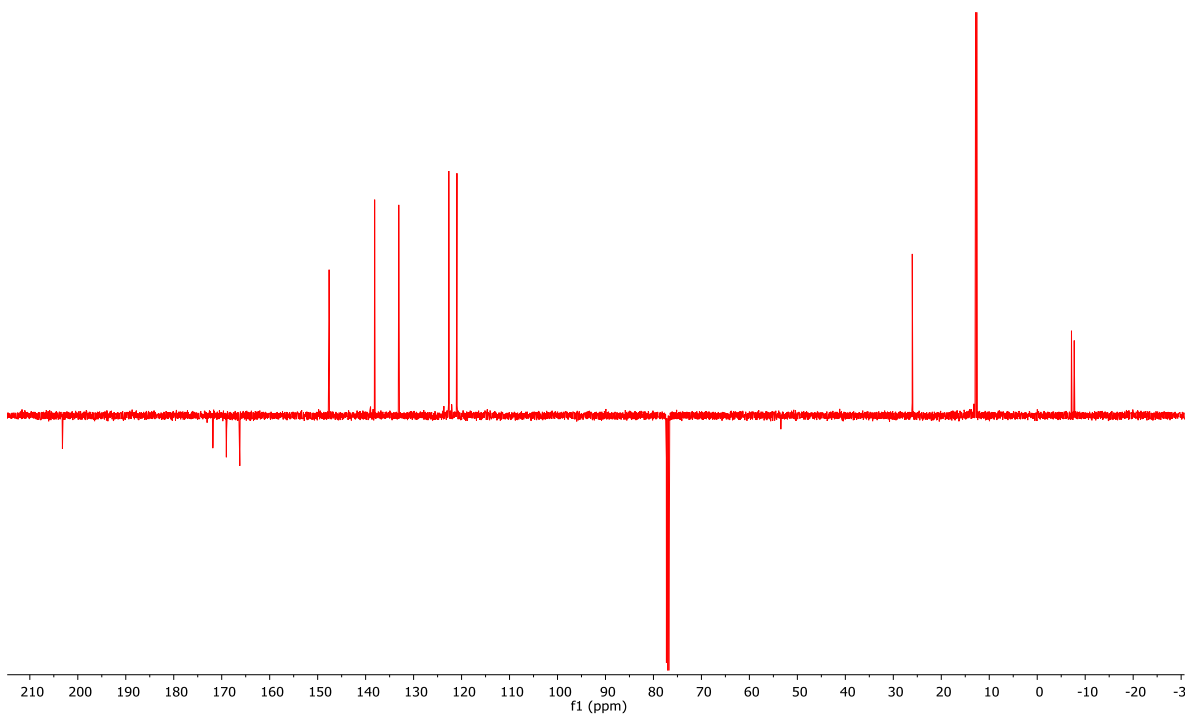


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

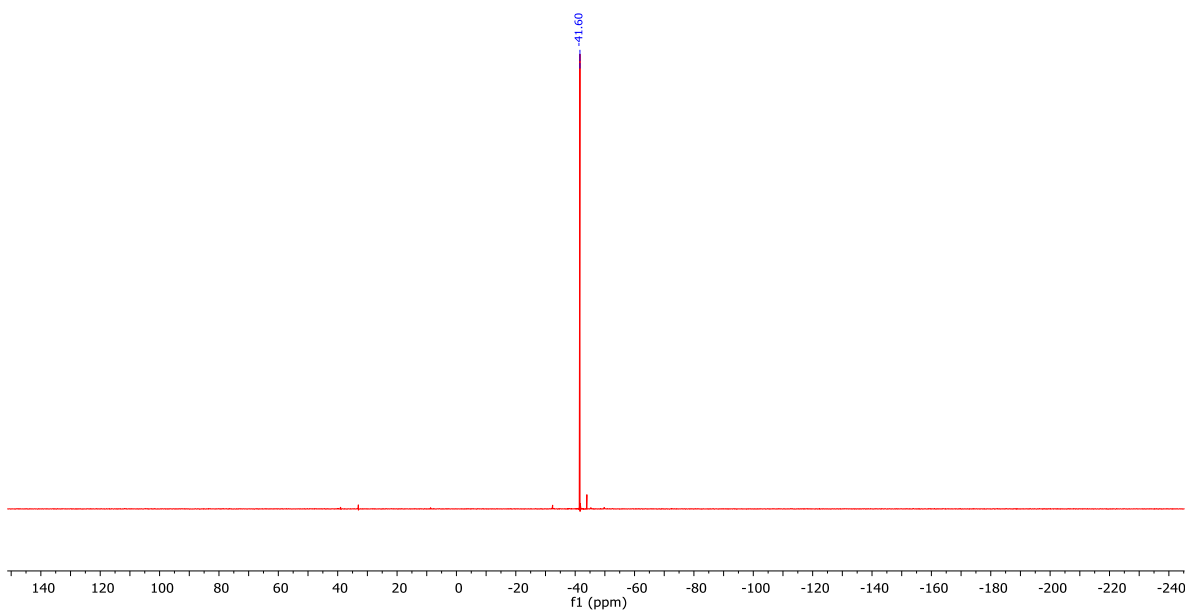


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

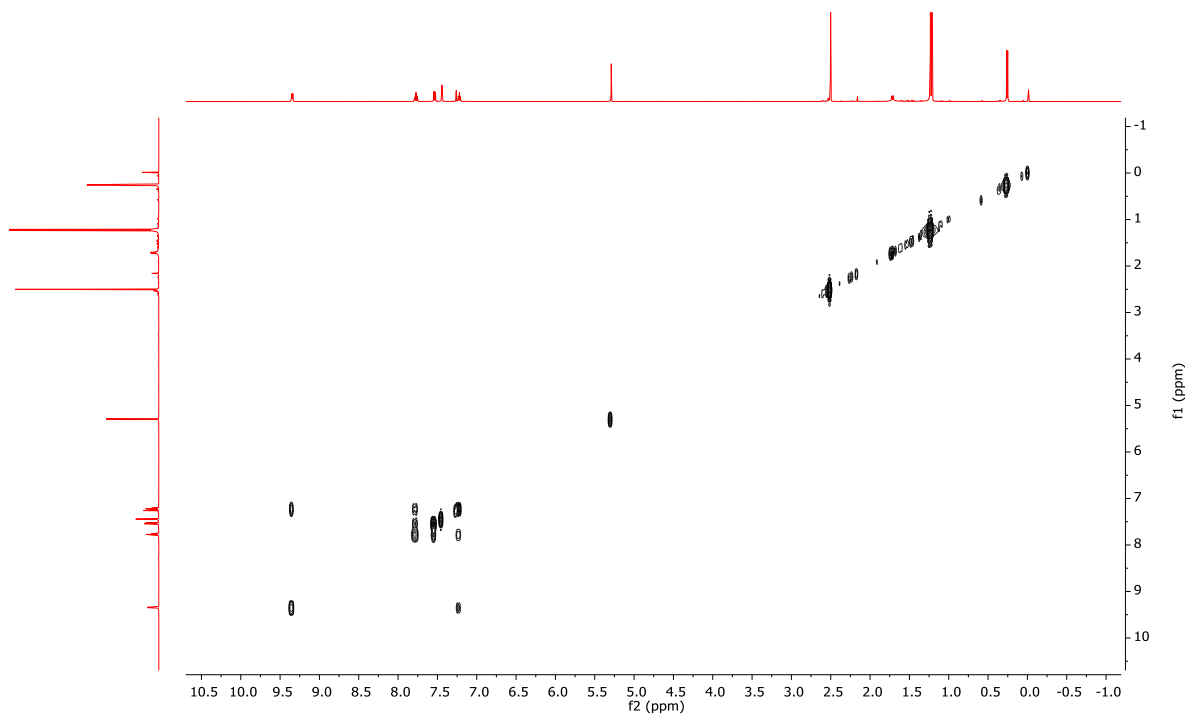


Espectro APT de **14** en  $\text{CDCl}_3$

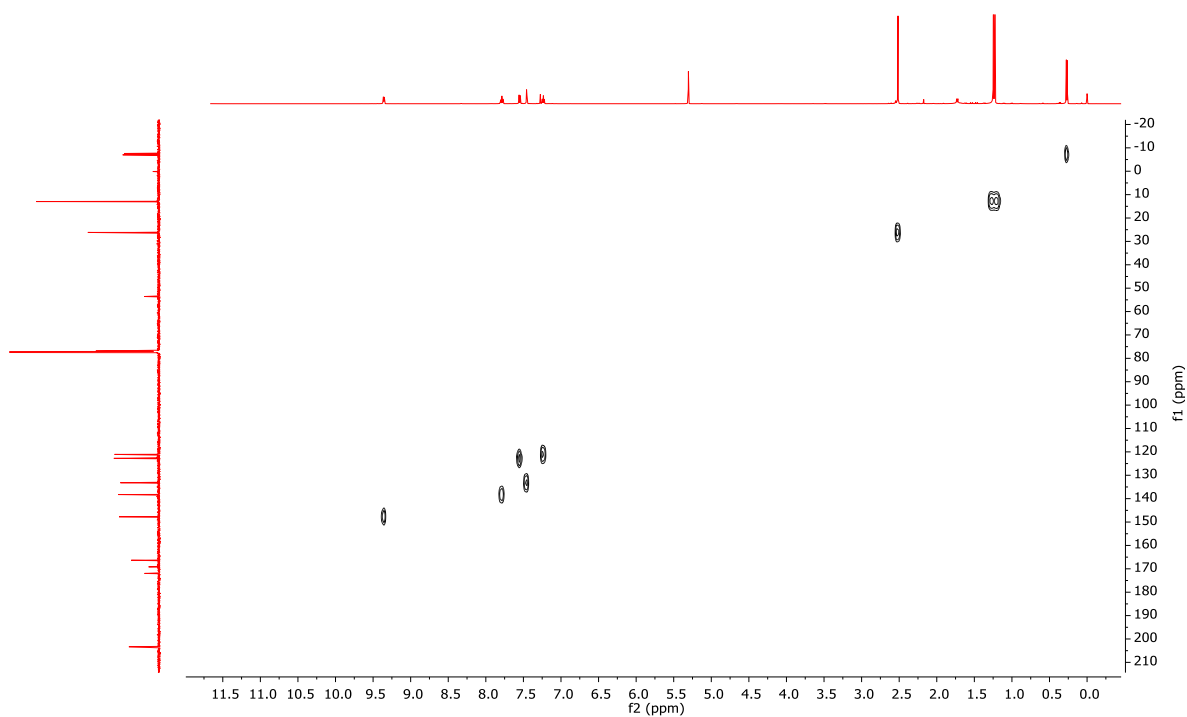


Espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

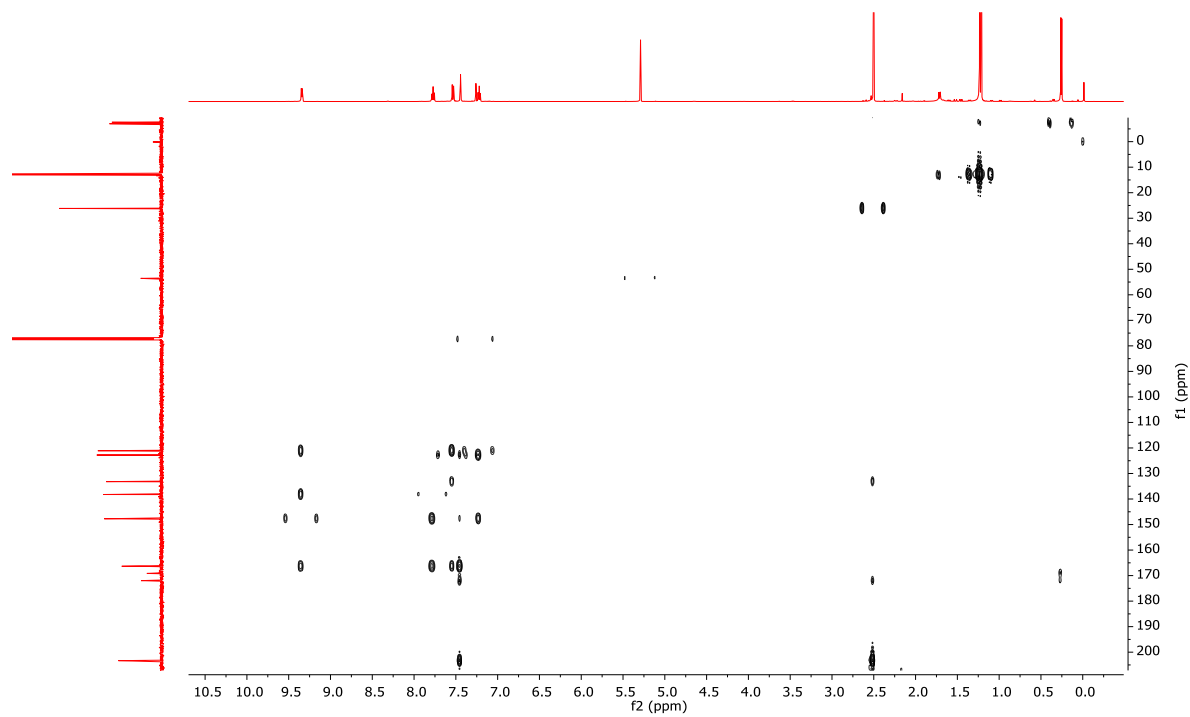


Espectro COSY de **14** en  $\text{CDCl}_3$

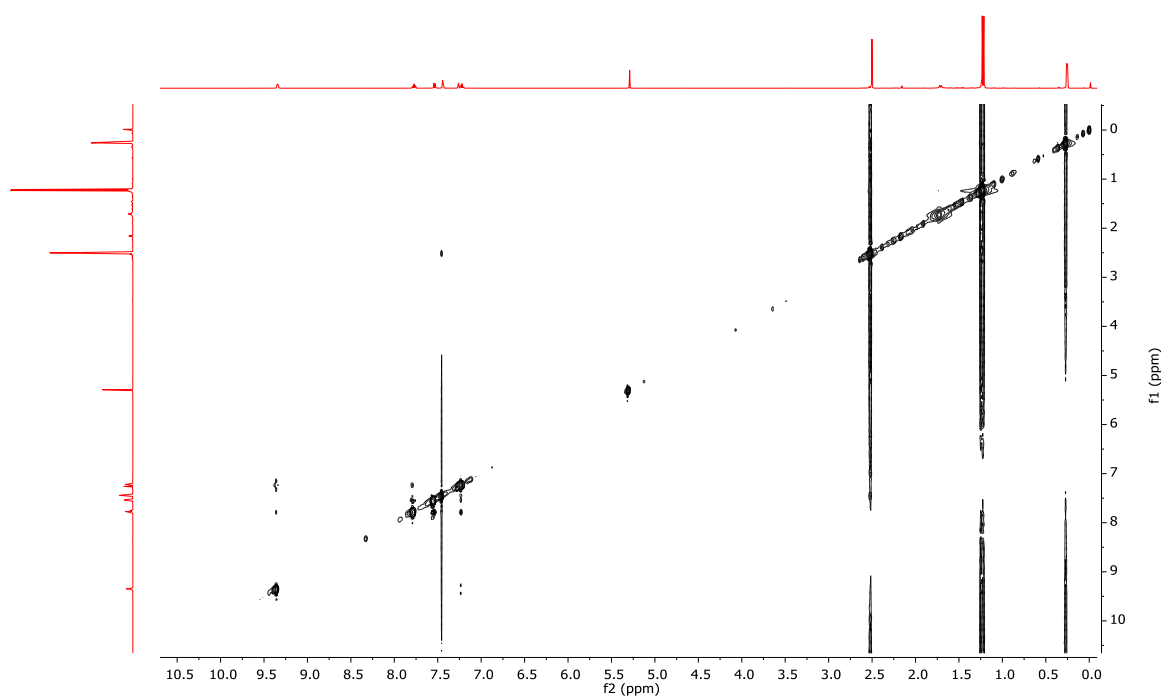


Espectro HSQC de **14** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

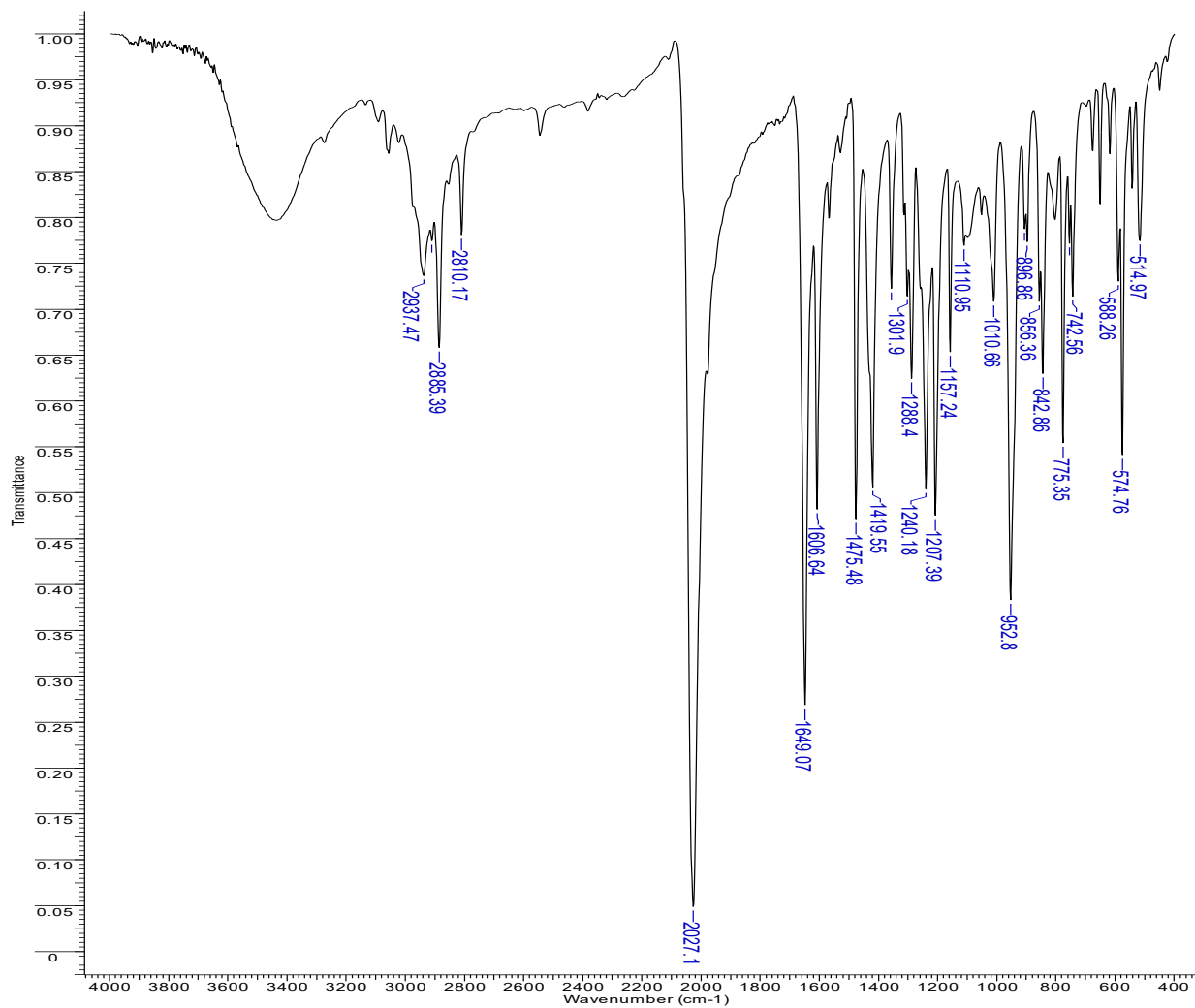


Espectro HMBC de **14** en  $\text{CDCl}_3$



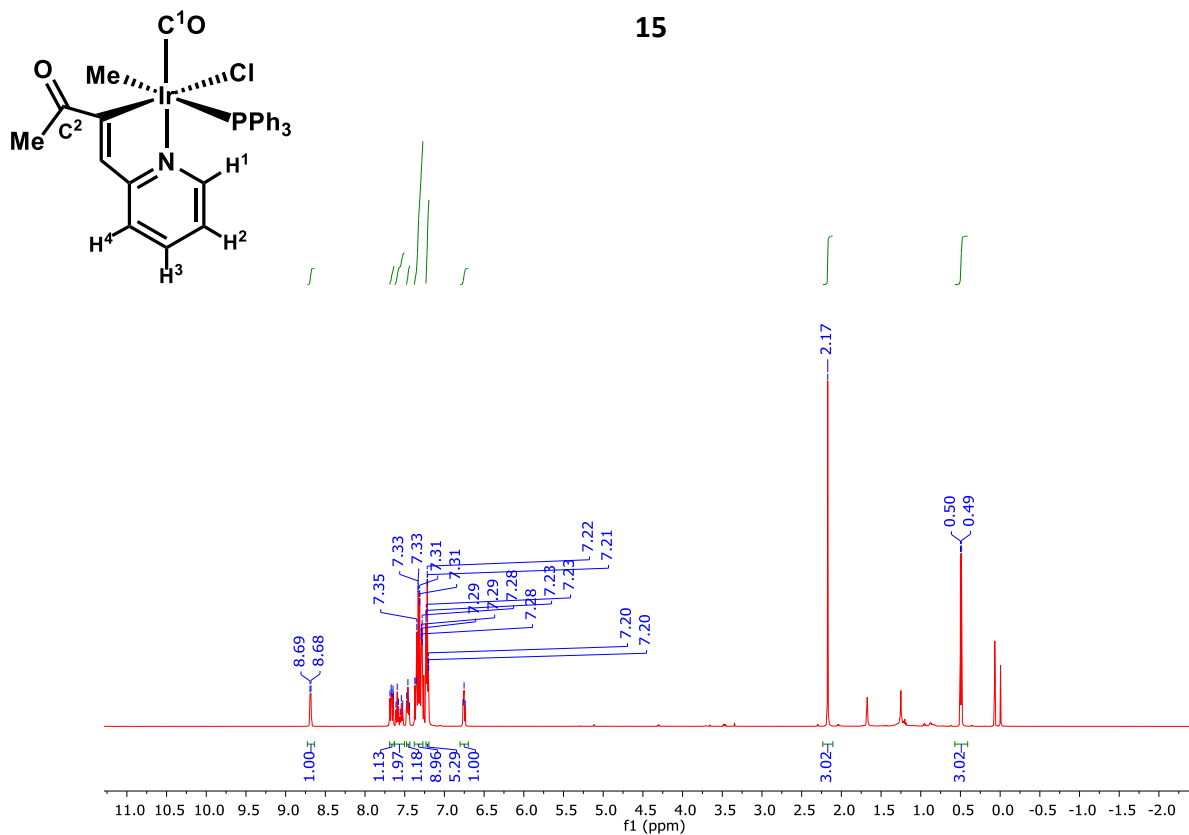
Espectro NOESY de **14** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

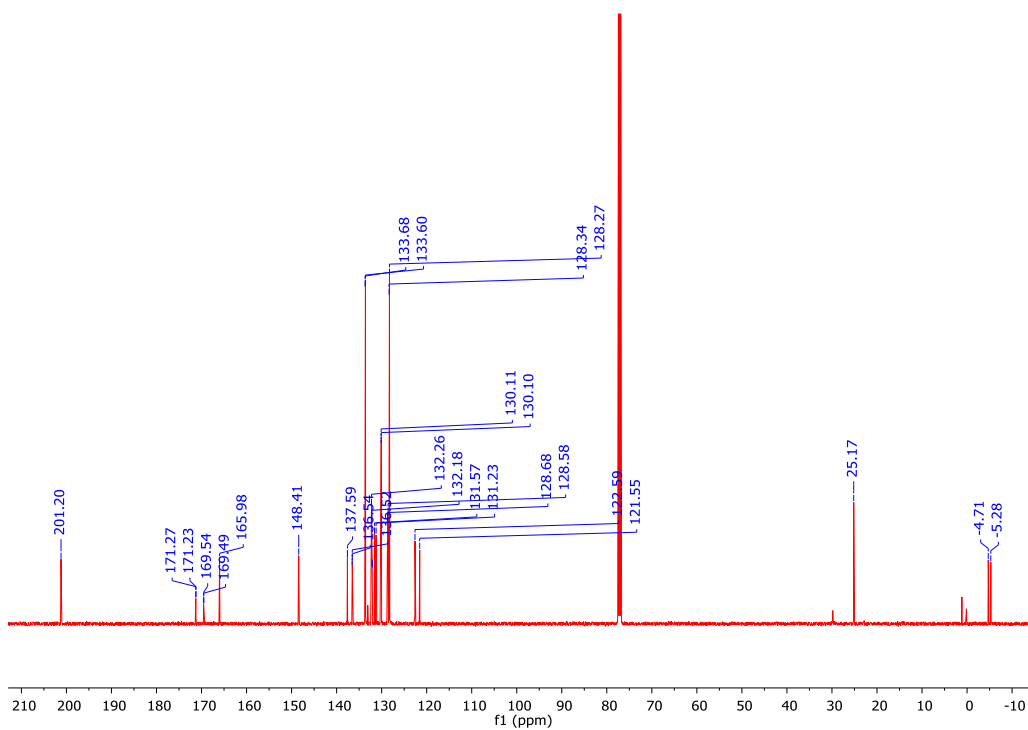


Espectro IR de **14** en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



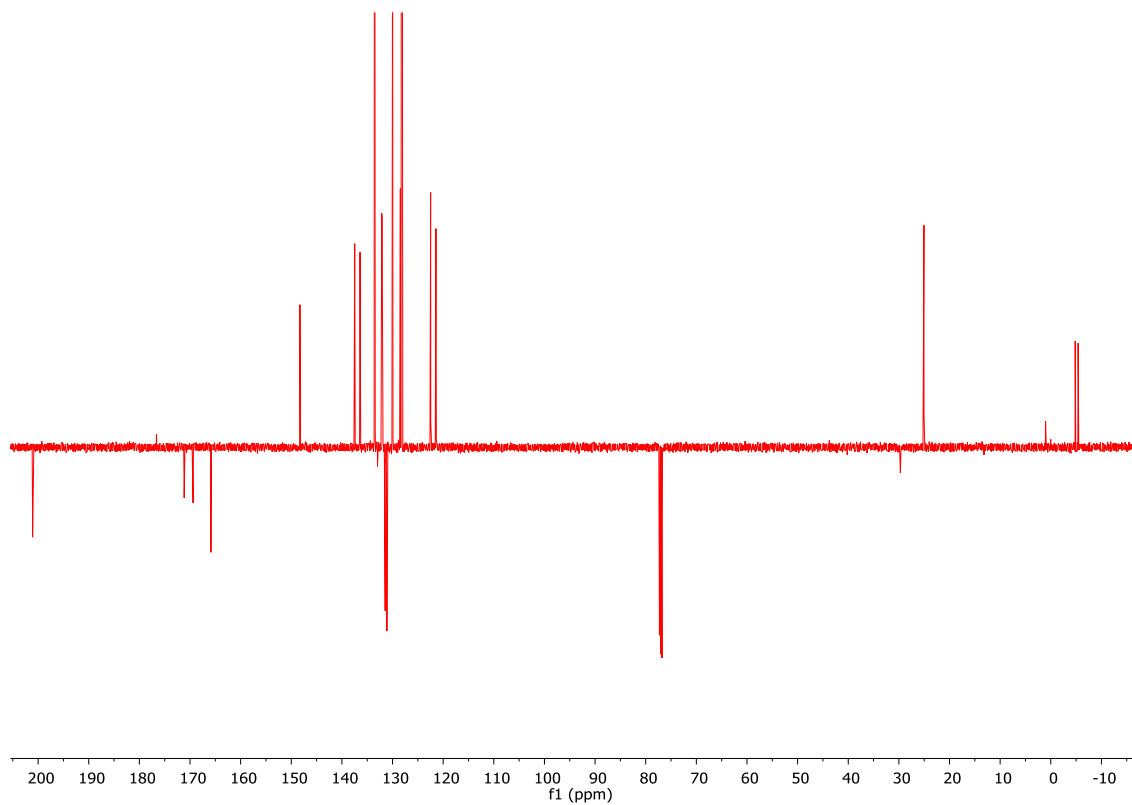
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



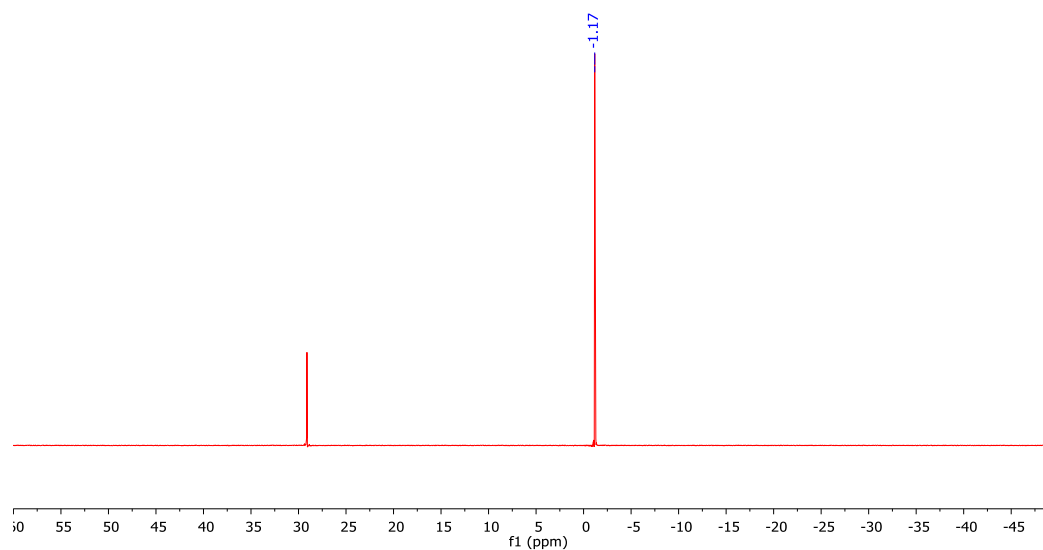
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

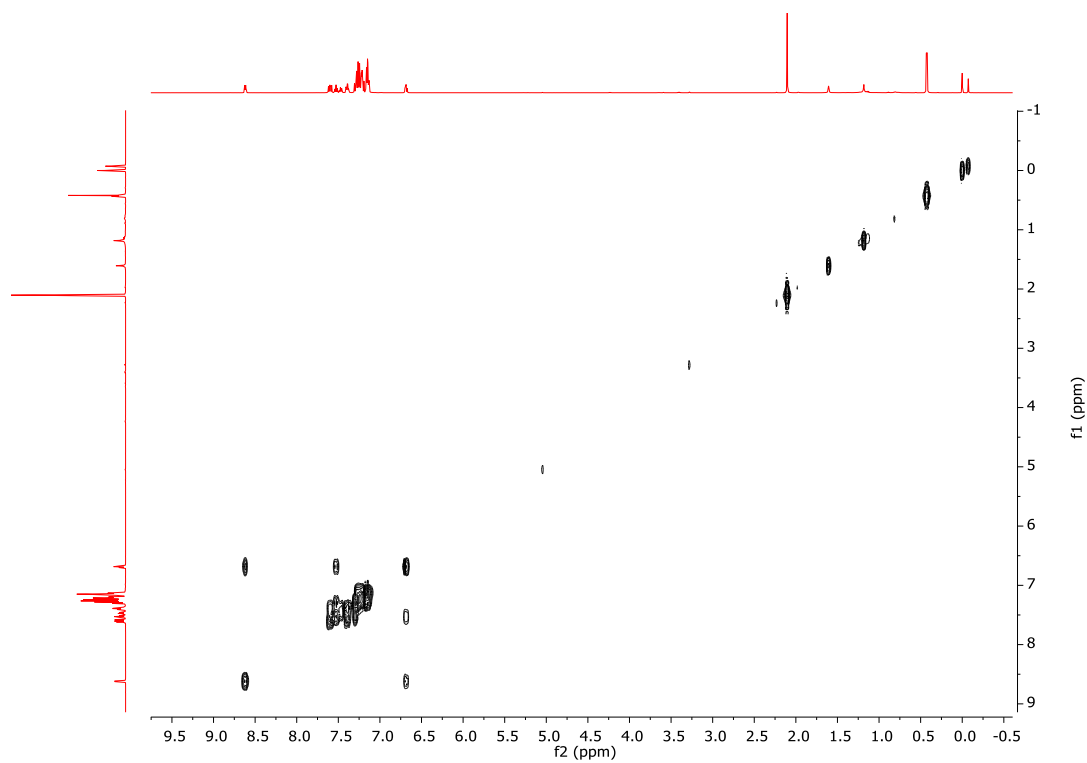


Espectro APT de **15** en  $\text{CDCl}_3$

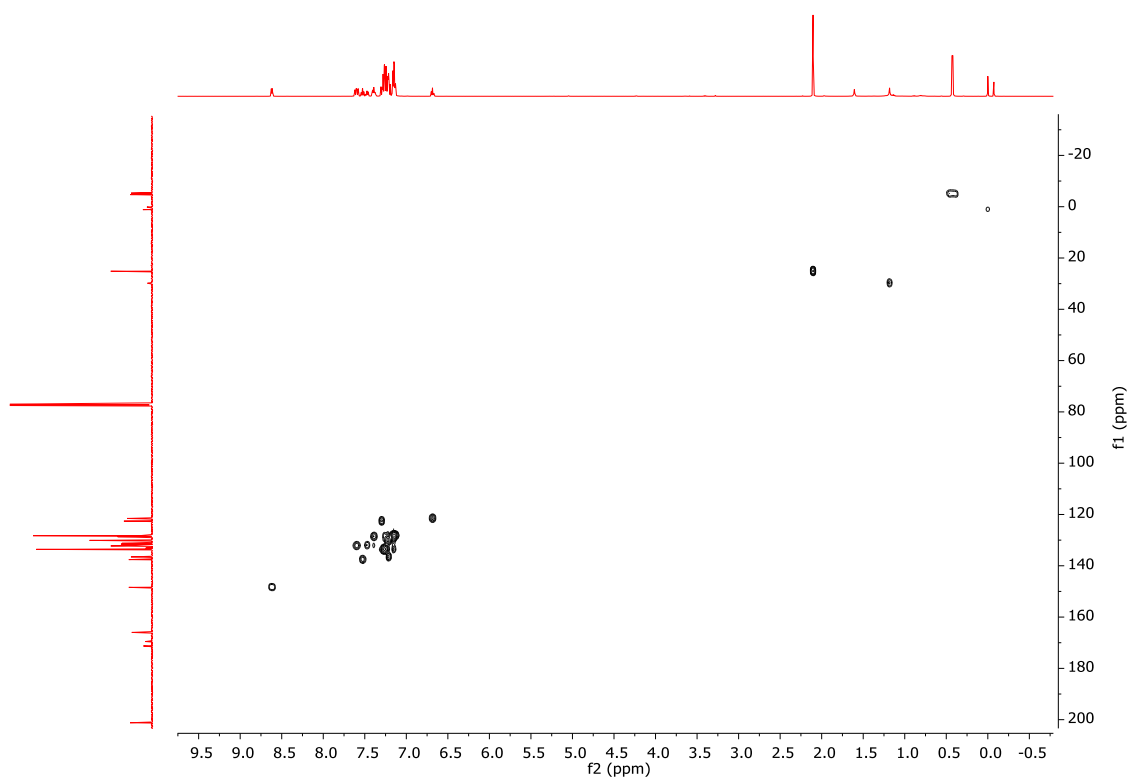


Espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

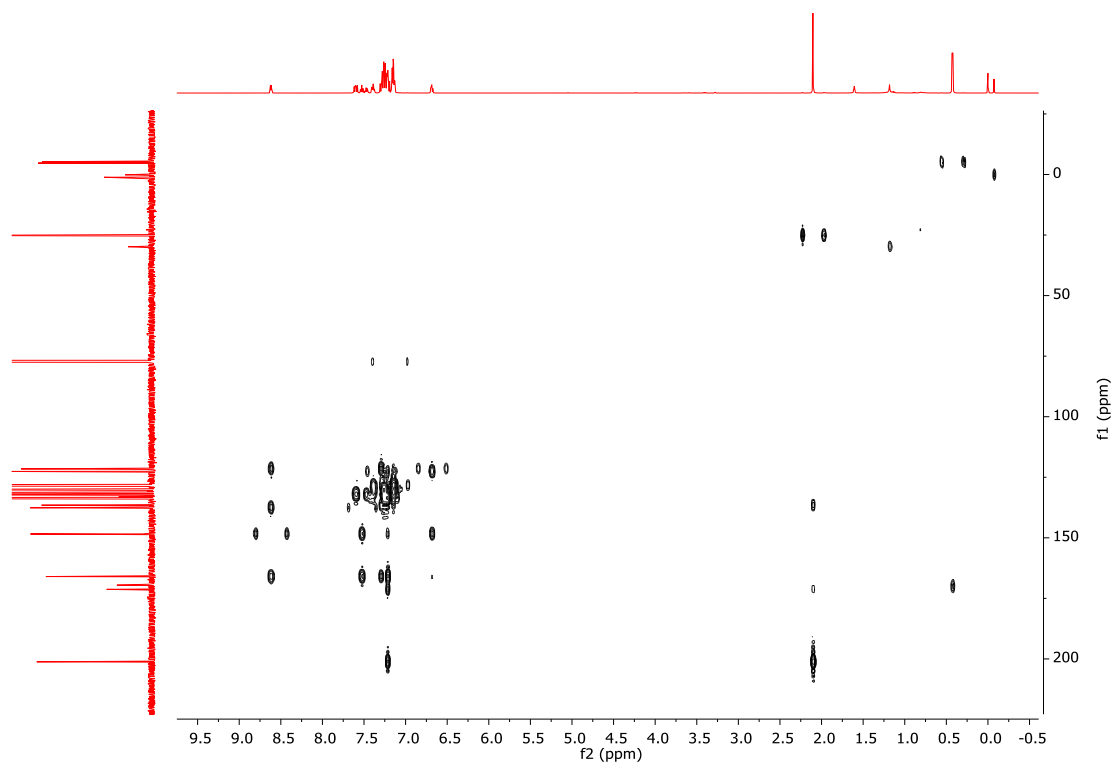


Espectro COSY de **15** en  $\text{CDCl}_3$

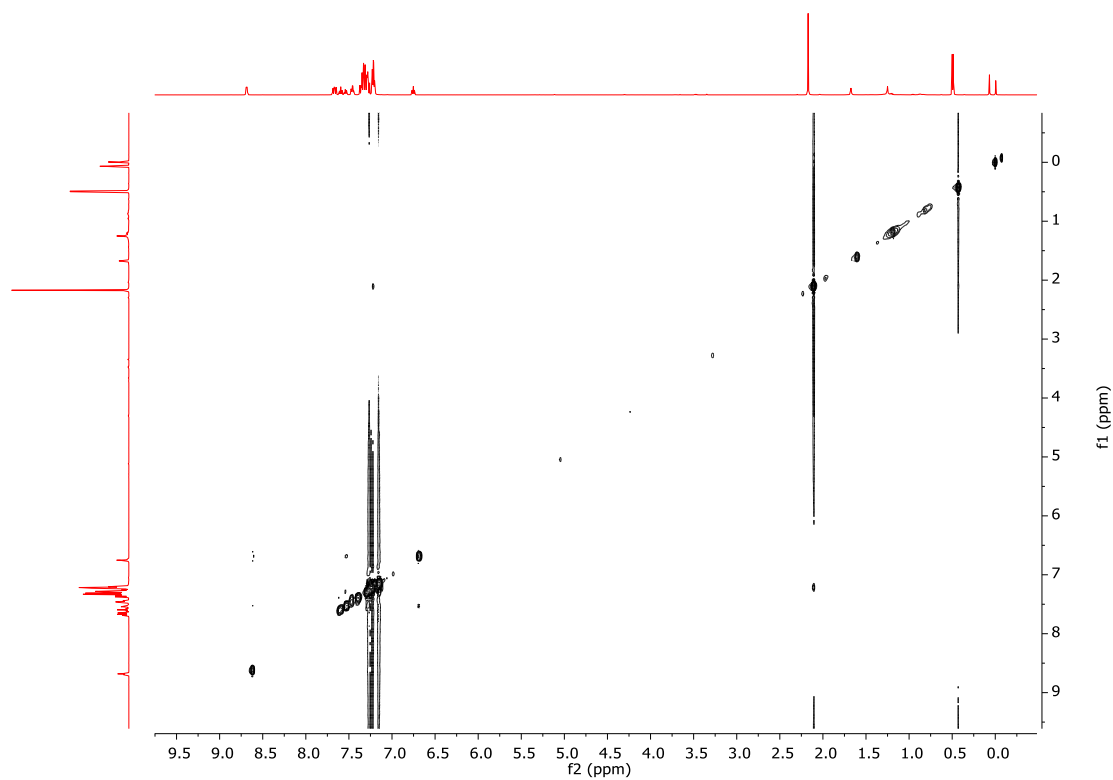


Espectro HSQC de **15** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

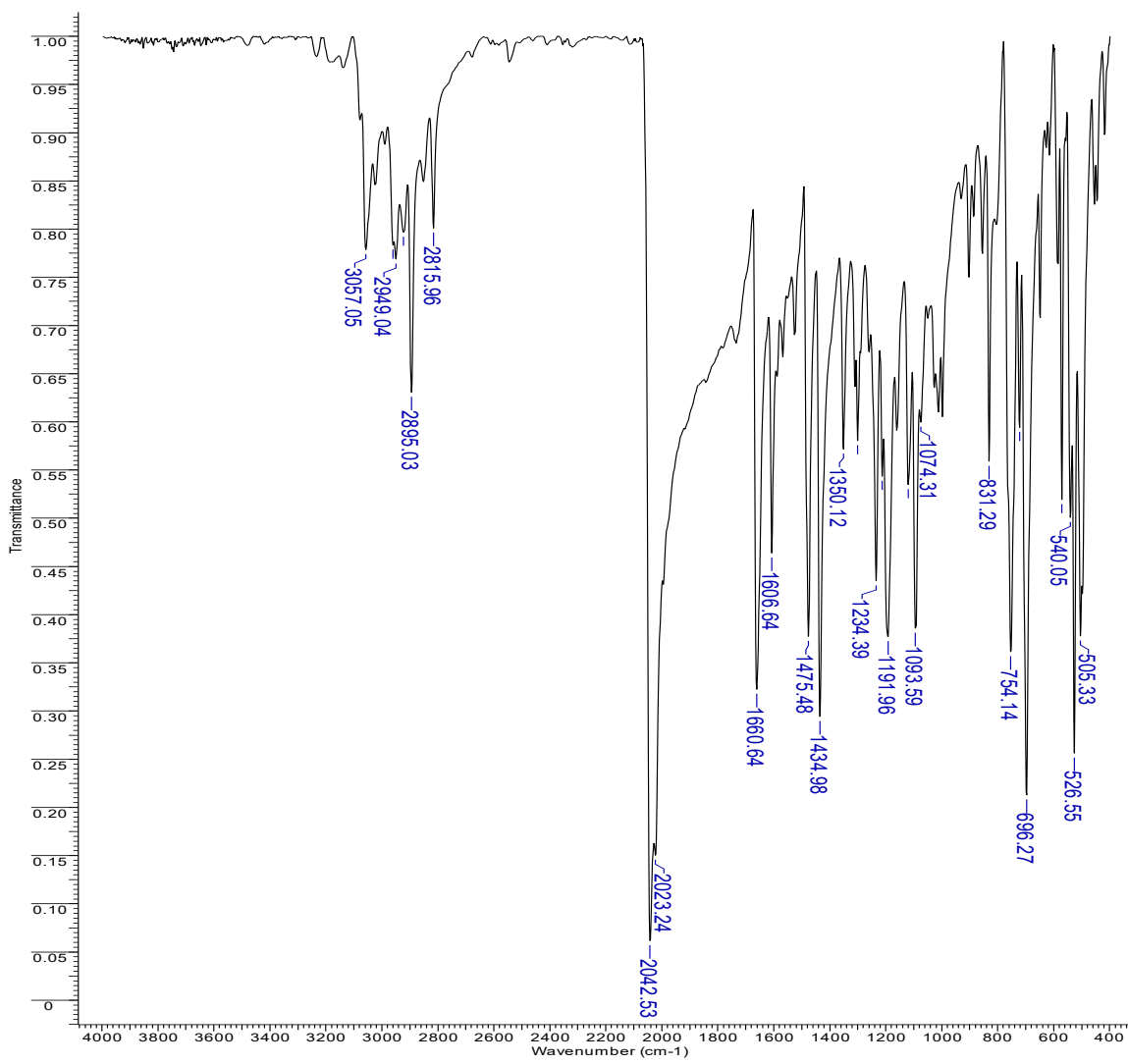


Espectro HMBC de **15** en CDCl<sub>3</sub>



Espectro NOESY de **15** en CDCl<sub>3</sub>

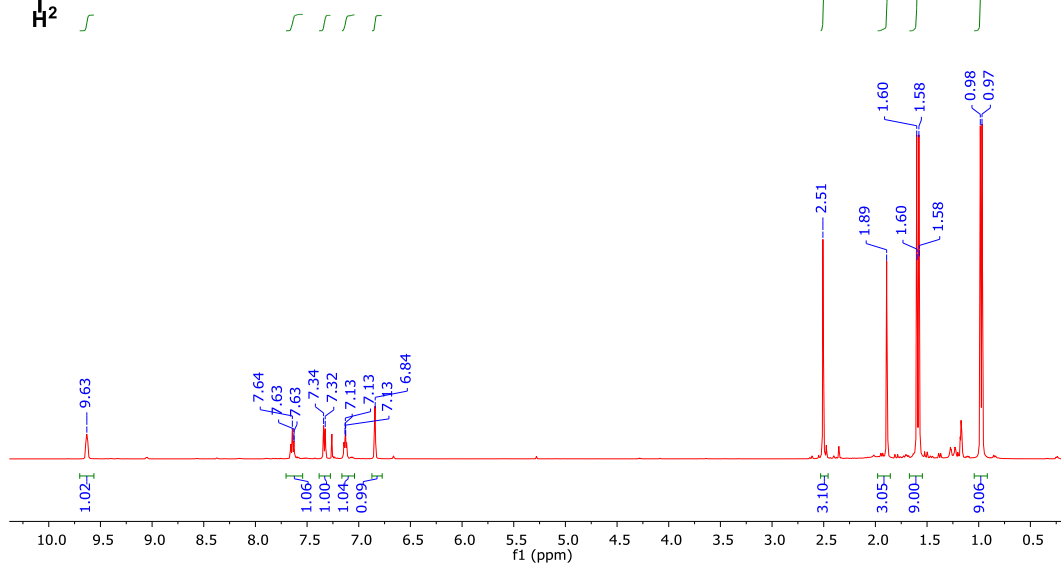
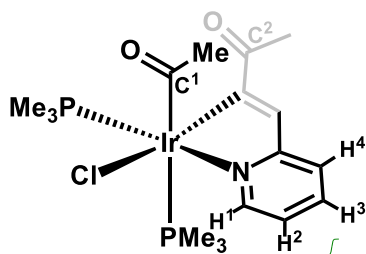
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



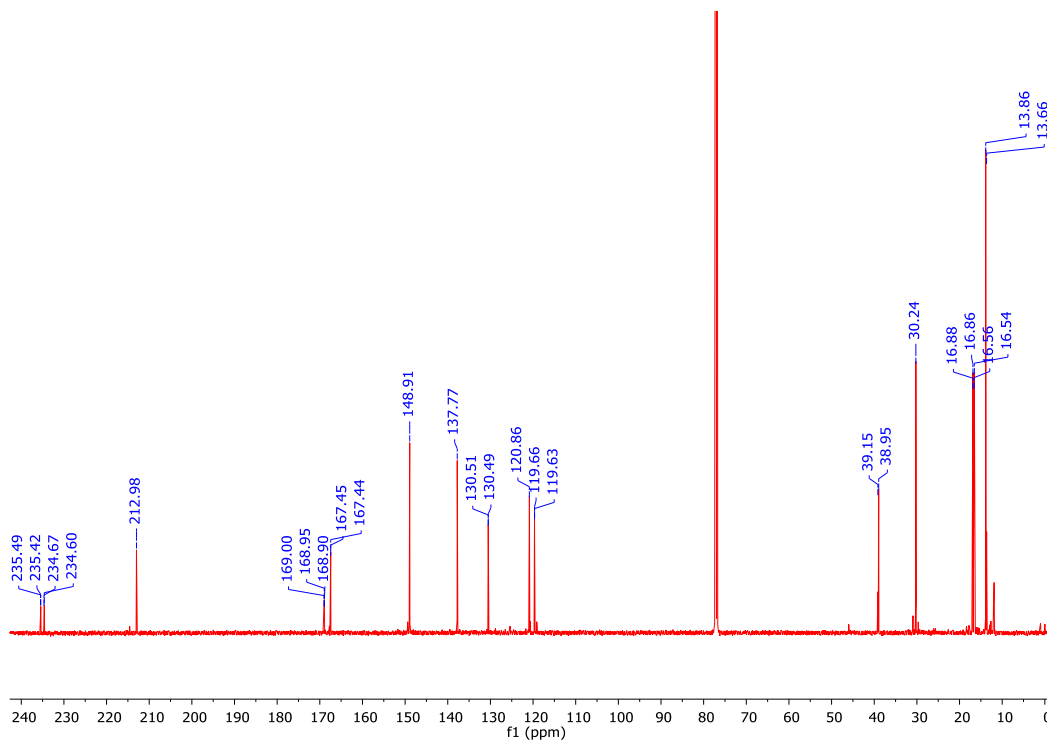
Espectro IR de **15** en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

