

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

POSGRADO EN QUÍMICA



**“COMPLEJOS DE IRIDIO CON LIGANTES TRÍPODE”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

Q. CHRISTOPHER EMMANUEL RIVAS LÓPEZ

DR. JORGE ALBINO LÓPEZ JIMÉNEZ

DR. CRISPÍN SILVIANO CRISTÓBAL GASGA

GUANAJUATO, GTO JULIO DE 2018

## AGRADECIMIENTOS

*En especial a mis familiares, ya que sé que están muy orgullosos de mí, en especial mis papas Jaime Rivas y Ma. Francisca López, que siempre están al pendiente de cada paso que doy, consejos, regaños que sé, que son para crecer. A mis hermanos Yancey, Diana y Jaime Cesar que siempre me dan consejos para tomar las decisiones mejores en la vida en especial este último mencionado, en especial a Dios por darme la oportunidad de tenerlos a los antes mencionados.*

*A Eva María Sánchez por siempre estar en todos los momentos apoyando, aguantando mi genio y consejos durante mis momentos de estrés.*

*A mis familiares restantes en especial a mi primo León Berriel por consejos, diversión cada fin de semana que hace más pasajero el trabajo de la semana y por último a todos mis amigos.*

*A los profesores que siempre están ahí cuando uno requiere de ellos en la enseñanza y convivencia en general dentro y fuera de laboratorio Dr. Jorge Albino López Jiménez, Dr. Gerardo González García, M.C. José C. Alvarado Monzón, Dr. Crispín Silviano Cristóbal Gasga, Dr. David Cruz Cruz.*

*Laboratorio Nacional UG-CONACYT.*

*Al posgrado de Química.*

*A la beca otorgada por CONACYT con CVU 781056/604857 del 1 agosto del 2016 hasta el 31 de julio del 2018.*



**CONACYT**

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Guanajuato, Gto. 27 de junio de 2018

**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 del Posgrado Christopher Emmanuel Rivas López, con título "Complejos de Iridio con Ligantes Trípode" para obtener el título de Maestría en Ciencias Químicas, es original, llevado a cabo con rigor científico y fue 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. Jorge Albino López Jiménez  
Profesor del Posgrado en Química

  
Dr. Crispin Silviano Cristobal Gasga  
Profesor del Posgrado en Química

## ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	1
RELACIÓN ORDENADA DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	2
<b>CAPÍTULO I</b>	
I. INTRODUCCIÓN.....	9
I.1. MODOS DE COORDINACIÓN DE LOS $Tp^x$ .....	14
I.2. $\beta$ -DICETONAS.....	18
<b>I.3. ANTECEDENTES</b>	
I.3.1 MODOS DE COORDINACIÓN DE ACAC.....	22
I.3.2 COMPLEJOS CON LIGANTES ACAC Y ANÁLOGOS CON IRIDIO.....	24
I.3.3 APLICACIONES DE COMPUESTOS DE IRIDIO.....	33
I.4 HIPÓPTESIS Y OBJETIVOS.....	34
<b>CAPÍTULO II</b>	
II. CONSIDERACIONES GENERALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	36
<b>II.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANTES</b>	
II.1.1. <i>Síntesis de ligante 3-(piridin-2-metil) penten-2-ona (<math>L_1H</math>)</i> .....	37
II.1.2. <i>Síntesis de 4-(2,6-diisopropilfenil) amin-3-(piridin-2-metil) penten-2-ona (<math>L_2H</math>)</i> ....	38
II.1.3. <i>Síntesis de 4-(2,4,5-trimetilfenil) amin-3-(piridin-2-metil) penten-2-ona (<math>L_3H</math>)</i> .....	39
II.1.4 <i>Síntesis de ligante 4-(2-metoxietoxi) 3-penten-2-ona (<math>L_4</math>)</i> .....	40
II.1.5 <i>Síntesis de ligante 3-(piridin-2-metileno) pentano-2-ona (<math>L_5</math>)</i> .....	41
II.1.6 <i>Síntesis de ligante 3-(quinolina-2-metileno) penten-2-ona (<math>L_6</math>)</i> .....	42
II.1.7 <i>Síntesis de ligante 3-(tiofeno-2-metileno) penten-2-ona (<math>L_7</math>)</i> .....	43
<b>II.2. SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS</b>	
II.2.1 <i>Síntesis de 4-(piridin-2-il) buten-2-ona, <u>1</u></i> .....	44
II.2.2 <i>Síntesis de 2,6-diisopropil-N-(4-(piridin-2-il) buten-2-ona) anilina, <u>2</u></i> .....	45
II.2.3 <i>Síntesis de 2,4,6-trimetil-N-(4-(piridin-2-il) buten-2-ona) anilina, <u>3</u></i> .....	46

II.2.4 Síntesis de 2,6-diisopropil-N-(1-(3-metil Indolizina)) anilina, <u>4</u> .....	47
II.2.5 Síntesis de 2,4,6-trimetil-N-(1-(3-metil Indolizina)) anilina, <u>5</u> .....	48
II.2.6 Síntesis de 2,6-diisopropil-N-(1-(2-metil Indolizina)) anilina <u>6</u> .....	49
II.2.7 Síntesis de 2,4,6-trimetil-N-(1-(2-metil Indolizina)) anilina, <u>7</u> .....	50
<b>II.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS HETEROLÉPTICOS DE IRIDIO</b>	
II.3.1 Síntesis del complejo $[Ir(L_2)(cod)]$ , <u>8</u> .....	51
II.3.2 Síntesis del complejo $[Ir(L_3)(cod)]$ , <u>9</u> .....	52
II.3.3 Síntesis del complejo $[Ir(Cl)(\kappa^3-L_5)(cod)]$ <u>10</u> .....	53
II.3.4 Síntesis del complejo $[Ir(Cl)(\kappa^3-L_6)(cod)]$ , <u>11</u> .....	54
II.3.5 Síntesis del complejo $[Ir(Cl)(cod)(bpy)]$ , <u>12</u> .....	55
<b>CAPÍTULO III</b>	
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
III.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANTES Y COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	58
III.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS HETEROLÉPTICOS DE IRIDIO.....	67
<b>CAPÍTULO IV</b>	
IV.CONCLUSIONES.....	75
IV.1 PERSPECTIVAS.....	76
<b>ANEXOS</b>	
ANEXO A. ESPECTROS DE RMN E IR.....	78
ANEXO B. DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE LAS ESTRUCTURAS DE RAYO.....	137

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

$\kappa^n$  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  $\beta$ -tioacetoinatos

Acac  $\beta$ -dicetonato

AcNac  $\beta$ -cetoiminatos

Ph Fenilo

<sup>i</sup>Pr Isopropilo

Me Metilo

Ar Arilo

THF Tetrahidrofurano

Et<sub>2</sub>O Éter etílico

cod 1,5-Ciclooctadieno

coe ciclocteno

Ppy 2-fenilpiridina

Bpy 2,2-bipiridina

TzPyPhCN 5-(5-(4-cianofen-1-il)pirid-2-il)tetrazolato

Py Piridina

Mes Anillo de mesitilo

Dipp Anillo de diisopropilo

CDCl<sub>3</sub> Cloroformo deuterado

## ABREVIATURAS PARA RMN

RMN Resonancia Magnética Nuclear

$\delta$  Desplazamiento químico en ppm

ppm Partes por millón

s Singulete

d Doblete

dd Doble de dobles

t Triplete

m Multiplete

Hz Hertzio

$^nJ_{AB}$  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

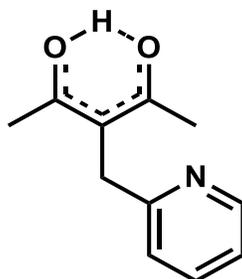
HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) Espectroscopia de correlación <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C

HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) Espectroscopia de correlación a 2-4 enlaces <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C

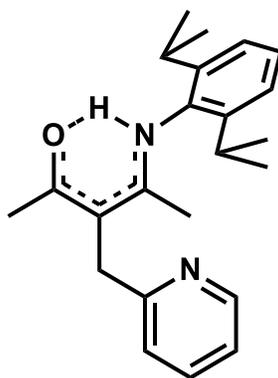
NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) Espectroscopia de autocorrelación espacial.

## RELACIÓN ORDENADA DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

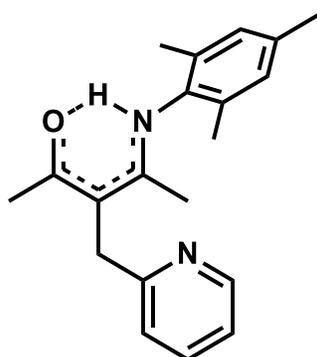
### LIGANTES



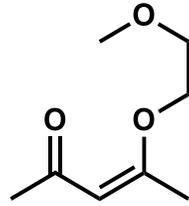
*3-(piridin-2-metil) penten-2-ona*  
*L<sub>1</sub>H*



*4-(2,6-diisopropilfenil) amin-3-(piridin-2-metil) penten-2-ona*  
*L<sub>2</sub>H*

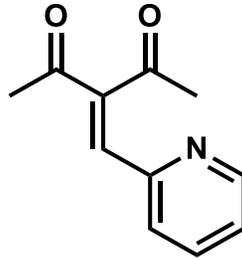


*4-(2,4,5-trimetilfenil) amin-3-(piridin-2-metil) penten-2-ona*  
*L<sub>3</sub>H*



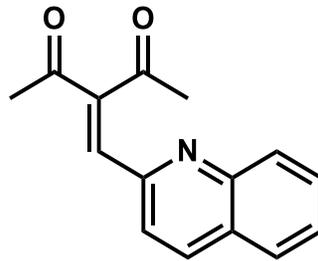
**4-(2-metoxietoxi) 3-penten-2-ona**

*L<sub>4</sub>*



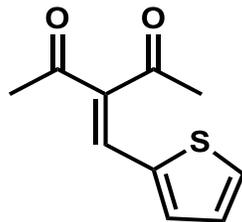
**3-(piridin-2-metileno) penten-2-ona**

*L<sub>5</sub>*



**3-(quinolina-2-metileno) penten-2-ona**

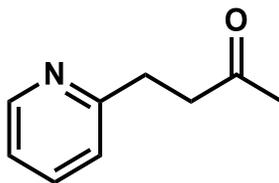
*L<sub>6</sub>*



**3-(tiofeno-2-metileno) penten-2-ona**

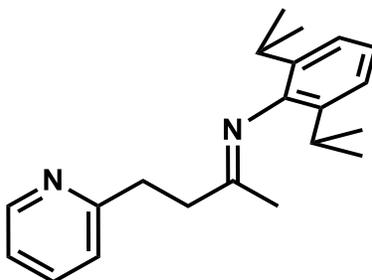
*L<sub>7</sub>*

## COMPUESTOS ORGANICOS



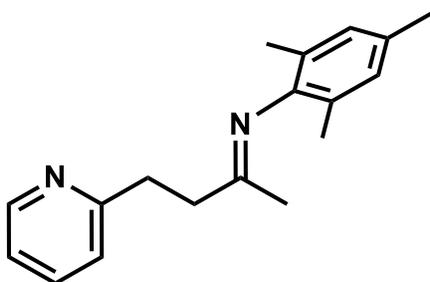
*4-(piridin-2-il) buten-2-ona*

1



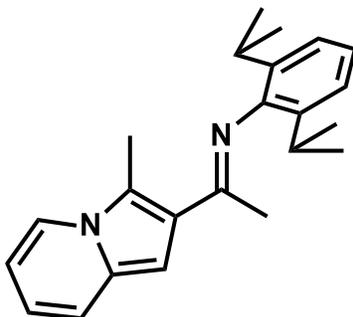
*2,6-diisopropil-N-(4-(piridin-2-il) buten-2-ona) anilina*

2



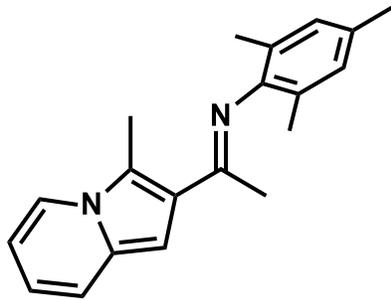
*2,4,6-trimetil-N-(4-(piridin-2-il) buten-2-ona) anilina*

3

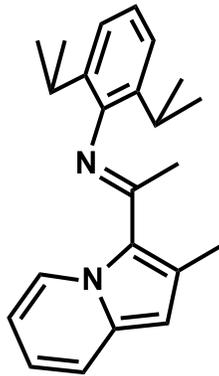


*Síntesis de 2,6-diisopropil-N-(1-(3-metil Indolizina)) anilina*

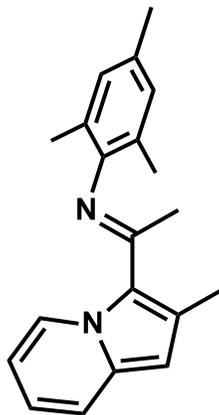
4



**2,4,6-trimetil-N-(1-(3-metil Indolizina)) anilina**  
5

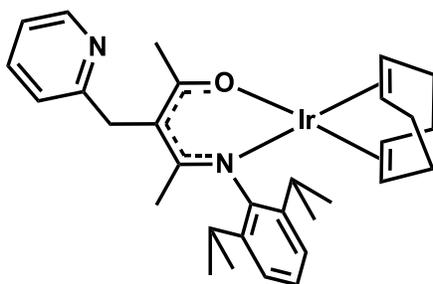


**2,6-diisopropil-N-(1-(2-metil Indolizina)) anilina**  
6

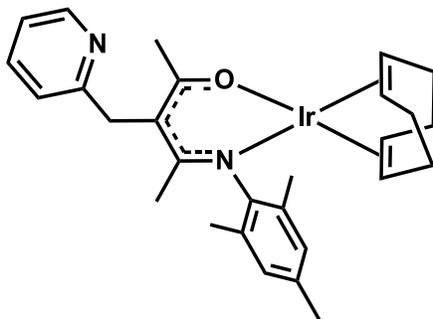


**2,4,6-trimetil-N-(1-(2-metil Indolizina)) anilina**  
7

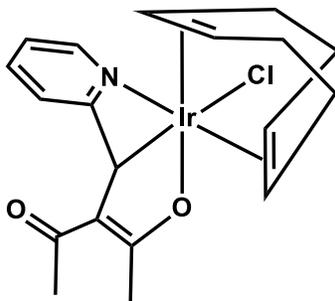
## COMPLEJOS HETEROLEPTICOS



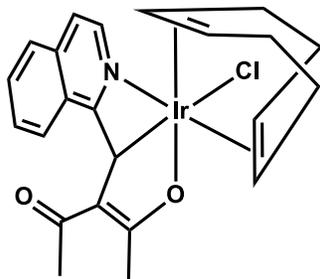
8



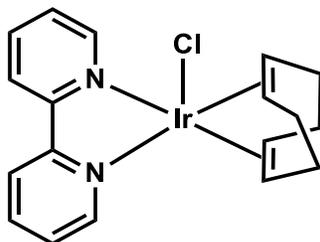
9



10



11



12

## RESUMEN

Con el desarrollo del presente trabajo se pretende la preparación de nuevos complejos de iridio con los ligantes trípode N, O- de tipo **AcNac**, particularmente con el estudio sobre la interacción de éstos con este metal de transición, su modo de coordinación y su reactividad frente a pequeñas moléculas orgánicas.

De esta manera, inicialmente se prepararán los ligantes trípode O, N, O- con la modificación del ligante mediante la sustitución del hidrógeno por un fragmento aromático y alifático, ambos con capacidad coordinadora utilizando, bromo metil piridina y bromo metil etil eter, ya preparados, los ligantes se pasaría a la obtención de los ligantes trípode N, N, O- cuya ruta de síntesis se encuentra establecida por nuestro grupo de trabajo, mediante la reacción de condensación de una amina primaria con la acetilacetona, posteriormente se obtendrán la especies N, N, S- donadoras a través del intercambio del átomo de oxígeno por el de azufre utilizando el reactivo de Lawesson lo cual conduce a compuestos ciclados tipo indolizina. Ya preparados, los ligantes se harán reaccionar con diferentes materiales de partida de iridio, como por ejemplo, especies de tipo diméricas de tipo  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{L}_n]_2$ , ( $n = 1,2$ ).

Se pretende que la interacción de los ligantes con los materiales de partida de iridio sea a través de los átomos de donadores principalmente O, O- y N, O- pero que además exista la posibilidad de una tercera coordinación mediante el heteroátomo del brazo colgante que se le adicionará. En las condiciones de reacción se considerará la ausencia o presencia de una base, ya que esto puede modificar sustancialmente el modo de coordinación de los ligantes.

Los compuestos serán caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas y analíticas comunes, como resonancia magnética nuclear, infrarroja, ultravioleta visible, masas y análisis elemental. En caso de crecer cristales adecuados, difracción de rayos X de monocristal.

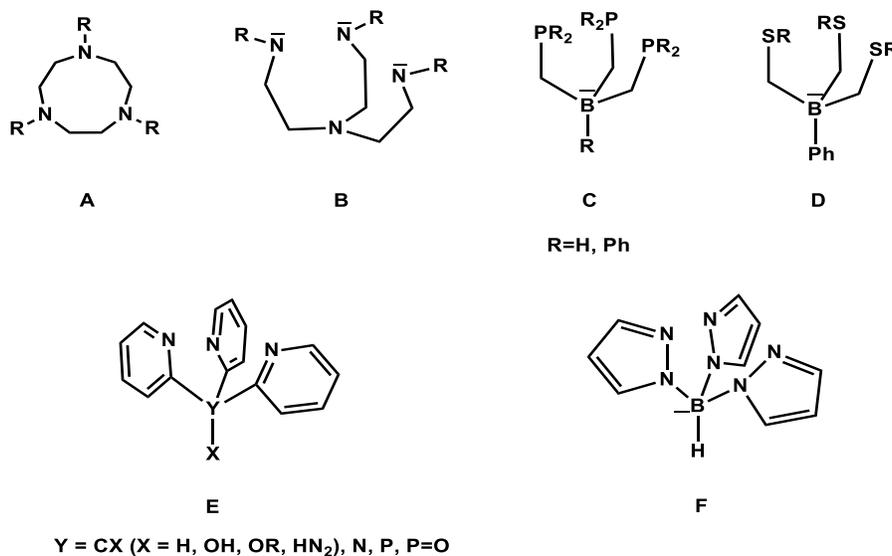
# **CAPÍTULO I**

## CAPÍTULO I

### I. INTRODUCCIÓN

Los ligandos que forman compuestos de coordinación y organometálica en la interacción metal: ligante, se pueden clasificar como monodentados o polidentados, dependiendo del número de átomos donadores que estén unidos al metal. Los ligandos que se unen utilizando un par de electrones de un solo átomo reciben el nombre de ligandos monodentados (literalmente: ligandos “de un diente”). Los que se unen a través de los pares de electrónicos de más de un átomo donador se llaman ligandos bidentados, tridentados, tetradentados, pentadentados, polidentados. (ligandos “de muchos dientes”).

Los ligandos multidentados con geometría aproximada  $C_3$  han tenido gran auge en la química de coordinación, dando lugar a la existencia de una amplia variedad de ellos, los cuales se encuentran descritos en la literatura científica,<sup>1</sup> Figura 1. Dada su naturaleza multidentada, se han utilizado principalmente para la generación de más de un enlace entre los ligandos y el centro metálico, formando complejos en donde el ligante se encuentra coordinado de manera bidentada, tridentada o tetradentada, incluso incluyendo raros ejemplos en donde los ligandos se hallan coordinados de manera monodentada o formando parte del contraión.



**Figura 1.** Ejemplos de ligandos comunes de simetría  $C_3$ , empleados en la química de los metales de transición.

<sup>1</sup> (a) D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6198. (b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601. (c) H.W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969. (d) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.

## Capítulo I. Introducción.

Los ligantes con simetría  $C_3$  que han tenido mayor impacto en la química de coordinación de los elementos de transición, son aquellos formados estructuralmente por un átomo central enlazado a tres “brazos”, Figura 1, **B-F**, cada uno de estos brazos contiene al menos un átomo donador en un grupo cualquiera. El átomo de nitrógeno central en los ligantes del tipo **B** tiene la capacidad de formar una interacción adicional con el centro metálico mediante la donación de su par de electrones libre.

Un ejemplo digno de mencionar es el compuesto de molibdeno preparado por Schrock y col.<sup>2</sup>, que tienen la capacidad de fijar una molécula de dinitrógeno y reducirlo a amoníaco, mimetizando la actividad biológica de la enzima nitrogenasa, presentes en bacterias fijadoras de nitrógeno atmosférico que sintetizan aminoácidos y otras sustancias nitrogenadas a partir de amoníaco. En 2013 el grupo de Peter demostró que es posible la síntesis de amoníaco a partir de  $N_2$  en complejos de hierro basados en ligantes de tipo **C**.<sup>3</sup> Esta también es una transformación de tipo catalítica como aquella previamente mencionada por el grupo de Schrock.<sup>4</sup>

Los ligantes de tipo **D** por su parte se han estudiado ampliamente por el grupo de Riordan, en donde se han visto que los complejos de níquel con fórmula  $[LNi(CO)]$  presenta reactividad sobre la molécula de  $O_2$ . La ruptura del enlace  $O=O$  da lugar a la formación de un dímero de tipo  $[LNi(\mu-O)]_2$  o, si los grupos R se cambian de terbutilos a grupos adamantilos, se genera la especie monomérica cíclica de tres miembros  $[LNi(O-O)]$ , cabe mencionar que en ambas reacciones el ligante S,S,S-donador no experimenta ningún tipo de oxidación.<sup>5</sup> Otra aplicación interesante incluye el estudio en reacciones enzimáticas. Por ejemplo, la enzima metionina sintasa es un componente fundamental de la ruta metabólica de la homocisteína. La metionina sintasa requiere cobalamina como cofactor para metabolizar la homocisteína en metionina.

---

<sup>2</sup> (a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252. (b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76. (c) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.

<sup>3</sup> (a) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. *Nature* **2013**, *501*, 84. (b) Marc-Etienne, M.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2063. (c) Marc-Etienne, M.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118.

<sup>4</sup> (d) V. Ritleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150. (e) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103. (f) G. J. Leigh, *Science* **2003**, *301*, 55.

<sup>5</sup> (a) Fujita, K.; Rheingold, A. L.; Riordan, C. G. *Dalton Trans.*, **2003**, 2004. (b) Mandimutsira, B. S.; Yamarik, J. L.; Brunold, T. C.; Gu, W.; Cramer, S. P.; Riordan, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9194.

## Capítulo I. Introducción.

Riordan et al., también están muy interesados en el estudio de la ruta de reacción de esta enzima, y precisamente el ligante trípode  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_3$  les ha servido para modelar la capacidad del zinc en la activación de homocisteína mediante el ataque por electrófilos, ya que los sistemas con este ligante dan lugar a un arreglo de átomos donadores que permiten la comparación y el estudio de la reactividad del zinc en el complejo formado,<sup>6</sup> tal como lo hace la metionina sintasa dependiente de metilcobalamina (MetH) y la metionina sintasa independiente de metilcobalamina (MetE).<sup>7</sup>

La modificación del átomo central en los ligantes **E**, confiere a la molécula diversas características que pueden traducirse en una variedad de modos de coordinación, pero sobre todo en la sintonía de las modificaciones electrónicas que confiere el grupo funcional. La mayor parte del estudio referentes a los ligantes tris(piridilos) que se encuentra reportada en la bibliografía comprende generalmente elementos del grupo principal como se muestra en la figura 1, **E**, y este estudio se ha expandido, aunque en menor medida, a metales del bloque *p* como aluminio, indio, estaño, plomo y al no metal silicio.<sup>8</sup>

La clase de ligantes hidrotris(pirazolil)borato llamados comúnmente Tp's, **F** menudamente indicados como escorpionatos, son seguramente los que han sido mayormente estudiados desde su creación por Trofimenko<sup>9</sup> en el año de 1966, se han considerado como algunos de los ligandos más útiles en la química de coordinación moderna. Su versatilidad se deriva de los diferentes efectos estéricos y electrónicos que se pueden lograr al variar la naturaleza, el número y la posición de los sustituyentes en los anillos de pirazol con el fin de ajustar la reactividad en los centros metálicos. El término escorpionato se ha usado para describir los modos de coordinación bidentado y tridentado de estos ligantes.

---

<sup>6</sup> (a) Krishnan, R.; Voo, J. K.; Riordan, C. G.; Zahkarov, L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4422. (b) Craft, J. L.; Mandimutsira, B. S.; Fujita, K.; Riordan, C. G.; Brunold, T. C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 859. (c) Chiou, S. J.; Innocent, J.; Riordan, C. G.; Lam, K. C.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4347.

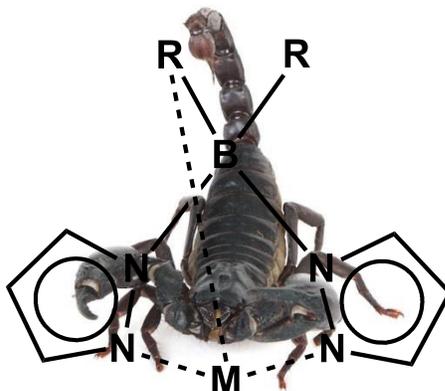
<sup>7</sup> Frey, Perry A.; Hegeman, Adrian D. (2007). Oxford University Press, ed. *Enzymatic Reaction Mechanisms*. Ipswich, Oxford. pp. 670-677.

<sup>8</sup> Pettinari, C., Pettinari, R., & Marchetti, F. (2016). Chapter Four. *Golden Jubilee for Scorpionates: Recent Advances in Organometallic Chemistry and Their Role in Catalysis*. Advances in Organometallic Chemistry, 65, 175-260.

<sup>9</sup> (a) Trofimenko S., *J Am Chem Soc.* **1966**, *88*, 1842. (b) Trofimenko S., *J Am Chem Soc.* **1967**, *89*, 3904. (c) Trofimenko S., *J Am Chem Soc.* **1967**, *89*, 6288.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

Al igual que las pinzas de un escorpión (Figura 2), estos versátiles ligandos tripodales introducidos por Trofimenko se unen a un metal con heteroátomos de nitrógeno de dos anillos de pirazol unidos a un átomo de boro central. El tercer anillo de pirazol (o el grupo R), unido al boro, gira hacia adelante como la cola de un escorpión para "pinchar" el metal.



**Figura 2.** Escorpionato con las pinzas de pirazol.

Estos ligandos se han empleado para la síntesis de complejos con prácticamente todos los metales en la tabla periódica, teniendo aplicación de catálisis homogénea a la química bioinorgánica. Los miembros más comúnmente usados de esta clase son los ligandos de tris (pirazolil) borato (generalmente abreviados como  $Tp^x$ ) que son formalmente análogos a los ligandos de ciclopentadienilo (Cp) en que ambos son ligandos donadores de seis electrones (modelo iónico) o cinco electrones (modelo covalente). Son donadores duros  $\sigma$ -N de campo débil que tienden a formar complejos octaédricos, mientras que los ligandos Cp son típicamente donadores  $\pi$  que tienden a formar complejos tetraédricos. Comparativamente, sus propiedades generales de donador son más débiles que las de los ciclopentadienilos. Son más voluminosos que los ciclopentadienilos, imponen una coordinación casi octaédrica al metal con ángulos N-M-N cercanos al valor ideal de  $90^\circ$ . Los ligandos  $Tp^x$  son capaces de agarrar la mitad superior de un metal de modo que es posible jugar con la otra mitad. Pueden actuar como espectadores más que simples en el curso de las reacciones químicas experimentadas por sus compuestos, y tienen una influencia importante en su reactividad mediante cambios temporales de la densidad electrónica.

Existe toda una serie de ligandos poli(pirazolil)borato del tipo  $[H_{4-n}B(Pz)_n]^-$  (pz = pirazol;  $n = 2-4$ ), la que incluye a aquellos compuestos formados con  $n = 2$  los bis(pirazolil)boratos, con  $n = 3$  los tris(pirazolil)boratos y con  $n = 4$  los tetrakis(pirazolil)boratos, todos ellos unidos a un átomo de boro, Figura 3.

Dadas las características de los ligantes tris(pirazolil)boratos, éstos se han estudiado extensivamente dentro de la química de coordinación y la química organometálica de los elementos de transición durante los últimos 50 años.<sup>10</sup>

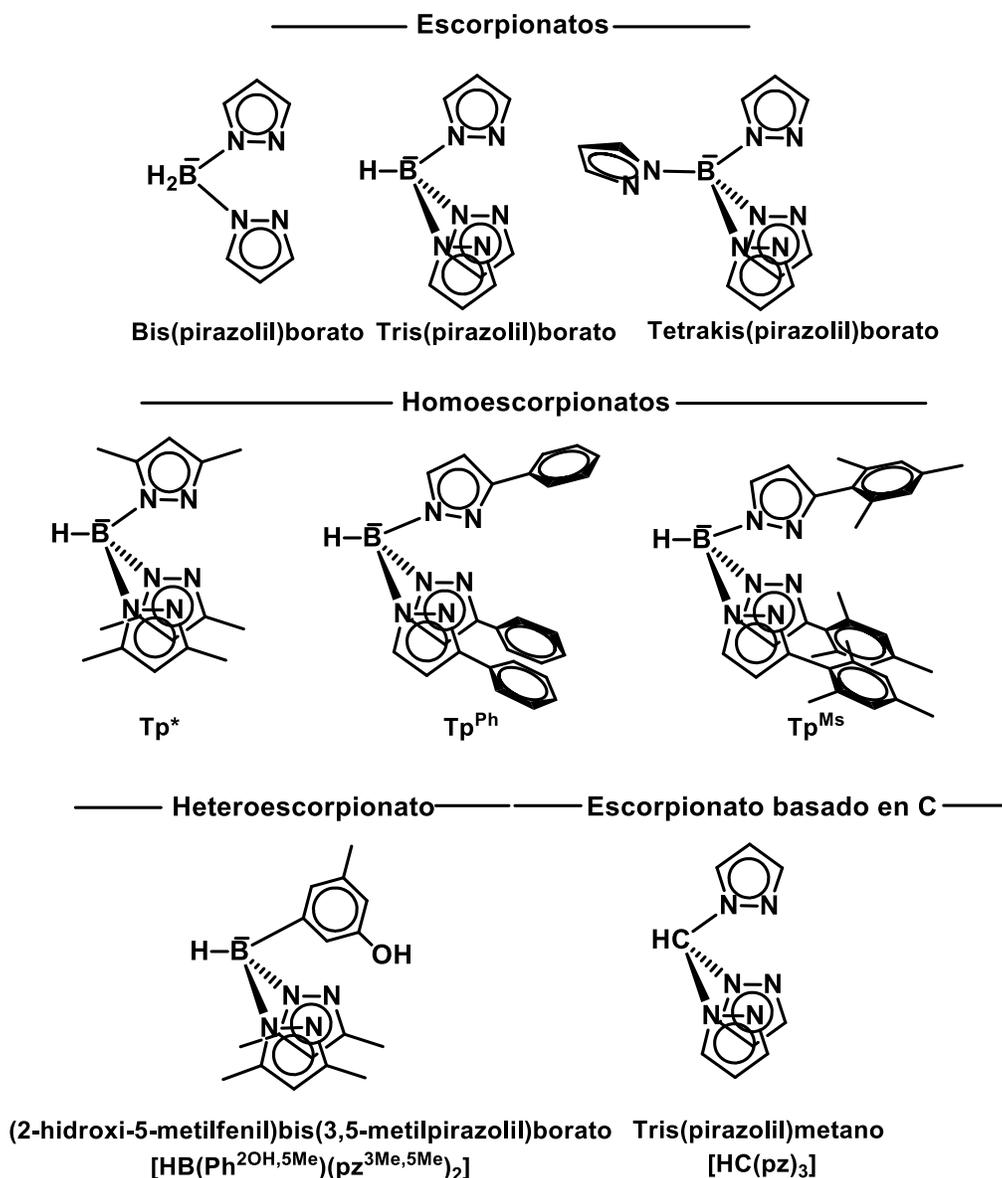


Figura 3. Diferentes tipos escorpionatos.

<sup>10</sup> Pettinari, C., Pettinari, R., & Marchetti, F. (2016). Chapter Four. *Golden Jubilee for Scorpionates: Recent Advances in Organometallic Chemistry and Their Role in Catalysis*. *Advances in Organometallic Chemistry*, 65, 175-260.

## I.1. MODOS DE COORDINACIÓN DE LOS $Tp^x$

Los ligante poli(pirazolil)borato son tan populares debido a su fiabilidad y responsabilidad como ligantes espectadores, que normalmente no interfieren con los escenarios de reacción que ocurren en los centros metálicos, teniendo estos como tal una variedad de modos de coordinación reportados en libro de *Comprehensive*<sup>11</sup>, Figura 4.

Los tris (pirazolil) boratos,  $Tp^x$ , generalmente se coordinan como ligantes tridentados a través de tres átomos de nitrógeno de los anillos de pirazol  $k^3-N,N',N''$ , I, proporcionando así una protección estérica efectiva del centro metálico, además del muy común modo de coordinación tridentado  $k^3-N, N', B-H$ , II, o de manera bidentada  $k^2-N, N'$  III.

Los ligantes de tipo R (Z)  $Bp^x$  IV, son generalmente tridentados, debido a la presencia de un hetero átomo Z que puede coordinar con el centro metálico.

En contraste con la formación relativamente fácil de enlaces B-H-M V, agosticos con ligandos  $Bp^x$ , la formación de enlaces agosticos B-C-H-M estos no ocurren con mucha frecuencia. Además, estos enlaces pueden romperse fácilmente mediante ligantes donantes.

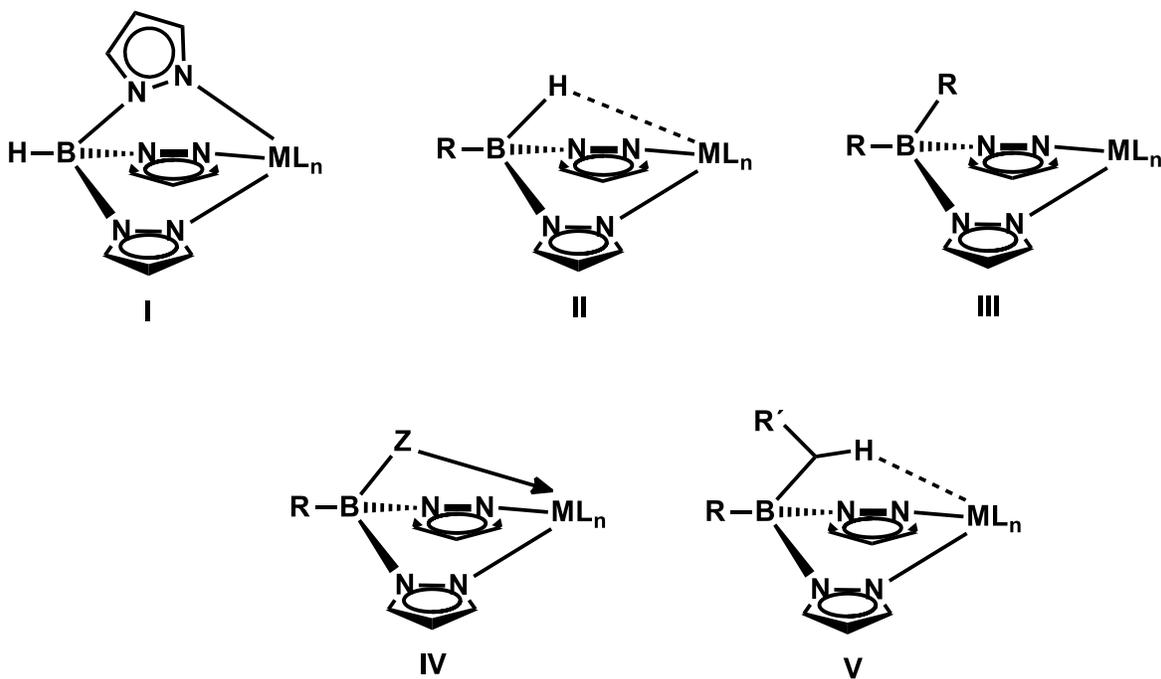
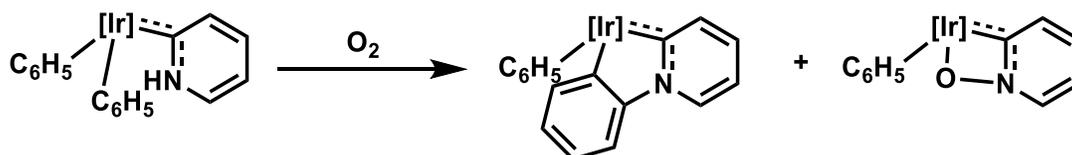


Figura 4. Diferentes modos de coordinación de los escorpionatos.

<sup>11</sup> McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II Vol 1*; 2003.

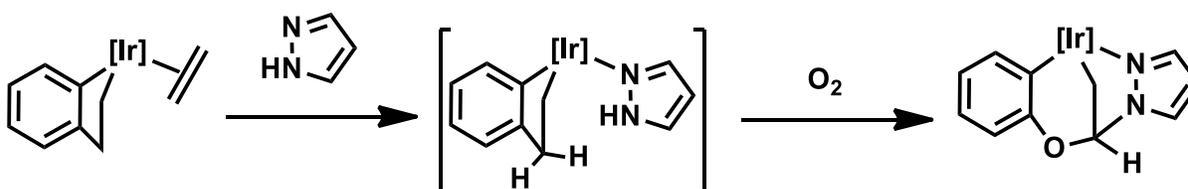
## Capítulo I. Introducción.

En el grupo estamos interesados en la química del iridio debido principalmente a la reactividad que se ha observado en complejos que contienen ligantes tris(pirazolil)boratos. Algunos ejemplos incluyen la reactividad de la especie  $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{Py})]$  con  $\text{H}_2$  dando lugar a especies de tipo hidruro, mientras que la reacción con  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  conduce a la formación de carbonilos, carbonatos y alcoxocomplejos, mientras que en presencia de  $\text{O}_2$  se produce el acoplamiento deshidrogenativo de los coligandos fenilo y piridinas (formación de un enlace C—N), además de la inserción de un átomo de oxígeno y la formación de un metalaciclo de cuatro miembros como se muestra en la el Esquema 1.<sup>12</sup>



**Esquema 1.** Formación de enlaces C—N, y O—N en complejos de Ir con ligantes  $\text{Tp}^*$ .

La reacción de complejos de  $\text{Tp}^*\text{Ir}$  con etileno y propeno también da lugar a la formación de metalaciclos de cinco miembros que experimentan la inserción de oxígeno del aire a temperatura ambiente en un enlace no activado  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ , Esquema 2.<sup>13</sup> La incorporación de uno o dos átomos de oxígeno tiene particular relevancia, y está relacionada con la reacción de oxidación de cetonas de Baeyer-Villiger, la cual procede mediante reactivos orgánicos (perácidos por ejemplo) con oxígeno bajo condiciones muy drásticas,<sup>14</sup> en reacciones enzimáticas,<sup>15</sup> o en presencia de específicos complejos con metales de transición.<sup>16</sup>



**Esquema 2.** Inserción de oxígeno por activación  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—C}_{\text{sp}^2}$ .

<sup>12</sup> Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Salazar, V.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17(34), 9302.

<sup>13</sup> Cristóbal, C.; Álvarez, E.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *Organometallics*, **2013**, 32(2), 714.

<sup>14</sup> Krow, G. R. *In Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Ley, S. V., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., 1991; Vol. 7, p 671.

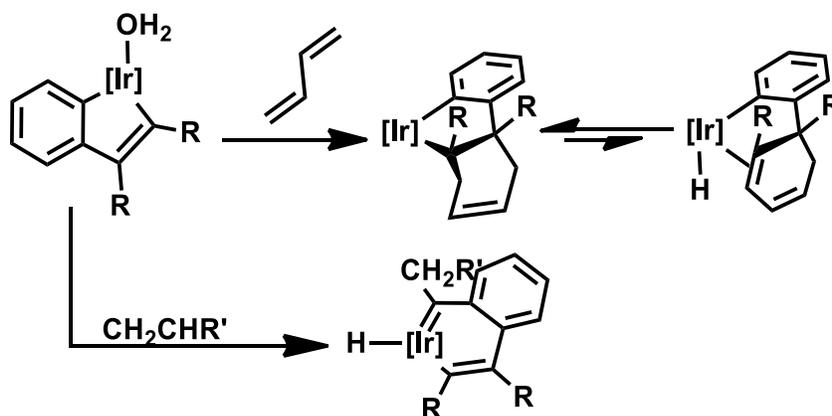
<sup>15</sup> Leisch, H.; Morley, K.; Lau, P. C. K. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 4165.

<sup>16</sup> (a) Wencel-Delord, J.; Dröge, T.; Liu, F.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4740. (b) Wendlandt, A. E.; Suess, A. M.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 2. Strukul, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1198.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

Otro tipo de reactividad de estos sistemas con olefinas da lugar a la formación de metalaciclos mediante acoplamientos C—C. Así, el complejo de partida que se muestra en el Esquema 3, que contiene un alqueniilo y una molécula de agua labil reacciona con butadieno y 2,3-dimetilbutadieno para generar los correspondientes productos Diels-Alder.<sup>17</sup> Por otra parte, si en la reacción se utilizan las olefinas CH<sub>2</sub>=CHR (R=H, Me, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-Me, OPh) se generan acoplamientos que dan lugar a nuevas especies cíclicas de iridio con carácter aromático,<sup>18</sup> Esquema 3.

El sistema [Tp<sup>Mes''</sup>Ir(N<sub>2</sub>)] (Tp<sup>Mes''</sup>= Tp doblemente metaladao, es decir, con coordinación κ<sup>5</sup>) reacciona con etileno sustituyendo la molécula de dinitrógeno de la esfera de coordinación del metal, mientras que con acetileno se genera la dimerización del alquino formando [Tp<sup>Mes''</sup>Ir(H<sub>2</sub>C=CHC≡CH)].<sup>19</sup> La coordinación κ<sup>4</sup> se pone de manifiesto en el compuesto [Tp<sup>To'</sup>Ir(Ph)(N<sub>2</sub>)] y en los productos generados por doble activación C—H reversible de éteres lineales y cíclicos.<sup>20</sup>



**Esquema 3.** Reacción del complejo de [Tp\*Ir(-CR=CRPh)] con olefinas.

<sup>17</sup> Vivancos, A.; Vattier, F.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Álvarez, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(12), 4074.

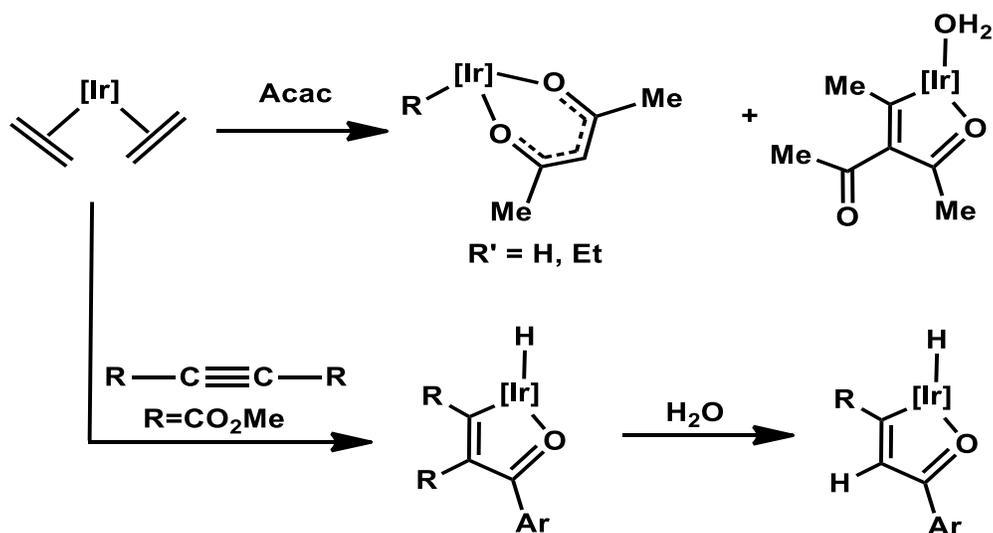
<sup>18</sup> Vivancos, A.; Hernández, Y. A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Álvarez, E. *Organometallics* **2014**, 34(1), 177.

<sup>19</sup> Lara, P.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Sánchez, L. J.; Carmona, E. *Organometallics* **2009**, 28(16), 4649.

<sup>20</sup> Valpuesta, J. E.; Álvarez, E.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18(41), 13149.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

La combinación del ligante Tp con 2,4-pentanodiona en complejos de iridio, ha dado lugar a especies de tipo hidruro y alquílicas en las que el ligante O,O-donador se encuentra de manera bidentada, pero también se ha generado un iridaciclo que incluye al oxígeno como un heteroátomo y que es el producto de acoplamiento C—C entre un alquilideno y la dicetona.<sup>21</sup> La formación de iridaciclos también ha tenido lugar por acoplamiento entre alquinos y aldehídos aromáticos, los cuales experimentan fácilmente una desmetoxicarbonilación en presencia de H<sub>2</sub>O.<sup>22</sup> Esquema 4.



**Esquema 4.** Formación de complejos heterociclos.

<sup>21</sup> Morales-Cerón, J. P.; Salazar-Pereda, V.; Mendoza-Espinosa, D.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Cruz-Borbolla, J.; Andrade-López, N.; Vásquez-Pérez, J. M. *Dalton Trans.*, **2015**, 44(31), 13881.

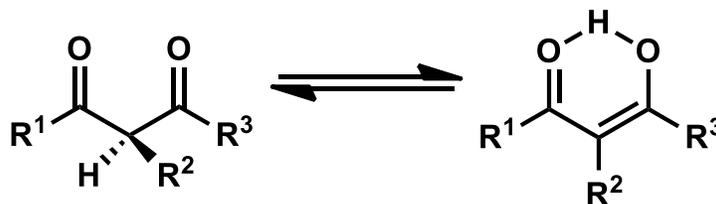
<sup>22</sup> Cristóbal, C.; García-Rubín, S.; Hernández, Y. A.; López Serrano, J.; Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Álvarez, E. *Organometallics* **2010**, 29 (22), 5744.

## I.2 $\beta$ -DICETONAS

A pesar del hecho de que las  $\beta$ -dicetonas representan una de las clases más antiguas de ligantes quelantes, su química de coordinación sigue atrayendo mucho interés, debido a las aplicaciones industriales recientes de varios de sus derivados metálicos.

Una revisión exhaustiva de las  $\beta$ -dicetonas, principalmente relacionados con la química estructural y la reactividad de la mayor parte de las  $\beta$ -dicetonas con el metal se informó hasta 1982. Desde entonces un gran número de documentos nuevos han aparecido sobre los ligantes  $\beta$ -dicetonas y sobre las posibles aplicaciones de sus derivados metálicos en nuevos campos de la tecnología. Algunos ligantes  $\beta$ -dicetonas conocidos como AcacH (2,4-pentanodiona); bzacH (1-fenil-1,3-butanodiona); dbzmH (1,3-difenil-1,3-propanodiona); tmhdH (2,2,6,6 tetrametil-3,5-heptanodiona); tfacH (1,1,1-trifloro-2,4-pentanodiona) y hfacH (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona) siguen desempeñando un papel clave como ligantes de elección en la estabilización de derivados organometálicos que de otro modo serían inestables, o bien en la modulación de propiedades particulares tanto de tipo estructurales como físicoquímicos. En esta revisión de las  $\beta$ -dicetonas se entrega información esencial para permitir investigar más profundamente en los principales aspectos de la química de coordinación de estos fascinantes y aparentemente simples ligantes donadores.<sup>23</sup>

Las  $\beta$ -dicetonas existen en equilibrio tautomérico ceto-enol. Generalmente, el tautómero enol es más estable que el tautómero ceto, debido a la interacción intramolecular del protón y la conjugación simultánea, Esquema 5. La sustitución de grupos aceptores de electrones en  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  desplaza el equilibrio en favor de la forma enólica. Lo contrario sucede con sustituyentes de grupo donadores de electrones. La forma enólica se ve favorecida en disolventes no polares.

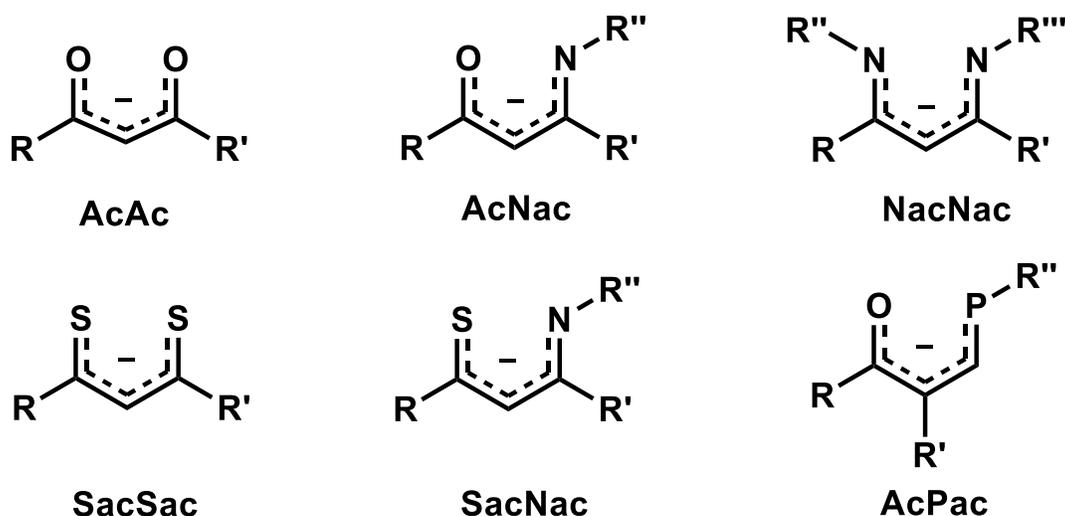


Esquema 5. Tautomería ceto-enol.

<sup>23</sup> McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II Vol 1*; 2003.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

Los compuestos de tipo **Acac** y sus análogos son ligantes ubicuos que han sido muy utilizados en química de coordinación. Una manera de obtener una variedad de ligantes de este tipo es a través del cambio de los grupos metilo por otros grupos como fenilos o fluorometilos, por citar algunos. Esto contribuye a modificar principalmente las características electrónicas sobre los metales. Un aspecto más sustancial se lleva a cabo mediante la sustitución de uno o de los dos átomos de oxígeno por nitrógeno, lo que ha traído consigo la síntesis de los ligantes *N*-acetilacetatos (**AcNac**) y *N, N'*-acetilacetatos (**NacNac**), Figura 5.



**Figura 5.** Representación general de  $\beta$ -dicetonato (**AcAc**),  $\beta$ -cetoiminato (**AcNac**),  $\beta$ -diiminato (**NacNac**),  $\beta$ -ditiocetonato (**SacSac**),  $\beta$ -tioacetoinato (**SacNac**),  $\beta$ -cetofosfonato (**AcPac**).

El diseño de ligantes es un área de gran desarrollo dentro de la química, ya que éstos les confieren a los metales propiedades y reactividades específicas. Los ligantes como los acetilacetatos, ciclopentadienilos (**Cp**) y trispirazoliboratos (**Tp**), tienen propiedades semejantes por la habilidad que tienen de estabilizar parámetros tanto electrónicos como estéricos del centro metálico, Figura 6.

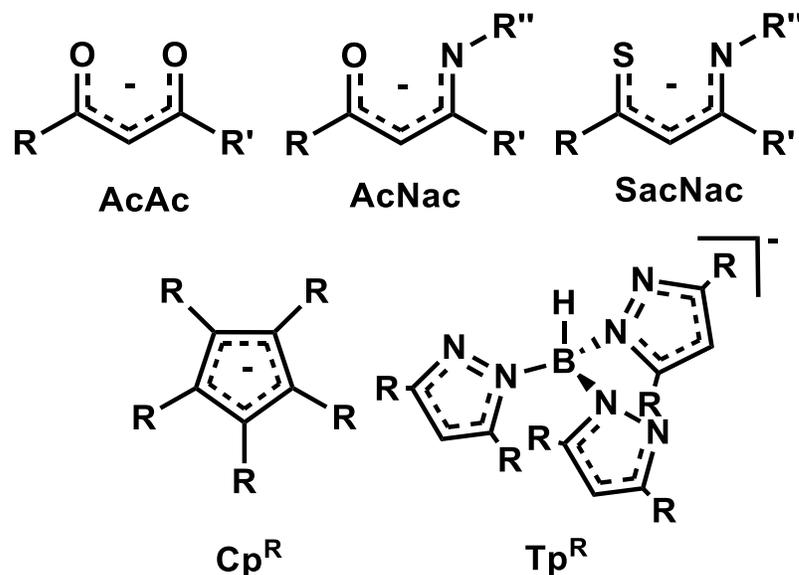


Figura 6. Semejanza de los ligandos **AcAc**, **AcNac**, **SacNac**, **Cp<sup>R</sup>** y **Tp<sup>R</sup>**.

Los ligandos **NacNac**, junto con los ligandos **Acac** representan un hito tanto en química de coordinación como en química organometálica. Los ligandos **NacNac** tienen ciertas ventajas sobre los ligandos **Acac**, debido a que los parámetros estéricos y electrónicos pueden ser ajustados para afinar y sintonizar las propiedades de un ion metálico coordinado, y así estabilizar complejos que presentan propiedades inusuales como: fotoquímicas, estados de oxidación, números de coordinación, geometrías, enlaces y reactividades.

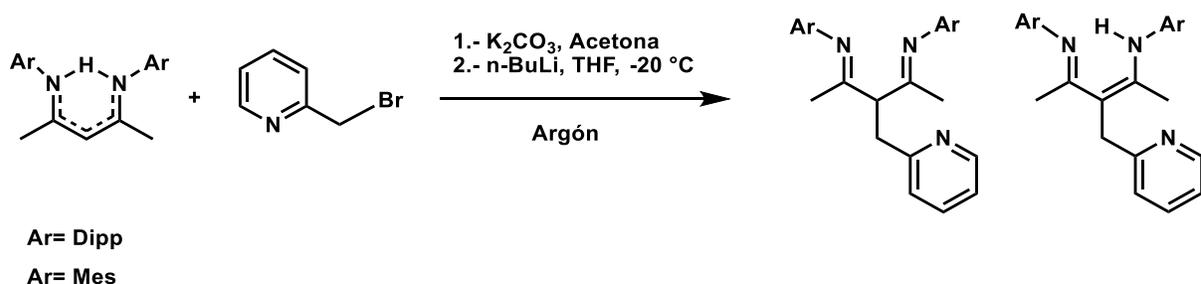
En las últimas tres décadas se ha prestado especial interés a los ligandos asimétricos X,Y-donadores, especialmente cuando X= átomo duro y Y= átomo blando, lo cual les puede conferir propiedades hemilábiles.<sup>24</sup> Estos aspectos nos han inspirado a investigar la síntesis de nuevas especies bidentadas que incorporen un átomo donador blando tal como el azufre. De nuestro conocimiento, actualmente la química de los ligandos β-tiocetoiminatos, **SacNac**, es escasa, de tal forma que solo existen escasos reportes de ellos.<sup>25</sup>

<sup>24</sup> (a) Slone, C. S.; Weinberger, C. A.; Mirkin, C.A. *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233. (b) Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2001**, *40*, 680. (c) Jalil, A.; Fujinami, S.; Nishikawa, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1091.