16

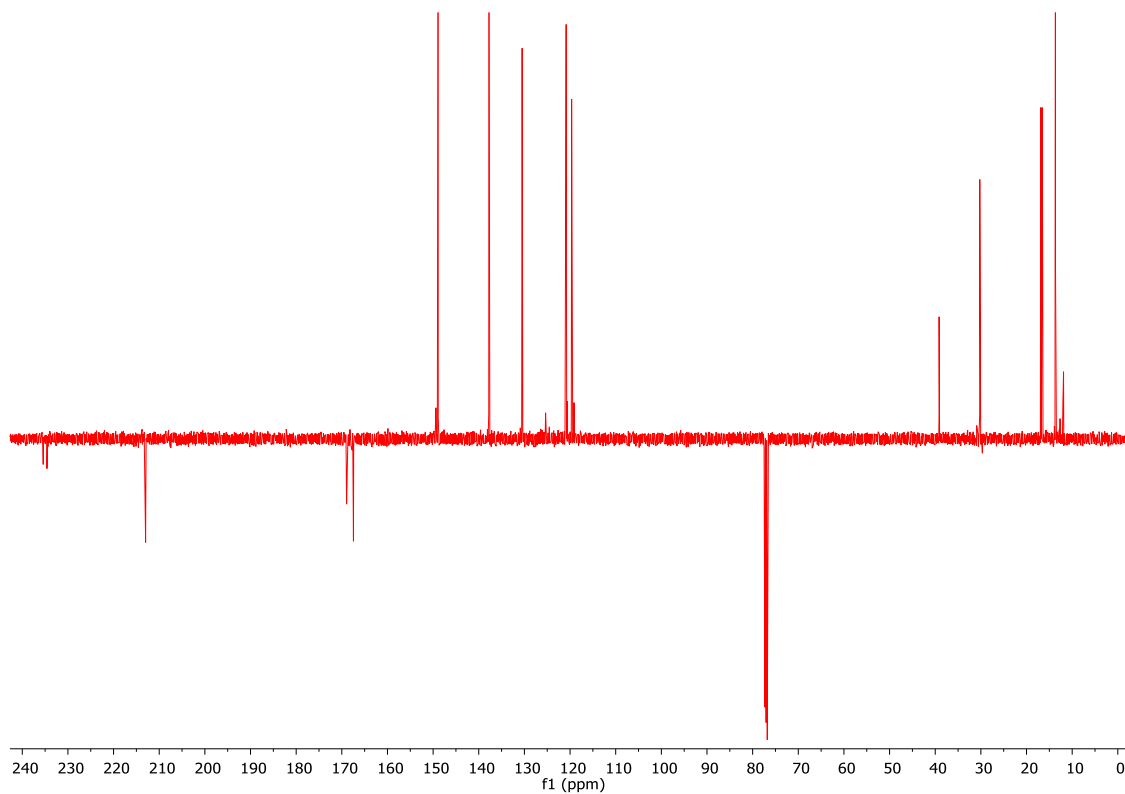


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

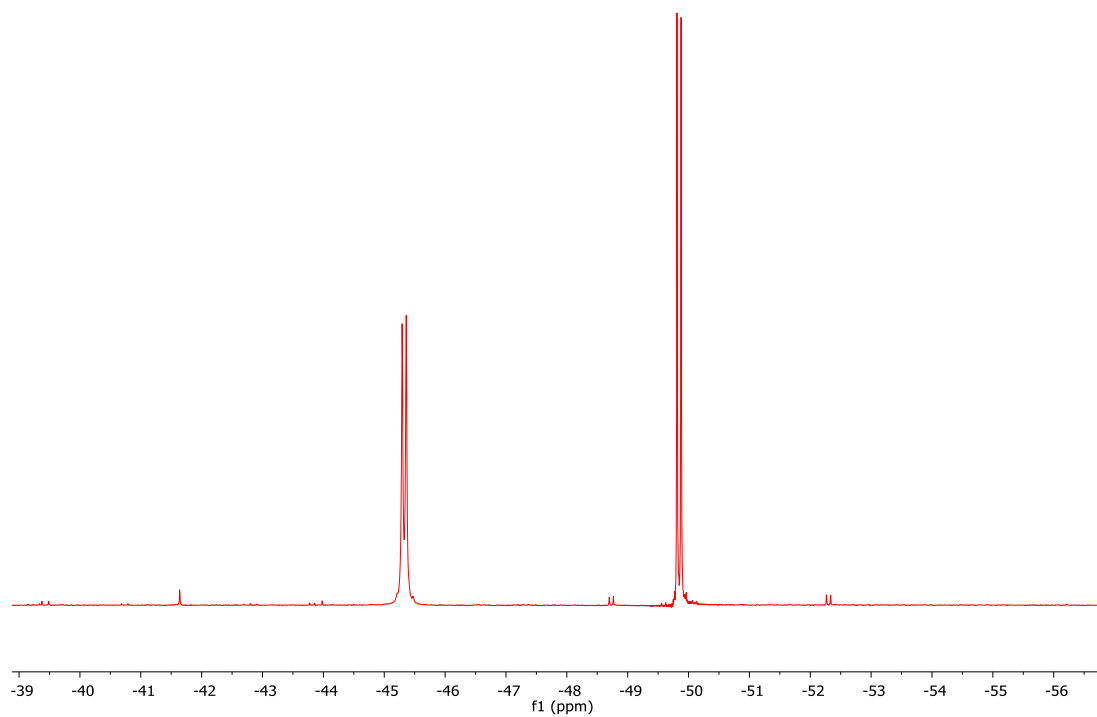


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

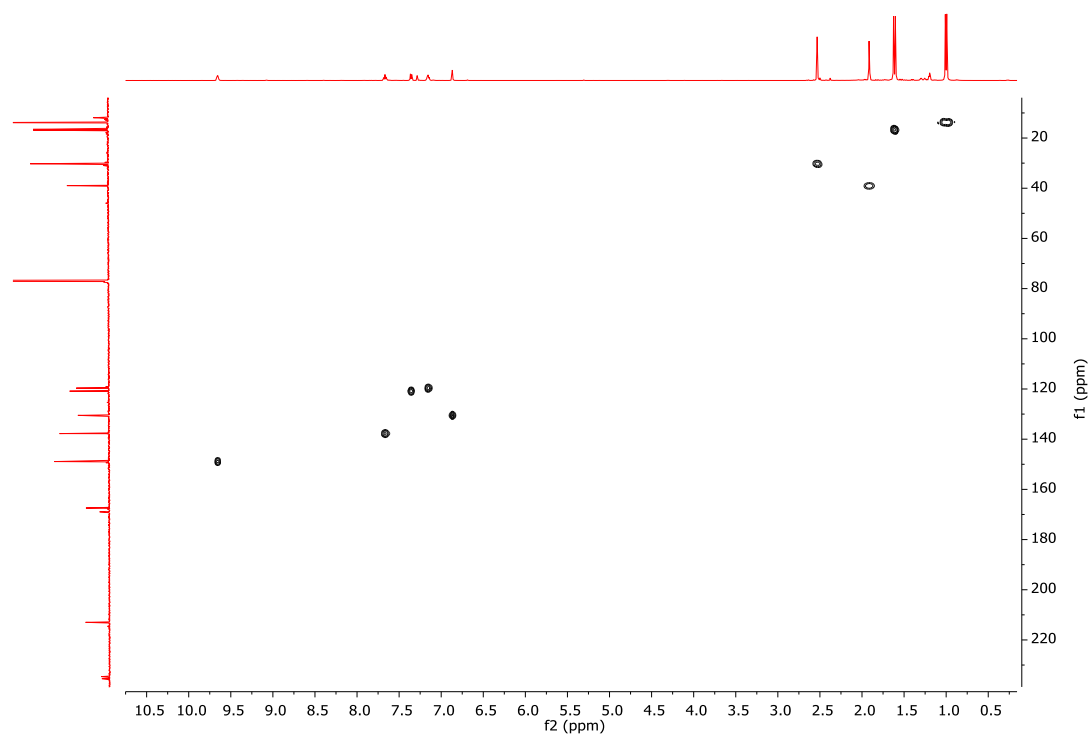
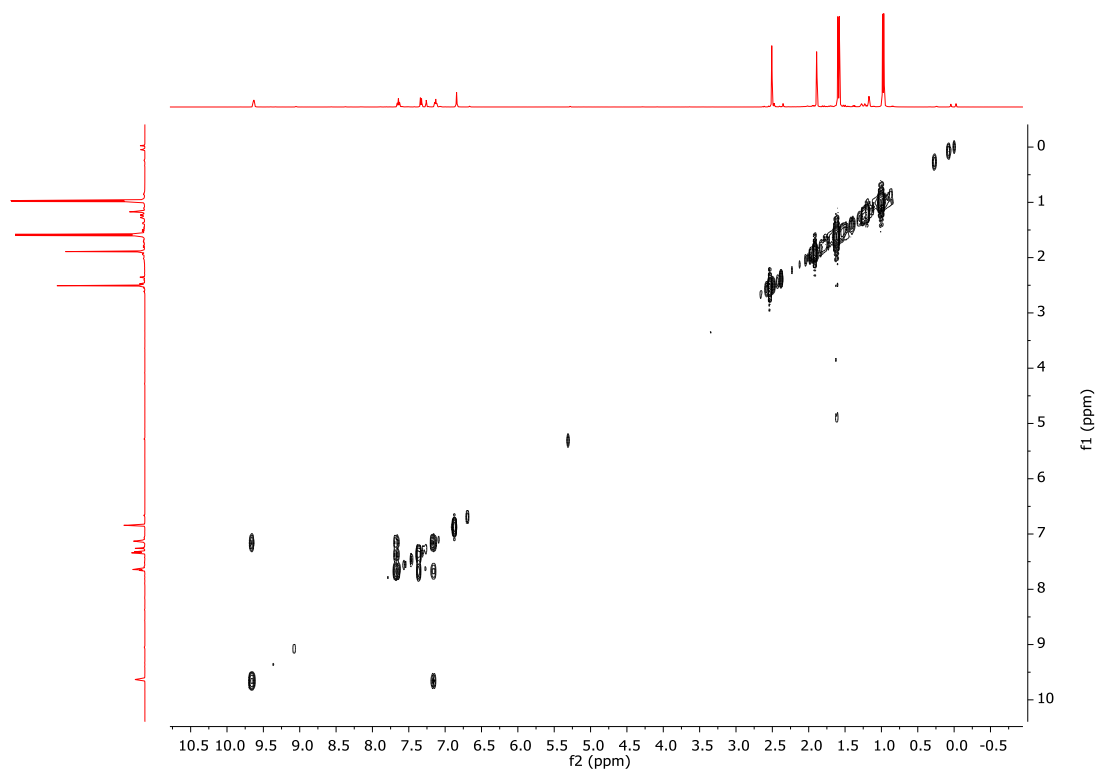


Espectro APT de **16** en CDCl<sub>3</sub>

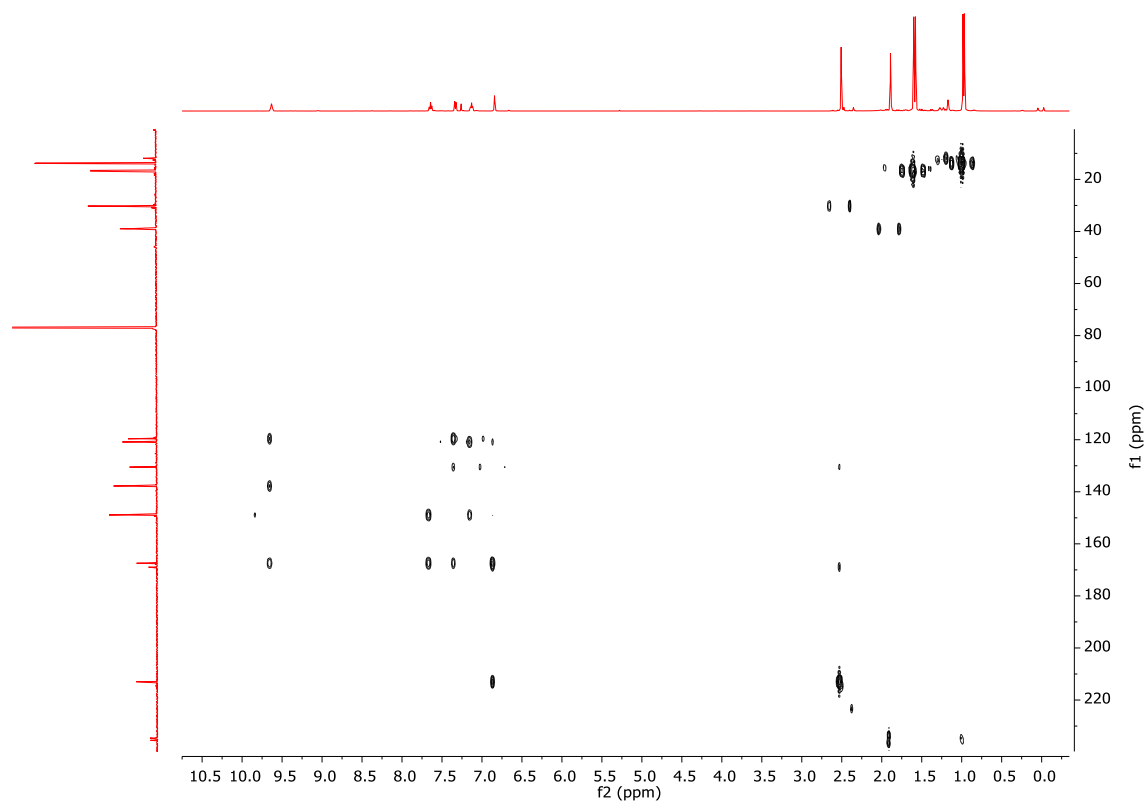


Espectro RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

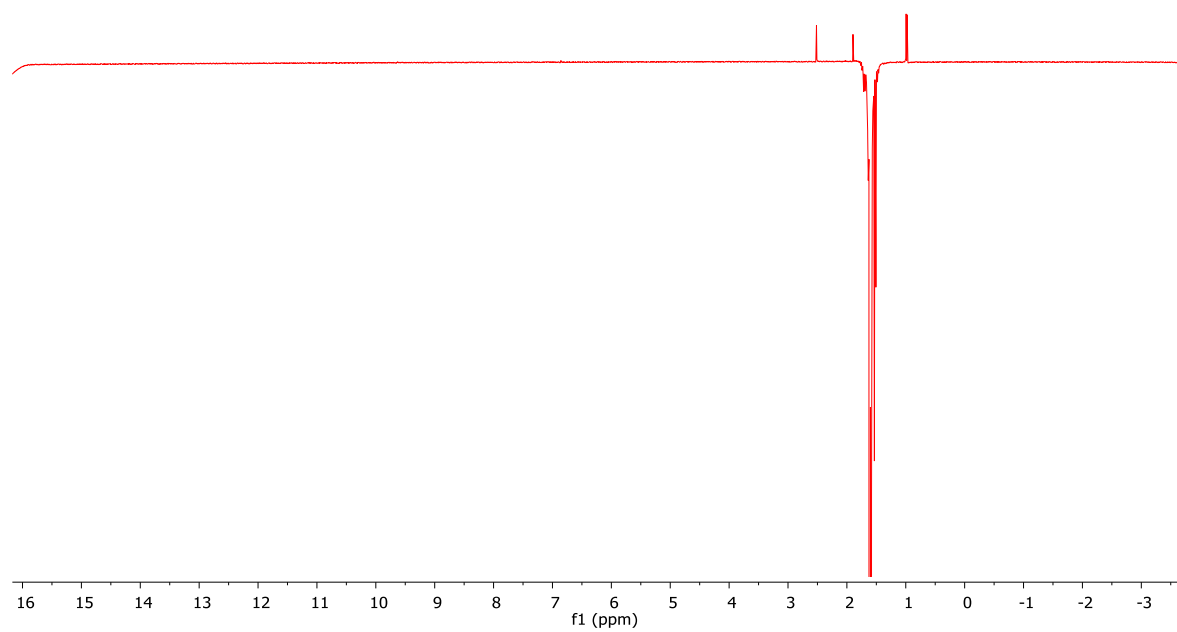
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

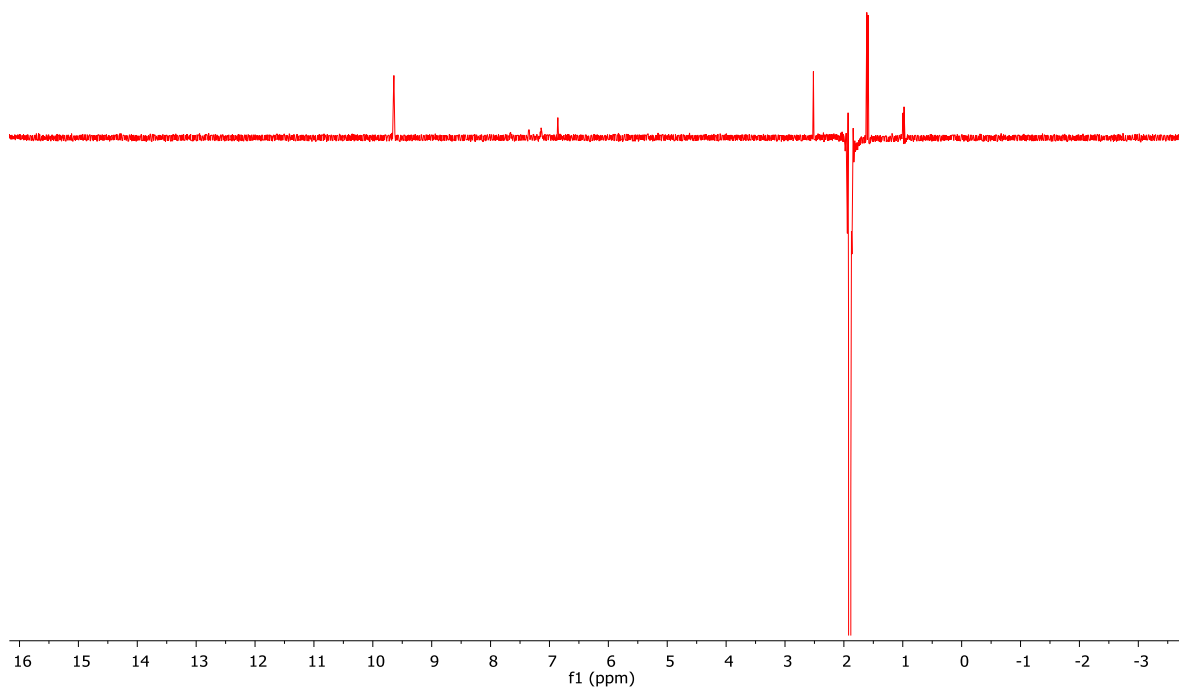
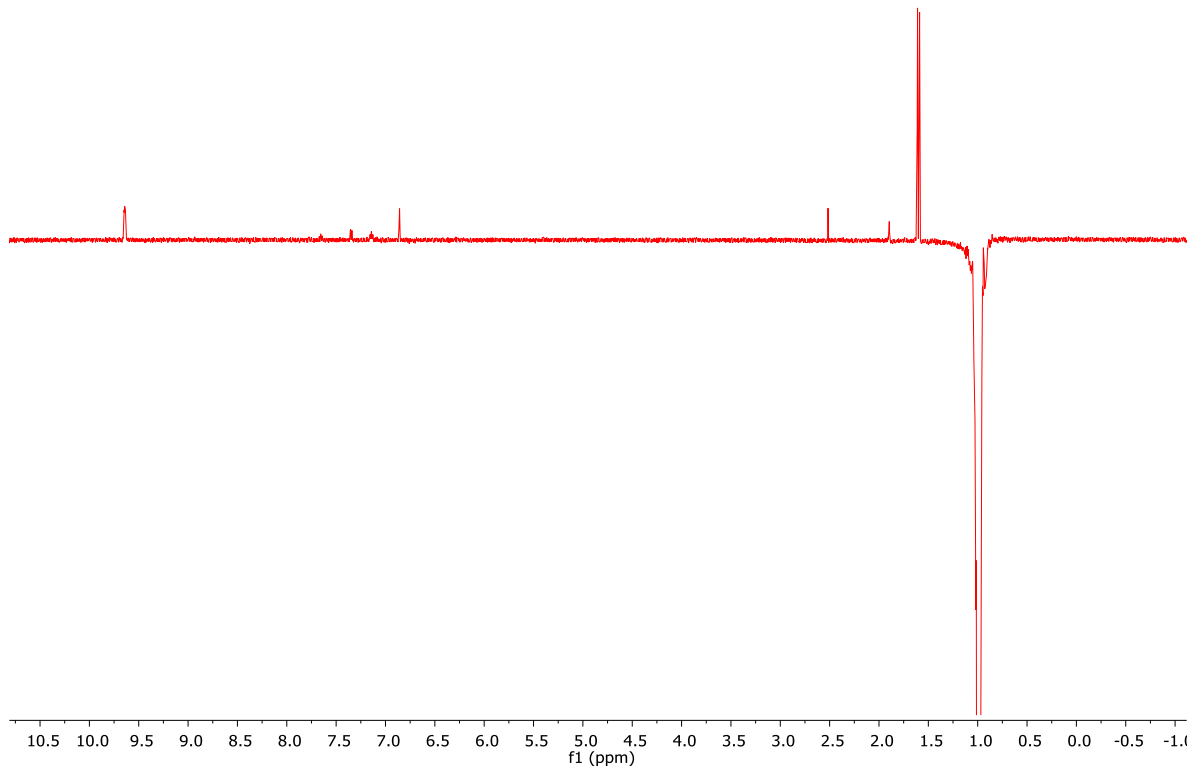


Espectro HMBC de **16** en  $\text{CDCl}_3$



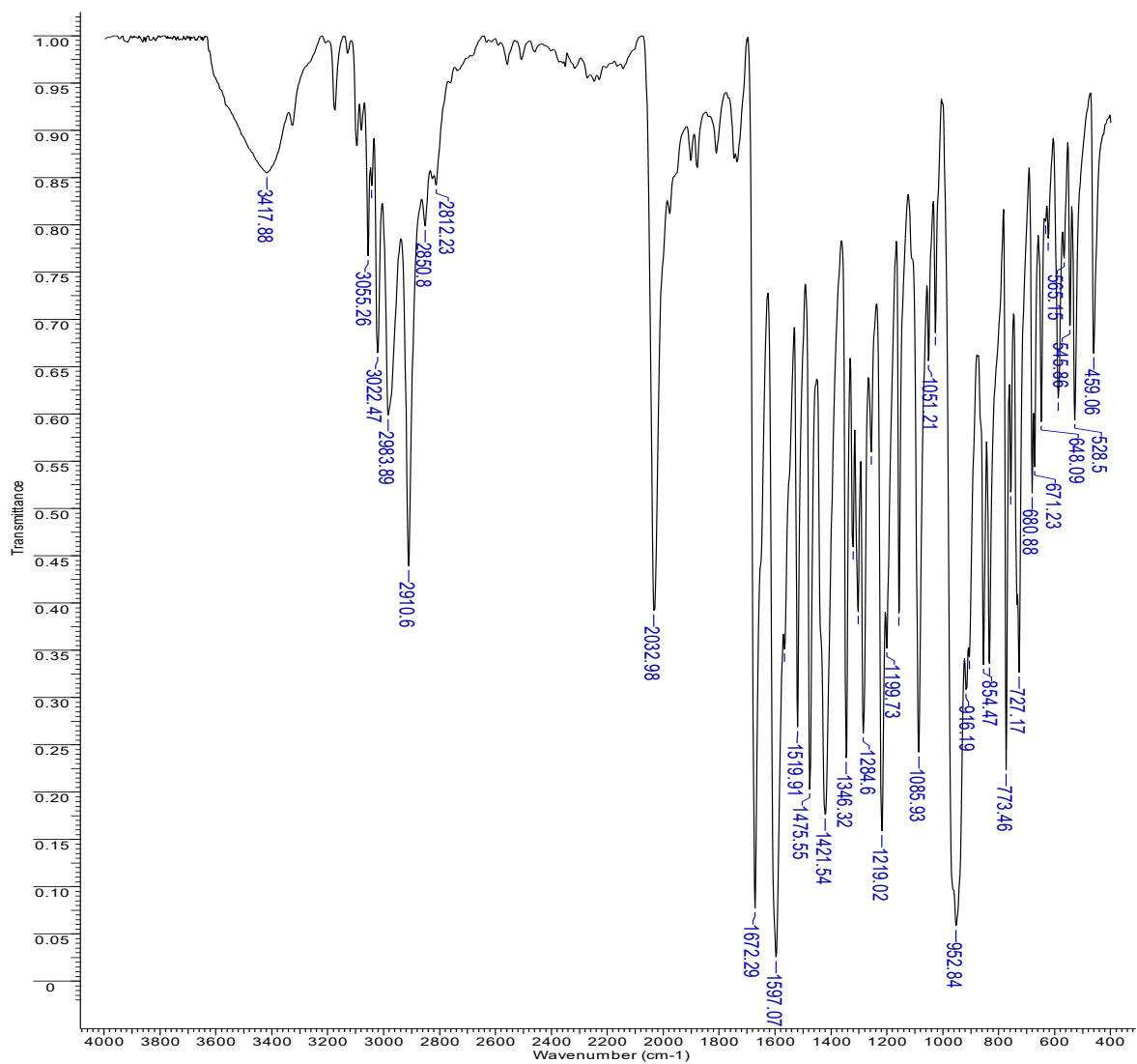


Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



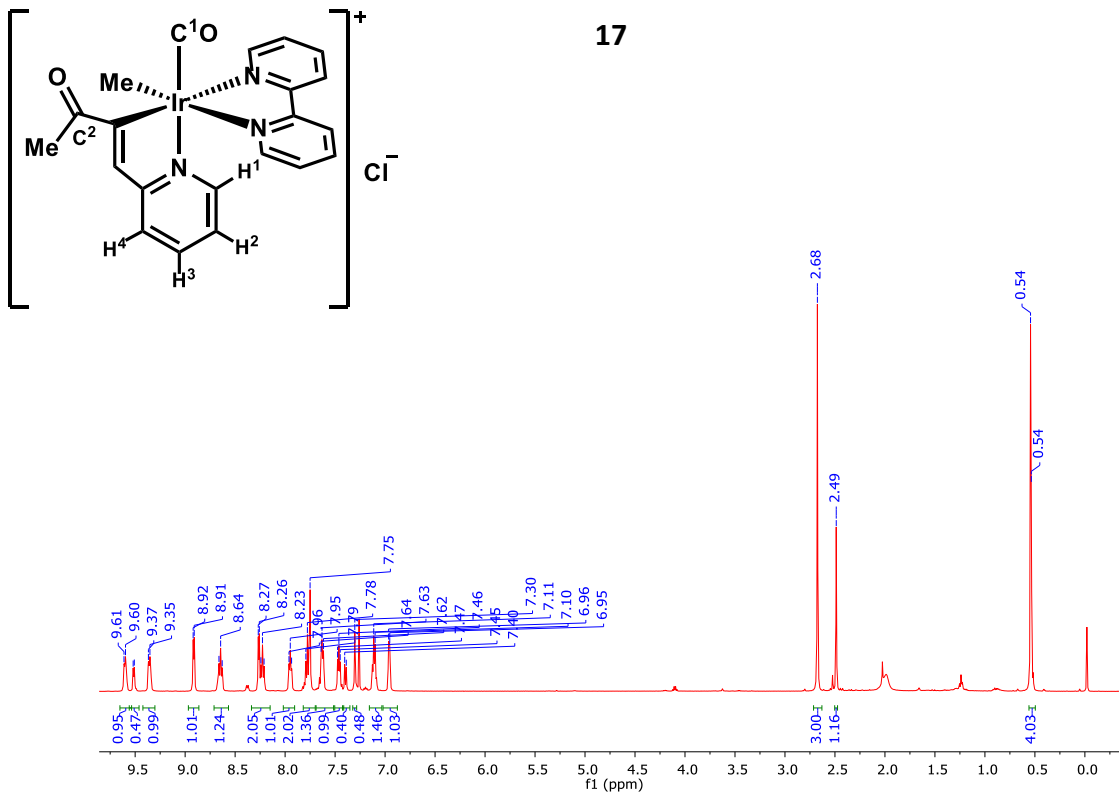
Espectro NOESY 1D de **16** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

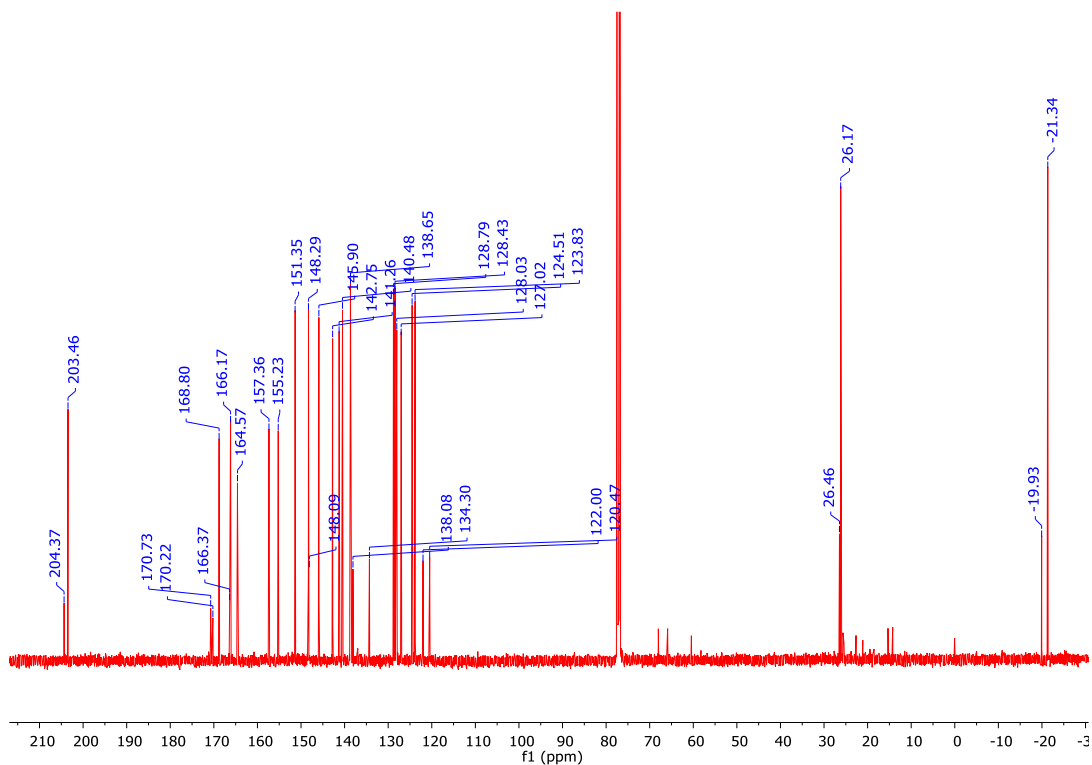


Espectro IR de 16 en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

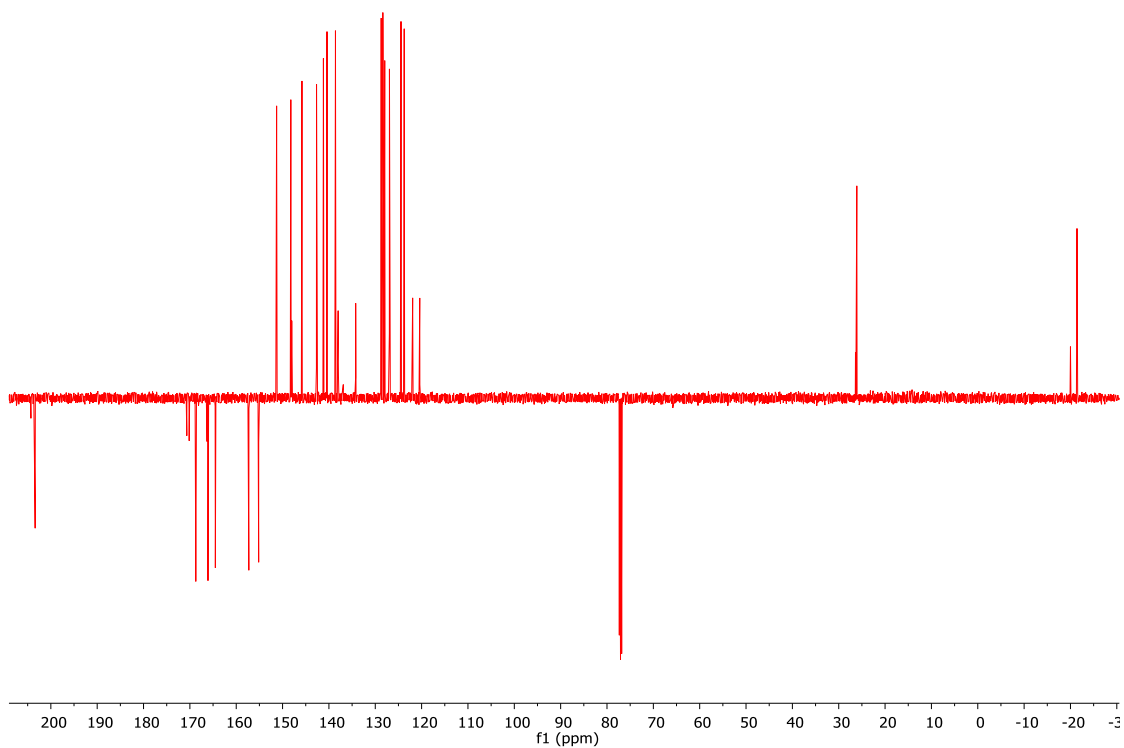


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

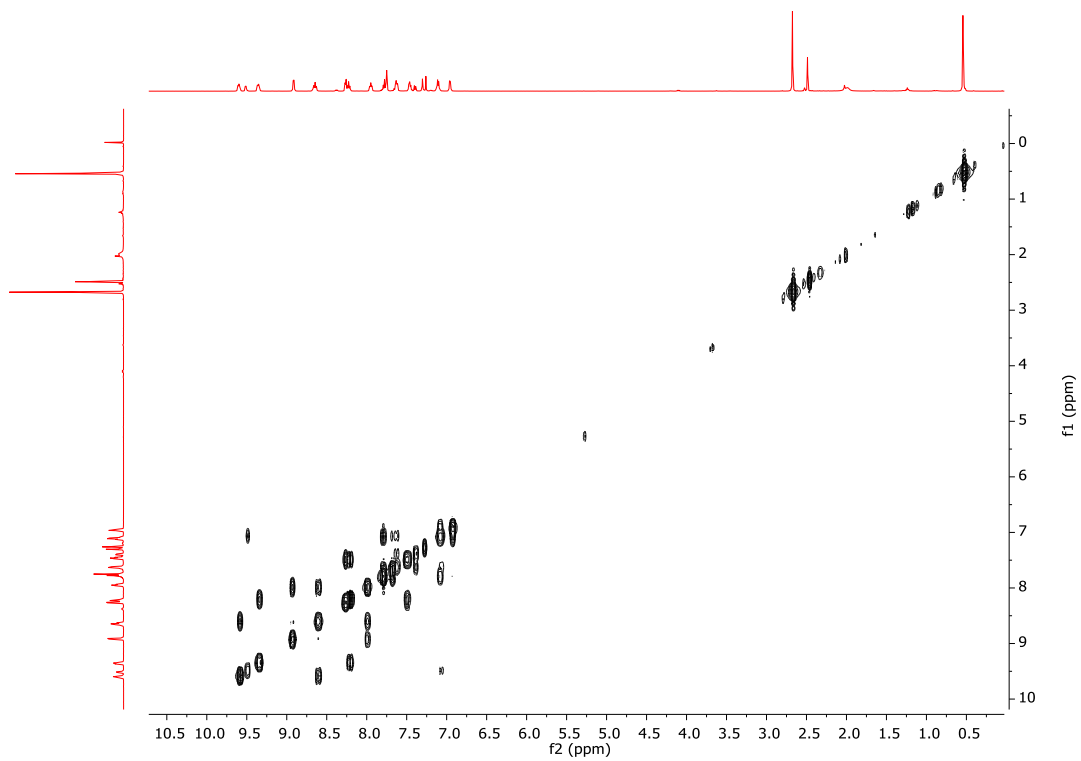


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

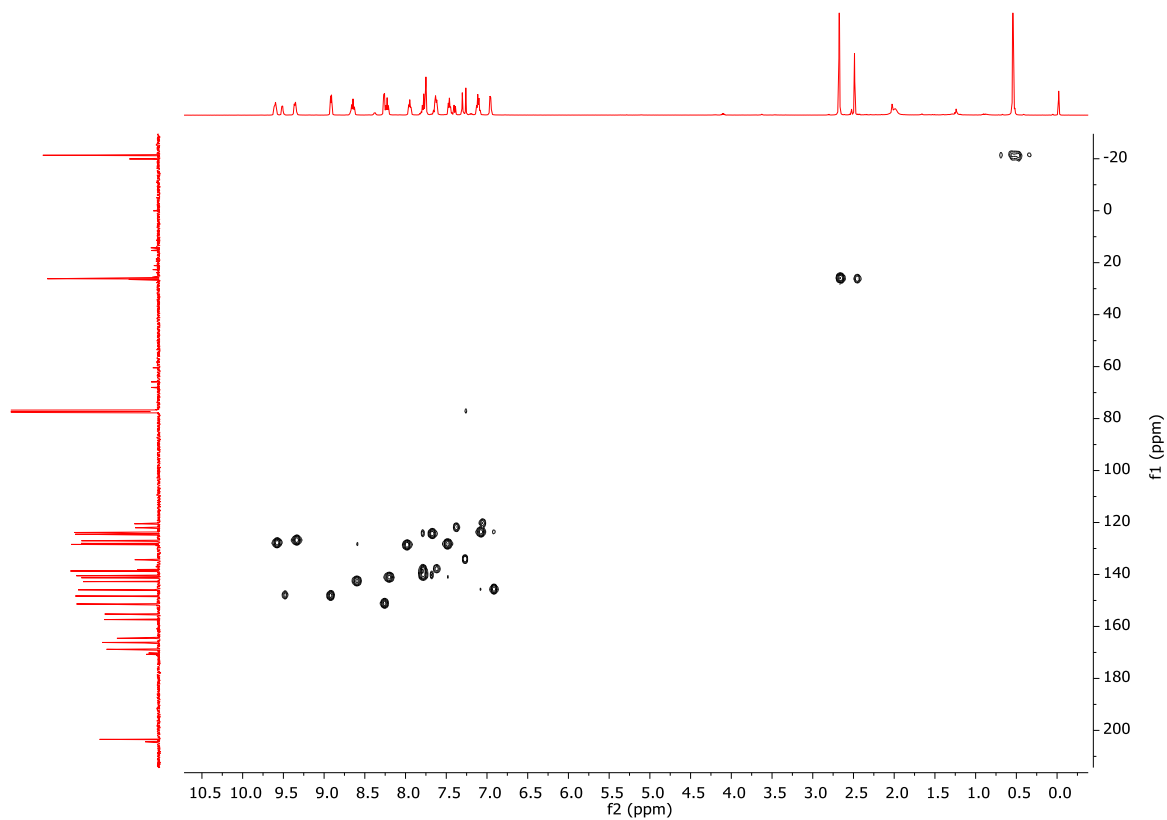


Espectro APT de **17** en  $\text{CDCl}_3$

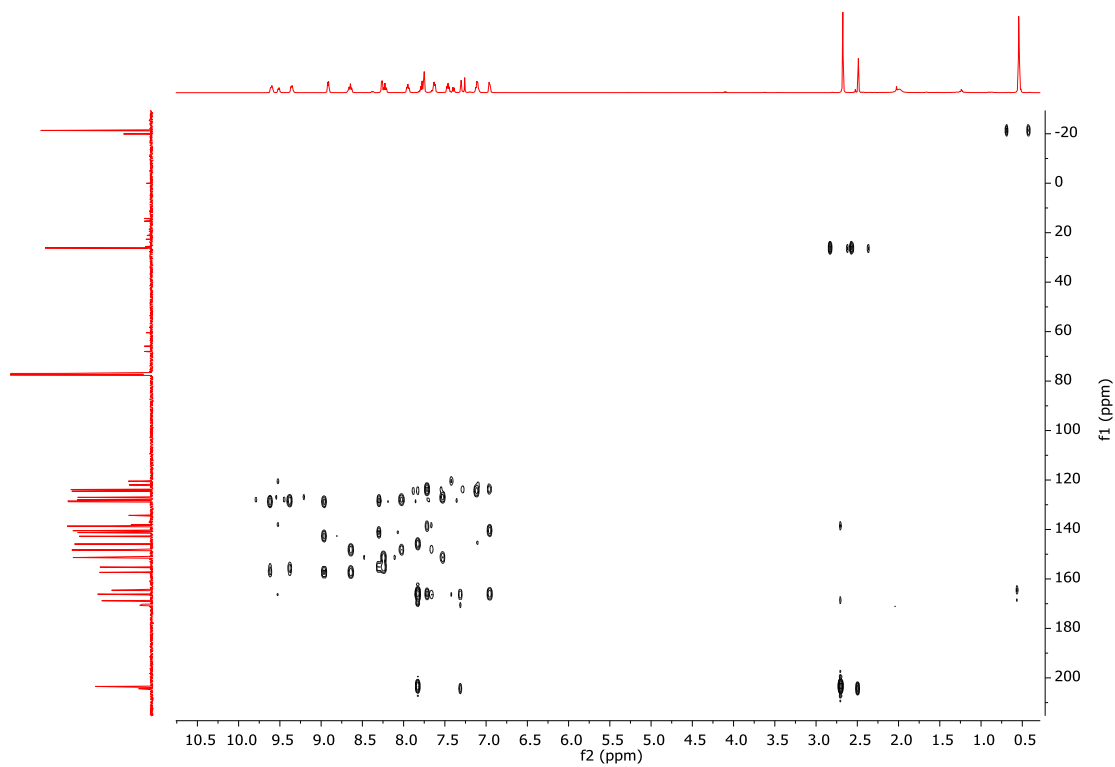


Espectro COSY de **17** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

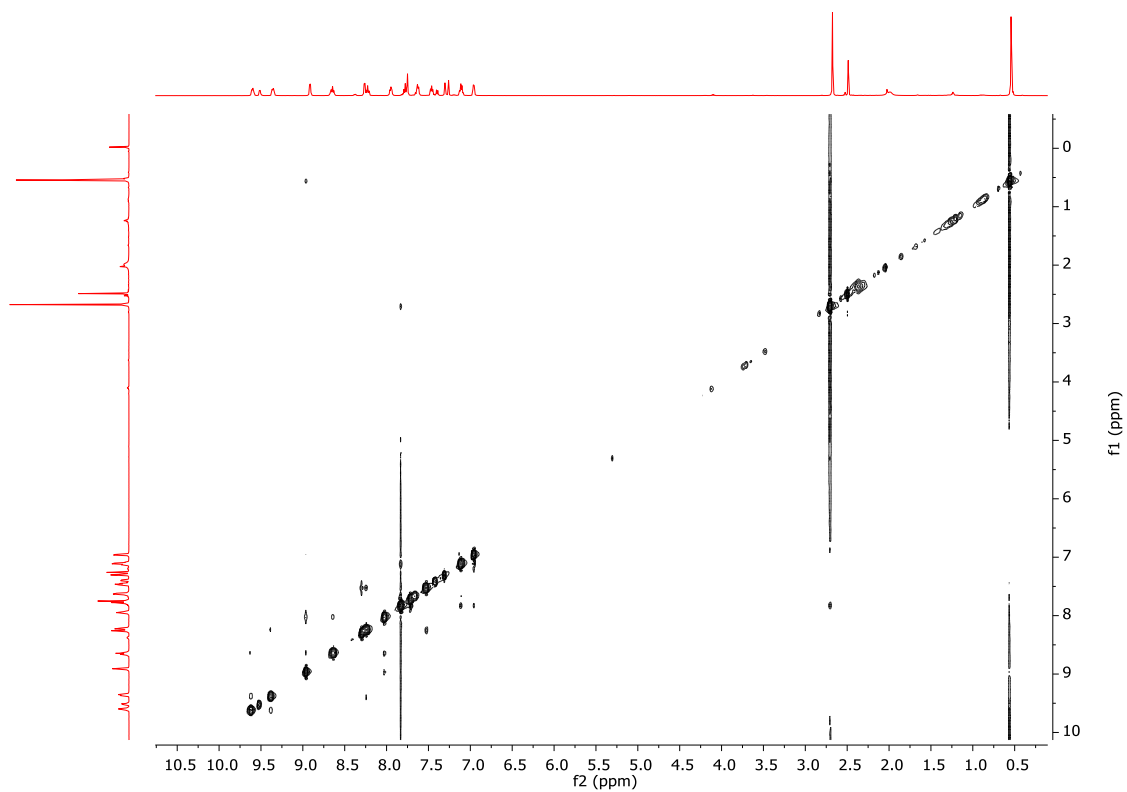


Espectro HSQC de **17** en  $\text{CDCl}_3$



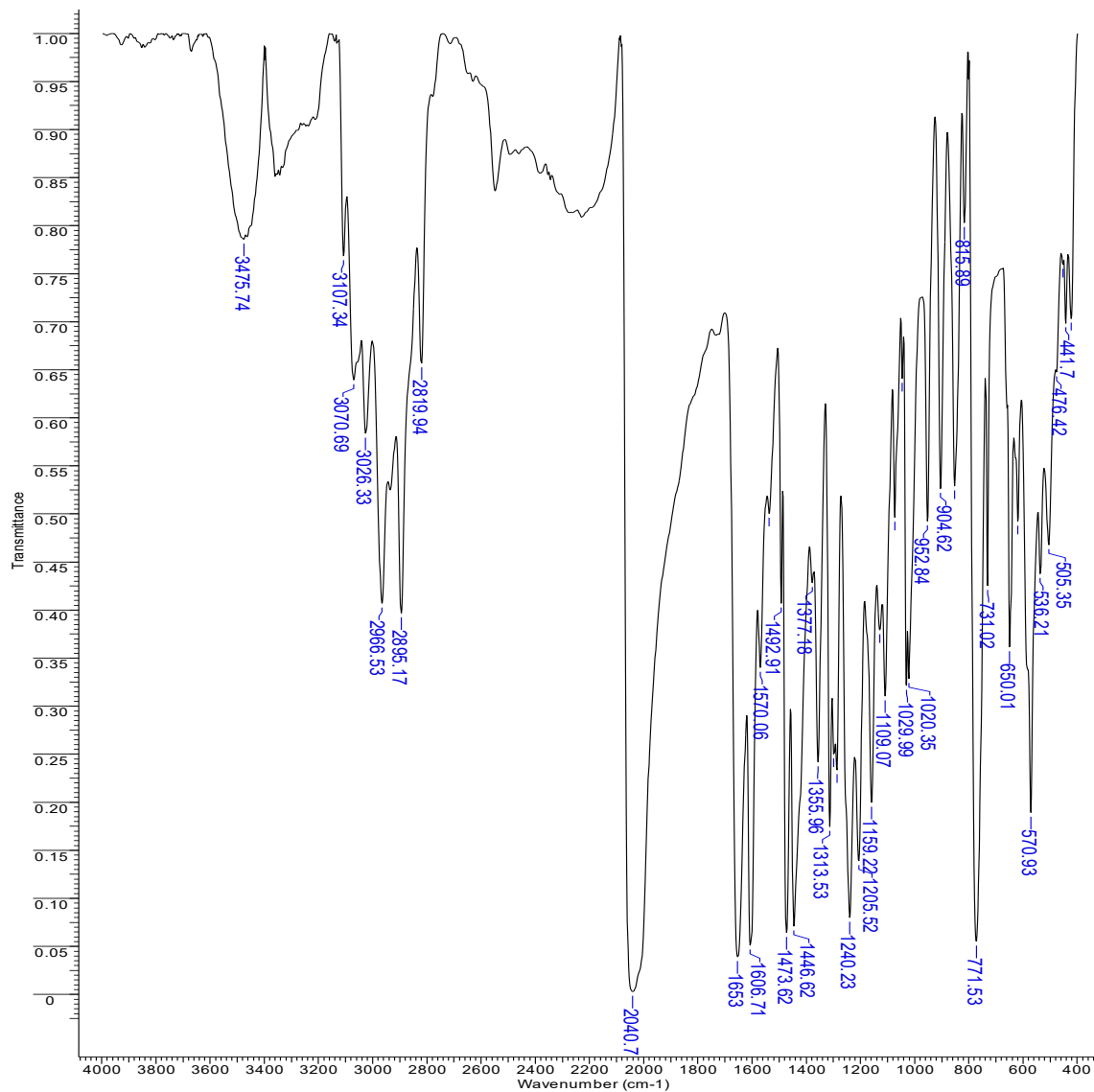
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

Espectro HMBC de **17** en  $\text{CDCl}_3$



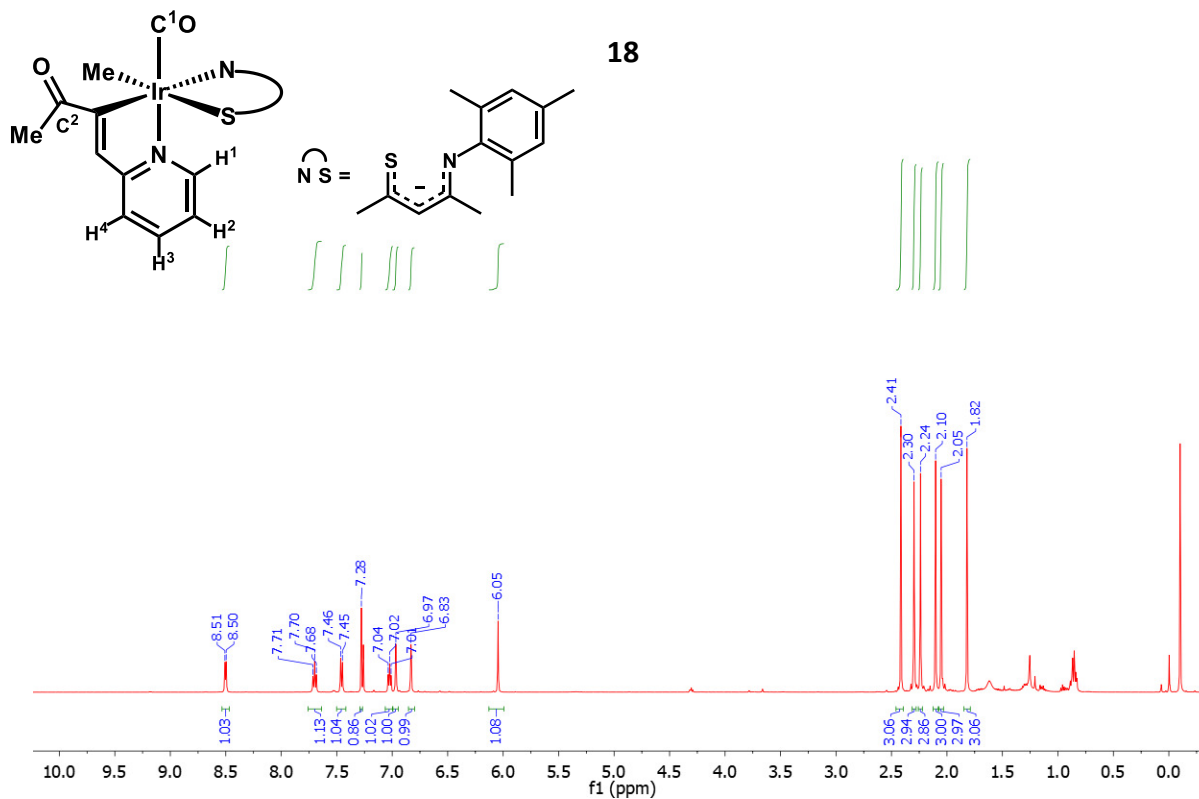
Espectro NOESY de **17** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

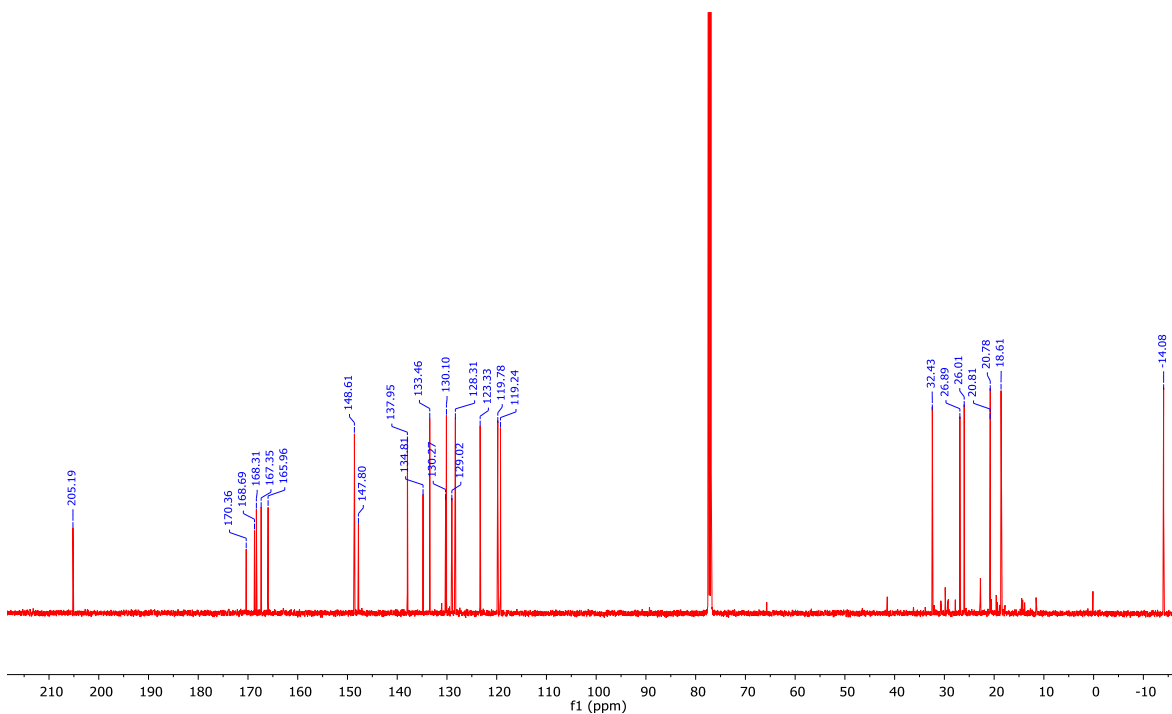


Espectro IR de 17 en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



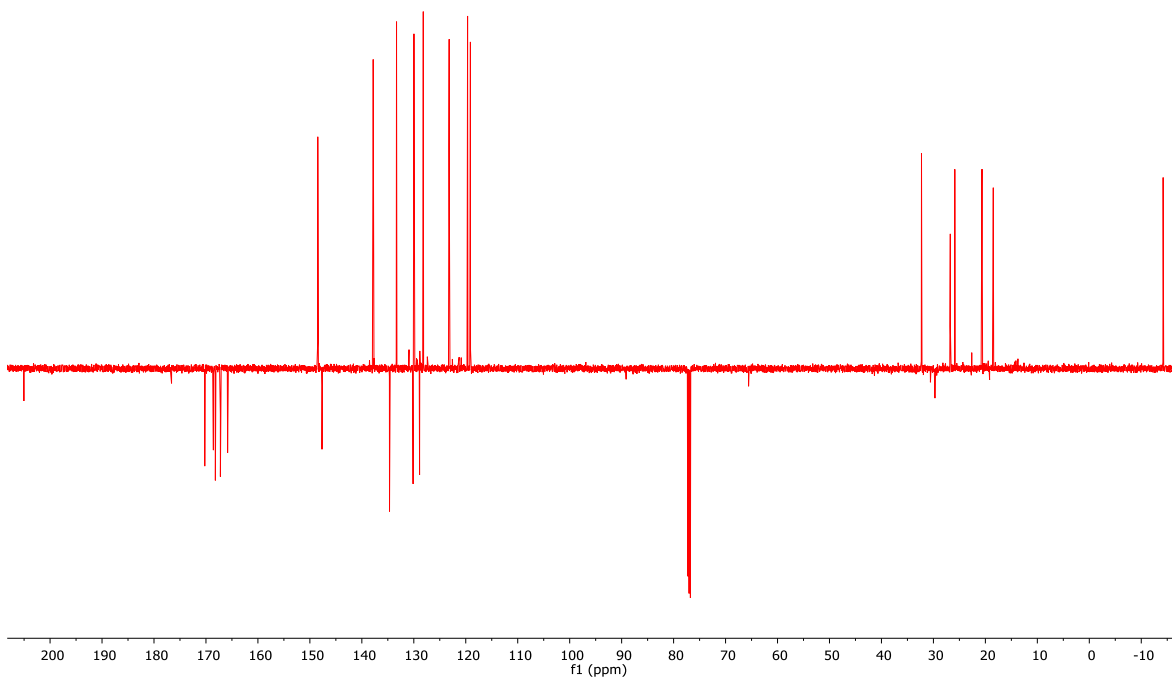
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



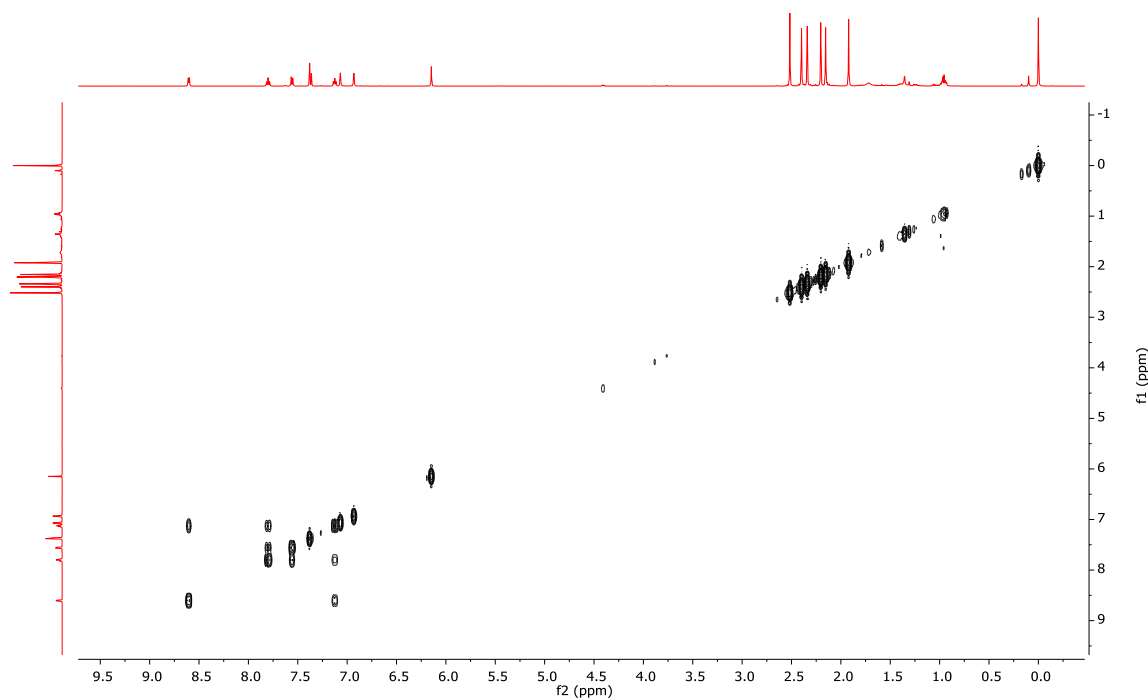
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

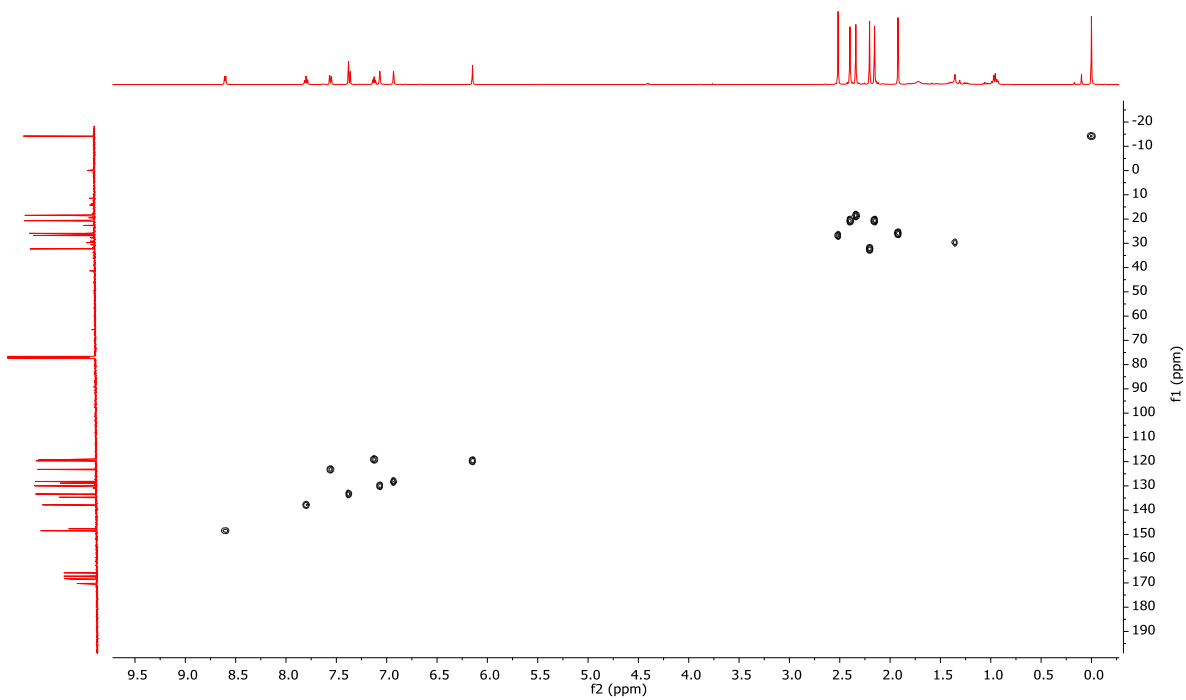


Espectro APT de **18** en  $\text{CDCl}_3$

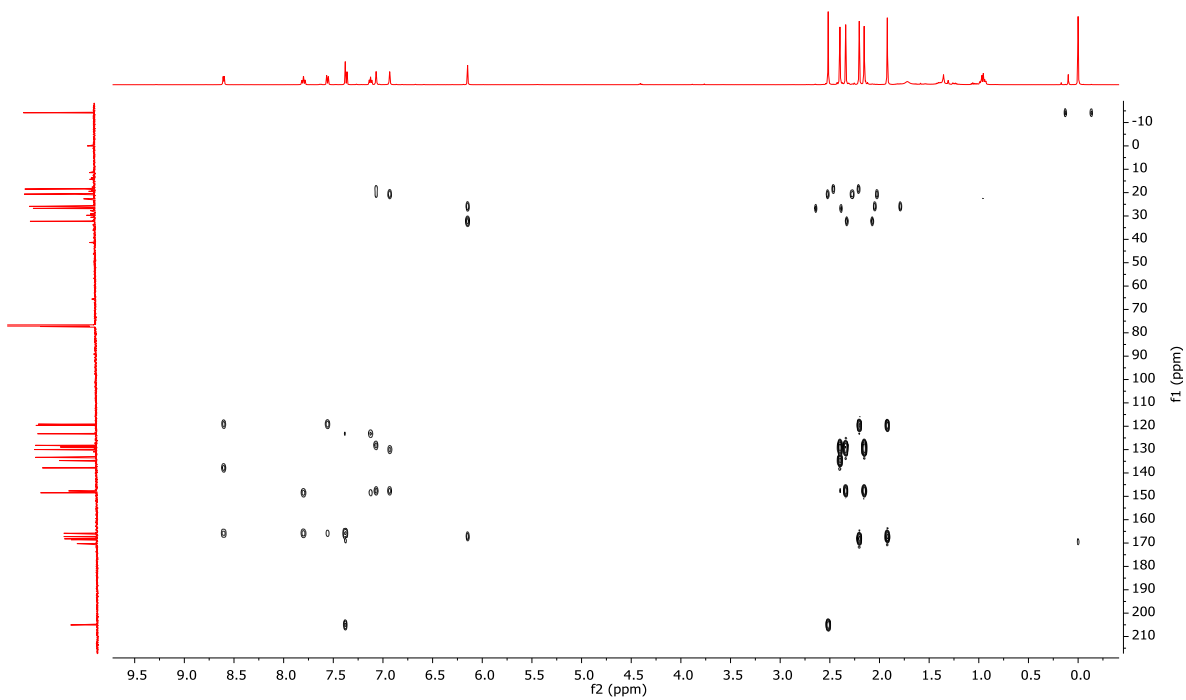


Espectro COSY de **18** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

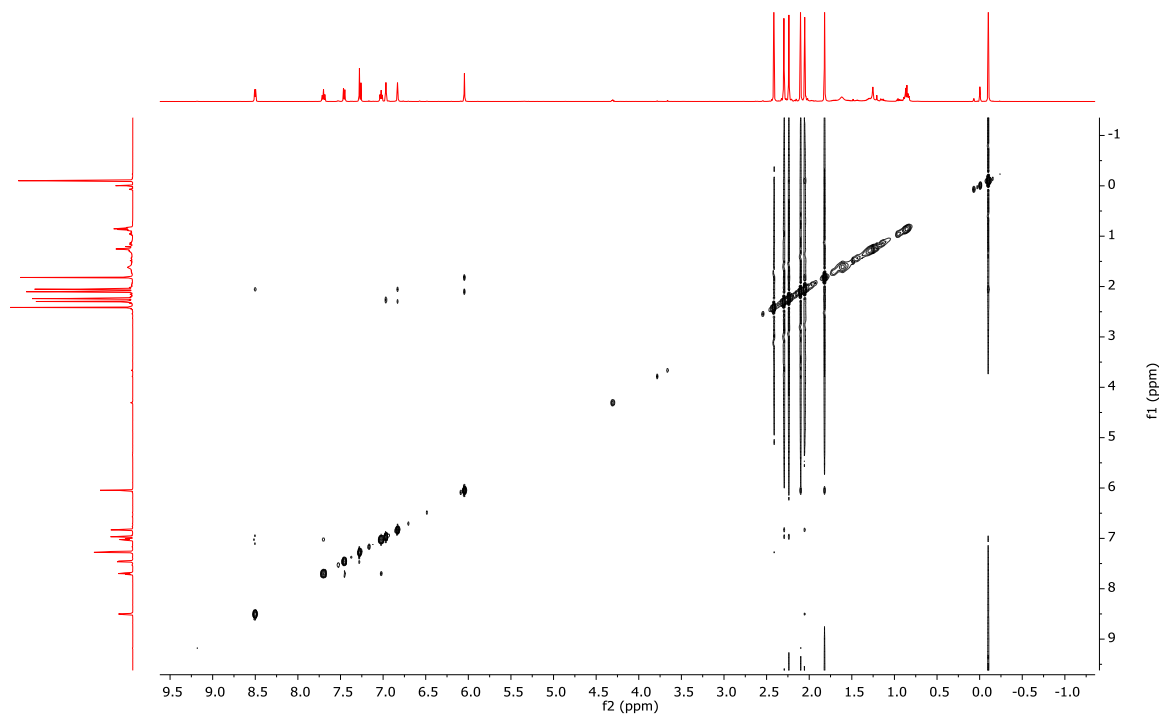


Espectro HSQC de **18** en CDCl<sub>3</sub>



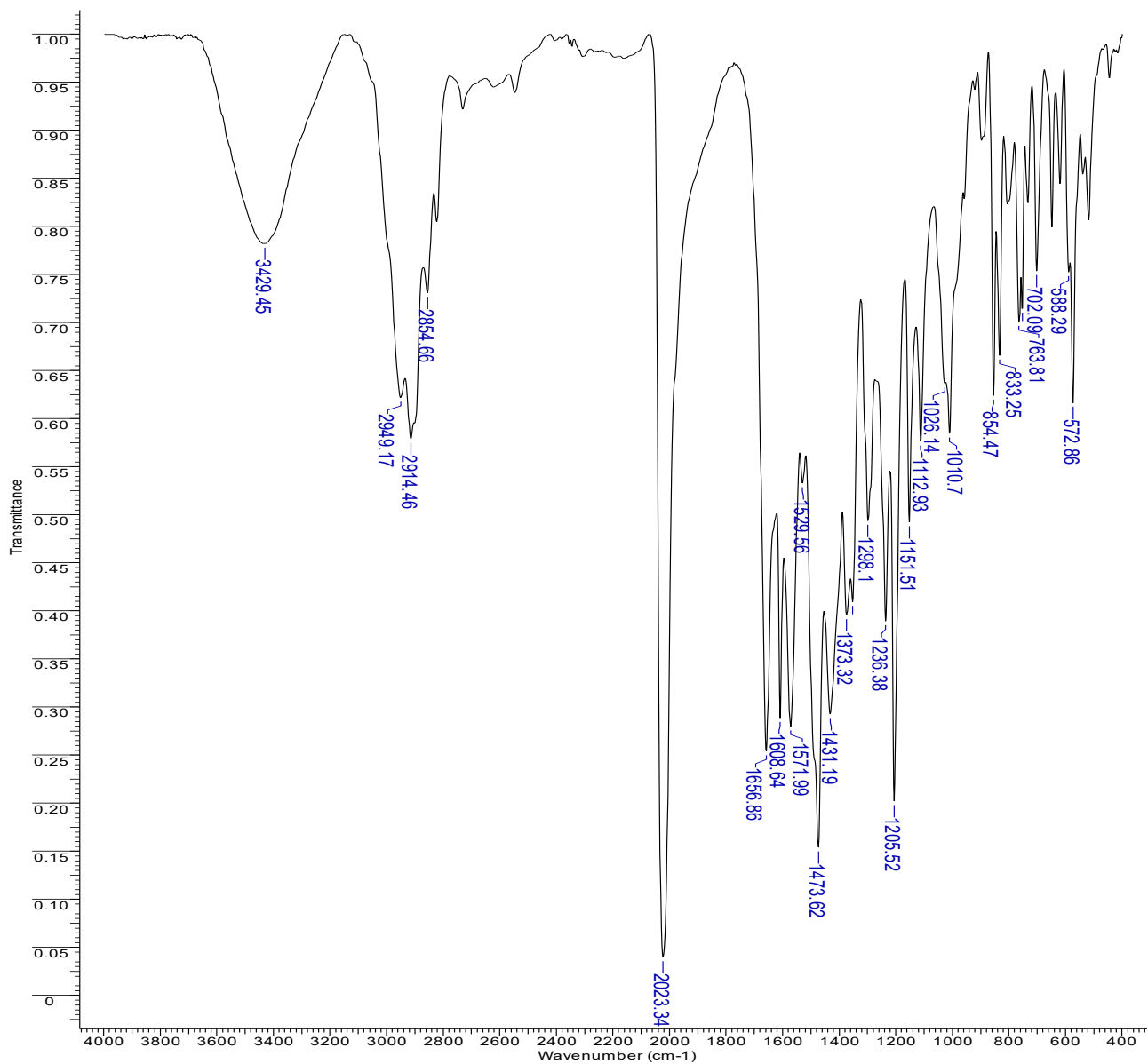
Espectro HMBC de **18** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



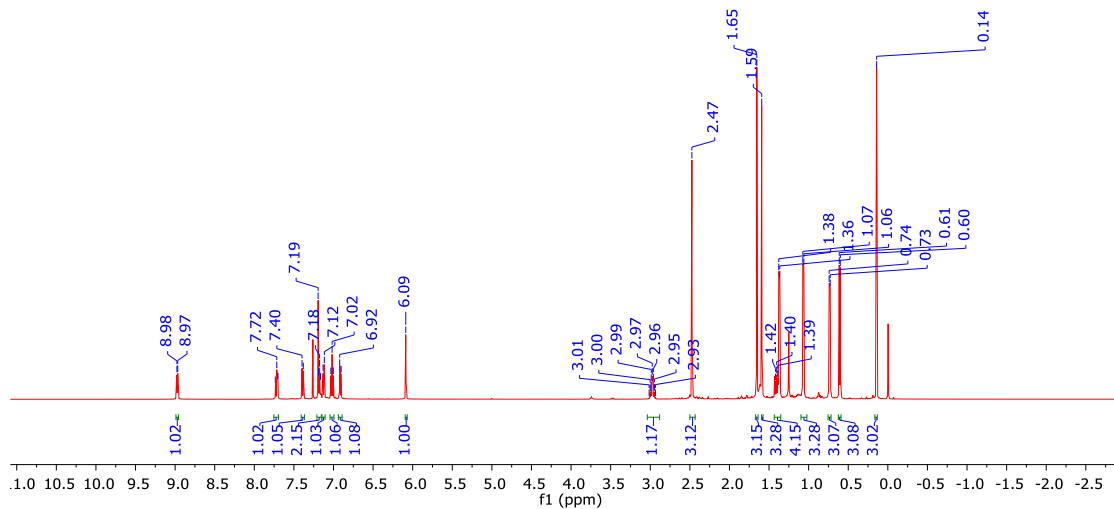
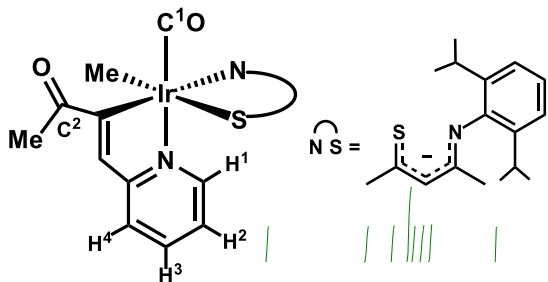
Espectro NOESY de **18** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

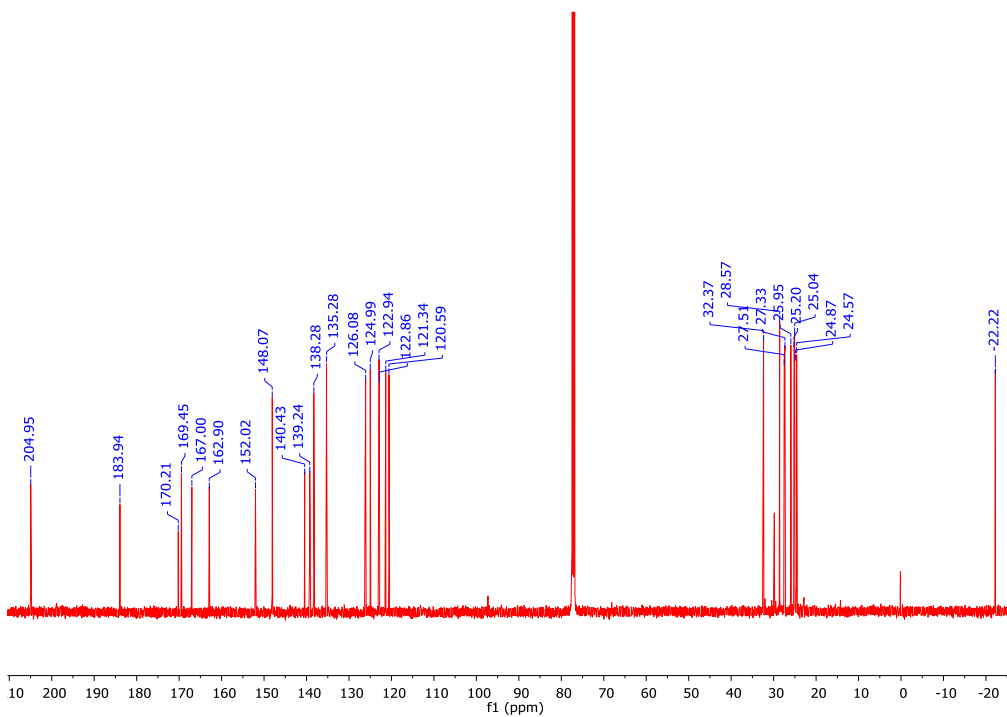


Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

19

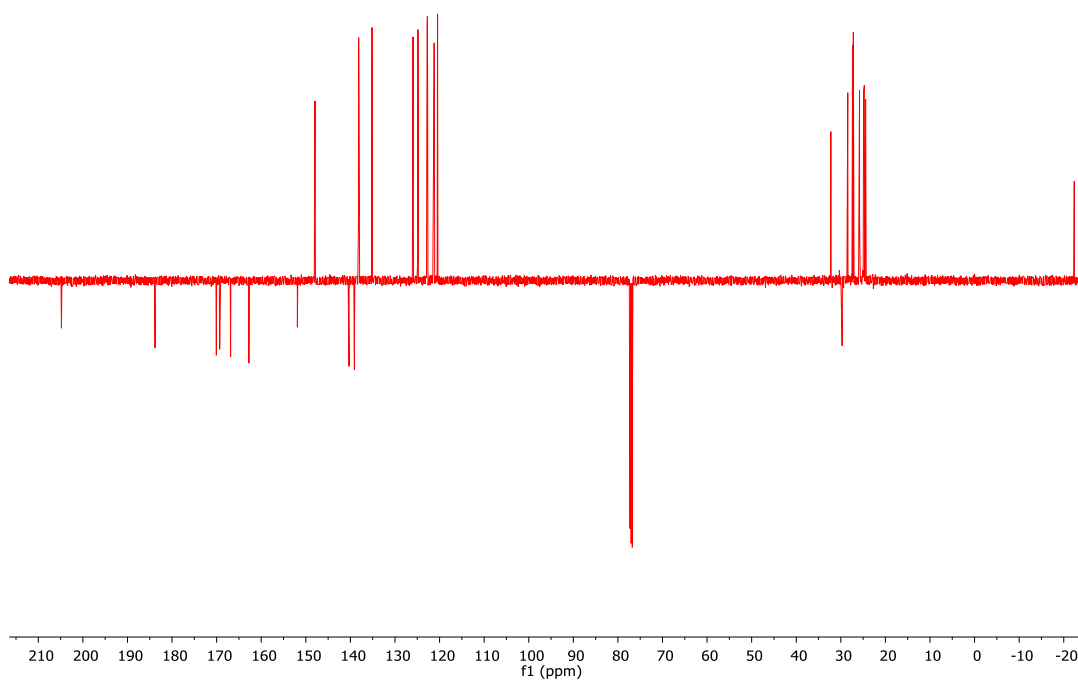


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

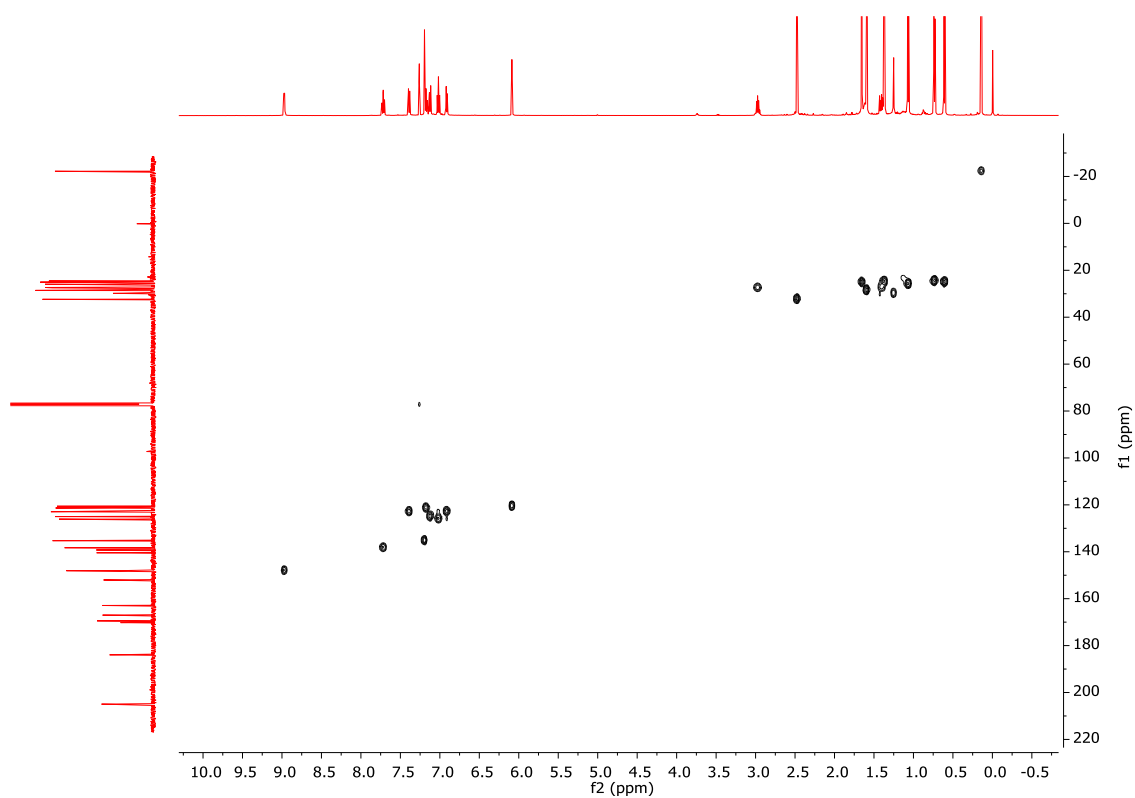


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

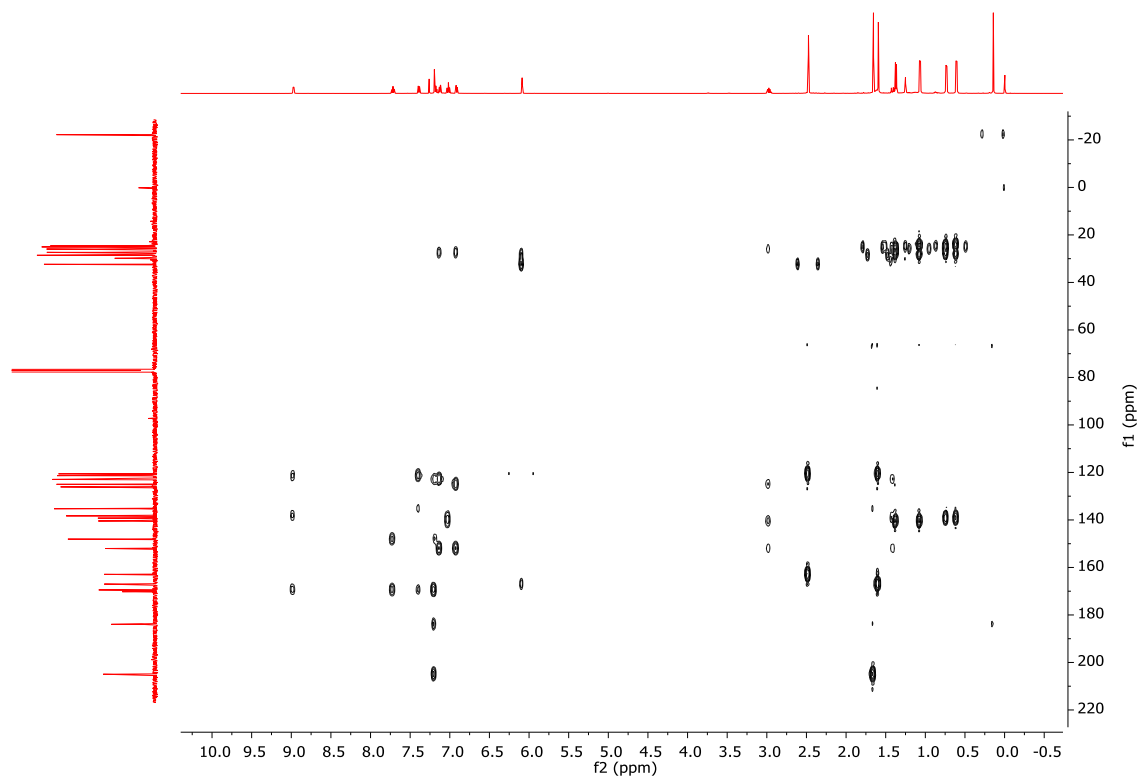


Espectro APT de **19** en CDCl<sub>3</sub>

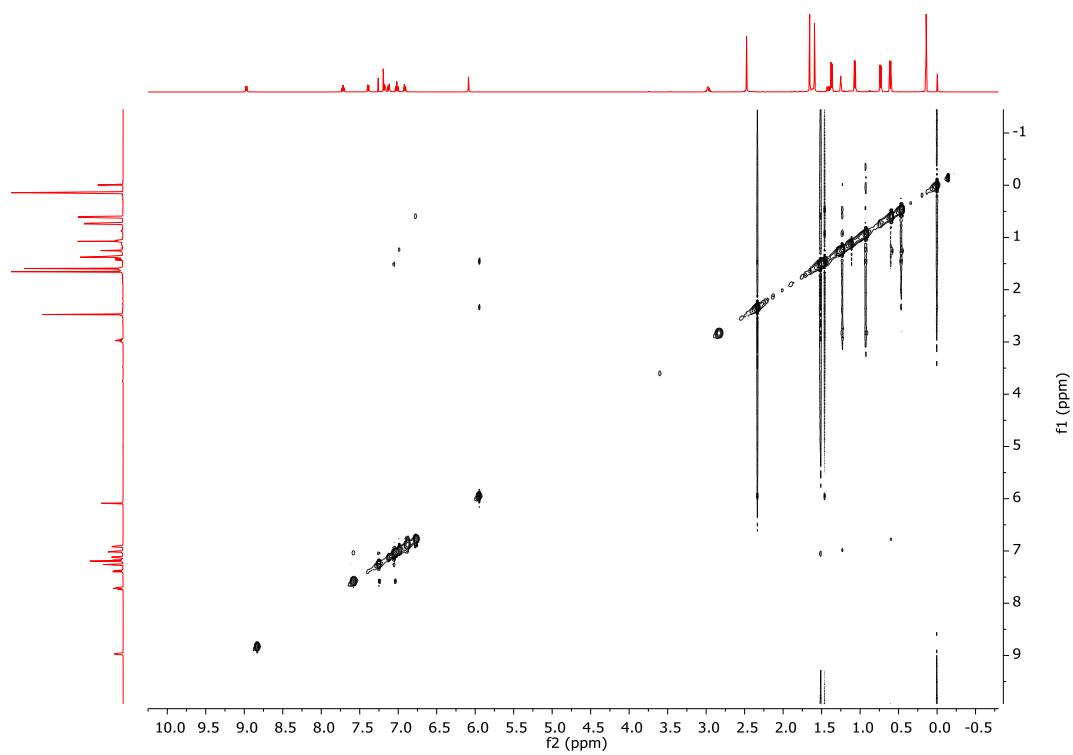


Espectro HSQC de **19** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

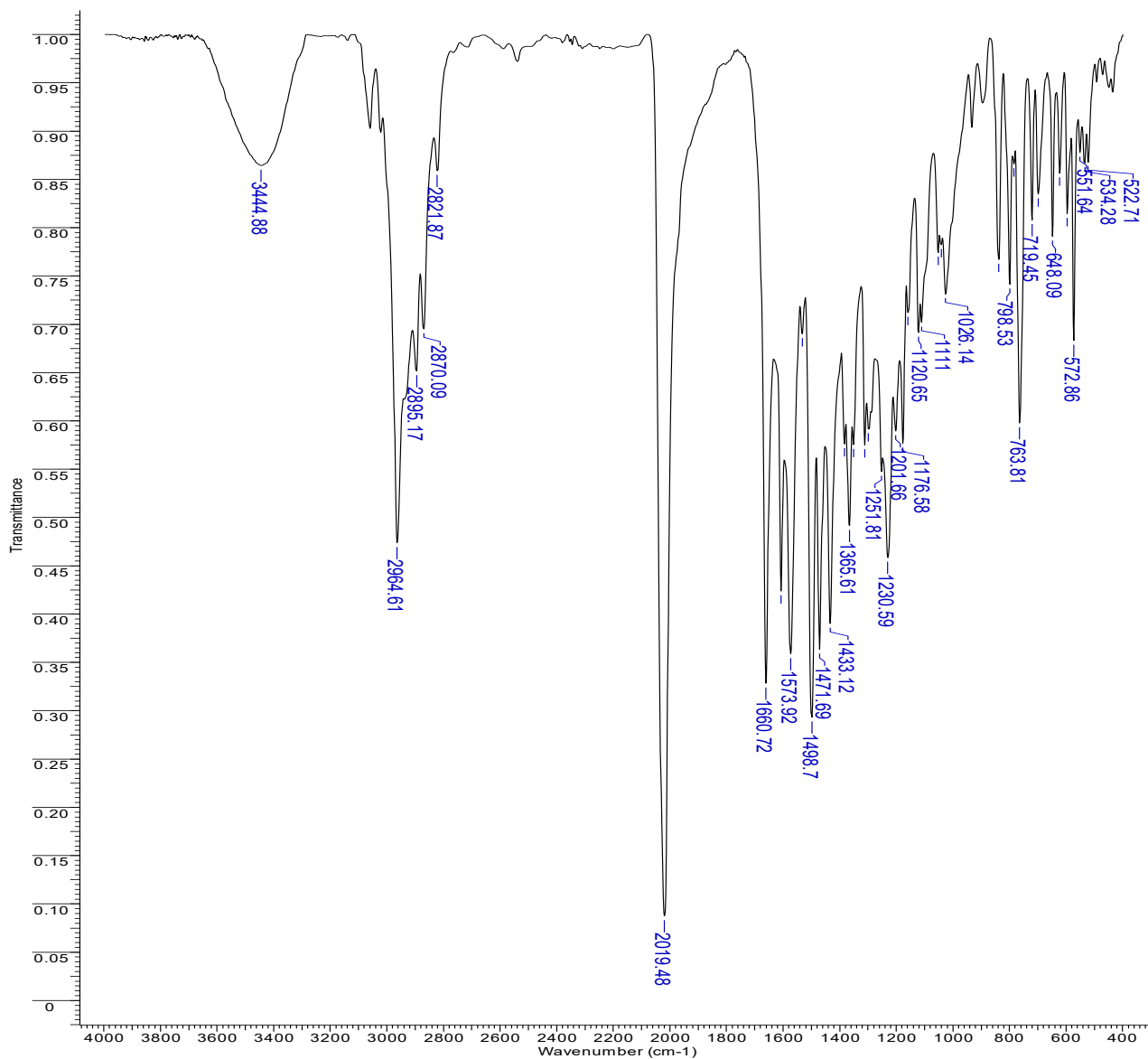


Espectro HMBC de **19** en CDCl<sub>3</sub>



Espectro NOESY de **19** en CDCl<sub>3</sub>

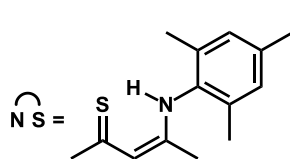
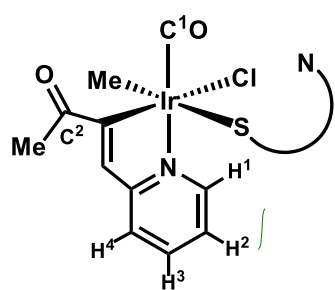
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



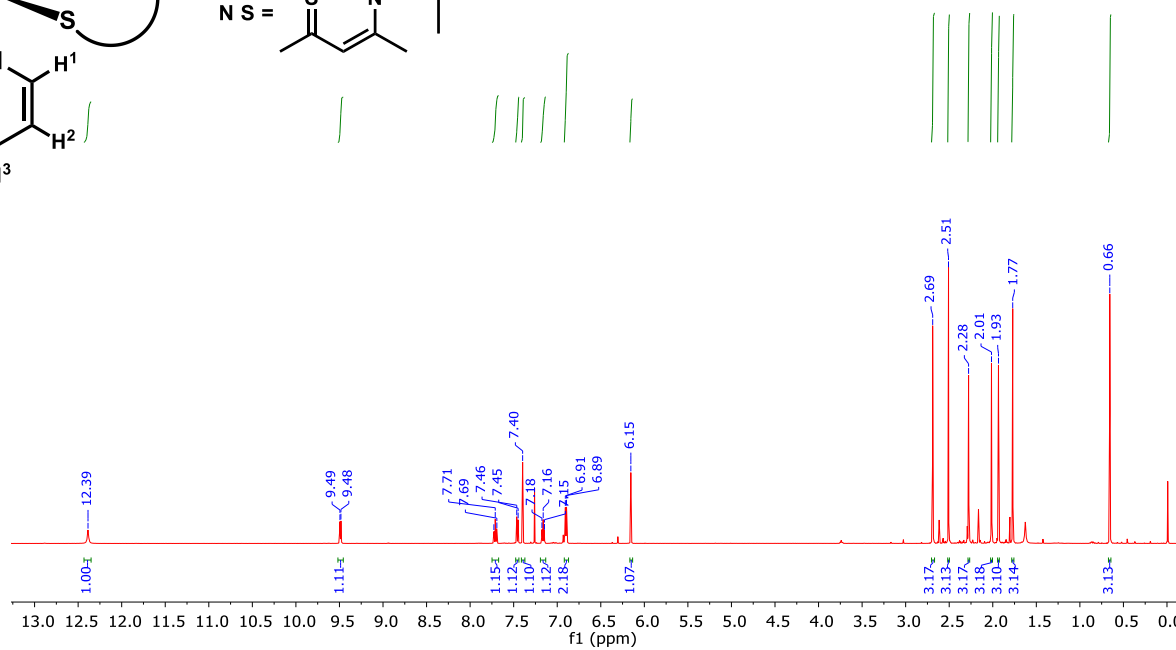
Espectro IR de 19 en KBr



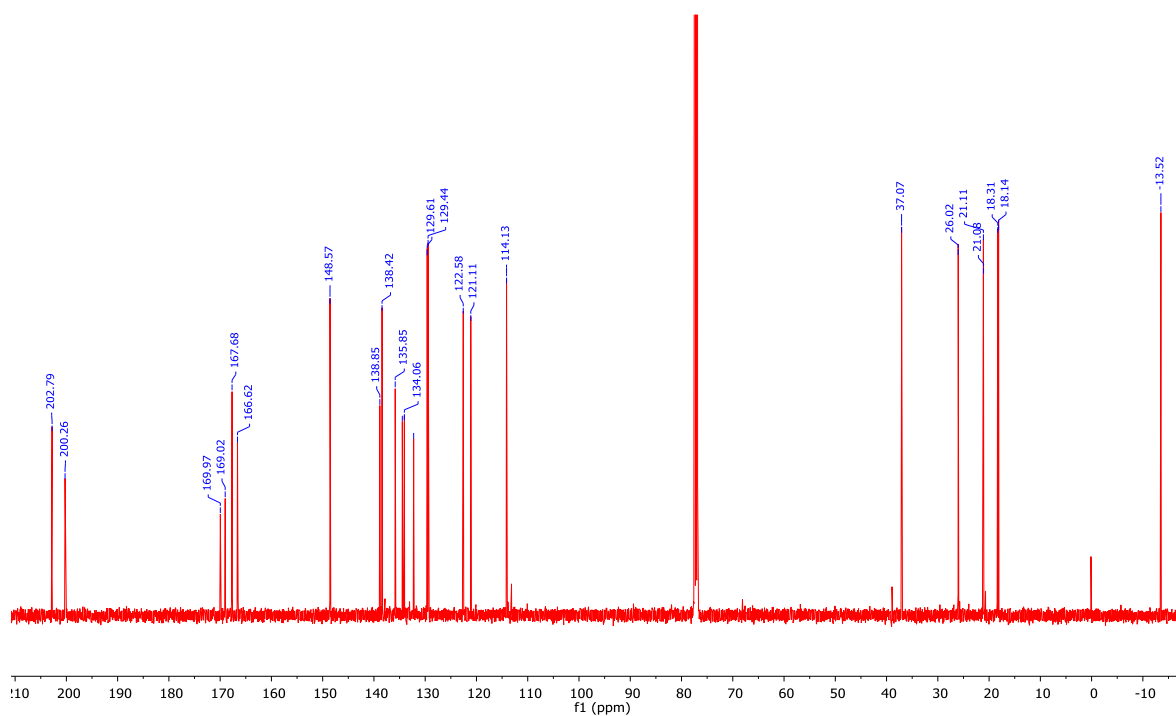
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