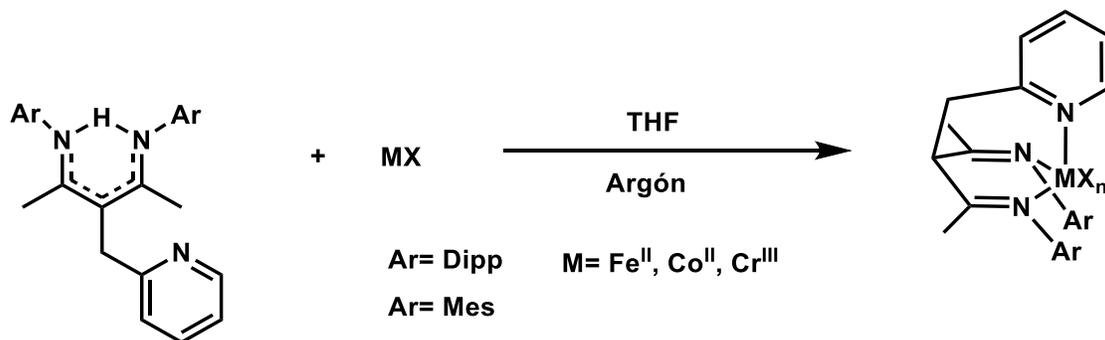
<sup>25</sup> (a) Corbin, J. L. *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, *4*, 347-354. (b) Zharkova, G. I. and Baidina, I. A. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2009**, *35*, 36. (c) Jones, D.; Cavell, K. and Keim, W. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **1999**, *138*, 37.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

Recientemente Caroline Hillaireta y col. sintetizaron ligantes  $\beta$ -diimina con dos aril aminas diferentes, Ar=Mes; Ar=Dipp, donde se lleva a cabo la sustitución del carbono metino para la obtención de la  $\beta$ -diimina-metilpiridina, Esquema 6, probaron frente a diferentes sales metálicas de hierro, cobalto y cromo con los ligantes  $\beta$ -diiminato-metilpiridina, Ar=Mes; Ar=Dipp, Esquema 7, formando complejos donde la piridina coordina de manera axial al centro metálico, los complejos formado presentan actividad catalítica en la oligomerización y polimerización de etileno y alfas olefinas.<sup>26</sup>



**Esquema 6.** Síntesis de ligante  $\beta$ -diiminato-metilpiridina



**Esquema 7.** Síntesis de complejos con ligante  $\beta$ -diiminato-metilpiridina.

<sup>26</sup> Hillairet, C. and Michaud, G. and Sirol, S, Single site catalyst systems having a scorpion-like structure, *Journal of the European Patent*, **2007**

### I.3. ANTECEDENTES

#### I.3.1 MODOS DE COORDINACIÓN DE ACAC

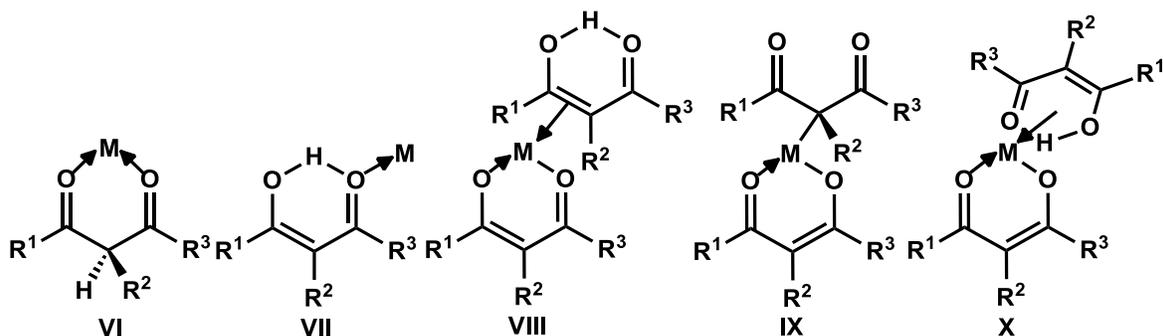
Las  $\beta$ -dicetonas constituyen una de las clases de ligantes más importantes en química inorgánica. Ellos exhiben una diversidad de modos de coordinación aunada a la conducta bidentada común que se conoce. Estudios realizados a finales del siglo pasado mostraron que los ligantes **Acac** y análogos de éste, pueden formar, además de los quelato mono- o bi-dentados vía oxígeno, sistemas cuasiaromáticos  $\pi$ , y simultáneamente complejos vía oxígeno o carbono.

Los esquemas más completos de los diversos modos de coordinación se encuentran en varias revisiones en la bibliografía.<sup>27</sup> En la figura 7 se presentan la mayoría de ellas, los cuales se pueden clasificar en tres clases principales: dicetonas neutras, dicetonatos monoaniónicos y dicetonatos dianiónicos.

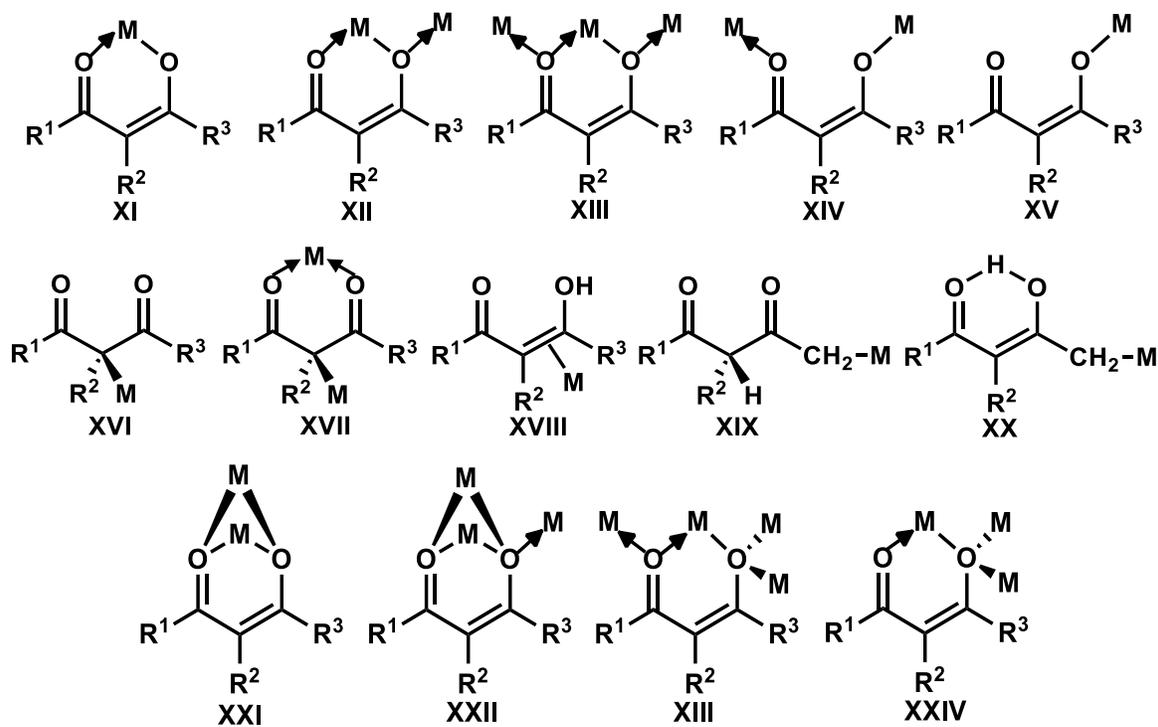
---

<sup>27</sup> S. Kawaguchi, *Coordination Chemistry Reviews* **1986**, 70, 51.

$\beta$ -dicetonas neutras



$\beta$ -dicetonatos monoaniónicas



$\beta$ -dicetonatos dianiónicos

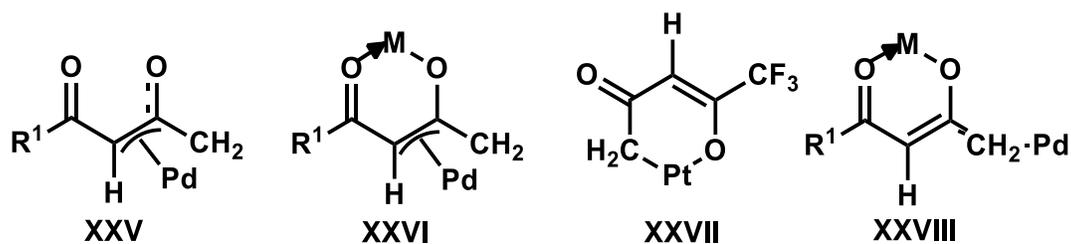


Figura 7. Diversos modos de coordinación de ligantes **Acac** y sus análogos.

### I.3.2 COMPLEJOS CON LIGANTES ACAC Y ANÁLOGOS CON IRIDIO

Los ligantes acetilacetatos y análogos han tenido gran interacción con los elementos del grupo 9, donde sea observado diferente reactividad modificada por los ligantes para diferentes aplicaciones en la química, por ejemplo, V.A. Bhirud y col. realizaron una nueva síntesis y caracterización de un complejo de  $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{Acac})$  comparando la fuerza de los enlaces que se tienen en complejos análogos con Rh, mediante cálculos teóricos se observa una mayor fuerza de enlace del iridio con el etileno por lo cual puede ser un prometedor precursor catalítico para diferentes reacciones tales como borilaciones y activaciones C-C, C-H, C-N, por citar algunas, Figura 5.<sup>28</sup>

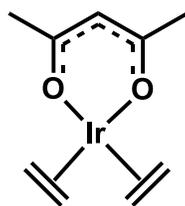
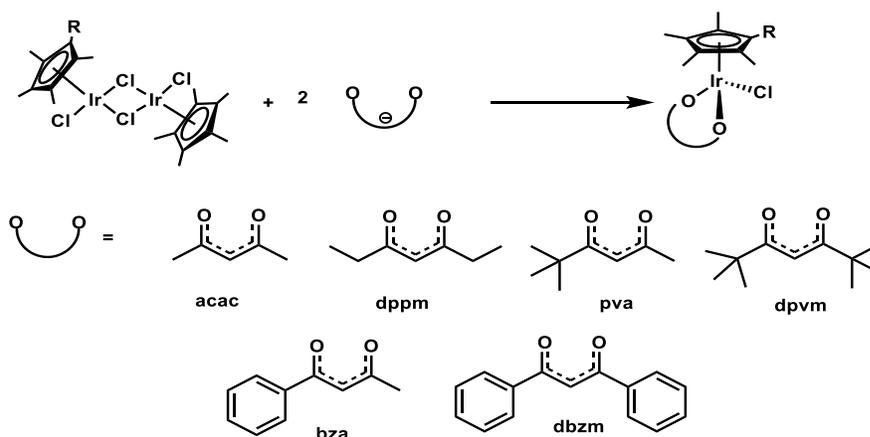


Figura 8. Complejo de Acetilacetato-bis-( $\eta^2$ -eteno) Iridio(I).

También se ha visto la actividad antimicrobiana con diferentes microorganismos mostrando mayor actividad contra la bacteria *Mycobacterium Smegmatis*, con diferentes complejos de Ir(III) y análogos Rh(III) con ligantes tipo  $\beta$ -dicetonatos descrita por Christine M. y col, Esquema 8.<sup>29</sup>



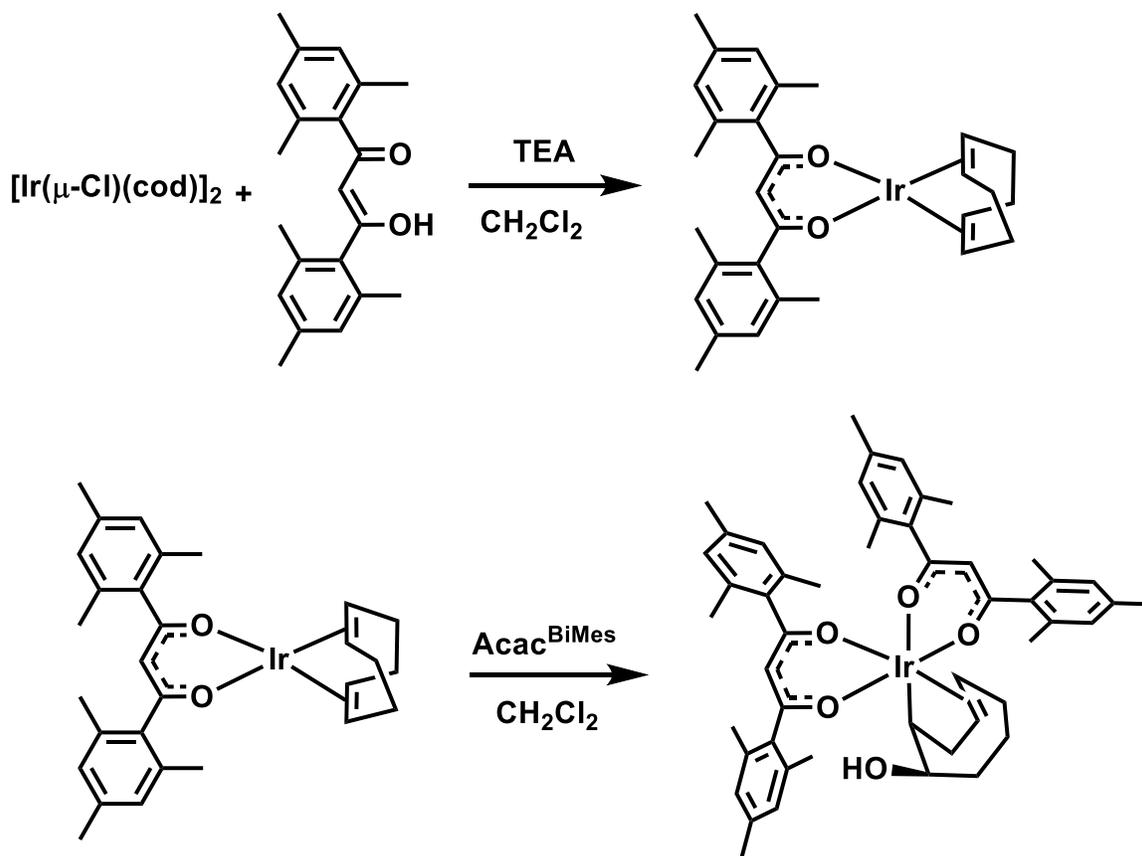
Esquema 8. Complejos de Ir(III) con ligantes Acetilacetato (**Acac**), Dipropionilmetano (**dppm**), Pivaloilcetona (**pva**), Dipivaloilcetona (**dpvm**), Benzoilcetona (**bza**), Dibenzoilmetano (**dbzm**) donde R= Metilo, Etilo, Isopropilo, n-butilo, Fenilo y Bencilo.

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

<sup>29</sup> Christine M. DuChane, Loren C. Brown, *Organometallics*, **2018**, *37*, 530.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

En el grupo de investigación de Serrano y col. sintetizaron a partir  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})]_2$  con el ligante 1,3-dimesitilpropano-1,3-diona ( $\text{H-Acac}^{\text{BiMes}}$ ) y en exceso de trietilamina (TEA) actuando como base para la desprotonación del ligante dando como resultado  $[\text{Ir}(\text{Acac}^{\text{BiMes}})(\text{cod})]$ , donde puede otro ligante de  $\text{Acac}^{\text{BiMes}}$  interactuar con el complejo y además dar la inserción de un grupo hidroxilo en el cod dando, el complejo  $[\text{cis-Ir}(\text{Acac}^{\text{BiMes}})_2(\text{coe-OH})]$ , Esquema 9.<sup>30</sup>

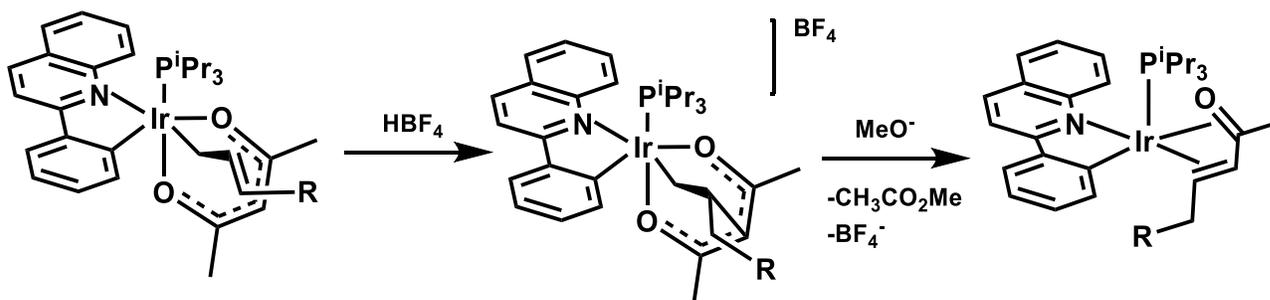


**Esquema 9.** Síntesis de  $[\text{Ir}(\text{Acac}^{\text{BiMes}})(\text{cod})]$  y  $[\text{cis-Ir}(\text{Acac}^{\text{BiMes}})_2(\text{coe-OH})]$

<sup>30</sup> Oracio Serrano, *Organometallics*, **2014**, 33, 2561.

## Capítulo I. Introducción.

Recientemente Esteruelas, M. A y col. observaron la activación C(sp<sup>3</sup>)-C(sp) de la acetilacetona, de un alqueno coordinado al Iridio, donde se rompe el enlace C(sp<sup>3</sup>)-C(sp) del ligante acetilacetonato (**Acac**) del complejo de Ir{(E)-CH=CHR}{κ<sup>2</sup>-N,C-(quin-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}(**Acac**)(P<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>) donde R = H, Ph; mediante la reacción con un ácido seguido de una base, la ruptura se da asistida por el coligante alqueno, reaccionando con el ácido para un posterior acoplamiento con el **Acac**, donde la base actúa eliminando el grupo acilo y el iridio finalmente coordina η<sup>4</sup>, cabe mencionar que estos acoplamiento se dan usualmente con alquinos,<sup>31</sup> no es común este tipo de acoplamiento en alquenos. Esquema 10.<sup>32</sup>



**Esquema 10.** Activación de la acetilacetona de los C(sp<sup>3</sup>)-C(sp).

Los ligantes cetoiminatos, **AcNac** también han sido empleados como ligantes de sobrecarga estérica, proporcionando al centro metálico otro tipo de reactividades y aplicaciones, ya que sólo uno de los átomos donadores presenta este efecto.

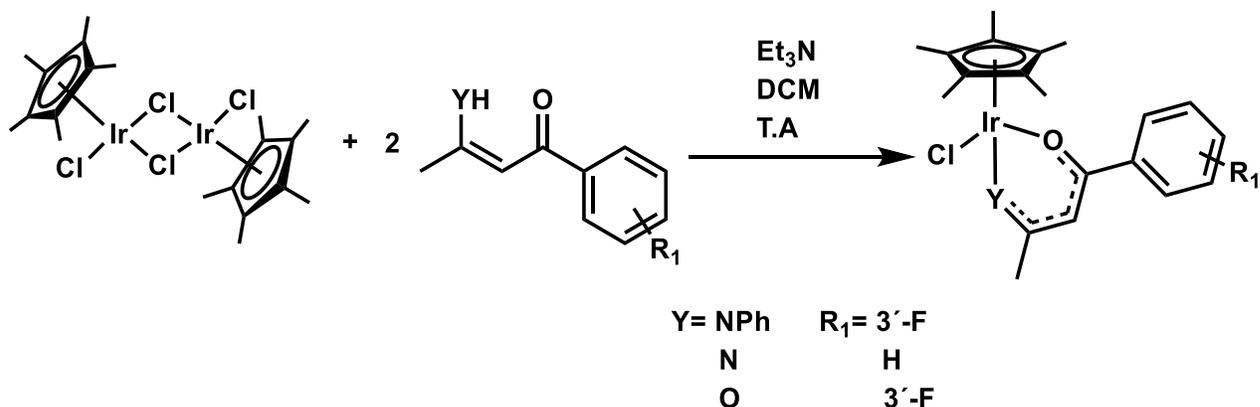
Por ejemplo, Rianne M. Lord y col. sintetizaron una serie de complejos de Rutenio(II) e Iridio(III) con diferentes ligantes β-cetoiminato demostraron gran actividad a líneas celulares de MCF-7 (carcinoma de mama humano, HT-29 (carcinoma de colon humano) y A2780cis (carcinoma de ovario humano resistente a cis-platino), comparando esta última con complejos con mayor selectividad de la familia sintetizada tres veces mayor la actividad que *cis*-platino.

Los complejos no indujeron a la doble cadena o enlaces cruzados con el ADN, pero indujeron a niveles significativos de roturas de ADN monocatenario, lo que indica un mecanismo diferente al *cis*-platino, los complejos de iridio(III) son activos para los carcinomas anteriores mencionados, Esquema 11.<sup>33</sup>

<sup>31</sup> (a) Russell, D. R.; Tucker, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1749. (b) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L. *Organometallics*, **1996**, *15*, 823.

<sup>32</sup> Esteruelas, M. A. *Organometallics*, **2017**, *36*, 4344.

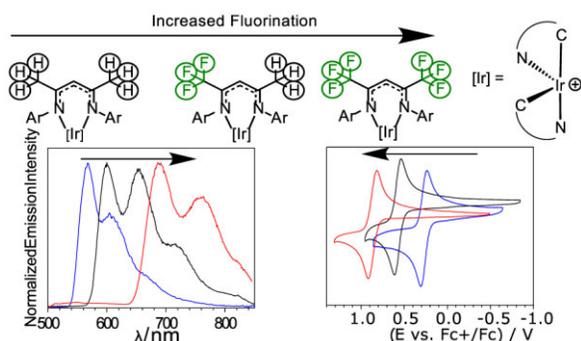
<sup>33</sup> Rianne M. Lord, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 4940.



**Esquema 11.** Síntesis de complejos de Ir(III), activos en diferentes líneas celulares.

Las propiedades y la química de coordinación de los ligantes  $\beta$ -dicetoiminatos, también llamados **NacNac**, se encuentran bien establecidas. Este tipo de ligantes se ha estudiado extensamente en las últimas dos décadas y se han utilizado ampliamente como ligantes auxiliares cuyos parámetros estéricos y electrónicos pueden ser ajustados para afinar-sintonizar las propiedades de un ion metálico coordinado.<sup>34</sup>

Rosa A. y col de trabajo con diferentes complejos de iridio biciclo metalados con ligantes  $\beta$ -cetoiminatos (**AcNac**) y  $\beta$ -dicetoiminato (**NacNac**), modificando las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes, mediante la introducción de sustituyentes  $\text{CF}_3$ , tanto en la cadena de los ligantes mencionados anteriormente, así como el átomo de nitrógeno, teniendo diferentes propiedades redox que presentan una reversibilidad Ir(IV)/Ir(III), propiedades ópticas y fotofísicas. Esto motiva la aplicación de esta importante clase de ligantes al diseño de moléculas organometálicas fosforescentes, Figura 8.<sup>35</sup>



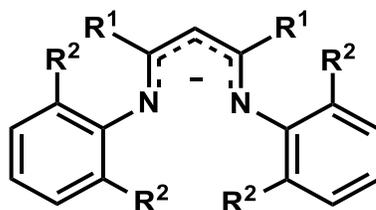
**Figura 8.** Propiedades ópticas y redox de manera general de la serie de complejos sintetizados, donde CN = 2-fenilpiridina (**ppy**), 2-fenilbenzotiazol (**bt**).

<sup>34</sup> Marat M. Khusniyarov, Eckhard Bill, *Angew. Chem. Int.*, **2011**, 50, 1652.

<sup>35</sup> Rosa A. Maya, *Organometallics*, **2016**, 35, 2890.

Golber y col. reportaron los primeros complejos de platino utilizando como ligantes los  $\beta$ -diiminatos como soportes para la deshidrogenación de alcanos.<sup>36</sup>

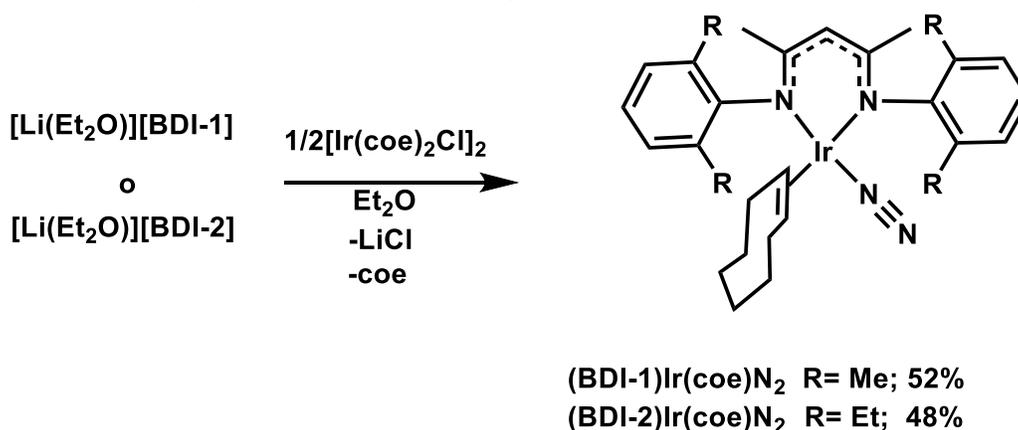
Observando la reactividad que se vio en los ligantes  $\beta$ -diiminatos con complejos de platino, Wesley H y col., desarrollaron una serie de  $\beta$ -diiminatos, Figura 9, en presencia de un precursor del dímero de  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{coe})]_2$  y el análogo  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{coe})_2]_2$  pueden tener diferente reactividad generando hidrogenaciones y deshidrogenaciones en el cod y coe mediante la activación C-H.<sup>37</sup>



Ligantes	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
BDI-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
BDI-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
BDI-3	CH <sub>3</sub>	CHMe <sub>2</sub>
BDI-4	CF <sub>3</sub>	CHMe <sub>2</sub>
BDI-5	CMe <sub>3</sub>	CHMe <sub>2</sub>

Figura 9. Ligantes **NacNac** ( $\beta$ -diiminatos).

Probando la reactividad que tenían las sales de los ligantes BDI-1 y BDI-2 bajo atm de nitrógeno se obtiene la activación N-N, donde en Infrarrojo observan una señal característica de complejos de iridio con dinitrógeno a  $2121 \text{ cm}^{-1}$ , la estructura se confirmó por difracción de rayos X de monocristal, Esquema 12.



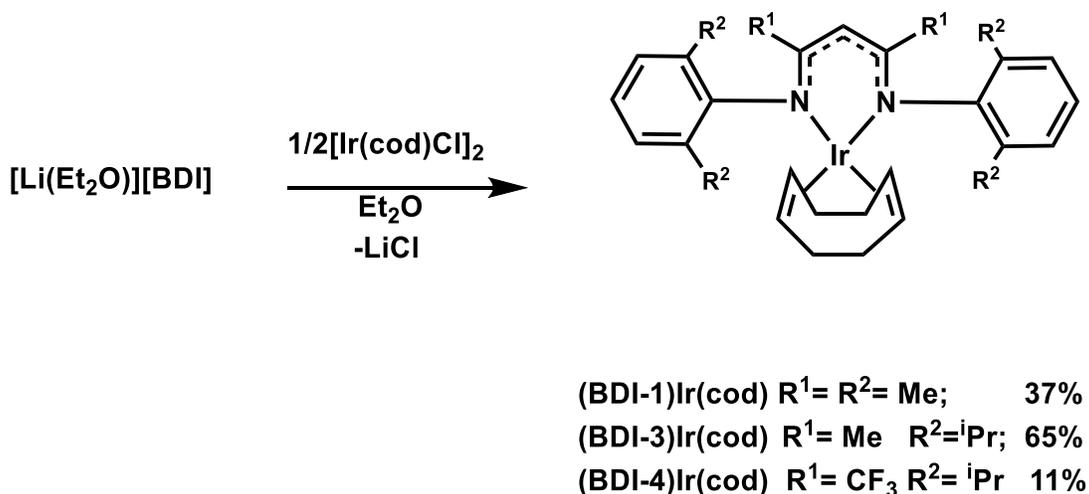
Esquema 12. Síntesis de  $(\text{BDI-n})\text{Ir}(\text{coe})\text{N}_2$  donde  $n=1, 2$ .

<sup>36</sup> Fekl, U.; Kaminsky, W.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1528.

<sup>37</sup> Wesley H. Bernskoetter, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6250.

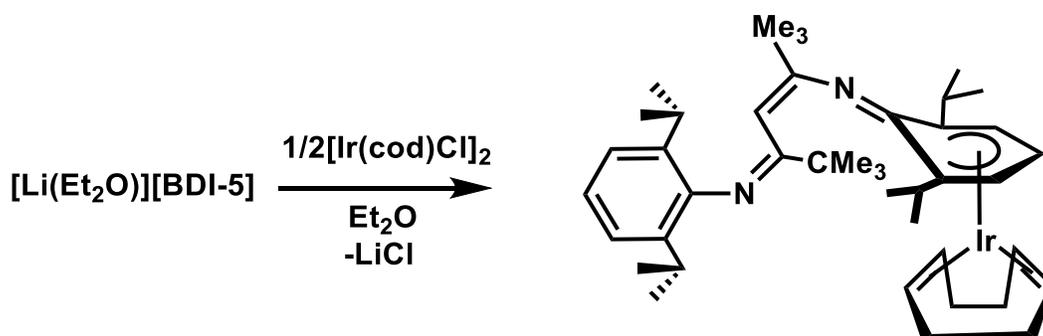
**Capítulo I.**  
**Introducción.**

Probando el efecto que tenían los ligantes con diferentes sustituyentes Wesley y col. sintetizaron tres complejos de Ir(NacNac)(coe), donde presenta solo el desplazamiento de un cod sustituido por el ligantes NacNac, como se muestra en el Esquema 13.<sup>38</sup>



**Esquema 13.** Síntesis de complejos (BDI-n)Ir(cod), donde n=1, 3, 4.

De acuerdo con los datos espectroscópicos Wesley H y col, observaron el comportamiento de uno de los ligantes que el sustituyente en el átomo de nitrógeno aromático coordina de manera  $\eta^5$  al centro metálico de iridio, mediante los datos de difracción de rayos x de monocristal observan las distancias de enlace de estos átomos donde observan que cinco de los seis átomos de carbono se encuentran unidos al centro metálico iridio, lo que se sugiere una resonancia del iminociclohexadienilo, Esquema 14.



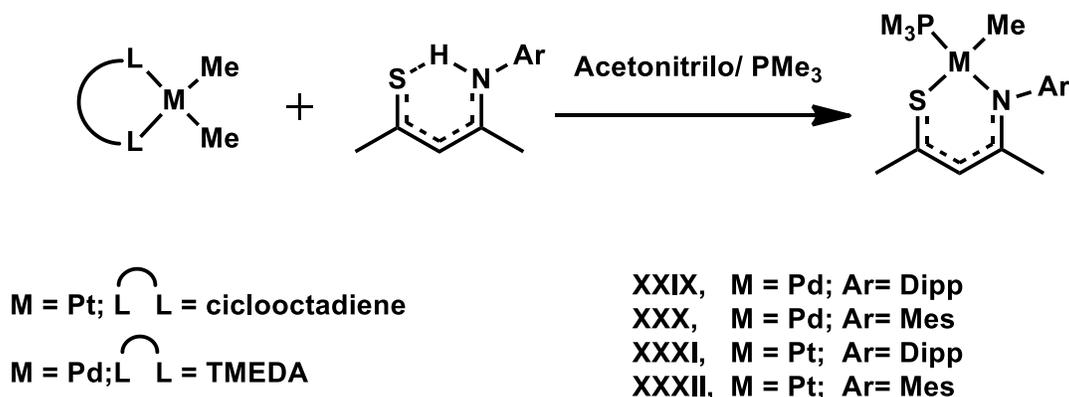
**Esquema 14.** Coordinación  $\eta^5$  del Ar=Dipp al centro metálico [Ir(I)(cod)].

<sup>38</sup> Wesley H. Bernskoetter, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6250.

## Capítulo I. Introducción.

Existen escasos reportes en la bibliografía relacionados con ligantes **SacNac**, a pesar de la gran variedad de ligantes que pueden desarrollarse, teniéndolos como base. El más antiguo de ellos, publicado por Jame L. Corbin, versa sobre la síntesis y caracterización de compuestos homoléticos de Co(II) con ligantes N-Aril(o ciclopropil)-4-amino-3-pentenp-2-tiona.<sup>39</sup> Otro, escrito por Zharkova y col. describe la síntesis y caracterización de metil compuestos volátiles de Au(III),  $\beta$ -iminviniltionatos  $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CSCHC}(\text{NH})\text{CH}_3)]$  y  $[\text{Au}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3\text{CSCHC}(\text{NH})\text{CH}_3)]$ .<sup>40</sup> Los últimos son complejos de níquel <sup>41</sup> y circonio <sup>42</sup> utilizados para la oligomerización de etileno y para determinar el papel que desempeñan los ligantes y cocatalizadores ácidos de Lewis en la generación de la especie activa. El trabajo reportado por Fritsch con complejos de zinc <sup>43</sup> implica la generación de polilactida, mediante la apertura de anillo y posterior polimerización de L-lactida un método denominado ROP (Ring-Opening-Polymerization).

Hace un par de años, iniciamos en nuestro grupo de trabajo, la investigación sobre ligantes **SacNac**, se ha abordado la síntesis y caracterización de complejos de Pd(II) y de Pt(II) conteniendo ligantes **NacNac** y **SacNac** con potencial aplicación en catálisis. Hasta el momento, se tiene sintetizado y caracterizado los complejos  $[\text{M}(\text{AcNac})(\text{Me})(\text{PMe}_3)]$  {(donde M = Pd, Pt; y **AcNac** =  $\text{Me}(\text{NAr}')\text{CCHC}(\text{O})\text{Me}$  (Ar' = Dipp y Mes; Dipp =  $(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2$  y Mes =  $(\text{C}_6\text{H}_2)\text{-2,4,6-Me}_3$ )} y  $[\text{M}(\text{SacNac})\text{MePMe}_3]$  {(donde M = Pd, Pt; y **SacNac** =  $\text{Me}(\text{NAr}')\text{CCHC}(\text{S})\text{Me}$  (Ar' = Dipp y Mes)}, ver Esquema 15.<sup>44</sup>



**Esquema 15.** Compuestos de Pd(II) y Pt(II) con ligantes **SacNac** preparados en nuestro grupo de trabajo.

<sup>39</sup> James L. Corbin, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1974**, 4, 347.

<sup>40</sup> Zharkova, G. I.; Baidina, I. A. *Russ J. Coord Chem.*, **2009**, 35, 36.

<sup>41</sup> Song, D. P.; Ye, W. P.; Wang, Y. X.; Liu, J. Y.; Li, Y. S. *Organometallics* **2009**, 28, 5697.

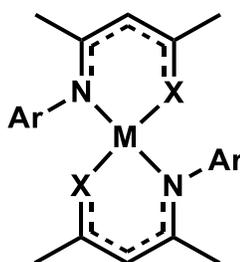
<sup>42</sup> Jones, D.; Cavell, K.; Keim, W. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 138, 37.

<sup>43</sup> (a) Roberts, C. C.; Barnett, B. R.; Green, D. B.; Fritsch, J. M. *Organometallics* **2012**, 31, 4133. (b) Rezayee, N. M.; Gerling, K. A.; Rheingold, A. L.; Fritsch, J. M. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 5573.

<sup>44</sup> Ruiz Plaza, D; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 874.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

Recientemente Christopher durante la tesis de licenciatura <sup>45</sup>, se sintetizaron y caracterizaron diferentes complejos homolépticos y heterolépticos con ligantes **AcNac** y **SacNac** frente diferentes precursores de Níquel y Paladio, donde los ligantes coordinan de manera bidentada  $\kappa^2$ , figura 10, este tipo de complejos comparados con los descritos ya en la literatura son prometedores para catálisis en polimerizaciones.<sup>46</sup>

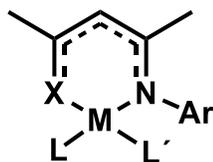


XXXIII, M= Ni, X=O, Ar= Dipp

XXXIV, M= Ni, X=O, Ar= Mes

XXXV, M= Pd, X=S, Ar= Dipp

XXXVI, M= Pd, X=S, Ar= Mes



XXXVII, M= Ni, X=S, Ar= Dipp, L=PMe<sub>3</sub>, L'=Cl

XXXVIII, M= Ni, X=S, Ar= Mes, L=PMe<sub>3</sub>, L'=Cl

XXXIX, M= Pd, X=S, Ar= Dipp, L=PPh<sub>3</sub>, L'=Cl

XL, M= Pd, X=S, Ar= Mes, L=PPh<sub>3</sub>, L'=Cl

XLI, M= Pd, X=S, Ar= Dipp, L=Py, L'=Cl

XLII, M= Pd, X=S, Ar= Mes, L=Py, L'=Cl

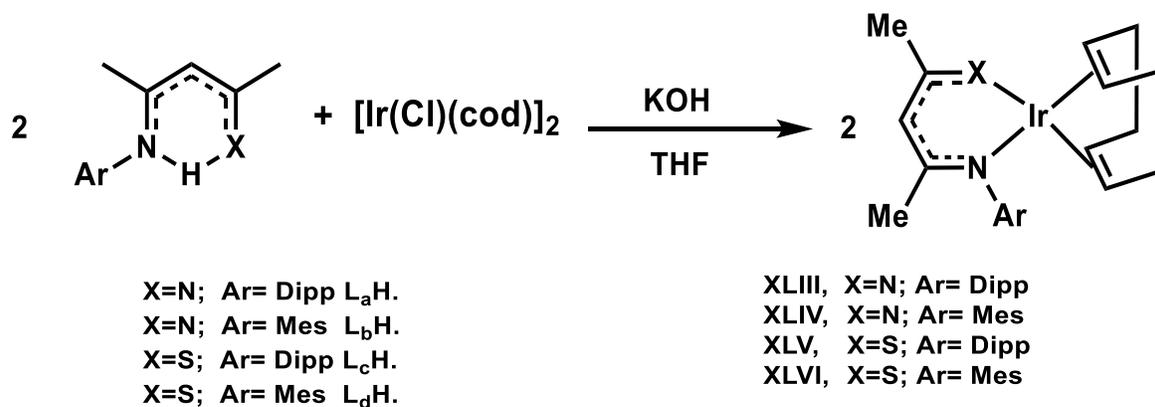
**Figura 10.** Complejos homolépticos y heterolépticos con ligantes **AcNac** y **SacNac**.

<sup>45</sup> Tesis de licenciatura, "Complejos de Níquel y Paladio con ligantes AcNac y SacNac" Christopher Emmanuel Rivas López, Universidad de Guanajuato, Julio 2016.

<sup>46</sup> Xiaohui He, Yingzheng Yao, Xiang Luo, Junkai Zhang, *Organometallics*, **2003**, 22, 4952.

**Capítulo I.**  
**Introducción.**

También dentro del grupo de investigación Jesús R y col. sintetizó una serie de complejos heterolépticos con ligantes AcNac y SacNac con buenos rendimientos, coordinando de manera bidentada por los átomos donadores O,N y N,S, Esquema 16, estos complejos ya han sido probados en catálisis, donde se ha observado actividad en borilaciones.<sup>47</sup>



**Esquema 16.** Complejos heterolépticos de Ir(I) con ligantes **AcNac** y **SacNac**.

<sup>47</sup> Jesús R. G, Tesis de licenciatura "Reactividad de ligantes SacNac y AcNac hacia especies de Ir(I) e Ir(III)", Julio 2016.

### I.3.3 APLICACIONES DE COMPUESTOS DE IRIDIO

La química del iridio ha tenido gran auge desde 1985 se encuentra principalmente en estados de oxidación más comunes exhibidos por los complejos de iridio son Ir(I) y Ir(III), también se han visto reportados complejos en estados de oxidación Ir(-I) a Ir(VI), las especies de iridio con bajos estados de oxidación generalmente contienen ligantes donadores, mientras que en estados de oxidación altos son predominantes los ligantes donadores. Los compuestos de coordinación y organometálicos en Ir(I), configuración  $d^8$ , se pueden encontrar dos especies tales como tetra y penta coordinada, por otro lado, el Ir(III), configuración  $d^6$ , forman comúnmente geometrías octaédricas.

La mayoría de los átomos donantes se unen a Ir(I) y las reacciones de adición oxidativa se presentan regularmente. Los compuestos de coordinación Ir(-I), Ir(0), Ir(II), Ir(IV), Ir(V) e Ir(VI) son más inusuales. 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. A continuación, presento de manera general algunos complejos de Iridio que se encuentra recopilados en la referencia, Figura 11.<sup>48</sup>

Complejo	Aplicación
$[\text{Ir}(\text{Py})(\text{PCy}_3)(\text{cod})]^+$	Catálisis hidrogenación
$[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	Reacciones de adición oxidativa, descarbonilación de esteres 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.
$\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$	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

Figura 11. Complejos de iridio con diferentes coligantes y sus aplicaciones.

<sup>48</sup> L. J. Yellowlees y K. G. Macnamara, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 6, 229-230, (J.A. McCleverty, T. J. Meyer, Eds.), Elsevier Pergamon, New York, 2004.

## **I.4 HIPÓPTESIS Y OBJETIVOS**

### **HIPÓPTESIS**

El adicionar un brazo a los ligantes bidentados  $\beta$ -dicetonas y análogos, mejorará su capacidad para formar complejos en estados de oxidación altos, dada su rigidez estructural. En este sentido, los ligantes trípode monoaniónicos, que se proponen en este trabajo, los cuales contienen, a diferencia de los Tp, átomos de diferente naturaleza duro/blando en el sentido de Pearson, presentarán reactividades diferentes a los Tp.

### **OBJETIVO GENERAL**

Iniciar una línea de investigación que verse sobre el diseño de nuevos ligantes trípodes y su uso en química de coordinación y organometálica.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Preparar nuevos ligantes trípode conteniendo diferentes átomos donadores: O,O,O-O,N,O-, N,N,O-, N,N,S-.
2. Preparar nuevos compuestos de coordinación y organometálicos de Ir(I) conteniendo estos ligantes.
3. Determinar el efecto de los átomos donadores, en la reactividad de estos complejos de Ir(I)

## **CAPÍTULO II**

## CAPÍTULO II

### II. CONSIDERACIONES GENERALES

Todos los estudios espectroscópicos 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 fue analizada 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 del espectro FTIR fue a 32 scans, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en el rango de frecuencia de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se registraron en un equipo Bruker de 500 MHz en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente y 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. Las señales son abreviadas de la siguiente manera: s = singulete; d = doblete; t = triplete; h = heptuplete; m = multiplete.

Los estudios de difracción de rayos-X de los compuestos incluidos en la presente tesis se realizaron en un equipo de difracción de rayos-X de Monocristal SuperNova A (Dual) con Cryostream, fuente de molibdeno (Mova), realizados por el Dr. Gerardo González García. La síntesis de los compuestos de la presente tesis, a menos que se señale otra cosa, se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk.<sup>49</sup>

Los disolventes fueron purificados mediante destilación usando métodos estándar, en condiciones anhidras y previamente desoxigenados. Los precursores de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]_2$ ,  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  se prepararon de acuerdo con las técnicas reportadas en la bibliografía.<sup>50 51</sup>

<sup>49</sup> Shriver, D.F. "The Manipulation of Air-Sensitive Compound" Willey, Interscience, **1986**.

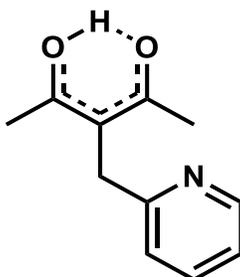
<sup>50</sup> Yang, D.; Long, Y.; Zhang, J.; Zeng, H.; Wang, S.; Li, C. *Organometallics*, **2010**, *29*, 3477.

<sup>51</sup> Herde, J. L., Lambert, J. C. & Senoff, C. V., *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18.

## II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### II.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANTES

#### II.1.1 Síntesis de ligante 3-(piridin-2-metil) penten-2-ona ( $L_1H$ ).



**Ruta de síntesis A.** Una mezcla de acetilacetona (20 mmol, 2 g) y carbonato de sodio (30 mmol, 4.15 g) en 20 mL de DMSO se puso en reflujo durante 5 h. A continuación, se añadió 2-bromometil piridina (20 mmol, 3.5 g) y otro equivalente de carbonato de sodio (30 mmol, 4.15 g) y se reflujo durante otras 8 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se extrajo con 3 x 10 mL de Et<sub>2</sub>O y éste se secó con MgSO<sub>4</sub>. Finalmente, el disolvente se evaporó bajo presión reducida obteniendo un aceite de color rojo. Rendimiento 85 %, 3.24 g.

**Ruta de síntesis B.** En un reactor se adicionó  $L_5$  (26.42 mmol, 5 g) con Pd/C (0.400 g, 10 % en peso) en 200 mL de acetato de etilo, el sistema se desoxigenó con H<sub>2</sub> y se dejó en el deshidrogenador durante 48 h bajo una presión constante de 2.5 bar. Posteriormente el disolvente se evaporó bajo presión reducida, obteniendo un aceite de color rojo. Rendimiento 87 %, 4.39 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Peso molecular: 191.26 g/mol

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CN) 1588,  $\nu$  (CO) 1555.

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: (Enol) 16.84 (s, 1H, O-H-O), 8.45 (d, 1H, *o*-CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.80 Hz), 7.64-7.05 (m, 3H, *o*, *m*, *p*-CH<sub>Py</sub>), 3.81 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 6H, Me).

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: (Ceto) 8.47 (d, 1H, *o*-CH<sub>Py</sub>) (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 4.80 Hz), 7.64-7.05 (m, 3H, *o*, *m*, *p*-CH<sub>Py</sub>), 4.45 (t, 1H, CH), 3.33 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.24 (s, 6H, Me).

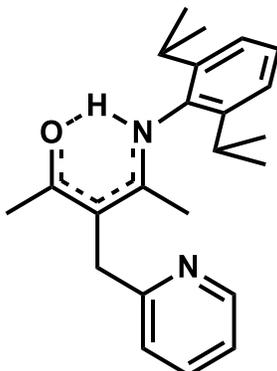
**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: (Enol) 192.2 (CO-CH-CO), 160.1, 149.7, 136.8, 123.6, 121.3 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 107.8 (CO-C-CO), 36.1 (Py-CH<sub>2</sub>-CH), 21.5 (Me-CO-CH-CO-Me).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: (Ceto) 203.9 (CO-CH-CO), 158.0, 149.2, 136.5, 121.7, 121.6 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 66.7 (CO-CH-CO), 35.9 (Py-CH<sub>2</sub>-CH), 29.3 (Me-CO-CH-CO-Me).

## Capítulo II.

### Materiales y Métodos experimentales.

#### II.1.2 Síntesis de 4-(2,6-diisopropilfenil) amin-3-(piridin-2-metil) penten-2-ona ( $L_2H$ ).



En un matraz balón dotado de un sistema de reflujo, se colocaron (5.2 mmol, 0.92 g) de 2,6-Diisopropilanilina y (10.4 mmol, 2 g) de  $L_1H$ , con 200 mg de ácido *p*-toluenosulfónico en 50 mL de etanol. La mezcla de reacción se puso en reflujo durante 48 h. Después de este tiempo el disolvente se evaporó bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color rojo. El compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, utilizando una mezcla de disolventes 1:1 de hexano: éter etílico como eluyente, obteniendo cristales de color blanco. Rendimiento 60 %, 1.10 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Solido cristalino blanco.

Peso molecular: 350.49 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2964,  $\nu$  (CN) 1560,  $\nu$  (CO) 1550.

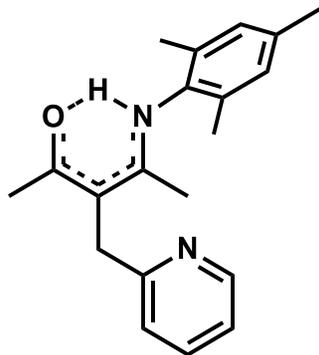
**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**  $\delta$  ppm: 13.48 (s, 1H, N-H-O), 8.54 (d, 1H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.80$  Hz), 7.58-7.05 (m, 3H, *o*, *m*, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 7.27 (t, 1H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.17 (d, 2H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.93 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.05 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.17 (s, 3H, *Me*-CO-C-CN-Me), 1.65 (s, 3H, Me-CO-C-CN-*Me*), 1.18 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.94$  Hz), 1.17 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.94$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**  $\delta$  ppm: 196.4 (CO-CH-CN), 164.0 (CO-CH-CN), 161.9, 149.4, 136.6, 121.1, 120.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 146.0, 134.1, 128.0 (*p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.5 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 101.2 (CO-C-CO), 37.7 ( $\text{Py-CH}_2\text{-CH}$ ), 28.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.0 (*Me*-CO-CH-CN-Me), 24.3, 22.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 16.5 (Me-CO-CH-CN-*Me*).

## Capítulo II.

### Materiales y Métodos experimentales.

#### II.1.3 Síntesis de 4-(2,4,6-trimetilfenil) amin-3-(piridin-2-metil) penten-2-ona ( $L_3H$ ).



En un matraz balón dotado de un sistema de reflujo, se adicionó 2,4,6-trimetilanilina (5.2 mmol, 0.70 g) y  $L_1H$  (10.4 mmol, 2 g) con 150 mg de ácido *p*-toluenosulfónico en 50 mL de tolueno. La mezcla de reacción se puso en reflujo durante 1 día. Después de este tiempo el disolvente se evaporó bajo presión reducida en un rotavapor, de donde se obtuvo un aceite de color rojizo. El compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, con una mezcla de disolventes 1:1 de hexano: éter etílico como eluyente, obteniendo un aceite de color naranja. Rendimiento 65 %, 1.05 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino blanco.

Peso molecular: 308.41 g/mol

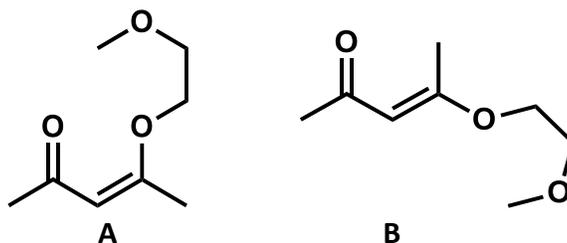
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CN) 1588,  $\nu$  (CO) 1555.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 13.26 (s, 1H, N-H-O), 8.51 (d, 1H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=4.80$  Hz), 7.58-7.05 (m, 3H, *o*, *m*, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 6.88 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.91 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 (s, 3H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 2.13 (s, 6H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 2.13 (s, 3H,  $\text{Me-CO-CH-CN-Me}$ ), 1.63 (s, 3H,  $\text{Me-CO-CH-CN-Me}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 196.3 (CO-CH-CN), 160.1 (CO-CH-CN), 162.0, 149.3, 136.8, 121.0, 120.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 136.7, 135.4, 134.5 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 128.9 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 101.2 (CO-C-CO), 37.7 (Py- $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 28.0 ( $\text{Me-CO-CH-CN-Me}$ ), 20.9 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 18.2 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 15.8 ( $\text{Me-CO-CH-CN-Me}$ ).

**Capítulo II.**  
**Materiales y Métodos experimentales.**

**II.1.4 Síntesis de ligante 4-(2-metoxietoxi) 3-penten-2-ona (L<sub>4</sub>).**



En una ampolla se adicionó acetilacetona (2.12 mmol, 0.21 mL) con 1 eq de NaCO<sub>3</sub> (0.33 g) en 20 mL de acetona previamente secada y desoxigenada; después de 1h de agitación, se adicionó 2-bromometileter (2.12 mmol, 0.2 mL) bajo atm de N<sub>2</sub>, y se dejó con agitación constante en un baño maría a 50 °C durante 48 h. Después de este tiempo el disolvente se evaporó bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color amarillo. El compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, utilizando una mezcla de disolventes 9:1 de éter etílico: éter de petróleo como eluyente, obteniendo un aceite de color amarillo. Rendimiento 20 %, 0.067 g.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Aceite amarillo amarillos.

Peso molecular: 158.19 g/mol

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CN) 1588,  $\nu$  (CO) 1555.

**RMN de <sup>1</sup>H para A (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: 5.14 (s, 1H, CO-CH-CO), 4.16 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.66 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, Me), 2.15 (s, 3H, Me).

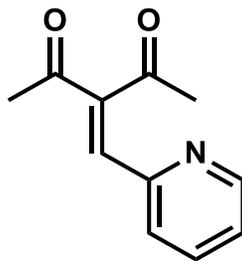
**RMN de <sup>1</sup>H para B (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: 5.45 (s, 1H, CO-CH-CO), 3.91 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.66 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (s, 3H, OMe), 2.31 (s, 3H, Me), 2.04 (s, 3H, Me).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} para A (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: 197.8 (CO-CH-CO), 166.0 (CO-CH-CO-CH<sub>2</sub>), 109.5 (CO-CH-CO), 71.3, 67.87 (CH<sub>2</sub>), 59.3 (OMe), 31.3 (Me-CO-CH-CO-Me), 19.4 (Me-CO-CH-CO-Me).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} para B (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C)**  $\delta$  ppm: 196.8 (CO-CH-CO), 171.8 (CO-CH-CO-CH<sub>2</sub>), 100.0 (CO-CH-CO), 70.1, 67.3 (CH<sub>2</sub>), 59.1 (OMe), 31.8 (Me-CO-CH-CO-Me), 19.5 (Me-CO-CH-CO-Me).

**Capítulo II.**  
**Materiales y Métodos experimentales.**

**II.1.5 Síntesis de ligante 3-(piridin-2-metileno) pentano-2-ona ( $L_5$ ).**



En un matraz schlenk se adicionó 2-piridincarboxaldehído (46 mmol, 5 g) y acetilacetona (46 mmol, 4.67 g) en 290  $\mu$ L de piperidina. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y se cristalizó en metanol a  $-15$   $^{\circ}$ C, obteniendo cristales color blanco. Rendimiento 69 %, 6.00 g.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Cristales blancos.

Peso molecular: 189.21 g/mol

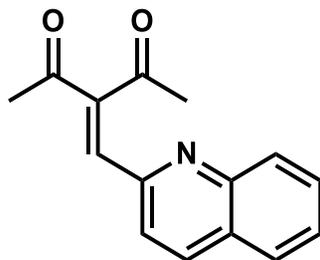
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CO) 1713,  $\nu$  (CO) 1648.

RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$  ppm: 8.60 (d, 1H,  $o\text{-CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.80$  Hz), 7.73 (t, 1H,  $m\text{-CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.66$  Hz), 7.42 -7.26 (m, 2H,  $o$ ,  $p\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 7.33 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 2.47 (s, 3H, **Me**), 2.44 (s, 3H, **Me**).

RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$  ppm: 204.4 (CO-C-CO) 196.3 (CO-C-CO), 151.5, 149.6, 136.8, 126.1, 124.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 144.8 (CO-C-CO), 136.3 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 31.5 (Me-CO-C-CO-Me), 26.8 (Me-CO-C-CO-Me).

**Capítulo II.**  
**Materiales y Métodos experimentales.**

**II.1.6 Síntesis de ligante 3-(quinolina-2-metileno) penten-2-ona (L<sub>6</sub>).**



En un matraz schlenk se adicionaron 2-quinolincarboxialdehido (6.36 mmol, 1 g), acetilacetona (6.36 mmol, 0.63 g) y 37  $\mu$ L de piperidina en 15 mL de etanol. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h a la temperatura ambiente. Después de este tiempo, el disolvente se evaporó bajo presión reducida, obteniendo un sólido color de naranja. Rendimiento 75 %, 1.14 g.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido naranja.

Peso molecular: 239.27 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CO) 1713,  $\nu$  (CO) 1648.

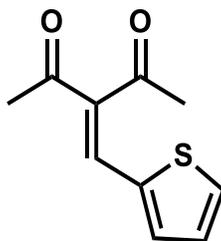
RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  ppm: 8.61-7.24 (m, 6H,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ), 7.50 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 2.58 (s, 3H,  $\text{Me-CO-C-CO-Me}$ ), 2.48 (s, 3H,  $\text{Me-CO-C-CO-Me}$ ).

RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  ppm: 204.2 (CO-C-CO) 196.4 (CO-C-CO), 151.2, 147.8, 137.1, 130.3, 129.5, 127.8, 127.7, 127.5, 122.8 ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$ ), 145.8 (CO-C-CO), 136.4 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 31.8 (Me-CO-C-CO-Me), 26.9 (Me-CO-C-CO-Me).

## Capítulo II.

### Materiales y Métodos experimentales.

#### II.1.7 Síntesis de ligante 3-(tiofeno-2-metileno) penten-2-ona (L<sub>7</sub>).



En un matraz schlenk se colocó 2-tiofenocarboxialdehído (8.91 mmol, 1 g) y acetilacetona (9.41 mmol 0.94 g) a 0 °C con 50  $\mu$ L de piperidina en 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con malla molecular 4 Å. Posteriormente se adicionó ácido acético (0.45 mmol, 5 % mol) con agitación constante durante 12 h a la temperatura ambiente. Después de este tiempos, se filtró la malla molecular y se realizaron 2 lavados con 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Enseguida, se añadió una solución saturada de KCl y el compuesto de interés se extrajo con 3 x 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se secó con  $\text{NaSO}_4$ , se evaporó el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un aceite de color naranja. El producto se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, en una mezcla de eluyente 4:1 de éter de petróleo: acetato de etilo, obteniéndose como un aceite de color naranja. Rendimiento 70 %, 1.21 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Aceite naranja.

Peso molecular: 194.25 g/mol

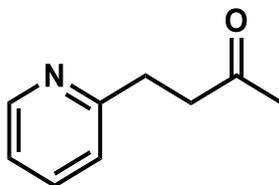
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CO) 1713,  $\nu$  (CO) 1648.

RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  ppm: 7.55 (d, 1H, Th-H), 7.52 (s, 1H, CH=C), 7.34 (d, 1H, Th-H), 7.11 (t, 1H, Th-H), 2.44, 2.41 (s, 2H, Me).

RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  ppm: 205.0 (CO-C-CO) 196.4 (CO-C-CO), 139.6, 136.3, 134.5, 132.7, 132.4, 128.2 (CH=C), 31.4 (Me-CO-C-CO-Me), 26.1 (Me-CO-C-CO-Me).

## II.2. SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

### II.2.1 Síntesis de 4-(piridin-2-il) buten-2-ona, 1.



Una mezcla de acetilacetona (20 mmol, 2 g) y carbonato de sodio (30 mmol, 4.15 g) en 20 mL de DMSO, se puso en reflujo durante una 1 h. A continuación, se añadió 2-bromometil piridina (20 mmol, 3.5 g) y otro equivalente de carbonato de sodio (30 mmol, 4.15 g), y se dejó reflujo durante 2 h. El producto se extrajo 3 X 10 mL con Et<sub>2</sub>O y éste se secó con MgSO<sub>4</sub>. Finalmente, el disolvente se evaporó bajo presión reducida obteniendo un aceite rojo. Rendimiento 60 %, 1.79 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales amarillos.

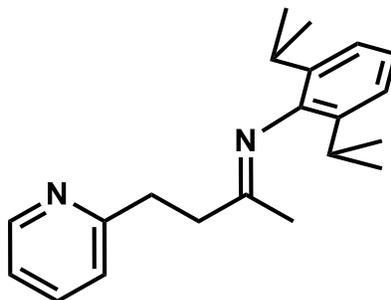
Peso molecular: 149.19 g/mol

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (CO) 1650.

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 8.44 (d, 1H, *o*-CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 4.80 Hz), 7.6-7.00 (m, 3H, *o*, *m*, *p*-CH<sub>Py</sub>), 3.00 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.89 (t, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 1H, CH<sub>3</sub>).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 207.9 (CO), 160.4, 149.1, 136.3, 123.1, 121.2 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 42.4, 31.7 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (Me).

### II.2.2 Síntesis de 2,6-diisopropil-N-(4-(piridin-2-il) buten-2-ona) anilina, 2.



En un matraz balón provisto de un sistema de reflujo, se colocaron (1.05 mmol, 0.18 g) de 2,6-Diisopropilanilina y (2.01 mmol, 0.30 g) de **1** con 40 mg de ácido *p*-toluenosulfónico en 50 mL de Tolueno. La mezcla de reacción se puso en reflujo durante 24 h. Después de este tiempo el disolvente se evaporó bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color café. El compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, utilizando una mezcla de disolventes hexano: éter etílico (7:3) como eluyente. Se llevo evaporo el disolvente a presión reducida, obteniendo un aceite de color amarillo. Rendimiento 45 %, 0.28 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Aceite amarillo

Peso molecular: 308.46 g/mol

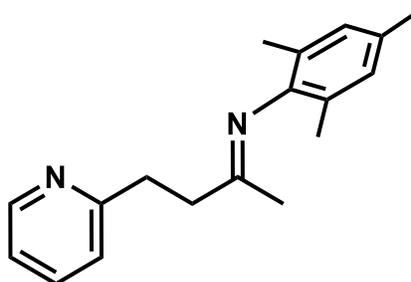
**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 8.55 (d, 1H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.80$  Hz), 7.58-7.10 (m, 3H, *o*, *m*, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 7.06 (d, 2H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.00 (t, 1H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.26 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.98 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.69 (s, 3H, *Me*-CN), 1.06 (dd, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.94$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 170.2 (CN), 161.3, 149.1, 136.2, 122.8, 121.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 146.2, 136.2, 123.4 (*p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.0 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 39.5, 34.1 (*Py*- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 27.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.2, 23.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 16.5 (*Me*-CN).

## Capítulo II.

### Materiales y Métodos experimentales.

#### II.2.3 Síntesis de 2,4,6-trimetil-N-(4-(piridin-2-il) buten-2-ona) anilina, **3**.



En un matraz balón provisto de un sistema de reflujo, se colocaron (1.05 mmol, 0.18 g) de 2,4,6-Trimetil-anilina y (2.01 mmol, 0.30 g) de **1** con 40 mg de ácido *p*-toluenosulfónico en 50 mL de Tolueno. La mezcla de reacción se puso en reflujo durante 24 h. Después de este tiempo el disolvente se evaporó bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color café. El compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, con una mezcla de hexano: éter etílico (7:3) como eluyente, obteniendo un aceite amarillo. Rendimiento 30 %, 0.16 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

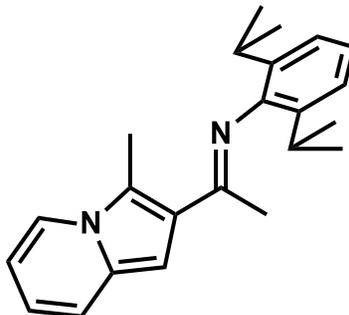
Aceite naranja.

Peso molecular: 266.38 g/mol

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 8.52 (d, 1H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.80$  Hz), 7.58-7.10 (m, 3H, *o*, *m*, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 6.78 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 3.25 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.94 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23 (s, 3H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 1.84 (s, 6H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 1.64 (s, 3H,  $\text{Me-CN}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 170.3 (CN), 161.2, 149.1, 136.2, 123.4, 121.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 146.1, 131.5, 128.8 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 128.4 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 39.7, 34.38 (Py- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 20.6 ( $\text{Me-CN}$ ), 20.0 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 17.6 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ).

#### II.2.4 Síntesis de 2,6-diisopropil-N-(1-(3-metil Indolizina)) anilina, 4.



En un matraz schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó **L<sub>2</sub>H** (1.83 mmol, 0.56 g) y reactivo de Lawesson (0.91 mmol, 0.37 g) en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> previamente secado y desoxigenado. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante a 35°C durante 1.5 h. Después de este tiempo se evaporó el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un aceite de color rojo. El compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, utilizando una mezcla de disolvente hexano: éter etílico (4:1) como eluyente, de la cual se obtuvieron cristales de color amarillo. Rendimiento 45 %, 0.29 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales amarillos.

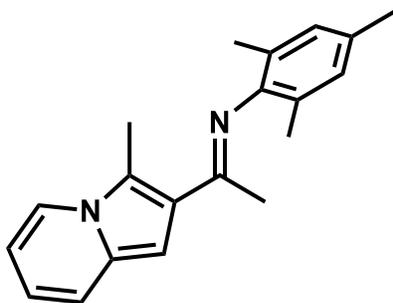
Peso molecular: 332.48 g/mol

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CN) 1591.

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 7.78 (d, 1H, *o*-CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.80 Hz), 7.38-6.60 (m, 3H, *o*, *m*, *p*-CH<sub>Py</sub>), 7.16 (d, 2H, *m*-CH<sub>Ar</sub>), 7.05 (t, 1H, *p*-CH<sub>Ar</sub>), 6.75 (s, 1H, CH), 2.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) 2.87 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.12 (s, 3H, Me-CN), 1.16 (d, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.94 Hz).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 162.4 (CN), 130.1, 120.6, 118.5, 115.2, 110.4, 120.6 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 146.1, 135.1, 121.8 (*m*-CH<sub>Ar</sub>), 123.9, 119.63 (Cq), 121.7 (*p*-CH<sub>Ar</sub>), 98.1 (CH), 27.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.2 (Me-CN), 10.1 (CH<sub>3</sub>).

### II.2.5 Síntesis de 2,4,6-trimetil-N-(1-(3-metil Indolizina)) anilina, 5.



En un matraz schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adiciono **L<sub>3</sub>H** (1.83 mmol, 0.56 g) y reactivo de Lawesson (0.915 mmol, 0.37 g) en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> previamente secado y desoxigenado. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante a 35°C durante 1.5 h. Después de este tiempo se evaporó el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un aceite de color rojo. El compuesto de interés se purificó en una columna de cromatografía de gel de sílice, utilizando una mezcla de disolvente de hexano: éter etílico (4:1) como eluyente, de la cual se obtuvieron cristales de color amarillo. Rendimiento 65 %, 0.34 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Cristales amarillos.

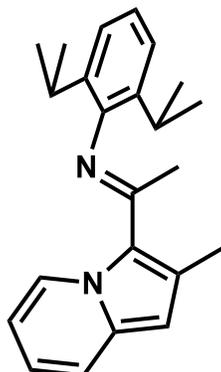
Peso molecular: 290.39 g/mol

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CN) 1588.

**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 7.77 (d, 1H, *o*-CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.80 Hz), 7.47-6.59 (m, 3H, *o*, *m*, *p*-CH<sub>Py</sub>), 6.90 (s, 2H, *m*-CH<sub>Ar</sub>), 6.73 (s, 1H, CH), 2.89 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 3H, (Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(Me)), 2.10 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 6H, (Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(Me)).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 162.9 (CN), 146.0, 120.8, 118.6, 115.2, 110.3 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 130.3, 130.0, 124.6, 124.3, ((Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(Me)), 127.4 (*m*-CH<sub>Ar</sub>), 120.6, 119.8 (Cq), 98.1 (CH), 19.6 ((Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(Me)), 18.66 (Me-CN), 17.1 (Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(Me), 10.2 (Me).

### II.2.6 Síntesis de 2,6-diisopropil-N-(1-(2-metil Indolizina)) anilina 6.



En un matraz balón bajo un sistema de reflujo se adiciono 2,6-Diisopropilanilina (5.2 mmol, 0.91 g) y **L<sub>1</sub>H** (10.4 mmol, 2 g) con 100 mg de ácido *p*-toluenosulfónico en 50 mL de tolueno. La mezcla de reacción se pone en a 130 °C durante 1 día. Después de este tiempo el disolvente se evaporo bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color café. Rendimiento 55 %, 0.95 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Aceite café

Peso molecular: 332.48 g/mol

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CN) 1592.

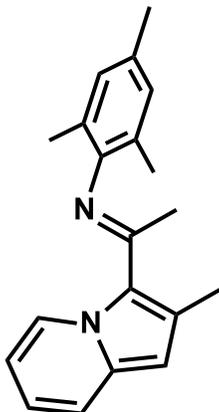
**RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 8.59 (d, 1H, *o*-CH<sub>Py</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 4.80 Hz), 7.61-6.91 (m, 3H, *o*, *m*, *p*-CH<sub>Py</sub>), 7.42 (t, 1H, *p*-CH<sub>Ar</sub>), 7.22 (d, 2H, *m*-CH<sub>Ar</sub>), 6.47 (s, 1H, CH), 2.47 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, Me-CN), 1.10 (d, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.94 Hz).

**RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):**  $\delta$  ppm: 156.4, 149.1, 135.8, 120.6, 119.0, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N), 147.4, 133.4, 123.9 (*m*-CH<sub>Ar</sub>), 129.2 (*p*-CH<sub>Ar</sub>), 128.6, 128.4 (Cq), 119.8 (CN), 105.9 (CH), 24.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.8 (Me-CN), 12.6 (CH<sub>3</sub>).

## Capítulo II.

### Materiales y Métodos experimentales.

#### II.2.7 Síntesis de 2,4,6-trimetil-N-(1-(2-metil Indolizina)) anilina, 7.



En un matraz balón bajo un sistema de reflujo se adiciono 2,4,6-trimetilanilina (5.2 mmol, 0.70 g) y **L1H** (10.4 mmol, 2 g) con 150 mg de ácido *p*-toluenosulfónico en 50 mL de tolueno. La mezcla de reacción se pone en a 130 °C durante 1 día. Después de este tiempo el disolvente se evaporo bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color café. Rendimiento 65 %, 0.98 g.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Aceite café

Peso molecular: 290.39 g/mol

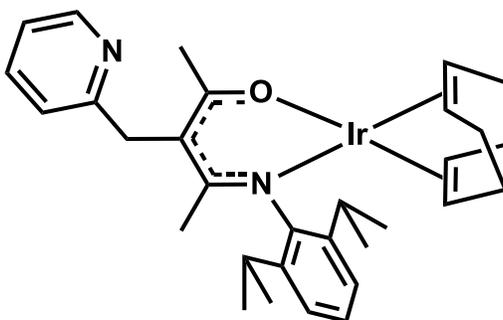
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 3000,  $\nu$  (CN) 1588.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**  $\delta$  ppm: 8.58 (d, 1H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.80$  Hz), 7.61-6.99 (m, 3H, *o*, *m*, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 6.99 (s, 2H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 6.44 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 2.35 (s, 3H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 2.24 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 6H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 1.91 (s, 1H,  $\text{Me-CN}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):**  $\delta$  ppm: 156.6, 149.0, 135.9, 120.7, 119.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 138.0, 136.6, 134.1, 128.7, 127.3 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 128.8 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 (CN), 127.8, 119.8 (Cq), 105.8 (CH), 21.1 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 17.4 ( $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 12.1 (Me), 12.0 (Me-CN).

## II.3. SÍNTESIS DE COMPLEJOS HETEROLÉPTICOS DE IRIDIO

### II.3.1 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{L}_3)(\text{cod})]$ , **8**.



En un tubo schlenk se adiciono **L<sub>2</sub>H** (0.15 mmol, 52 mg) y  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (0.074 mmol, 50 mg) con 1.1 eq de KOH en una mezcla de THF : Agua; 10 : 0.1 mL previamente desoxigenado. La reacción se agito a temperatura ambiente durante 5 h bajo atmosfera de nitrógeno, posteriormente evaporo el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un sólido color amarillo. Rendimiento de 75 %, 73 mg.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido naranja-amarillo

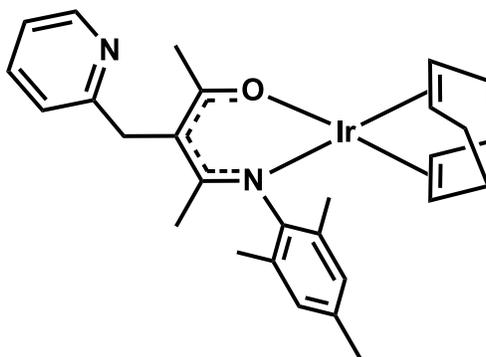
Peso molecular: 649.88 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2959,  $\nu$  (CN) 1552,  $\nu$  (CO) 1430.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 8.51 (d, 1H, *o*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.80$  Hz), 7.56 (t, 1H, *m*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.66$  Hz), 7.15-7.05 (m, 2H, *o*, *p*- $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 7.15 (d, 2H, *m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.12 (t, 1H, *p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.18 (m, 2H, = $\text{CH}$  cod), 3.99 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.23 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.52 (m, 2H, = $\text{CH}$  cod) 2.19 (s, 3H, **Me**-CO-C-CN-**Me**), 2.12, 1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.11, 1.56 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  cod) 1.64 (s, 3H, Me-CO-C-CN-**Me**), 1.36 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.94$  Hz), 0.94 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.94$  Hz).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 176.7 (CO-CH-CN), 165.3 (CO-CH-CN), 161.6, 149.4, 136.5, 121.0, 120.7 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 145.2, 140.5, 135.9 (*p*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123.4 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.2 (CO-C-CO), 125.9 (*m*- $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.2 (CO-C-CO), 65.7, 60.1 (=CH, cod), 40.5 (Py- $\text{CH}_2$ -CH), 32.2 ( $\text{CH}_2$  cod), 29.2 ( $\text{CH}_2$  cod), 27.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.7 (**Me**-CO-CH-CN-**Me**), 24.5, 23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.6 (Me-CO-CH-CN-**Me**).

### II.3.2 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{L}_3)(\text{cod})]$ , 9.



En un tubo schlenk se adiciono  $\text{L}_3\text{H}$  (0.07 mmol, 23 mg) y  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (0.037 mmol, 25 mg) con 1.1 eq de KOH en una mezcla de THF : Agua; 10 : 0.1 mL previamente desoxigenado. La reacción se agito a temperatura ambiente durante 5 h bajo atmosfera de nitrógeno, posteriormente se llevó evaporó el disolvente bajo presión reducida, obteniendo un sólido color amarillo. Rendimiento 80 %, 34 mg.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido naranja-amarillo

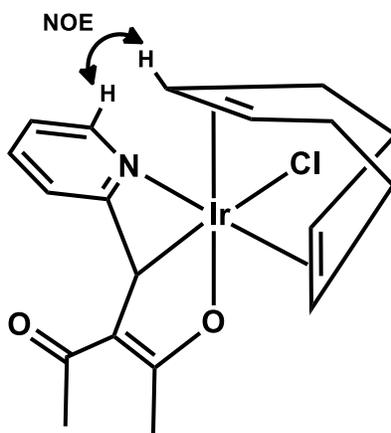
Peso molecular: 607.81 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (C-H) 2996,  $\nu$  (CN) 1582,  $\nu$  (CO) 1445.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 8.51 (d, 1H,  $o\text{-CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.80$  Hz), 7.58 (t, 1H,  $m\text{-CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.66$  Hz), 7.28-7.25 (m, 2H,  $o, p\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 6.86 (s, 2H,  $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 4.12 (m, 2H, =CH cod), 3.98 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.44 (m, 2H, =CH cod), 2.28 (s, 3H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 2.14 (s, 6H,  $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 2.17 (s, 3H,  $\text{Me-CO-C-CN-Me}$ ), 2.13 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  cod), 1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  cod) 1.51 (s, 3H,  $\text{Me-CO-C-CN-Me}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 176.9 (CO-CH-CN), 165.3 (CO-CH-CN), 161.8, 149.4, 136.6, 121.0, 120.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 145.4, 134.4, 130.0 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 128.7 ( $m\text{-CH}_{\text{Ar}}$ ), 104.2 (CO-C-CO), 65.6, 59.3 (=CH cod), 40.5 (Py- $\text{CH}_2$ -CH), 32.7, 29.3 ( $\text{CH}_2$  cod) 26.8 ( $\text{Me-CO-C-CN-Me}$ ), 20.7 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ), 20.6 ( $\text{Me-CO-C-CN-Me}$ ), 18.6 ( $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$ ).

### II.3.3 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-L}_5)(\text{cod})]$ , **10**.



En un tubo schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionó  $L_5$  (0.744 mmol, 140 mg) e  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$  (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 2 x 10 mL de éter etílico. Se cristalizó en una mezcla éter de petróleo/hexanos obteniendo cristales color crema. Rendimiento de 75 %, 292 mg.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido crema

Peso molecular: 525.03 g/mol

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

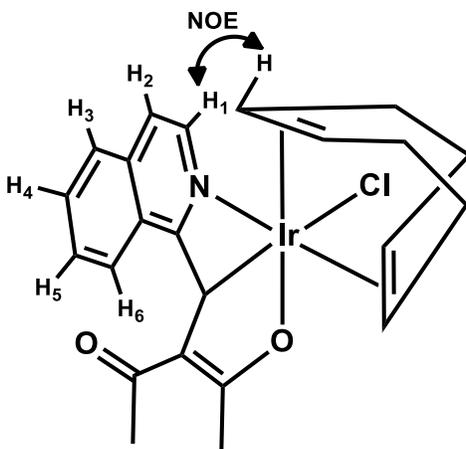
**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 8.36 (d, 1H,  $o\text{-CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.80$  Hz), 7.68 (t, 1H,  $m\text{-CH}_{\text{Py}}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.66$  Hz), 7.26-7.21 (m, 2H,  $o, p\text{-CH}_{\text{Py}}$ ), 5.15 (s, 1H, Py-CH), 4.63 (m, 1H, =CH cod), 4.37 (m, 1H, =CH cod), 4.23 (m, 1H, =CH cod), 4.02 (m, 1H, =CH cod), 3.15, 2.38 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.64 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.62, 1.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.59, 1.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.35 (s, 3H, Me-CO-C-CO-Me), 2.20 (s, 3H, Me-CO-C-CO-Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 192.4 (CO-C-CO), 186.3 (CO-CH-CO), 177.2, 142.3, 138.6, 123.2, 122.8 ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), 118.7 (Me-CO-C-CO-Me), 89.5, 81.34, 80.9, 80.5 (=CH cod), 32.7, 32.45, 29.8, 26.6 ( $\text{CH}_2$  cod), 29.4 (Me-CO-C-CO-Me), 24.4 (Py-CH), 24.0 (Me-CO-C-CO-Me).

## Capítulo II.

### Materiales y Métodos experimentales.

#### II.3.4 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{L}_6)(\kappa^3\text{-L}_6)(\text{cod})]$ , **11**.



En un tubo schlenk bajo atmosfera de nitrógeno se adiciono  $L_6$  (0.125 mmol, 30 mg) y  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$  (0.062 mmol, 42 mg) en 30 mL THF previamente desoxigenado. La reacción se agito a temperatura ambiente durante 2 h, después de este tiempo el disolvente se evaporo bajo presión reducida, obteniendo un sólido color crema, se lavó con 2 x 10 mL de éter etílico. Rendimiento de 70 %, 50 mg.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido crema

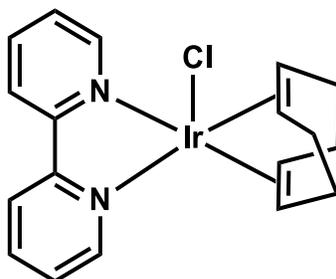
Peso molecular: 577.13 g/mol

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (CO) 1526.

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 9.52 (d, 1H, Py- $H_1$ ,  $^3J_{12} = 8.30$  Hz), 8.08 (d, 1H, Py- $H_3$ ,  $^3J_{34} = 8.50$  Hz), 7.76 (m, 1H, Py- $H_5$ ), 7.75 (m, 1H, Py- $H_2$ ), 7.54 (m, 1H, Py- $H_4$ ), 7.36 (d, 1H, Py- $H_6$ ,  $^3J_{65} = 8.50$  Hz), 5.26 (s, 1H, Py-CH), 4.79 (m, 1H, =CH cod), 4.69 (m, 1H, =CH cod), 4.36 (m, 1H, =CH cod), 4.12 (m, 1H, =CH cod), 3.33, 2.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.60, 1.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.47, 2.40 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  cod), 2.39 (s, 3H, Me-CO-C-CO-Me), 2.21 (s, 3H, Me-CO-C-CO-Me).

**RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 192.2 (CO-C-CO), 186.8 (CO-C-CO), 178.8, 144.5, 127.8 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$ ), 138.9 ( $\text{C}_3$ ), 131.7 ( $\text{C}_5$ ), 128.6 ( $\text{C}_2$ ), 127.1 ( $\text{C}_4$ ), 124.1 ( $\text{C}_1$ ), 121.0 ( $\text{C}_6$ ), 118.7 (Me-CO-C-CO-Me), 90.1, 83.4, 81.1, 78.7 (=CH cod), 32.8, 32.8, 29.7, 26.5 ( $\text{CH}_2$  cod), 29.2 (Me-CO-C-CO-Me), 25.9 (Py-CH), 24.0 (Me-CO-C-CO-Me).

II.3.5 Síntesis del complejo  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})(\text{bpy})]$ , **12**.



En un tubo schlenk se colocó, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , (0.038 mmol, 30 mg) del complejo **10** y (0.038 mmol, 5 mg) de la 2,2'-bipiridina, en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  previamente secado y desoxigenado. Inmediatamente se observó un cambio de coloración de la mezcla de reacción, pasando ésta de incoloro a un color morado. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 h. Posteriormente, se llevó a sequedad bajo presión reducida, obteniendo un sólido color morado. Rendimiento 45 %, 8 mg.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido morado

Peso molecular: 492.03 g/mol

**RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  ppm: 8.32 (d, 4H, Bpy), 8.08, 7.53 (t, 4H, Bpy), 3.80 (m, 4H, cod), 2.46 (m, 4H, cod), 1.79 (m, 4H, cod).

## **CAPÍTULO III**

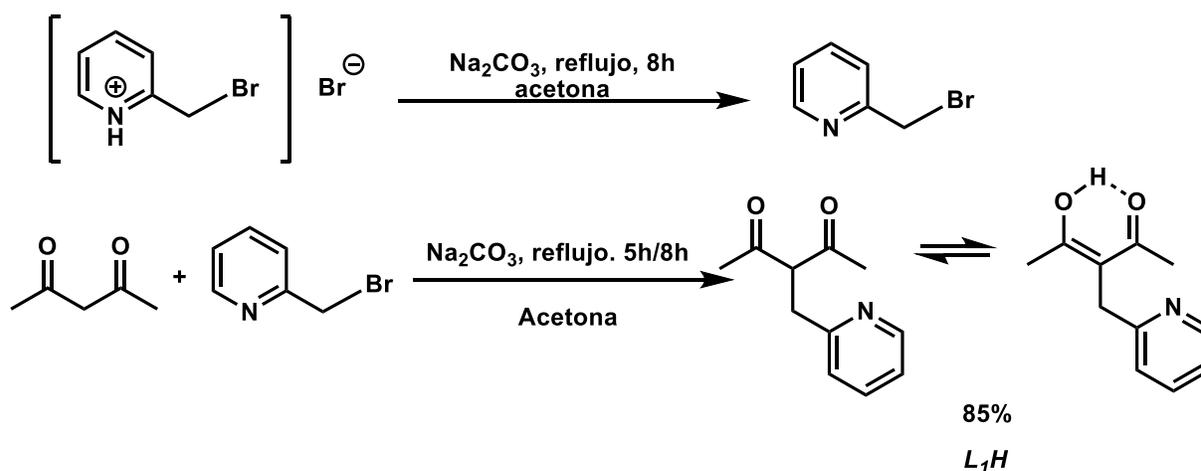
## CAPÍTULO III

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los últimos años se ha prestado especial interés en los ligantes asimétricos, X,Y-donadores, especialmente cuando X= átomo duro y Y= átomo blando, lo cual confiere propiedades hemilábiles al ligante.<sup>52</sup> En esta sección, se discute la síntesis y la caracterización de una serie de complejos heterolépticos de Iridio, conteniendo ligantes trípode tipo **Acac** y **AcNac**. Los ligante trípode **Acac** y **AcNac** son de la familia de las acetilacetonatos que presentan la capacidad de utilizar átomos O,O,O-, O,N,O- y N,N,O-donadores, para coordinar al centro metálico.

#### III.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANTES

Para la síntesis del ligante **L<sub>1</sub>H** se probaron varias metodologías. Inicialmente, se siguieron las condiciones descritas en la bibliografía por Xiang y col.,<sup>53</sup> en el Esquema 17 se recoge la reacción. Así, el tratamiento de la acetilacetona (**Acac**) con un equivalente de la 2-bromometilpiridina, previamente obtenida por neutralización del bromohidrato, conlleva a la formación del producto **L<sub>1</sub>H**; cabe mencionar, que por RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ver anexo A y métodos experimentales, se puede determinar la existencia de dos tautómeros, la forma ceto y la enol, en una relación 2:1, respectivamente.



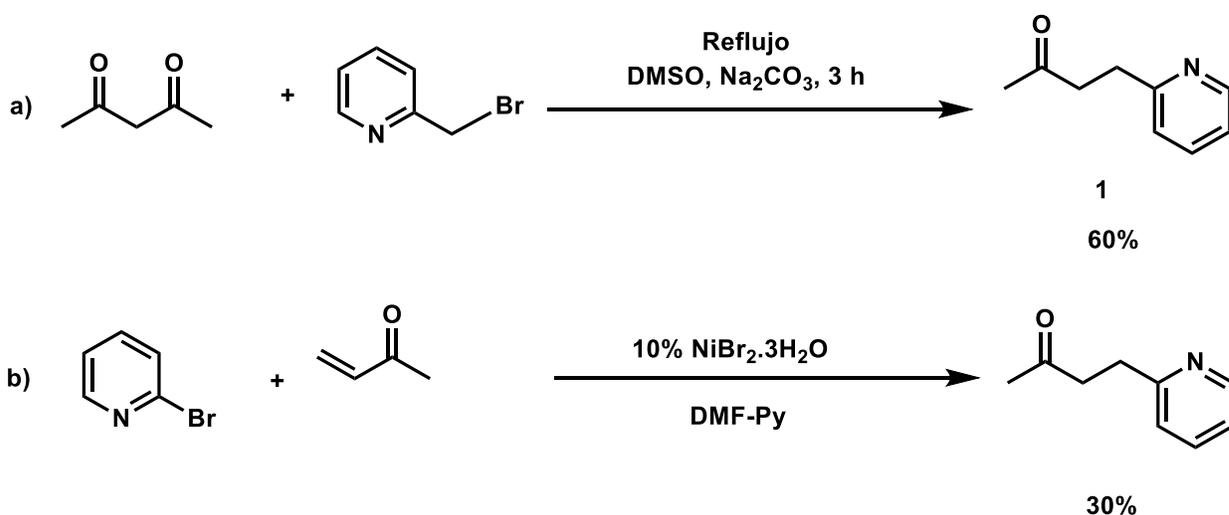
Esquema 17. Síntesis de **L<sub>1</sub>H** a partir de la bromometilpiridina y la acetilacetona.

<sup>52</sup> a) D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 813. (b) J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 3455. (c) H. Fan, D. Adhikari, A. A. Saleh, R. L. Clark, F. J. Zuno-Cruz, G. Sanchez Cabrera, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1735.

<sup>53</sup> Xiang Zhang, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 24, No. 5, **2012**.

**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

Es importante mencionar, que la reacción es muy susceptible a la cantidad de agua presente, así como a la temperatura; de tal forma que, pudimos obtener el producto de la hidrólisis de **L<sub>1</sub>H**, la 4-(piridin-2-il)butan-2-ona **1** en diferentes proporciones; incluso, como producto único cuando la reacción se llevó a cabo en DMSO a 180 °C, ver Esquema 18a. El producto de la hidrólisis ya ha sido reportado en la bibliografía, pero con otra metodología, ver Esquema 18b.<sup>54</sup> Cabe señalar que, comparando los rendimientos, los descritos aquí son mayores a los ya reportados. La caracterización se realizó mediante la comparación de las señales en RMN de <sup>1</sup>H, particularmente por las señales características y desplazamientos de los protones de los metilenos, 3.00 ppm (t, 2H) y 2.89 ppm (t, 1H) (ver anexo A y métodos experimentales).



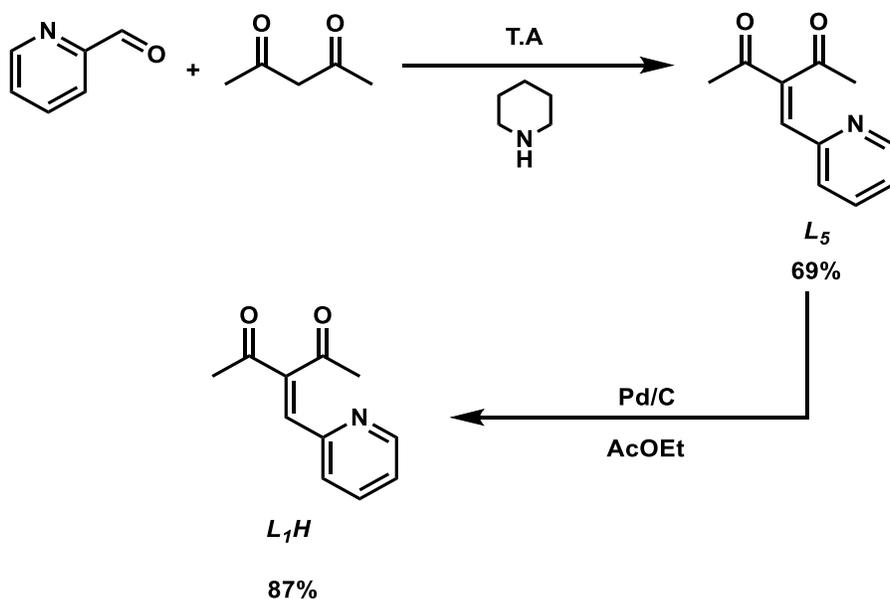
**Esquema 18.** Método a. Reacción de hidrólisis del producto **L<sub>1</sub>H**. Método b. Reportado previamente.<sup>55</sup>

Debido a lo anterior, desarrollamos una metodología alterna para la síntesis del ligante **L<sub>1</sub>H**. Así, inicialmente sintetizamos la 3-(piridin-2-ilmetil)pentano-2,4-diona, **L<sub>5</sub>**, ya descrita en la bibliografía,<sup>55</sup> mediante una condensación de Knoevenagel entre la acetilacetona con un equivalente del 2-piridincarboxialdehído y utilizando como base la piperidina. El ligante neutro potencialmente tridentado **L<sub>5</sub>** se caracterizó por comparación de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H con los reportados en la bibliografía (ver anexo A y métodos experimentales). Ya con **L<sub>5</sub>** se llevó a cabo la reducción del enlace C=C en fase heterogénea, utilizando paladio soportado sobre carbono, **L<sub>1</sub>H**, Esquema 19.

<sup>54</sup> Condon, O.; Dupré, D.; Lachaise, I.; Nédélec, J. *Synthesis*, **2002**, 12, 1752.

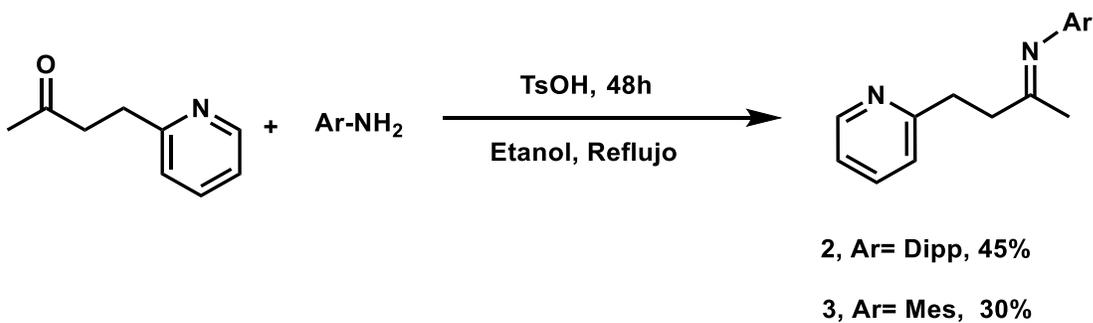
<sup>55</sup> Esko K. Pohjala., *Heterocycles*, **1976**, 7, 275.

Capítulo III.  
Resultados y Discusión.



Esquema 19. Ruta de síntesis B, para la obtención del ligante  $L_1H$ .

Aprovechando la síntesis de **1**, producto obtenido en la reacción hidrolisis discutido anteriormente, decidimos preparar los ligandos bidentados N,N-donadores **2** y **3** a partir de la reacción de condensación 1:1 con las correspondientes aminas primarias. Estos nuevos compuestos se obtienen como aceites de color naranja, y son solubles en la mayoría de los disolventes comunes orgánicos, Esquema 20.



Esquema 20. Ruta de síntesis del compuesto **2** y **3**.

Ambos espectros de RMN de  $^1H$  son muy parecidos en la parte del fragmento etilpiridina. Así, se observan las señales características de los protones metilenos como un par de tripletes alrededor de 3.26 ppm (t, 2H) y 2.98 ppm (t, 2H), así como los protones aromáticos de la piridina. La diferencia esencial se encuentra en las señales de los protones de los fragmentos Ar (Ar =  $C_6H_3-2,4-CH(CH_3)_2$ ;  $C_6H_2-2,4,6-(CH_3)_3$ ), de tal manera que, un doblete de dobletes a 1.06 (dd, 6H) y un heptuplete a 2.56 (h, 2H) son propio del isopropilo, **2**; mientras que un singulete a 1.84 (s, 6H) y otro a 2.23 ppm (s, 3H) son debidos al mesitilo, **3**, Figura 12.

Capítulo III.  
Resultados y Discusión.

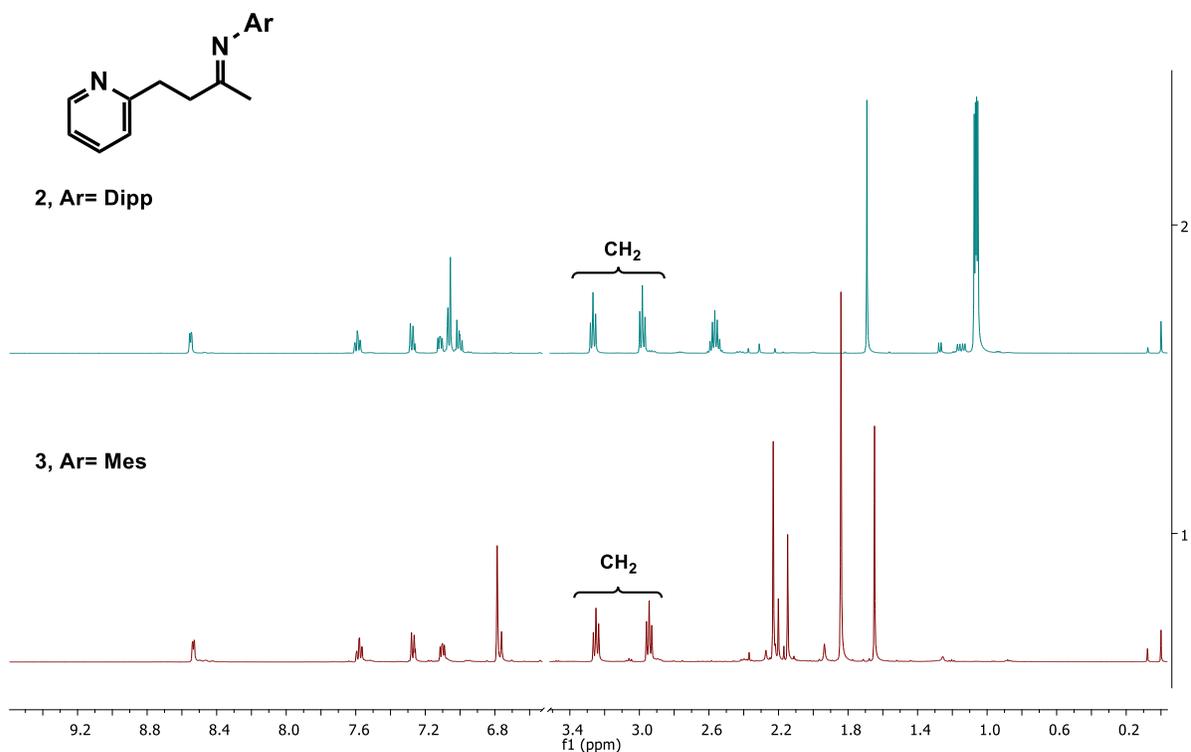
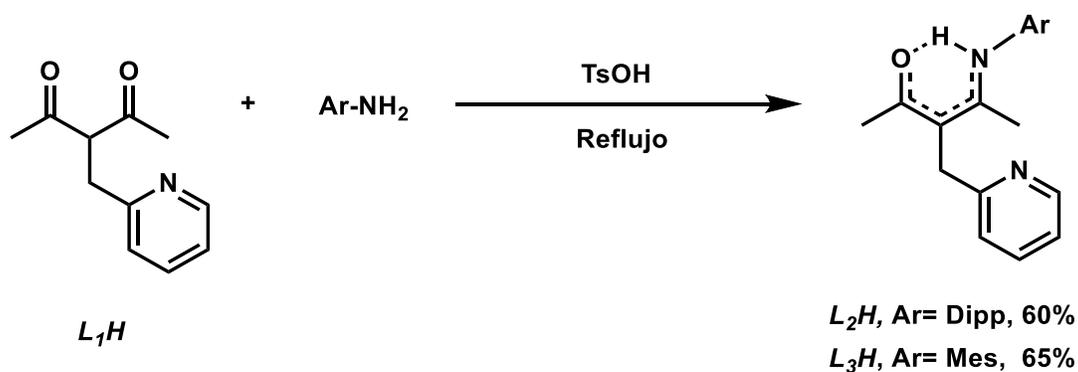


Figura 12. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de 2 y 3.

Para la síntesis de ligantes trípode N,N,O- y N,N,S-donadores, partimos de los ligantes **AcNac** y **SacNac**.<sup>56</sup> Así, inicialmente se llevó a cabo la metodología utilizada anteriormente; es decir, la sustitución del protón metino del **AcNac** o del **SacNac** con la 2-bromometilpiridina respectivamente. Sin embargo, los resultados no fueron los esperados, la sustitución se realizó en el átomo de N o en del O, e inclusive en el átomo de azufre. Además, se observaron productos de descomposición. Por lo cual, no se prosiguió con esta ruta de síntesis.

Por lo anterior, se decidió llevar a cabo la reacción de condensación 1:1 entre la correspondiente amina primaria Ar-NH<sub>2</sub> (donde Ar= (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) con **L<sub>1</sub>H** en reflujo, lo que condujo a los compuestos esperados **L<sub>2</sub>H** y **L<sub>3</sub>H** como sólidos cristalinos de color blanco, Esquema 21.

<sup>56</sup> Ruiz Plaza, D., Alvarado-Monzón, J. C., Andreu de Riquer, G. A., González-García, G., Höpfl, H., de León Rodríguez, L. M. and López, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 3, 874.



Esquema 21. Ruta de síntesis de ligantes  $L_2H$  y  $L_3H$ .

La caracterización de estos ligantes se llevó a cabo mediante espectroscopia de RMN (ver anexo A y métodos experimentales) y en la Figura 13 se muestran los espectros de RMN de  $^1H$  de  $L_2H$  y  $L_3H$ . Como se desprende de estos espectros, los ligantes se encuentran en la forma tautomérica enol-imina. Así, se observa una señal ancha a 13.48 ppm para  $L_2H$  y a 13.29 ppm para  $L_3H$  propias del protón puente N-H-O, las cuales se encuentran desplazadas a campo alto respecto al protón puente O-H-O del compuesto de partida  $L_1H$ . Por otro lado, los protones aromáticos tanto del fragmento de la piridina como del fenilo se hallan alrededor de 8.53 a 7.17 ppm. Los protones metilenos del fragmento metilpiridina, se encuentran cerca de 3.93 ppm, en ambos compuestos.

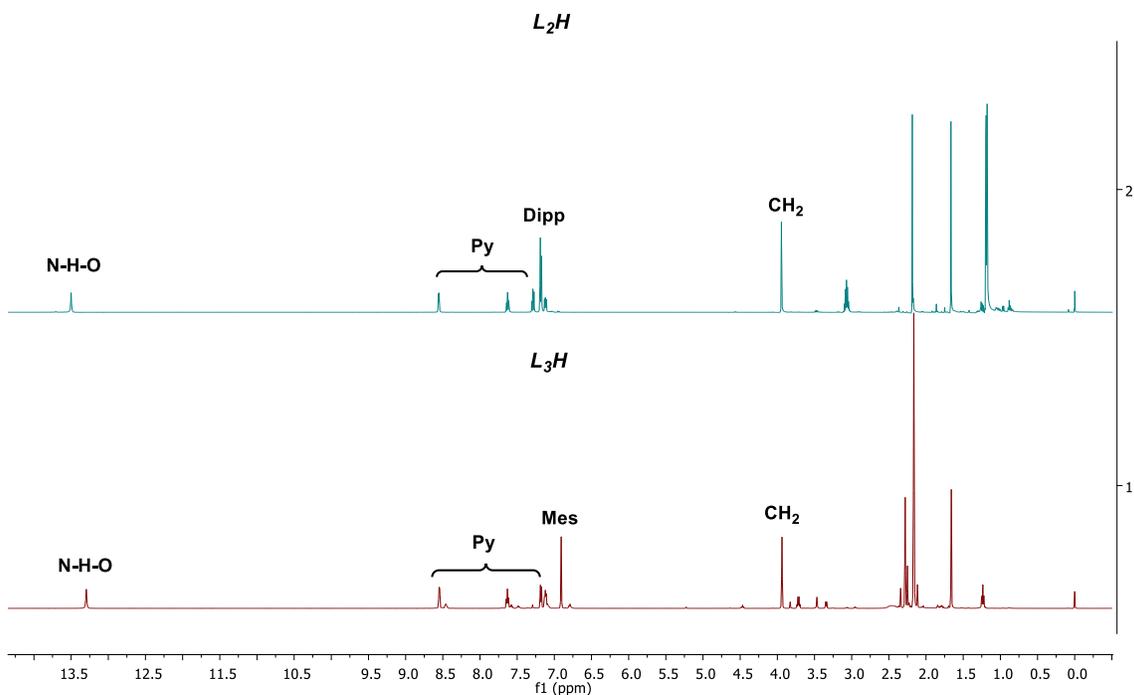
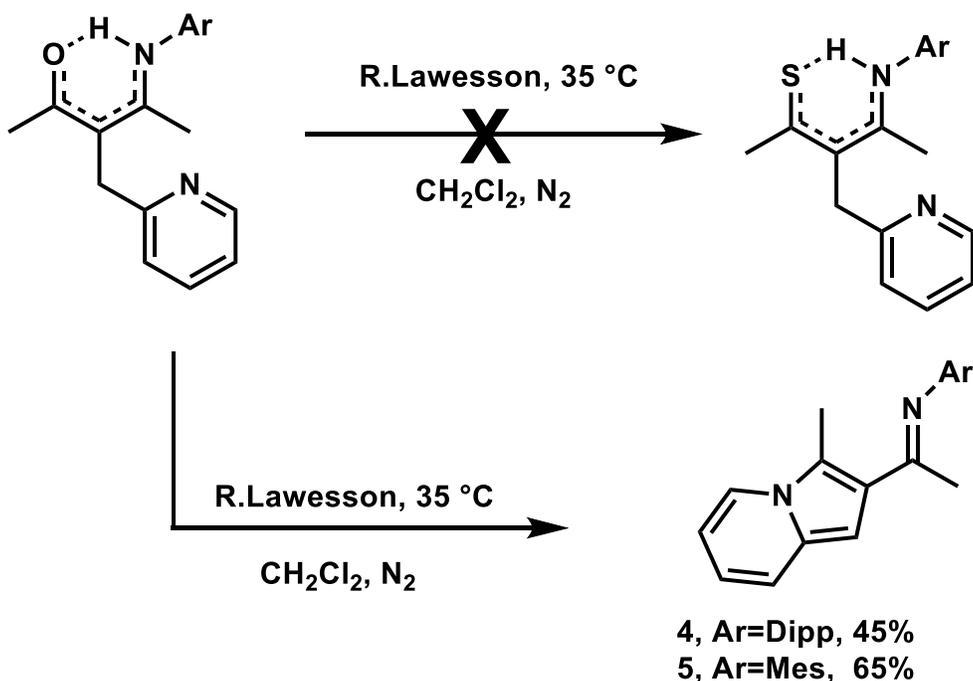


Figura 13. Espectro de RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ ) de  $L_2H$  y  $L_3H$ .

**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

Para la síntesis de los ligandos conteniendo los átomos donadores N,N,S-, partimos de los compuestos  $L_2H$  y  $L_3H$ , intercambiando el átomo de oxígeno por el de azufre, mediante la adición de un exceso de reactivo de Lawesson, <sup>57</sup> Esquema 22. De manera inesperada, en lugar de los ligandos N,N,S- se obtuvieron los compuestos ciclados indolizinas **4** y **5** como cristales de color amarillos. La caracterización de estos compuestos se llevó a cabo por espectroscopias de RMN e IR, y en uno de los casos, por difracción de rayos X de monocristal.

Los espectros de RMN de los compuestos **4** y **5**, son muy parecidos, por lo que discutiremos solo uno de ellos, la indolizina **5**. Así, en el espectro de RMN de  $^1H$ , el protón metino del anillo de cinco miembros se encuentra 6.73 ppm (s, 1H) mientras que los 4 protones del anillo de la piridina resuenan a 7.77 (d, 1H), 7.40 (d, 1H) 6.67 (t, 1H) y 6.60 (t, 1H) ppm y los protones aromáticos del anillo del mesitilo a 6.91 (s, 2H) ppm; a campo más alto encontramos los cuatro singuletes a 2.89 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.10 (s, 3H) y 2.07 (s, 6H) ppm, correspondientes a los cinco metilos. En RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ , además de los carbonos propios de los grupos discutidos anteriormente, se observan un singulete desplazado a 162.1 ppm, propio del carbón imino, C=N. La asignación de las señales se realizó con ayuda de los espectros bidimensionales: COSY, HSQC, HMBC y NOESY.

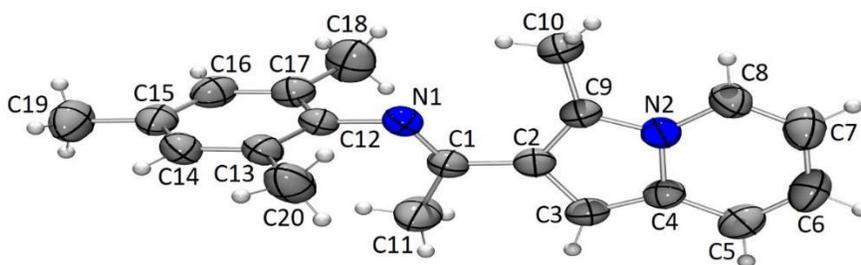


**Esquema 22.** Ruta de síntesis de indolizinas de **4** y **5**.

<sup>57</sup> Ruiz Plaza, D., Alvarado-Monzón, J. C., Andreu de Riquer, G. A., González-García, G., Höpfl, H., de León Rodríguez, L. M. and López, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 3, 874.

**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

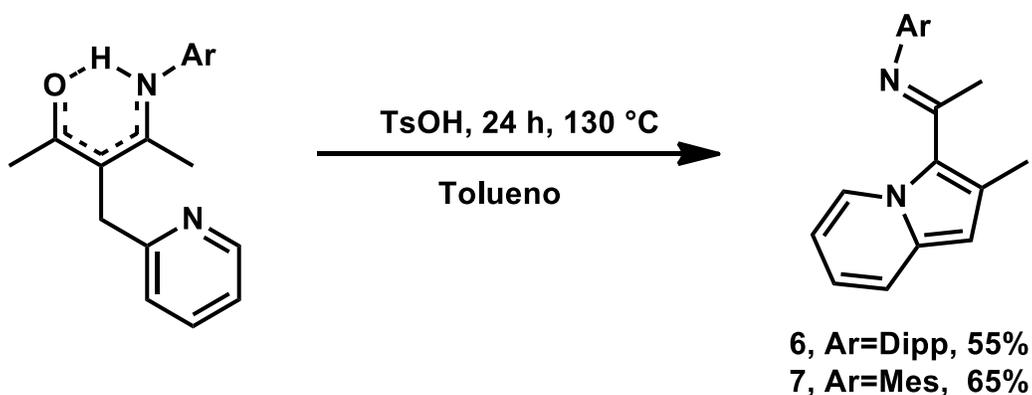
La estructura de **5** propuesta por espectroscopía se confirmó a través de un estudio de difracción de rayos-X de monocristal, los cuales se obtuvieron mediante evaporación lenta de una mezcla Hexanos/Éter etílico. En la figura 14 se muestra el diagrama ORTEP de este compuesto con elipsoides de probabilidad al 50%, y en el anexo B se presentan los datos de distancias y ángulos de enlace. La distancia de enlace C(1)-C(2) de 1.463 Å es mayor que la de un doble enlace, por ejemplo, la del C(7)-C(8) en el anillo de la piridina que es de 1.341 Å; pero es significativamente menor que la de un enlace sencillo, como la del C(17)-C(18) que es de 1.511 Å, lo que sugiere una deslocalización a través del fragmento del indolizina y que llega al doble enlace de la imina, distancia C=N de 1.289 Å. Por otro lado, el anillo del grupo mesitilo se encuentra casi perpendicular al anillo del grupo indolizina, como lo muestra el ángulo de 82.19° que se forma por los planos diedrales C(20)-C(12)-C(17)-C(18) y C(3)-C(2)-C(1)-N(1).



**Figura 14.** Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del compuesto **5**, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>.

Hace ya muchos años, Esko Pohala<sup>57</sup> describió la formación de indolizinas, mediante la reacción de Perkin a partir del aldehído 2-piridincarbaldéhído con compuestos 1,3-dicarbonilos. Demostró, que las indolizinas fueron formadas vía los correspondientes productos de condensación, a partir de reacciones de ciclación con ácido acético, anhídrido benzoico o en dimetilsulfóxido a altas temperaturas. De nuestro conocimiento, no tenemos información del efecto que tiene el átomo de azufre en estas reacciones de ciclación, a tal grado que, se lleve incluso a la temperatura ambiente como en lo descrito aquí.

Cabe señalar, que en las reacciones de condensación descritas anteriormente para obtener los compuestos **L<sub>2</sub>H** y **L<sub>3</sub>H** observamos la formación minoritaria de los compuestos **6** y **7**, análogos a las indolizinas **4** y **5**, especialmente cuando la temperatura de la reacción fue alta. De tal manera que, en un experimento paralelo se puso en reflujo de tolueno **L<sub>n</sub>H** (n=1,2) con ácido p-toluensulfónico, lo que condujo con buenos rendimientos a la formación de compuestos aceitosos **6** y **7**, Esquema 23.



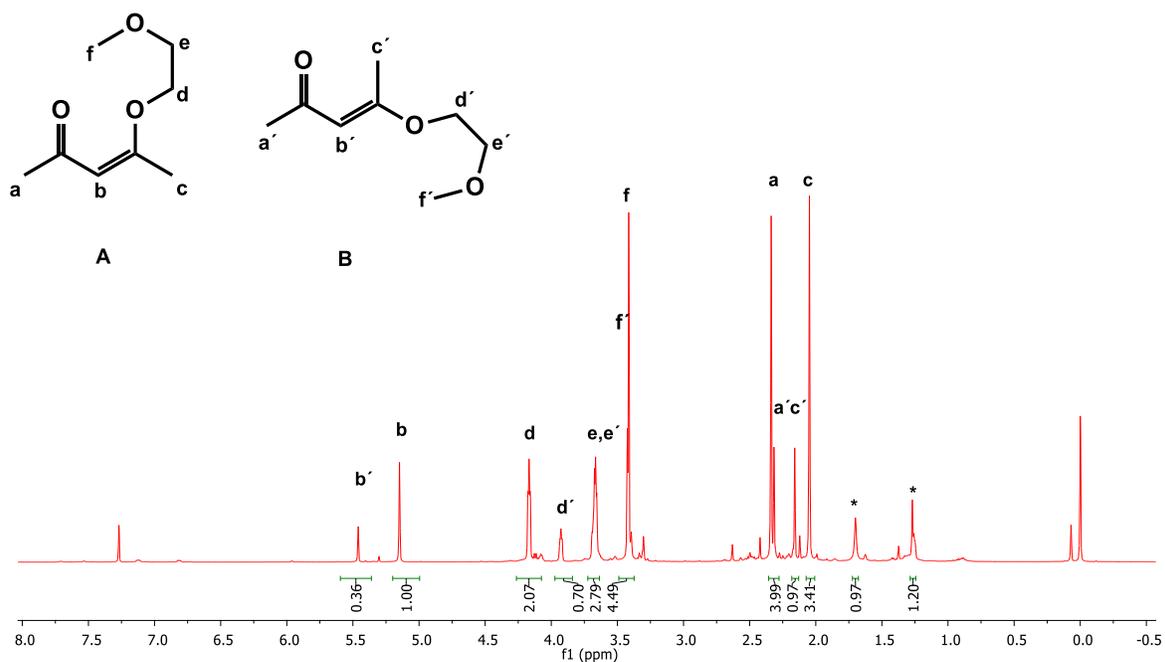
**Esquema 23.** Ruta de síntesis del isómero **6** y **7**.

La caracterización de **6** y **7** se llevó a cabo mediante espectroscopía de RMN, conviene destacar, que en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , se observa la misma cantidad de protones y de carbonos que en los compuestos **4** y **5**, obviamente variando en los desplazamientos, lo cual nos condujo a proponer que éstos son isómeros. Una diferencia particularmente importante con respecto a las indolizinas **4** y **5**, se encuentra en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Los carbonos imínicos C=N de **6** y **7** se encuentran desplazados a campo alto 119.8 ppm y 127.2 ppm, respectivamente, alrededor de 40 ppm con respecto a los compuestos **4** y **5**.

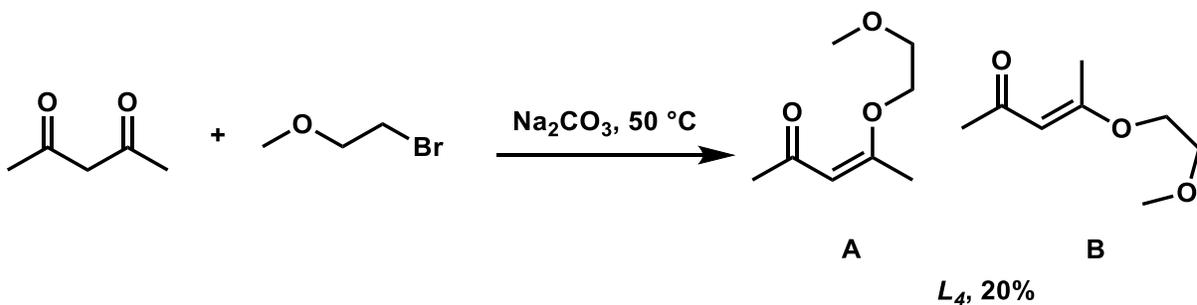
Cabe mencionar, que el carbono que se encuentra a 156.4 ppm para **6** y a 156.6 ppm para **7**, es el carbono cuaternario adyacente al átomo de nitrógeno de la piridina. De igual manera, la asignación de los protones y los carbonos se completó con RMN bidimensional (COSY, HSQC y HMBC), y especialmente NOESY nos proporcionó la información de la orientación espacial (ver anexo A).