20

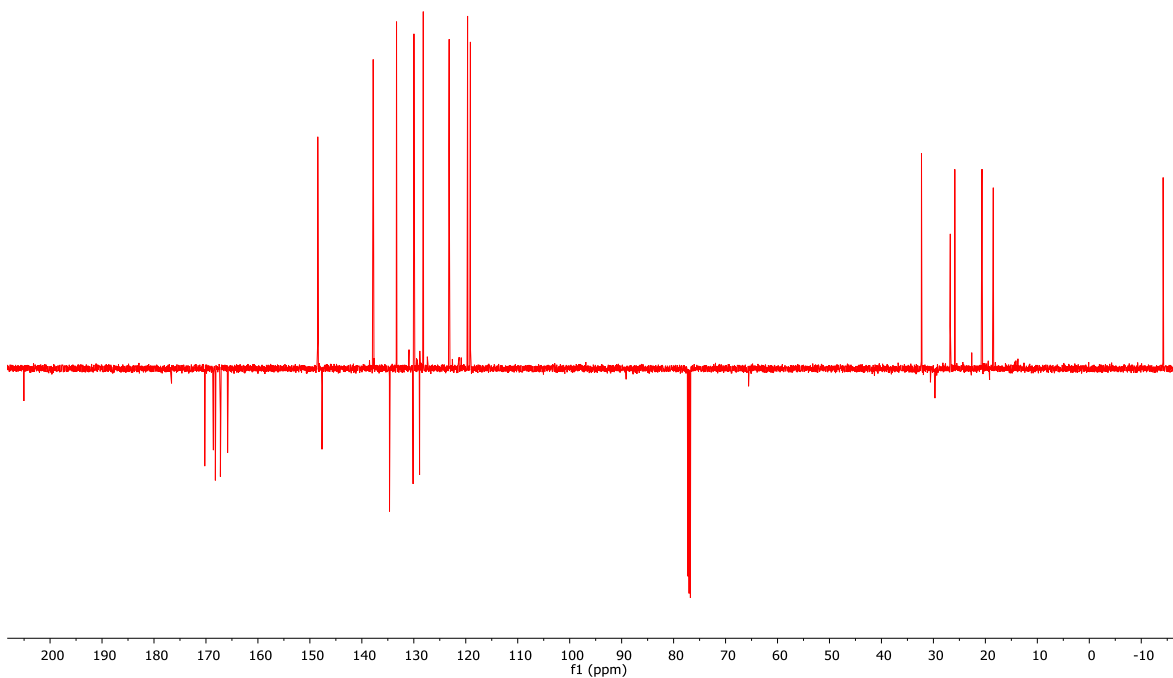


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

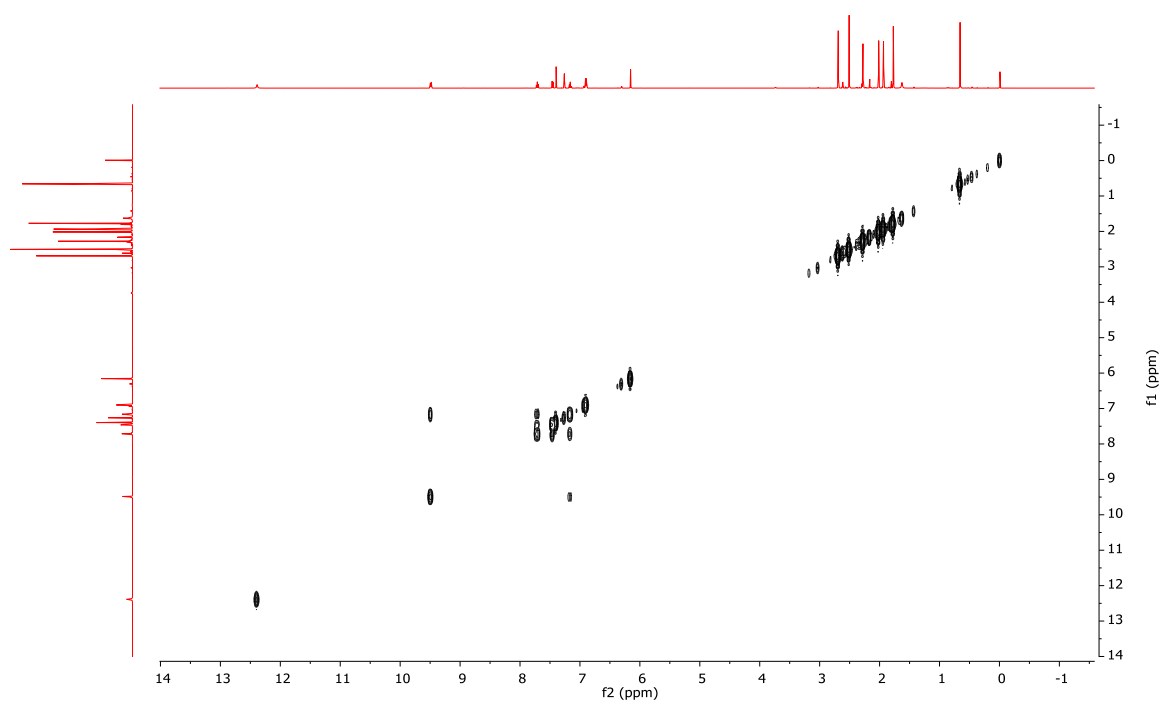


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

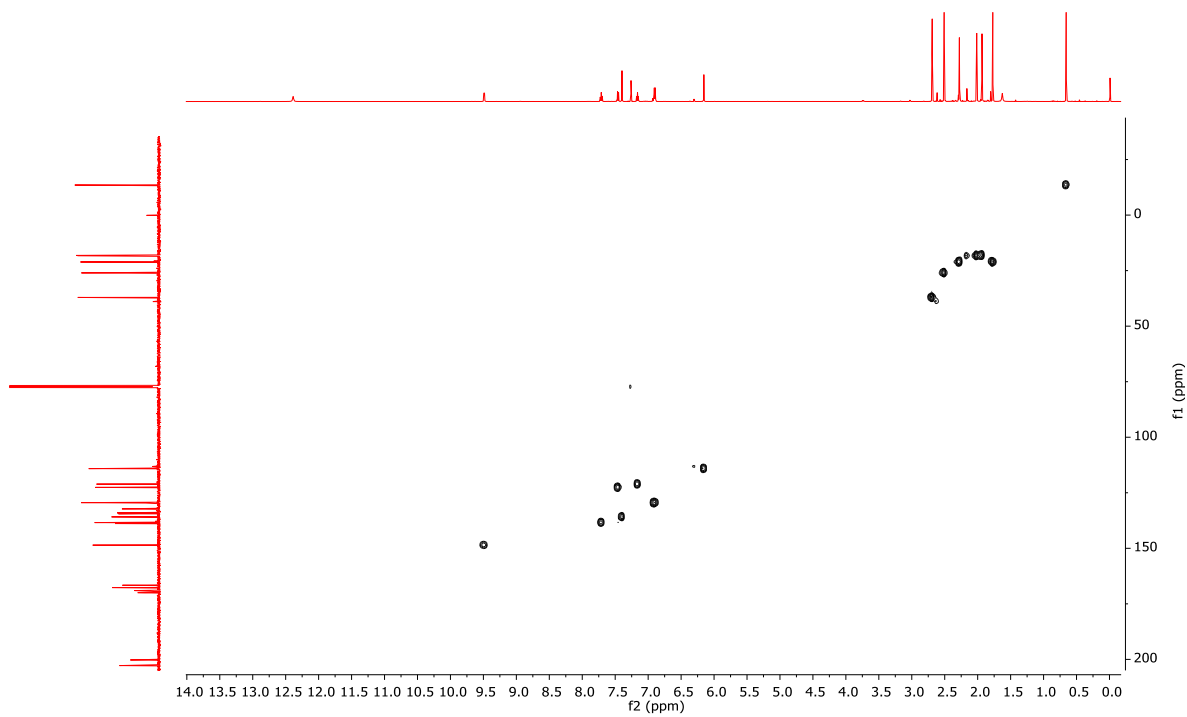


Espectro APT de **20** en  $\text{CDCl}_3$

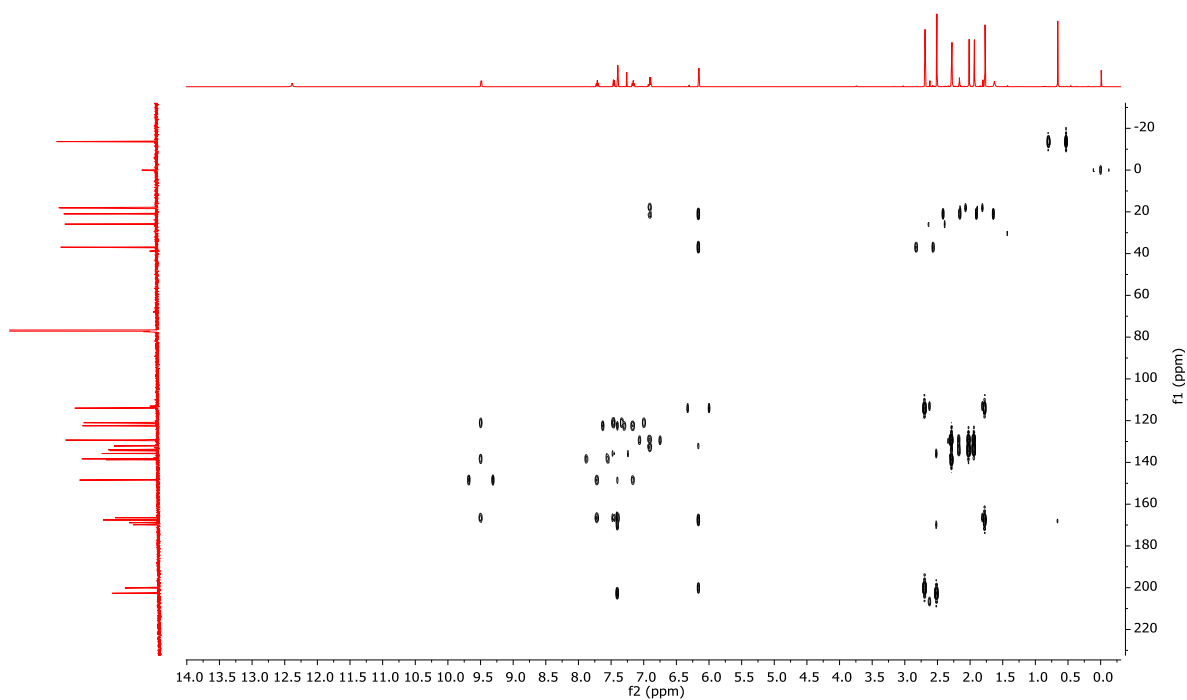


Espectro COSY de **20** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

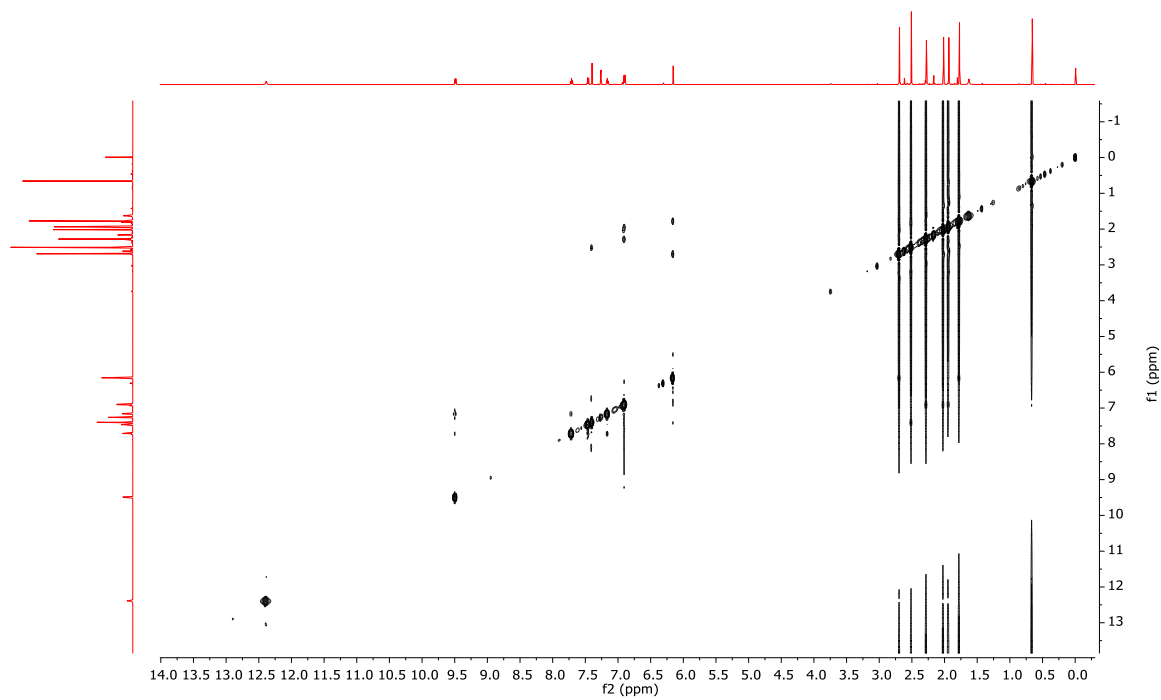


Espectro HSQC de **20** en CDCl<sub>3</sub>



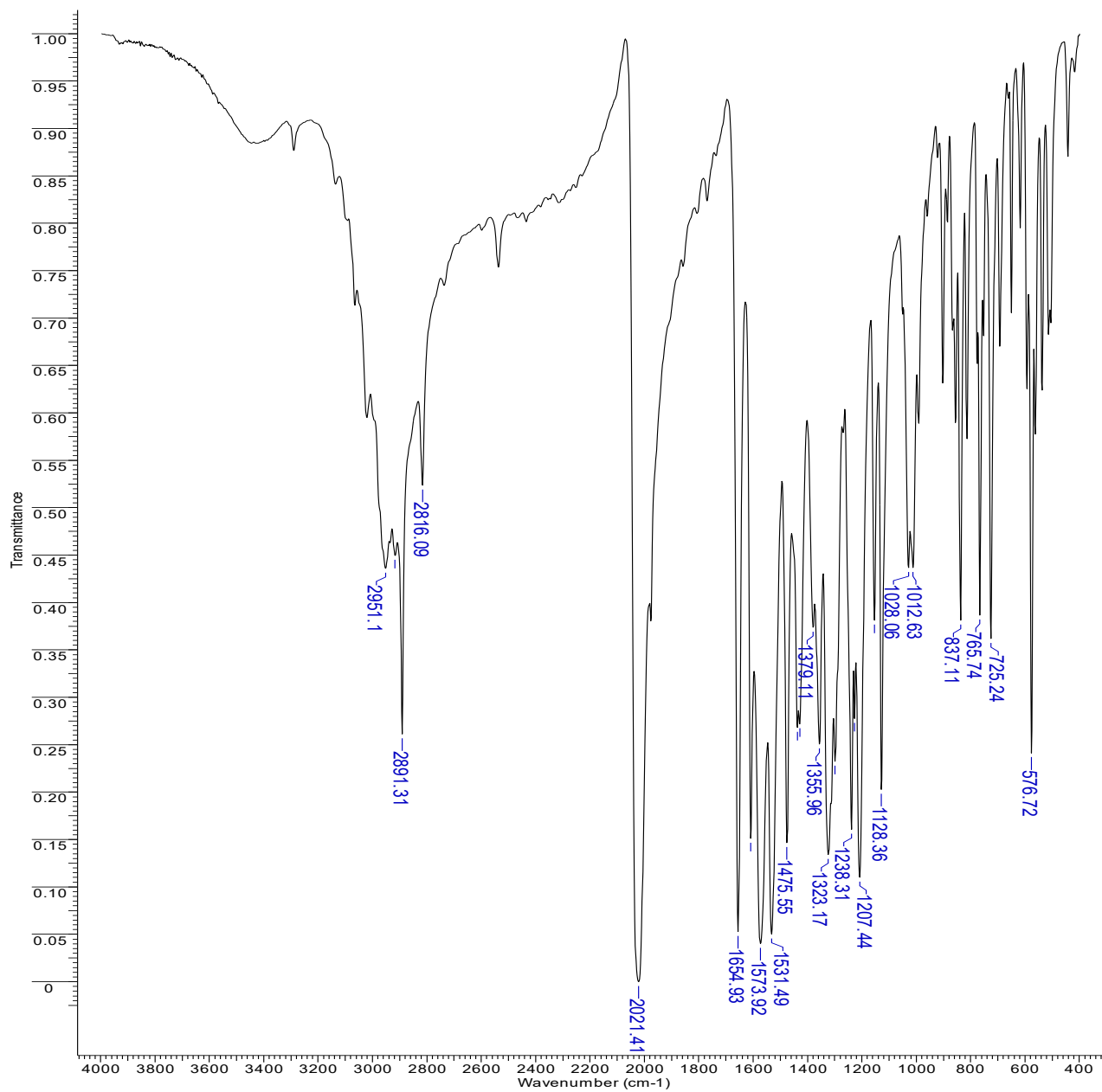
Espectro HMBC de **20** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



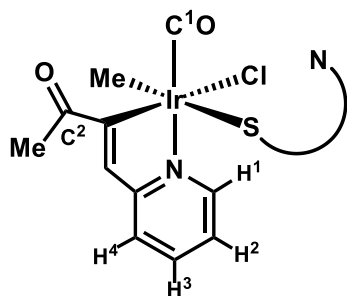
Espectro NOESY de **20** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

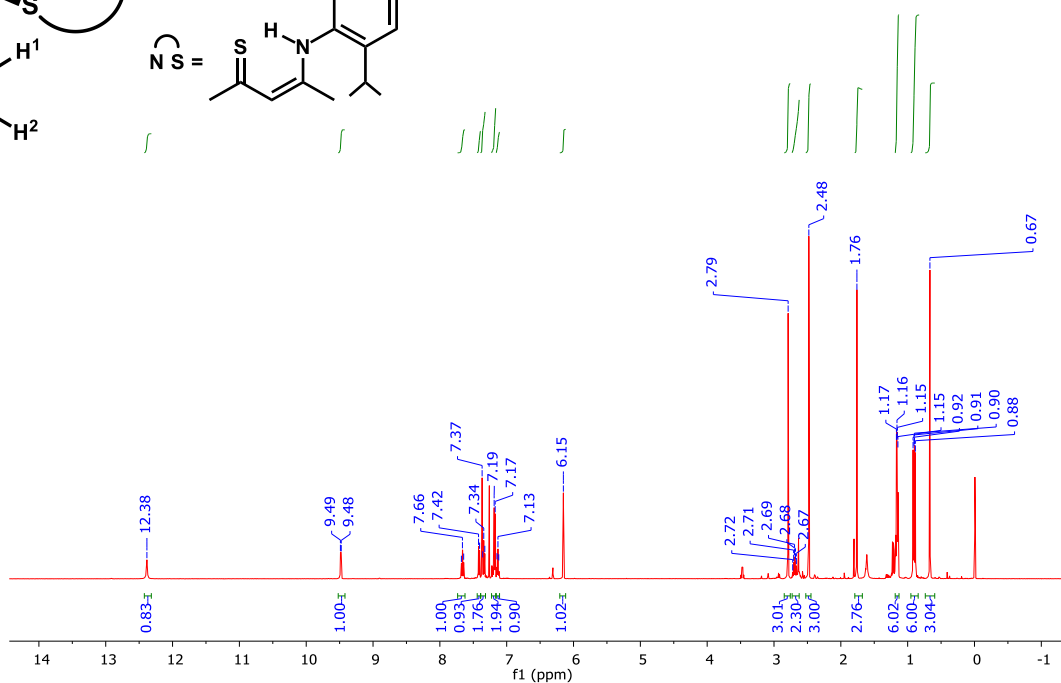


Espectro IR de **20** en KBr.

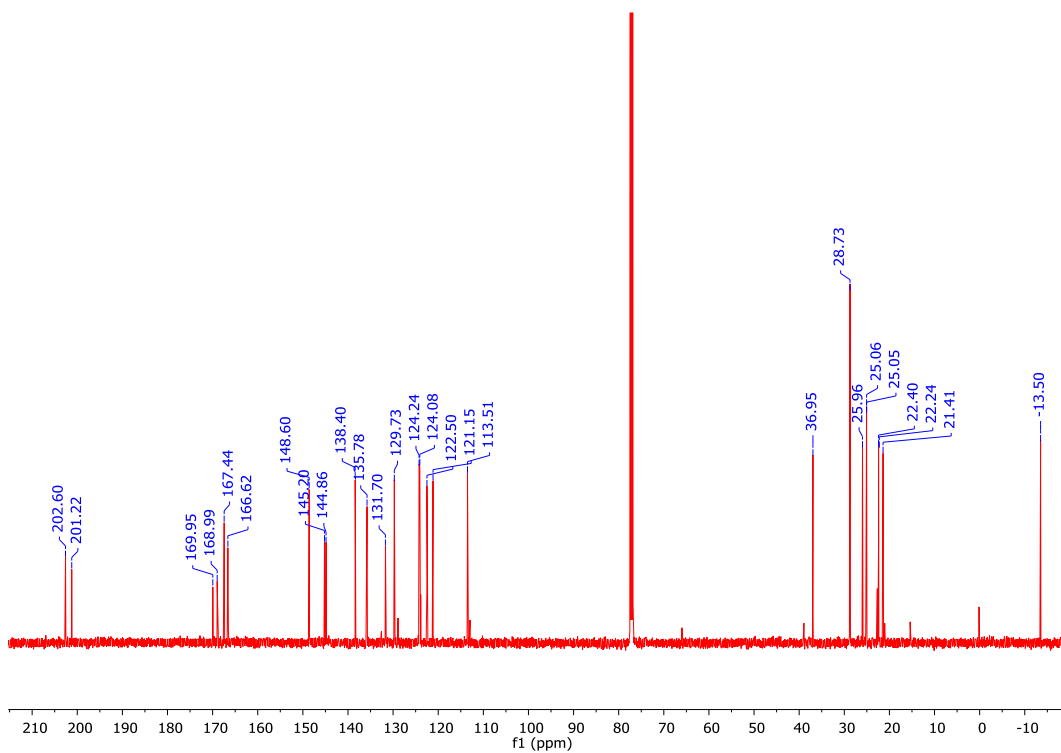
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



21

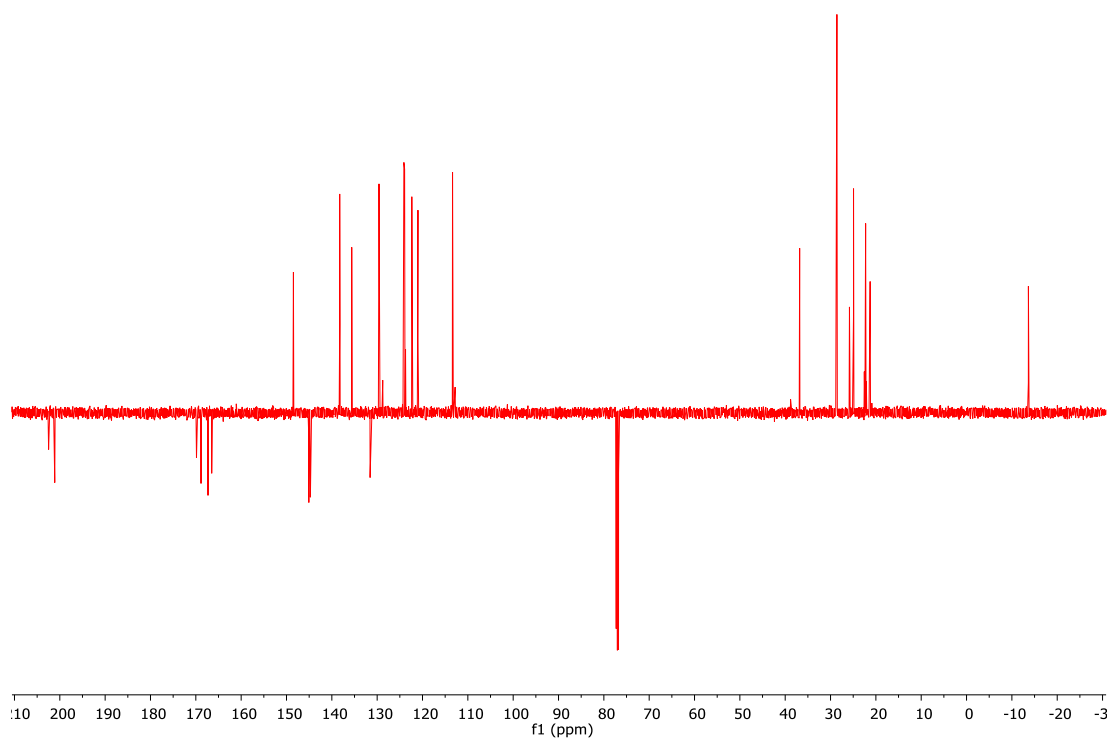


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

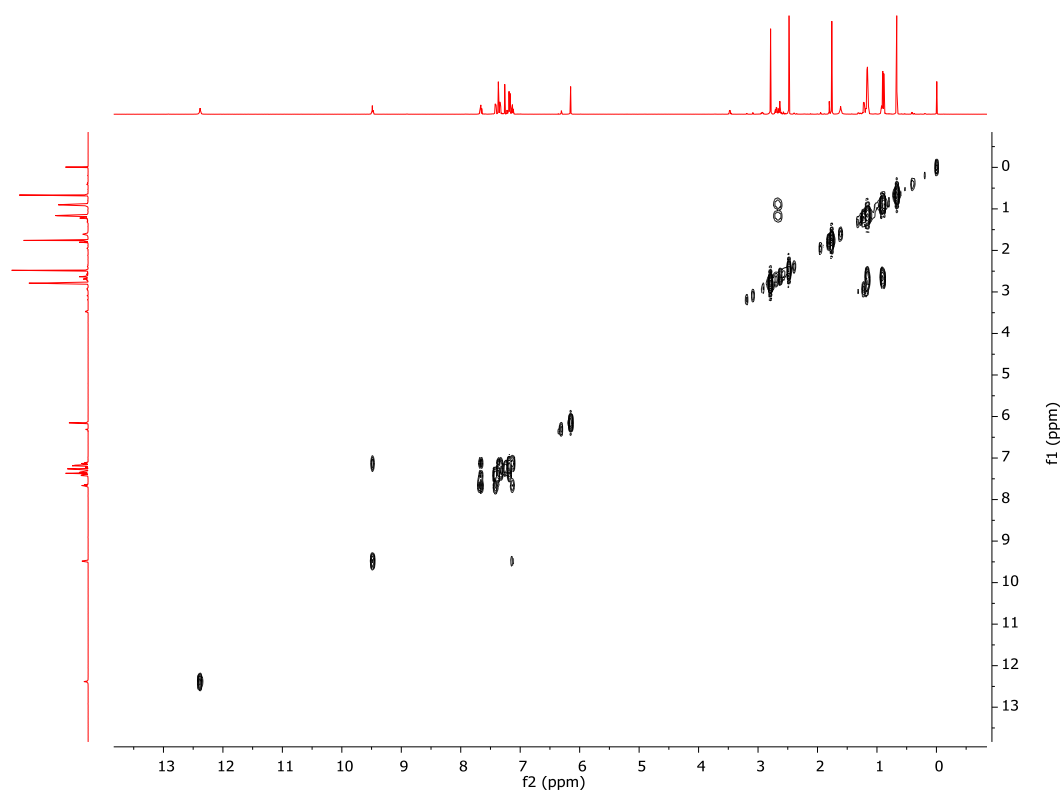


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

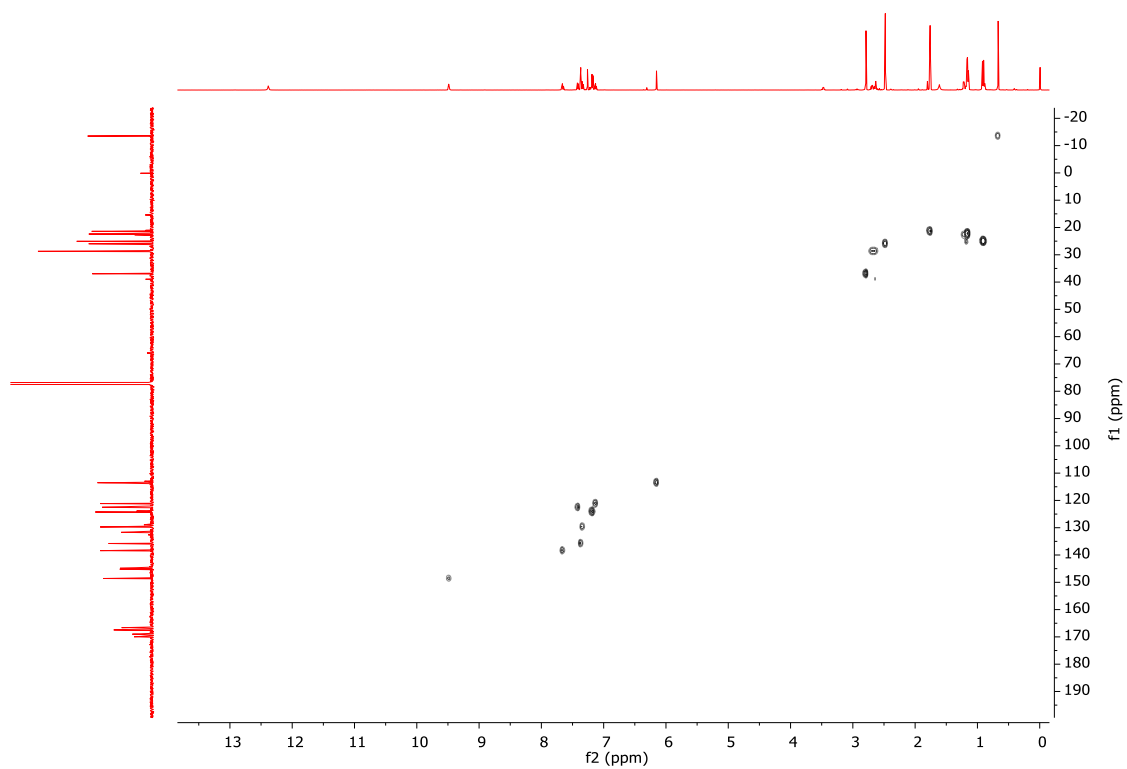


Espectro APT de **21** en  $\text{CDCl}_3$

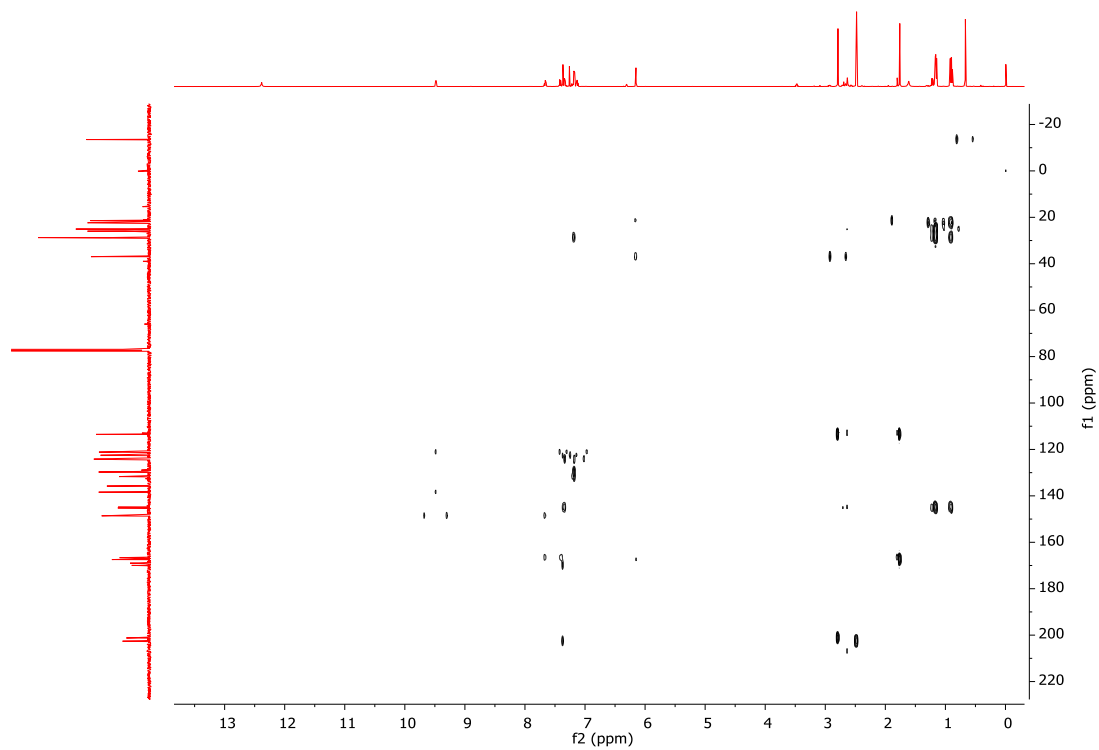


Espectro COSY de **21** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



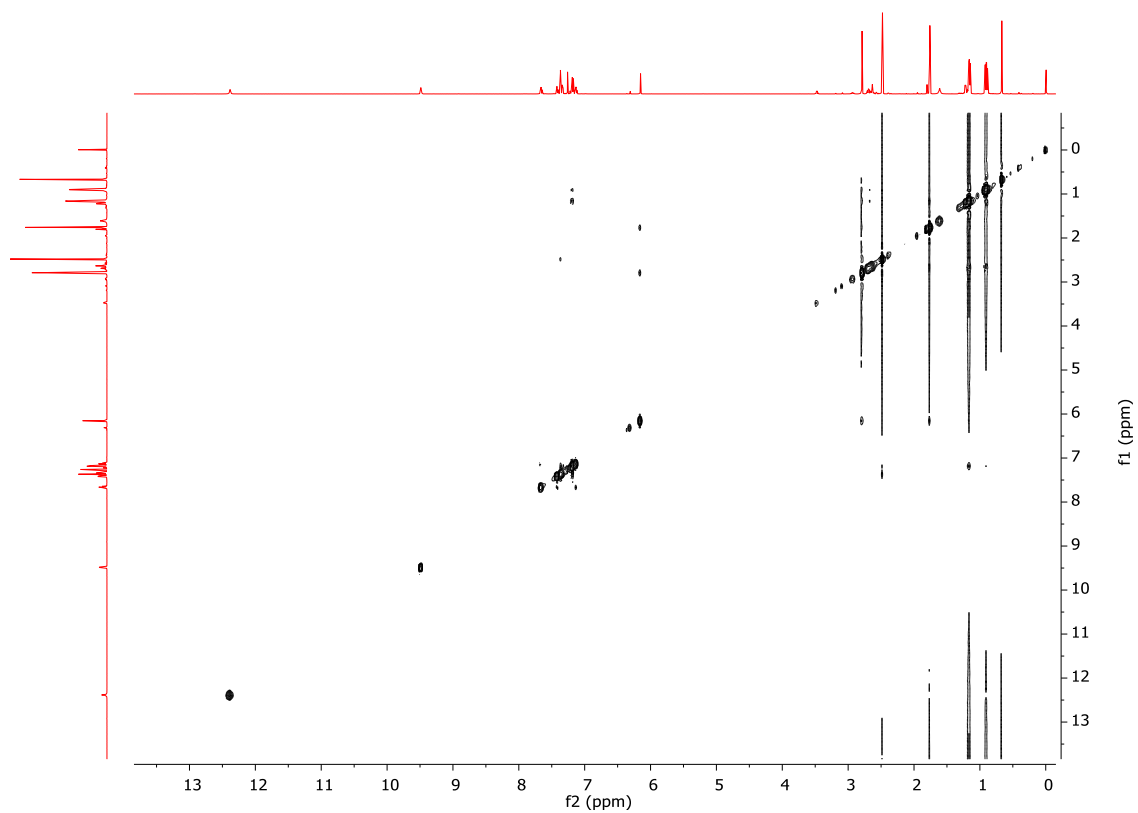
Espectro HSQC de **21** en  $\text{CDCl}_3$



Espectro HMBC de **21** en  $\text{CDCl}_3$

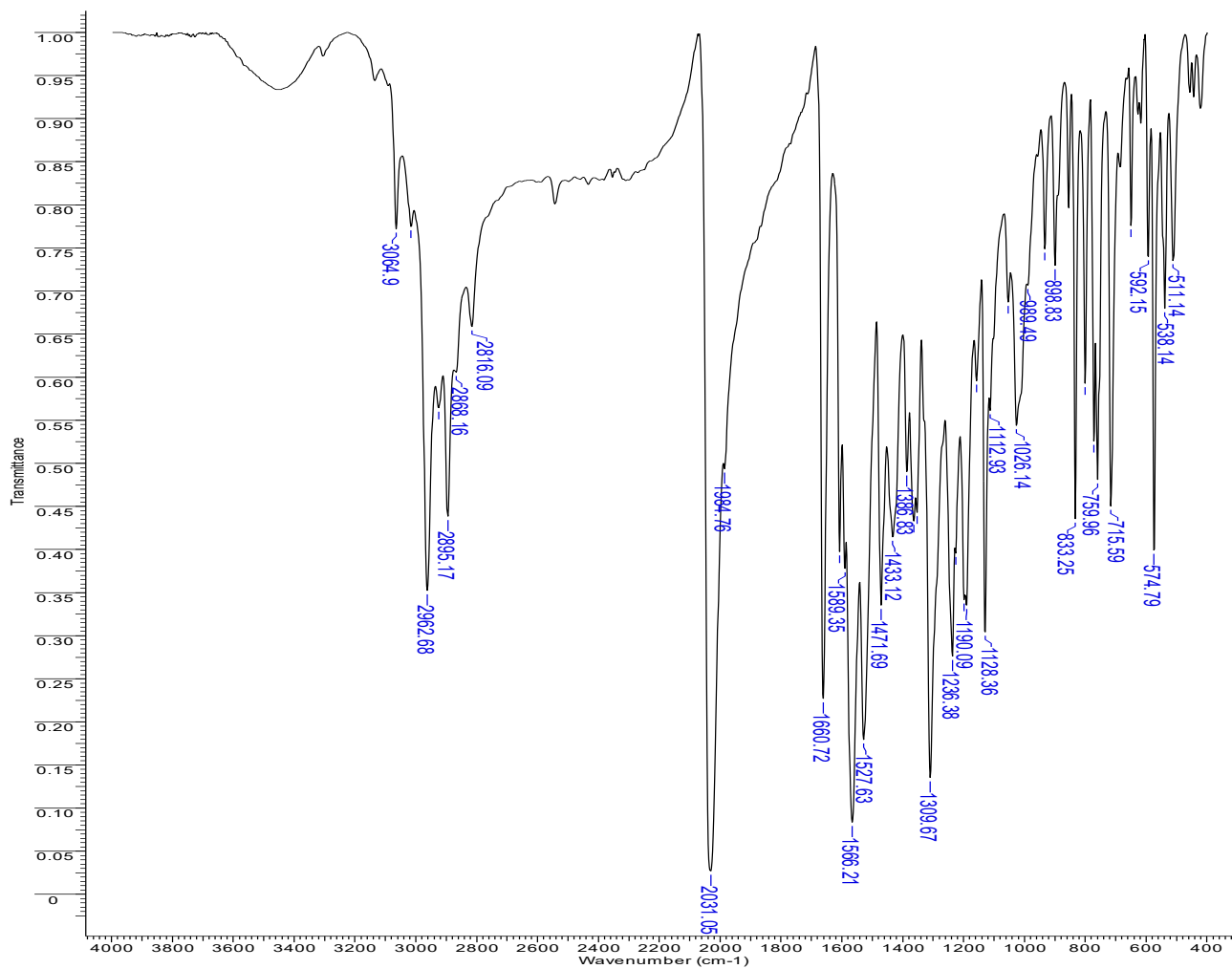


Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



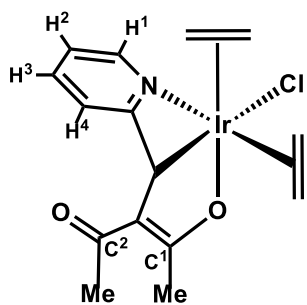
Espectro NOESY de **21** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

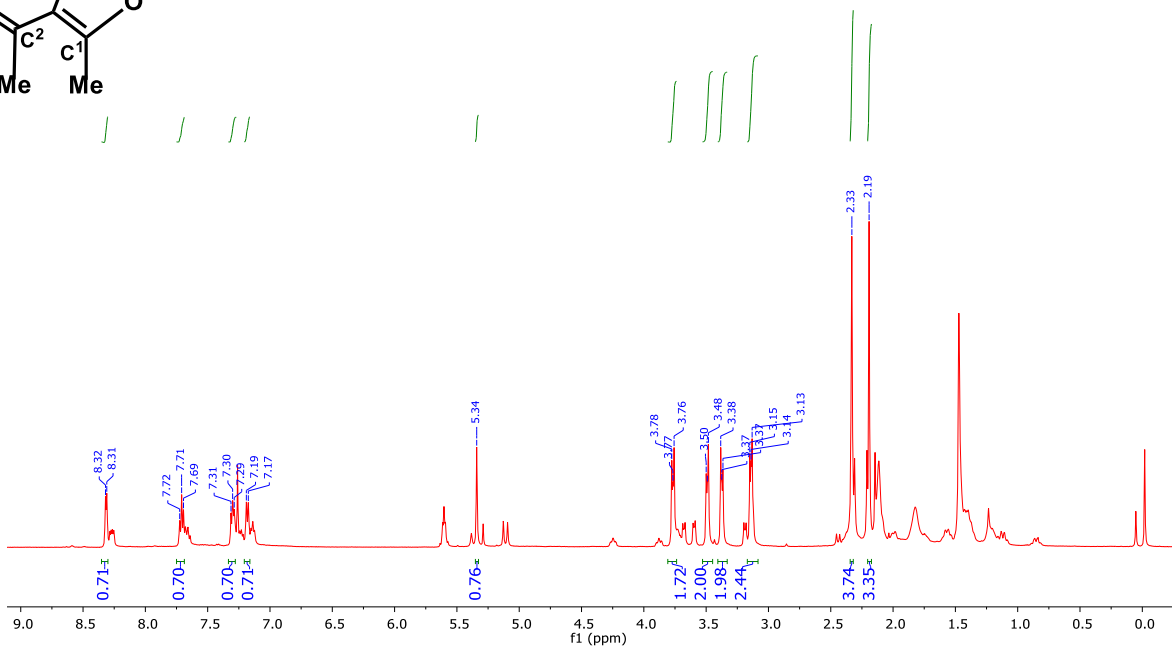


Espectro de IR de **21** en KBr

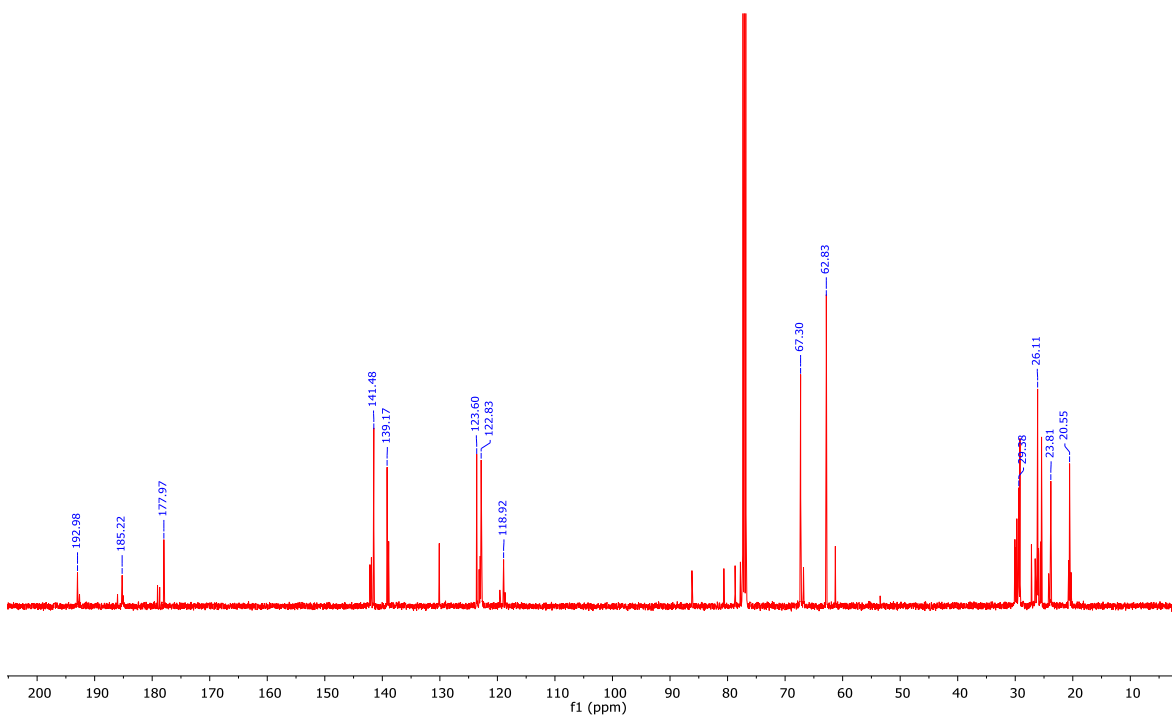
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