**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

Continuando con la síntesis de los ligandos tridentados monoaniónicos, se exploró la reacción de la 2-bromometil éter con un equivalente de la acetilacetona bajo condiciones anhidras. En este caso, no se formó el ligante esperado **L<sub>4</sub>H** lo cual se puede observar por RMN de <sup>1</sup>H, en su lugar se encontró la formación de una mezcla de isómeros A y B, productos provenientes de la sustitución en el átomo de oxígeno enólico. En la Figura 15 se muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H observándose un patrón de señales que se repite. La señal por resaltar es el protón metino que se encuentra a 5.45 ppm y 5.14 ppm para los isómeros A y B respectivamente, Esquema 24.

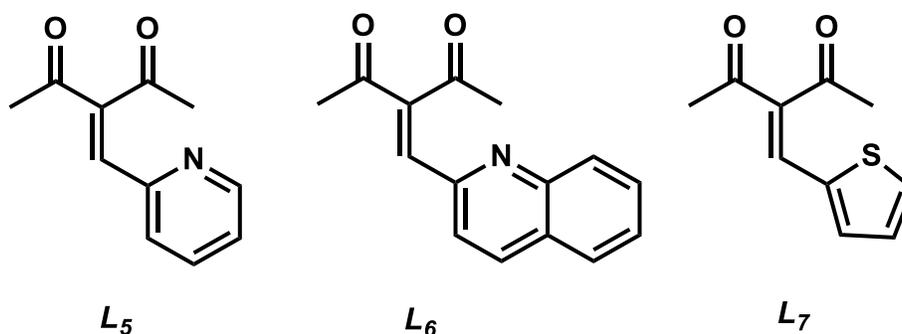


**Figura 15.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de **L<sub>4</sub>** de los isómero A y B.



**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

Para la síntesis de los ligandos neutros potencialmente tridentados  $L_5$ ,  $L_6$  se siguieron las técnicas descritas por Esko K. Pohjala y col.<sup>58</sup> mientras que para el caso del ligante  $L_7$  se siguió una técnica descrita por Öhler y col.<sup>59</sup> Todas las técnicas se basan en la condensación de Knoevenagel; de tal manera que, la reacción se lleva a cabo con el tratamiento del aldehído correspondiente con un equivalente de la acetilacetona, utilizando como base la piperidina, Figura 16. Los compuestos fueron caracterizados por comparación de los espectros de RMN con los descritos en la bibliografía, (ver anexo A y métodos experimentales).



**Figura 16.** Ligantes  $L_5$ ,  $L_6$ ,  $L_7$ .

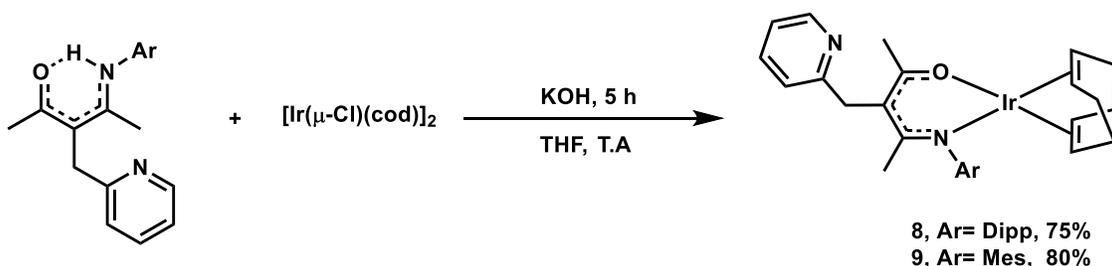
<sup>58</sup> Esko K. Pohjala., *Heterocycles*, **1976**, 7, 275.

<sup>59</sup> Worgull, D, Öhler, L, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 6077.

### III.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS HETEROLÉPTICOS DE IRIDIO

Recientemente, Caroline H y col. han descrito la síntesis de los ligantes tridentados de tipo escorpionato  $\beta$ -diimina-metilpiridina, mediante la sustitución del protón metino de un **NacNac**, con la 2-bromometilpiridina. Estos ligantes fueron utilizados para preparar complejos con los metales de transición de Fe(II), Co(II) y Cr(III). Por otro lado, estos complejos fueron probados para la catálisis en la oligo- y la polimerización de etileno de alfas olefinas.<sup>60</sup> En esta sección, se describe la síntesis y la caracterización de nuevos complejos heterolépticos de Iridio(I) conteniendo los ligantes trípode Ar-N,N,O-, **L<sub>2</sub>H** y **L<sub>3</sub>H**, donde Ar= Dipp; Ar= Mes, respectivamente.

De esta manera, el tratamiento de los ligantes **L<sub>2</sub>H** y **L<sub>3</sub>H** con medio equivalente del compuesto de iridio,  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]_2$ , en presencia de una base como el KOH a la temperatura ambiente, conduce con buenos rendimientos a la formación de los complejos **8** y **9**, respectivamente. Estos compuestos se obtuvieron como sólidos microcristalinos de color amarillo, solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes y estables al medio ambiente, Esquema 25.



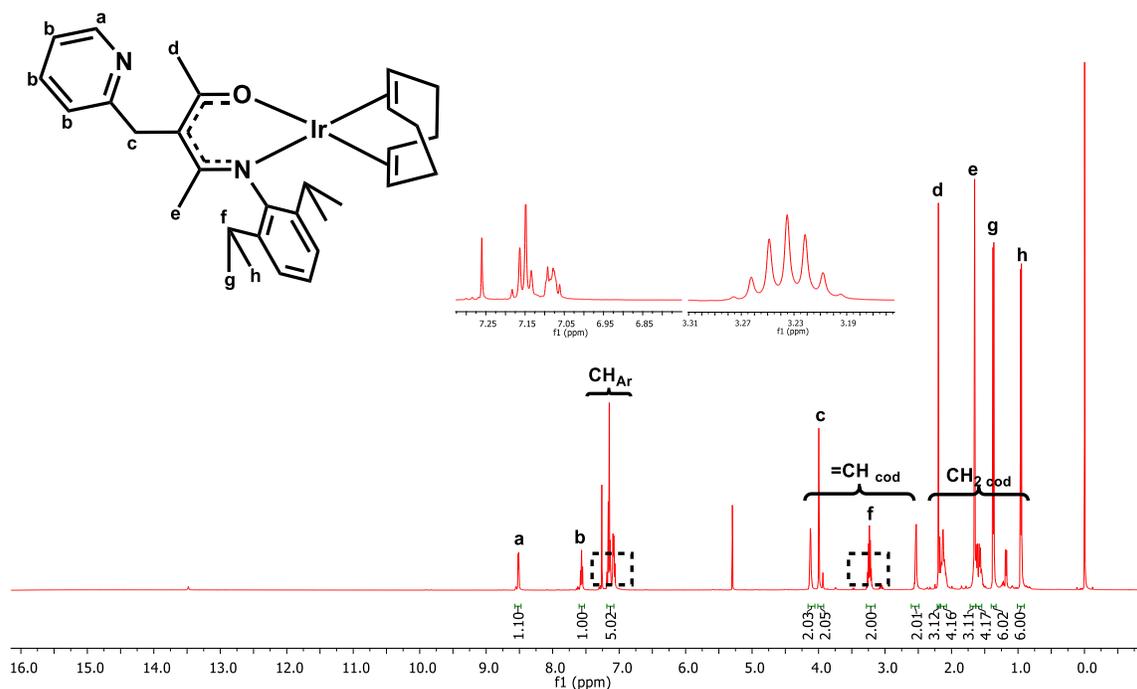
**Esquema 25.** Síntesis de complejos **8**,  $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$  y **9**,  $[\text{Ir}(\text{L}_3)(\text{cod})]$ .

Las estructuras de los complejos **8** y **9** se pudieron establecer en base a los datos espectroscópicos y analíticos. En el espectro de IR (pastilla de KBr), se observan absorciones entre  $3000$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las frecuencias de vibración de alargamiento de los enlaces C–H de los metilos y del cod. Mientras que las bandas de mayor intensidad se hallan a  $1552\text{ cm}^{-1}$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$  para **8**, a  $1582\text{ cm}^{-1}$  y  $1445\text{ cm}^{-1}$  para **9**, propias de las frecuencias de vibración de alargamiento  $\nu(\text{CN})$  y  $\nu(\text{CO})$ , respectivamente.

<sup>60</sup> Hillairet, C. and Michaud, G. and Sirol, S, Single site catalyst systems having a scorpion-like structure, *Journal of the European Patent*, **2007**.

### Capítulo III. Resultados y Discusión.

Dada las características similares de los complejos, solamente se discutirá uno de ellos, el de Diisopropilo (**Dipp**). Así, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo  $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$  **8**, ver Figura 17, se observa un par de dobletes a campo alto: 0.95 (d, 6H), 1.37 (d, 2H) y un heptuplete a 3.27 ppm, propias de los protones del grupo isopropilo; mientras que los metilos del fragmento **AcNac** resuenan a 1.65 (s, 3H) y 2.20 (s, 2H) ppm. Señales múltiples se hallan a 1.60 (m, 4H) y 2.12 (m, 4H) para los protones metilenos del ligante cod, mientras que los metinos están a campo más bajo 2.54 (m, 2H) y 4.12 (m, 2H). Finalmente, los protones del fragmento metilpiridina se encuentran desplazados en 4.00 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ) y 8.52 (d, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.57 (t, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.18 (d, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.08 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ).



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo **8**,  $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$ .

En RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) se observan todas las señales de los carbonos. Hay que señalar de manera especial, las señales de los carbonos cuaternarios que se encuentran a 104.29, 161.66, 165.78 y 176.71 ppm, correspondientes a los carbonos del fragmento **AcNac**, Py, CN y CO, respectivamente. Las asignaciones se realizaron con la ayuda de experimentos bidimensionales de RMN, ver anexo A.

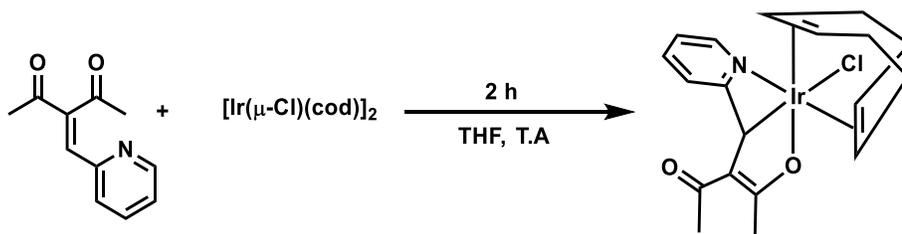
Es preciso destacar, que la forma de coordinación que proponemos, bidentada N,O- a través del fragmento **AcNac** y el brazo de la metilpiridina suelto, se sustenta principalmente en lo siguiente: Primero, no puede ser tridentada, ya que de esta forma los protones metilenos del fragmento metilpiridina serían diastereotópicos; Segundo, en el

**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

espectro NOESY (ver anexo A) se observa NOE entre estos protones, con los dos protones de los metilos del fragmento **AcNac**.

Con el propósito de obtener los complejos análogos de **8** y **9**, pero conteniendo cicloocteno (coe), se llevó a cabo la reacción de los ligantes **L<sub>2</sub>H** y **L<sub>3</sub>H** con el precursor de iridio, el dímero  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ , utilizando una relación estequiométrica 2:1; L:M. Bajo las condiciones de estudio, solo se obtuvieron productos de descomposición. Por lo anterior, se sugiere probar la reacción, pero utilizando la sal de ligante.

En las siguientes reacciones nos enfocamos a comenzar el estudio de los modos de coordinación de los ligantes tridentados neutros **L<sub>n</sub>** (n= 5, 6 y 7). Así, se llevó a cabo la reacción del ligante **L<sub>5</sub>** con el dímero de iridio  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  en relación estequiométrica 2:1; L:M, obteniendo la formación de un compuesto de color crema, el complejo **10**. Este compuesto se obtuvo con rendimientos moderados, siendo insoluble en éter etílico y estable al aire, Esquema 26. La estructura del complejo **10** se estableció en base al uso de varias técnicas espectroscópicas como Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y su estructura se confirmó de manera inequívoca por difracción de rayos X de monocristal (DRXM).



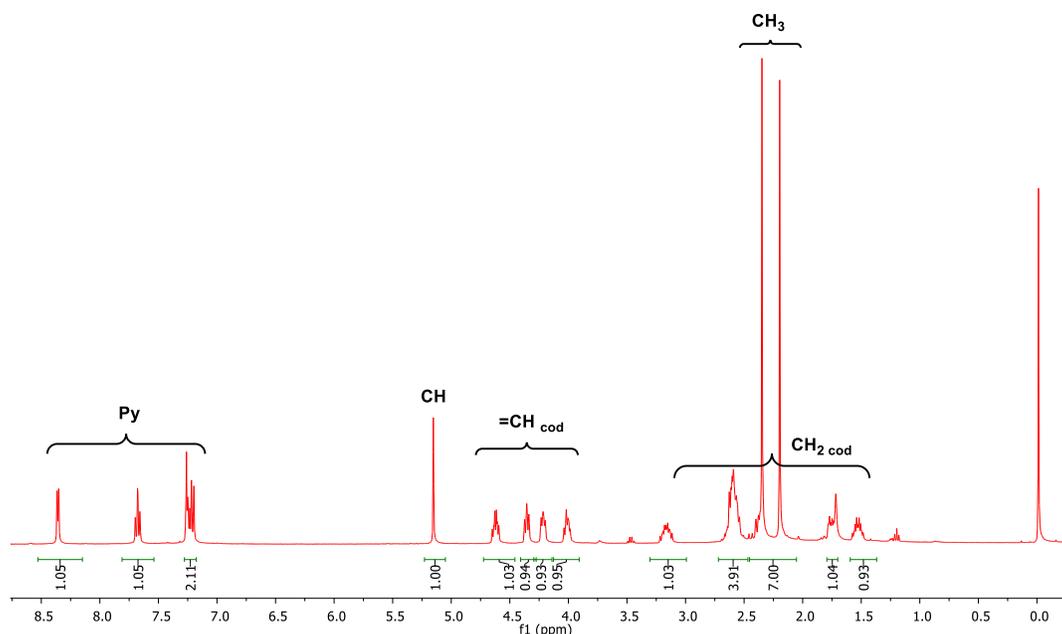
**Esquema 26.** Ruta de síntesis del complejo **10**,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-L}_5)(\text{cod})]$ .

De esta manera, en el espectro de IR (pastilla de KBr) se observan absorciones entre 3000 y 2950  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las frecuencias de vibración de alargamiento de los enlaces C-H de los metilos y de los metinos del cod. De especial relevancia, son dos bandas de absorción a  $\nu=1648 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu=1526 \text{ cm}^{-1}$ , ambas propias de la frecuencia de vibración de alargamiento CO. Se sugiere que, la banda de absorción del grupo carbonilo que se encuentra a mayor energía se debe a que el carbonilo está libre, mientras que la segunda, a energía menor, el carbonilo está coordinado al metal.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), Figura 18, muestra patrones de desdoblamiento y de desplazamiento muy interesantes. De notar, es la asimetría de los protones del ligante cod, los cuales resuenan a 4.63 (m, 1H), 4.37 (m, 1H) 4.23 (m, 1H) y 4.02 (m, 1H) ppm para los metinos (=CH); y a 2.64 (m, 2H), 2.59 y 2.63 (m, 2H), 5.15 y 2.38 (m, 2H), 2.67 y 1.17 (m, 2H), 2.50 y 1.43 (m, 2H) ppm para los metilenos ( $\text{CH}_2$ ).

### Capítulo III. Resultados y Discusión.

Los metilos del fragmento **Acac** también son diferentes, y los protones resuenan a 2.35 (s, 3H) y 2.20 (s, 3H) ppm. Por su parte, un singulete a 5.16 (s, 1H) es propio del metino del fragmento olefínico (CH).



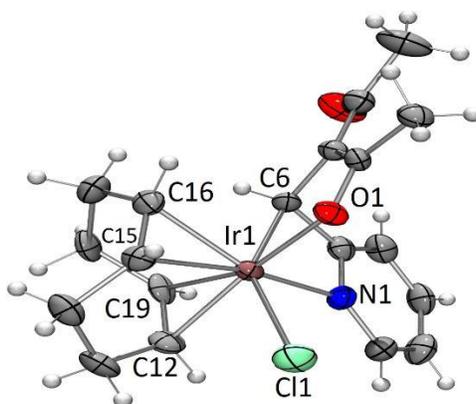
**Figura 18.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo **10**,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-L}_5)(\text{cod})]$ .

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  también es muy interesante. Además de los carbonos propios del ligante cod, de los metilos del fragmento **AcNac** y de la piridina, se encuentran los carbonos de los carbonilos CO a 192.51 y 186.47 ppm, mientras que el carbono cuaternario de la piridina resuena a 177.12 ppm. Además, y de particular significancia, es el desplazamiento del carbono metino, el cual se encuentra a 24.09 ppm, debido a su enlace con el centro metálico.

La cristalización del compuesto **10**, mediante difusión en una mezcla éter de petróleo/éter etílico, conduce a la formación de cristales de color crema adecuados para la difracción de rayos X de monocristal; en la Figura 19 se presenta el diagrama ORTEP con algunas longitudes de enlace. Las tablas de colección de los datos de difracción de rayos X se presentan en el anexo B. El compuesto **10** cristaliza en un sistema monoclinico, se puede observar que el ligante coordina de manera tridentada,  $\kappa^3$ , a través de los átomos O,C,N-, formando un bi-metalacido de iridio. La esfera de coordinación la completa el ligante cod y un átomo de Cl.

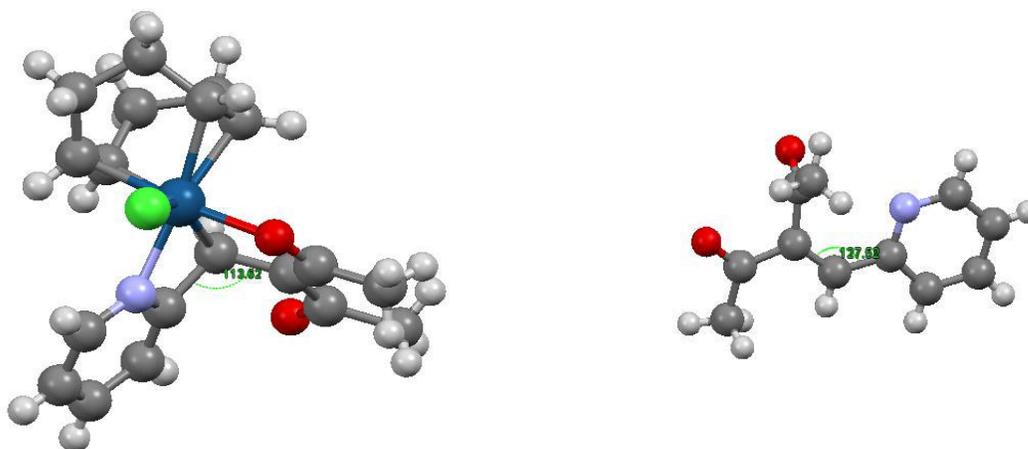
**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

El iridio pasa de estado de oxidación de Ir(I) a Ir(III), formalmente mediante una adición oxidante del ligante, el cual el ligante se reduce y el iridio se oxida. De esta manera, el Iridio adopta una geometría octaédrica distorsionada.



**Figura 19.** Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del complejo **10**, [Ir(Cl)( $\kappa^3$ -L<sub>5</sub>)(cod)]. Longitudes de enlace (Å): Ir(1)-C(6) 2.128 (5), Ir(1)-N(1) 2.059 (4), Ir(1)-O(1) 2.066(3), Ir(1)-C(12) 2.158 (5), Ir(1)-C(16) 2.171 (5).

Las longitudes de enlace, están de acuerdo con las reportadas en la bibliografía <sup>61</sup>, por otro lado los ángulos de enlace del carbono metino para el complejo **10** son de C(7)-C(6)-C(5) de 113.62° están de acuerdo a una hibridación sp<sup>3</sup>, y para el ligante libre L<sub>5</sub> el carbono metino tiene ángulos C(14)-C(15)-C(16) de 127.5° de acuerdo a una hibridación sp<sup>2</sup>, por lo cual hay un cambio de hibridación de sp<sup>2</sup> → sp<sup>3</sup>, Figura 20.



**Figura 20.** Comparación de ángulos de enlace del metino de la hibridación sp<sup>2</sup> → sp<sup>3</sup> del ligante coordinado L<sub>5</sub> del complejo **10**, [Ir(Cl)( $\kappa^3$ -L<sub>5</sub>)(cod)] con el ligante libre L<sub>5</sub>.

<sup>61</sup> a) Zhu Yinghuai, Koh Cheng Yan, *J. Organometallic. Chem.* **2007**, 692, 4244. b) R. Bonnaire, J.M. Manoli, N. Goasdoue, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2691.

### Capítulo III. Resultados y Discusión.

También se probó la reactividad del  $L_5$  con el precursor de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{dmb})]_2$ , preparado *in situ* a partir de la adición de un exceso de 2,3-dimetil-1,3-butadieno (dmb) al complejo  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ . Después de llevar a sequedad, se obtiene un compuesto insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, por lo cual no fue posible caracterizar por RMN. Sin embargo, y muy interesante, es el espectro de infrarrojo, que se muestra en la Figura 21. En éste, se observa una banda muy intensa en  $\nu=2029\text{ cm}^{-1}$  señal característica para compuestos de iridio con dinitrógeno,<sup>62</sup>. Otra banda a  $\nu=1654\text{ cm}^{-1}$  característica de la frecuencia de vibración de alargamiento CO. Por el momento se continúan haciendo estudios para la caracterización del complejo de iridio.

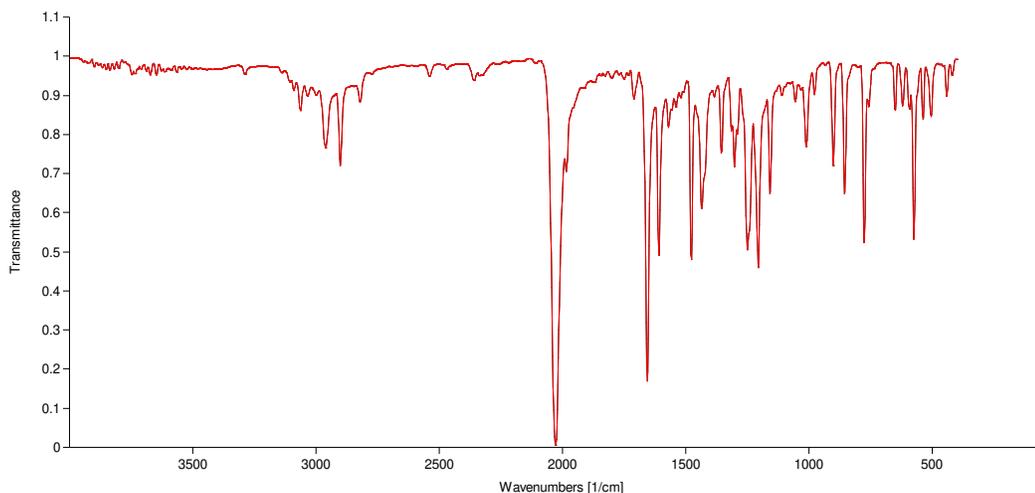


Figura 21. Espectro de Ir en KBr

Buscando un comportamiento análogo del complejo **10** pero ahora del ligante  $L_6$  con el precursor de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ , se llevó a cabo la reacción en relación estequiométrica 2:1; L:M, bajo las mismas condiciones de obtención del complejo **10**. Así, se obtuvo el complejo de Iridio (III) **11**, Figura 22, cuyos datos espectroscópicos son muy similares al del compuesto **10**, por lo que no se ahondará en ellos (ver anexo A y métodos experimentales).

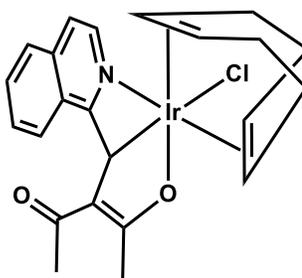


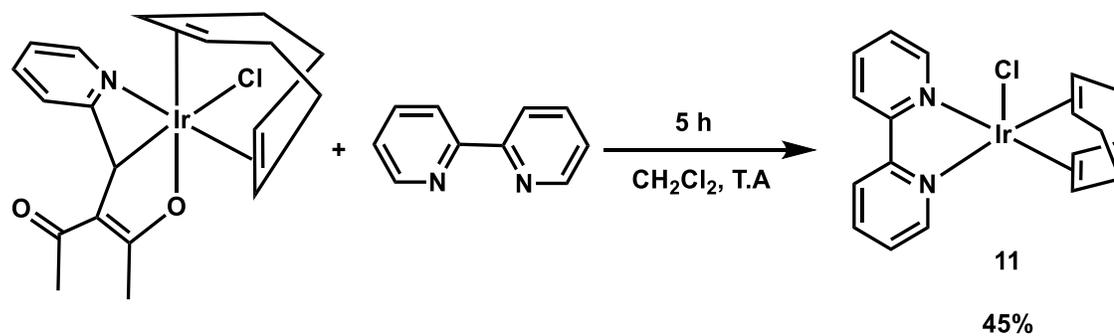
Figura 22. Complejo **11**,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-}L_6)(\text{cod})]$ .

<sup>62</sup> Wesley H. Bernskoetter, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6250.

**Capítulo III.**  
**Resultados y Discusión.**

Se probó la reactividad del ligante **L7** bajo las mismas condiciones de obtención de los complejos **10** y **11**, pero los resultados no fueron los esperados, dando productos de descomposición. Esto puede tener su origen en la naturaleza blanda del átomo de azufre comparada al átomo de nitrógeno.

Para ver la reactividad del complejo **10** y desplazar al ligante cod, ya que al estar en estado de oxidación Ir(III) se podría pensar que este coligante olefínico tiene poca interacción con el centro metálico, se probó su reacción con 2,2-bipiridina. Así, el tratamiento de un equivalente del complejo **10** con un equivalente de 2,2-bipiridina, conduce a la formación de un compuesto de color morado, **12**, insoluble en éter etílico y estable al aire. La caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) mostró el mismo complejo ya reportado en la bibliografía por Carin C y col,<sup>63</sup> Esquema 27.



**Esquema 27.** Ruta de síntesis del complejo **12**,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{cod})(\text{bpy})]$ .

Esta reactividad fue inesperada, ya que el ligante tridentado resultó más lábil que el ligante cod. De cualquier manera, estos resultados son alentadores y creemos que pueden ser utilizados para estudiar la posible catálisis de hidrogenación de dienos conjugados.

<sup>63</sup> Carin C, *Organometallics*, **2014**, *33*, 3514.

## **CAPÍTULO IV**

## CAPÍTULO IV

### IV. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar los ligantes trípode neutros y monoaniónicos  $L_1H$ ,  $L_2H$ ,  $L_3H$  y  $L_4$  conteniendo átomos donadores O,N,O; N,N,O y O,O,O. Se encontró que la hidrólisis de  $L_1H$  forma el producto **1**, y éste puede ser utilizado para la síntesis de ligantes bidentados, mediante su condensación con las aril aminas primarias Ar= Dipp y Ar=Mes, dando **2** y **3**, respectivamente.

Se sintetizaron los compuestos indolizinas **4** y **5**, partiendo de los ligantes  $L_2H$ ,  $L_3H$  en la reacción de intercambio de azufre por oxígeno. Se obtuvieron otros dos compuestos que proponemos son isómeros de los anteriores **6** y **7**, mediante reacciones de ciclación de  $L_nH$  (n=2,3), a altas temperaturas. Estos compuestos se caracterizaron por espectroscopías de RMN y de IR; y en el caso de la indolizina **5**, por difracción de rayos X de monocristal.

Se sintetizaron y caracterizaron varios complejos de iridio de tipo heterolépticos, mediante reacciones en relación estequiométrica 2:1, ligante: metal, con coligantes como cod, Cl y 2,2-bipiridina. En los complejos de iridio **8**,  $[Ir(L_2)(cod)]$  y **9**,  $[Ir(L_3)(cod)]$  el ligante se encuentra coordinado de manera bidentada por los átomos donadores O,N- ocupando dos sitios de coordinación y como coligante se encuentra el cod.

El estudio de la reactividad de los ligantes trípode  $L_2H$ ,  $L_3H$ , con la especie dimérica  $[Ir(\mu-Cl)(cod)]_2$ , demostró la gran tendencia que presenta el Ir(I) a formar especies de 16 e<sup>-</sup>, por lo que estos ligantes se acoplan a los requerimientos del átomo central y lo coordinan en forma  $\kappa^2-N,O-$ , complejos **8** y **9**.

En el caso de los complejos **10**,  $[Ir(Cl)(\kappa^3-L_5)(cod)]$  y **11**,  $[Ir(Cl)(\kappa^3-L_6)(cod)]$  son muy interesantes ya que coordinan de manera tridentada mediante los átomos de O,C,N formando un biciclo de Ir(III), el carbono metino del ligante  $L_5$  cambia de hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$ .

En el estudio inicial sobre los modos de coordinación de los ligantes neutros  $L_5$  y  $L_6$ , se encontró que estos pueden comportarse como dienos llevando a cabo una adición oxidante sobre el metal, de tal manera que llegan a coordinarlo de manera  $\kappa^3-C,N,O$  formando geometrías octaédricas distorsionadas, como se observa en los complejos **10** y **11**.

Los resultados obtenidos en el estudio sobre la reactividad del complejo **10** con 2,2-bipiridina, se encontró que el ligante cod es menos lábil que el ligante tridentado.

## **IV.1 PERSPECTIVAS**

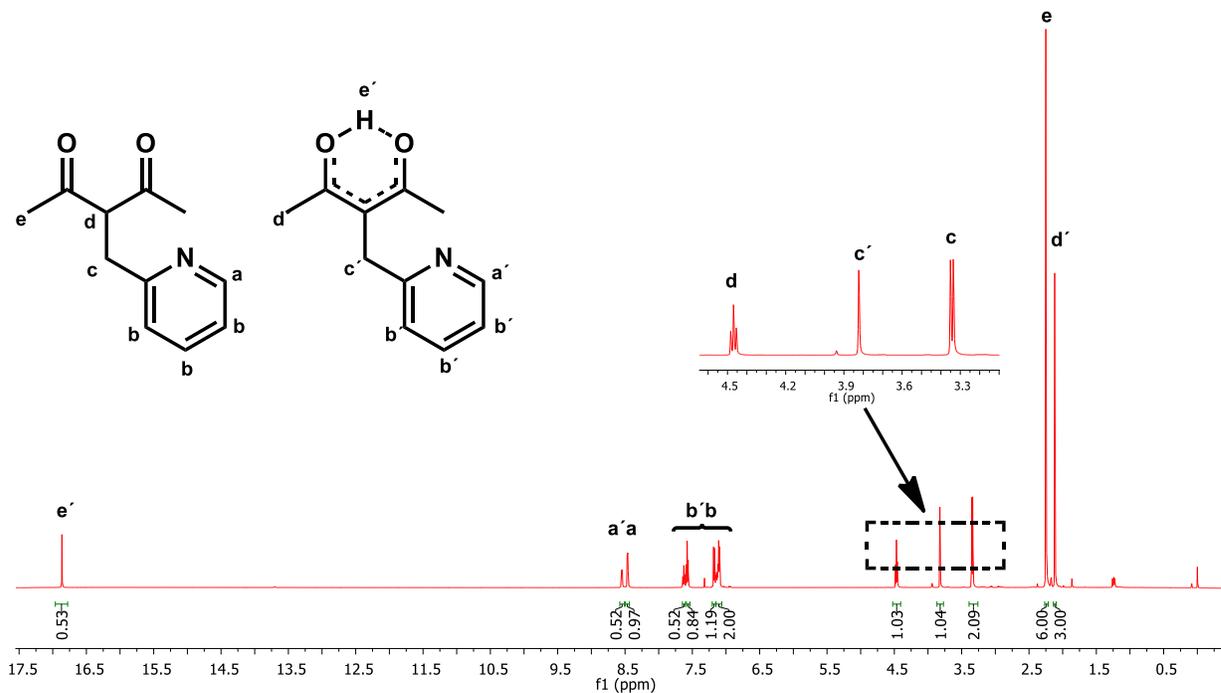
- Sintetizar y caracterizar una familia de ligantes tridentados, con diferentes átomos donadores y ver la reactividad que tienen con diferentes precursores de iridio (I).
- Sintetizar y caracterizar nuevos complejos de iridio partiendo de diferentes precursores con los ligantes ***L<sub>2</sub>H*** y ***L<sub>3</sub>H***.
- Estudiar la reactividad que tienen los complejos **8**, **9**, **10** y **11** hacia los haluros de alquilo, alquenos, alquinos, fotoquímica, catálisis, activaciones H<sub>2</sub>, C-C, C-H, C-N por mencionar algunas.
- Continuar los estudios en la síntesis y la caracterización del complejo de iridio con dinitrógeno.
- Iniciar una nueva química con los compuestos bidentados N,N-donadores **2** y **3** con diferentes metales de transición utilizados como ligantes.
- Los compuestos indolizina **4**, **5**, **6**, **7** podrían constituir un nuevo fragmento para derivar diferentes familias de compuestos orgánicos, así como continuar el estudio que lleva a cabo las ciclaciones de estos.

# **ANEXO A**

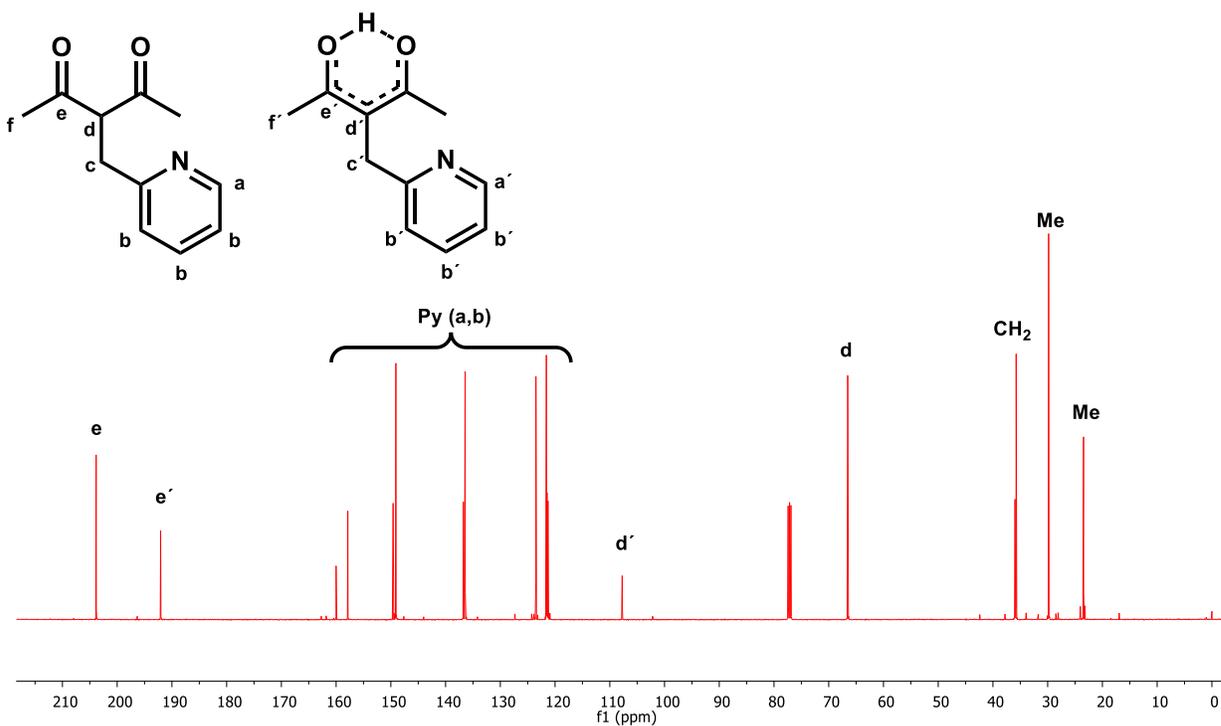
## ANEXO A. ESPECTROS DE RMN E IR

### LIGANTES

$L_1H$

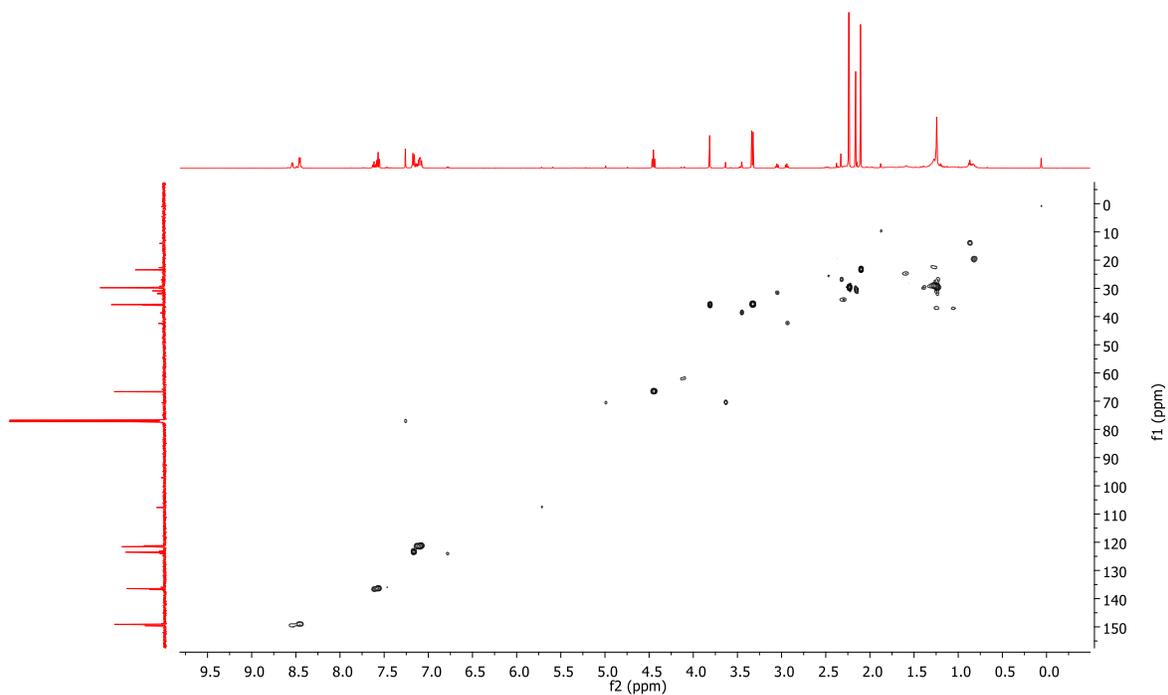


Espectro de RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ )

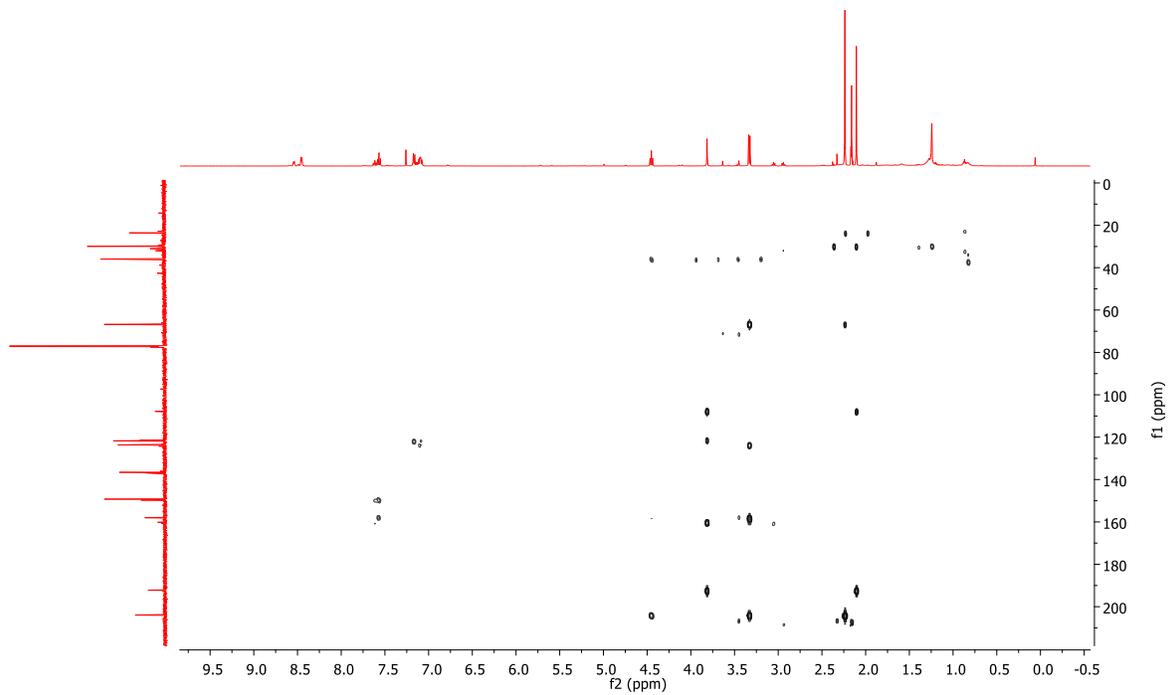


Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
 $L_1H$

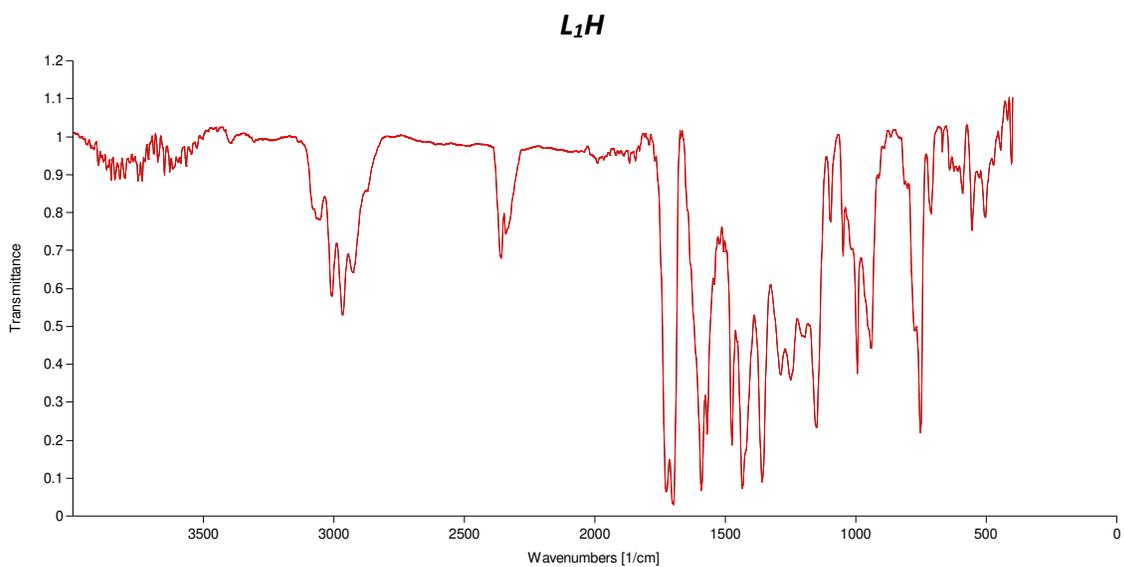


Espectro HSQC en  $\text{CDCl}_3$



Espectro HMBC en  $\text{CDCl}_3$

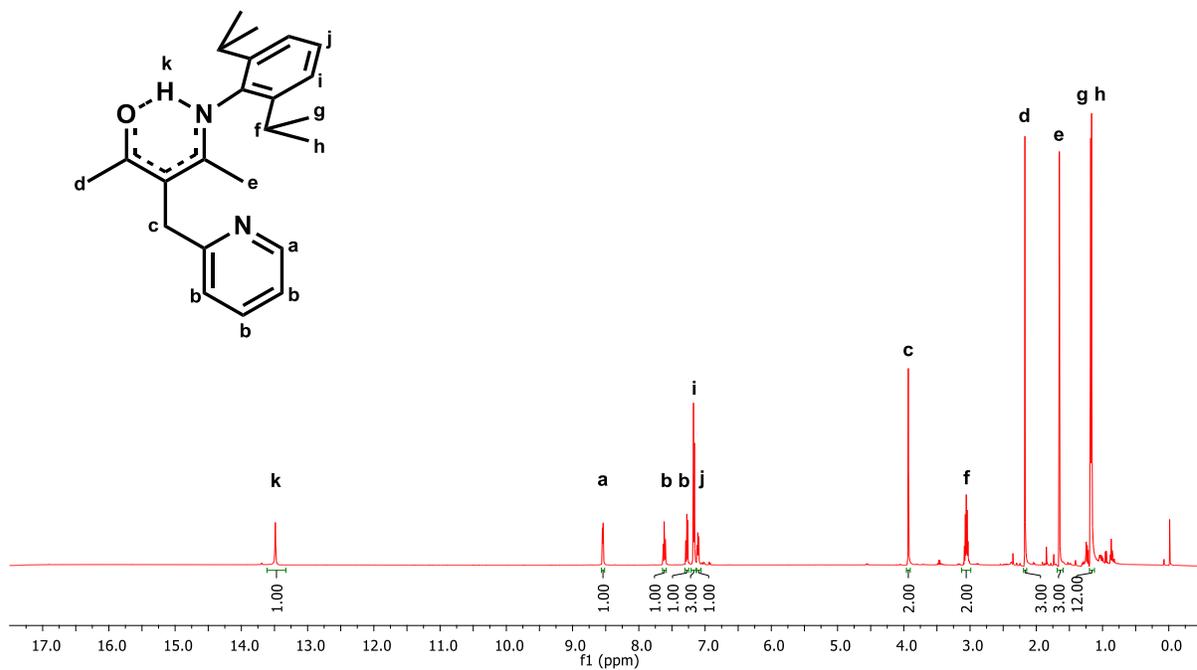
**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**



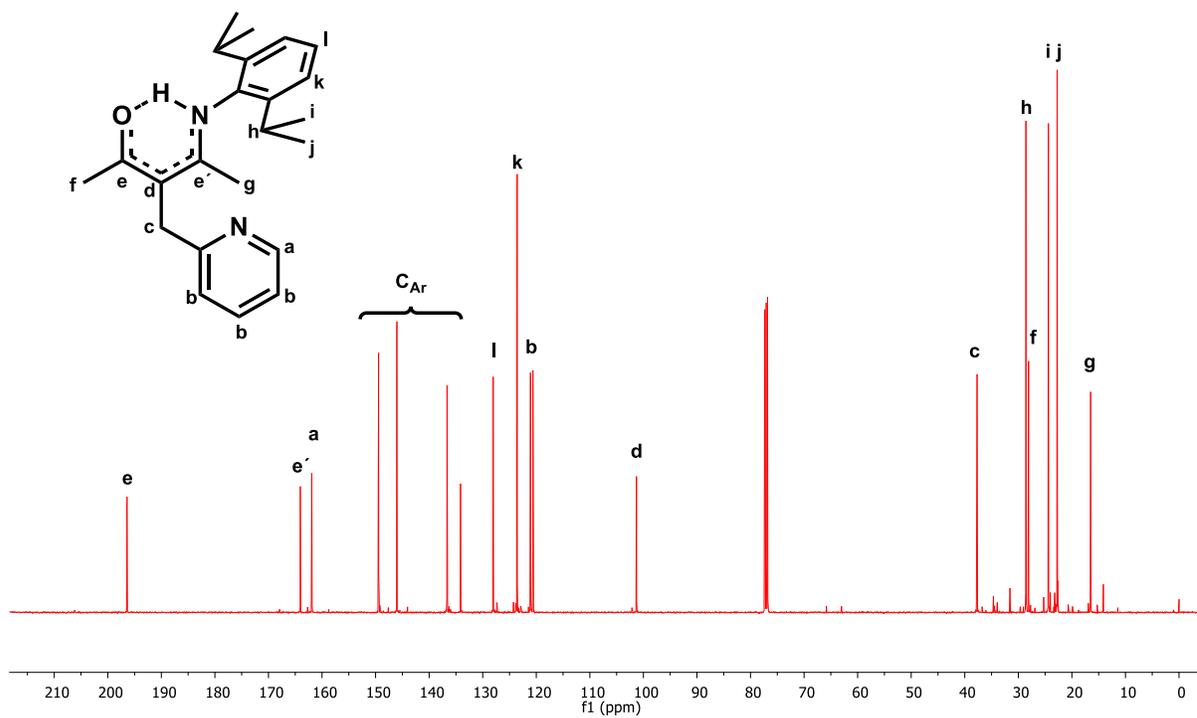
Espectro IR en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

$L_2H$



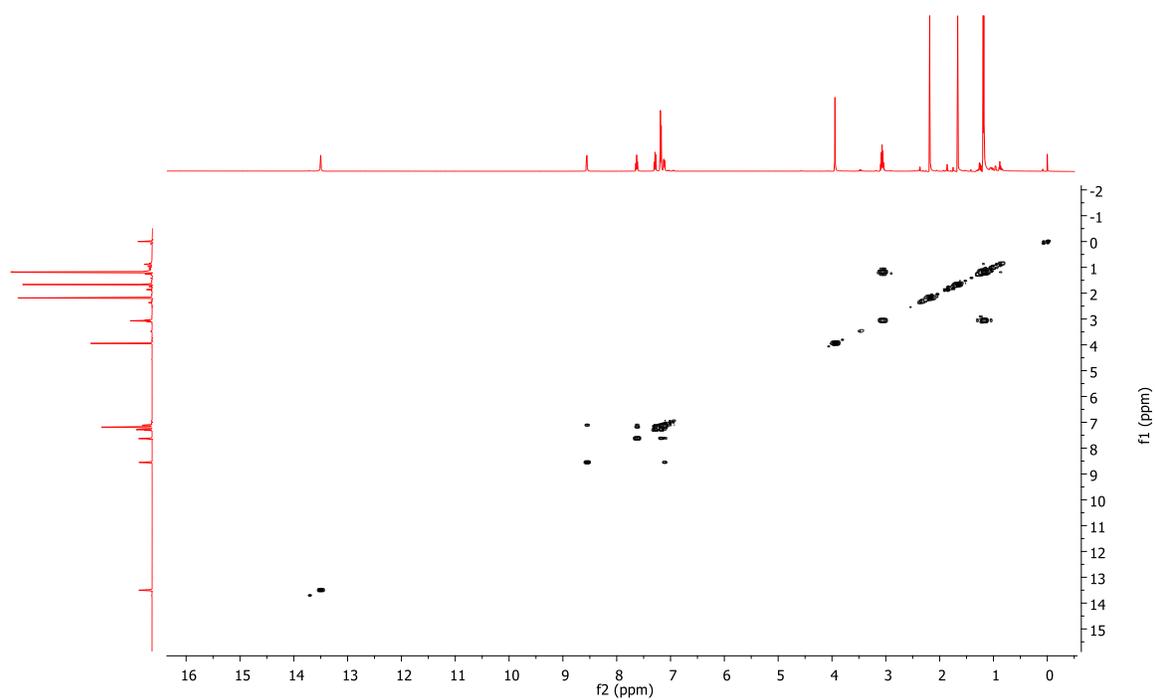
Espectro de RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ )



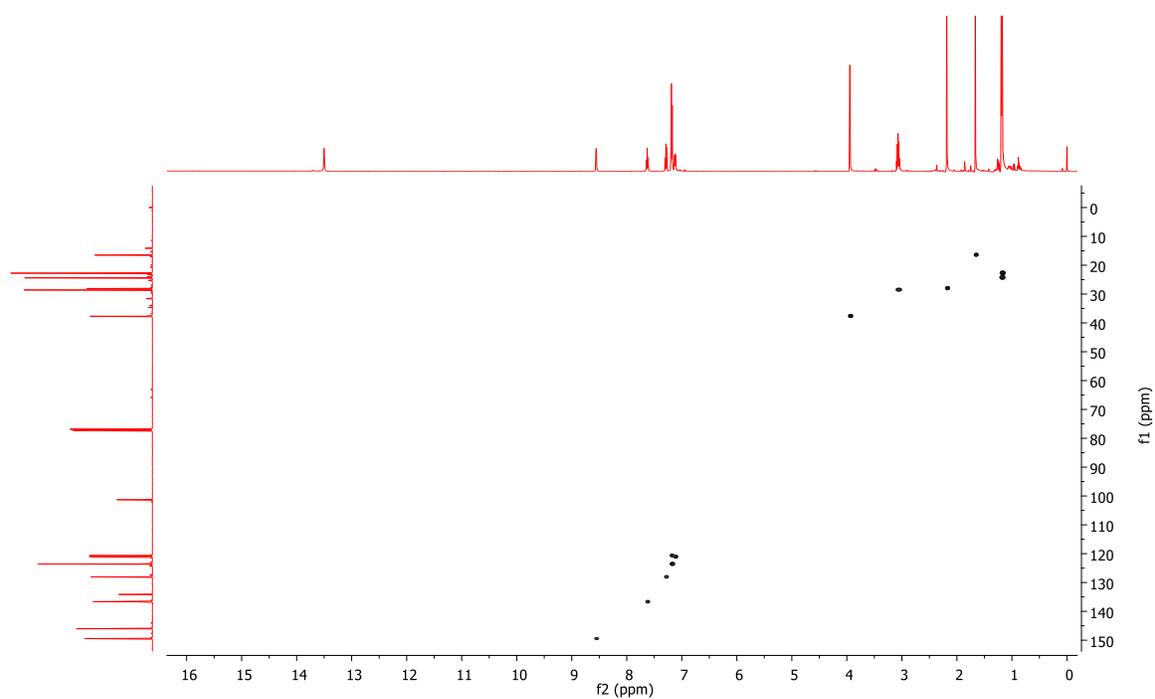
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$L_2H$



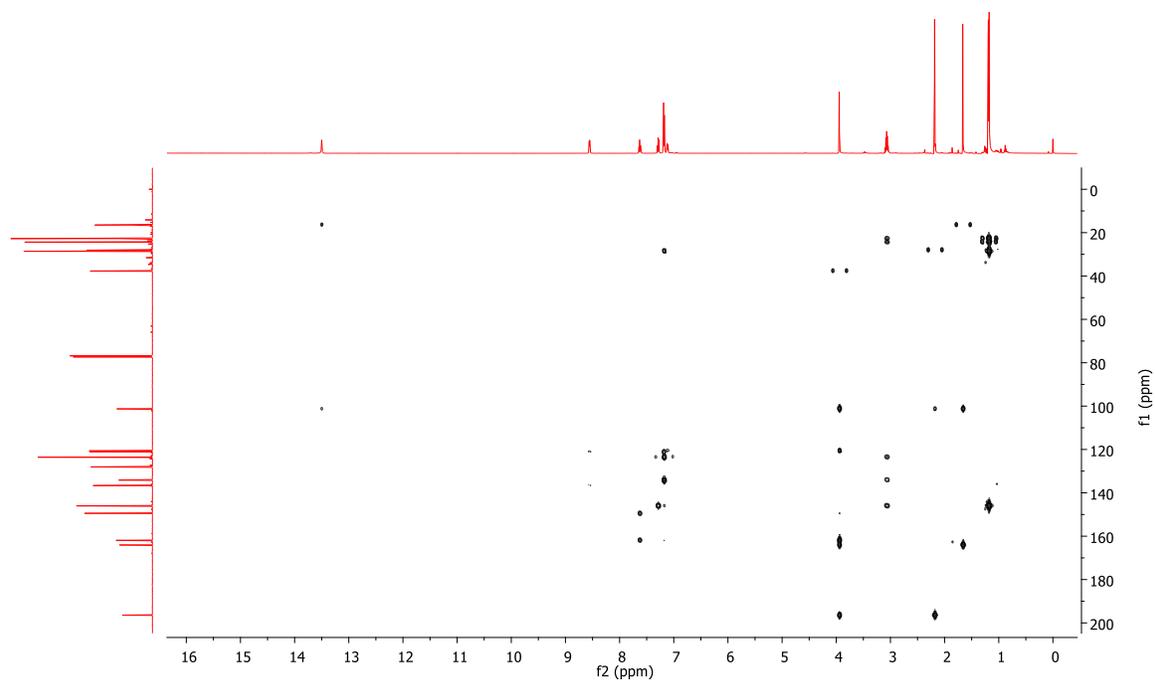
Espectro de COSY en  $\text{CDCl}_3$



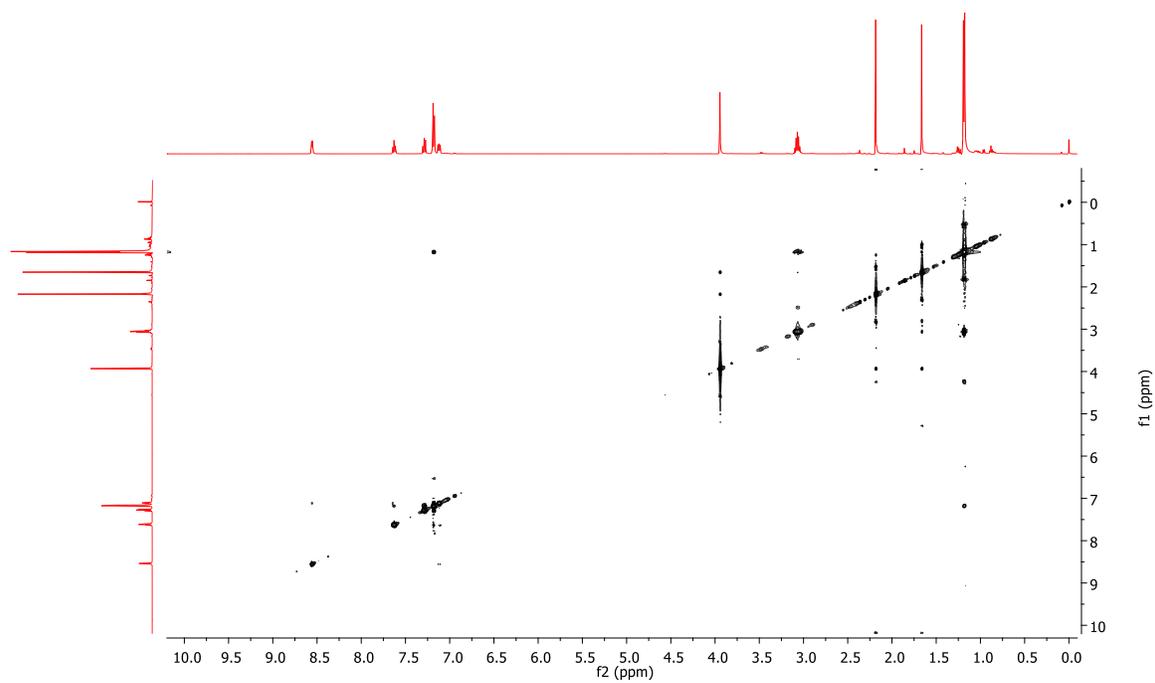
Espectro de HSQC en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