22

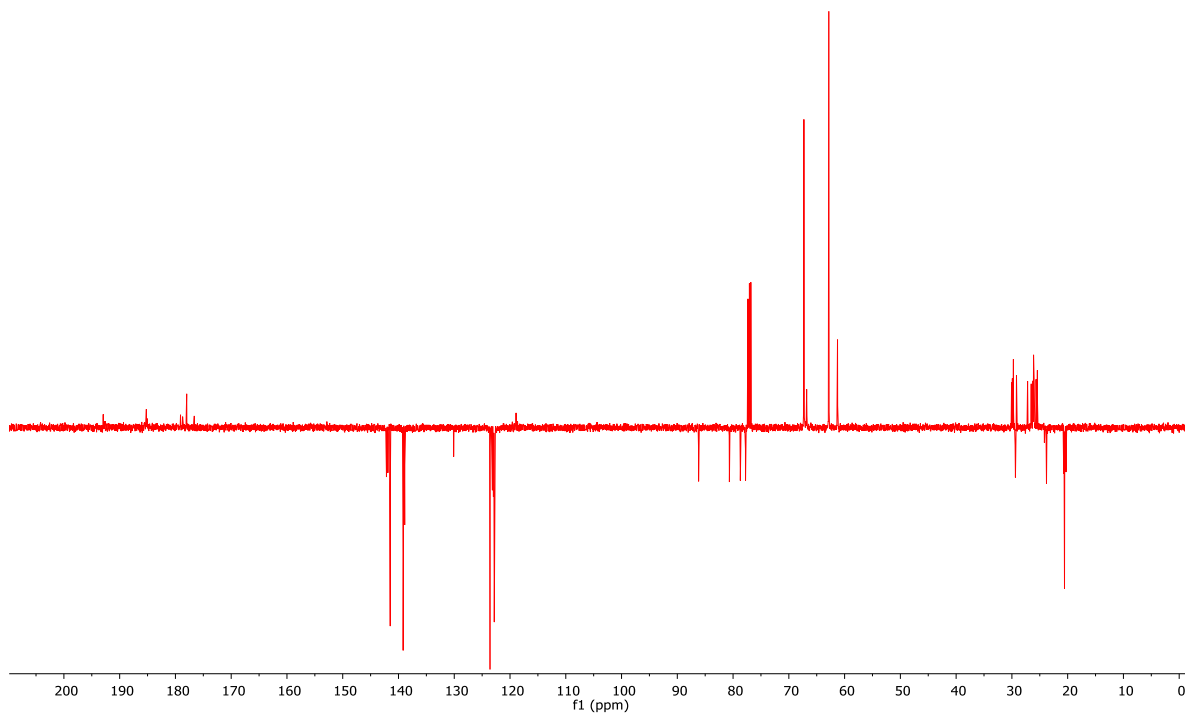


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

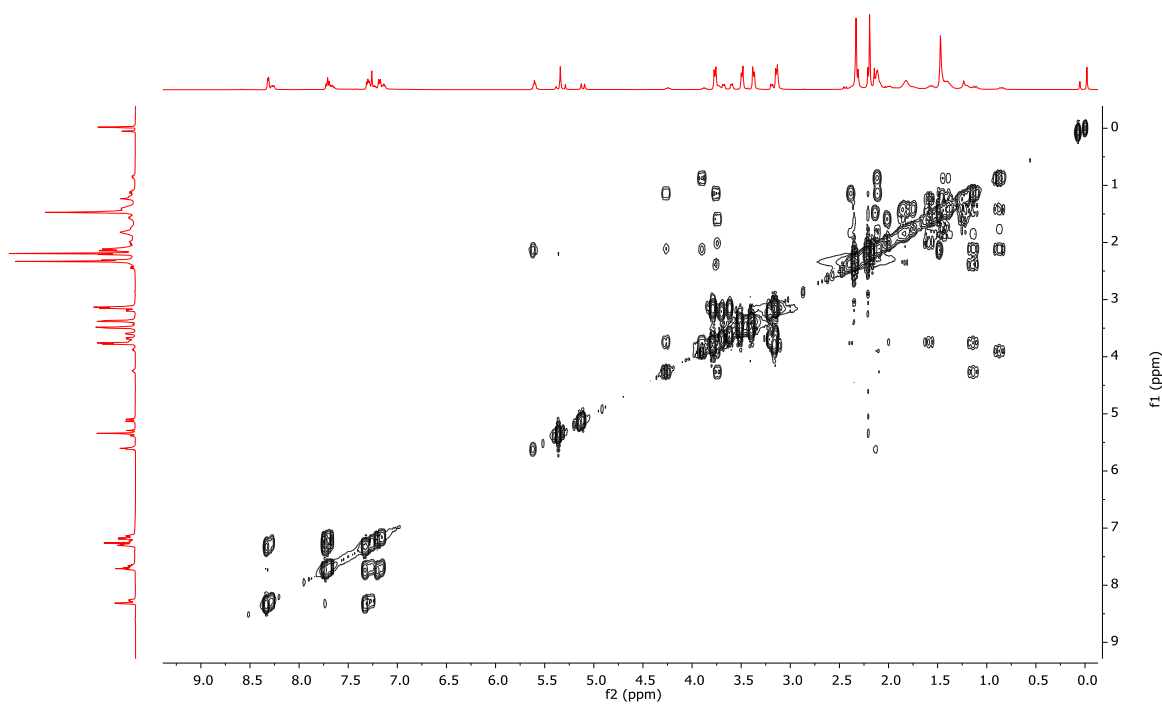


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

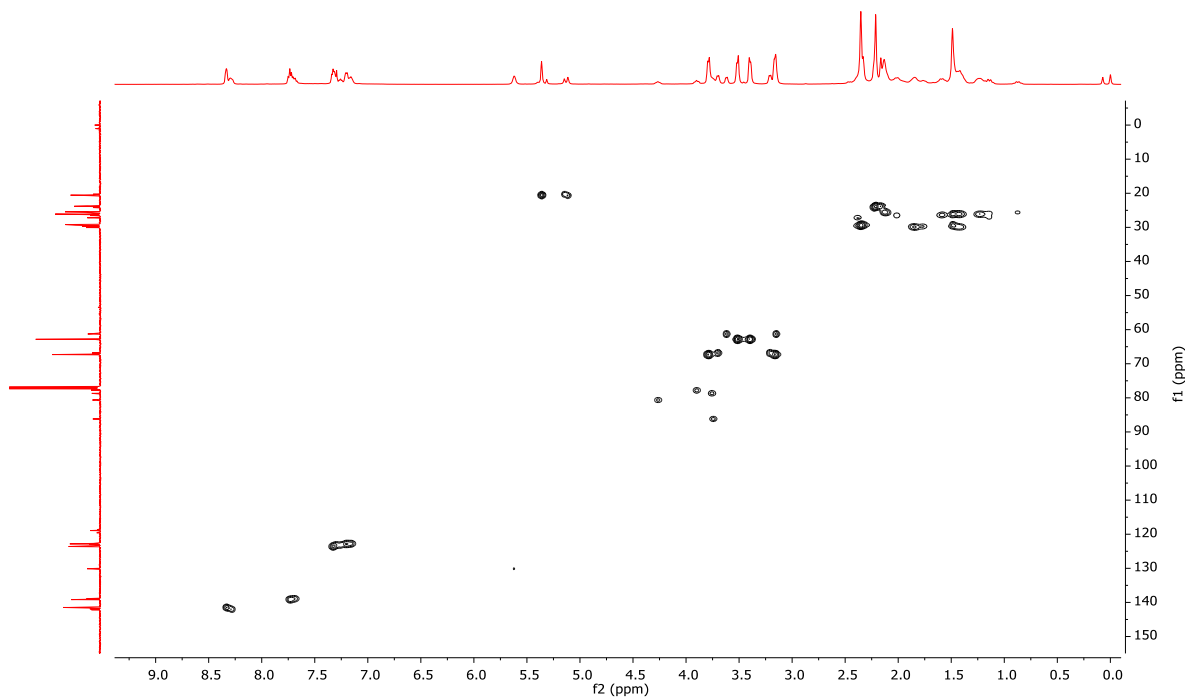


Espectro APT de **22** en  $\text{CDCl}_3$

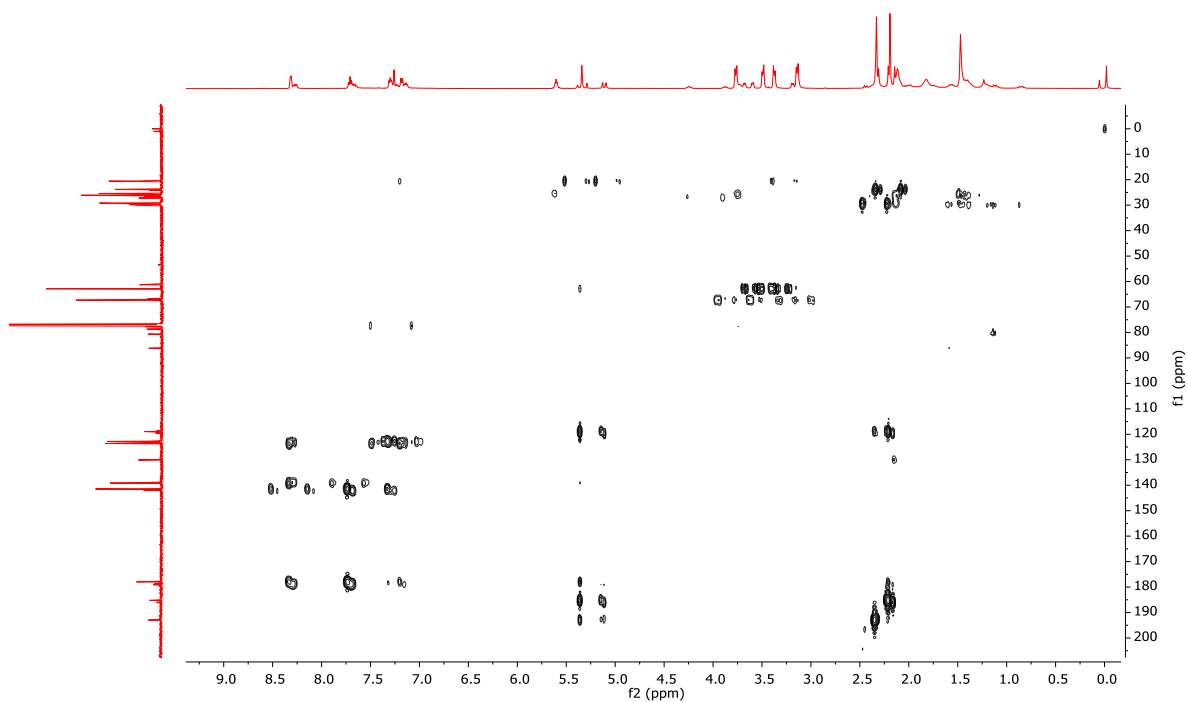


Espectro COSY de **22** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

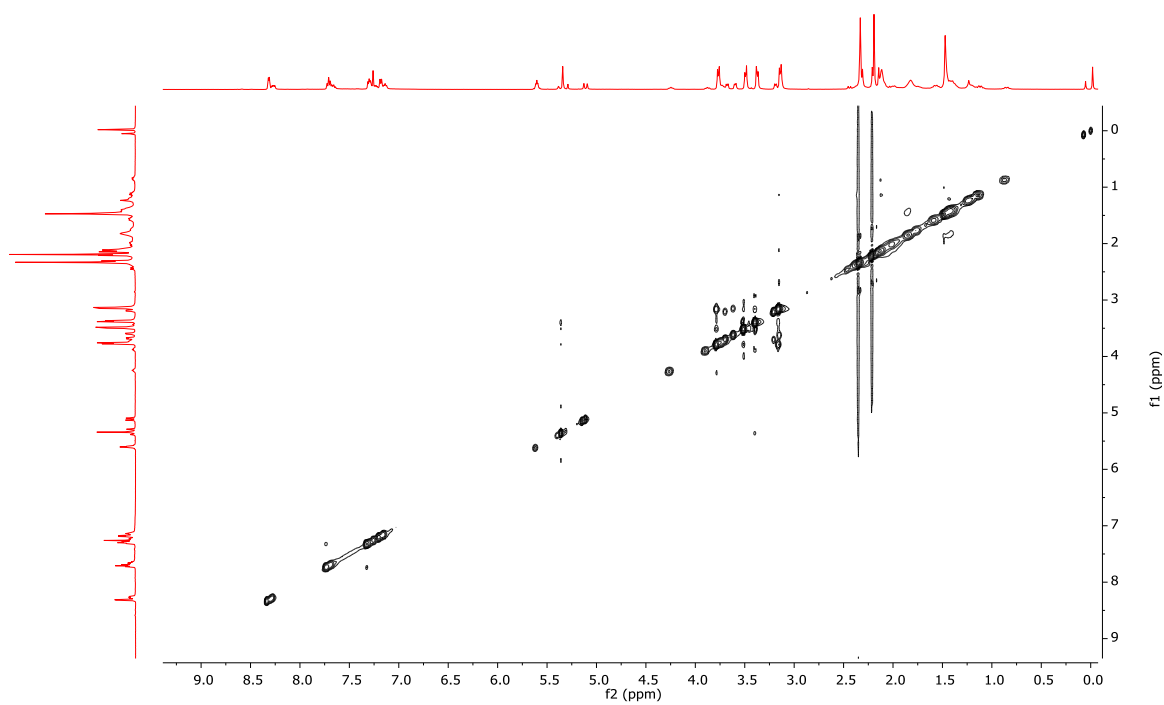


Espectro HSQC de **22** en  $\text{CDCl}_3$



Espectro HMBC de **22** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

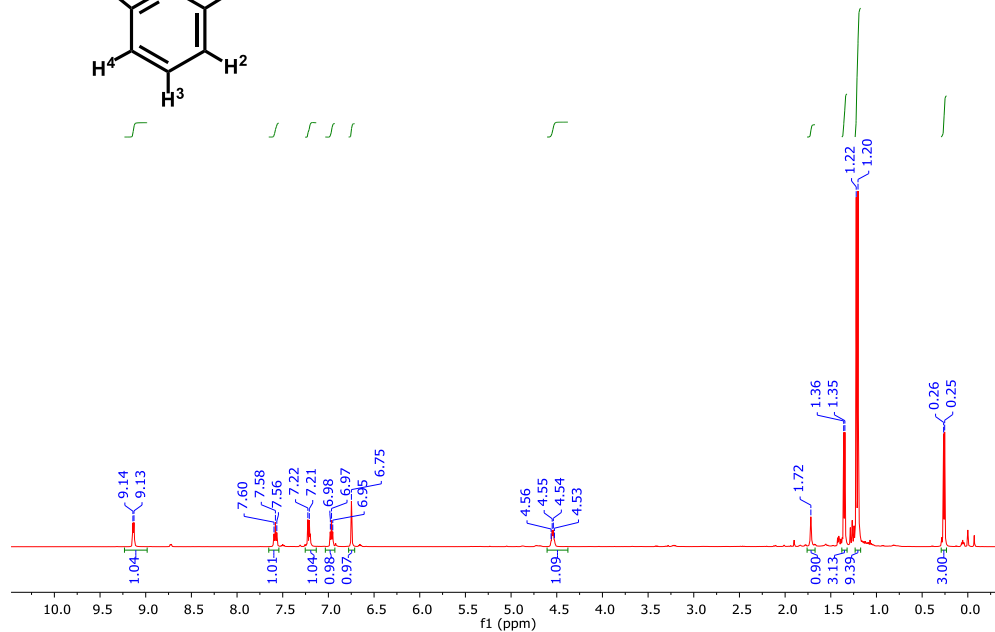
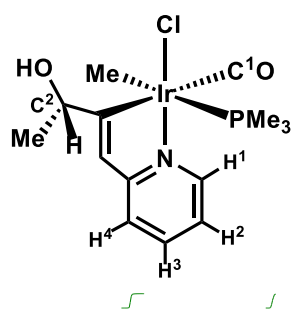
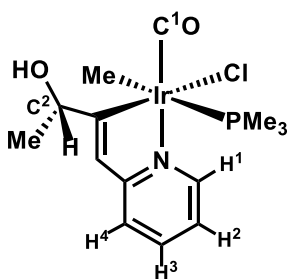


Espectro NOESY de **22** en CDCl<sub>3</sub>

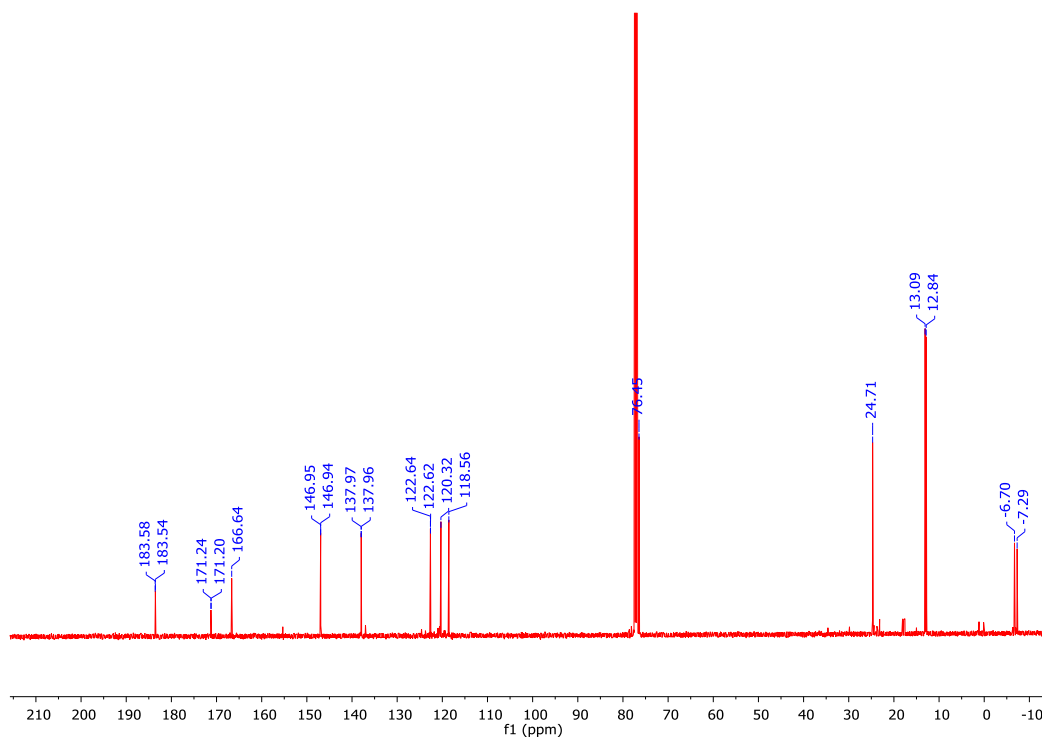
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

23

Espectros de A

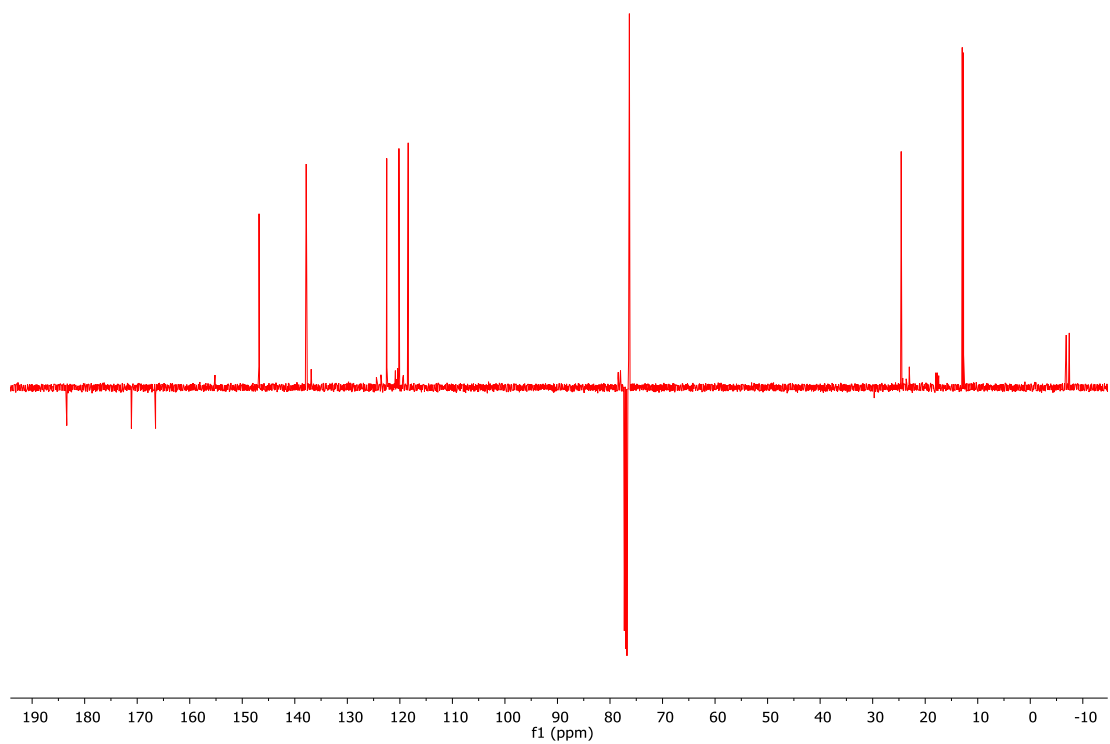


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

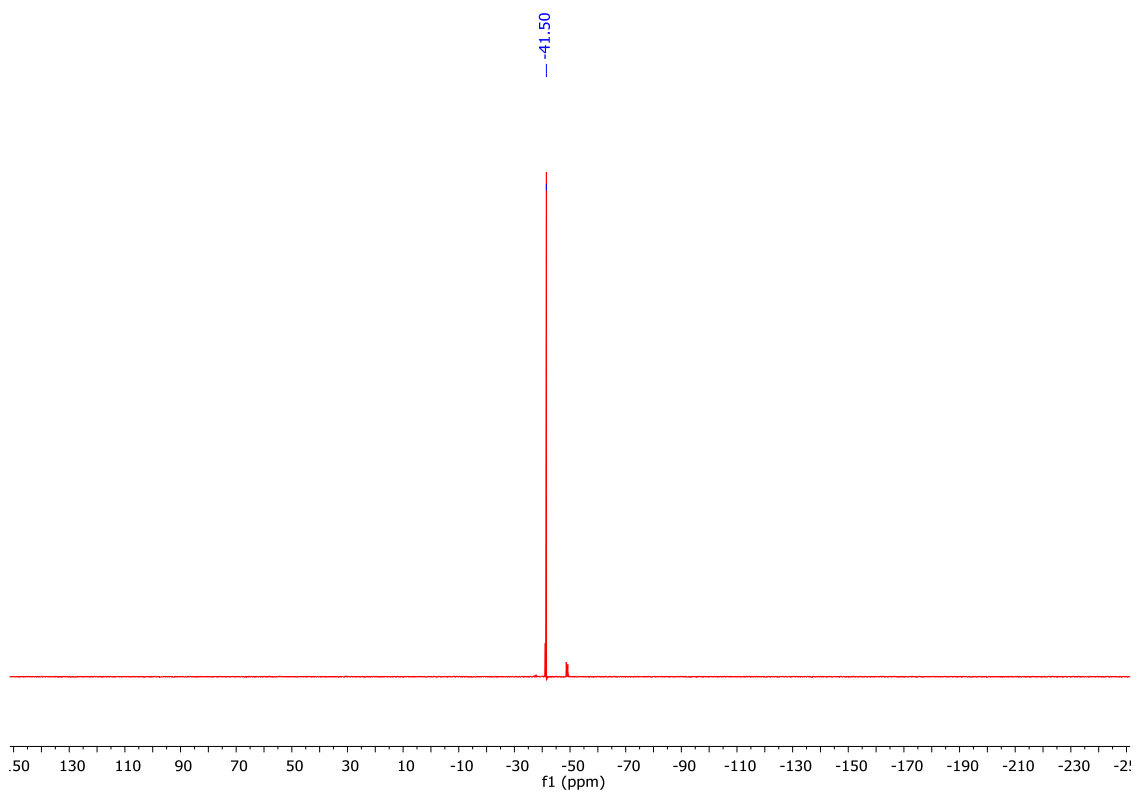


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



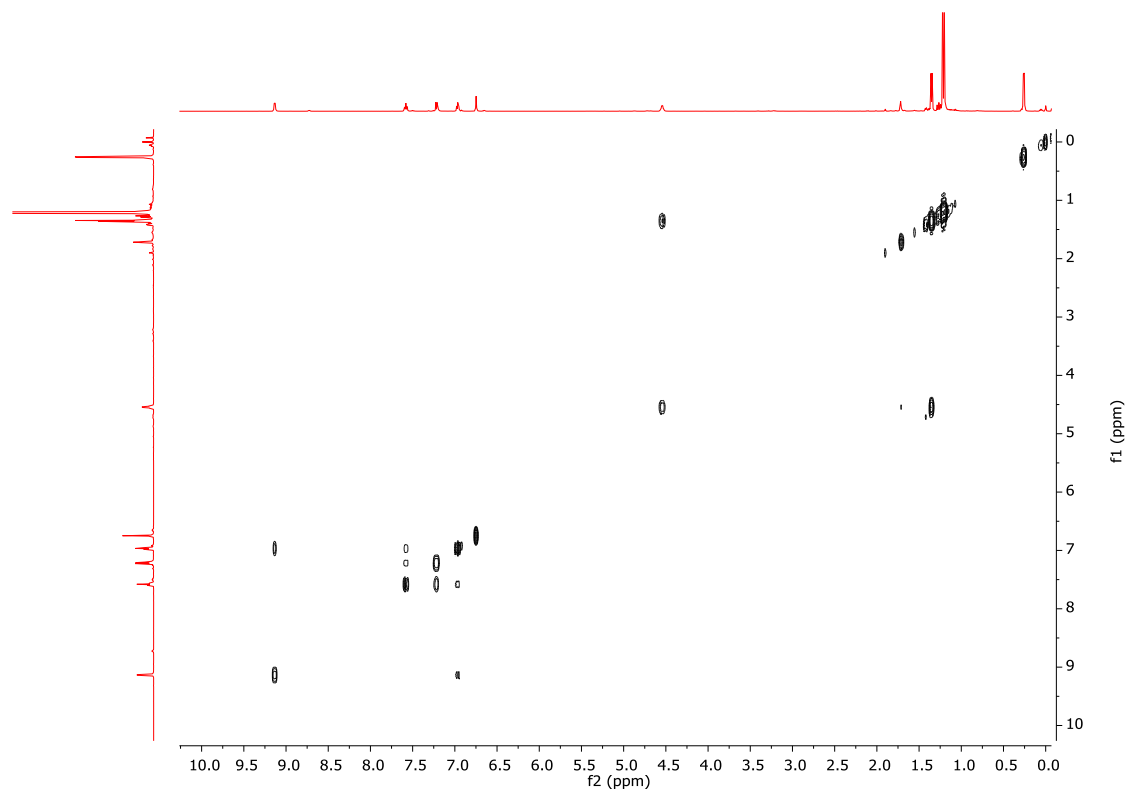
Espectro APT de **23** en  $\text{CDCl}_3$



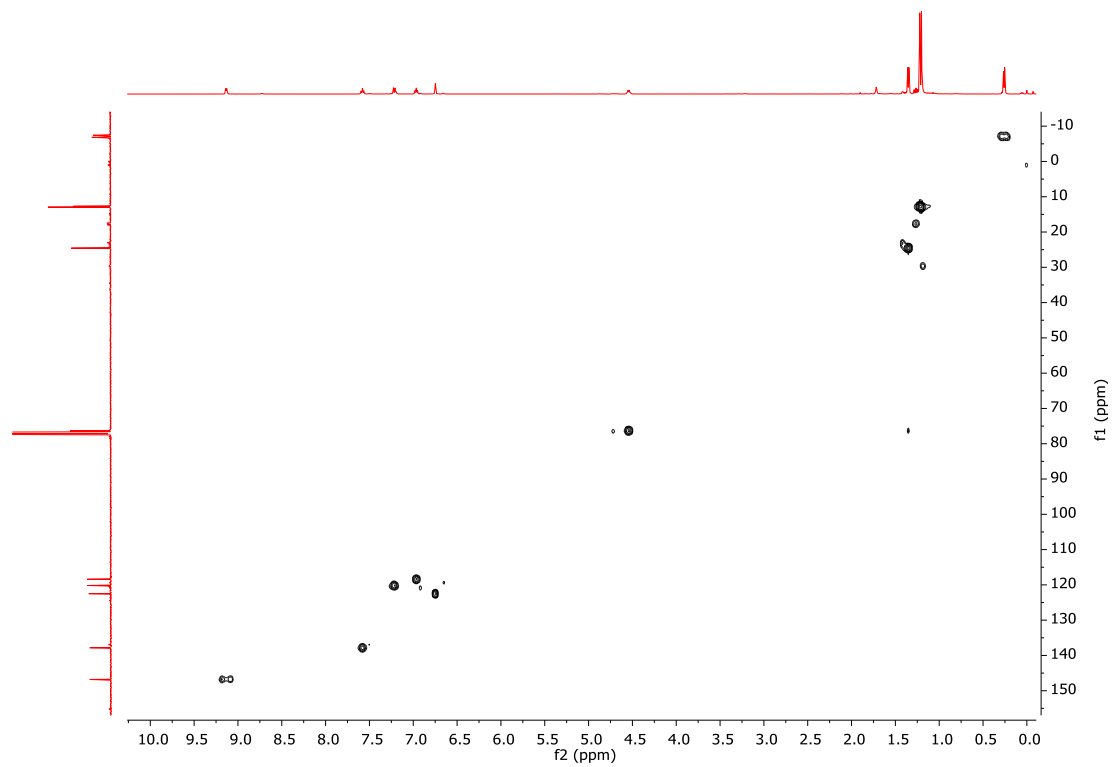
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

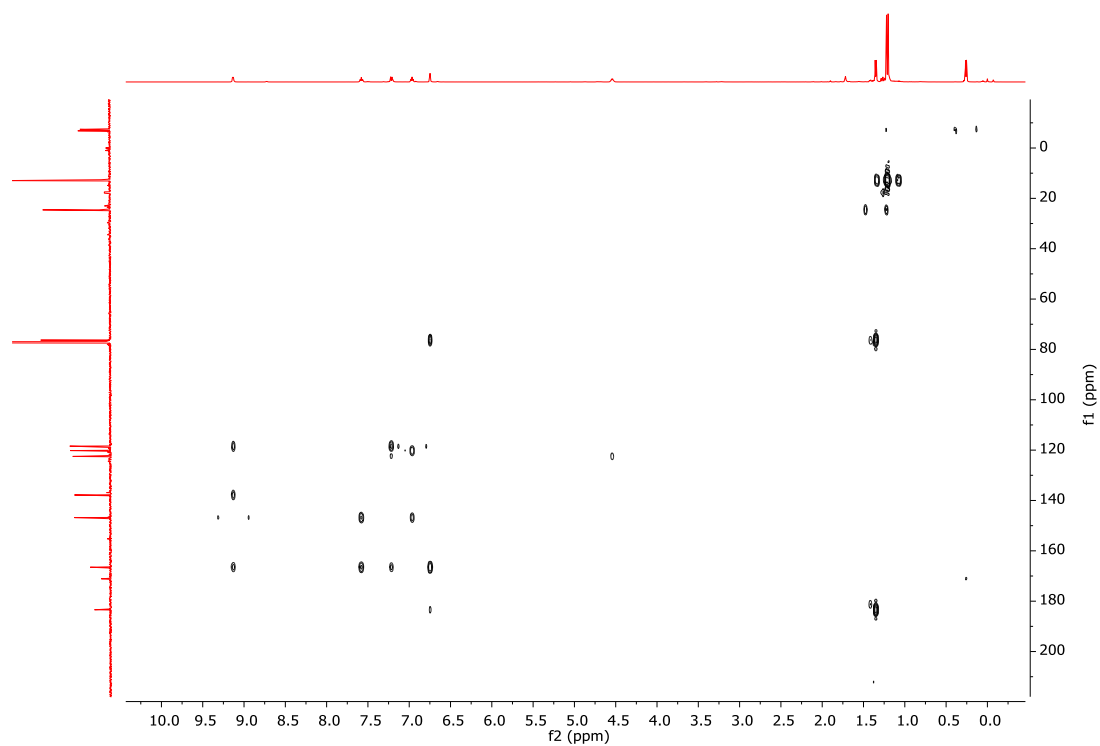


Espectro COSY de **23** en CDCl<sub>3</sub>

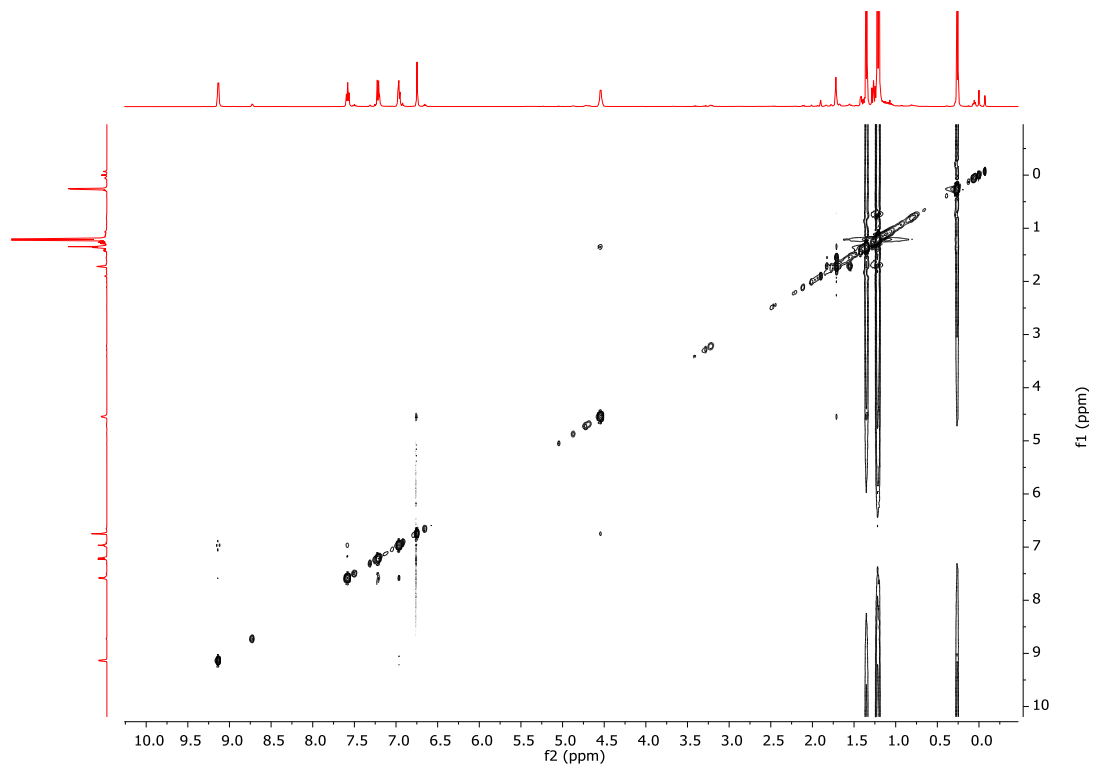


Espectro HSQC de **23** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

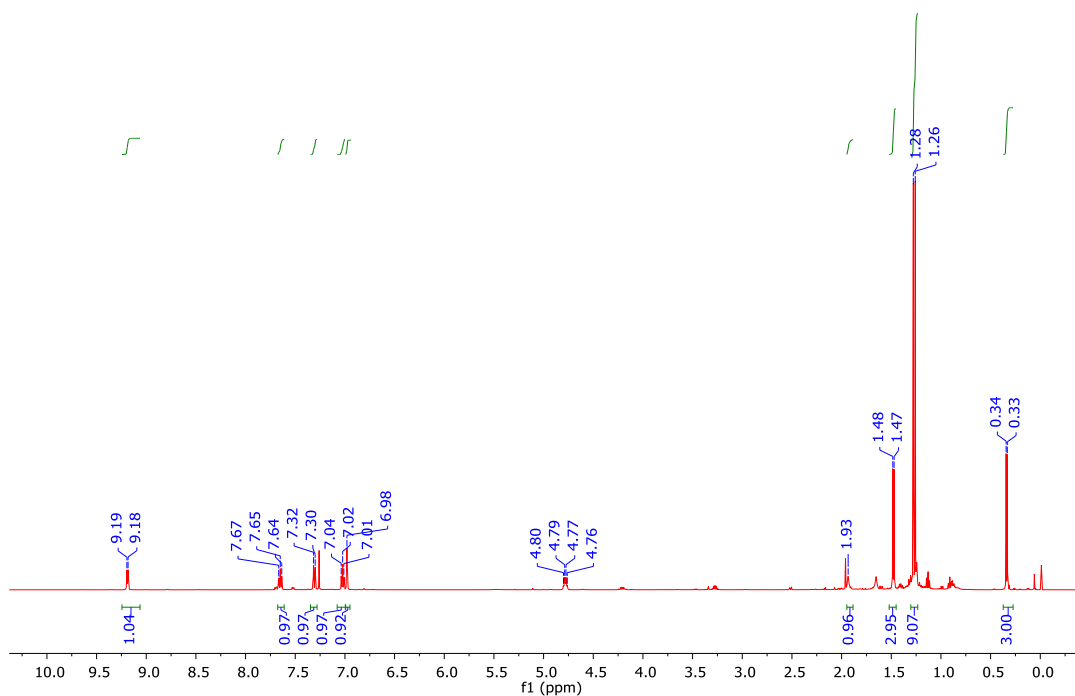


Espectro HMBC de **23** en CDCl<sub>3</sub>

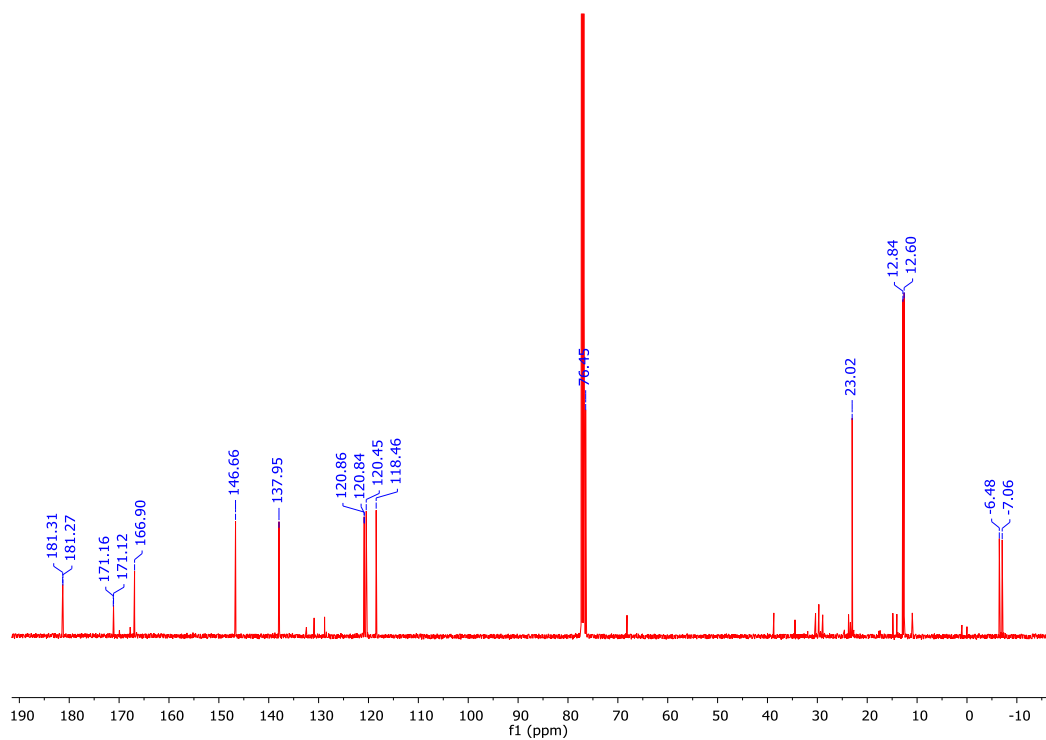


Espectro NOESY de **23** en CDCl<sub>3</sub>

Espectros de B

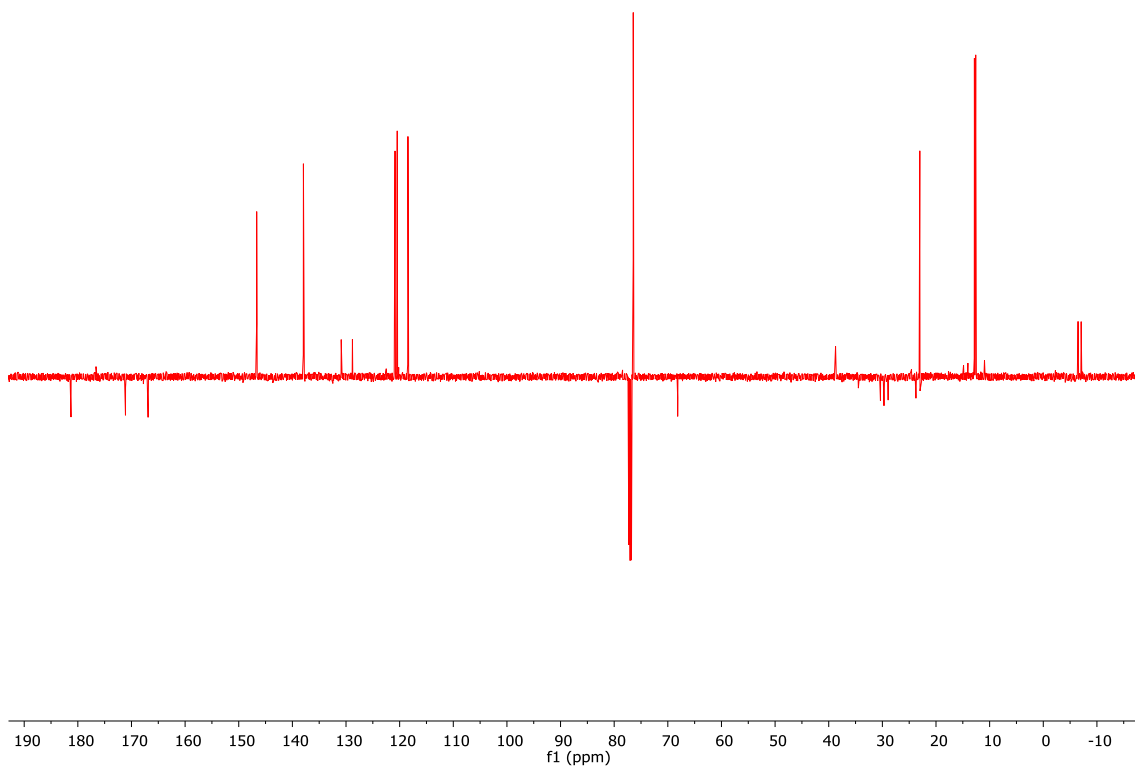


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

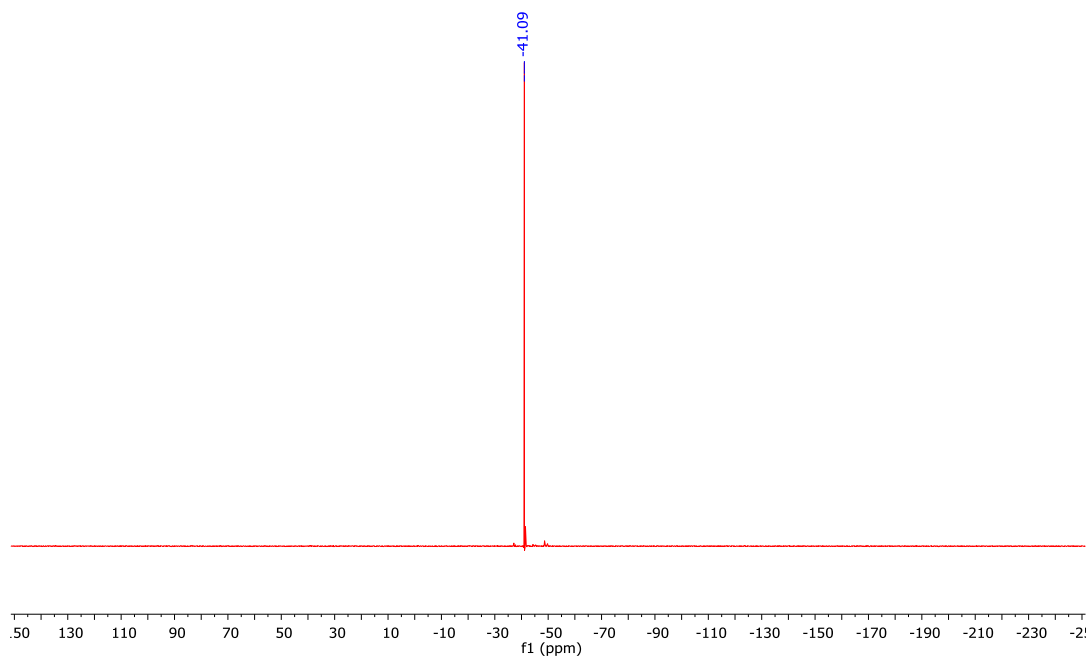


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

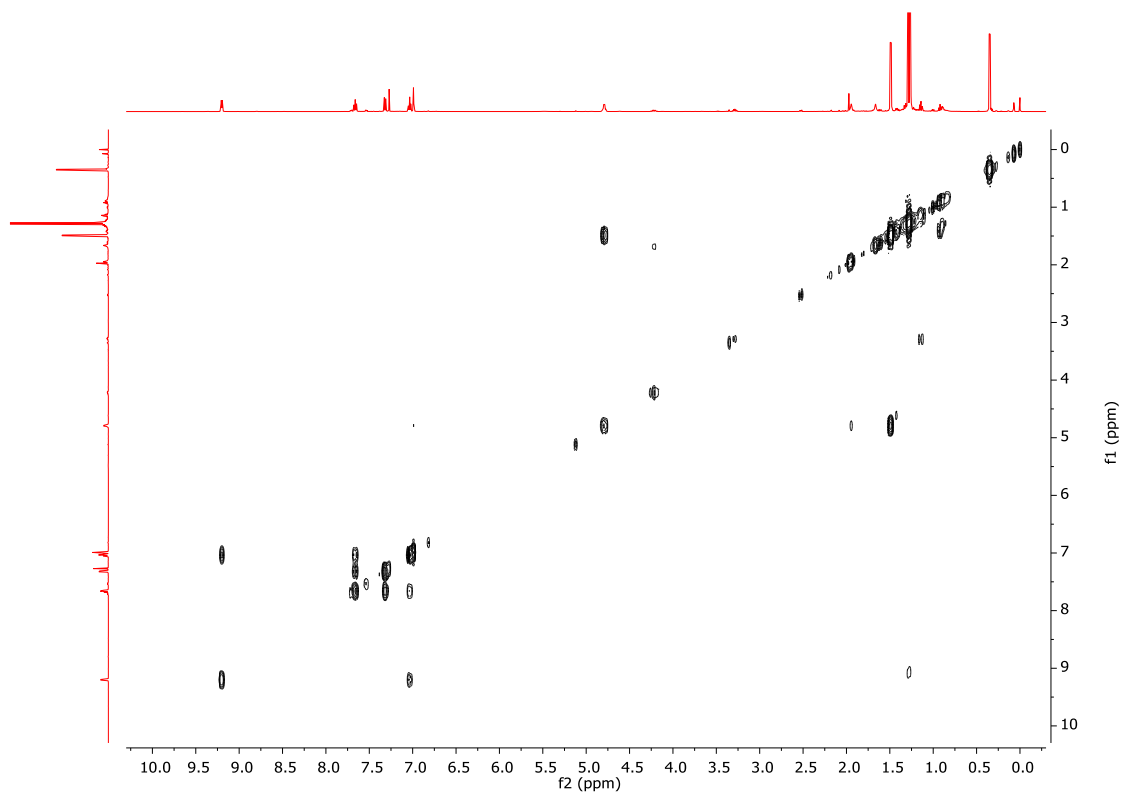


Espectro APT de **23** en  $\text{CDCl}_3$

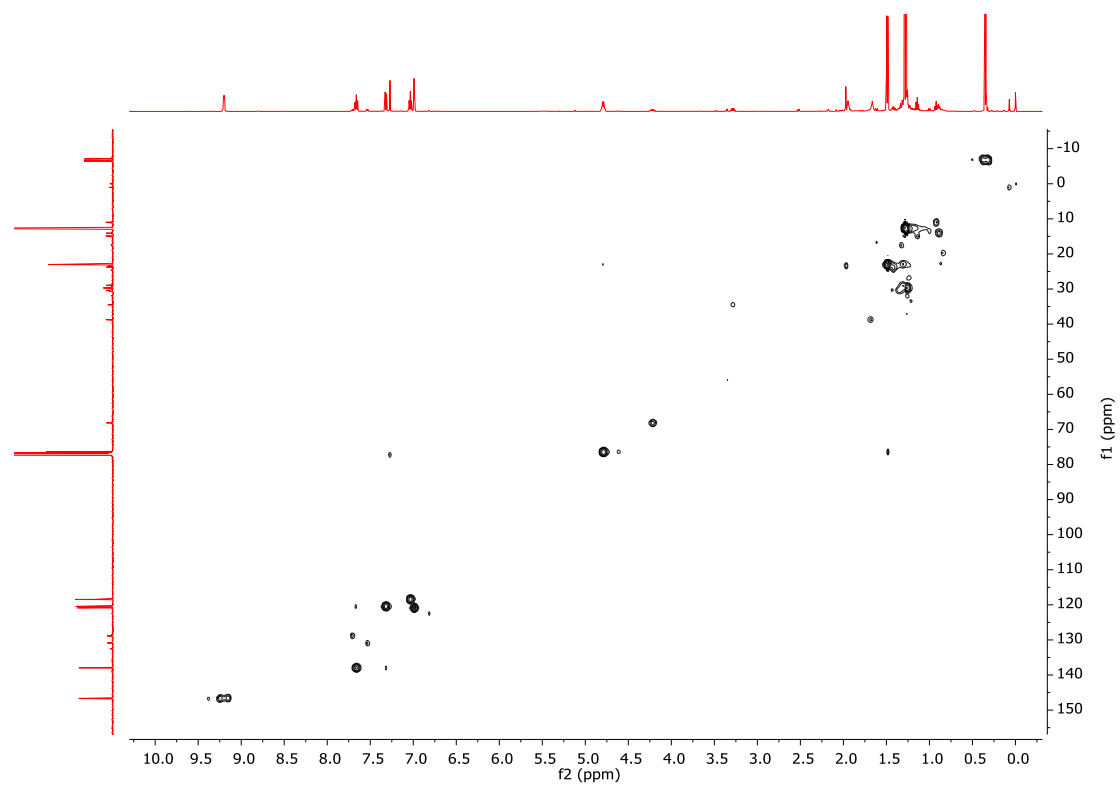


Espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

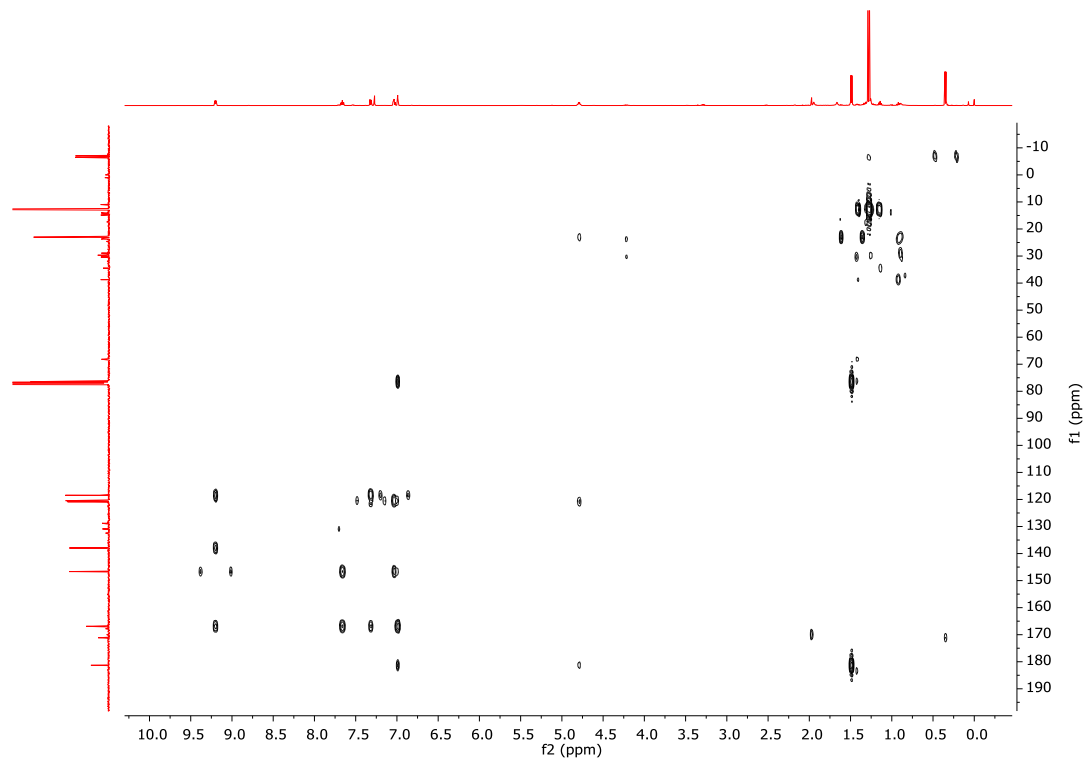


Espectro COSY de **23** en  $\text{CDCl}_3$

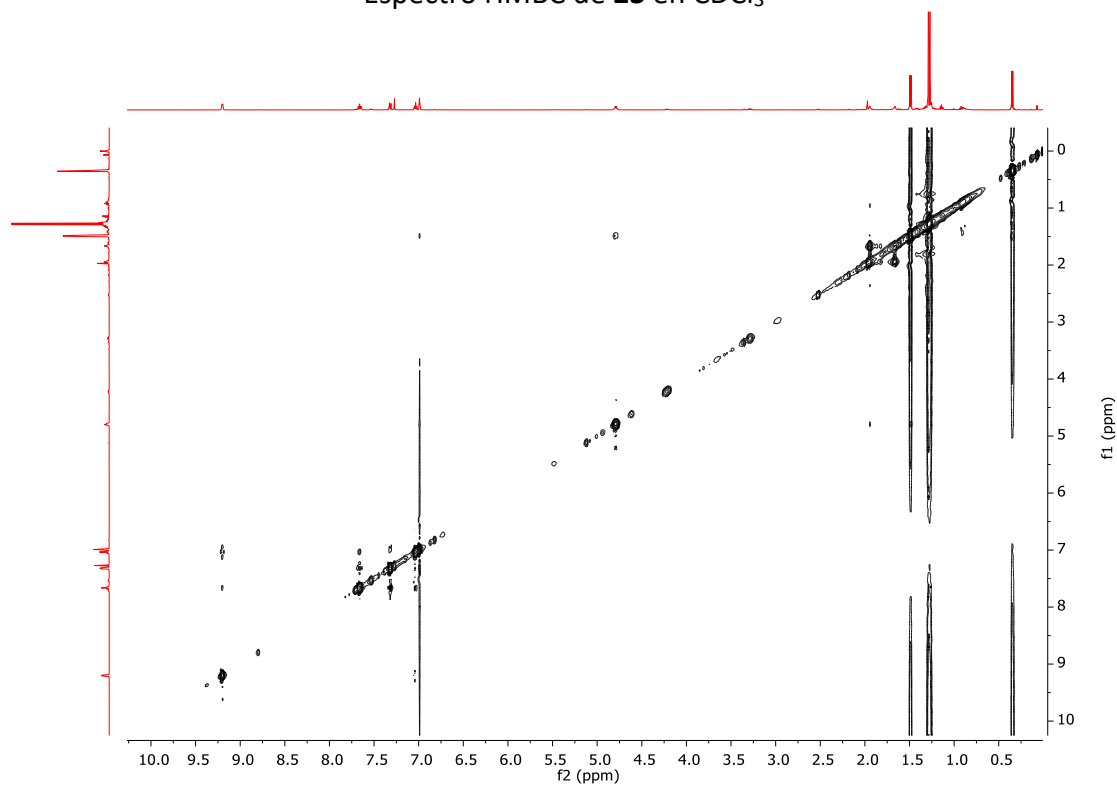


Espectro HSQC de **23** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

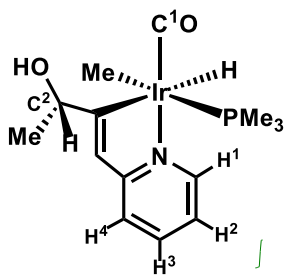


Espectro HMBC de **23** en  $\text{CDCl}_3$

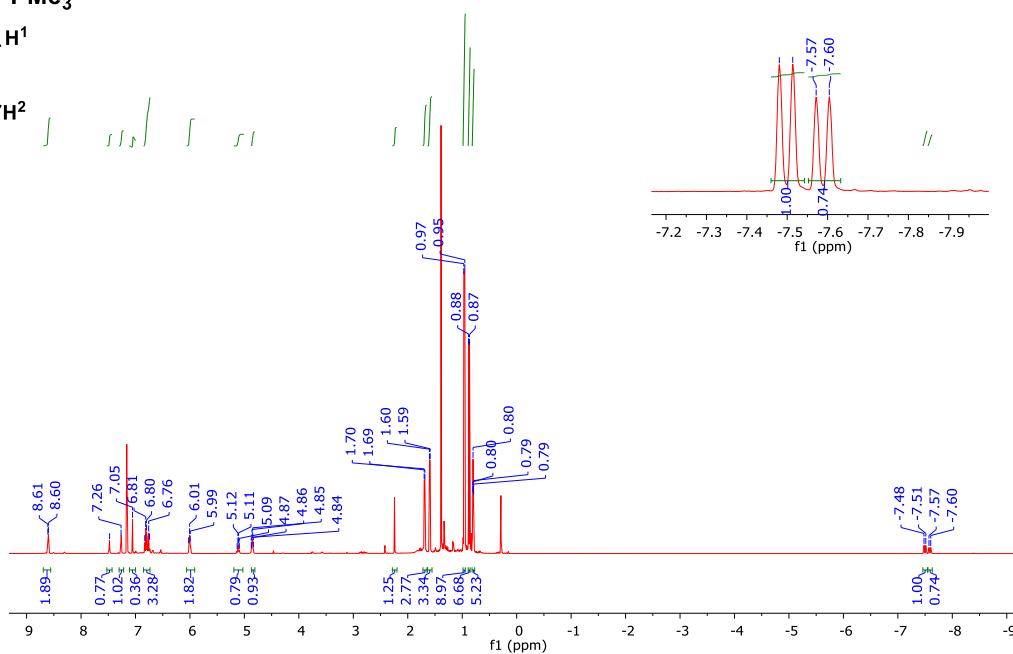


Espectro NOESY de **23** en  $\text{CDCl}_3$

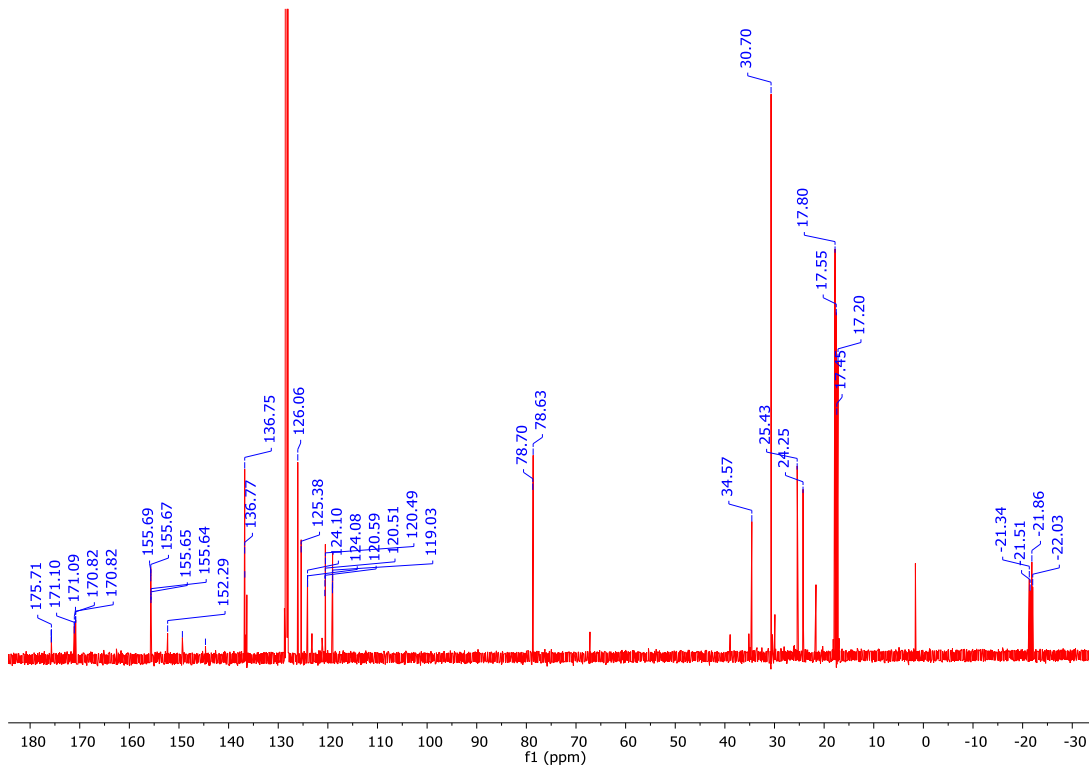
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



24

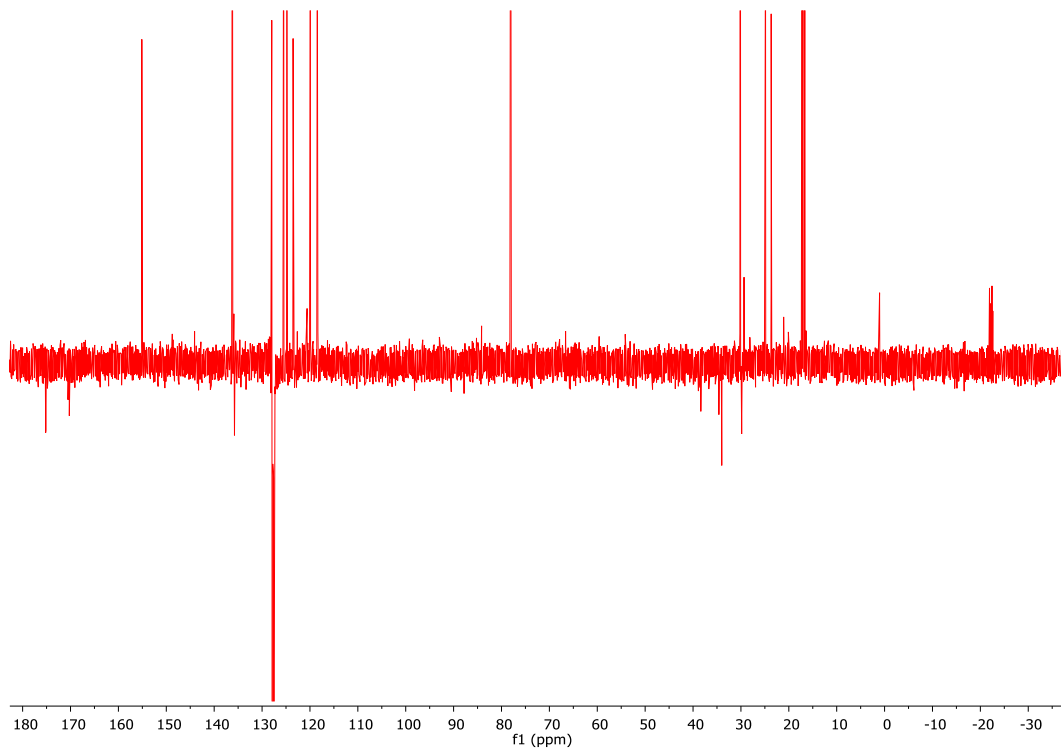


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

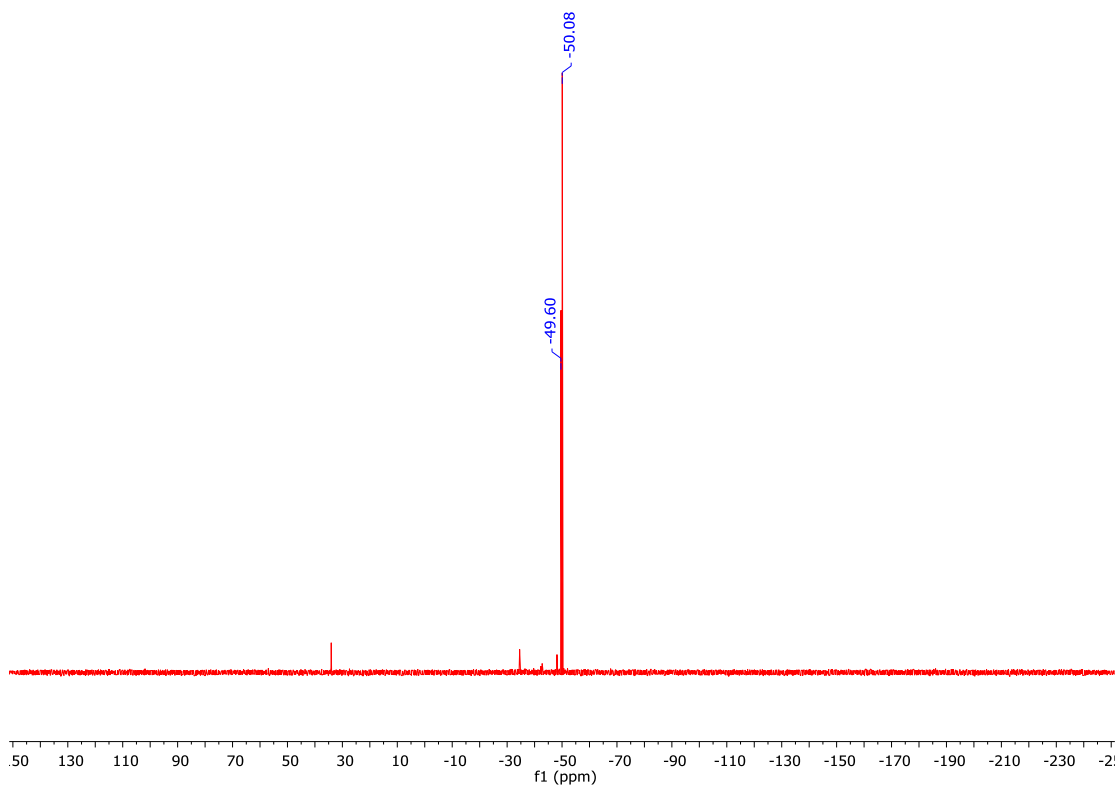


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



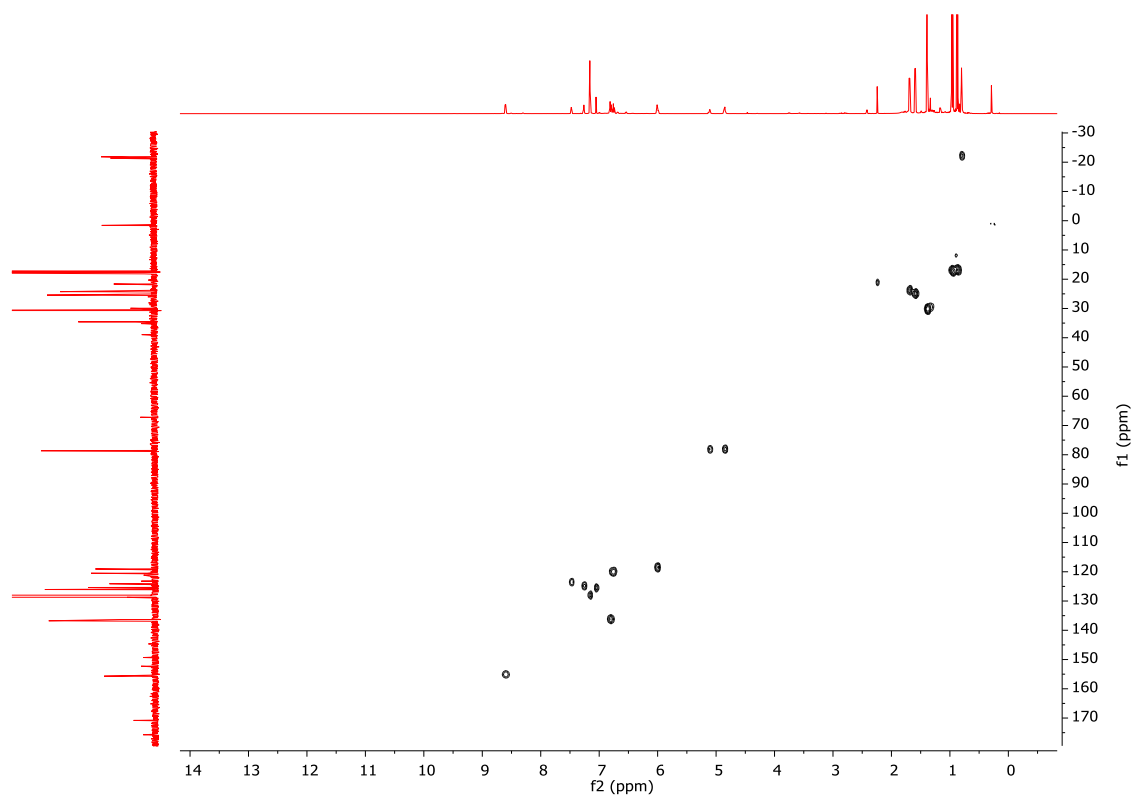
Espectro APT de **24** en CDCl<sub>3</sub>



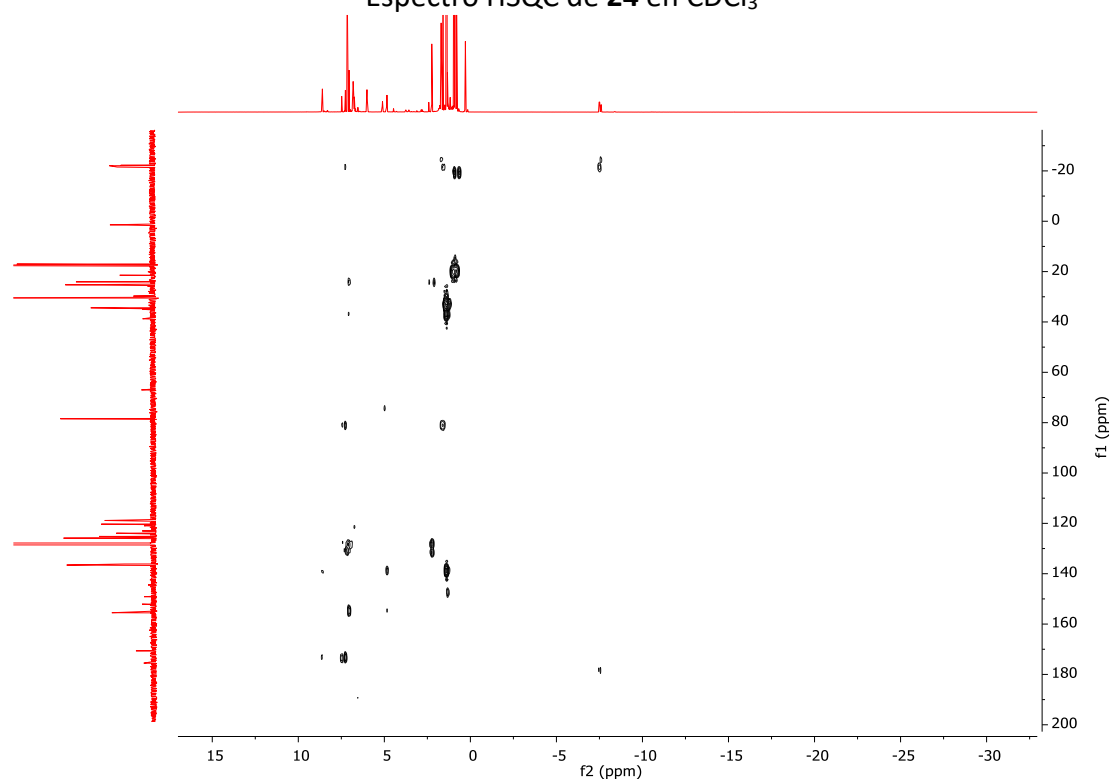
Espectro RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (202.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



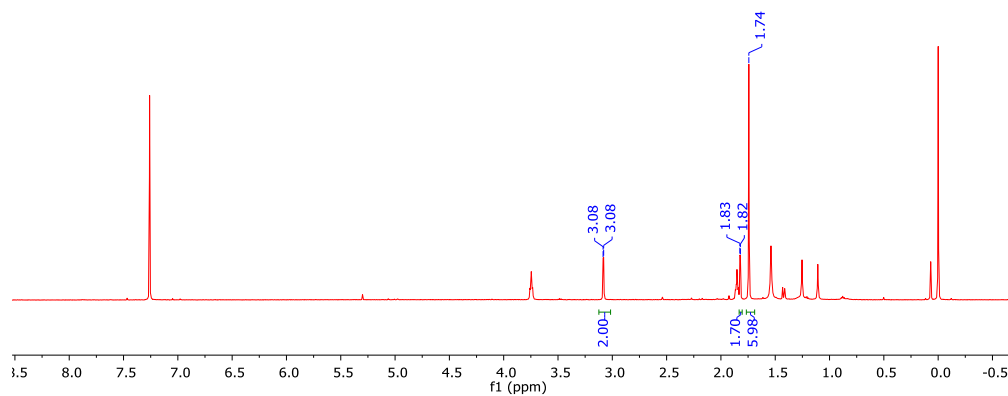
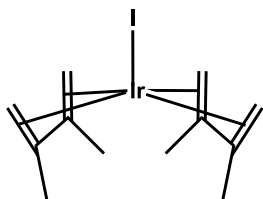
Espectro HSQC de **24** en CDCl<sub>3</sub>



Espectro HMBC de **24** en CDCl<sub>3</sub>

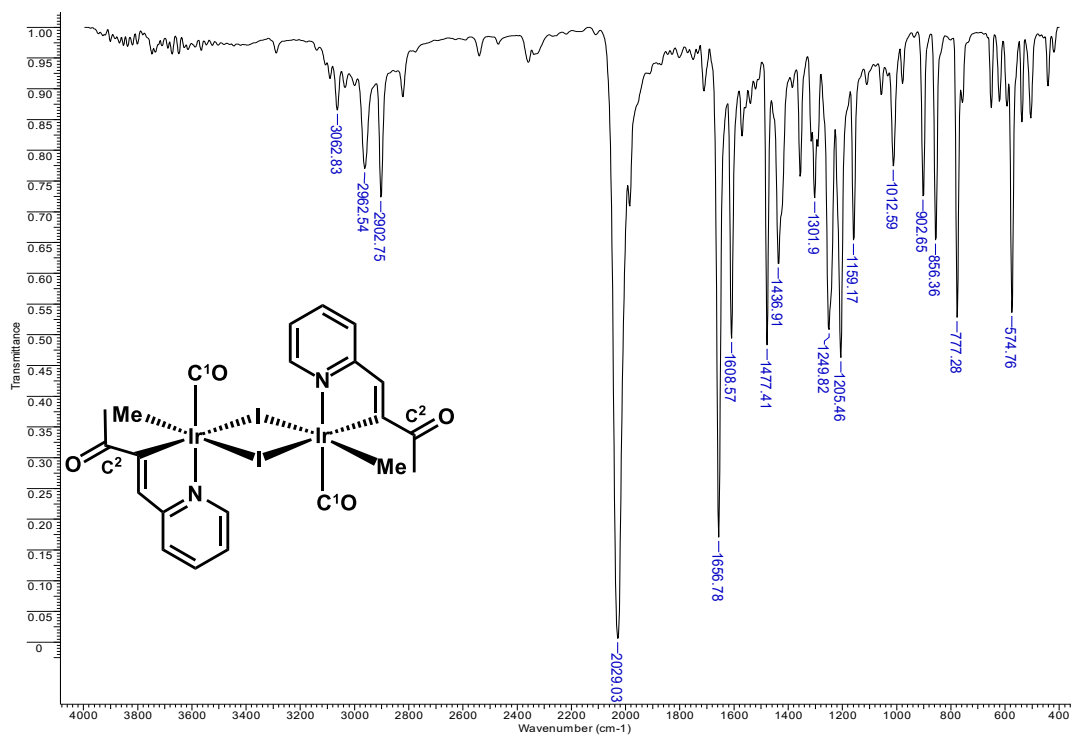
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

25



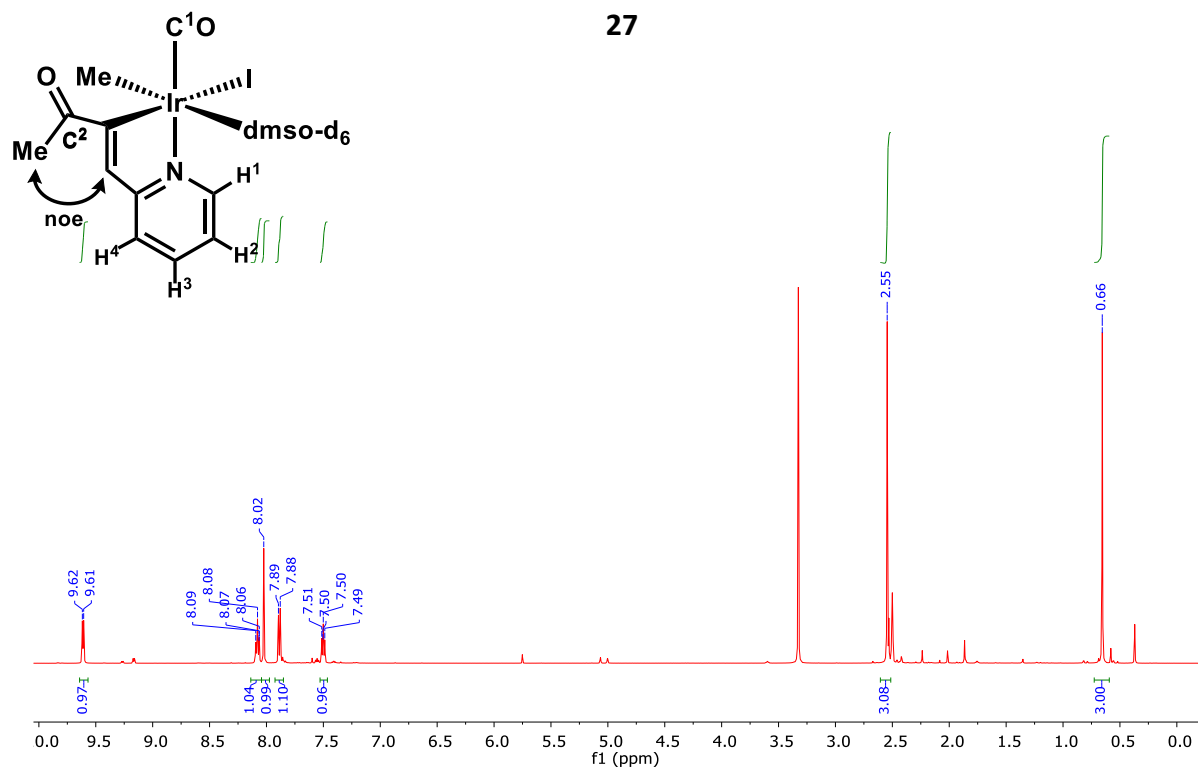
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

26

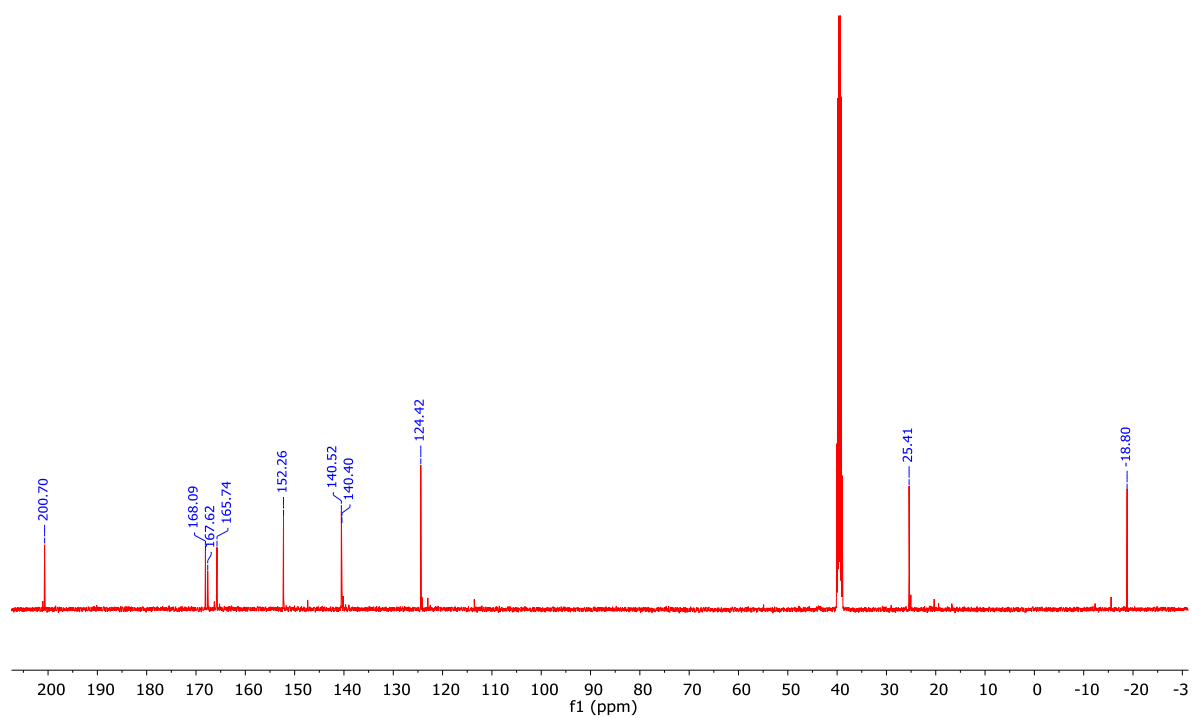


Espectro IR en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

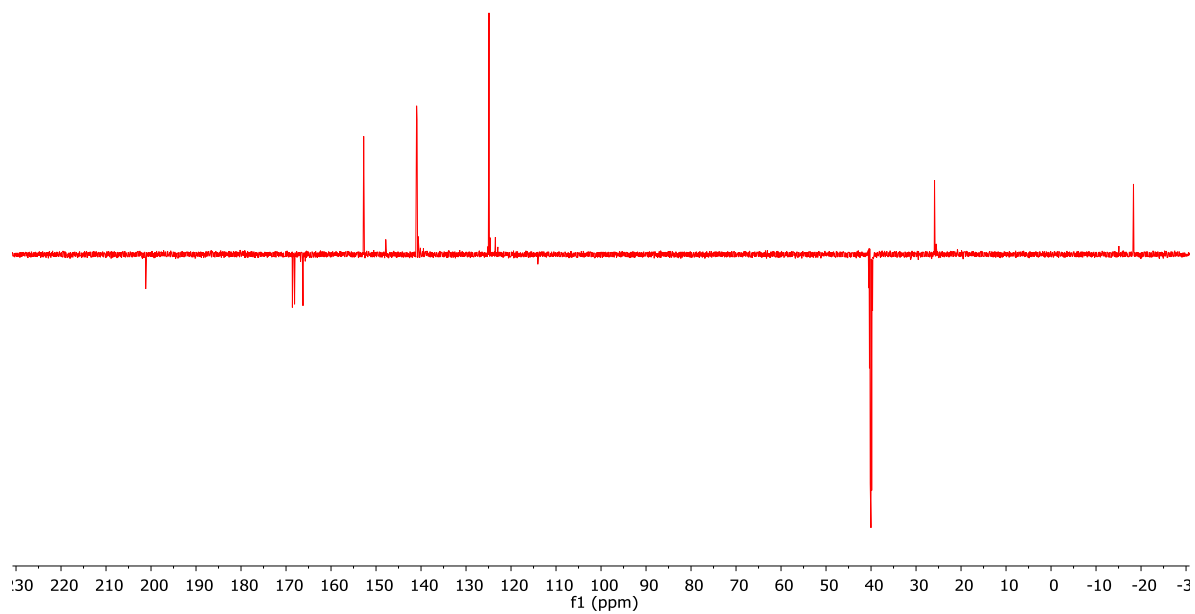


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, dmsol-d<sub>6</sub>)

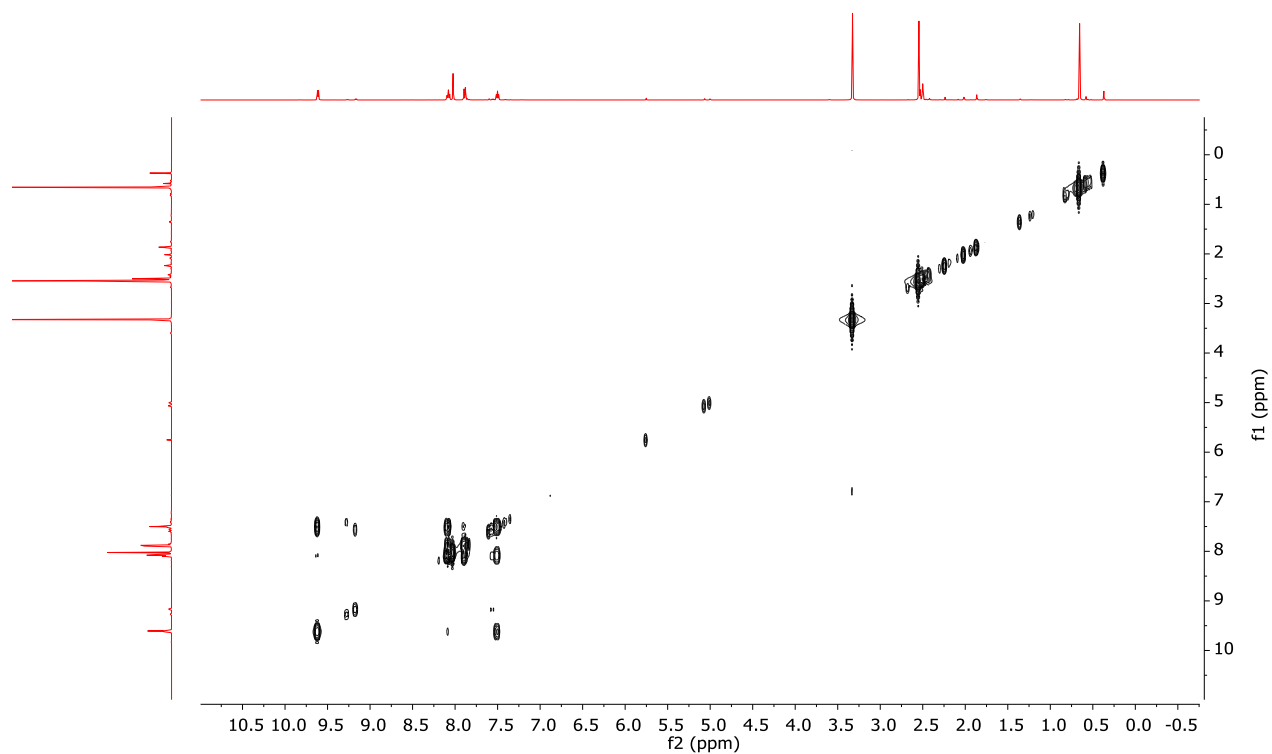


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, dmsol-d<sub>6</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

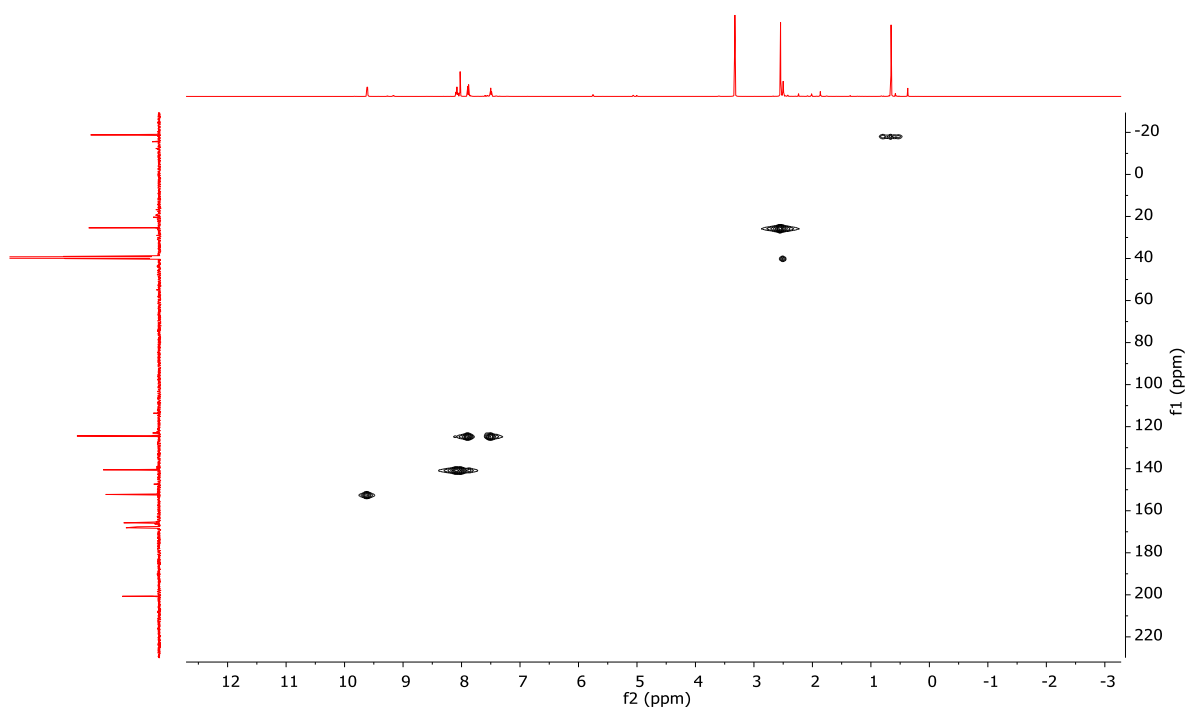


Espectro APT de **27** en dms0-d<sub>6</sub>

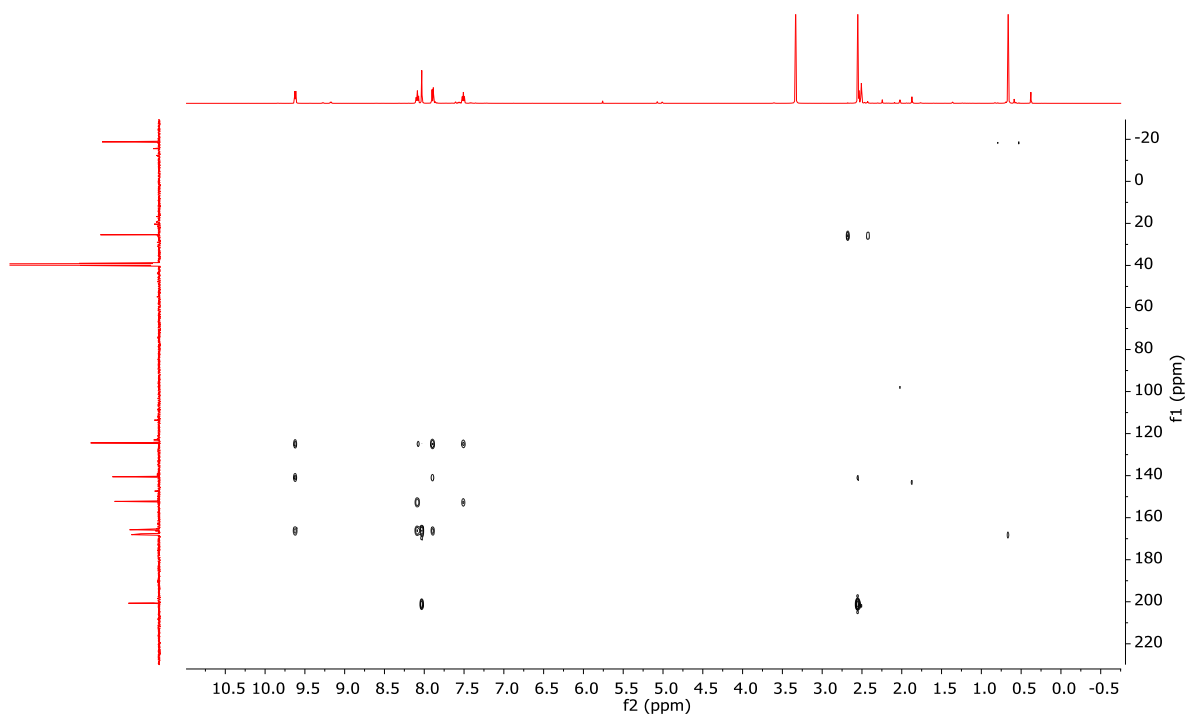


Espectro COSY de **27** en dms0-d<sub>6</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR

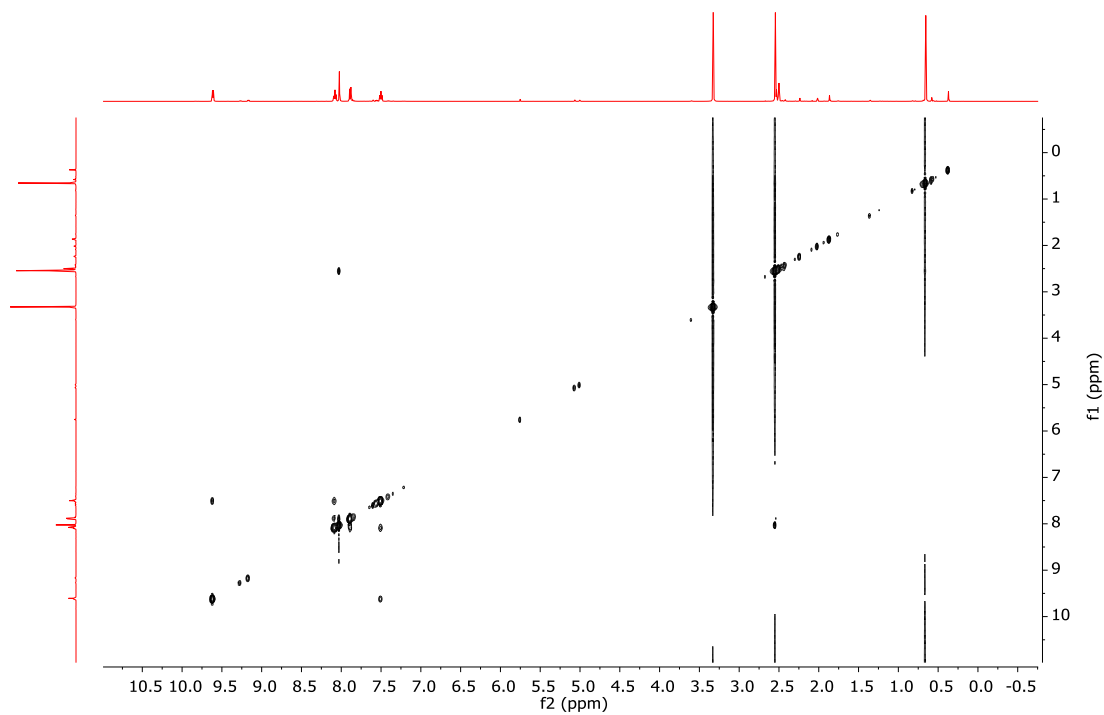


Espectro HSQC de **27** en dms0-d<sub>6</sub>

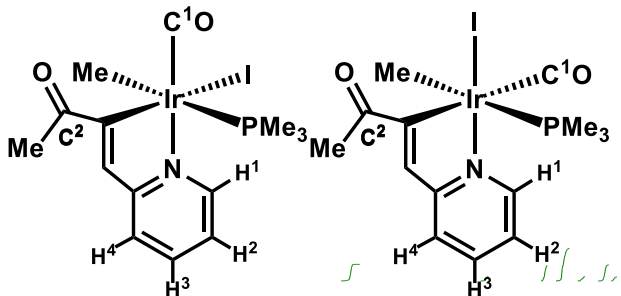


Espectro HMBC de **27** en dms0-d<sub>6</sub>

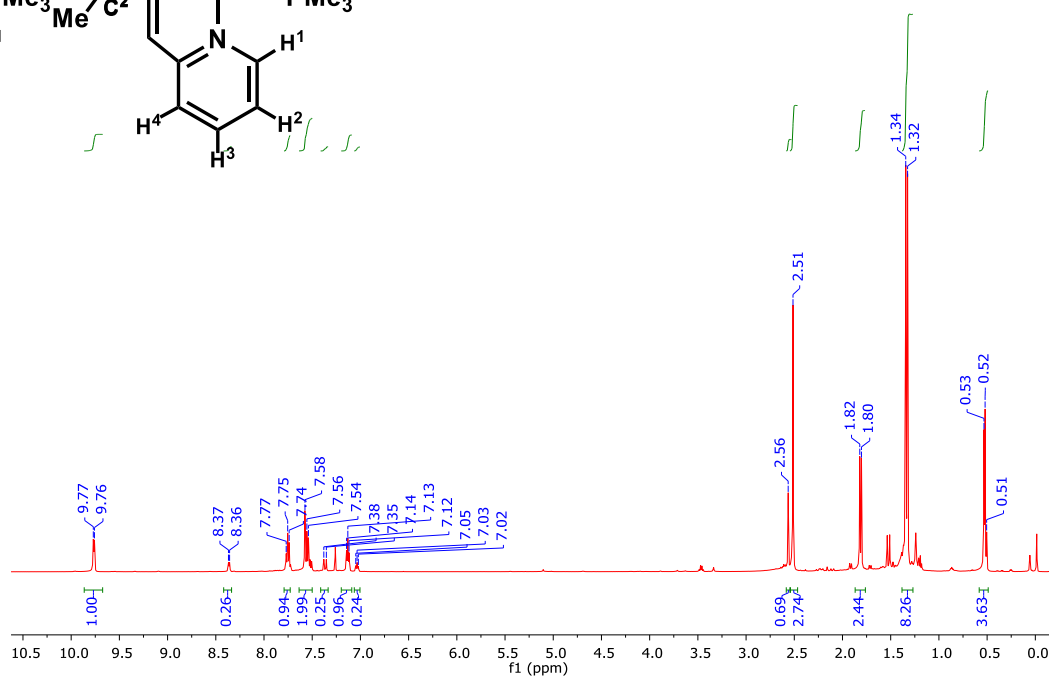
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



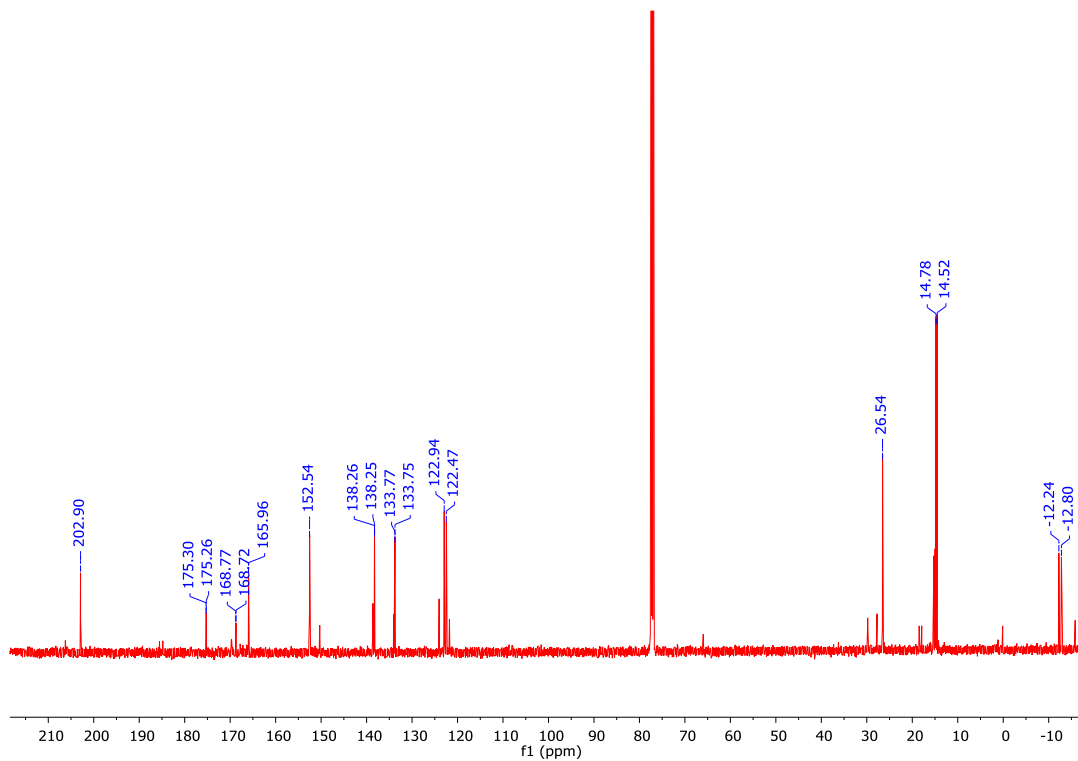
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