$L_2H$



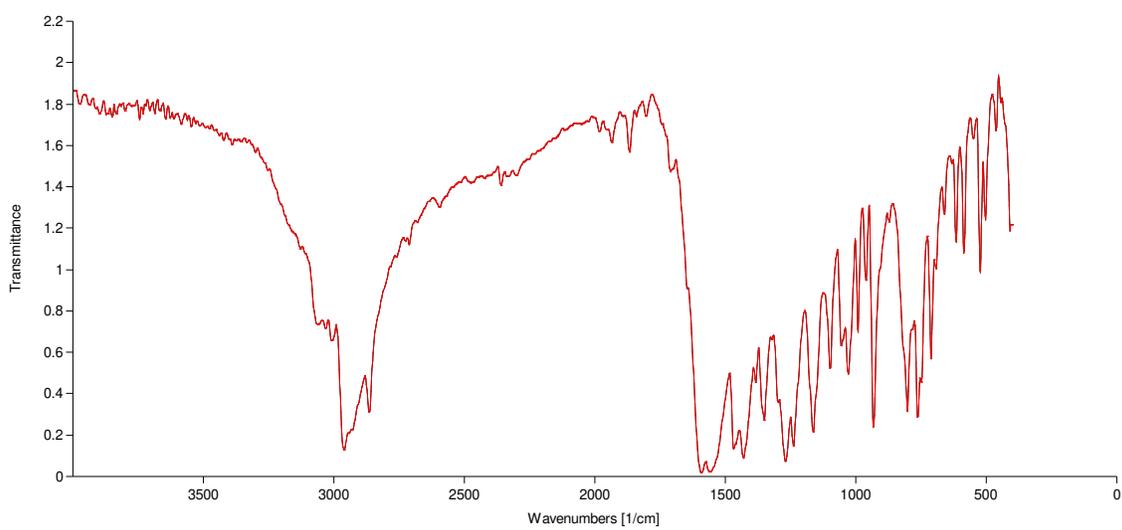
Espectro de HMBC en  $CDCl_3$



Espectro de NOESY en  $CDCl_3$

**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**

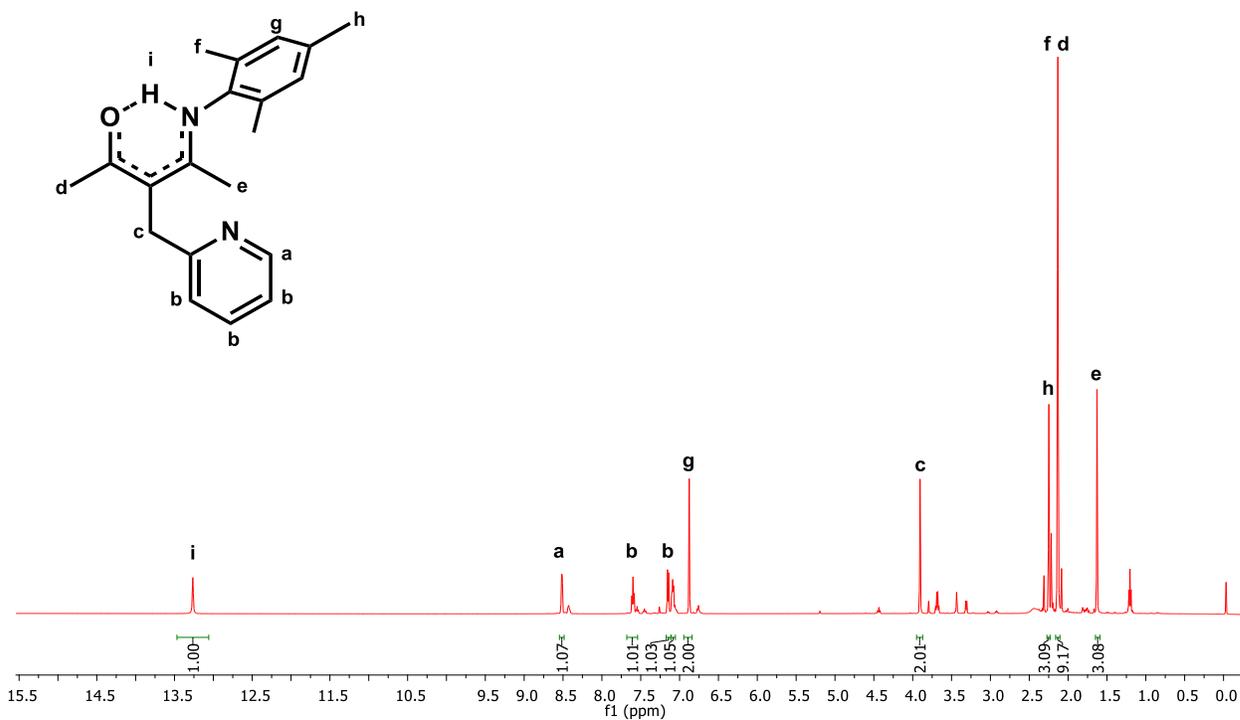
**$L_2H$**



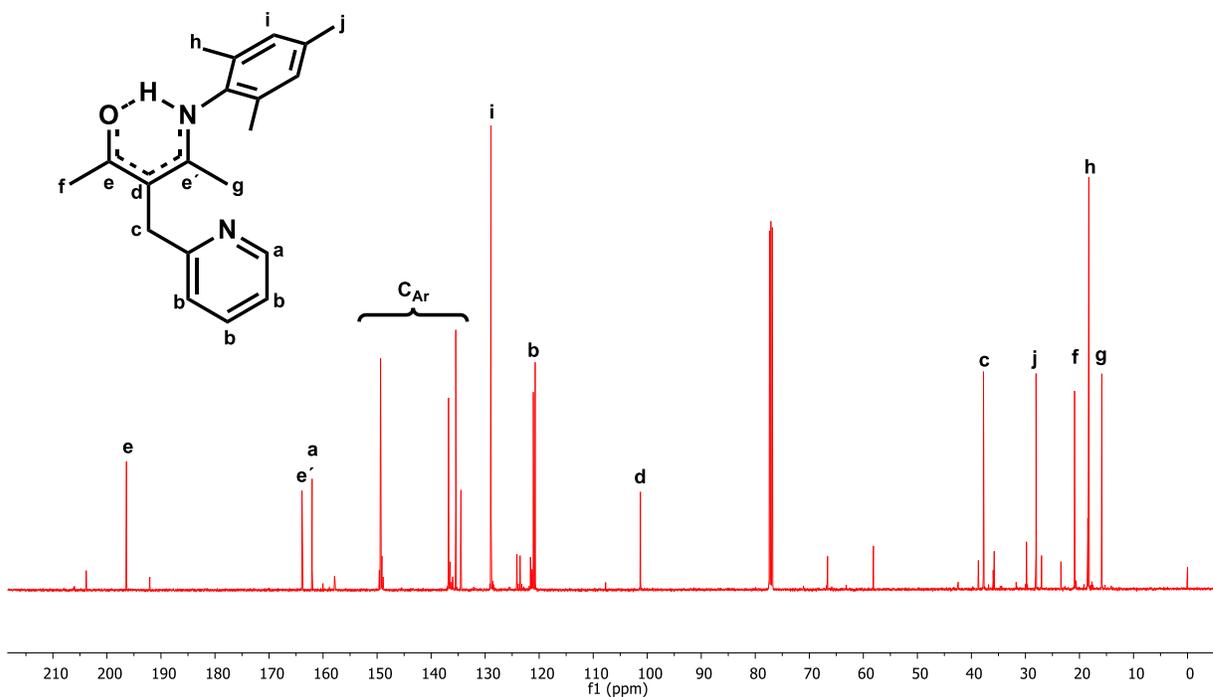
Espectro IR en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

$L_3H$



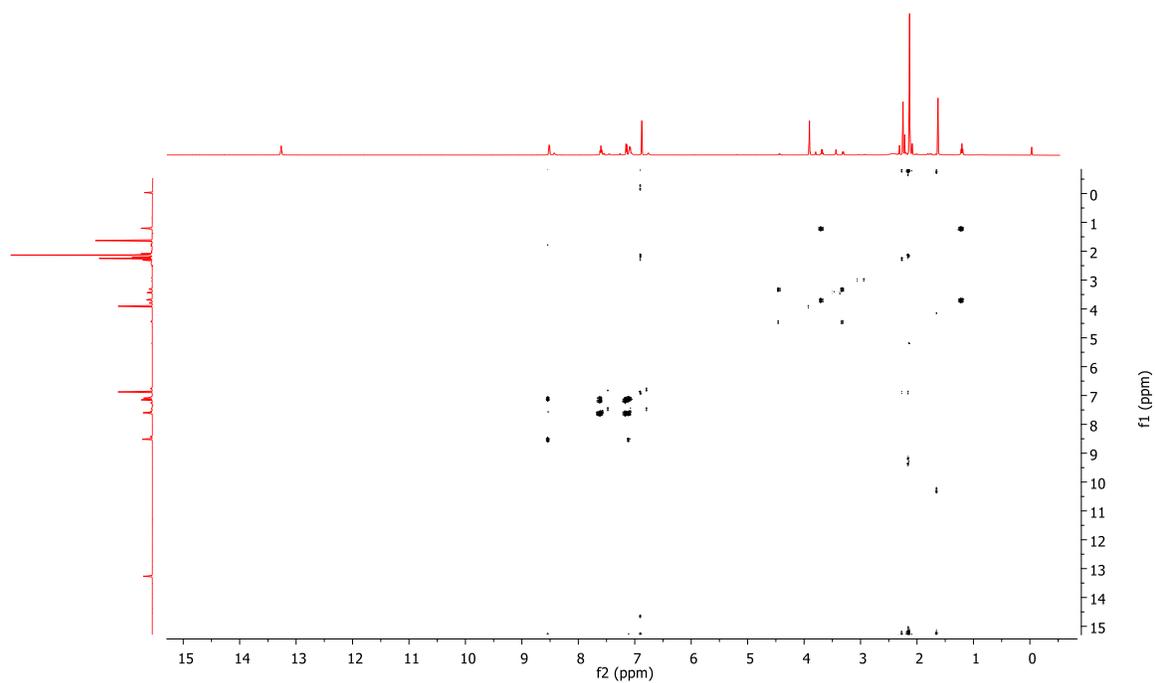
Espectro de RMN de  $^1H$  (500 MHz,  $CDCl_3$ )



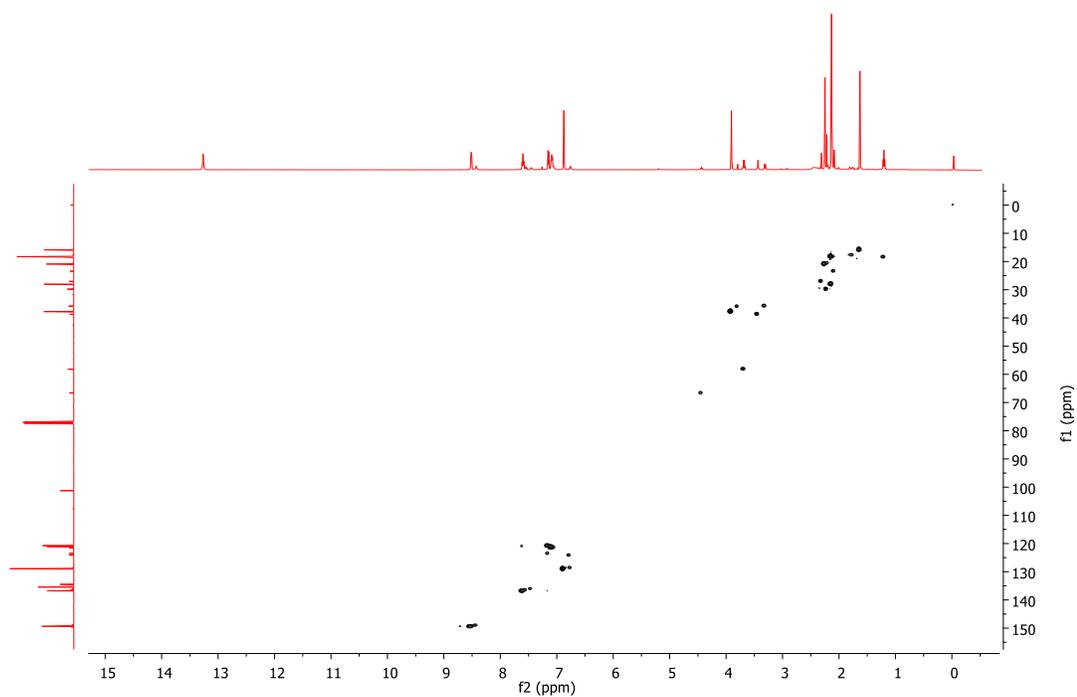
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$L_3H$



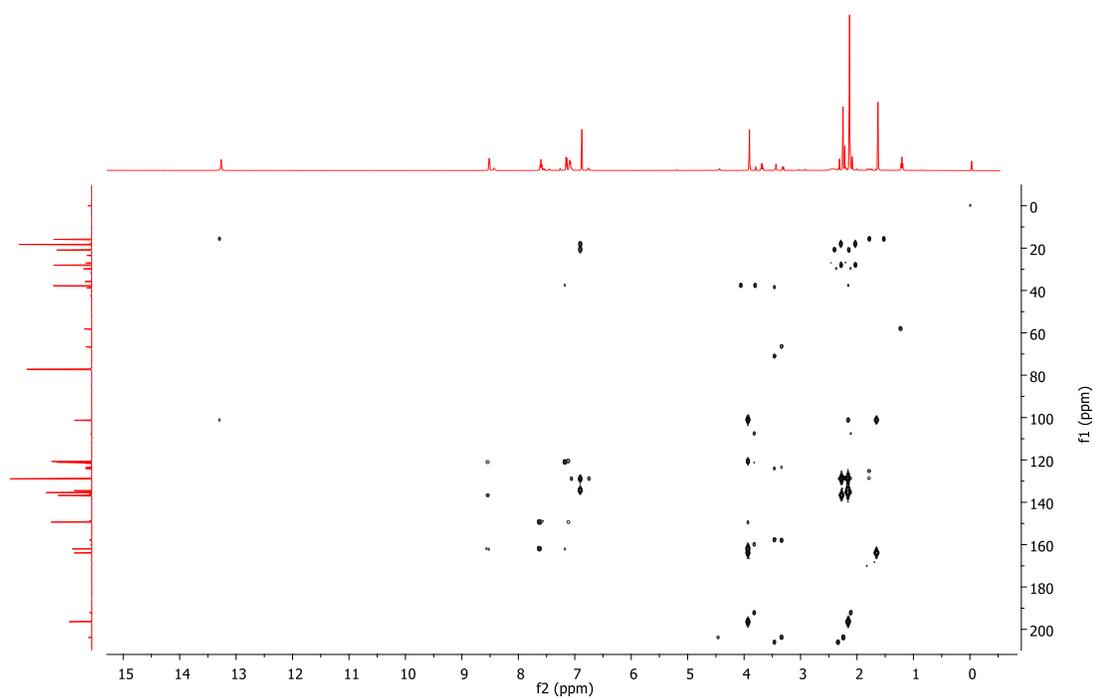
Espectro COSY en  $\text{CDCl}_3$



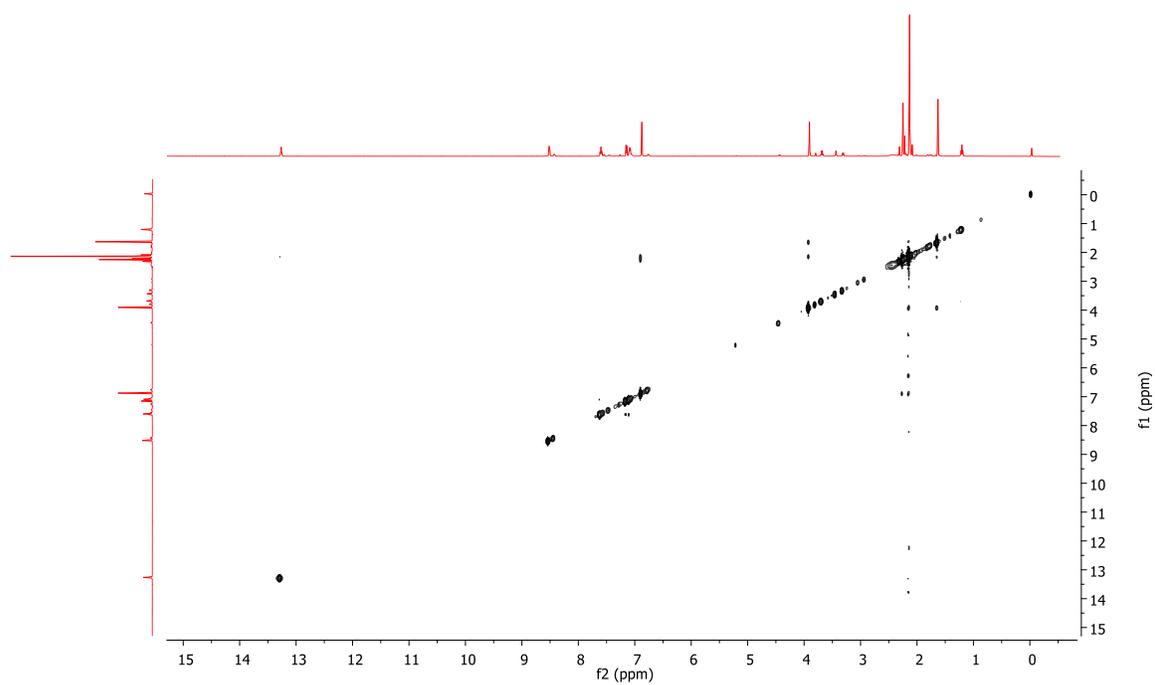
Espectro HSQC en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

**L<sub>3</sub>H**



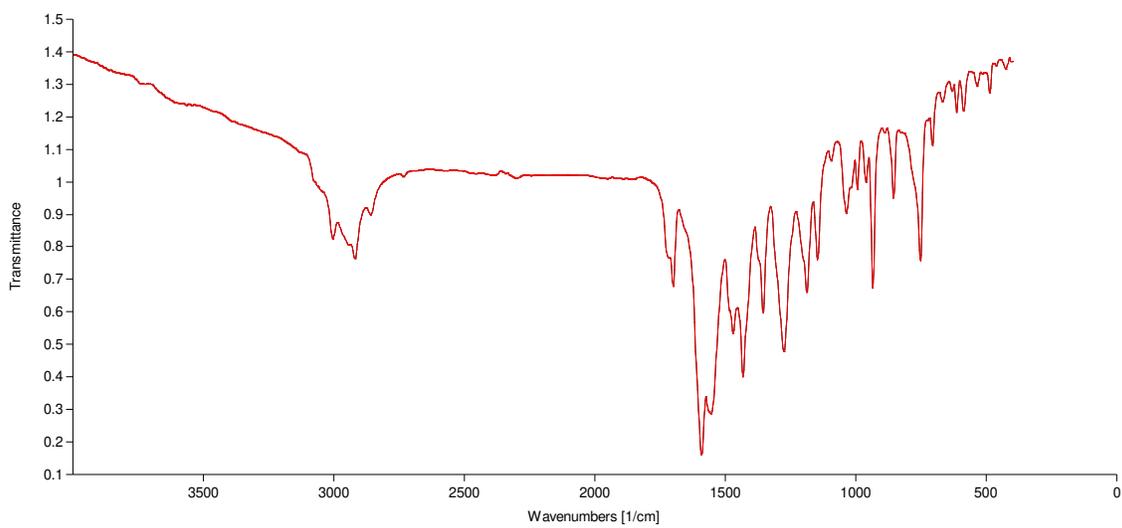
Espectro HMBC en CDCl<sub>3</sub>



**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**

Espectro NOESY en  $\text{CDCl}_3$

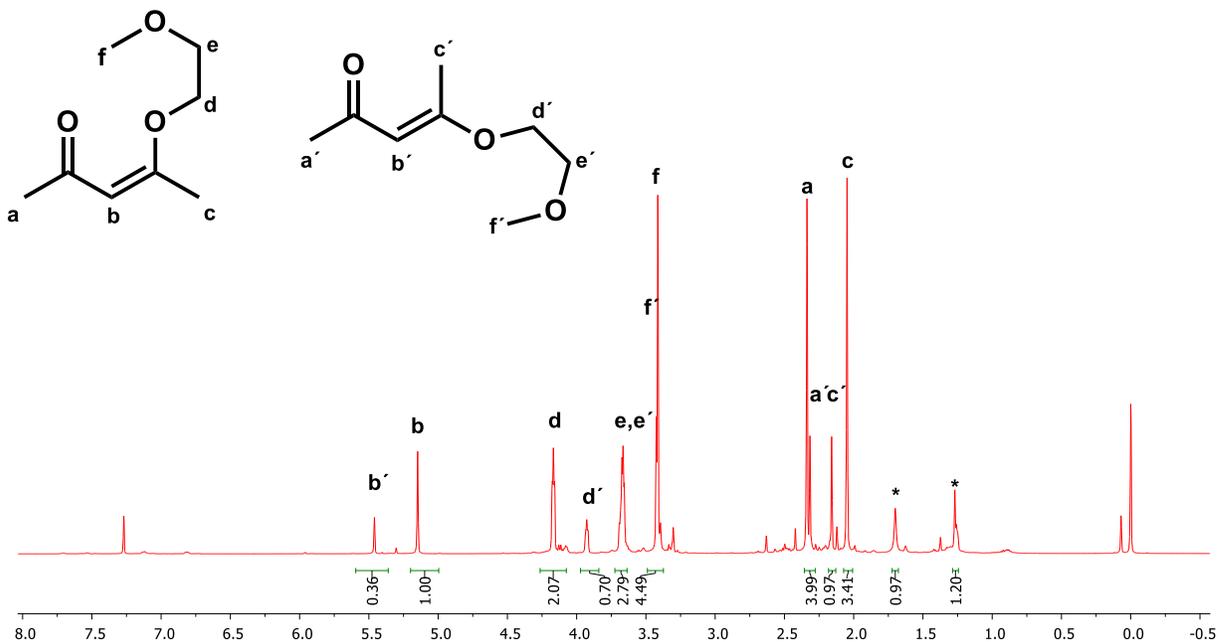
***L<sub>3</sub>H***



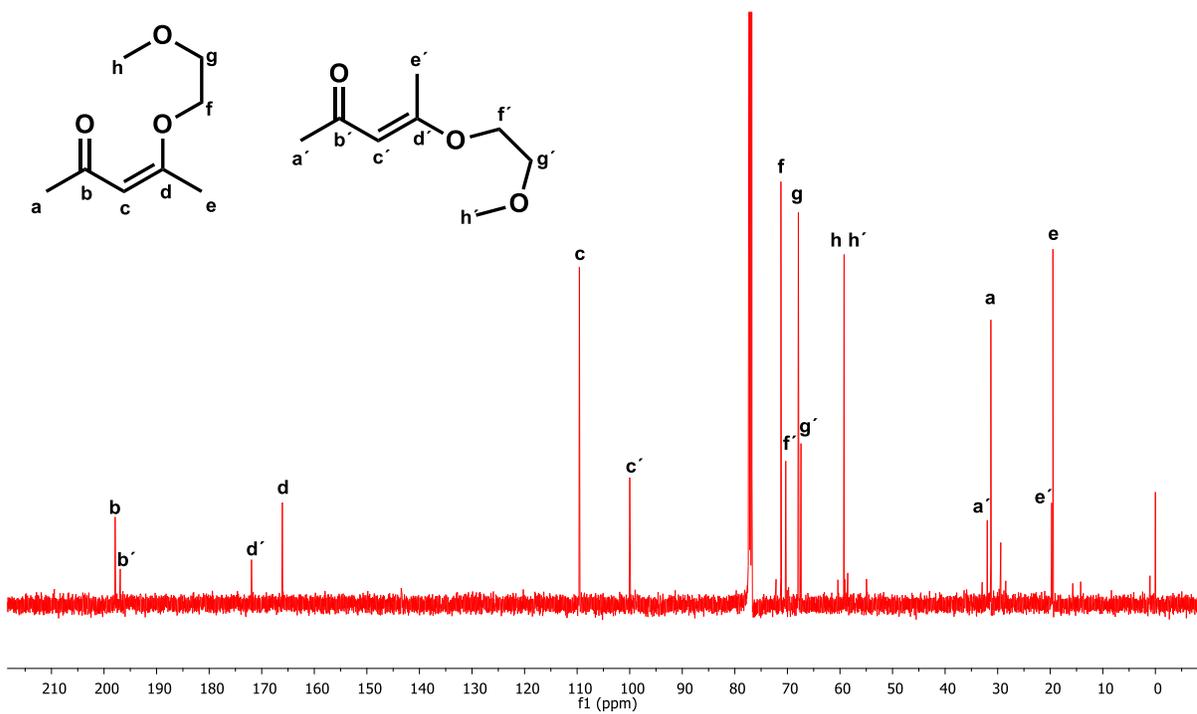
Espectro IR en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

L4



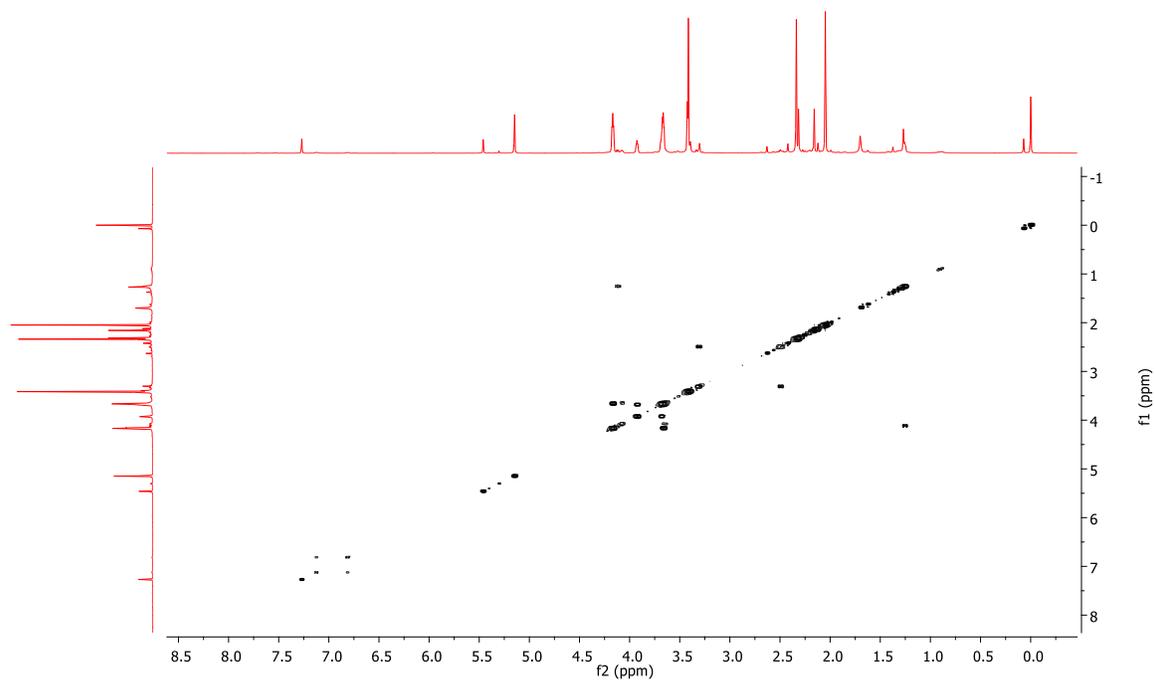
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



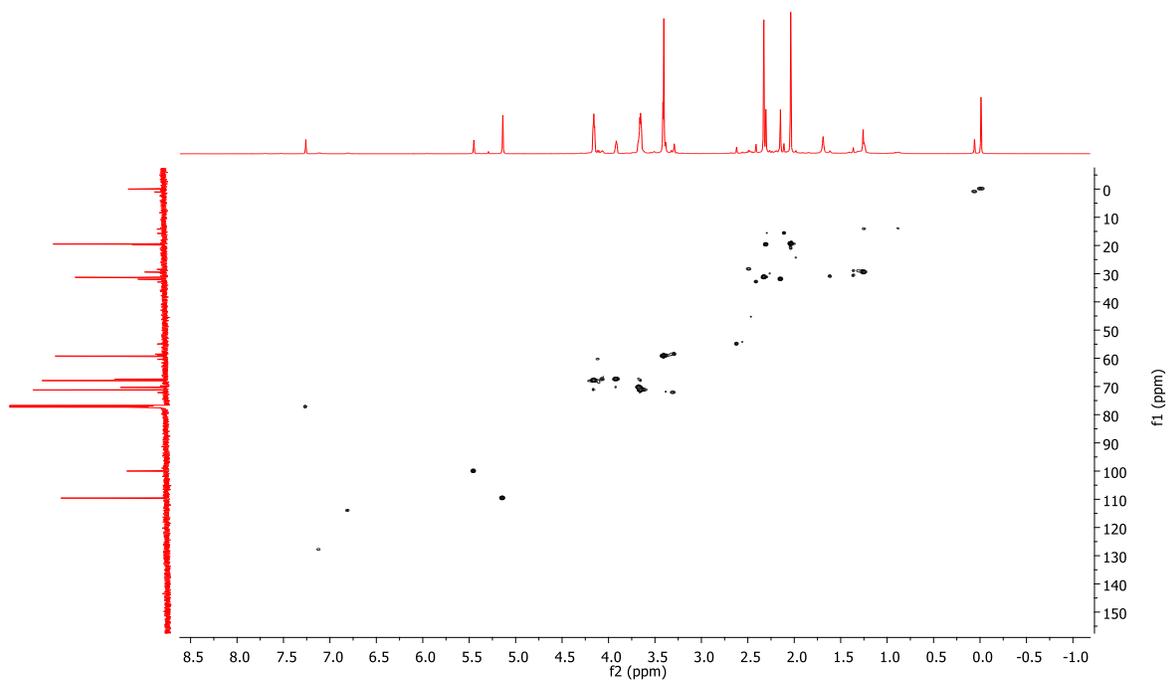
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

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

$L_4$



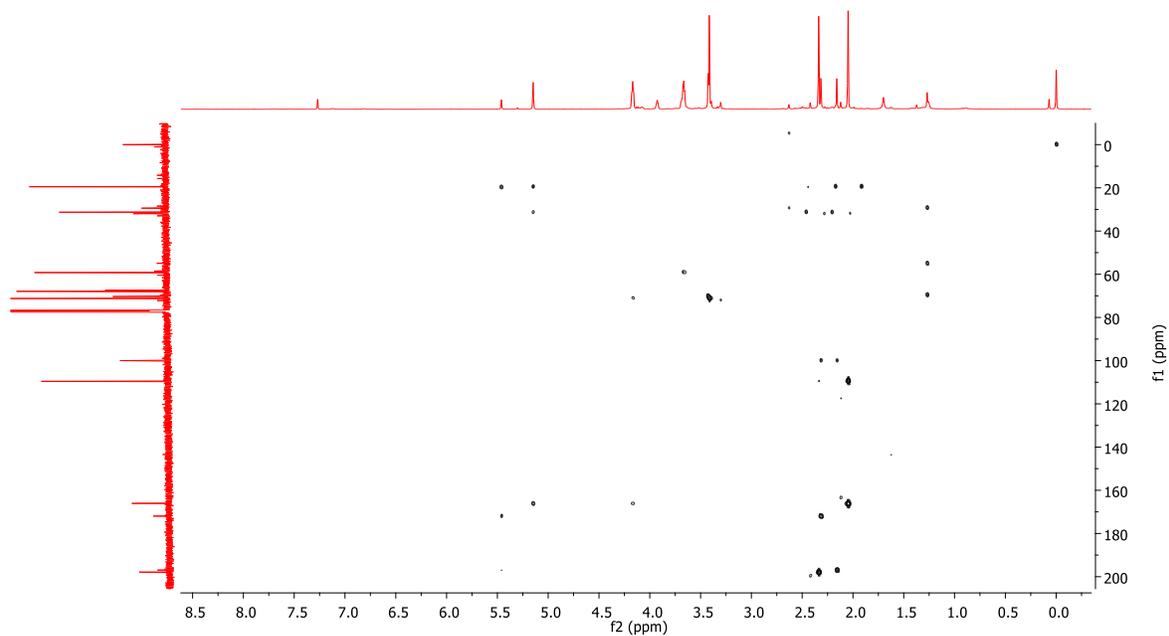
Espectro COSY en  $\text{CDCl}_3$



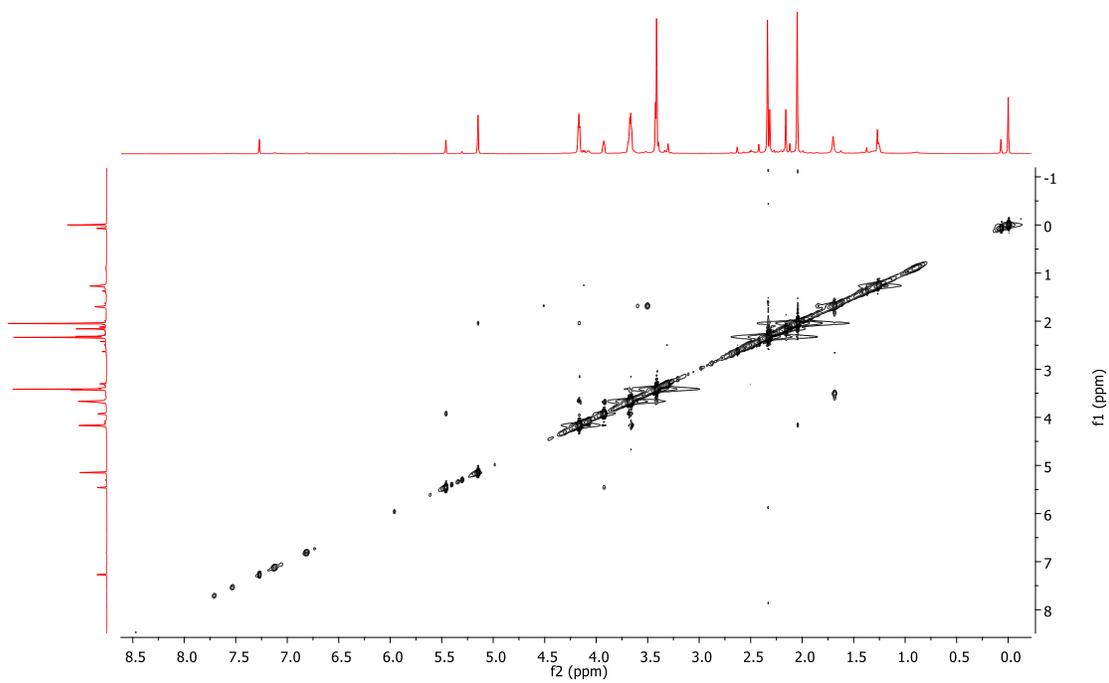
Espectro HSQC en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

L4

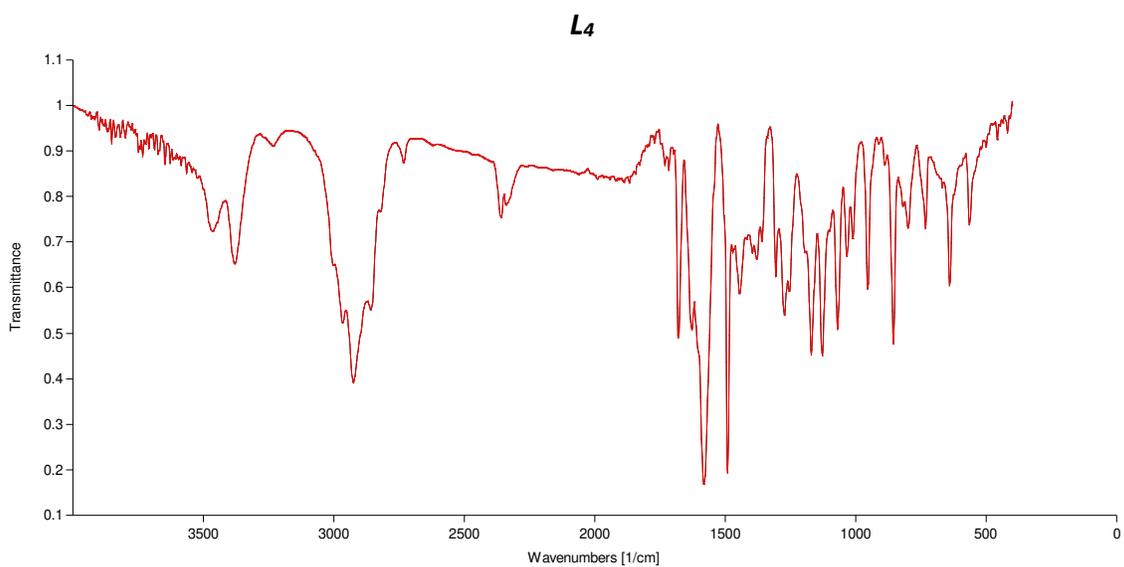


Espectro HMBC en  $\text{CDCl}_3$



Espectro NOESY en  $\text{CDCl}_3$

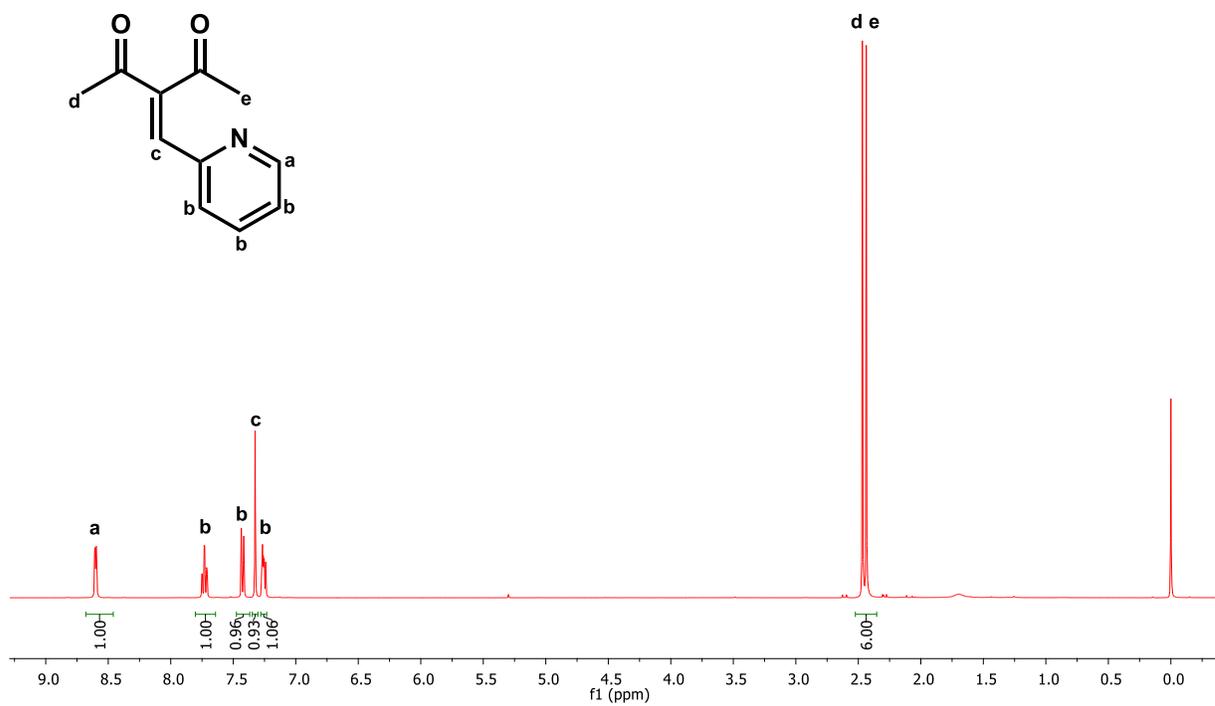
**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**



Espectro IR en KBr

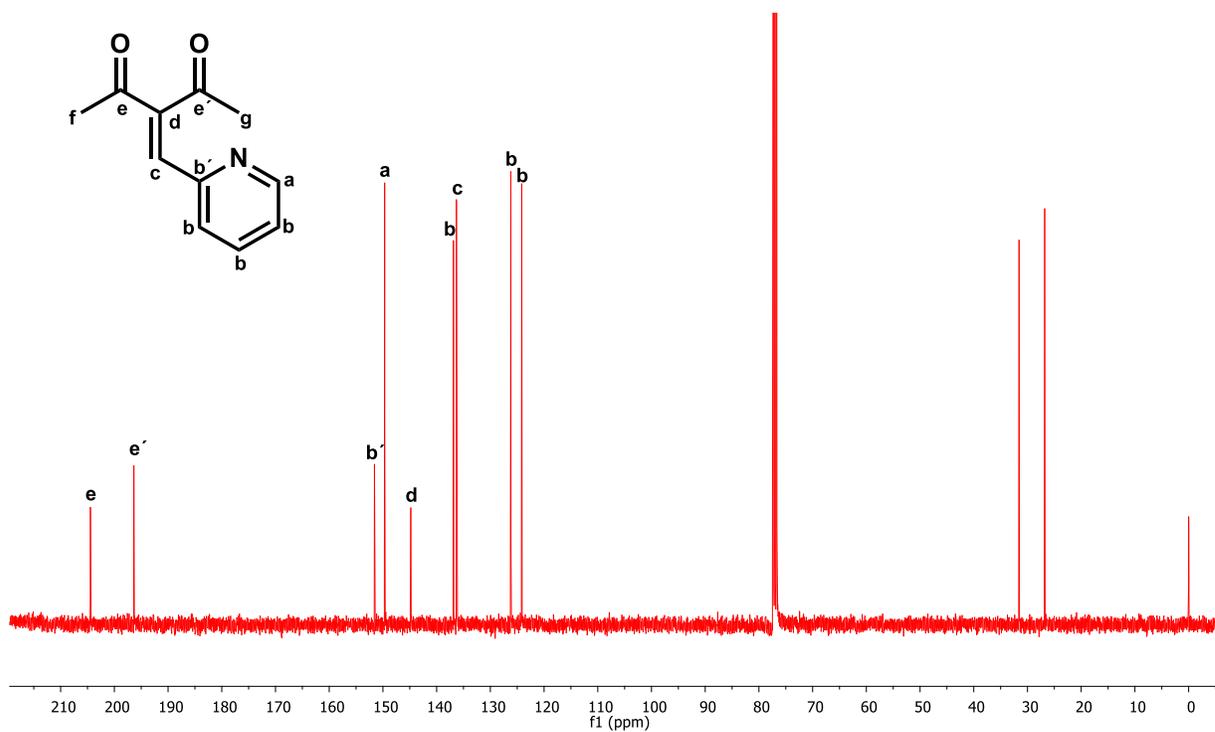
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

L5



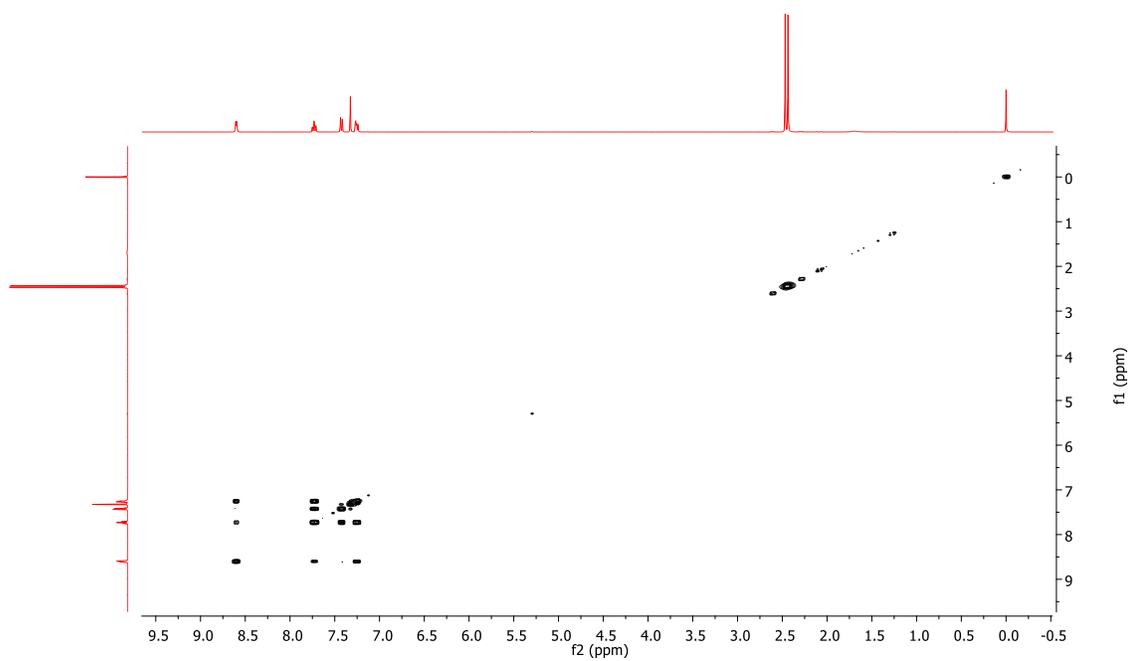
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



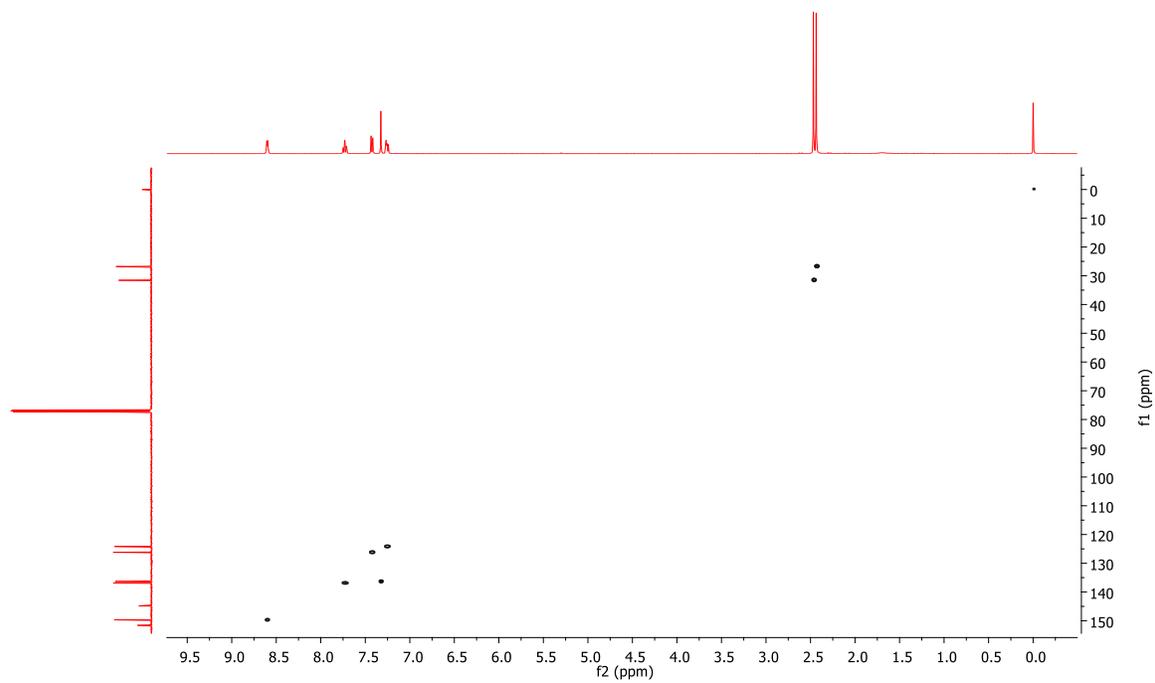
Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

L5



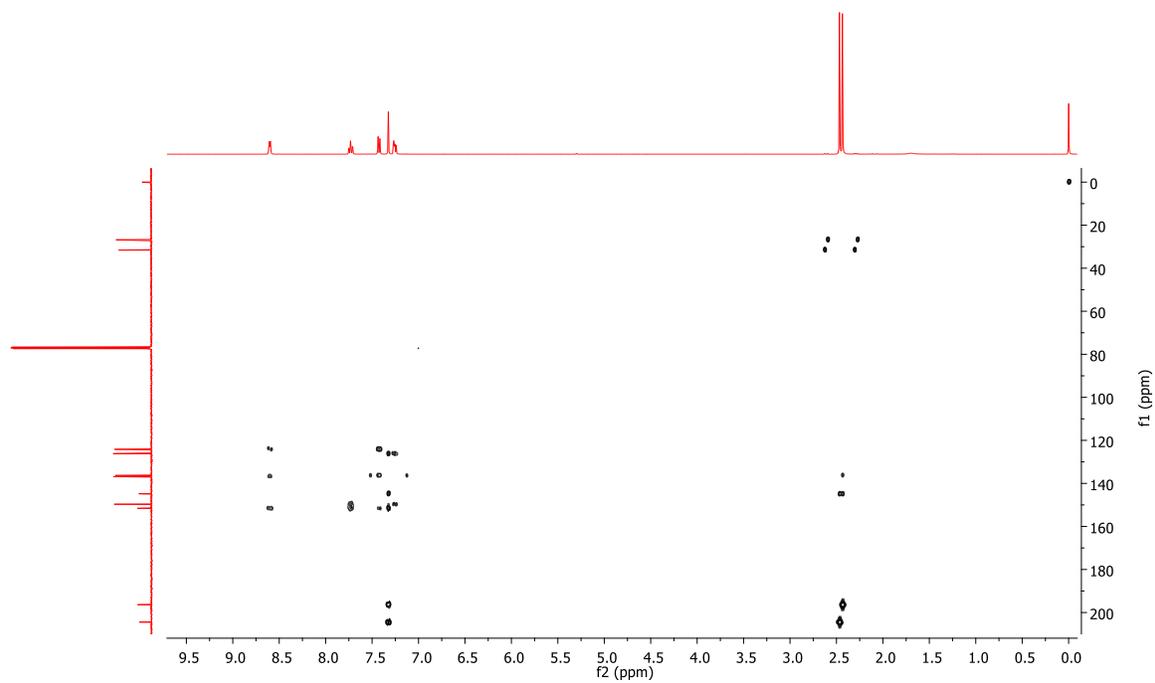
Espectro COSY en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



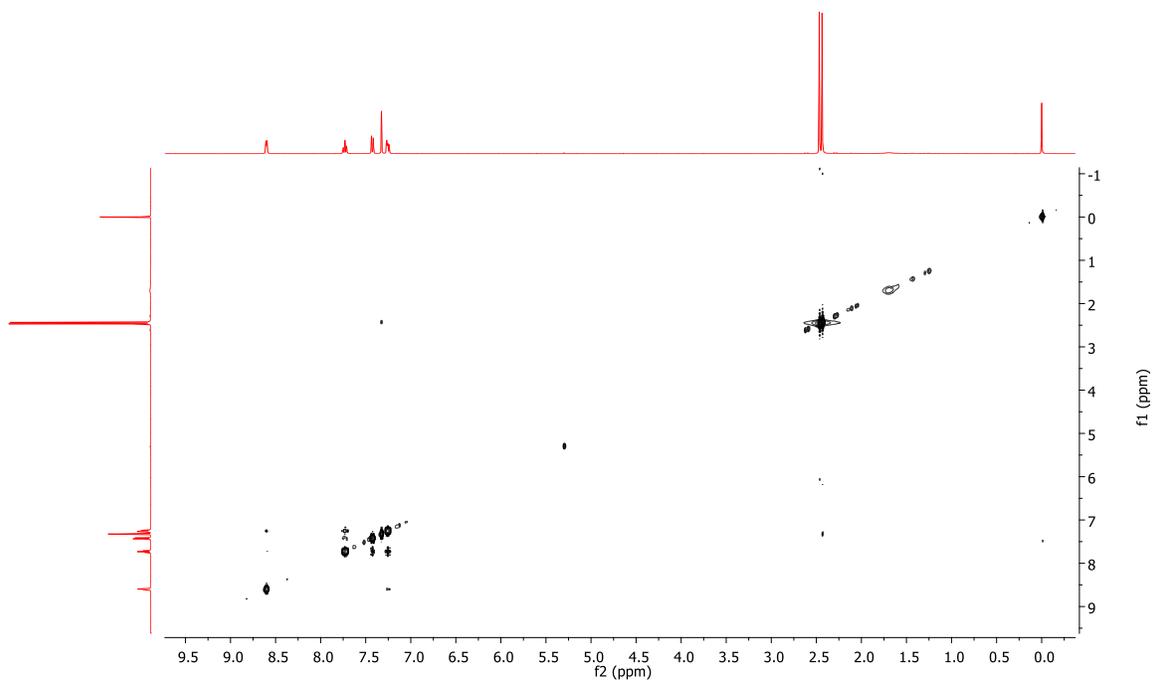
Espectro HSQC en CDCl<sub>3</sub>

*L*<sub>5</sub>



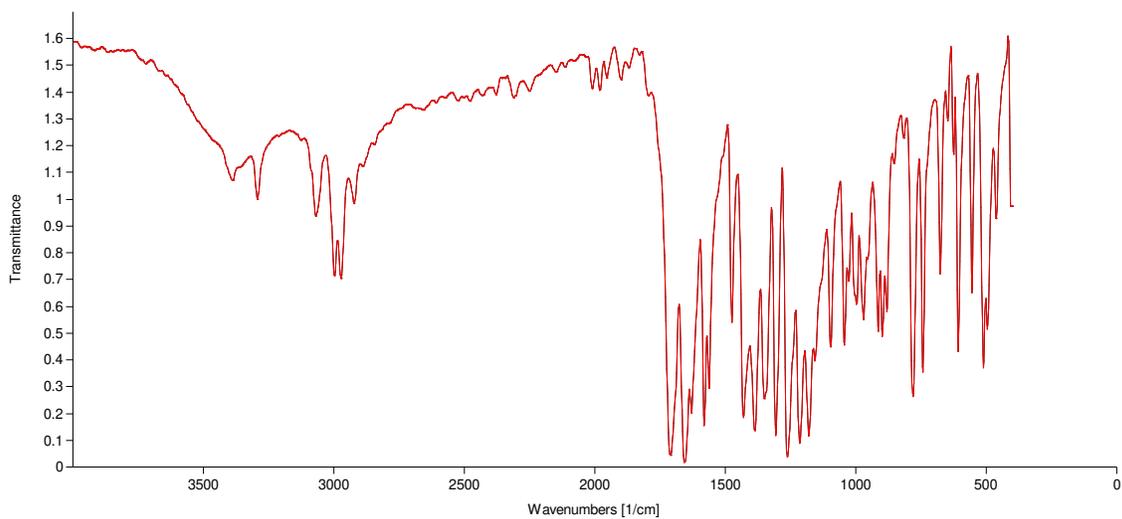
Espectro HMBC en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



Espectro NOESY en  $\text{CDCl}_3$

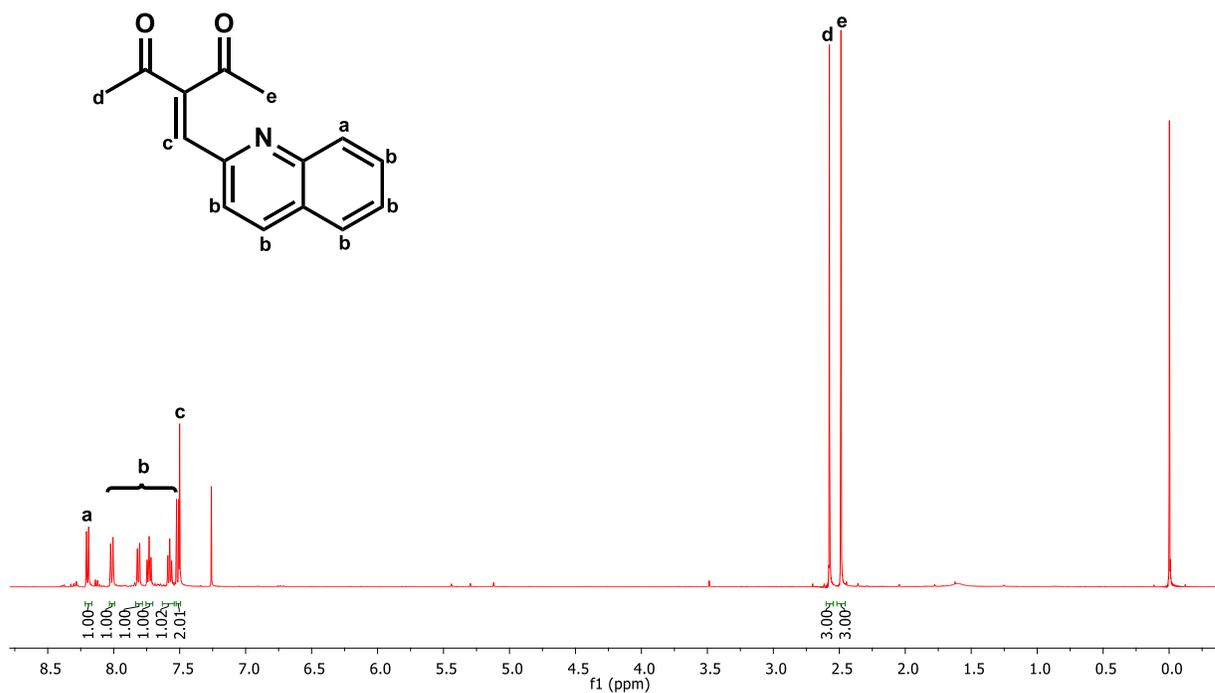
*L5*



Espectro IR en KBr

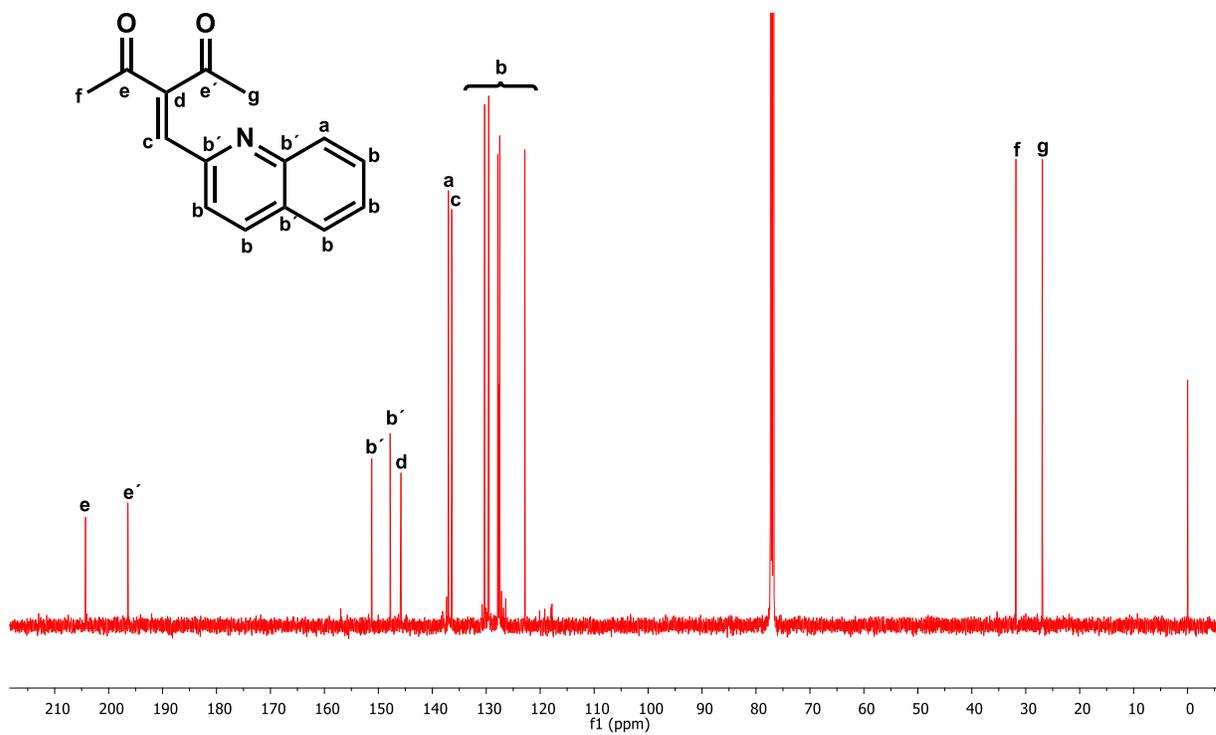
Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

L6

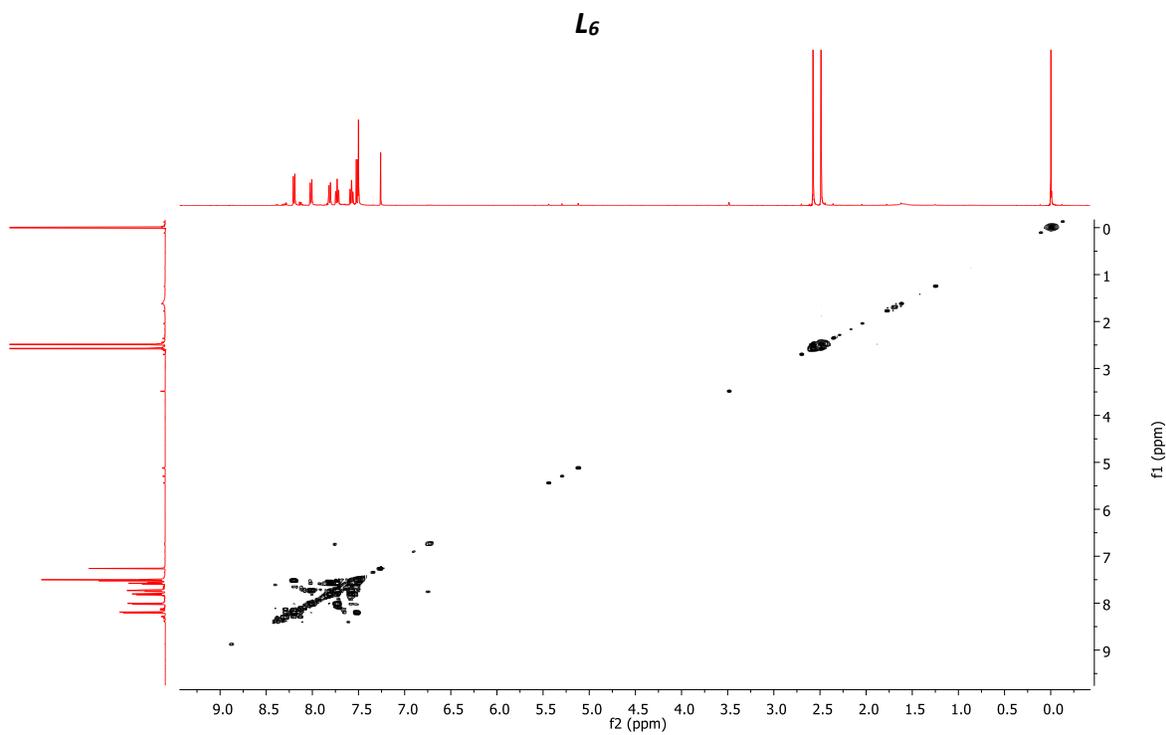


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



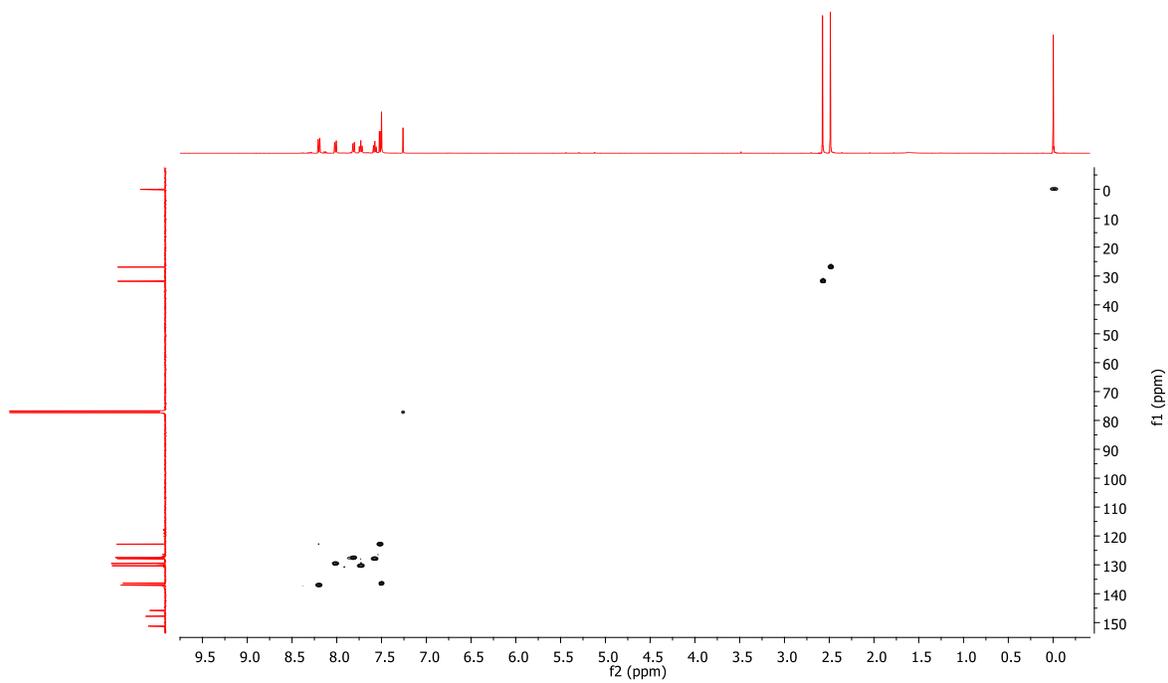
Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



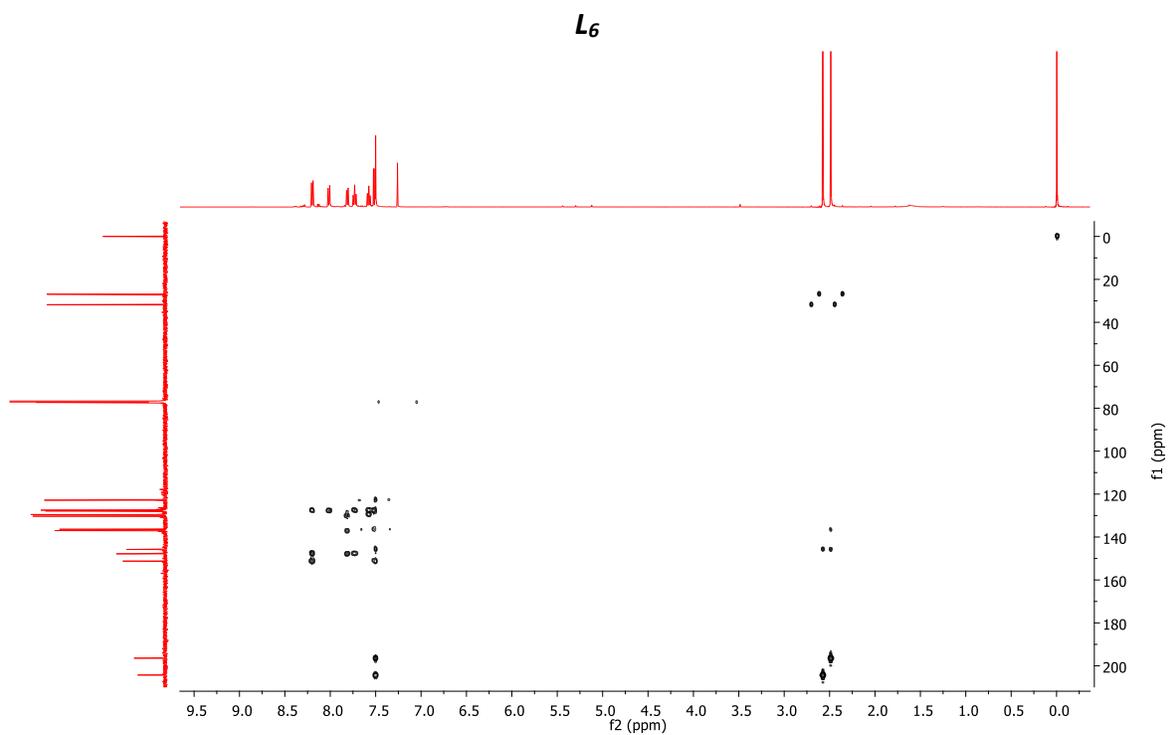
Espectro COSY en CDCl<sub>3</sub>

L6

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



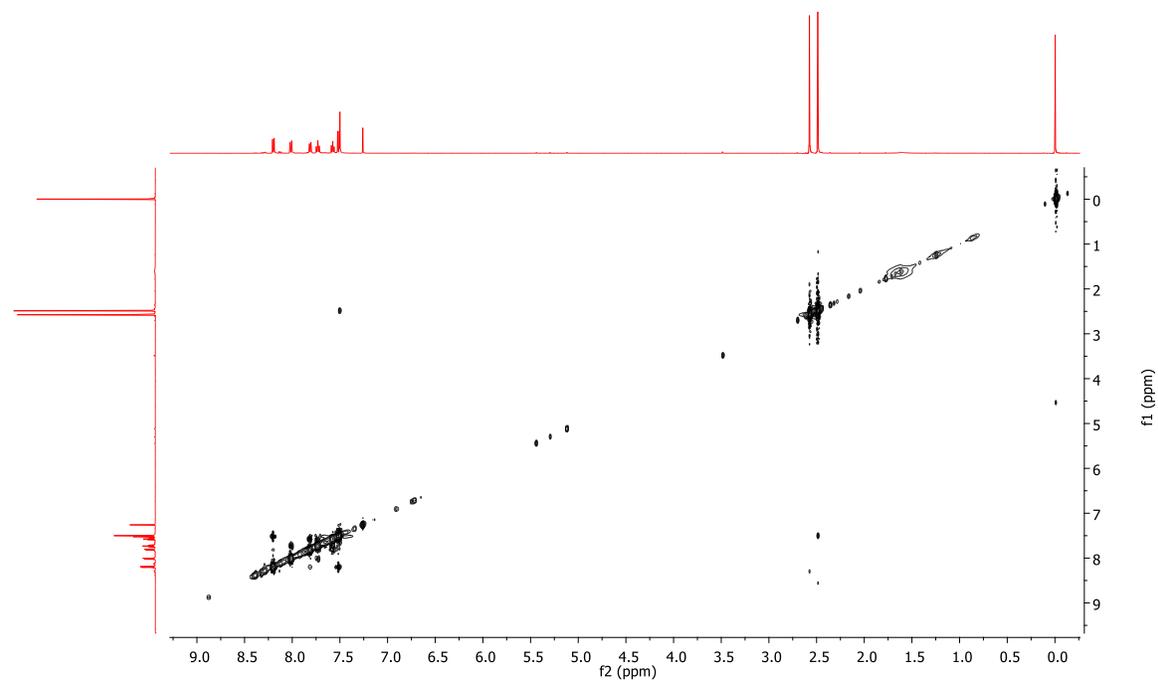
Espectro HSQC en  $\text{CDCl}_3$



Espectro HMBC en  $\text{CDCl}_3$

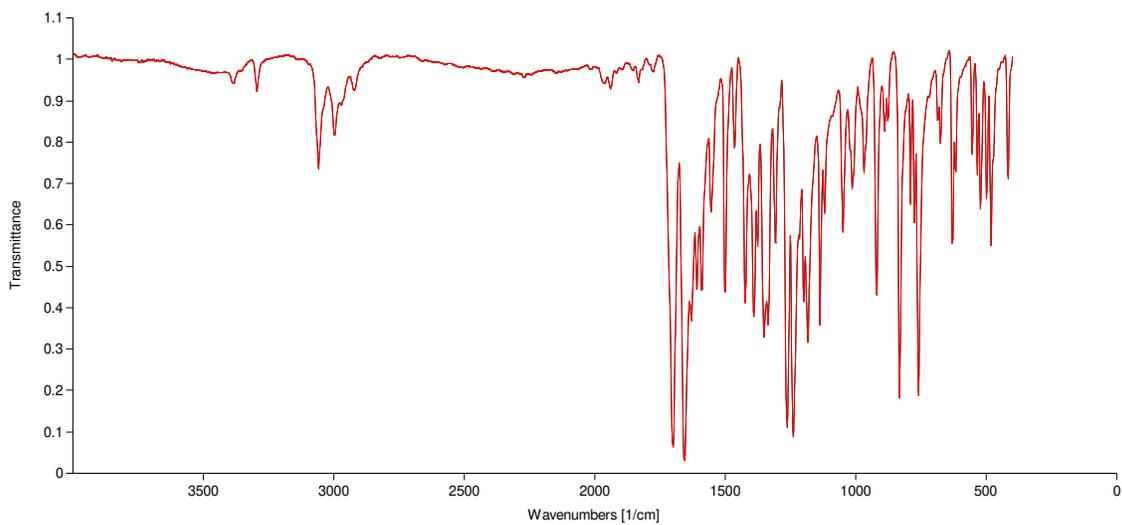
*L<sub>6</sub>*

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



Espectro NOESY en  $\text{CDCl}_3$

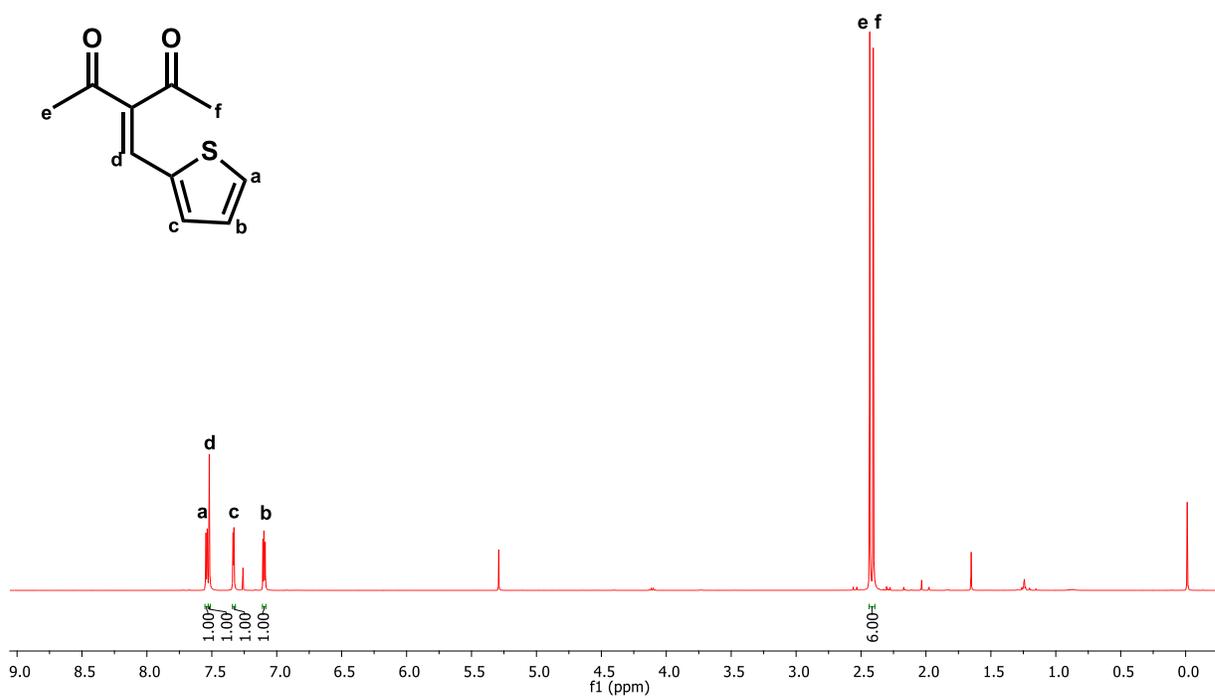
*L6*



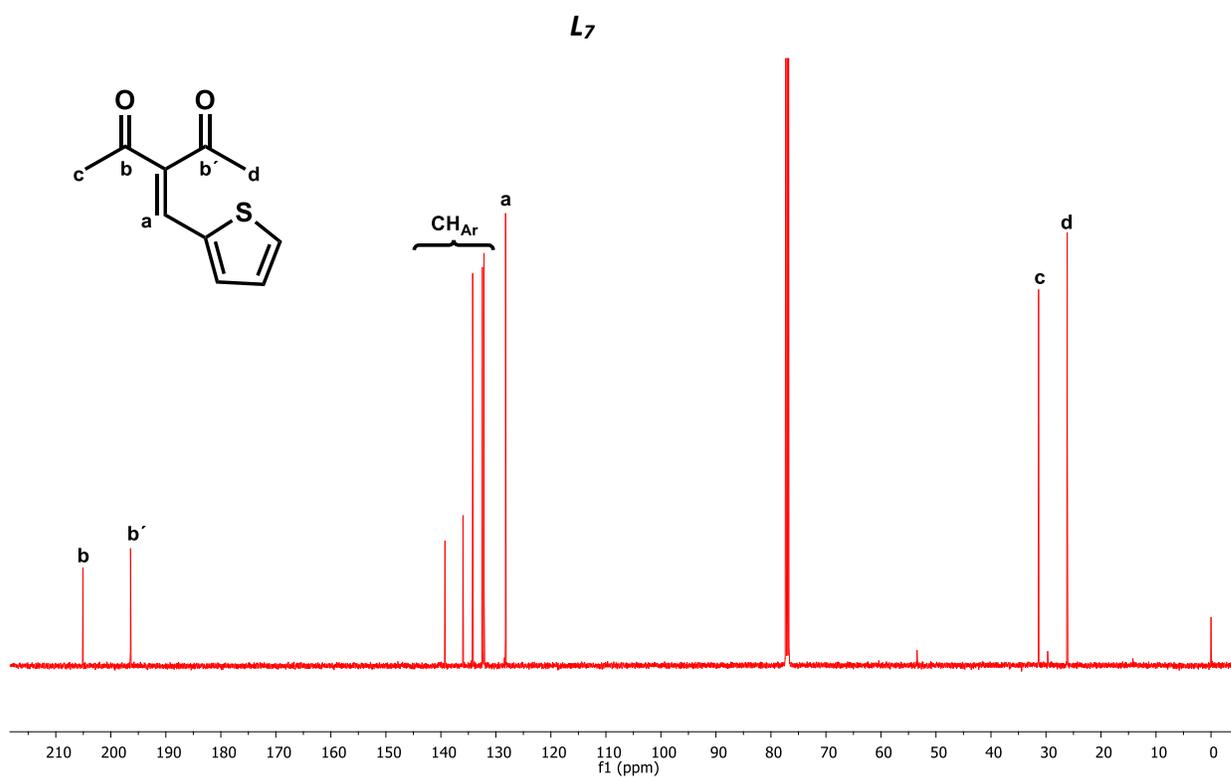
Espectro IR en KBr

*L7*

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

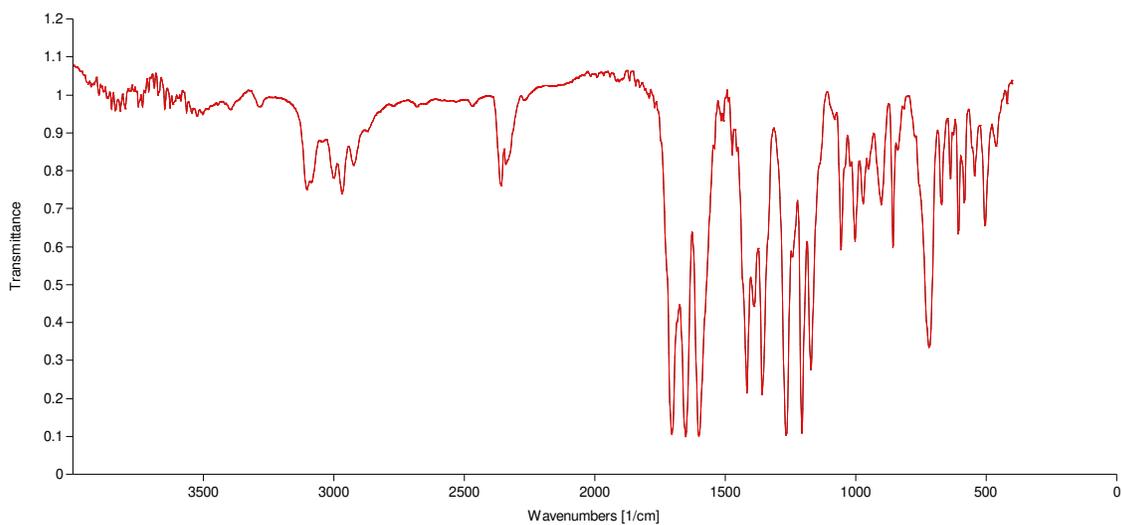


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**

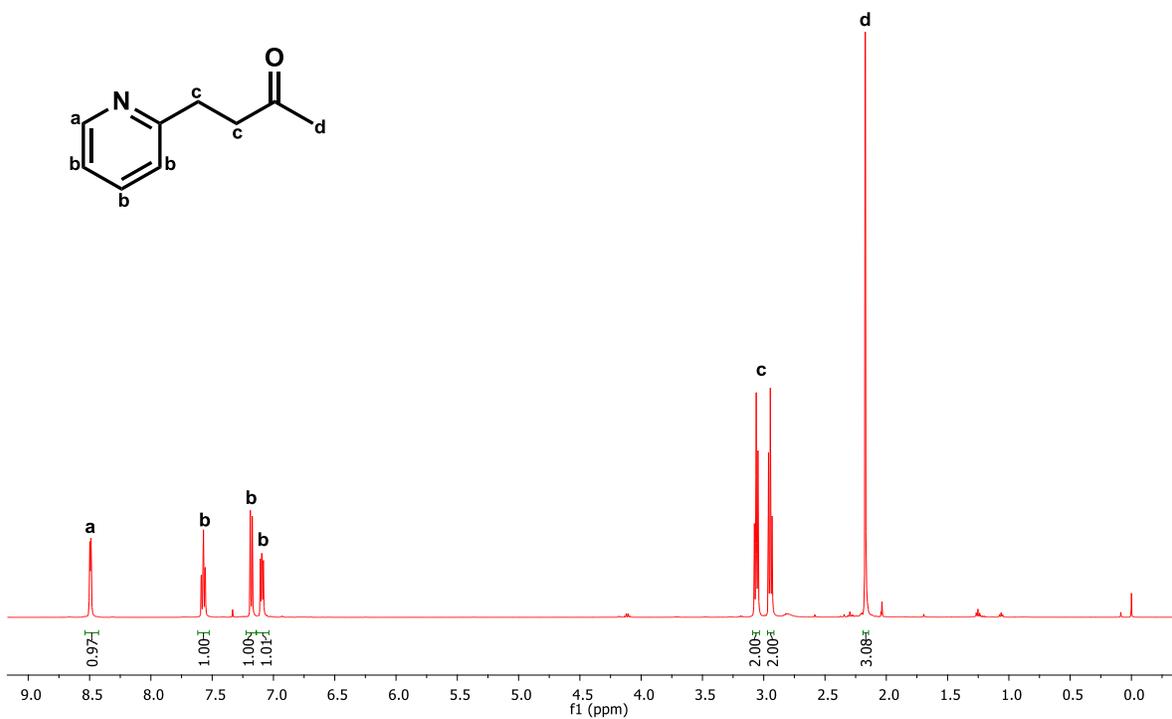
Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



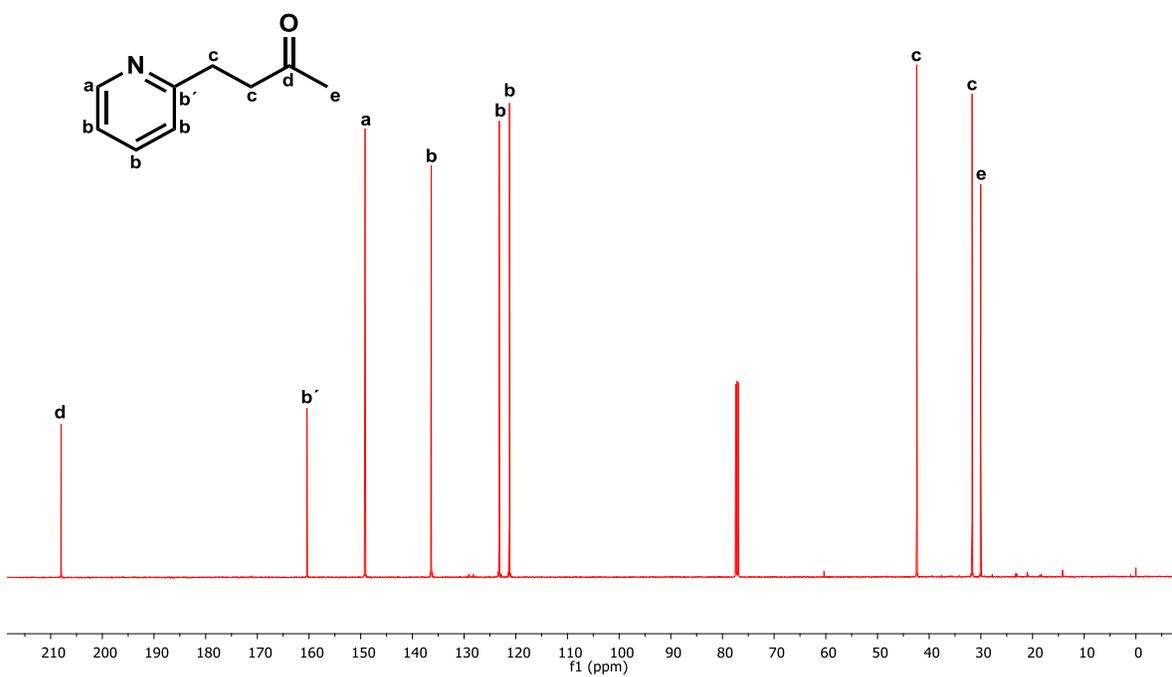
Espectro IR en KBr

**COMPUESTOS ORGÁNICOS**

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

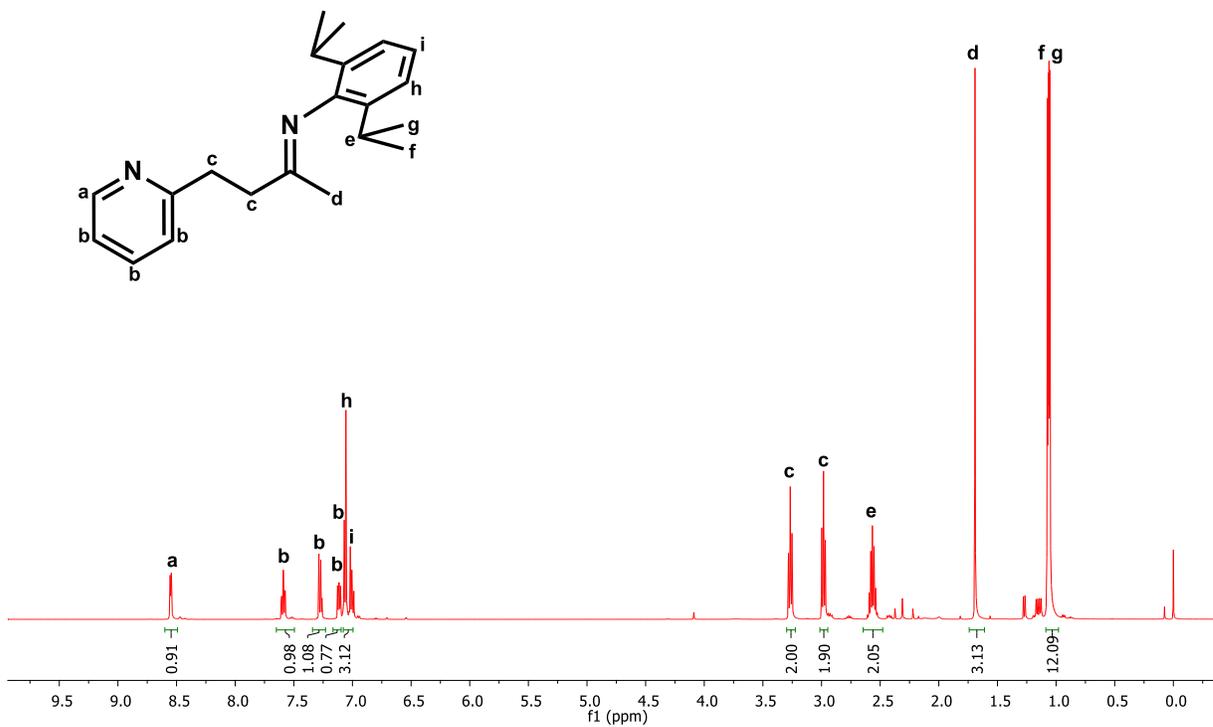


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

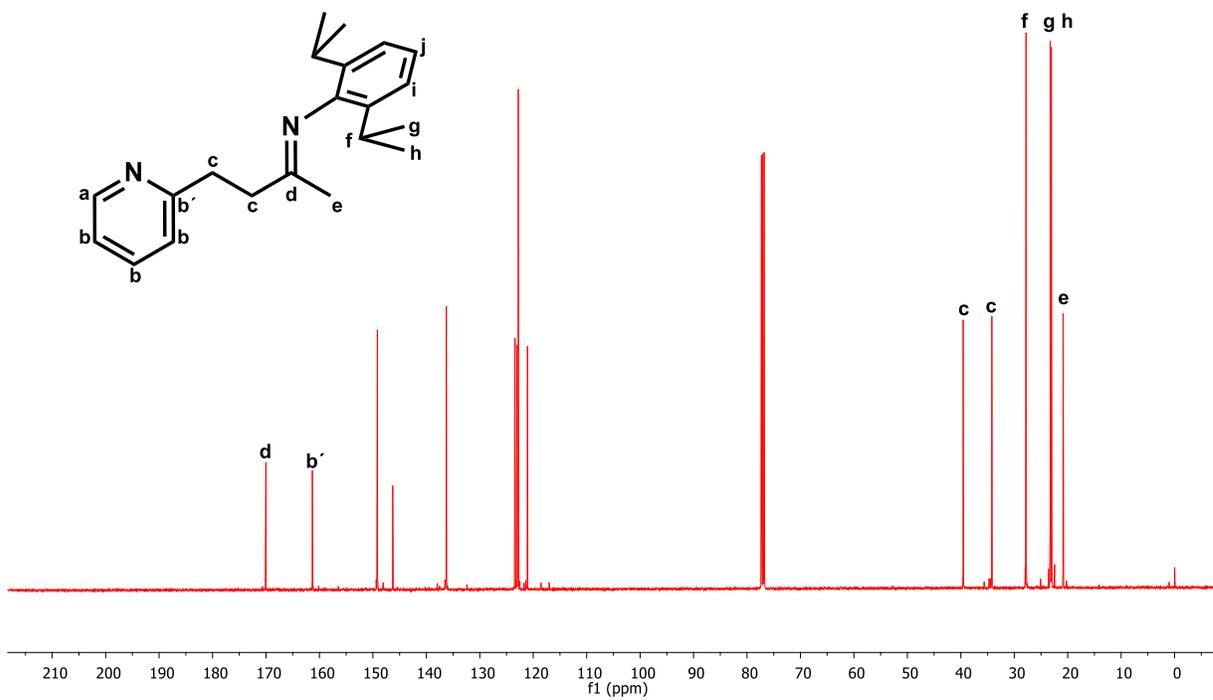


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



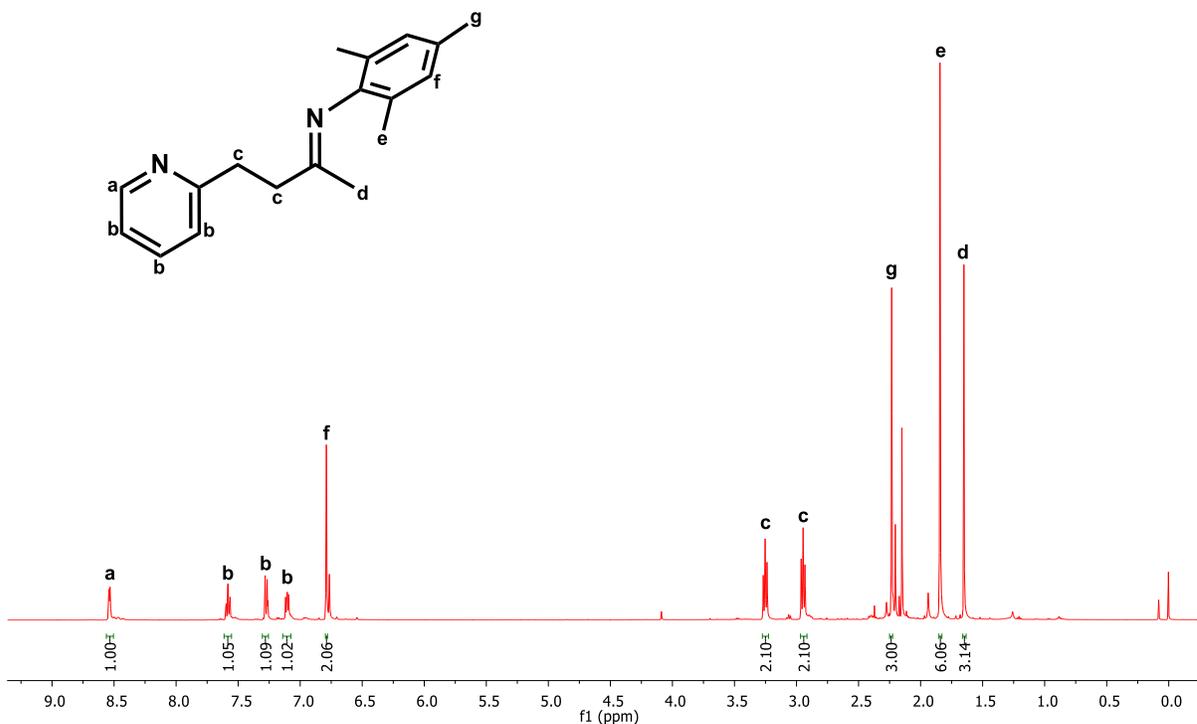
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



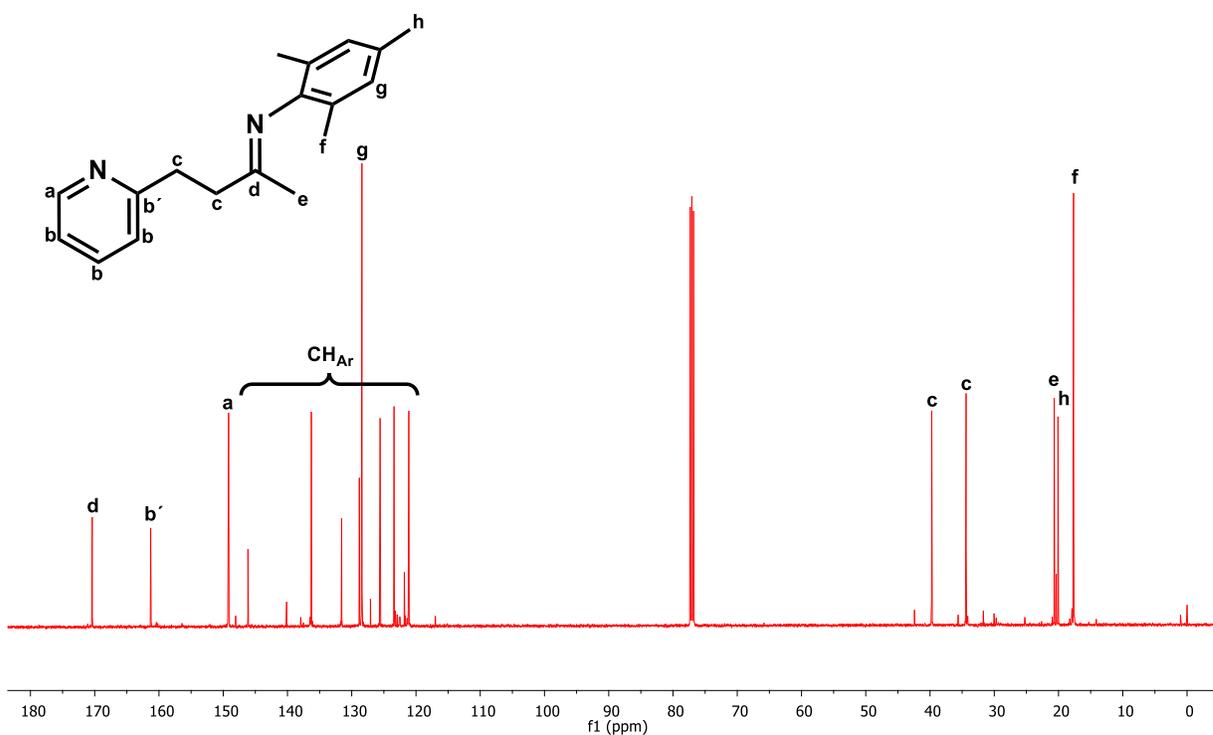
Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

3

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

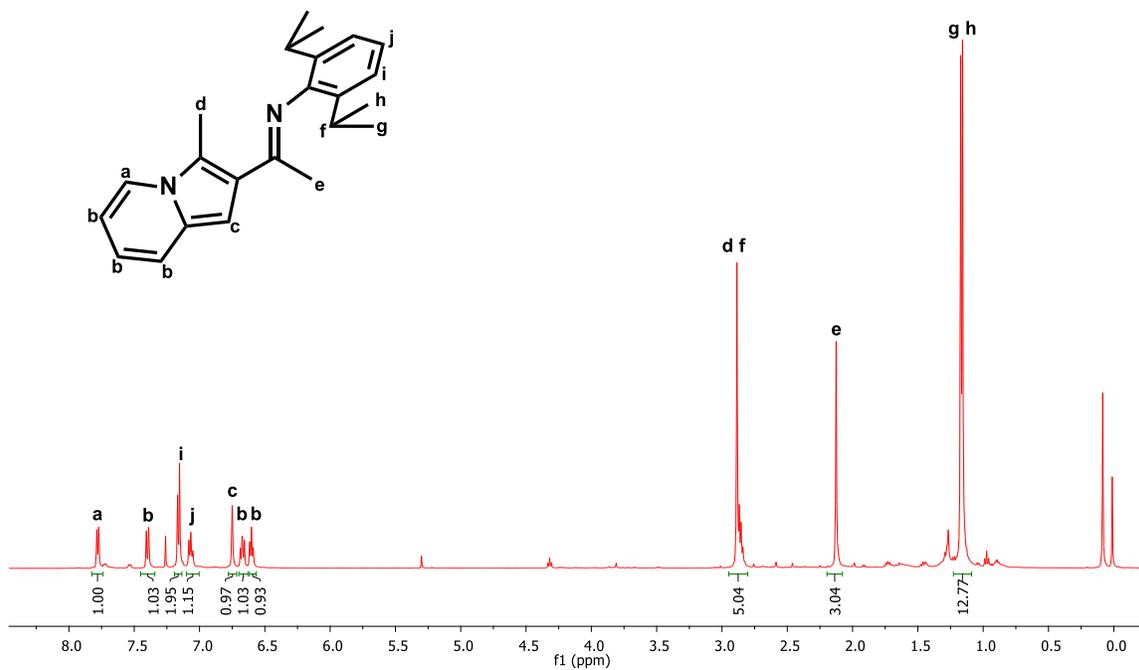


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

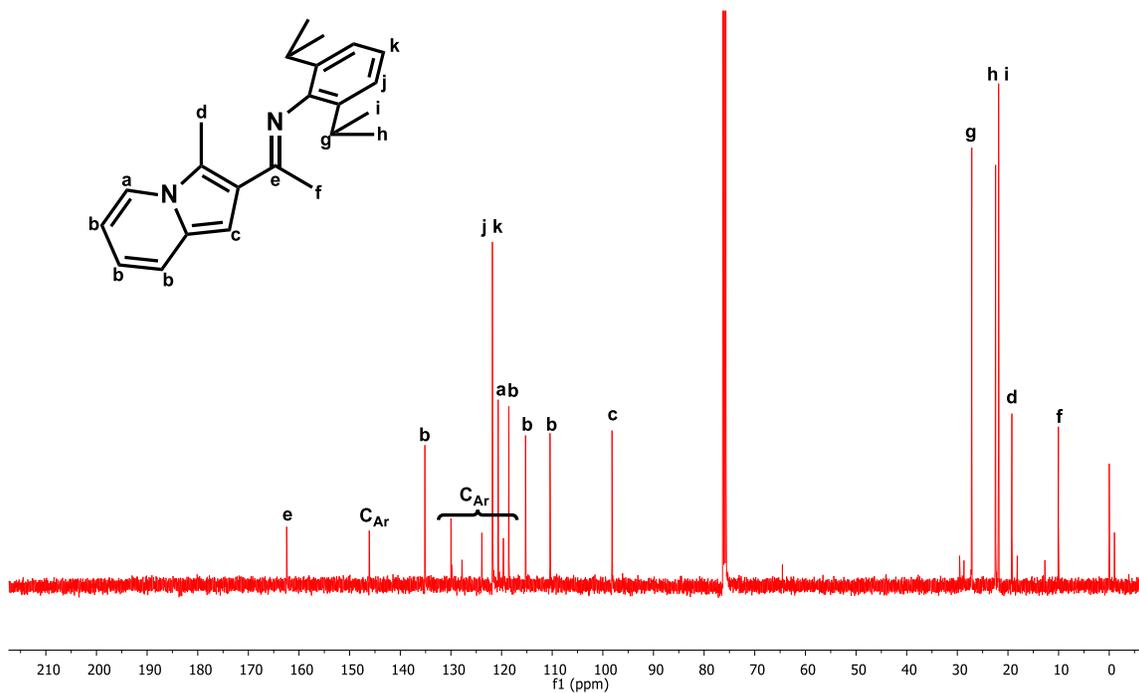


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

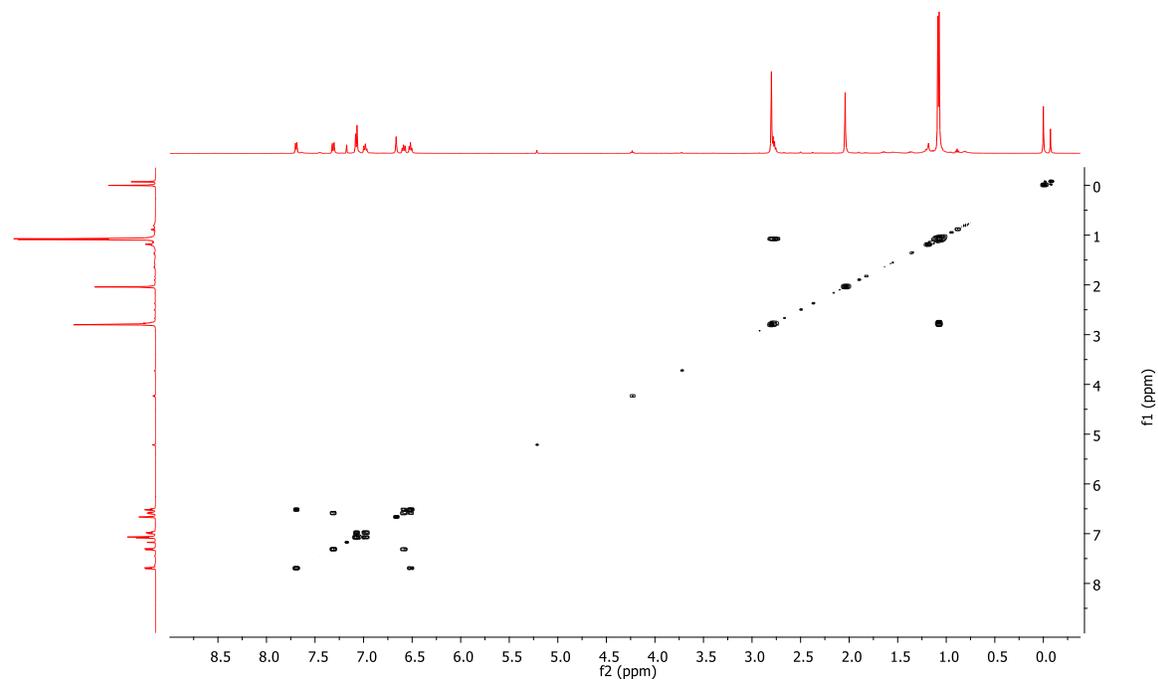


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

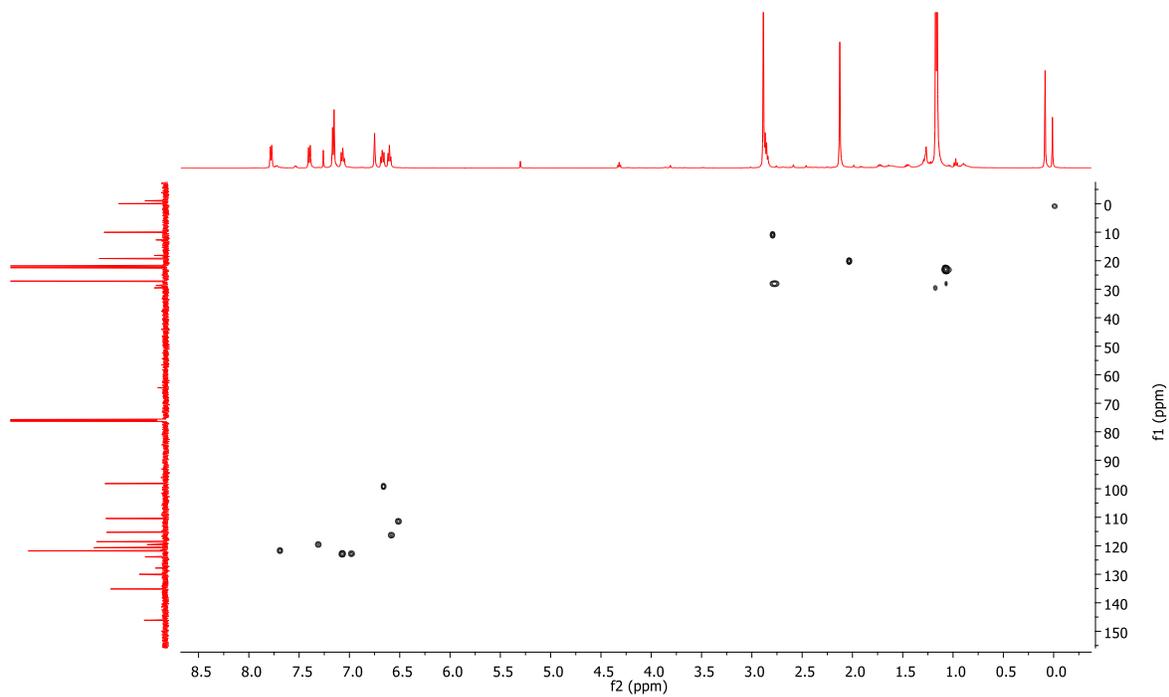


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

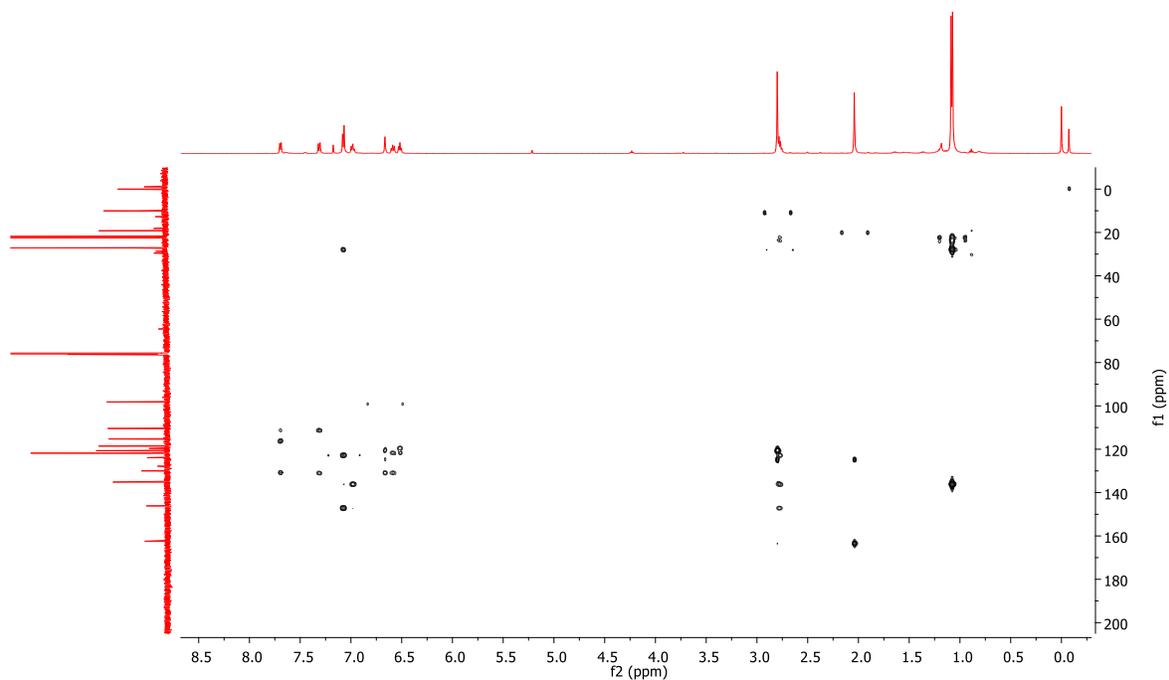


Espectro COSY de **4** en  $\text{CDCl}_3$

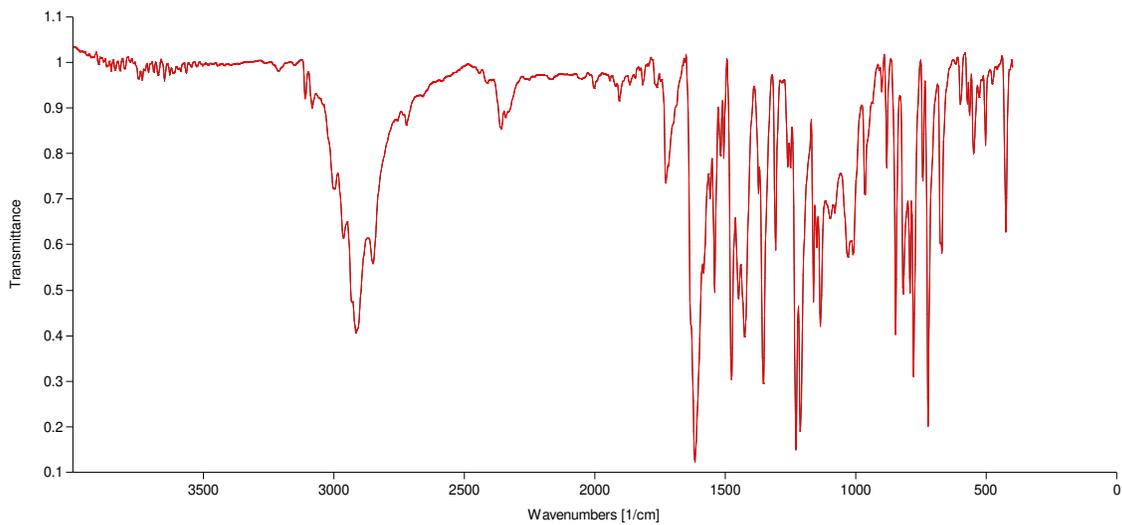


Espectro HSQC de **4** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



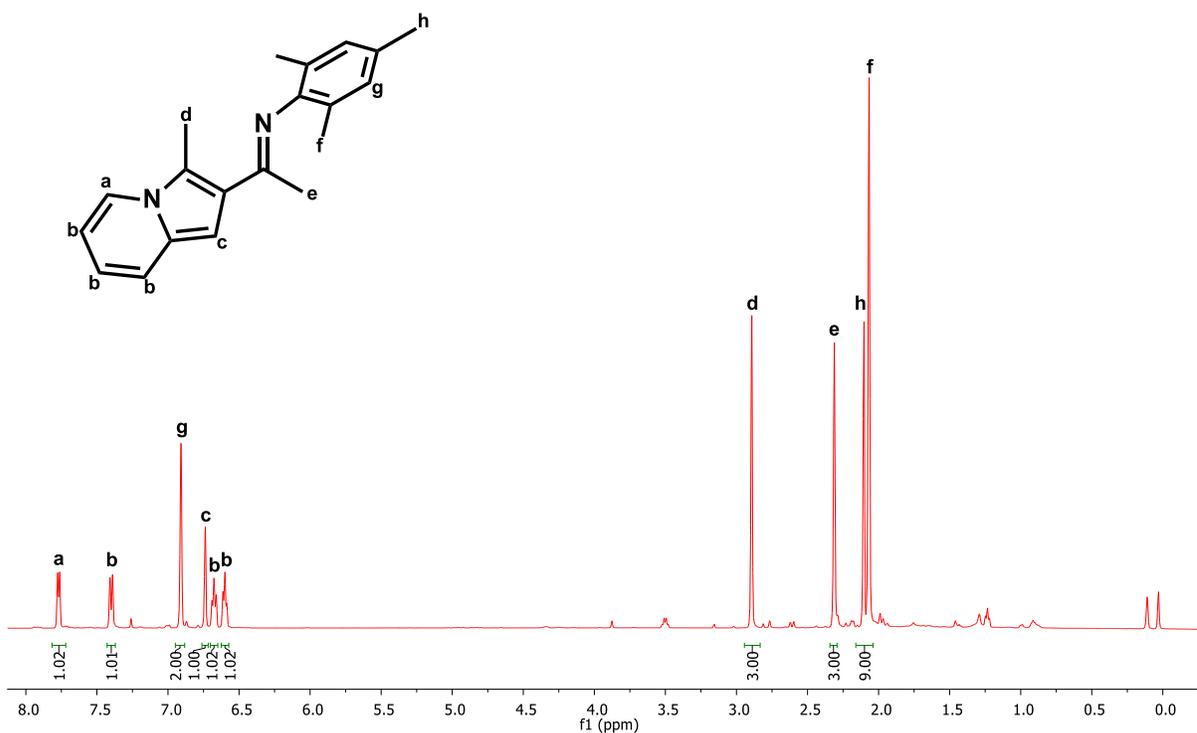
Espectro HMBC de 4 en  $\text{CDCl}_3$



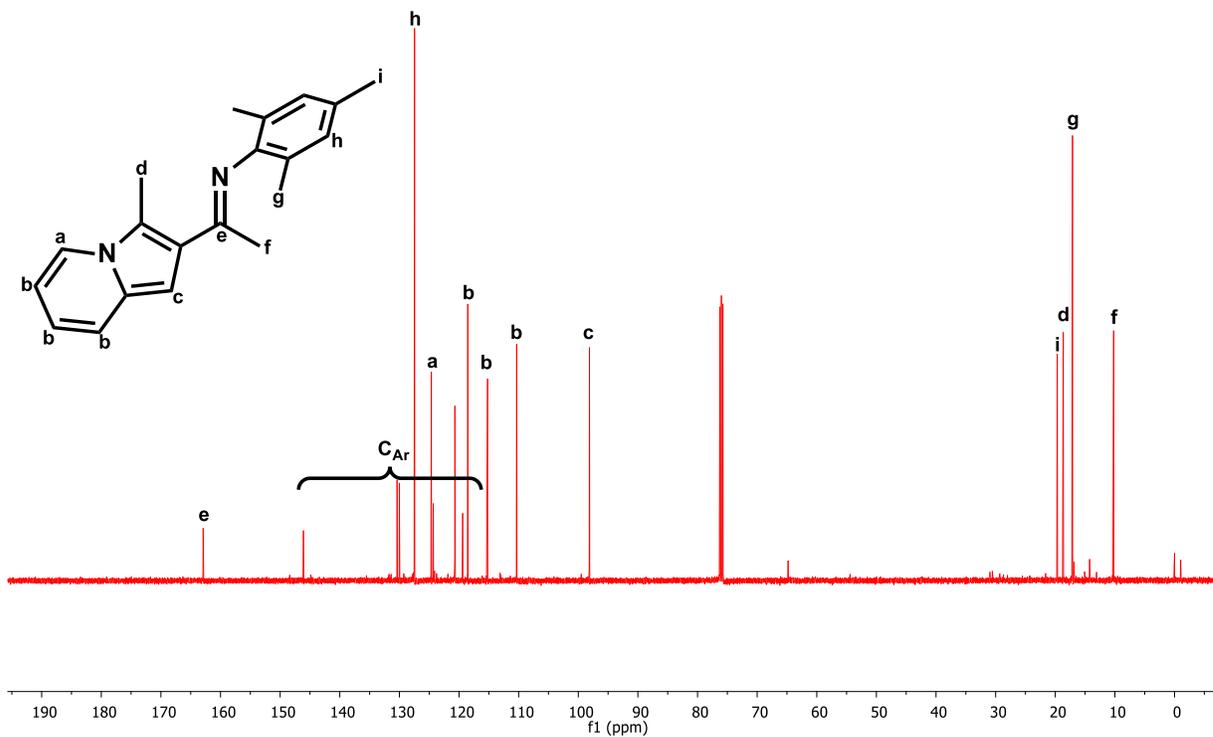
Espectro IR de 4 en KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