28

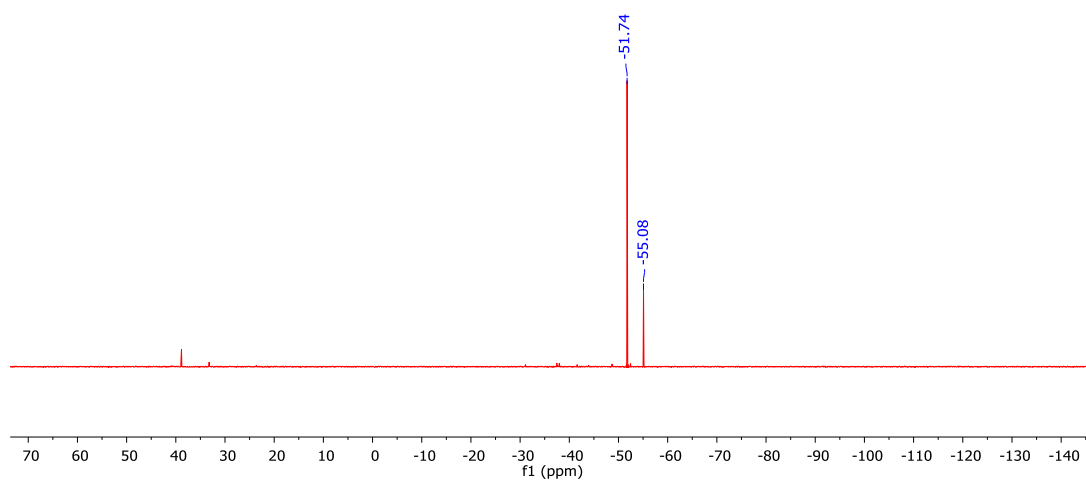


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

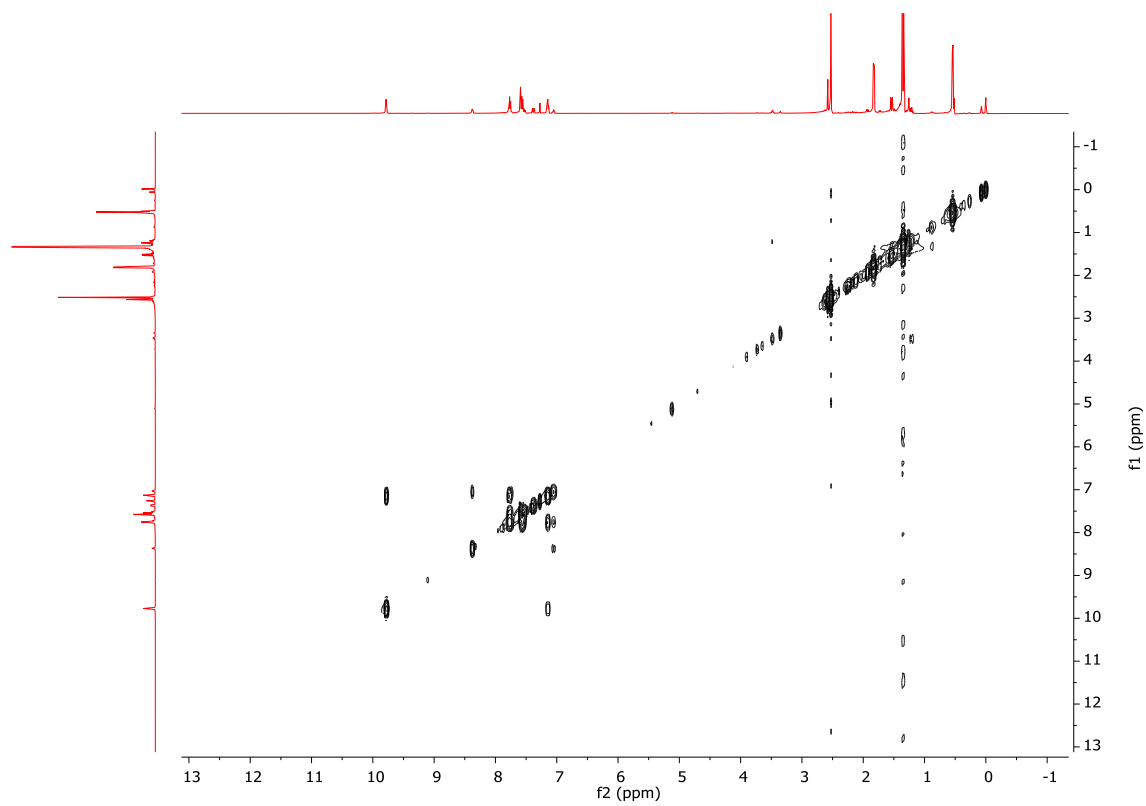


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



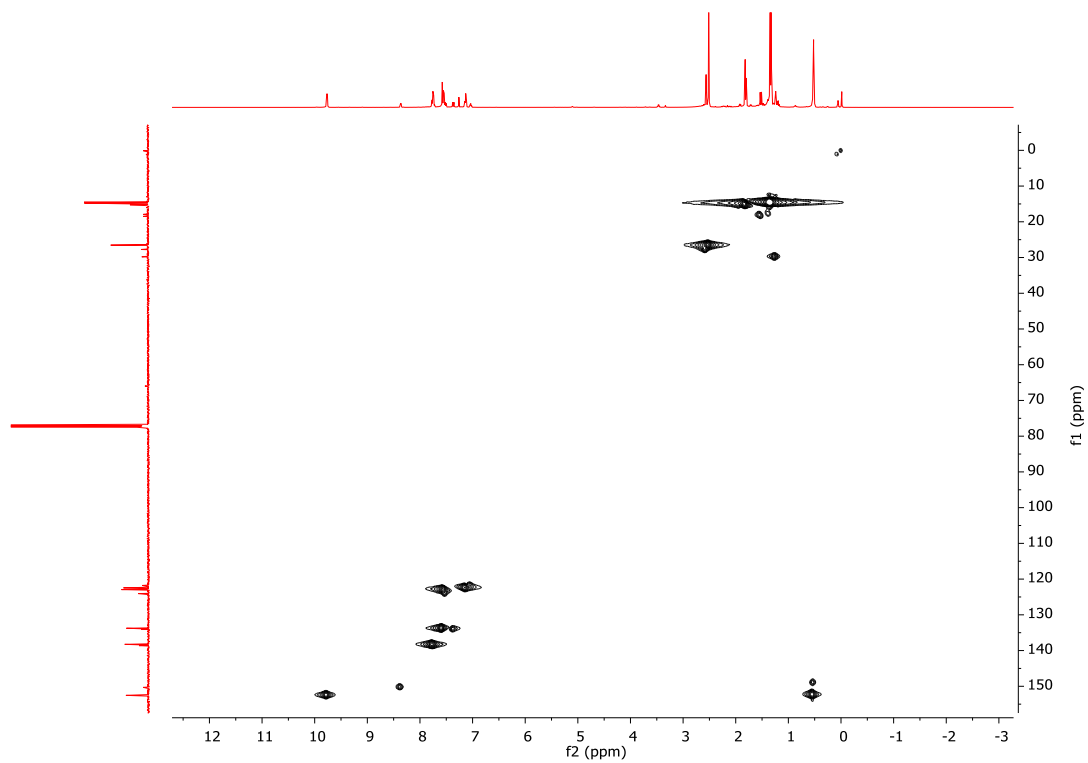
Espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



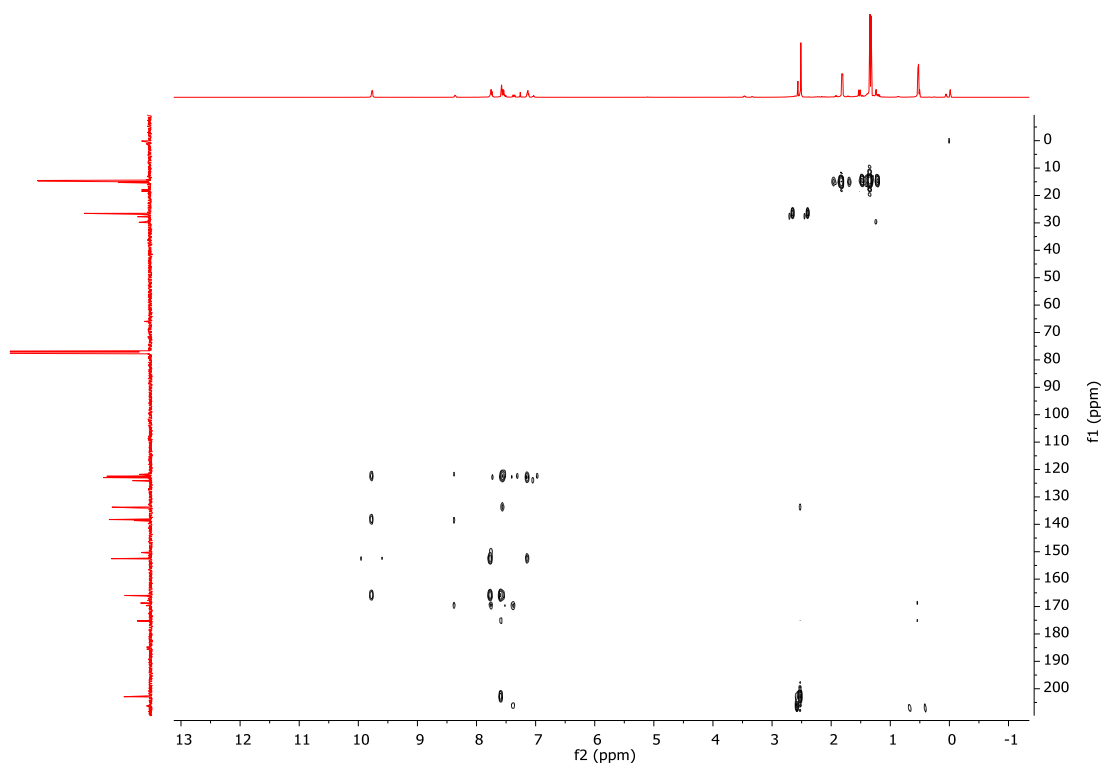
Espectro COSY de **28** en  $\text{CDCl}_3$



Anexo A.  
Espectros de RMN e IR



Espectro HSQC de **28** en  $\text{CDCl}_3$



Espectro HMBC de **28** en  $\text{CDCl}_3$

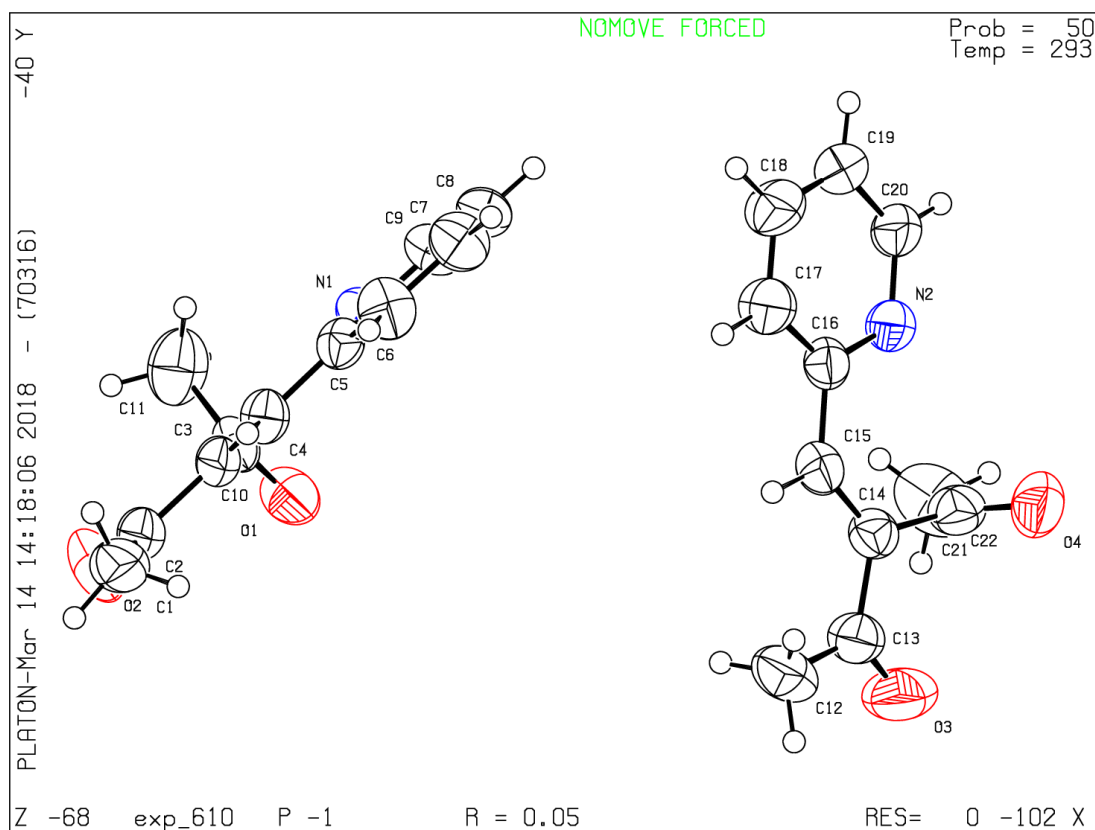
## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

## ANEXO B. DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE LAS ESTRUCTURAS DE RAYOS X

### LIGANTE

Tabla 1. Datos cristalográficos y estructurales del ligante L<sub>2</sub>.



Formula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Peso molecular	378.42
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	8.8623(4)
b/Å	9.2142(5)
c/Å	13.0060(7)
α/°	86.104(5)
β/°	83.224(4)
γ/°	79.205(4)
Volumen/ Å <sup>3</sup>	1034.83(9)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.214

**Anexo B.**  
**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.084
F(000)	400.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$
Radiación $\text{MoK}\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango $2\Theta$ para la adquisición de datos/ $^\circ$	7.02 a 52.74
Rango de índice	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$
Reflexiones acumuladas	21249
Reflexiones independientes	4232 [ $R_{\text{int}} = 0.0239, R_{\text{sigma}} = 0.0199$ ]
Datos/Restricciones/Parámetro	4232/0/257
Bondad de ajuste $F^2$	1.061
Índices finales $R[ I  \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0484, wR_2 = 0.1149$
Índice R [todos los datos]	$R_1 = 0.0664, wR_2 = 0.1246$
Diferencia máxima cima/sima / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.15/-0.13

**Tabla 1.1** Longitudes de enlaces ( $\text{\AA}$ ) del ligante  $L_2$ .

O1	C1	1.225(3)	C11	C12	1.453(3)
C10	C5	1.377(4)	C2	C3	1.483(4)
C10	C9	1.380(4)	C3	O2	1.214(3)
C6	C5	1.390(3)	C3	C4	1.500(4)
C6	C7	1.374(4)	C12	C13	1.386(3)
C1	C5	1.479(4)	C7	C8	1.367(4)
C1	C2	1.513(3)	C13	C14	1.364(4)
N1	C12	1.342(3)	C14	C15	1.353(4)
N1	C16	1.327(4)	C9	C8	1.364(4)
C11	C2	1.338(3)	C16	C15	1.380(5)

**Anexo B.**

**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

**Tabla 1.2** Ángulos de enlace (°) del ligante L<sub>2</sub>.

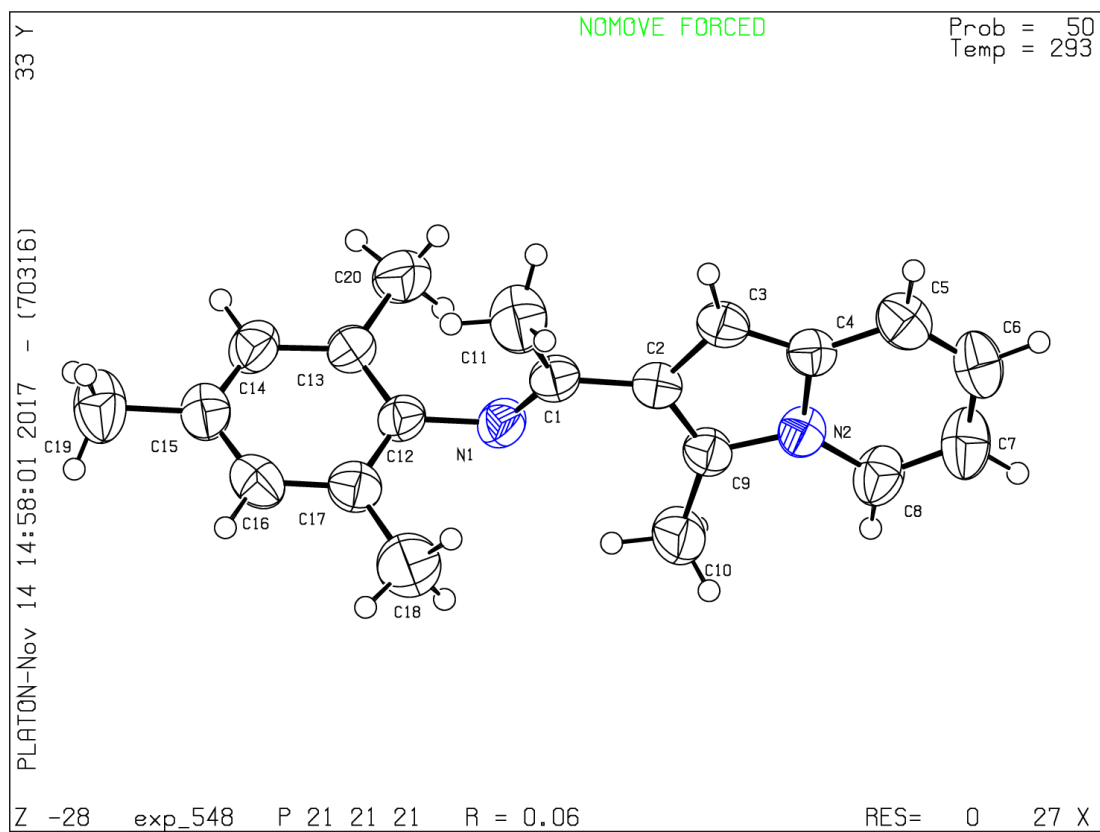
C5	C10	C9	120.2(3)	C2	C3	C4	120.5(2)
C7	C6	C5	121.1(3)	O2	C3	C2	119.0(3)
O1	C1	C5	121.8(2)	O2	C3	C4	120.5(3)
O1	C1	C2	118.9(2)	N1	C12	C11	117.5(2)
C5	C1	C2	118.9(2)	N1	C12	C13	122.3(2)
C16	N1	C12	116.6(2)	C13	C12	C11	120.2(2)
C10	C5	C6	118.3(3)	C8	C7	C6	119.8(3)
C10	C5	C1	120.7(2)	C14	C13	C12	119.3(3)
C6	C5	C1	120.9(2)	C15	C14	C13	119.2(3)
C2	C11	C12	126.6(2)	C8	C9	C10	120.8(3)
C11	C2	C1	124.2(2)	N1	C16	C15	124.1(3)
C11	C2	C3	122.4(2)	C9	C8	C7	119.9(3)
C3	C2	C1	113.4(2)	C14	C15	C16	118.5(3)

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

COMPUESTO ORGANICO

Tabla 2. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto Indolizina.



Formula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Peso molecular	290.39
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a/Å	8.2270(3)
b/Å	11.8407(6)
c/Å	17.0975(9)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen/ Å <sup>3</sup>	1665.53(14)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.158

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.068
F(000)	624.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	$0.411 \times 0.078 \times 0.052$
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango $2\Theta$ para la adquisición de datos/ $^\circ$	6.874 a 52.744
Rango de índice	$-10 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 11$
Reflexiones acumuladas	5357
Reflexiones independientes	3170 [ $R_{\text{int}} = 0.0223, R_{\text{sigma}} = 0.0508$ ]
Datos/Restricciones/Parámetro	3170/0/205
Bondad de ajuste $F^2$	1.112
Índices finales $R[ >=2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0598, wR_2 = 0.1215$
Índice R [todos los datos]	$R_1 = 0.0933, wR_2 = 0.1364$
Diferencia máxima cima/sima / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.15/-0.15

**Tabla 2.1** Longitudes de enlaces ( $\text{\AA}$ ) del compuesto **Indolizina**.

N2	C4	1.400(4)	C9	C10	1.481(5)
N2	C9	1.381(4)	C2	C1	1.463(5)
N2	C8	1.370(5)	C2	C3	1.424(5)
N1	C12	1.427(4)	C13	C14	1.388(5)
N1	C1	1.289(4)	C13	C20	1.510(6)
C17	C12	1.390(5)	C1	C11	1.491(5)
C17	C16	1.387(6)	C15	C14	1.374(6)
C17	C18	1.511(6)	C15	C16	1.374(6)
C12	C13	1.389(5)	C15	C19	1.510(5)
C4	C5	1.412(5)	C5	C6	1.345(6)
C4	C3	1.362(5)	C8	C7	1.341(5)
C9	C2	1.383(5)	C6	C7	1.406(6)

**Anexo B.**

**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

**Tabla 2.2** Ángulos de enlace (°) del compuesto **Indolizina**.

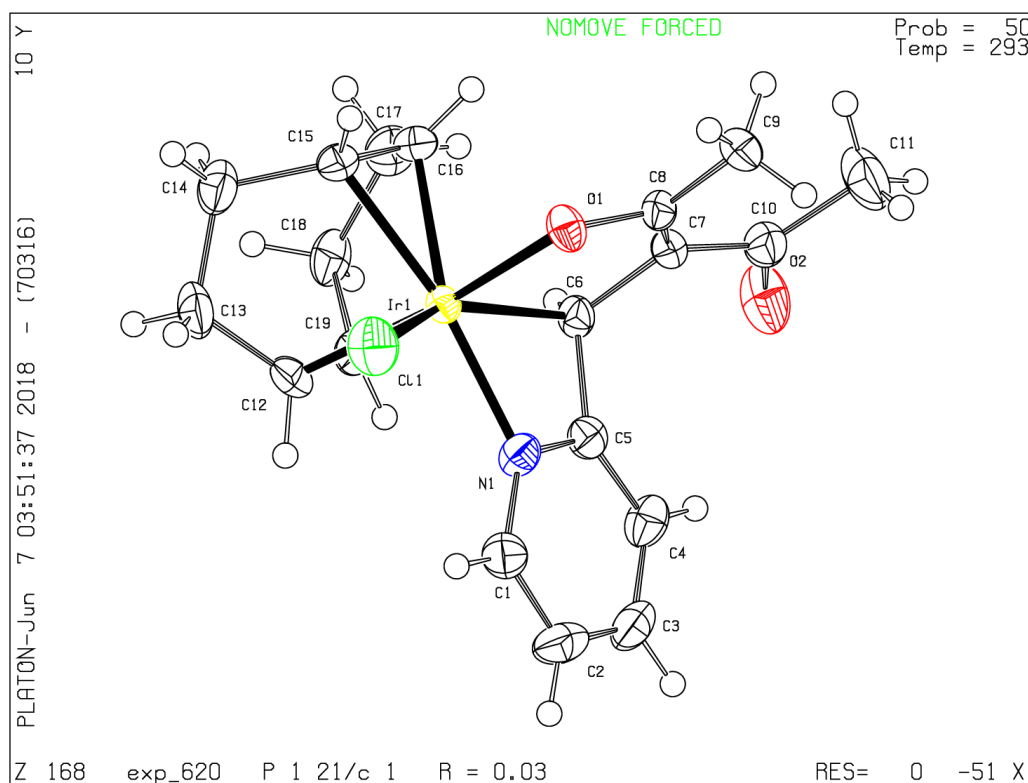
C9	N2	C4	109.7(3)	C3	C2	C1	125.2(3)
C8	N2	C4	121.4(3)	C12	C13	C20	120.7(4)
C8	N2	C9	128.9(3)	C14	C13	C12	119.0(4)
C1	N1	C12	119.7(3)	C14	C13	C20	120.4(4)
C12	C17	C18	120.5(4)	N1	C1	C2	119.6(3)
C16	C17	C12	117.9(4)	N1	C1	C11	124.0(3)
C16	C17	C18	121.6(4)	C2	C1	C11	116.4(3)
C17	C12	N1	119.5(3)	C14	C15	C19	121.7(4)
C13	C12	N1	120.0(3)	C16	C15	C14	117.1(4)
C13	C12	C17	120.3(3)	C16	C15	C19	121.2(4)
N2	C4	C5	117.3(3)	C6	C5	C4	120.3(4)
C3	C4	N2	107.1(3)	C4	C3	C2	108.4(3)
C3	C4	C5	135.5(4)	C15	C14	C13	122.2(4)
N2	C9	C2	107.1(3)	C7	C8	N2	120.2(4)
N2	C9	C10	120.1(3)	C15	C16	C17	123.3(4)
C2	C9	C10	132.7(3)	C5	C6	C7	120.6(4)
C9	C2	C1	127.0(3)	C8	C7	C6	120.1(4)
C9	C2	C3	107.7(3)				

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

#### COMPLEJO HETEROLEPTICO DE IRIDIO (III)

Tabla 3. Datos cristalográficos y estructurales del complejo 1, [Ir(Cl)(κ<sup>3</sup>-N,C,O-L<sub>1</sub>)(cod)].



Formula empírica	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClIrNO <sub>2</sub>
Peso molecular	525.03
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	16.4850(7)
b/Å	8.5683(4)
c/Å	12.7407(5)
α/°	90
β/°	102.075(4)
γ/°	90
Volumen/ Å <sup>3</sup>	1759.78(13)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.982
μ/mm <sup>-1</sup>	7.750
F(000)	1016.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.306 × 0.155 × 0.066



## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango $2\Theta$ para la adquisición de datos/°	6.94 a 52.746
Rango de índice	$-20 \leq h \leq 13, -10 \leq k \leq 10, -15 \leq l \leq 15$
Reflexiones acumuladas	7415
Reflexiones independientes	3597 [ $R_{\text{int}} = 0.0396, R_{\text{sigma}} = 0.0583$ ]
Datos/Restricciones/Parámetro	3597/0/219
Bondad de ajuste $F^2$	1.028
Índices finales $R[ I  \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0313, wR_2 = 0.0557$
Índice R [todos los datos]	$R_1 = 0.0401, wR_2 = 0.0612$
Diferencia máxima cima/sima / e $\text{\AA}^{-3}$	1.50/-0.72

**Tabla 3.1** Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) del complejo **1**,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-N,C,O-L}_1)(\text{cod})]$ .

Ir1	Cl1	2.4442(14)	Ir1	C16	2.171(5)
C6	C5	1.514(7)	O2	C10	1.240(6)
Ir1	O1	2.066(3)	O1	C8	1.321(6)
C6	C7	1.498(7)	C14	C13	1.525(7)
Ir1	N1	2.059(4)	N1	C1	1.342(6)
C1	C2	1.377(7)	C12	C13	1.504(7)
Ir1	C15	2.169(5)	N1	C5	1.334(6)
C3	C2	1.373(8)	C8	C9	1.498(6)
Ir1	C19	2.158(5)	C15	C14	1.527(7)
C3	C4	1.388(7)	C18	C17	1.544(7)
Ir1	C6	2.128(5)	C15	C16	1.402(7)
C5	C4	1.369(7)	C10	C11	1.502(7)
Ir1	C5	2.620(5)	C19	C12	1.394(7)
C7	C8	1.377(7)	C16	C17	1.506(7)
Ir1	C12	2.158(5)	C19	C18	1.518(8)
C7	C10	1.446(7)			

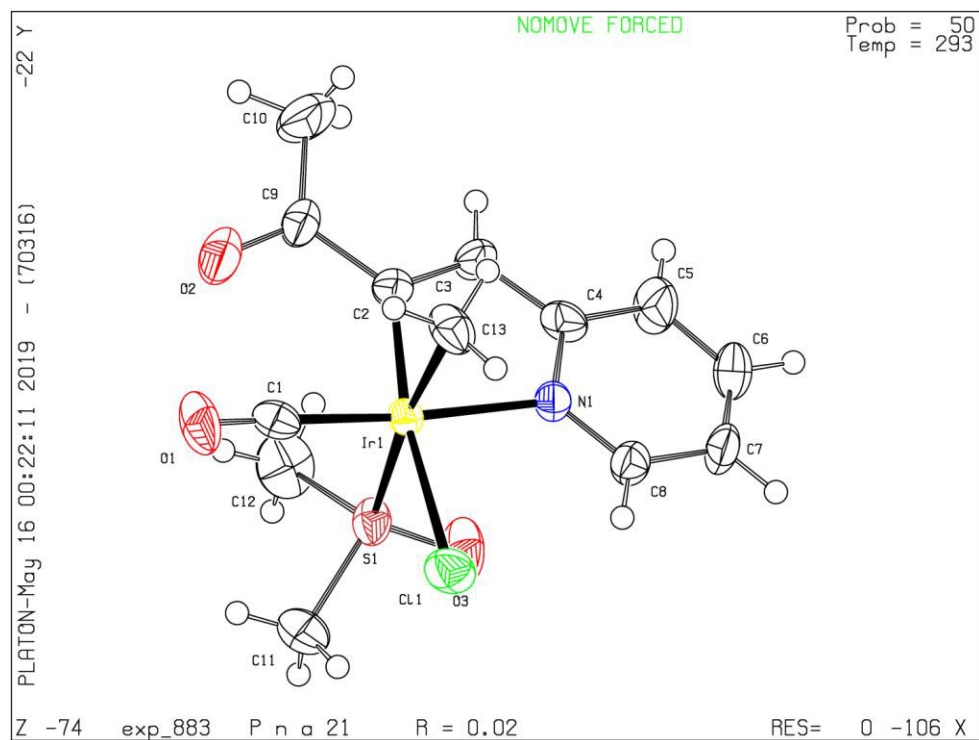
**Anexo B.**  
**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

**Tabla 3.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **1**, [Ir(Cl)(κ<sup>3</sup>-N,C,O-L<sub>1</sub>)(cod)].

C11	Ir1	C5	118.47(13)	C8	C7	C10	127.4(5)
C5	N1	C1	121.2(5)	C19	Ir1	C15	88.3(2)
O1	Ir1	Cl1	82.83(10)	C10	C7	C6	115.9(4)
C14	C15	Ir1	113.6(3)	C19	Ir1	C5	80.69(18)
O1	Ir1	C15	92.16(17)	C13	C14	C15	111.8(5)
C16	C15	Ir1	71.2(3)	C19	Ir1	C16	80.7(2)
O1	Ir1	C19	156.12(18)	C19	C12	Ir1	71.2(3)
C16	C15	C14	123.7(5)	C6	Ir1	Cl1	147.25(15)
O1	Ir1	C6	79.24(17)	C19	C12	C13	124.6(5)
C12	C19	Ir1	71.1(3)	C6	Ir1	C15	123.5(2)
O1	Ir1	C5	90.18(14)	C13	C12	Ir1	110.7(3)
C12	C19	C18	123.9(5)	C6	Ir1	C19	80.7(2)
O1	Ir1	C12	164.96(17)	O1	C8	C7	118.5(4)
C18	C19	Ir1	113.5(3)	C6	Ir1	C5	35.31(18)
O1	Ir1	C16	85.06(17)	O1	C8	C9	112.8(4)
C5	C6	Ir1	90.4(3)	C6	Ir1	C12	115.8(2)
N1	Ir1	Cl1	89.42(12)	C7	C8	C9	128.6(5)
C7	C6	Ir1	108.6(3)	C6	Ir1	C16	85.8(2)
N1	Ir1	O1	94.78(15)	C19	C18	C17	113.8(4)
C7	C6	C5	113.7(4)	C12	Ir1	Cl1	83.37(16)
N1	Ir1	C15	169.87(19)	C3	C2	C1	119.1(6)
N1	C1	C2	120.0(6)	C12	Ir1	C15	80.5(2)
N1	Ir1	C19	88.36(18)	C7	C10	C11	124.1(5)
C2	C3	C4	120.3(5)	C12	Ir1	C19	37.69(19)
N1	Ir1	C6	65.23(18)	O2	C10	C7	118.3(5)
N1	C5	Ir1	51.0(3)	C12	Ir1	C5	101.65(18)
N1	Ir1	C5	30.20(16)	O2	C10	C11	117.6(5)
N1	C5	C6	104.7(4)	C12	Ir1	C16	96.7(2)
N1	Ir1	C12	91.01(19)	C15	C16	Ir1	71.1(3)
N1	C5	C4	121.4(5)	C16	Ir1	Cl1	119.75(15)
N1	Ir1	C16	150.45(19)	C15	C16	C17	123.7(5)
C6	C5	Ir1	54.3(2)	C16	Ir1	C5	120.35(19)
C15	Ir1	Cl1	84.13(15)	C17	C16	Ir1	111.7(3)
C4	C5	Ir1	169.2(4)	C8	O1	Ir1	116.4(3)
C15	Ir1	C5	157.39(19)	C16	C17	C18	112.4(5)
C4	C5	C6	133.9(5)	C1	N1	Ir1	138.5(4)
C15	Ir1	C16	37.69(19)	C5	C4	C3	118.0(5)
C8	C7	C6	116.0(5)	C5	N1	Ir1	98.8(3)
C19	Ir1	Cl1	120.92(16)	C12	C13	C14	113.8(5)

**Anexo B.**  
**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

**Tabla 4.** Datos cristalográficos y estructurales del compuesto **11**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\kappa^1\text{-S-dmso-d}_6)(\text{Me})]$ .



Formula empírica	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClIrNO}_3\text{S}$
Peso molecular	494.99
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a/Å	16.8180(10)
b/Å	9.5203(10)
c/Å	10.1820(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å <sup>3</sup>	1630.3(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.017
$\mu/\text{mm}^{-1}$	8.486
F(000)	944.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	0.1 × 0.1 × 0.1
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango 2 $\theta$ para la adquisición de datos/ $^\circ$	7.6 a 52.74

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

Rango de índice	-14 ≤ h ≤ 21, -7 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexiones acumuladas	7822
Reflexiones independientes	3269 [R <sub>int</sub> = 0.0267, R <sub>sigma</sub> = 0.0348]
Datos/Restricciones/Parámetro	3269/1/186
Bondad de ajuste F <sup>2</sup>	1.019
Índices finales R[ >=2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0240, wR <sub>2</sub> = 0.0480
Índice R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0282, wR <sub>2</sub> = 0.0498
Diferencia máxima cima/sima / e Å <sup>-3</sup>	0.47/-0.55

**Tabla 4.1** Longitudes de enlaces (Å) del complejo **11**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{CO}(Cl)(κ<sup>1</sup>-S-dmso-d<sub>6</sub>)(Me)].

Ir1	Cl1	2.4516(14)	C7	C8	1.378(8)
C4	C3	1.437(10)	S1	C11	1.767(5)
Ir1	S1	2.3906(15)	C2	C3	1.337(7)
N1	C8	1.334(7)	S1	C12	1.789(7)
Ir1	C13	2.107(6)	C2	C9	1.495(10)
O1	C1	1.138(7)	S1	O3	1.468(4)
Ir1	N1	2.104(4)	O2	C9	1.212(10)
C5	C6	1.361(10)	C4	N1	1.350(8)
Ir1	C1	1.855(7)	C9	C10	1.479(10)
C6	C7	1.352(10)	C4	C5	1.393(10)
Ir1	C2	2.012(6)			

**Anexo B.**

**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

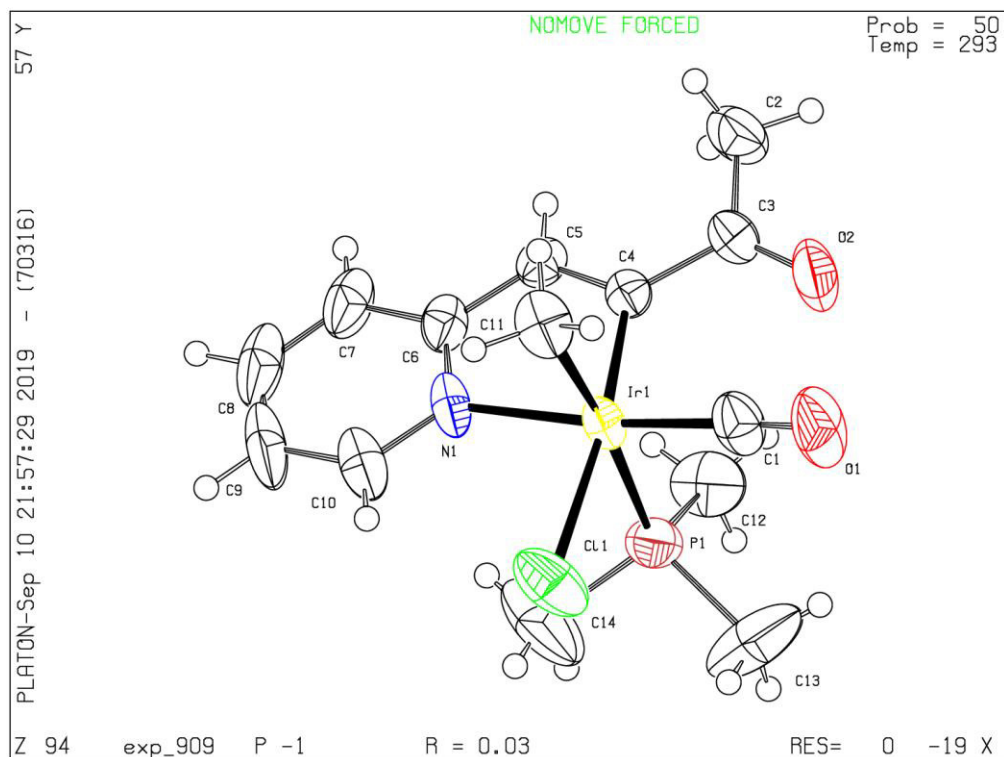
**Tabla 4.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **11**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(CO)(Cl)(κ<sup>1</sup>-S-dmso-d<sub>6</sub>)(Me)].

S1 Ir1 Cl1 87.54(6)	C8 N1 C4 119.6(5)	C2 Ir1 C13 87.7(2)
O3 S1 C12 108.3(3)	C1 Ir1 S1 96.76(18)	C9 C2 Ir1 125.6(5)
C13 Ir1 Cl1 90.03(18)	C6 C5 C4 119.4(7)	C2 Ir1 N1 79.0(2)
N1 C4 C5 119.9(7)	C1 Ir1 C13 88.9(2)	N1 C8 C7 121.9(6)
C13 Ir1 S1 173.84(17)	O1 C1 Ir1 175.7(6)	C11 S1 Ir1 112.8(3)
N1 C4 C3 114.2(6)	C1 Ir1 N1 175.2(2)	C2 C3 C4 118.0(6)
N1 Ir1 Cl1 92.25(13)	C7 C6 C5 120.5(6)	C11 S1 C12 99.4(4)
C5 C4 C3 125.9(7)	C1 Ir1 C2 97.8(3)	O2 C9 C2 120.0(7)
N1 Ir1 S1 86.99(13)	C6 C7 C8 118.7(6)	C12 S1 Ir1 112.8(3)
C4 N1 Ir1 113.5(4)	C2 Ir1 Cl1 171.05(19)	O2 C9 C10 118.9(7)
N1 Ir1 C13 87.5(2)	C3 C2 Ir1 115.1(4)	O3 S1 Ir1 114.4(2)
C8 N1 Ir1 126.8(4)	C2 Ir1 S1 93.87(17)	C10 C9 C2 121.1(7)
C1 Ir1 Cl1 90.8(2)	C3 C2 C9 119.3(5)	O3 S1 C11 108.0(4)

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

**Tabla 5.** Datos cristalográficos y estructurales del compuesto **14**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PMe}_3)].$



Formula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClIrNO}_2\text{P}$
Peso molecular	492.93
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	7.9392(4)
b/Å	10.4536(5)
c/Å	10.4683(6)
$\alpha/^\circ$	88.419(4)
$\beta/^\circ$	89.8834(5)
$\gamma/^\circ$	84.819(4)
Volumen/ Å <sup>3</sup>	864.92(8)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.893
$\mu/\text{mm}^{-1}$	7.965
F(000)	472.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	0.4 × 0.2 × 0.1
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango 2 $\theta$ para la adquisición de datos/ $^\circ$	6.74 a 52.74

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Rango de índice	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexiones acumuladas	17540
Reflexiones independientes	3519 [R <sub>int</sub> = 0.0580, R <sub>sigma</sub> = 0.0444]
Datos/Restricciones/Parámetro	3519/0/186
Bondad de ajuste F <sup>2</sup>	1.046
Índices finales R[ >=2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0300, wR <sub>2</sub> = 0.0615
Índice R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0336, wR <sub>2</sub> = 0.0639
Diferencia máxima cima/sima / e Å <sup>-3</sup>	1.10/-0.81

**Tabla 5.1** Longitudes de enlaces (Å) del complejo **14**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(CO)(Cl)(Me)(PMe<sub>3</sub>)].

Ir1	P1	2.3627(15)	O2	C3	1.203(6)
Ir1	Cl1	2.4557(15)	C4	C5	1.365(6)
Ir1	N1	2.096(4)	C4	C3	1.497(6)
Ir1	C4	2.012(5)	O1	C1	1.142(6)
Ir1	C11	2.130(5)	C5	C6	1.434(7)
Ir1	C1	1.841(6)	C6	C7	1.401(7)
P1	C12	1.809(6)	C3	C2	1.486(7)
P1	C13	1.811(7)	C10	C9	1.378(8)
P1	C14	1.803(7)	C7	C8	1.362(9)
N1	C6	1.360(7)	C8	C9	1.381(10)
N1	C10	1.341(7)			

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X****Tabla 5.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **14**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(CO)(Cl)(Me)(PMe<sub>3</sub>)].

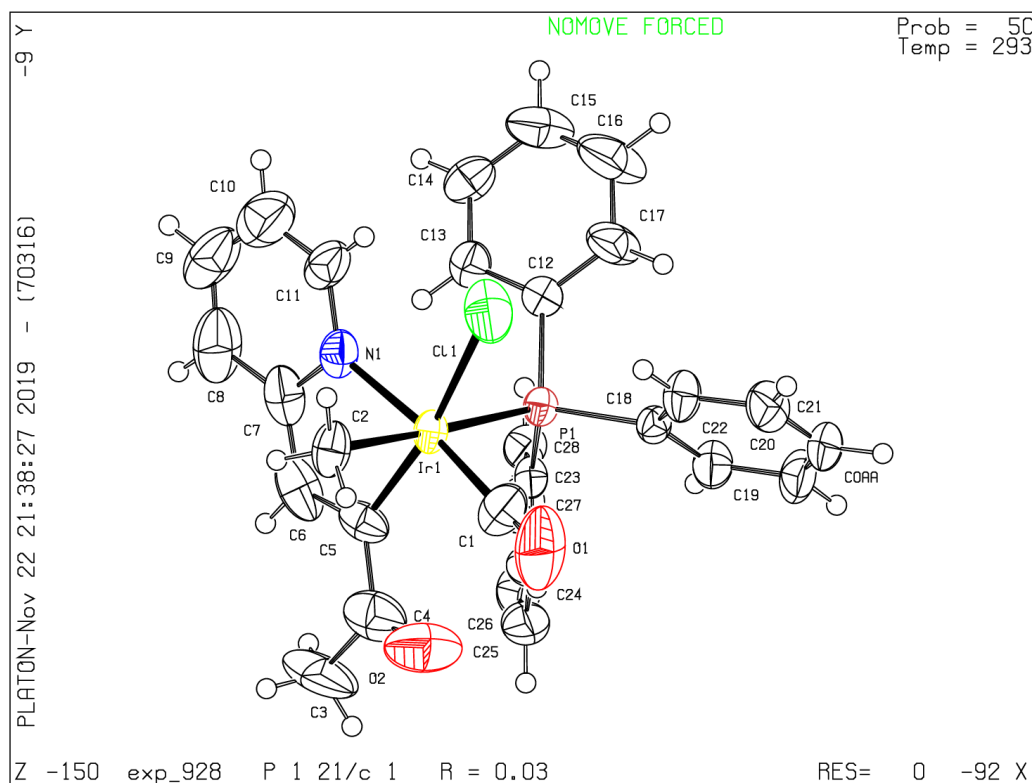
P1	Ir1	Cl1	87.22(6)	C14	P1	C13	104.4(5)
N1	Ir1	P1	90.45(12)	C6	N1	Ir1	113.6(3)
N1	Ir1	Cl1	93.11(13)	C10	N1	Ir1	127.3(4)
N1	Ir1	C11	85.3(2)	C10	N1	C6	119.1(5)
C4	Ir1	P1	92.00(13)	C5	C4	Ir1	115.3(4)
C4	Ir1	Cl1	172.37(13)	C5	C4	C3	119.1(5)
C4	Ir1	N1	79.31(18)	C3	C4	Ir1	125.4(3)
C4	Ir1	C11	91.4(2)	C4	C5	C6	116.7(5)
C11	Ir1	P1	173.99(16)	N1	C6	C5	115.0(4)
C11	Ir1	Cl1	88.73(17)	N1	C6	C7	120.7(5)
C1	Ir1	P1	93.9(2)	C7	C6	C5	124.3(5)
C1	Ir1	Cl1	91.17(18)	O2	C3	C4	120.2(5)
C1	Ir1	N1	174.0(2)	O2	C3	C2	120.1(5)
C1	Ir1	C4	96.5(2)	C2	C3	C4	119.6(5)
C1	Ir1	C11	90.6(3)	O1	C1	Ir1	175.3(5)
C12	P1	Ir1	117.2(2)	N1	C10	C9	122.0(7)
C12	P1	C13	103.8(4)	C8	C7	C6	119.2(6)
C13	P1	Ir1	114.1(3)	C7	C8	C9	119.9(6)
C14	P1	Ir1	112.8(2)	C10	C9	C8	119.0(6)
C14	P1	C12	103.0(4)				



Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Tabla 6. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto 15,



Formula empírica	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClIrNO}_2\text{P}$
Peso molecular	679.13
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P}2_1/\text{c}$
$a/\text{Å}$	16.9953(5)
$b/\text{Å}$	10.5402(2)
$c/\text{Å}$	15.5229(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	107.503(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{Å}^3$	2651.95(12)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.701
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.222
$F(000)$	1328.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	$0.3 \times 0.2 \times 0.2$
Radiación $\text{MoK}\alpha$	$\lambda = 0.71073$

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

Rango $2\Theta$ para la adquisición de datos/°	6.58 a 52.74
Rango de índice	$-21 \leq h \leq 21$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-19 \leq l \leq 19$
Reflexiones acumuladas	27047
Reflexiones independientes	5409 [ $R_{\text{int}} = 0.0460$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0386$ ]
Datos/Restricciones/Parámetro	5409/0/318
Bondad de ajuste $F^2$	1.102
Índices finales $R[I \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0348$ , $wR_2 = 0.0721$
Índice R [todos los datos]	$R_1 = 0.0425$ , $wR_2 = 0.0757$
Diferencia máxima cima/sima / e $\text{\AA}^{-3}$	1.51/-0.90

**Tabla 6.1** Longitudes de enlaces ( $\text{\AA}$ ) del complejo **15**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PPh}_3)]$ .

Ir1	P1	2.4185(12)	C19	C20	1.378(8)
Ir1	Cl1	2.4460(16)	C14	C15	1.362(9)
Ir1	C2	2.138(5)	C26	C25	1.372(9)
Ir1	N1	2.077(4)	C24	C25	1.387(8)
Ir1	C1	1.909(7)	C17	C16	1.389(9)
Ir1	C5	2.023(5)	C15	C16	1.368(10)
P1	C12	1.831(5)	C0	C20	1.367(8)
P1	C23	1.826(5)	N1	C7	1.336(7)
P1	C18	1.838(5)	N1	C11	1.395(8)
C12	C13	1.390(7)	C1	O1	1.012(7)
C12	C17	1.372(7)	O2	C4	1.178(9)
C23	C28	1.387(7)	C7	C8	1.444(9)
C23	C24	1.380(7)	C7	C6	1.441(9)
C18	C22	1.386(7)	C11	C10	1.326(11)
C18	C19	1.377(7)	C5	C4	1.462(9)
C13	C14	1.392(8)	C5	C6	1.358(8)
C27	C28	1.388(7)	C4	C3	1.539(10)
C27	C26	1.355(8)	C8	C9	1.372(11)
C22	C21	1.380(8)	C10	C9	1.312(11)
C21	C22	1.362(8)			

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

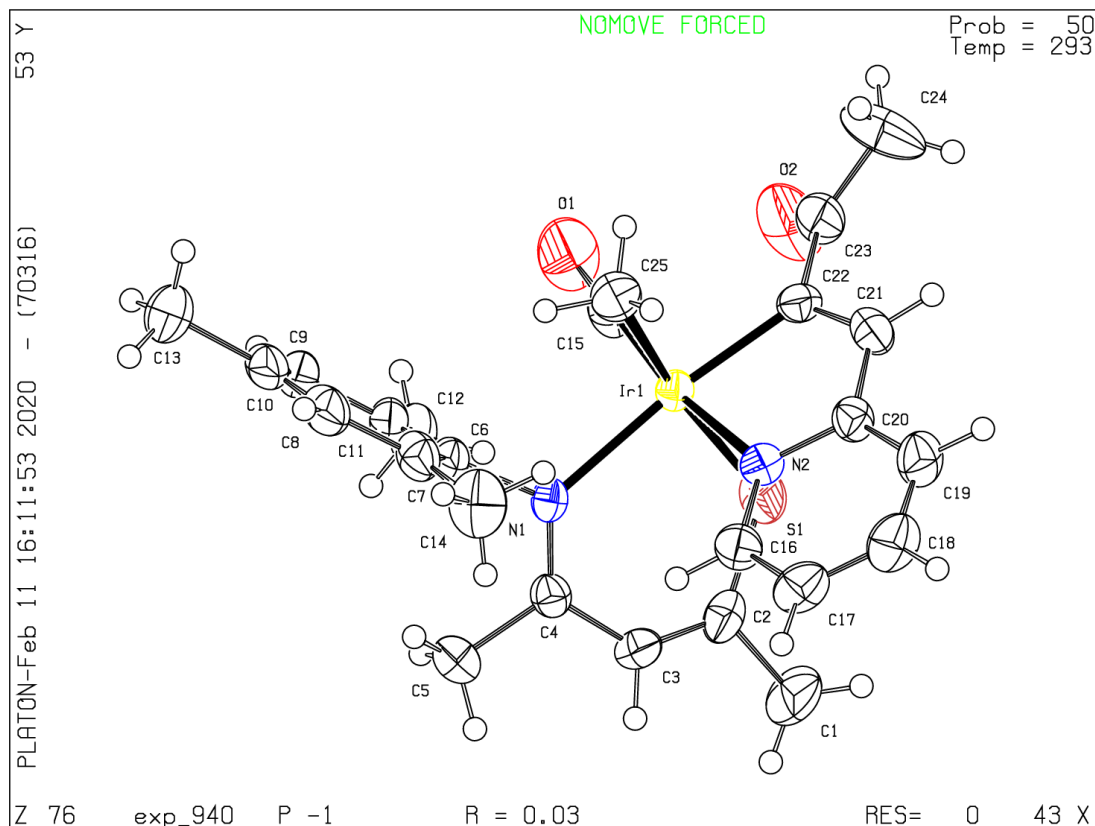
Tabla 6.2 Ángulos de enlace (°) del complejo 15,



P1	Ir1	Cl1	90.10(5)	C21	C22	C18	120.5(5)
C2	Ir1	P1	177.87(17)	C0AA	C21	C22	120.0(6)
C2	Ir1	Cl1	88.96(17)	C18	C19	C20	120.5(5)
N1	Ir1	P1	93.87(12)	C23	C28	C27	120.4(5)
N1	Ir1	Cl1	93.02(14)	C15	C14	C13	119.7(6)
N1	Ir1	C2	84.3(2)	C27	C26	C25	119.7(5)
C1	Ir1	P1	93.20(19)	C23	C24	C25	121.0(5)
C1	Ir1	Cl1	89.1(2)	C12	C17	C16	120.2(6)
C1	Ir1	C2	88.7(2)	C26	C25	C24	120.0(6)
C1	Ir1	N1	172.6(2)	C14	C15	C16	119.9(6)
C1	Ir1	C5	97.8(3)	C21	C0AA	C20	120.1(6)
C5	Ir1	P1	95.70(15)	C15	C16	C17	120.8(7)
C5	Ir1	Cl1	170.68(18)	C0AA	C20	C19	120.2(6)
C5	Ir1	C2	85.0(2)	C7	N1	Ir1	115.0(4)
C5	Ir1	N1	79.3(2)	C7	N1	C11	119.3(6)
C12	P1	Ir1	114.83(16)	C11	N1	Ir1	125.5(4)
C12	P1	C18	103.5(2)	O1	C1	Ir1	175.8(8)
C23	P1	Ir1	113.94(16)	N1	C7	C8	117.6(7)
C23	P1	C12	104.6(2)	N1	C7	C6	113.9(5)
C23	P1	C18	102.3(2)	C6	C7	C8	128.4(7)
C18	P1	Ir1	116.19(16)	C10	C11	N1	122.6(8)
C13	C12	P1	120.2(4)	C4	C5	Ir1	126.4(5)
C17	C12	P1	121.4(4)	C6	C5	Ir1	113.8(4)
C17	C12	C13	118.4(5)	C6	C5	C4	119.6(6)
C28	C23	P1	123.9(4)	O2	C4	C5	121.2(7)
C24	C23	P1	118.1(4)	O2	C4	C3	119.9(7)
C24	C23	C28	118.0(5)	C5	C4	C3	118.8(7)
C22	C18	P1	120.2(4)	C9	C8	C7	119.1(8)
C19	C18	P1	121.2(4)	C9	C10	C11	119.8(9)
C19	C18	C22	118.6(5)	C10	C9	C8	121.5(8)
C12	C13	C14	120.9(5)	C5	C6	C7	117.8(5)
C26	C27	C28	120.8(6)				

**Anexo B.**  
**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

**Tabla 7.** Datos cristalográficos y estructurales del compuesto **18**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\kappa^2\text{-N,S-SacNac}^{\text{Mes}})(\text{CO})(\text{Me})]$ .