5

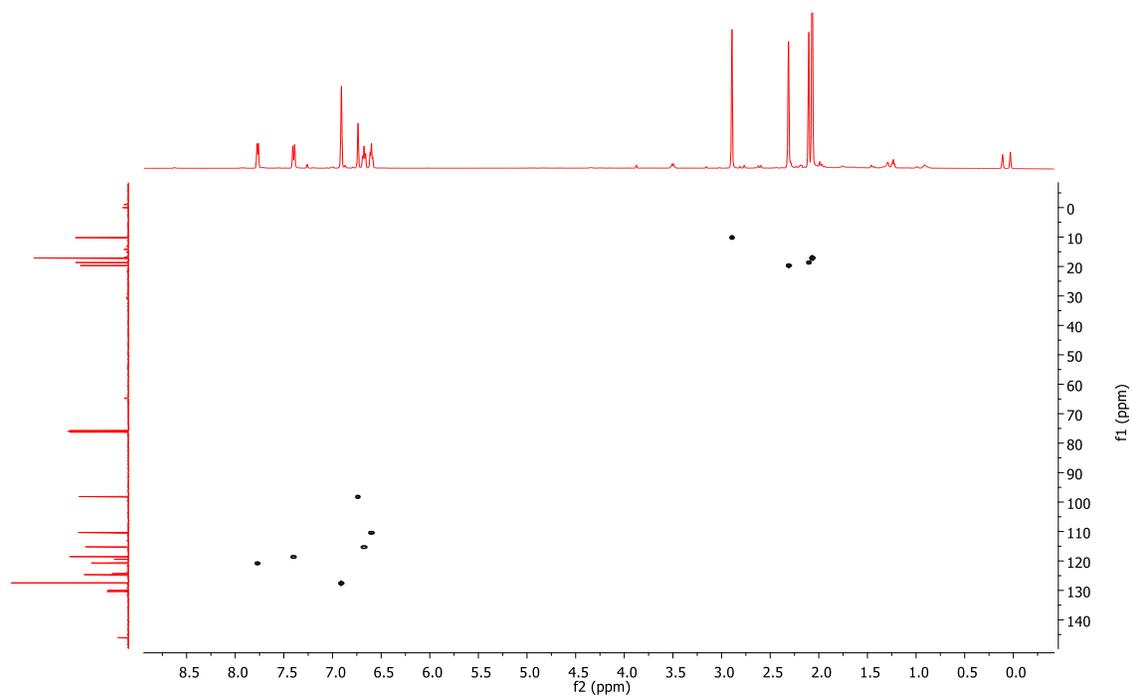


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

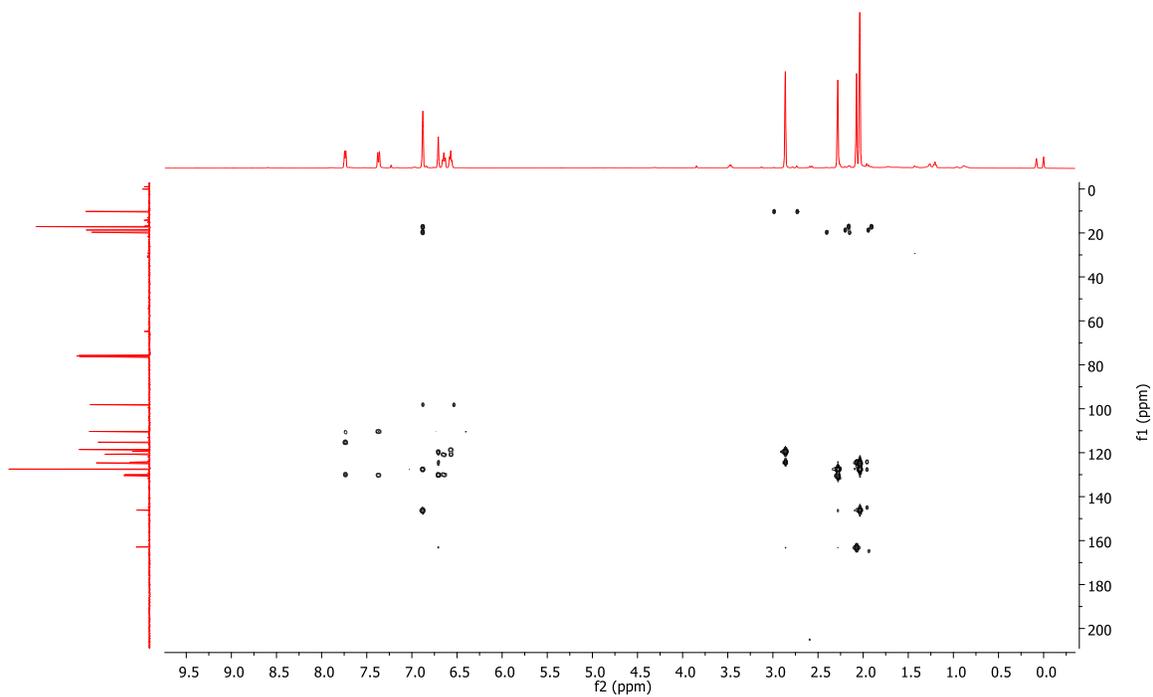


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

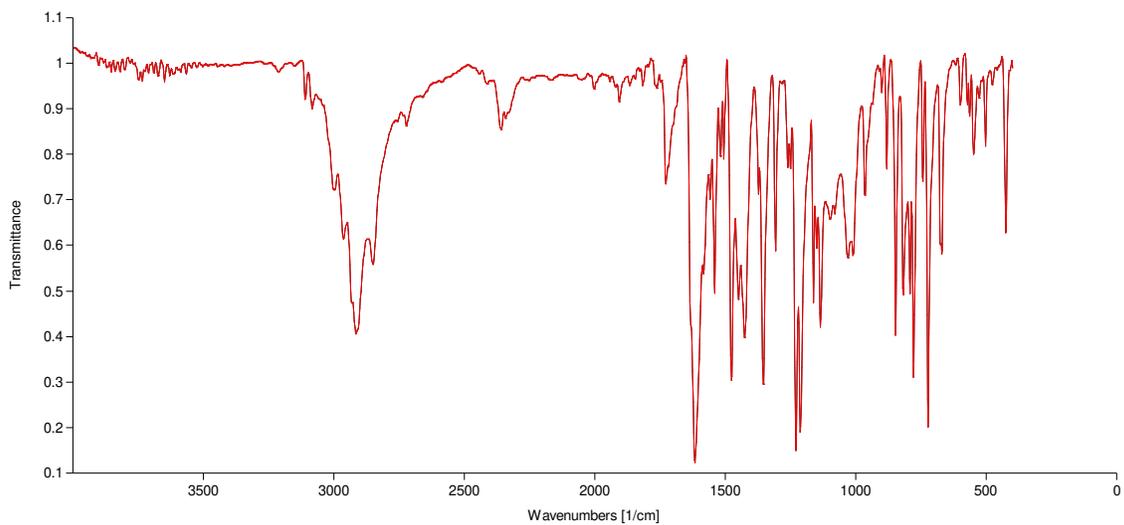


Espectro HSQC de **5** en  $\text{CDCl}_3$



Espectro HMBC de **5** en  $\text{CDCl}_3$

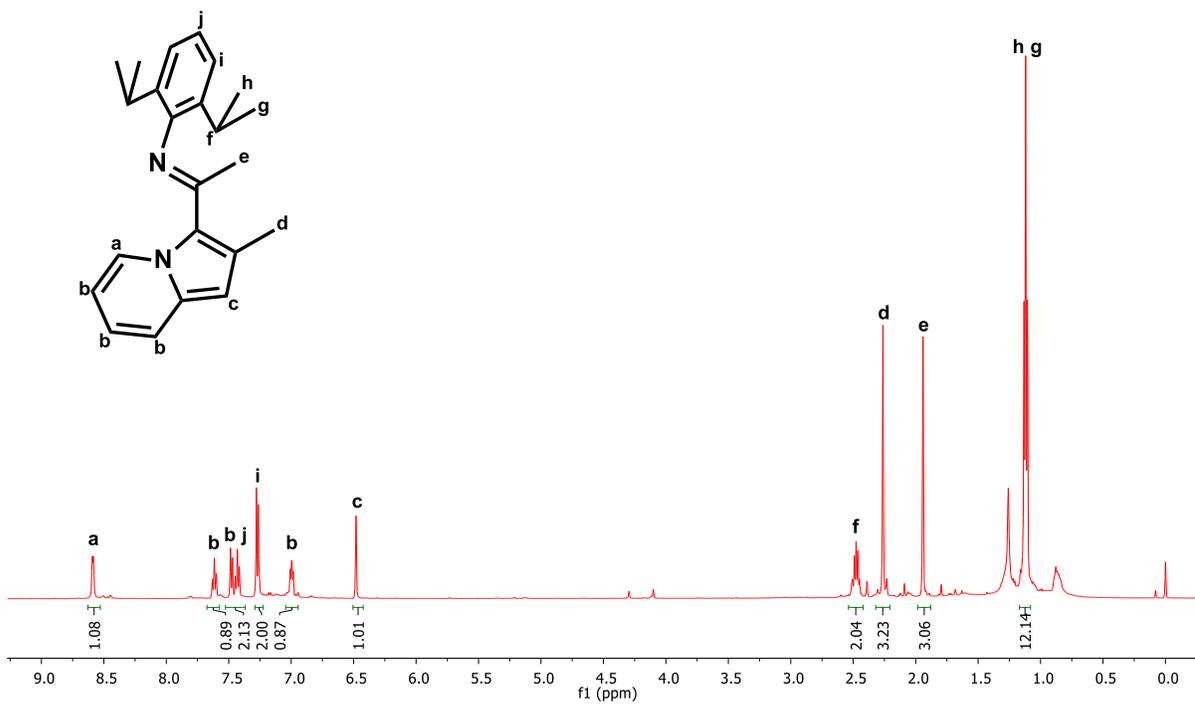
**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**



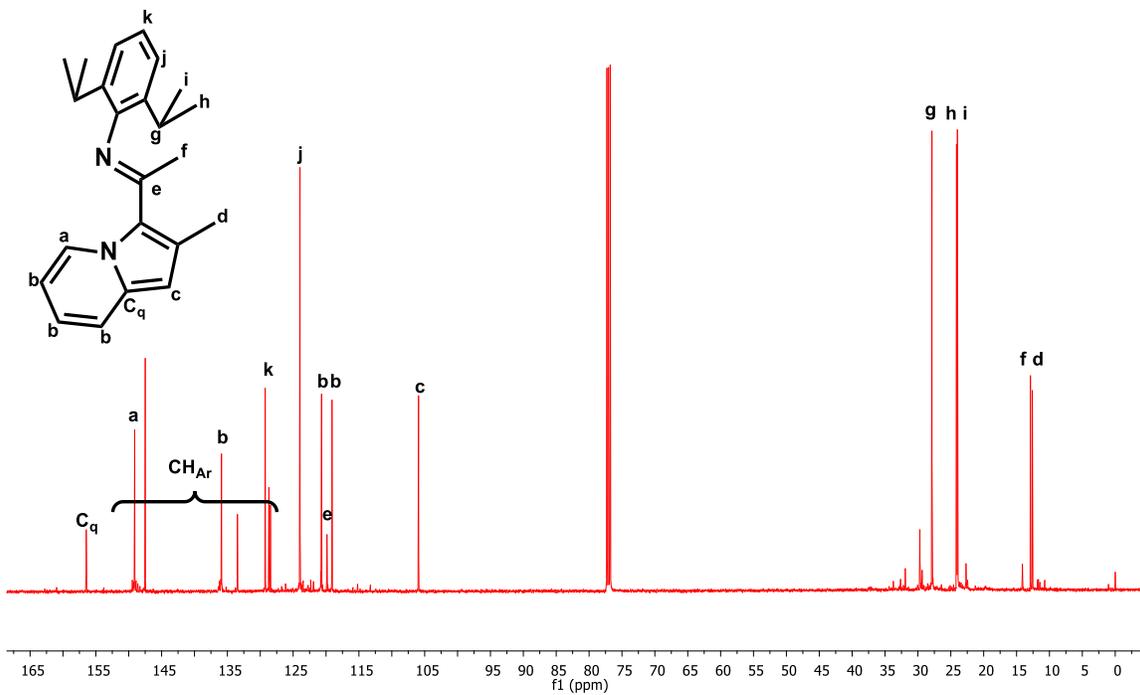
**Espectro IR de 5 en KBr**

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

6

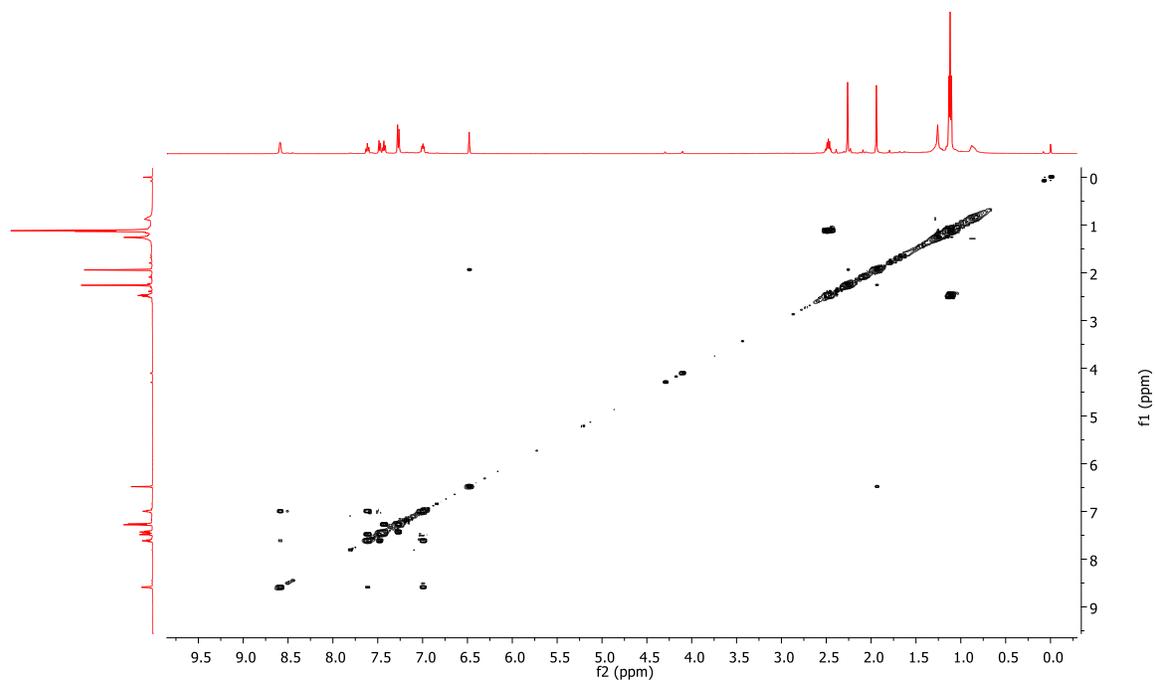


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

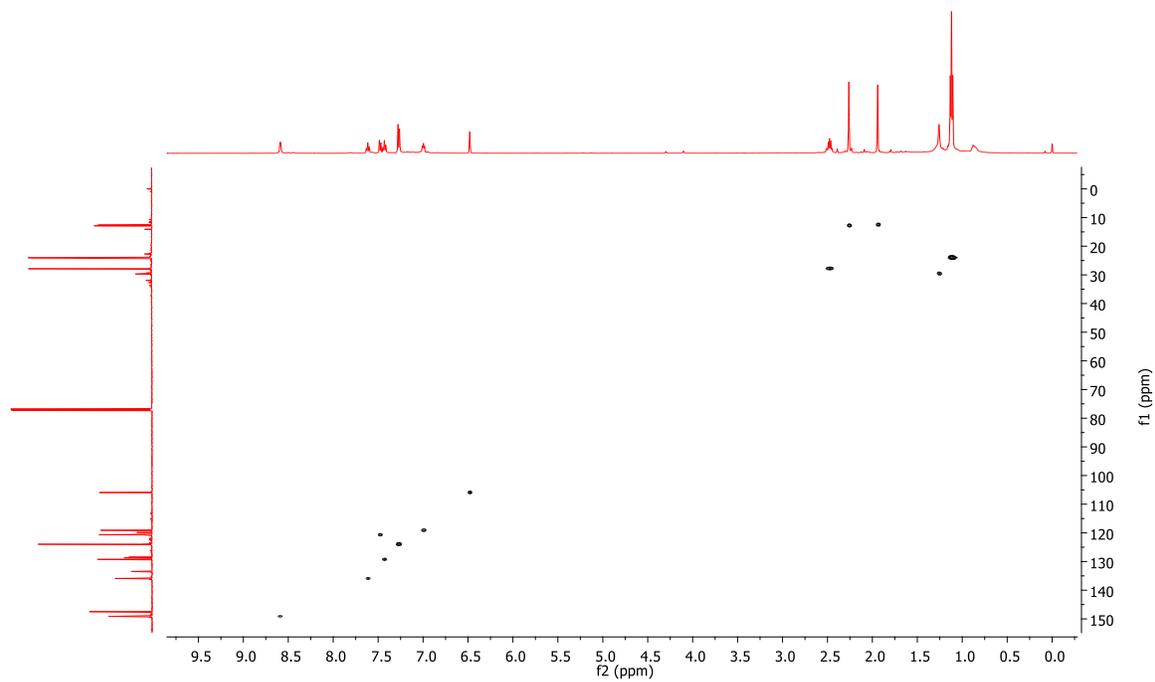


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

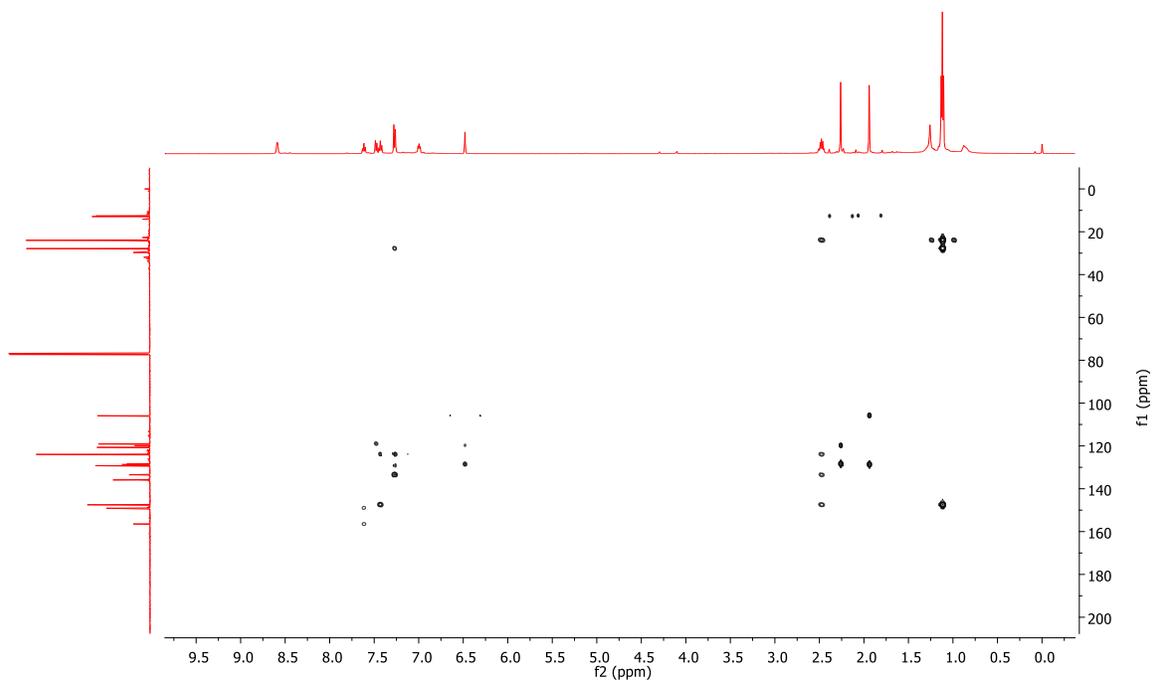


Espectro COSY de **6** en  $\text{CDCl}_3$

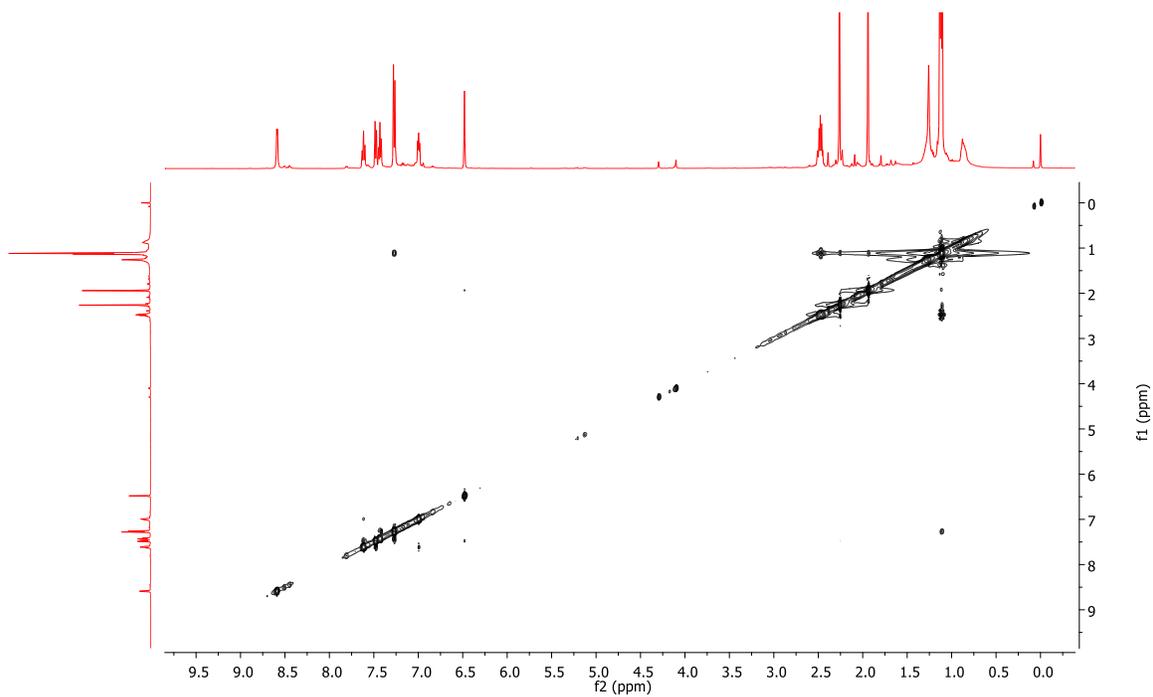


Espectro HSQC de **6** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

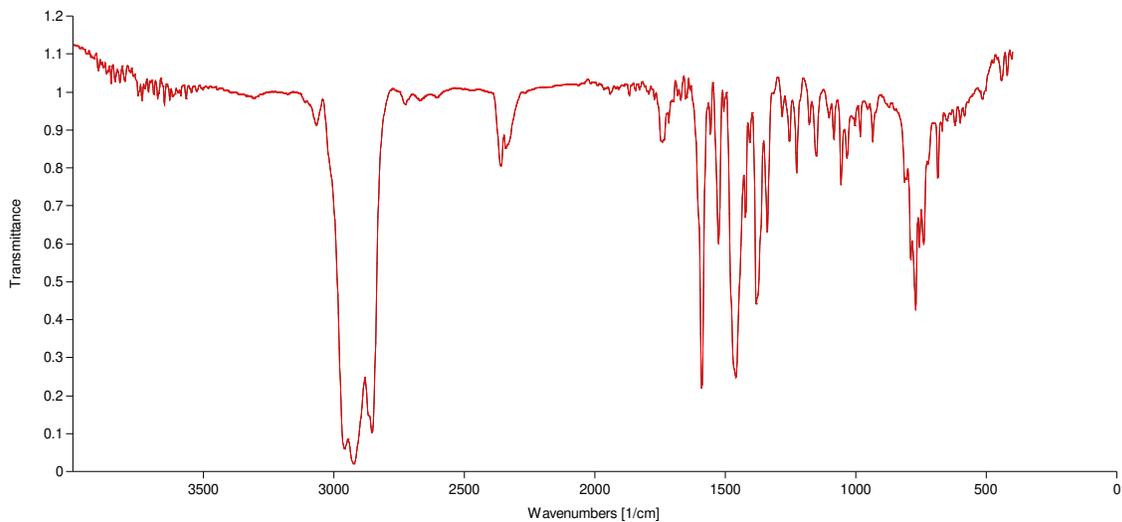


Espectro HMBC de **6** en  $\text{CDCl}_3$

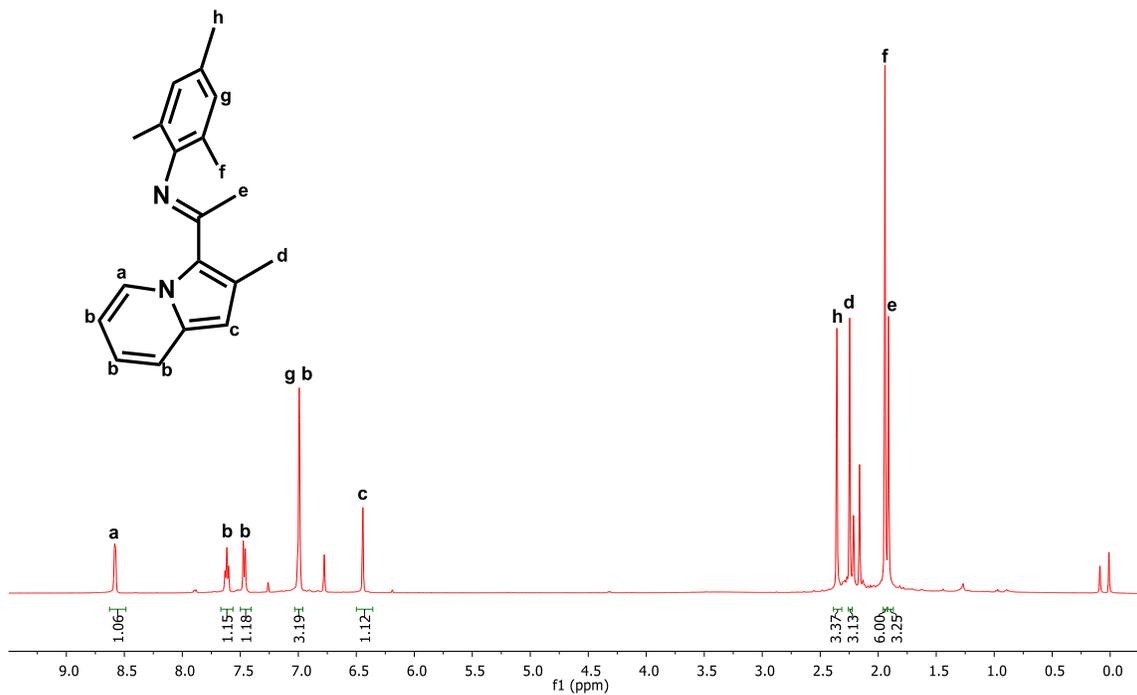


Espectro NOESY de **6** en  $\text{CDCl}_3$

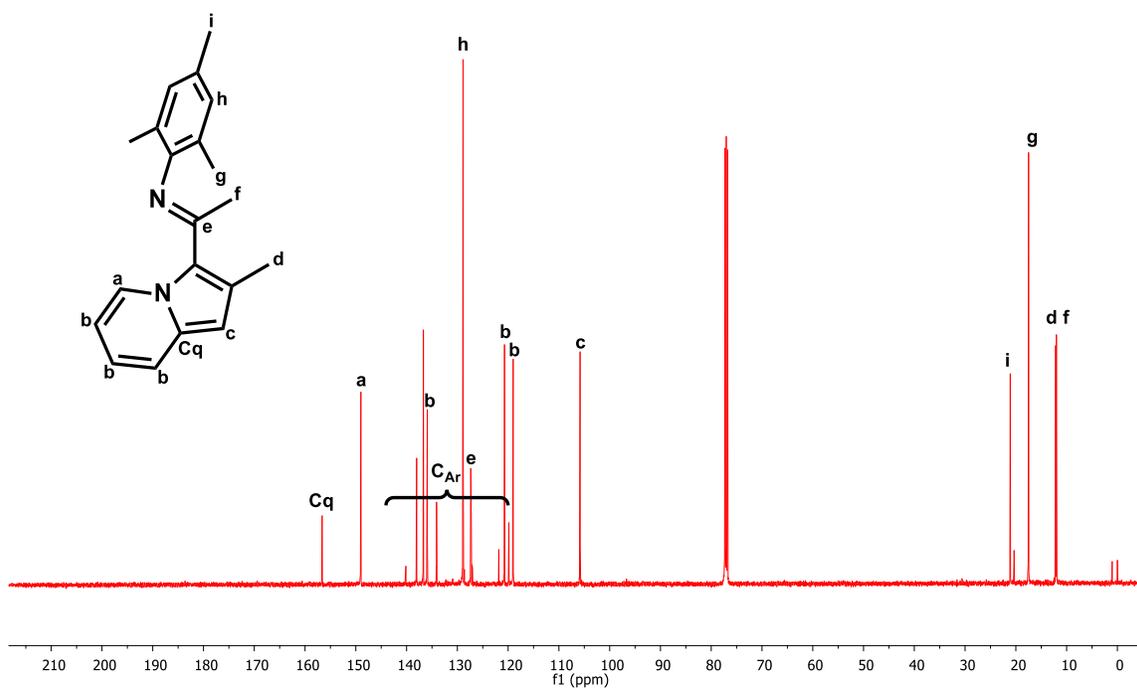
**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**



Espectro IR de **6** en KBr

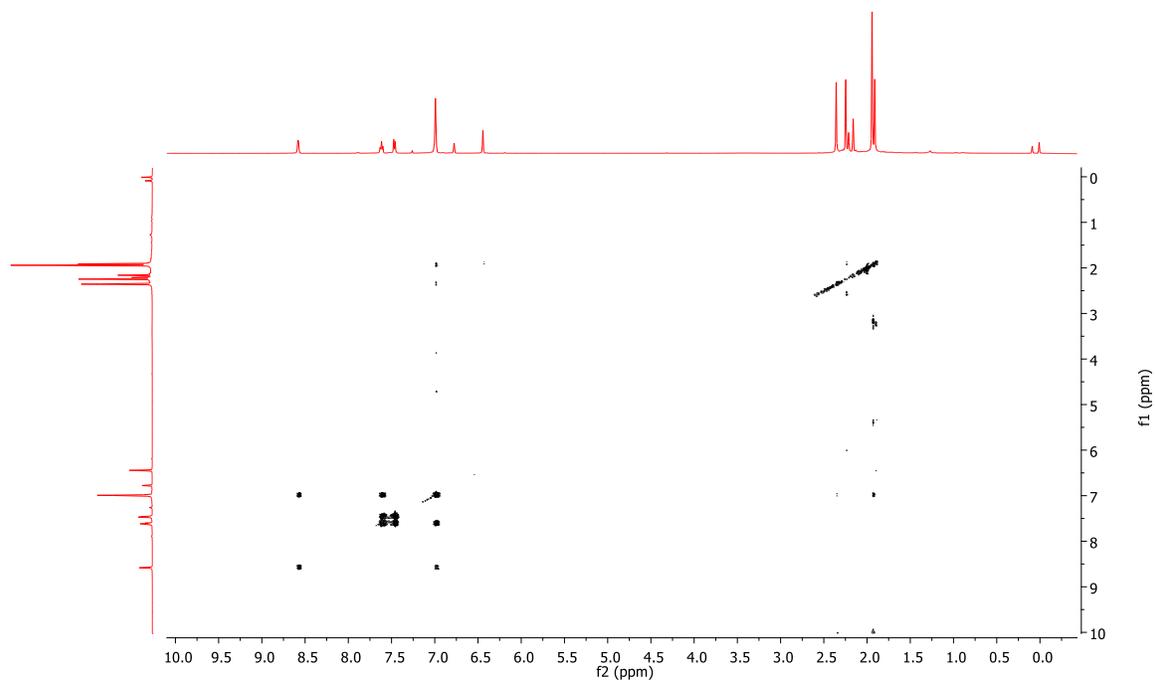


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

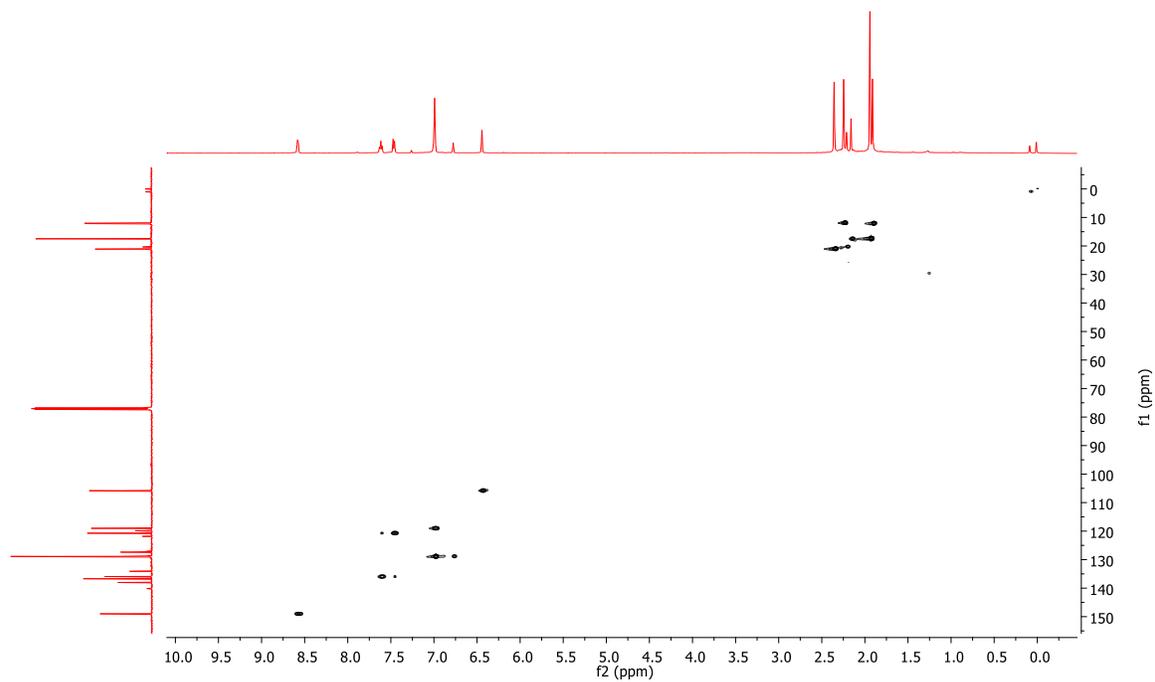


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

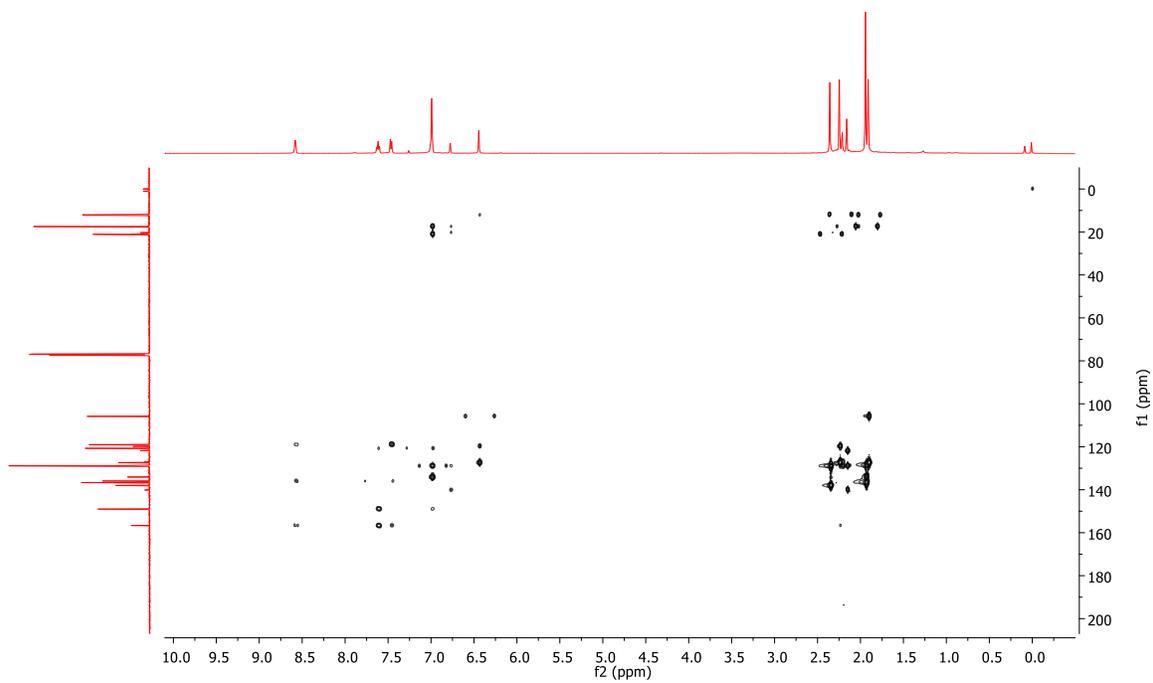


Espectro COSY de **7** en  $\text{CDCl}_3$

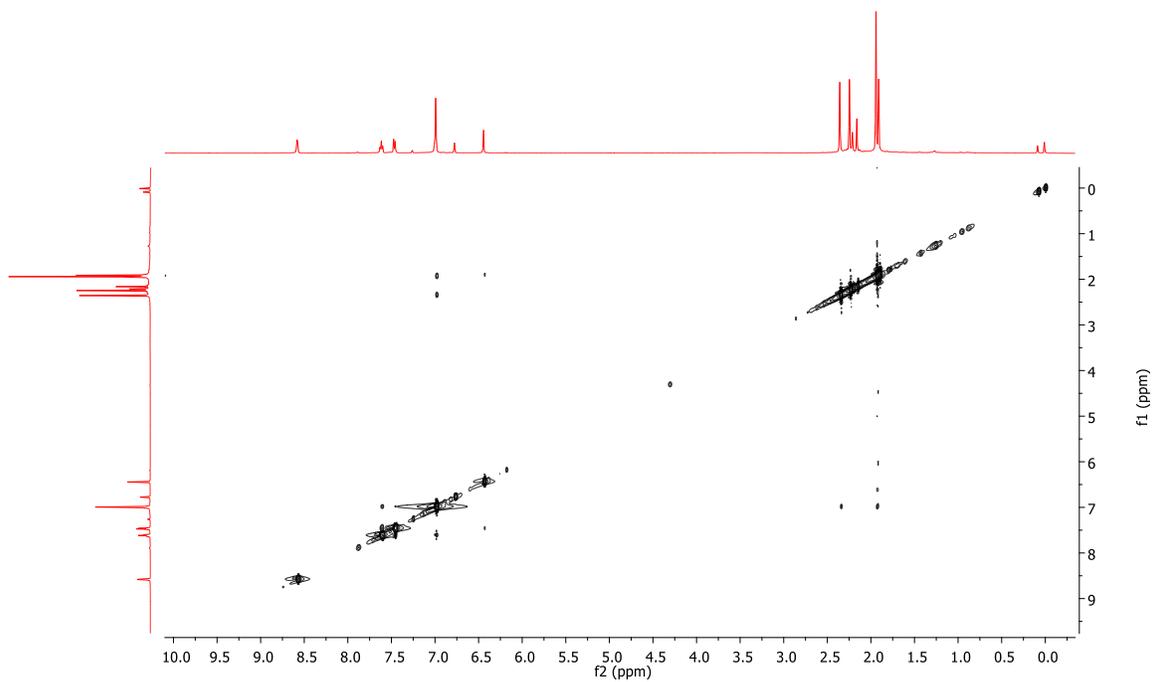


Espectro HSQC de **7** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

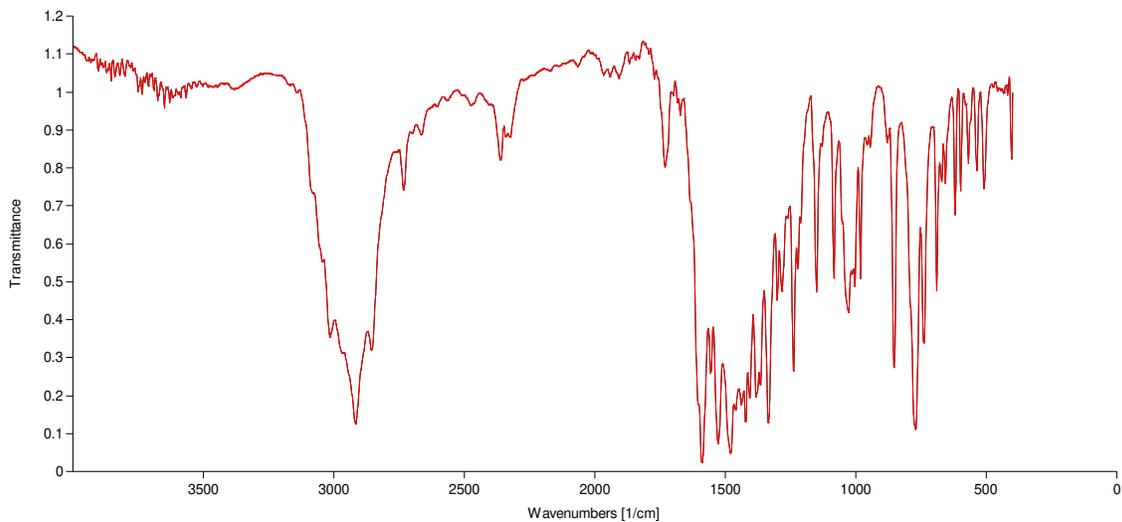


Espectro HMBC de **7** en  $\text{CDCl}_3$



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

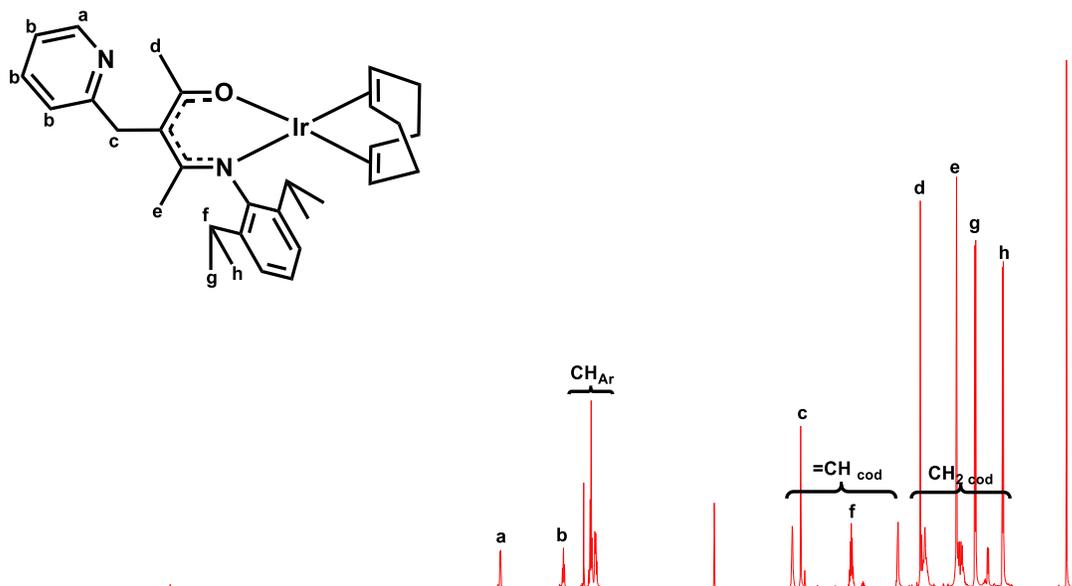
**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**



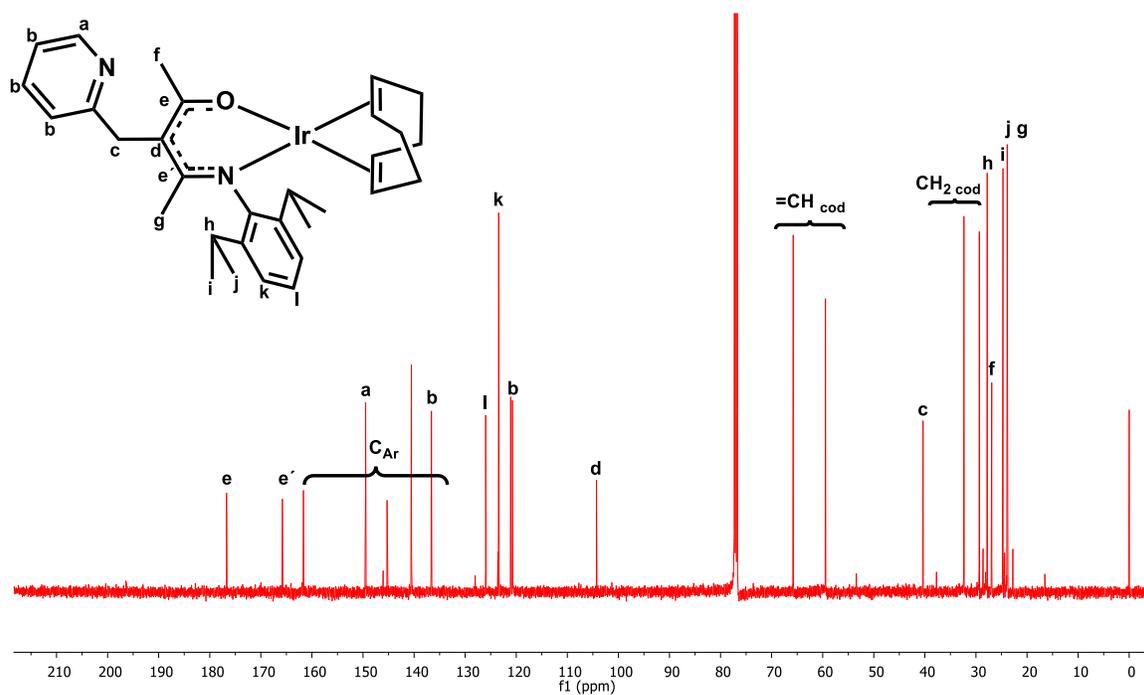
Espectro IR de **7** en KBr

## COMPLEJOS HETEROLEPTICOS

8,  $[\text{Ir}(\text{L}_3)(\text{cod})]$ .