Formula empírica	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}$
Peso molecular	613.76
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a/Å	10.1358(4)
b/Å	10.8515(6)
c/Å	12.4659(5)
$\alpha/^\circ$	100.658(4)
$\beta/^\circ$	97.692(3)
$\gamma/^\circ$	109.644(10)
Volumen/ Å <sup>3</sup>	1240.24(10)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.644
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.490

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

F(000)	604.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.2 × 0.1 × 0.1
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango 2 $\Theta$ para la adquisición de datos/°	6.8 a 52.74
Rango de índice	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones acumuladas	20227
Reflexiones independientes	5073 [R <sub>int</sub> = 0.0496, R <sub>sigma</sub> = 0.0436]
Datos/Restricciones/Parámetro	5073/0/287
Bondad de ajuste F <sup>2</sup>	1.032
Índices finales R[I] ≥ 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sub>2</sub> = 0.0515
Índice R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0291, wR <sub>2</sub> = 0.0527
Diferencia máxima cima/sima / e Å <sup>-3</sup>	0.62/-0.86

**Tabla 7.1** Longitudes de enlaces (Å) del complejo **18**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>2</sup>-N,S-SacNac<sup>Mes</sup>}(CO)(Me)].

Ir1	S1	2.4095(10)	C3	C2	1.352(5)
Ir1	N2	2.119(3)	C6	C11	1.389(5)
Ir1	N1	2.202(3)	C6	C7	1.405(5)
Ir1	C22	2.011(4)	O1	C15	1.153(5)
Ir1	C25	2.126(3)	O2	C23	1.193(5)
Ir1	C15	1.829(4)	C2	C1	1.524(5)
S1	C2	1.702(4)	C16	C17	1.372(5)
N2	C20	1.359(4)	C11	C10	1.393(5)
N2	C16	1.335(4)	C11	C12	1.511(5)
N1	C4	1.317(4)	C17	C18	1.374(6)
N1	C6	1.463(4)	C7	C8	1.387(5)
C22	C21	1.353(5)	C7	C14	1.497(5)
C22	C23	1.498(5)	C19	C18	1.368(6)
C20	C21	1.437(5)	C23	C24	1.492(6)
C20	C19	1.396(5)	C10	C9	1.379(6)
C4	C3	1.436(5)	C8	C9	1.378(6)
C4	C5	1.508(5)	C9	C13	1.516(5)

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

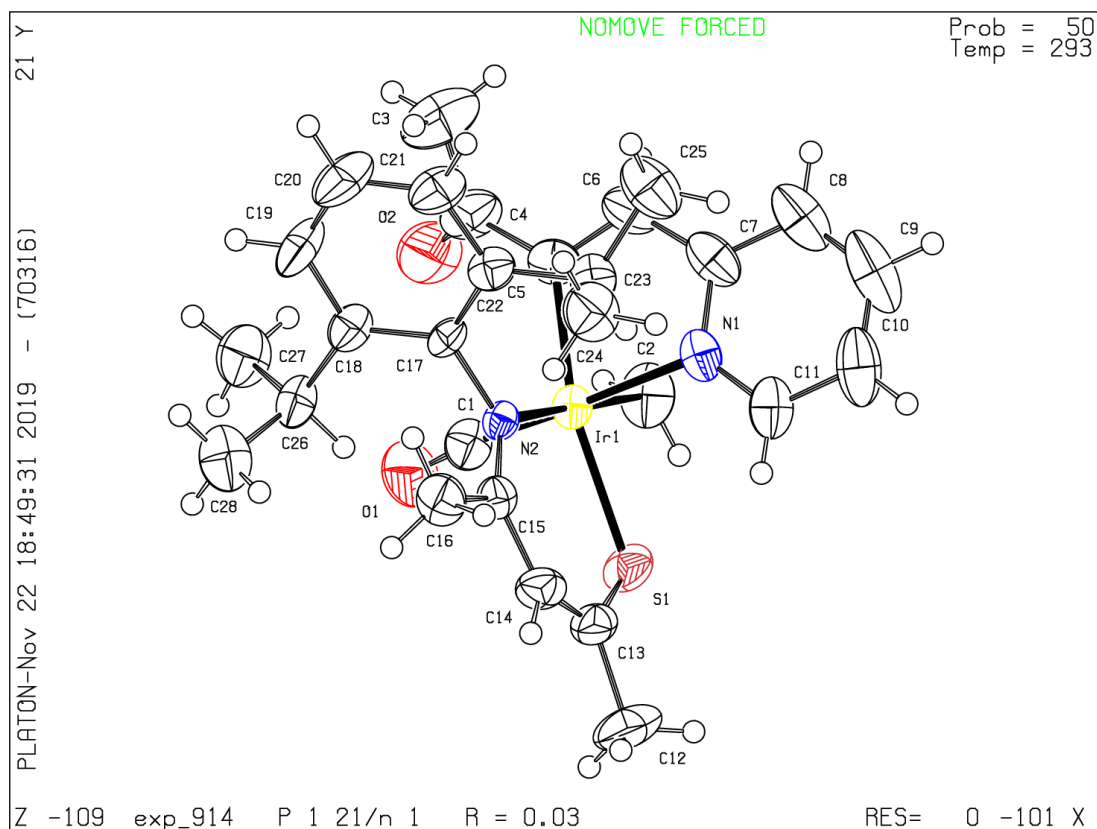
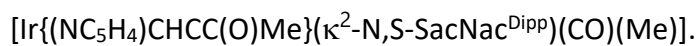
**Tabla 7.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **18**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>2</sup>-N,S-SacNac<sup>Mes</sup>}(CO)(Me)].

N2	Ir1	S1	86.24(8)	N1	C4	C5	121.2(3)
N2	Ir1	N1	93.80(11)	C3	C4	C5	113.7(3)
N2	Ir1	C25	87.74(14)	C2	C3	C4	132.1(4)
N1	Ir1	S1	91.32(7)	C11	C6	N1	119.7(3)
C22	Ir1	S1	86.74(10)	C11	C6	C7	120.8(3)
C22	Ir1	N2	79.06(13)	C7	C6	N1	119.5(3)
C22	Ir1	N1	172.71(12)	C3	C2	S1	128.2(3)
C22	Ir1	C25	87.50(15)	C3	C2	C1	117.9(4)
C25	Ir1	S1	172.35(11)	C1	C2	S1	113.7(3)
C25	Ir1	N1	93.78(13)	N2	C16	C17	122.8(4)
C15	Ir1	S1	97.60(15)	O1	C15	Ir1	177.0(5)
C15	Ir1	N2	170.95(15)	C22	C21	C20	117.3(3)
C15	Ir1	N1	94.30(15)	C6	C11	C10	118.2(4)
C15	Ir1	C22	92.92(17)	C6	C11	C12	122.9(3)
C15	Ir1	C25	87.71(19)	C10	C11	C12	118.8(4)
C2	S1	Ir1	107.01(13)	C16	C17	C18	119.0(4)
C20	N2	Ir1	113.0(2)	C6	C7	C14	122.4(3)
C16	N2	Ir1	128.1(3)	C8	C7	C6	118.2(4)
C16	N2	C20	118.8(3)	C8	C7	C14	119.3(4)
C4	N1	Ir1	127.2(2)	C18	C19	C20	120.0(4)
C4	N1	C6	116.0(3)	O2	C23	C22	120.5(4)
C6	N1	Ir1	116.0(2)	O2	C23	C24	120.2(4)
C21	C22	Ir1	115.7(3)	C24	C23	C22	119.2(4)
C21	C22	C23	119.0(4)	C9	C10	C11	122.3(4)
C23	C22	Ir1	125.0(3)	C9	C8	C7	122.2(4)
N2	C20	C21	115.0(3)	C10	C9	C13	120.7(5)
N2	C20	C19	120.2(3)	C8	C9	C10	118.0(4)
C19	C20	C21	124.8(4)	C8	C9	C13	121.2(4)
N1	C4	C3	125.1(3)	C19	C18	C17	119.1(4)

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

**Tabla 8.** Datos cristalográficos y estructurales del compuesto **19**,



Formula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}$
Peso molecular	655.84
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$
a/Å	12.1953(3)
b/Å	15.3740(3)
c/Å	14.5015(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	97.397(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å <sup>3</sup>	2696.27(10)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.616
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.056
F(000)	1304.0

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.6 × 0.3 × 0.2
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango 2 $\Theta$ para la adquisición de datos/°	6.7 a 52.74
Rango de índice	-14 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 18
Reflexiones acumuladas	28139
Reflexiones independientes	5714 [R <sub>int</sub> = 0.0472, R <sub>sigma</sub> = 0.0343]
Datos/Restricciones/Parámetro	5514/0/315
Bondad de ajuste F <sup>2</sup>	1.085
Índices finales R[ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0265, wR <sub>2</sub> = 0.0552
Índice R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0343, wR <sub>2</sub> = 0.0590
Diferencia máxima cima/sima / e Å <sup>-3</sup>	1.11/-1.09

**Tabla 8.1** Longitudes de enlaces (Å) del complejo **19**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>2</sup>-N,S-SacNac<sup>Dipp</sup>}(CO)(Me)].

Ir1	S1	2.3737(10)	C18	C19	1.390(5)
Ir1	N2	2.215(3)	C18	C26	1.518(5)
Ir1	N1	2.116(3)	C15	C16	1.513(5)
Ir1	C5	2.041(4)	C22	C23	1.521(5)
Ir1	C2	2.114(4)	C22	C21	1.389(5)
Ir1	C1	1.840(4)	C7	C6	1.429(6)
S1	C13	1.693(4)	C7	C8	1.386(6)
N2	C17	1.450(4)	C23	C24	1.532(5)
N2	C15	1.306(4)	C23	C25	1.518(5)
N1	C7	1.366(5)	C13	C12	1.518(5)
N1	C11	1.335(5)	C11	C10	1.390(6)
O1	C1	1.132(4)	C4	C3	1.493(6)
C5	C6	1.337(5)	C19	C20	1.373(6)
C5	C4	1.491(6)	C26	C28	1.522(6)
C17	C18	1.411(5)	C26	C27	1.533(5)
C17	C22	1.398(5)	C21	C20	1.373(6)
O2	C4	1.206(5)	C8	C9	1.361(7)
C14	C15	1.435(5)	C10	C9	1.367(7)
C14	C13	1.355(5)			



**Anexo B.**  
**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

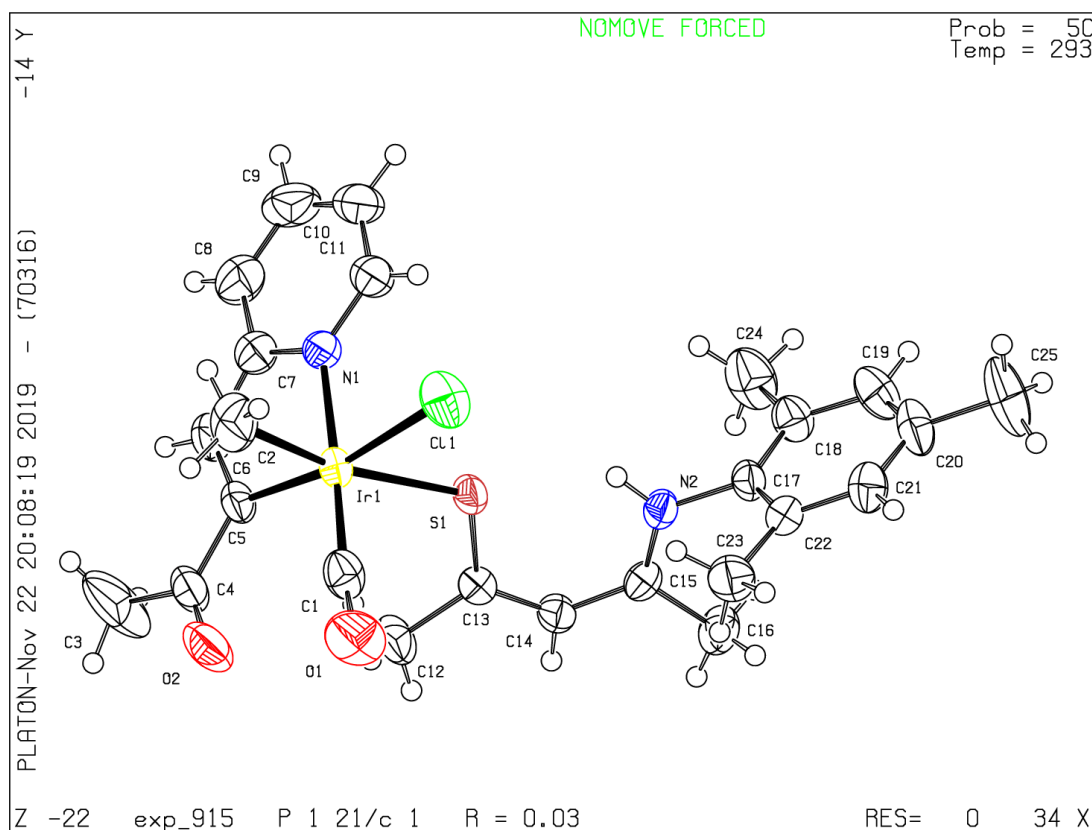
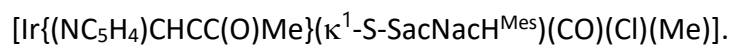
**Tabla 8.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **19**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}\{\kappa^2\text{-N,S-SacNac}^{\text{Dipp}}\}(\text{CO})(\text{Me})]$ .

N2	Ir1	S1	94.00(7)	C19	C18	C26	118.1(4)
N1	Ir1	S1	92.50(9)	N2	C15	C14	126.7(3)
N1	Ir1	N2	92.67(10)	N2	C15	C16	121.8(3)
C5	Ir1	S1	166.93(12)	C14	C15	C16	111.5(3)
C5	Ir1	N2	95.98(12)	C17	C22	C23	123.4(3)
C5	Ir1	N1	78.64(14)	C21	C22	C17	117.7(4)
C5	Ir1	C2	85.01(16)	C21	C22	C23	118.8(3)
C2	Ir1	S1	84.61(12)	O1	C1	Ir1	173.2(4)
C2	Ir1	N2	176.95(13)	N1	C7	C6	115.0(4)
C2	Ir1	N1	84.69(14)	N1	C7	C8	119.4(5)
C1	Ir1	S1	89.25(12)	C8	C7	C6	125.5(4)
C1	Ir1	N2	96.17(14)	C22	C23	C24	110.7(3)
C1	Ir1	N1	170.85(15)	C25	C23	C22	113.0(3)
C1	Ir1	C5	98.03(17)	C25	C23	C24	108.2(3)
C1	Ir1	C2	86.54(17)	C14	C13	S1	128.1(3)
C13	S1	Ir1	110.00(13)	C14	C13	C12	118.2(4)
C17	N2	Ir1	116.31(19)	C12	C13	S1	113.7(3)
C15	N2	Ir1	126.5(2)	N1	C11	C10	121.3(4)
C15	N2	C17	117.0(3)	C5	C6	C7	117.9(4)
C7	N1	Ir1	112.4(3)	C5	C4	C3	118.0(4)
C11	N1	Ir1	127.0(3)	O2	C4	C5	120.8(4)
C11	N1	C7	120.1(4)	O2	C4	C3	121.1(5)
C6	C5	Ir1	114.7(3)	C20	C19	C18	121.4(4)
C6	C5	C4	119.4(4)	C18	C26	C28	111.6(3)
C4	C5	Ir1	124.9(3)	C18	C26	C27	112.0(3)
C18	C17	N2	118.8(3)	C28	C26	C27	109.5(4)
C22	C17	N2	120.0(3)	C20	C21	C22	122.1(4)
C22	C17	C18	121.2(3)	C19	C20	C21	119.6(4)
C13	C14	C15	134.6(4)	C9	C8	C7	120.2(5)
C17	C18	C26	123.9(3)	C9	C10	C11	118.7(5)
C19	C18	C17	118.0(4)	C8	C9	C10	120.1(5)

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Tabla 9. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto 20,



Formula empírica	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClIrN}_2\text{O}_2\text{S}$
Peso molecular	650.22
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$
a/Å	14.2115(3)
b/Å	10.2514(3)
c/Å	18.6361(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99.580(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ Å <sup>3</sup>	2677.19(12)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.613
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.188
F(000)	1280.0

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.3 × 0.2 × 0.1
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango 2 $\Theta$ para la adquisición de datos/°	6.7 a 52.74
Rango de índice	-17 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 23
Reflexiones acumuladas	22722
Reflexiones independientes	5463 [R <sub>int</sub> = 0.0456, R <sub>sigma</sub> = 0.0395]
Datos/Restricciones/Parámetro	5463/0/296
Bondad de ajuste F <sup>2</sup>	1.076
Índices finales R[ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0284, wR <sub>2</sub> = 0.0608
Índice R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0378, wR <sub>2</sub> = 0.0658
Diferencia máxima cima/sima / e Å <sup>-3</sup>	0.47/-0.89

**Tabla 9.1** Longitudes de enlaces (Å) del complejo **20**, [Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{ $\kappa^1$ -S-SacNach<sup>Mes</sup>}(CO)(Cl)(Me)].

Ir1	S1	2.4493(9)	C4	C3	1.483(6)
Ir1	Cl1	2.4538(10)	C14	C15	1.400(5)
Ir1	N1	2.101(3)	C15	C16	1.494(5)
Ir1	C1	1.845(5)	C11	C10	1.370(6)
Ir1	C5	2.004(4)	C6	C7	1.436(6)
Ir1	C2	2.109(4)	C7	C8	1.385(6)
S1	C13	1.694(4)	C22	C17	1.400(6)
N1	C11	1.344(5)	C22	C23	1.507(5)
N1	C7	1.362(6)	C22	C21	1.377(5)
O1	C1	1.136(5)	C17	C18	1.382(5)
N2	C15	1.317(5)	C18	C24	1.499(6)
N2	C17	1.446(4)	C18	C19	1.393(5)
O2	C4	1.197(5)	C20	C21	1.374(6)
C13	C12	1.500(5)	C20	C19	1.384(6)
C13	C14	1.388(5)	C20	C25	1.517(6)
C5	C4	1.499(5)	C10	C9	1.350(7)
C5	C6	1.353(5)	C9	C8	1.375(6)

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

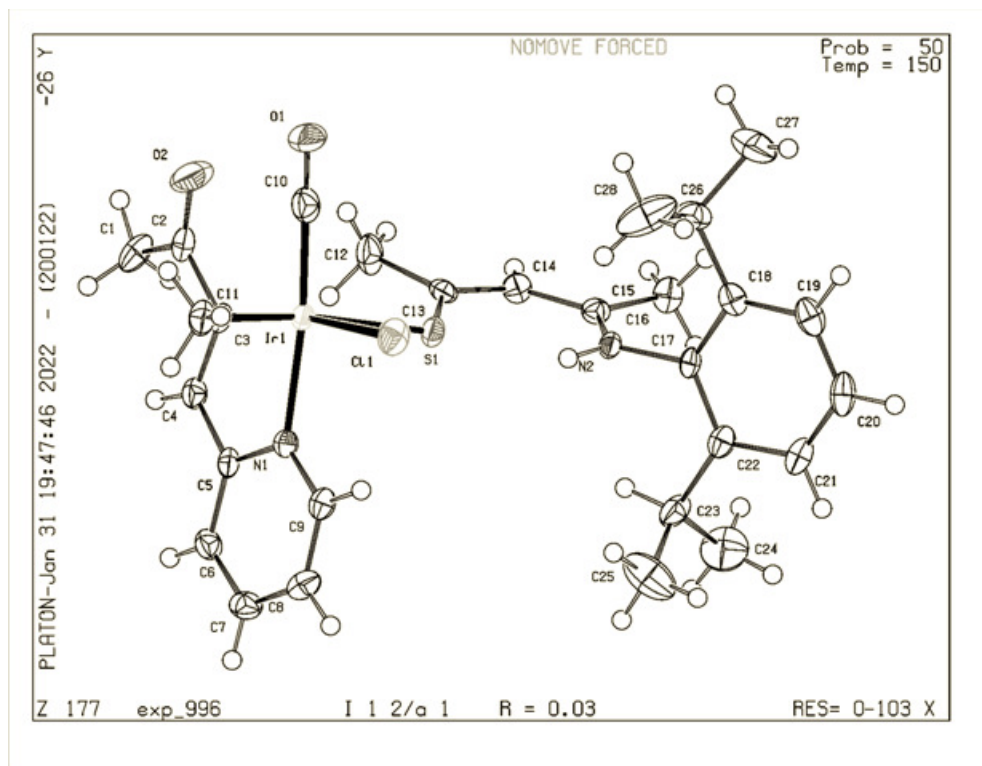
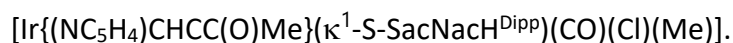
**Tabla 9.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **20**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}{κ<sup>1</sup>-S-SacNacH<sup>Mes</sup>}(CO)(Cl)(Me)].

S1	Ir1	Cl1	81.45(4)	O2	C4	C3	118.7(4)
N1	Ir1	S1	86.31(9)	C3	C4	C5	119.7(4)
N1	Ir1	Cl1	92.35(10)	C13	C14	C15	129.6(4)
N1	Ir1	C2	88.56(18)	N2	C15	C14	122.9(3)
C1	Ir1	S1	93.75(14)	N2	C15	C16	118.0(3)
C1	Ir1	Cl1	91.00(13)	C14	C15	C16	119.1(3)
C1	Ir1	N1	176.63(16)	N1	C11	C10	122.3(4)
C1	Ir1	C5	97.52(17)	C5	C6	C7	118.2(4)
C1	Ir1	C2	92.0(2)	N1	C7	C6	113.4(4)
C5	Ir1	S1	102.68(11)	N1	C7	C8	120.1(4)
C5	Ir1	Cl1	170.21(12)	C8	C7	C6	126.5(4)
C5	Ir1	N1	79.18(14)	C17	C22	C23	120.9(3)
C5	Ir1	C2	86.21(18)	C21	C22	C17	117.3(4)
C2	Ir1	S1	168.70(14)	C21	C22	C23	121.7(4)
C2	Ir1	Cl1	88.70(14)	C22	C17	N2	117.8(3)
C13	S1	Ir1	120.31(12)	C18	C17	N2	119.4(4)
C11	N1	Ir1	127.1(3)	C18	C17	C22	122.8(3)
C11	N1	C7	118.8(4)	C17	C18	C24	121.8(4)
C7	N1	Ir1	114.1(3)	C17	C18	C19	116.9(4)
C15	N2	C17	125.1(3)	C19	C18	C24	121.3(4)
C12	C13	S1	119.4(3)	C21	C20	C19	118.6(4)
C14	C13	S1	123.1(3)	C21	C20	C25	121.5(5)
C14	C13	C12	117.6(3)	C19	C20	C25	119.9(4)
O1	C1	Ir1	174.9(4)	C9	C10	C11	119.5(4)
C4	C5	Ir1	125.6(3)	C20	C21	C22	122.3(4)
C6	C5	Ir1	115.1(3)	C10	C9	C8	119.5(5)
C6	C5	C4	119.1(4)	C20	C19	C18	122.1(4)
O2	C4	C5	121.6(4)	C9	C8	C7	119.9(5)

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Tabla 10. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto **21**,



Formula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{ClIrN}_2\text{O}_2\text{S}$
Peso molecular	692.30
Temperatura/K	150(1)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$I2/a$
$a/\text{Å}$	21.9583(4)
$b/\text{Å}$	9.4445(2)
$c/\text{Å}$	28.4142(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	106.225(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{Å}^3$	5658.01(19)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.625
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.915
$F(000)$	2752.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	$0.4 \times 0.2 \times 0.1$
Radiación $\text{MoK}\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango $2\theta$ para la adquisición de datos/ $^\circ$	6.63 a 52.744
Rango de índice	$-24 \leq h \leq 27, -10 \leq k \leq 11, -33 \leq l \leq 35$

## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Reflexiones acumuladas	12383
Reflexiones independientes	5761 [ $R_{\text{int}} = 0.0253$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0418$ ]
Datos/Restricciones/Parámetro	5761/0/324
Bondad de ajuste $F^2$	0.978
Índices finales $R[ I  \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0252$ , $wR_2 = 0.0506$
Índice R [todos los datos]	$R_1 = 0.0282$ , $wR_2 = 0.0498$
Diferencia máxima cima/sima / e $\text{\AA}^{-3}$	1.17/-1.14

**Tabla 10.1** Longitudes de enlaces ( $\text{\AA}$ ) del complejo **21**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}( $\kappa^1$ -S-SacNacH<sup>Dipp</sup>)(CO)(Cl)(Me)].

Ir1 S1 2.4575(9)	C22 C23 1.516(4)	C3 C2 1.494(4)
C5 C6 1.390(4)	N1 C9 1.339(4)	C19 C18 1.385(4)
Ir1 Cl1 2.4529(9)	C14 C15 1.402(4)	O2 C2 1.210(4)
C20 C21 1.382(5)	N1 C5 1.365(4)	C18 C26 1.519(5)
Ir1 N1 2.100(2)	C2 C1 1.505(5)	C4 C5 1.429(4)
C20 C19 1.372(5)	N2 C17 1.439(4)	C26 C28 1.519(6)
Ir1 C11 2.089(4)	C15 C16 1.505(5)	C17 C22 1.393(4)
C13 C14 1.382(5)	N2 C15 1.318(4)	C26 C27 1.508(4)
Ir1 C3 2.014(3)	C23 C25 1.525(5)	C17 C18 1.404(4)
C13 C12 1.502(4)	O1 C10 1.145(4)	C8 C7 1.373(4)
Ir1 C10 1.840(4)	C23 C24 1.509(5)	C9 C8 1.373(4)
C22 C21 1.395(4)	C3 C4 1.353(4)	
S1 C13 1.695(3)	C6 C7 1.372(4)	

**Anexo B.**  
**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

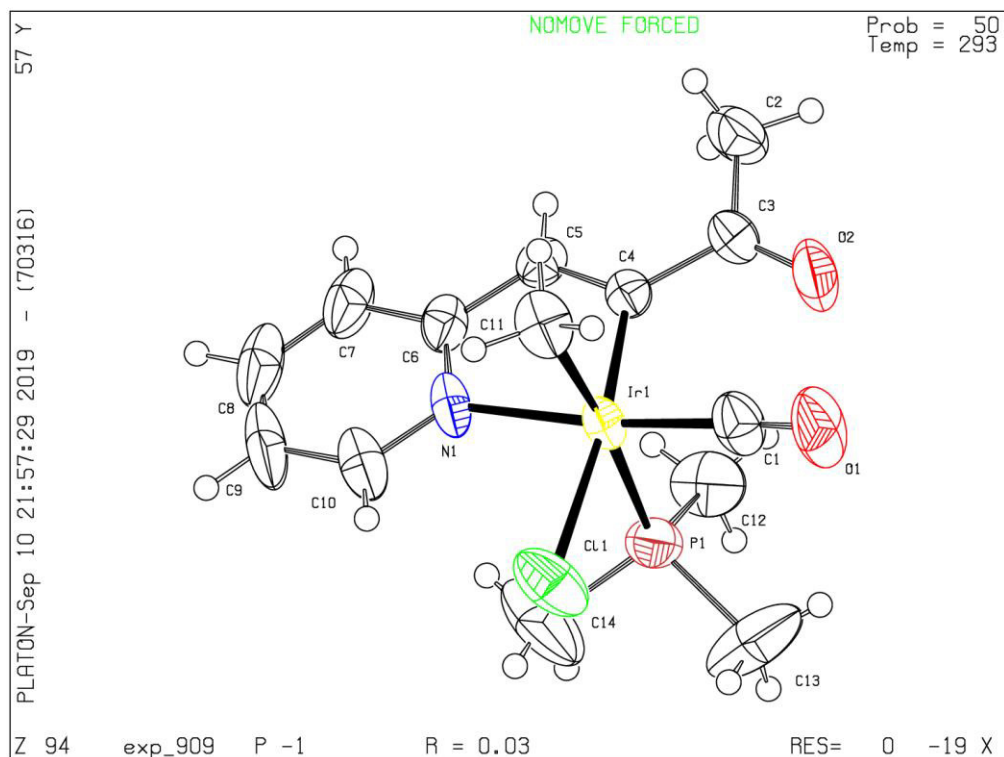
**Tabla 10.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **21**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\kappa^1\text{-S-SacNacH}^{\text{Dipp}})(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})]$ .

Cl1 Ir1 S1 81.92(3)	C10 Ir1 Cl1 90.33(11)	C2 C3 Ir 1125.7(2)
N1 C5 C6 119.8(3)	O2 C2 C3 120.9(3)	C17 C18 C26 121.0(3)
N1 Ir1 S1 87.43(8)	C10 Ir1 N1 173.87(13)	C3 C4 C5 118.0(3)
C6 C5 C4 126.1(3)	O2 C2 C11 19.4(3)	C19 C18 C17 117.7(3)
N1 Ir1 Cl1 92.54(7)	C10 Ir1 C11 86.72(15)	O1 C10 Ir1 171.8(4)
C19 C20 C21 120.3(3)	C20 C21 C22 121.0(3)	C19 C18 C26 121.2(3)
C11 Ir1 S1 169.78(9)	C10 Ir1 C3 97.57(14)	C22 C17 N2 119.2(3)
C14 C13 S1 123.5(3)	N2 C15 C14 123.1(3)	C28 C26 C18 109.3(3)
C11 Ir1 Cl1 89.22(9)	C13 S1 Ir1 120.11(12)	C22 C17 C18 122.3(3)
C14 C13 C12 116.9(3)	N2 C15 C16 118.1(3)	C27 C26 C18 113.5(3)
C11 Ir1 N1 87.90(11)	C9 N1 Ir1 127.0(2)	C18 C17 N2 118.4(3)
C12 C13 S1 119.5(3)	C14 C15 C16 118.8(3)	C27 C26 C28 110.0(4)
C3 Ir1 S1 101.34(10)	C9 N1 C5 119.3(3)	N1 C9 C8 122.4(3)
C17 C22 C21 117.4(3)	C22 C23 C25 111.3(3)	C9 C8 C7 119.1(3)
C3 Ir1 Cl1 170.88(9)	C5 N1 Ir1 113.66(19)	N1 C5 C4 114.1(3)
C17 C22 C23 122.6(3)	C24 C23 C22 111.6(3)	C6 C7 C8 119.2(3)
C3 Ir1 N1 79.18(11)	C15 N2 C17 125.0(3)	
C21 C22 C23 120.1(3)	C24 C23 C25 110.2(3)	
C3 Ir1 C1 186.69(13)	C4 C3 Ir1 114.9(2)	
C13 C14 C15 129.3(3)	C7 C6 C5 120.2(3)	
C10 Ir1 S1 98.35(12)	C4 C3 C2 119.1(3)	
C3 C2 C1 119.7(3)	C20 C19 C18 121.2(3)	

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

**Tabla 11.** Datos cristalográficos y estructurales del compuesto **19**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ .



Formula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClIrNO}_2\text{P}$
Peso molecular	492.93
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P-1
a/Å	7.9392(4)
b/Å	10.4536(5)
c/Å	10.4683(6)
$\alpha/^\circ$	88.419(4)
$\beta/^\circ$	89.8834(5)
$\gamma/^\circ$	84.819(4)
Volumen/ Å <sup>3</sup>	864.92(8)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.893
$\mu/\text{mm}^{-1}$	7.965
F(000)	472.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	0.4 × 0.2 × 0.1
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango 2 $\theta$ para la adquisición de datos/ $^\circ$	6.74 a 52.74



## Anexo B.

### Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Rango de índice	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexiones acumuladas	17540
Reflexiones independientes	3519 [R <sub>int</sub> = 0.0580, R <sub>sigma</sub> = 0.0444]
Datos/Restricciones/Parámetro	3519/0/186
Bondad de ajuste F <sup>2</sup>	1.046
Índices finales R[ >=2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0300, wR <sub>2</sub> = 0.0615
Índice R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0336, wR <sub>2</sub> = 0.0639
Diferencia máxima cima/sima / e Å <sup>-3</sup>	1.10/-0.81

**Tabla 11.1** Longitudes de enlaces (Å) del complejo **19**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(Cl)(Me)(CO)(PMe<sub>3</sub>)].

Ir1	P1	2.3627(15)	O2	C3	1.203(6)
Ir1	Cl1	2.4557(15)	C4	C5	1.365(6)
Ir1	N1	2.096(4)	C4	C3	1.497(6)
Ir1	C4	2.012(5)	O1	C1	1.142(6)
Ir1	C11	2.130(5)	C5	C6	1.434(7)
Ir1	C1	1.841(6)	C6	C7	1.401(7)
P1	C12	1.809(6)	C3	C2	1.486(7)
P1	C13	1.811(7)	C10	C9	1.378(8)
P1	C14	1.803(7)	C7	C8	1.362(9)
N1	C6	1.360(7)	C8	C9	1.381(10)
N1	C10	1.341(7)			

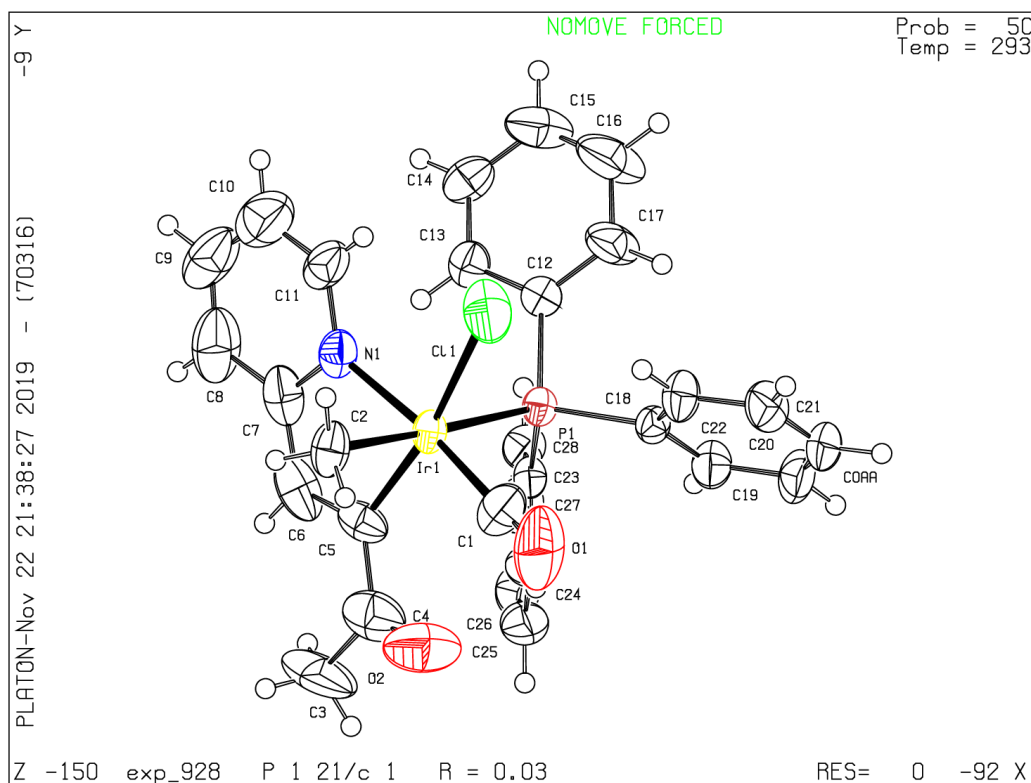
**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X****Tabla 11.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **19**,  
[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(Cl)(Me)(CO)(PMe<sub>3</sub>)].

P1	Ir1	Cl1	87.22(6)	C14	P1	C13	104.4(5)
N1	Ir1	P1	90.45(12)	C6	N1	Ir1	113.6(3)
N1	Ir1	Cl1	93.11(13)	C10	N1	Ir1	127.3(4)
N1	Ir1	C11	85.3(2)	C10	N1	C6	119.1(5)
C4	Ir1	P1	92.00(13)	C5	C4	Ir1	115.3(4)
C4	Ir1	Cl1	172.37(13)	C5	C4	C3	119.1(5)
C4	Ir1	N1	79.31(18)	C3	C4	Ir1	125.4(3)
C4	Ir1	C11	91.4(2)	C4	C5	C6	116.7(5)
C11	Ir1	P1	173.99(16)	N1	C6	C5	115.0(4)
C11	Ir1	Cl1	88.73(17)	N1	C6	C7	120.7(5)
C1	Ir1	P1	93.9(2)	C7	C6	C5	124.3(5)
C1	Ir1	Cl1	91.17(18)	O2	C3	C4	120.2(5)
C1	Ir1	N1	174.0(2)	O2	C3	C2	120.1(5)
C1	Ir1	C4	96.5(2)	C2	C3	C4	119.6(5)
C1	Ir1	C11	90.6(3)	O1	C1	Ir1	175.3(5)
C12	P1	Ir1	117.2(2)	N1	C10	C9	122.0(7)
C12	P1	C13	103.8(4)	C8	C7	C6	119.2(6)
C13	P1	Ir1	114.1(3)	C7	C8	C9	119.9(6)
C14	P1	Ir1	112.8(2)	C10	C9	C8	119.0(6)
C14	P1	C12	103.0(4)				

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

Tabla 12. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto 20,



Formula empírica	$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClIrNO}_2\text{P}$
Peso molecular	679.13
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P}2_1/\text{c}$
$a/\text{Å}$	16.9953(5)
$b/\text{Å}$	10.5402(2)
$c/\text{Å}$	15.5229(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	107.503(3)
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/ $\text{Å}^3$	2651.95(12)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.701
$\mu/\text{mm}^{-1}$	5.222
$F(000)$	1328.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	$0.3 \times 0.2 \times 0.2$
Radiación $\text{MoK}\alpha$	$\lambda = 0.71073$

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

Rango $2\Theta$ para la adquisición de datos/°	6.58 a 52.74
Rango de índice	$-21 \leq h \leq 21, -13 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 19$
Reflexiones acumuladas	27047
Reflexiones independientes	5409 [ $R_{\text{int}} = 0.0460, R_{\text{sigma}} = 0.0386$ ]
Datos/Restricciones/Parámetro	5409/0/318
Bondad de ajuste $F^2$	1.102
Índices finales $R[I] \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0348, wR_2 = 0.0721$
Índice R [todos los datos]	$R_1 = 0.0425, wR_2 = 0.0757$
Diferencia máxima cima/sima / e $\text{\AA}^{-3}$	1.51/-0.90

**Tabla 12.1** Longitudes de enlaces ( $\text{\AA}$ ) del complejo **20**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ .

Ir1	P1	2.4185(12)	C19	C20	1.378(8)
Ir1	Cl1	2.4460(16)	C14	C15	1.362(9)
Ir1	C2	2.138(5)	C26	C25	1.372(9)
Ir1	N1	2.077(4)	C24	C25	1.387(8)
Ir1	C1	1.909(7)	C17	C16	1.389(9)
Ir1	C5	2.023(5)	C15	C16	1.368(10)
P1	C12	1.831(5)	C0	C20	1.367(8)
P1	C23	1.826(5)	N1	C7	1.336(7)
P1	C18	1.838(5)	N1	C11	1.395(8)
C12	C13	1.390(7)	C1	O1	1.012(7)
C12	C17	1.372(7)	O2	C4	1.178(9)
C23	C28	1.387(7)	C7	C8	1.444(9)
C23	C24	1.380(7)	C7	C6	1.441(9)
C18	C22	1.386(7)	C11	C10	1.326(11)
C18	C19	1.377(7)	C5	C4	1.462(9)
C13	C14	1.392(8)	C5	C6	1.358(8)
C27	C28	1.388(7)	C4	C3	1.539(10)
C27	C26	1.355(8)	C8	C9	1.372(11)
C22	C21	1.380(8)	C10	C9	1.312(11)
C21	C22	1.362(8)			

Anexo B.

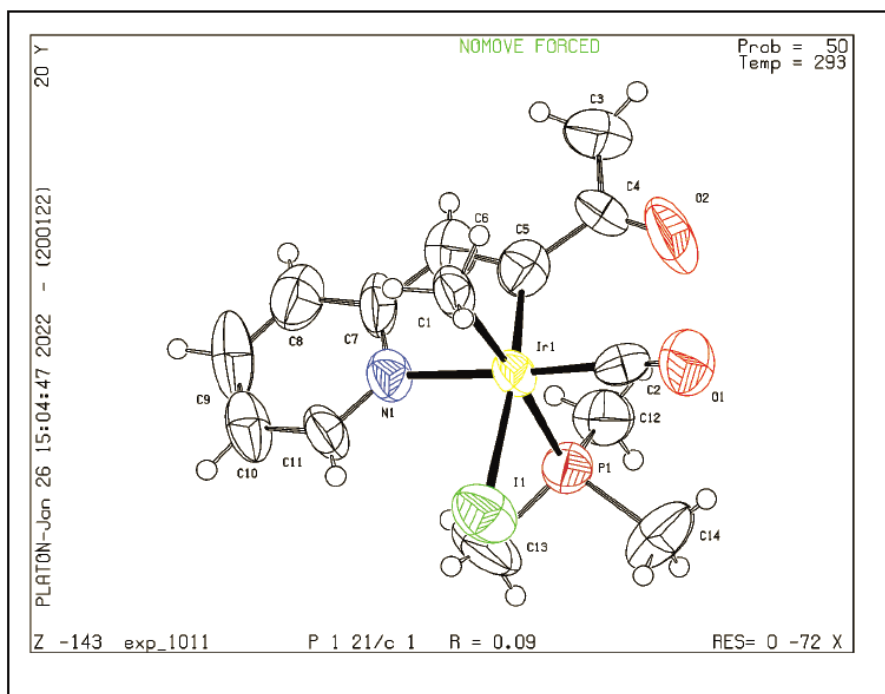
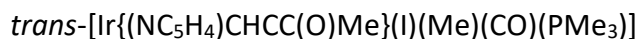
Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

**Tabla 12.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **20**,  
 $[\text{Ir}\{(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CHCC}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ .

P1	Ir1	Cl1	90.10(5)	C21	C22	C18	120.5(5)
C2	Ir1	P1	177.87(17)	C0AA	C21	C22	120.0(6)
C2	Ir1	Cl1	88.96(17)	C18	C19	C20	120.5(5)
N1	Ir1	P1	93.87(12)	C23	C28	C27	120.4(5)
N1	Ir1	Cl1	93.02(14)	C15	C14	C13	119.7(6)
N1	Ir1	C2	84.3(2)	C27	C26	C25	119.7(5)
C1	Ir1	P1	93.20(19)	C23	C24	C25	121.0(5)
C1	Ir1	Cl1	89.1(2)	C12	C17	C16	120.2(6)
C1	Ir1	C2	88.7(2)	C26	C25	C24	120.0(6)
C1	Ir1	N1	172.6(2)	C14	C15	C16	119.9(6)
C1	Ir1	C5	97.8(3)	C21	C0AA	C20	120.1(6)
C5	Ir1	P1	95.70(15)	C15	C16	C17	120.8(7)
C5	Ir1	Cl1	170.68(18)	C0AA	C20	C19	120.2(6)
C5	Ir1	C2	85.0(2)	C7	N1	Ir1	115.0(4)
C5	Ir1	N1	79.3(2)	C7	N1	C11	119.3(6)
C12	P1	Ir1	114.83(16)	C11	N1	Ir1	125.5(4)
C12	P1	C18	103.5(2)	O1	C1	Ir1	175.8(8)
C23	P1	Ir1	113.94(16)	N1	C7	C8	117.6(7)
C23	P1	C12	104.6(2)	N1	C7	C6	113.9(5)
C23	P1	C18	102.3(2)	C6	C7	C8	128.4(7)
C18	P1	Ir1	116.19(16)	C10	C11	N1	122.6(8)
C13	C12	P1	120.2(4)	C4	C5	Ir1	126.4(5)
C17	C12	P1	121.4(4)	C6	C5	Ir1	113.8(4)
C17	C12	C13	118.4(5)	C6	C5	C4	119.6(6)
C28	C23	P1	123.9(4)	O2	C4	C5	121.2(7)
C24	C23	P1	118.1(4)	O2	C4	C3	119.9(7)
C24	C23	C28	118.0(5)	C5	C4	C3	118.8(7)
C22	C18	P1	120.2(4)	C9	C8	C7	119.1(8)
C19	C18	P1	121.2(4)	C9	C10	C11	119.8(9)
C19	C18	C22	118.6(5)	C10	C9	C8	121.5(8)
C12	C13	C14	120.9(5)	C5	C6	C7	117.8(5)
C26	C27	C28	120.8(6)				

Anexo B.  
Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

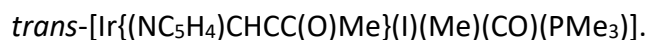
Tabla 13. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto 28,



Formula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> IrNO <sub>2</sub> P
Peso molecular	584.38
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	13.2508(17)
b/Å	8.3811(10)
c/Å	16.4914(5)
α/°	90
β/°	97560(11)
γ/°	90
Volumen/ Å <sup>3</sup>	1815.6(4)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	2.138
μ/mm <sup>-1</sup>	9.143
F(000)	1088.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.8 × 0.6 × 0.5
Radiación MoKα	λ = 0.71073
Rango 2θ para la adquisición de datos/°	6.964 a 52.724
Rango de índice	-11 ≤ h ≤ 16, -7 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

Reflexiones acumuladas	7651
Reflexiones independientes	3712 [ $R_{\text{int}} = 0.1157$ , $R_{\text{sigma}} = 0.1274$ ]
Datos/Restricciones/Parámetro	3712/0/186
Bondad de ajuste $F^2$	0.990
Índices finales $R[ I  \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0886$ , $wR_2 = 0.2116$
Índice R [todos los datos]	$R_1 = 0.1241$ , $wR_2 = 0.2508$
Diferencia máxima cima/sima / $e \text{ \AA}^{-3}$	2.52/-2.19

**Tabla 13.1** Longitudes de enlaces ( $\text{\AA}$ ) del complejo **28**,

Ir1	I1	2.7747(15)	O2	C4	1.21(2)
Ir1	P1	2.353(4)	O1	C2	1.13(2)
Ir1	N1	2.129(12)	C5	C6	1.36(2)
Ir1	C1	2.168(15)	C5	C4	1.48(3)
Ir1	C5	1.995(18)	C6	C7	1.41(3)
Ir1	C2	1.85(2)	C11	C10	1.36(2)
P1	C12	1.812(19)	C10	C9	1.38(3)
P1	C13	1.84(2)	C4	C3	1.46(3)
P1	C14	1.818(19)	C7	C8	1.42(2)
N1	C11	1.33(2)	C8	C9	1.37(3)
N1	C7	1.37(2)			

**Anexo B.****Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X****Tabla 13.2** Ángulos de enlace (°) del complejo **28**,*trans*-[Ir{(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CHCC(O)Me}(I)(Me)(CO)(PMe<sub>3</sub>)]

P1	Ir1	I1	90.46(14)	C14	P1	C13	103.5(13)
N1	Ir1	I1	95.8(4)	C11	N1	Ir1	125.6(13)
N1	Ir1	P1	89.9(4)	C11	N1	C7	123.2(15)
N1	Ir1	C1	85.7(5)	C7	N1	Ir1	111.0(10)
C1	Ir1	I1	86.9(5)	C6	C5	Ir1	114.6(16)
C1	Ir1	P1	174.6(4)	C6	C5	C4	119.4(18)
C5	Ir1	I1	174.1(5)	C4	C5	Ir1	126.0(13)
C5	Ir1	P1	93.6(5)	C5	C6	C7	118.3(19)
C5	Ir1	N1	79.9(6)	N1	C11	C10	120.4(19)
C5	Ir1	C1	88.7(7)	C11	C10	C9	119(2)
C2	Ir1	I1	86.4(6)	O2	C4	C5	120.7(17)
C2	Ir1	P1	92.8(6)	O2	C4	C3	119.0(18)
C2	Ir1	N1	176.5(6)	C3	C4	C5	120.0(17)
C2	Ir1	C1	91.8(7)	N1	C7	C6	116.1(14)
C2	Ir1	C5	97.7(8)	N1	C7	C8	117.2(18)
C12	P1	Ir1	116.3(7)	C6	C7	C8	127(2)
C12	P1	C13	102.2(12)	O1	C2	Ir1	176.8(17)
C12	P1	C14	102.1(10)	C9	C8	C7	119(2)
C13	P1	Ir1	113.9(7)	C8	C9	C10	120.5(18)
C14	P1	Ir1	116.7(9)				