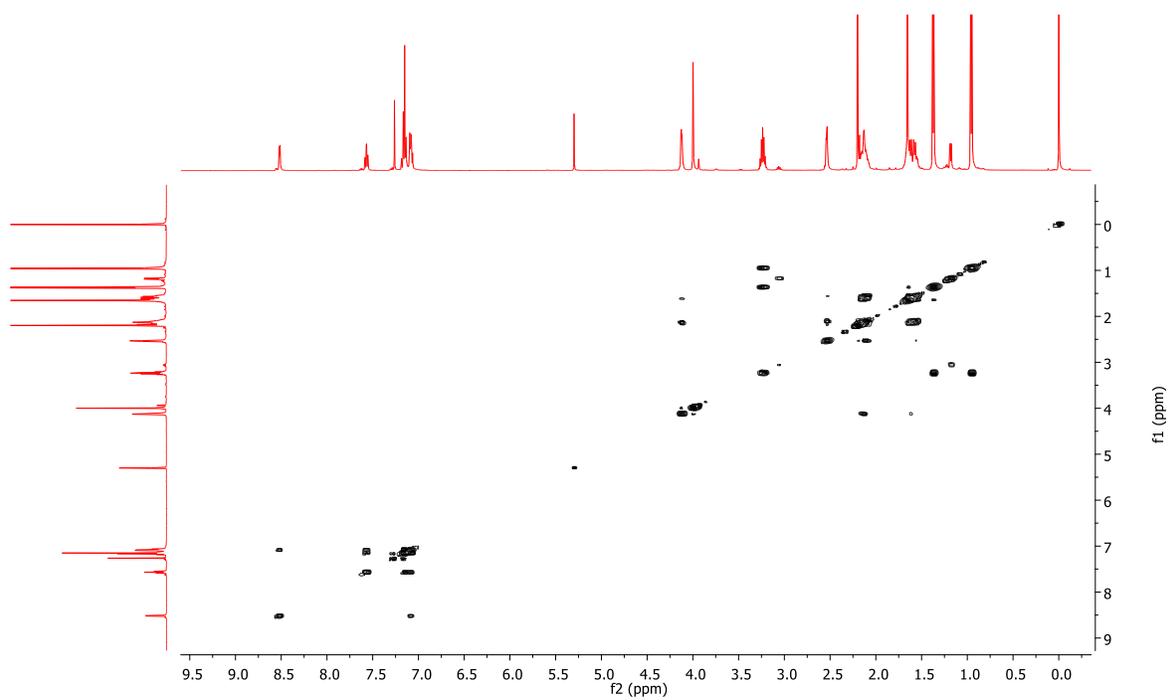


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

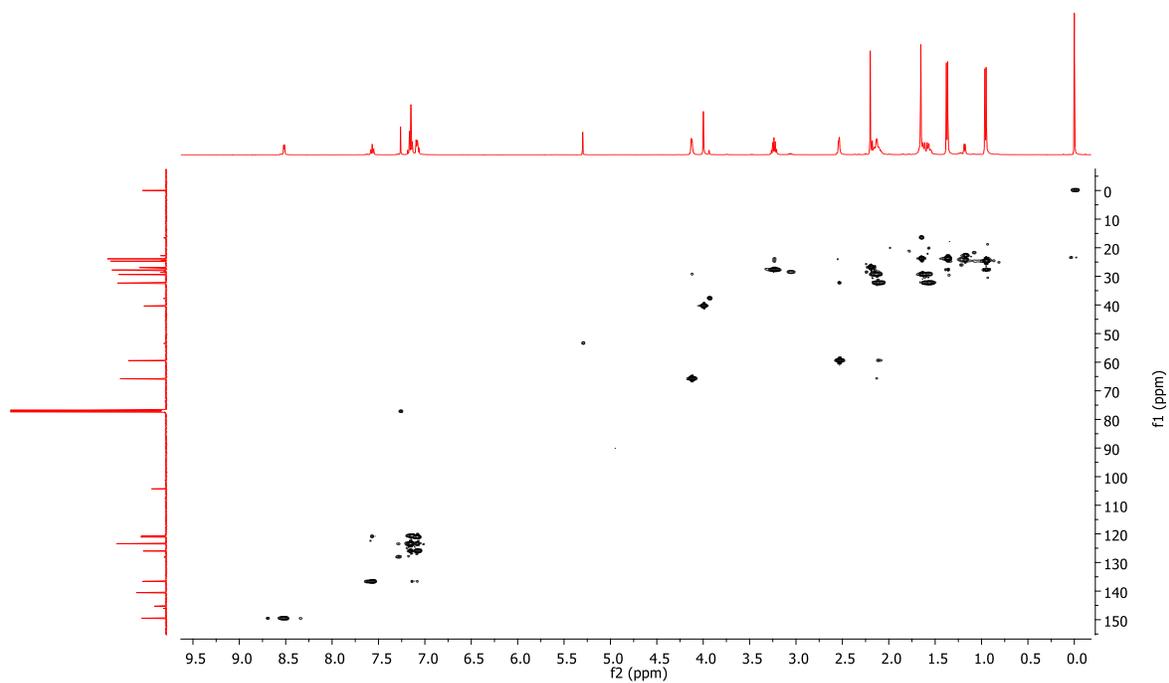


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

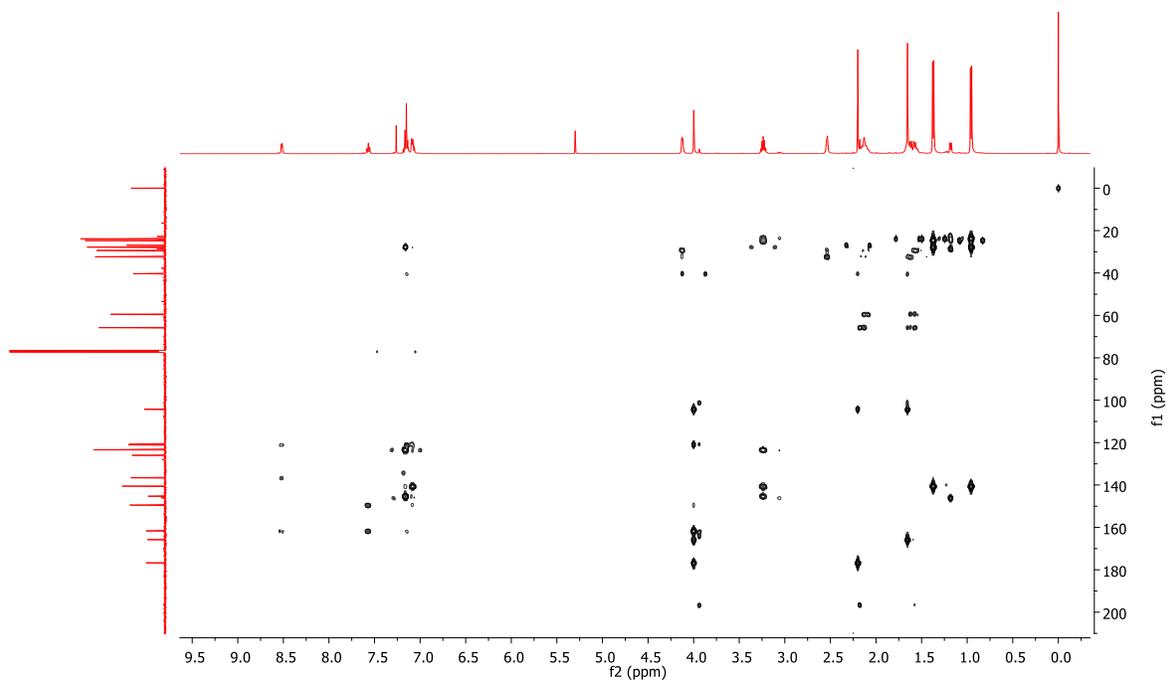


Espectro COSY de **8** en CDCl<sub>3</sub>

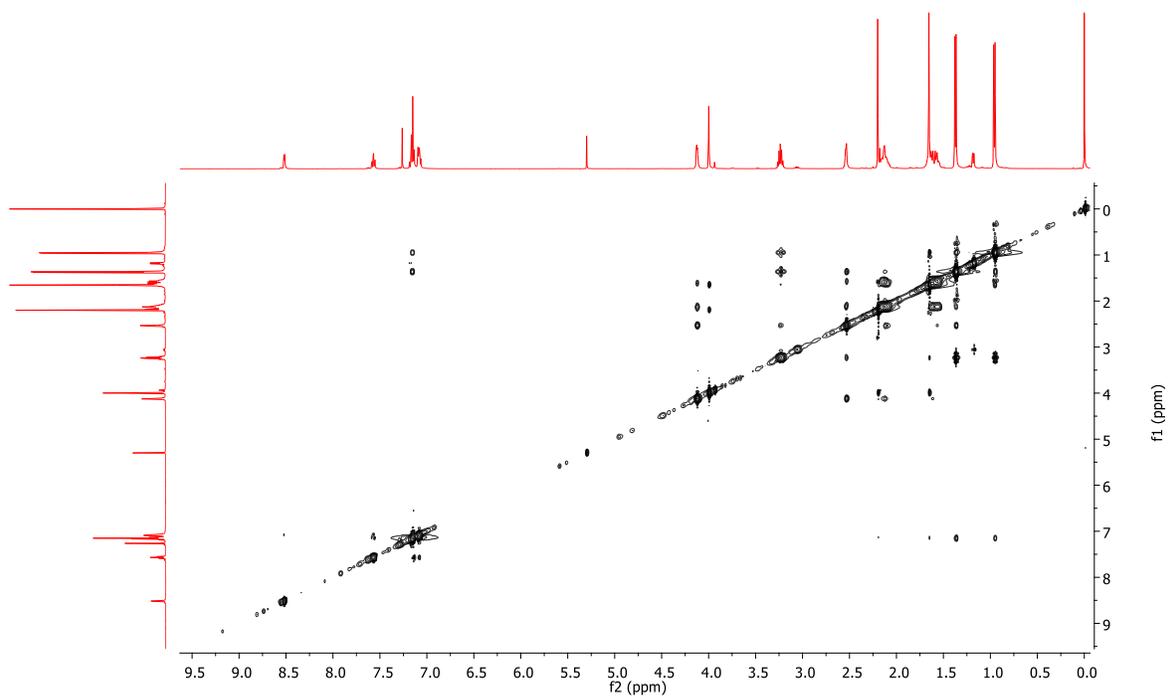


Espectro HSQC de **8** en CDCl<sub>3</sub>

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

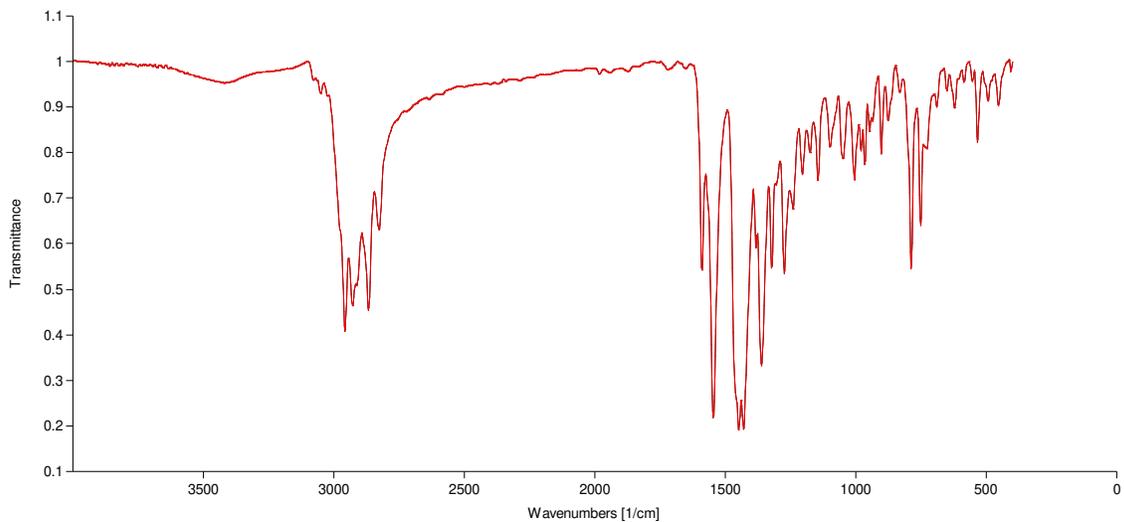


Espectro HMBC de **8** en  $\text{CDCl}_3$



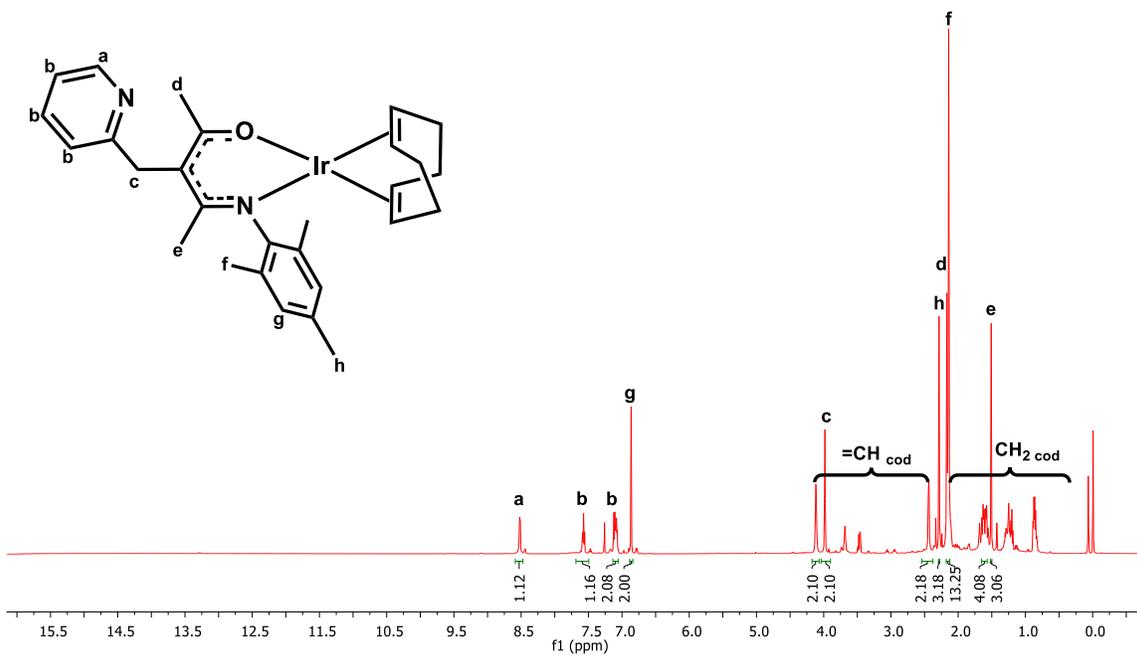
Espectro NOESY de **8** en  $\text{CDCl}_3$

**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**

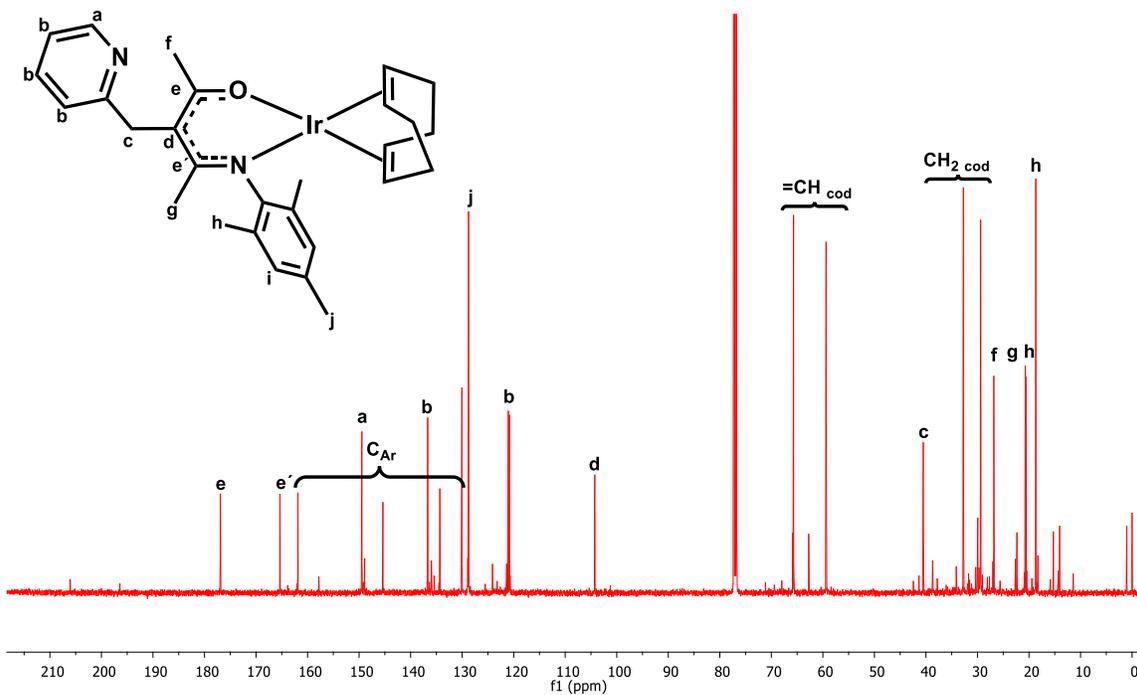


Espectro IR de **8** en KBr.

9, [Ir(L<sub>4</sub>)(cod)].

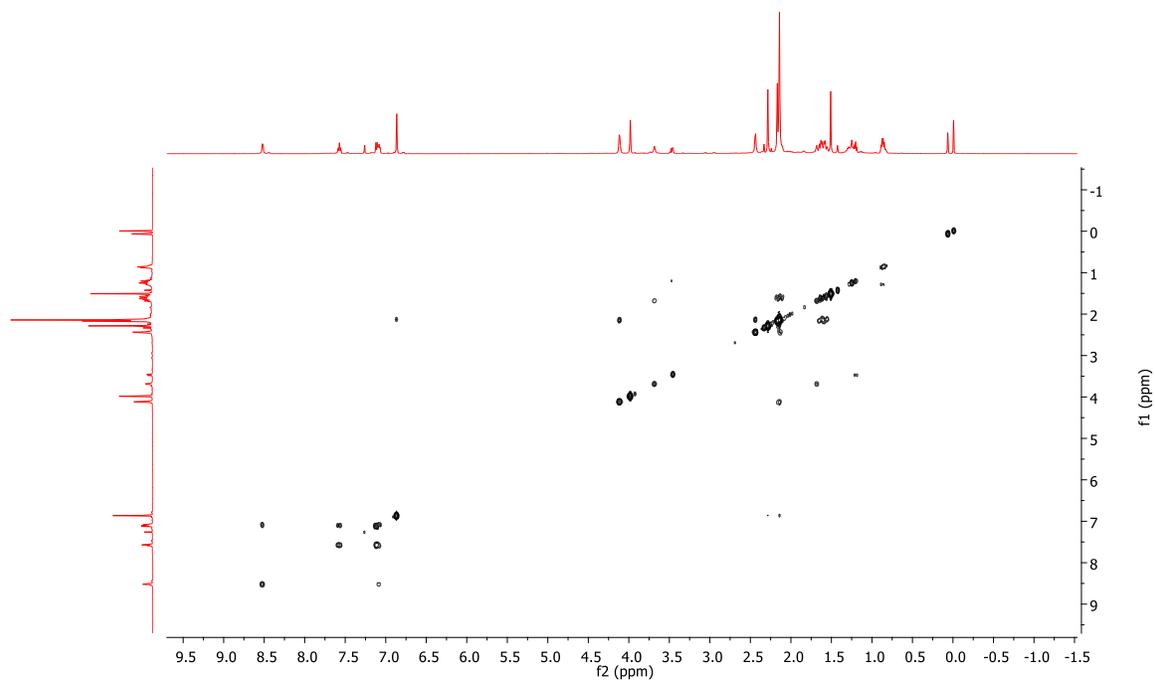


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

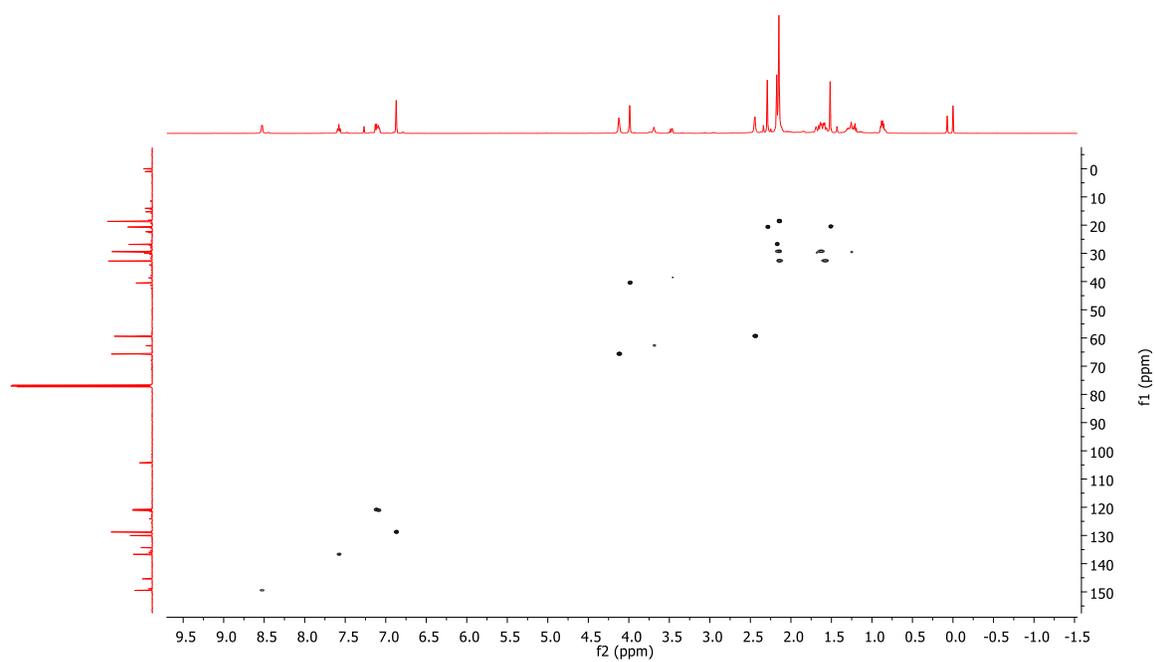


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

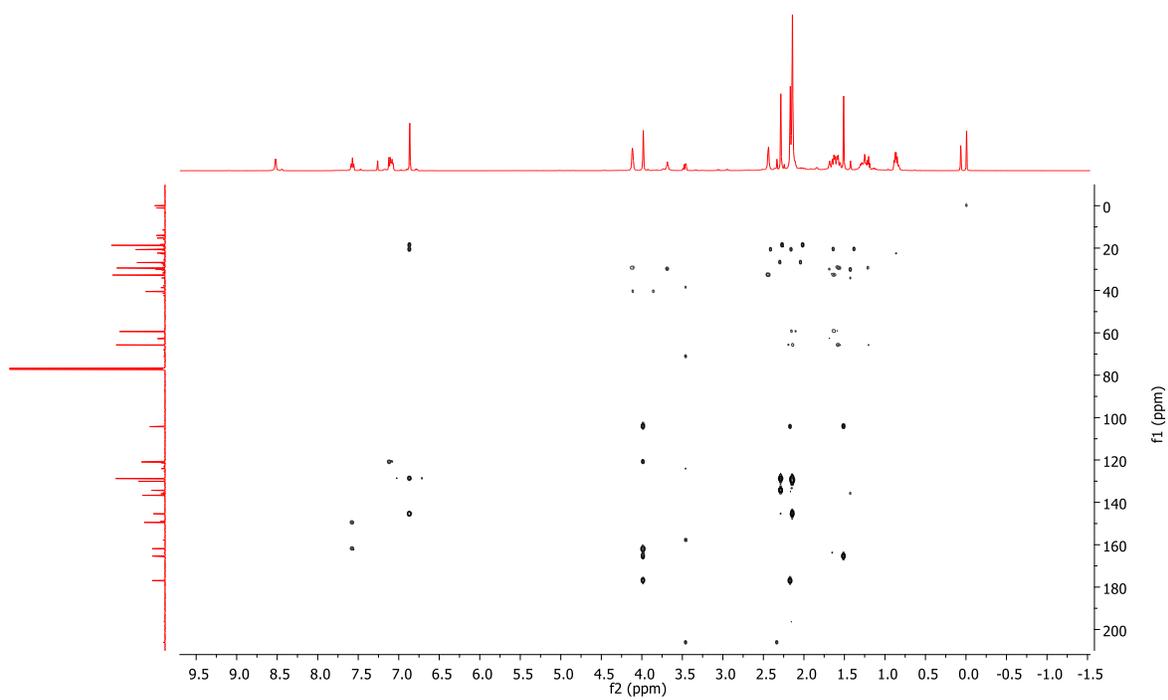


Espectro COSY de **9** en  $\text{CDCl}_3$

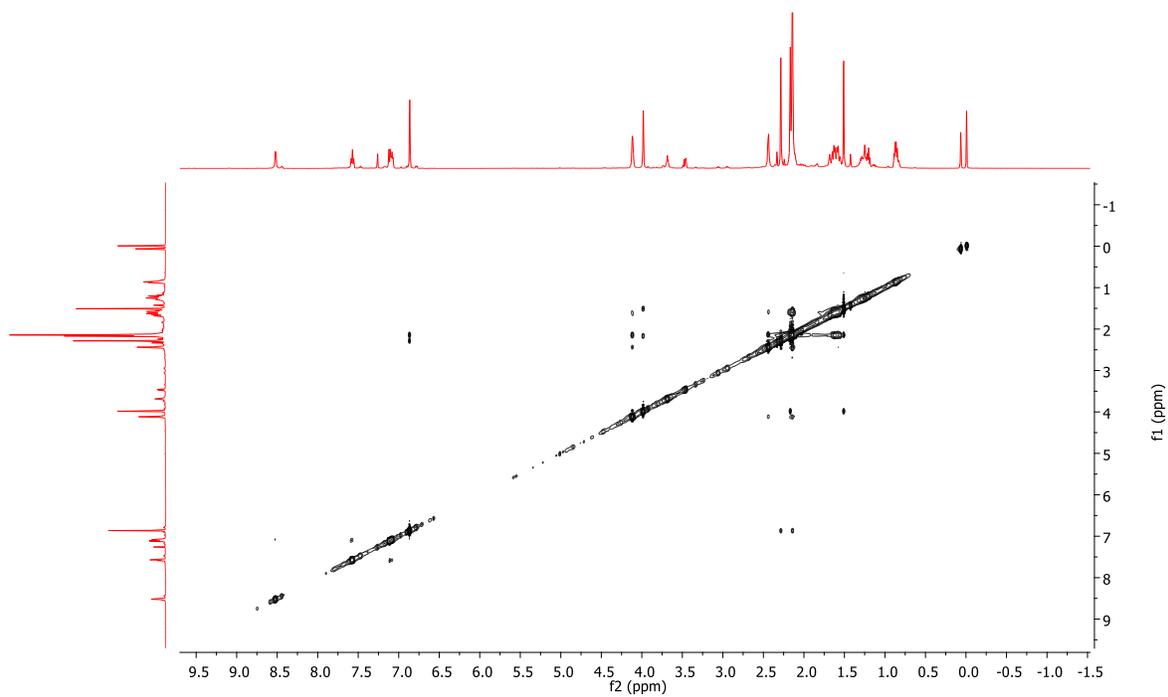


Espectro HSQC de **9** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

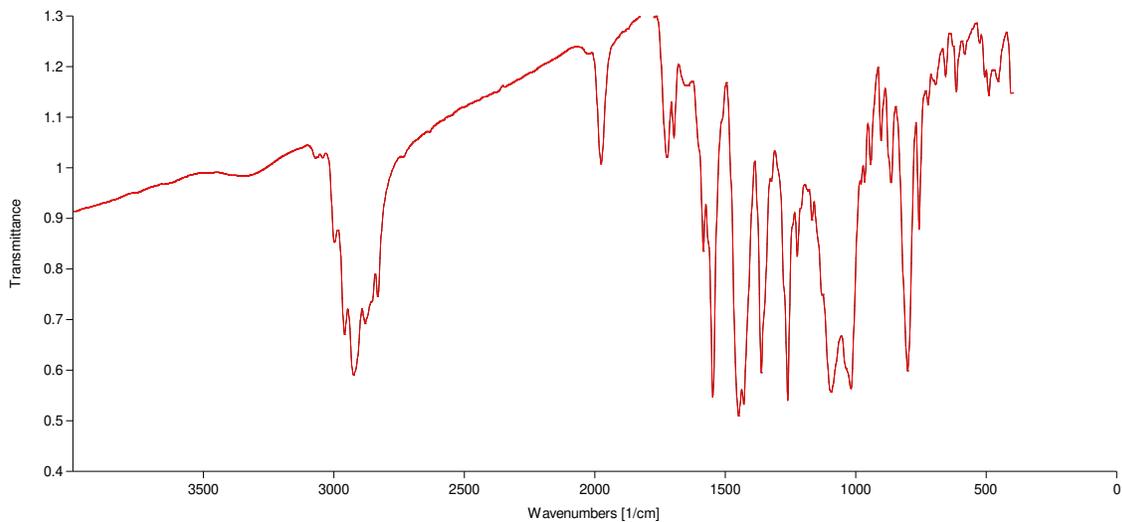


Espectro HMBC de **9** en  $\text{CDCl}_3$



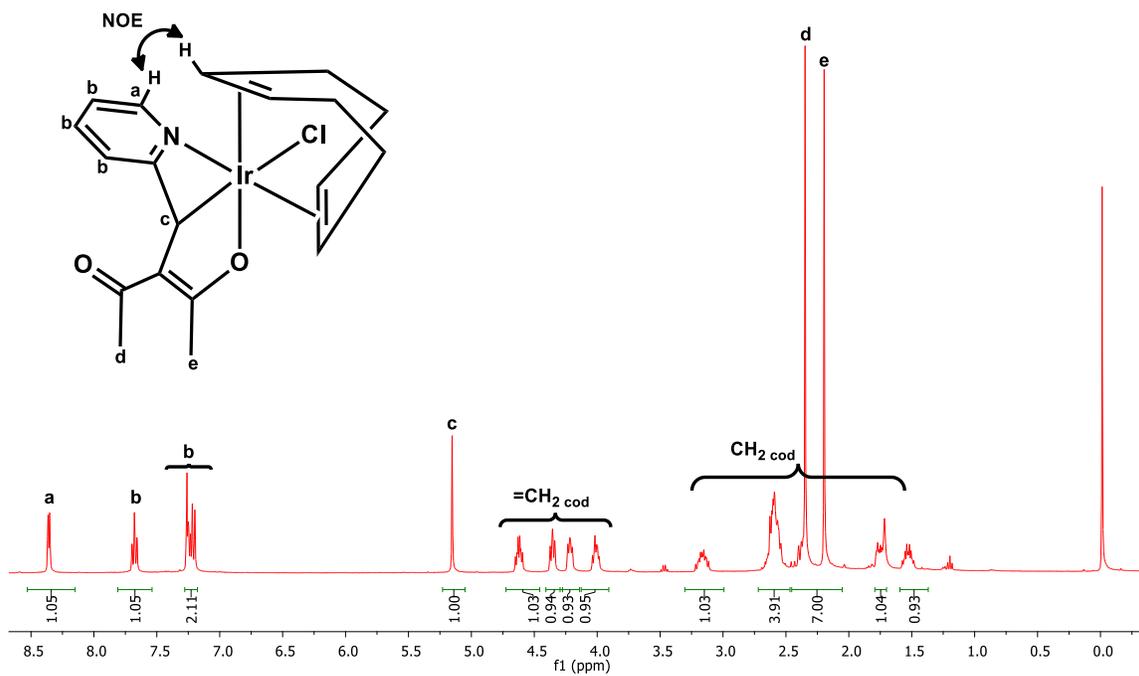
Espectro NOESY de **9** en  $\text{CDCl}_3$

**Anexo A.**  
**Espectros de RMN e IR.**

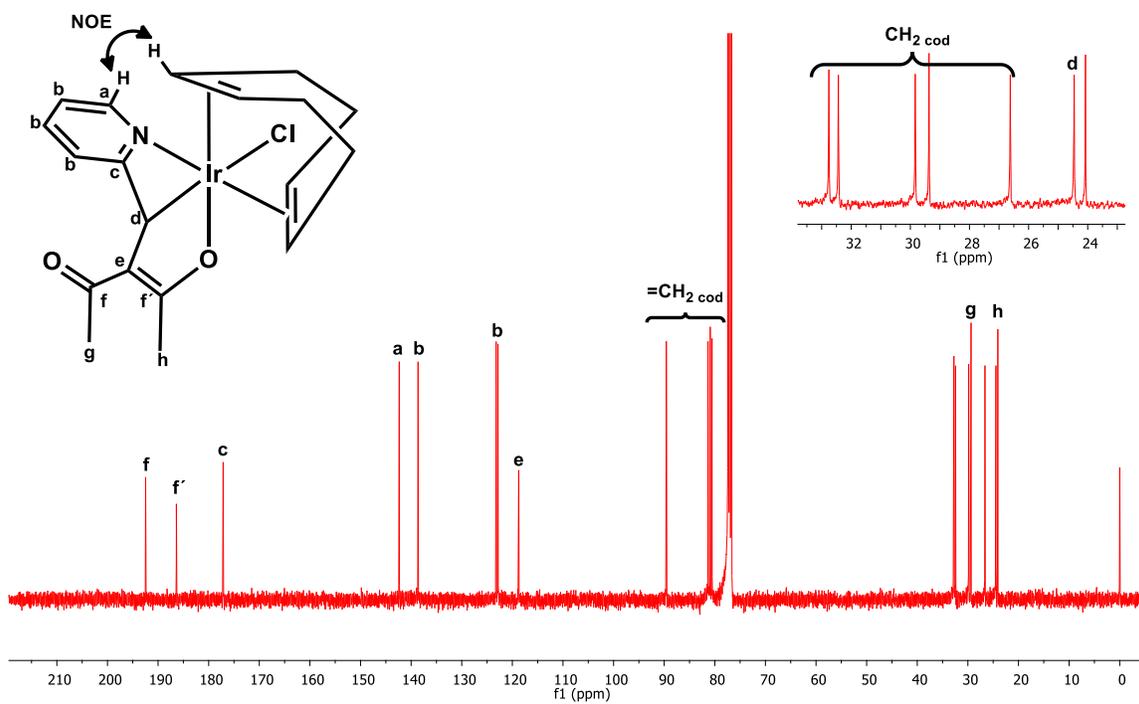


Espectro IR de **9** en KBr.

10,  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa^3\text{-L}_5)(\text{cod})]$ .

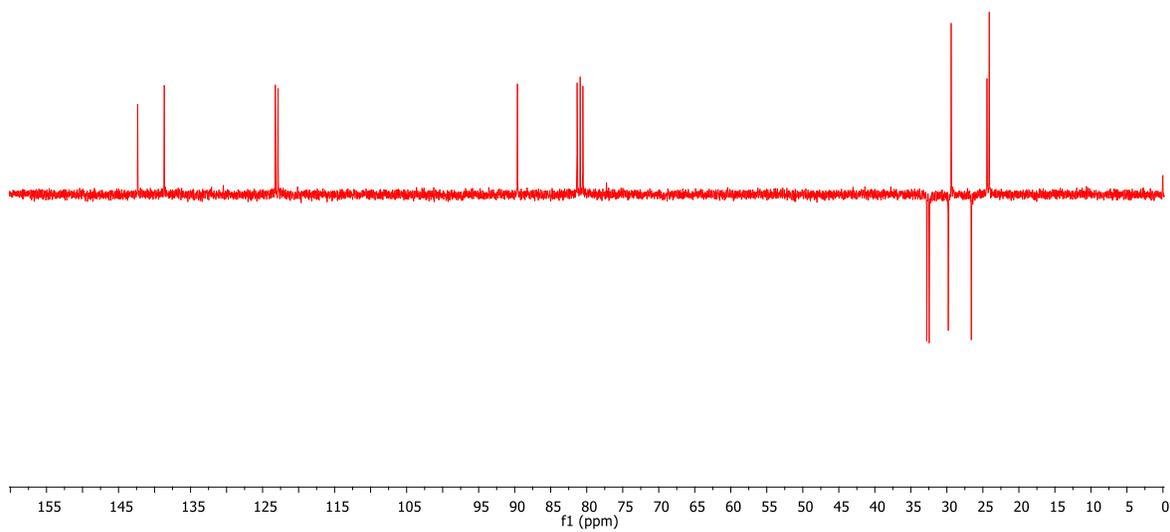


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

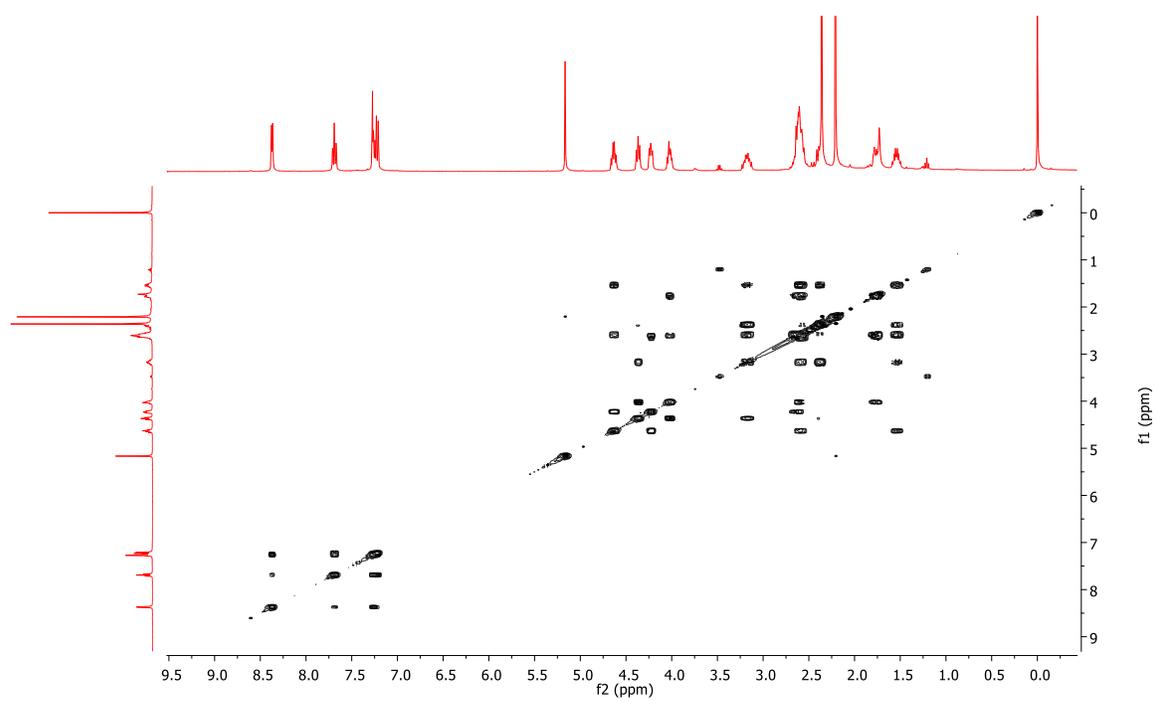


Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

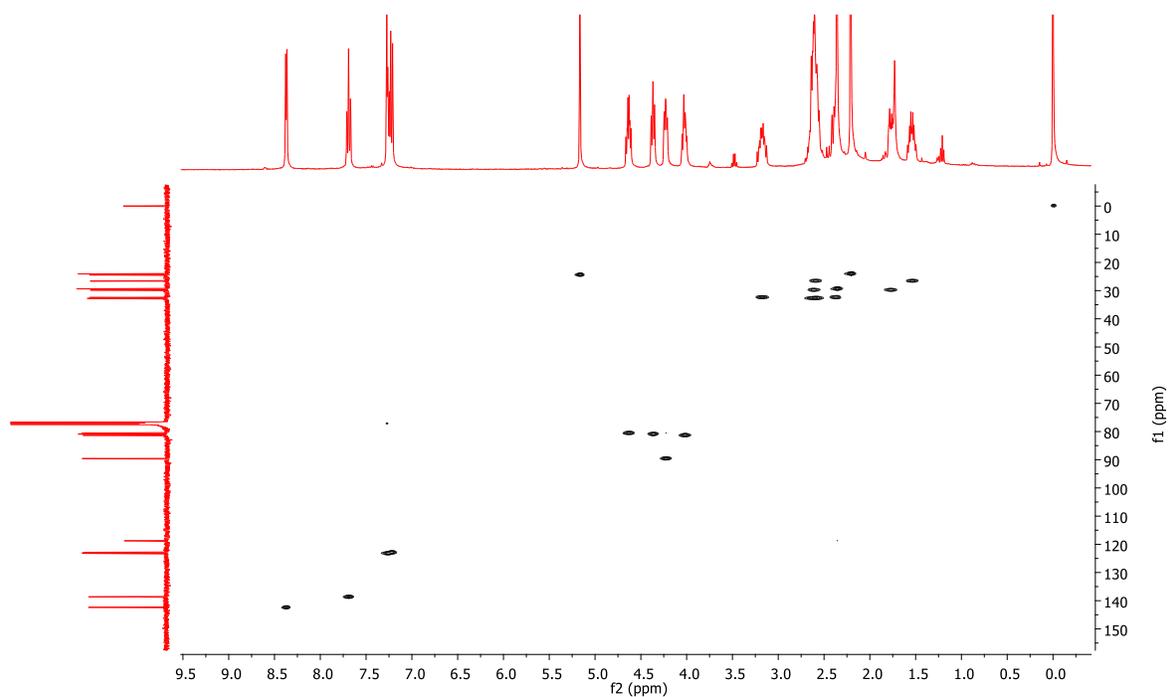


Espectro DEPT de **10** en  $\text{CDCl}_3$

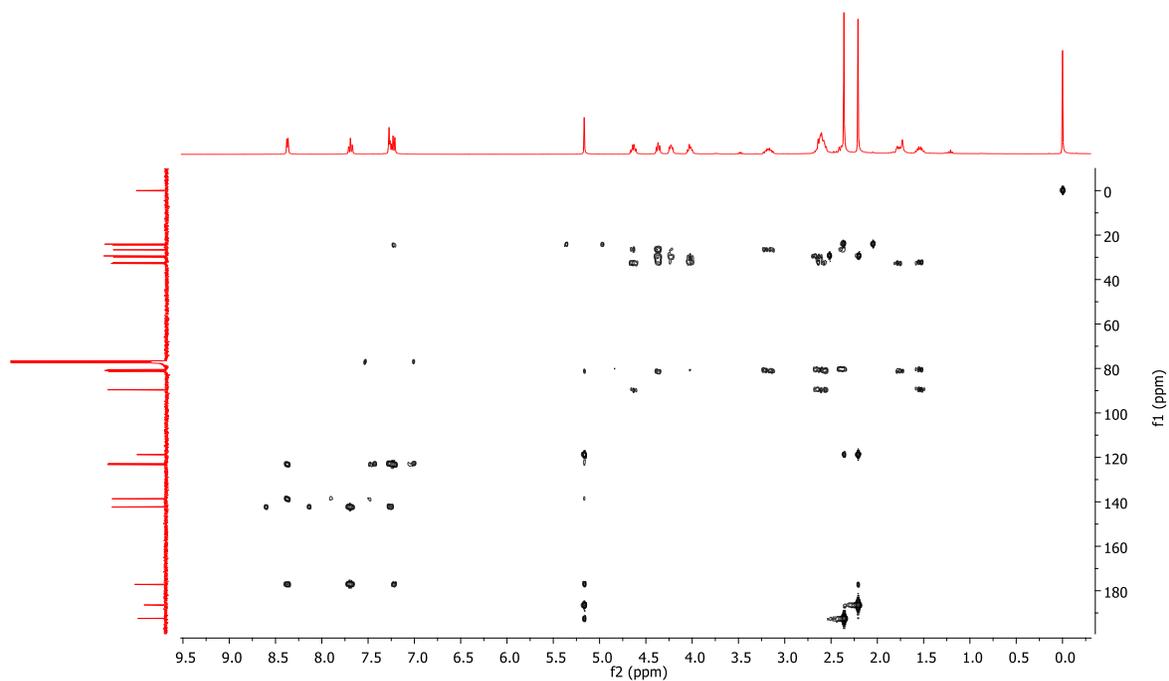


Espectro COSY de **10** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

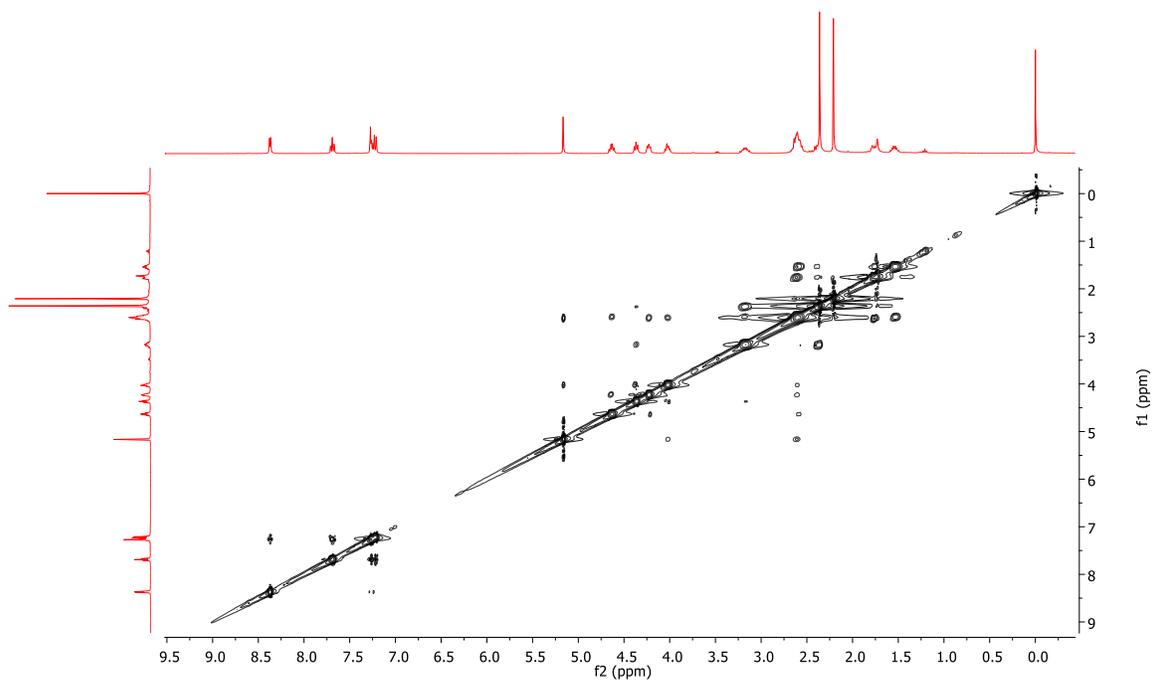


Espectro HSQC de **10** en  $\text{CDCl}_3$

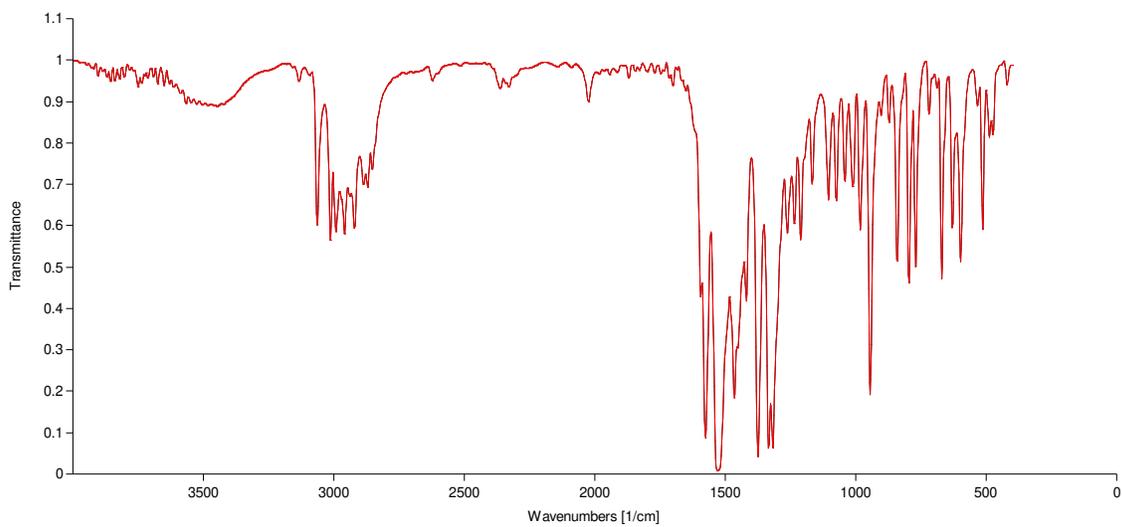


Espectro HMBC de **10** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

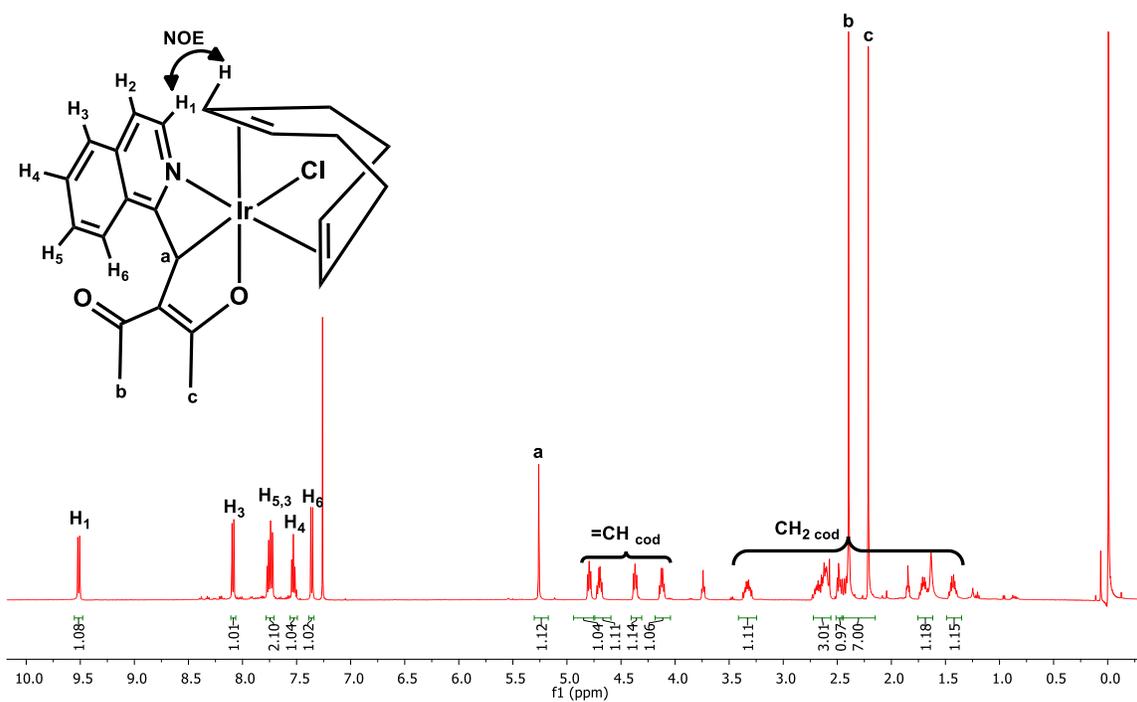


Espectro NOESY de **10** en  $\text{CDCl}_3$

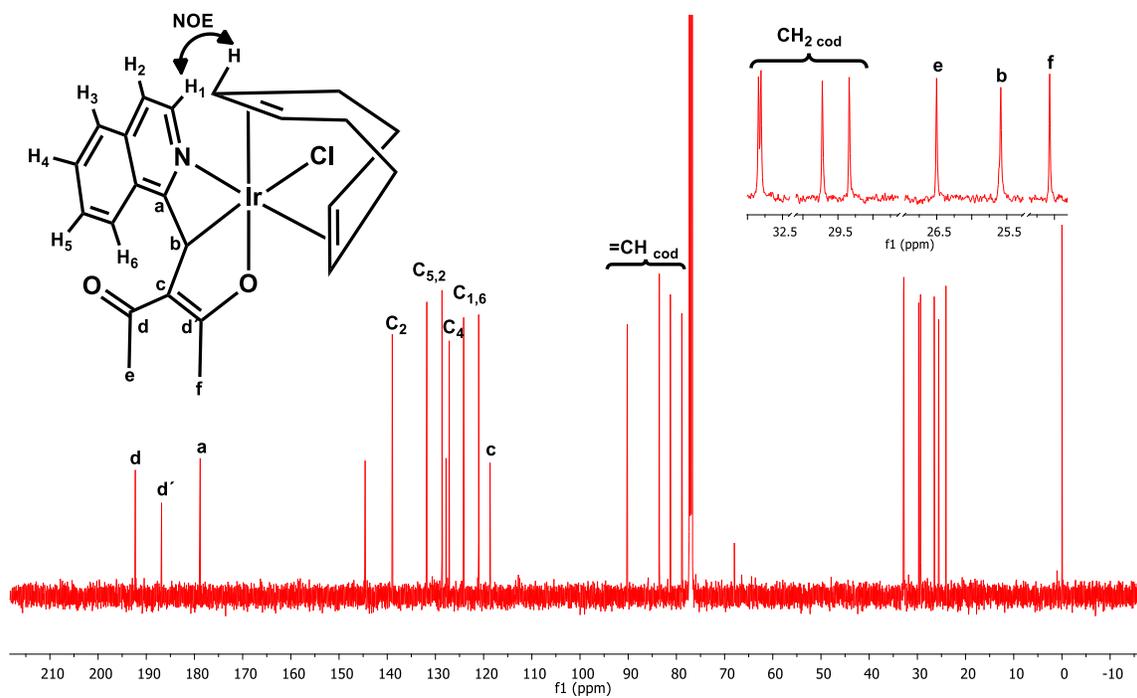


Espectro IR de **10** en KBr

11, [Ir(Cl)( $\kappa^3$ -L<sub>6</sub>)(cod)].

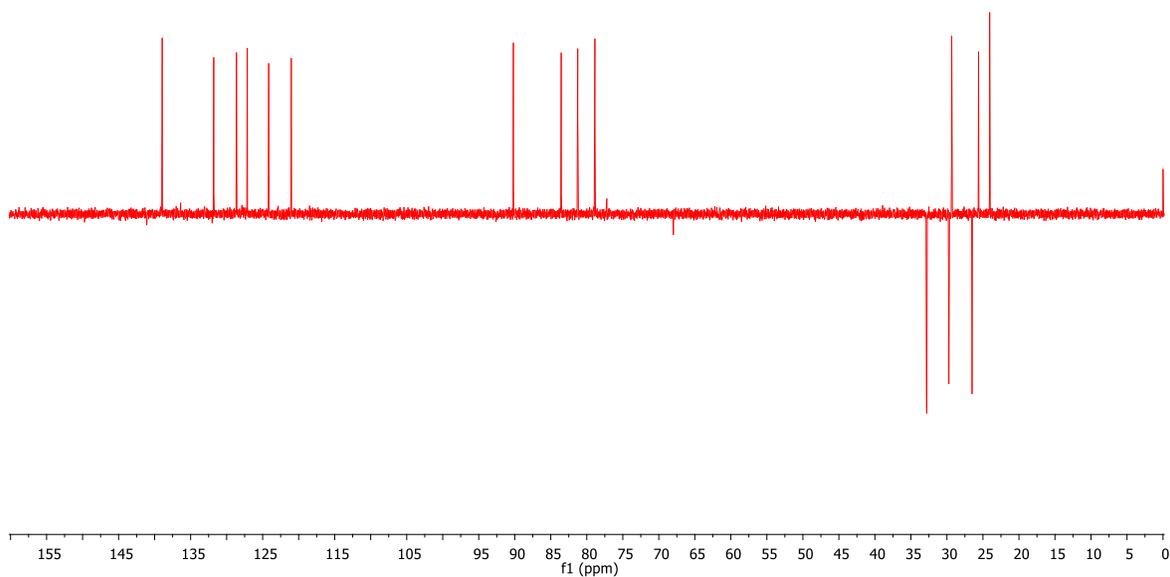


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

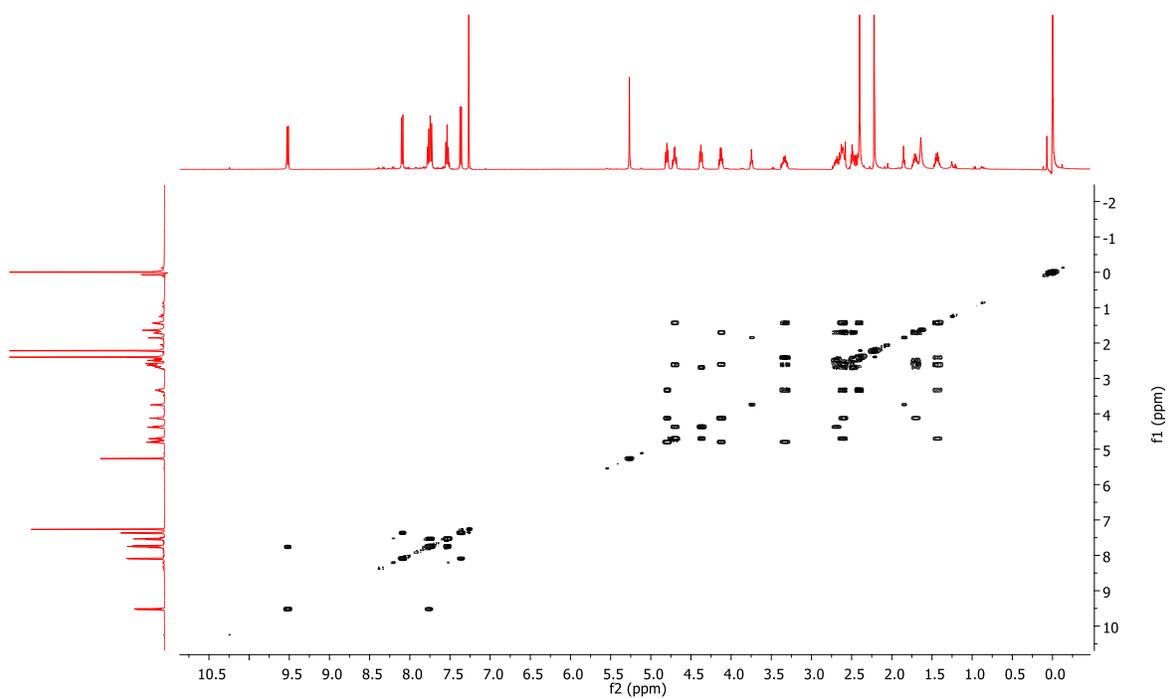


Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

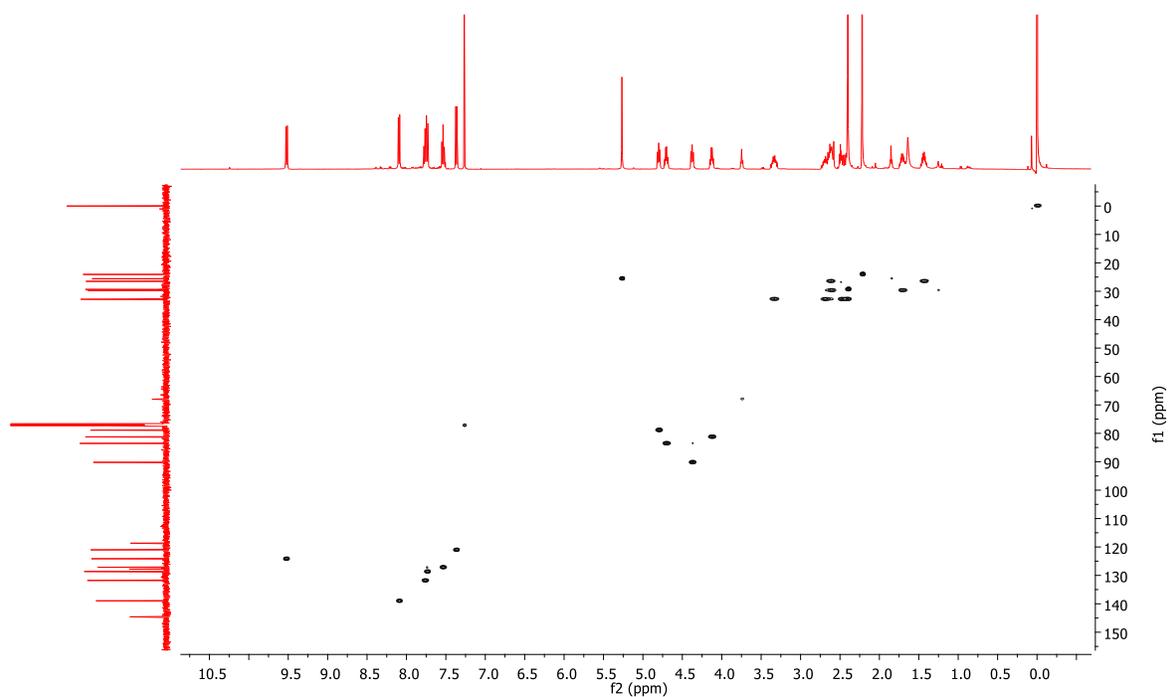


Espectro DEPT de **11** en  $\text{CDCl}_3$

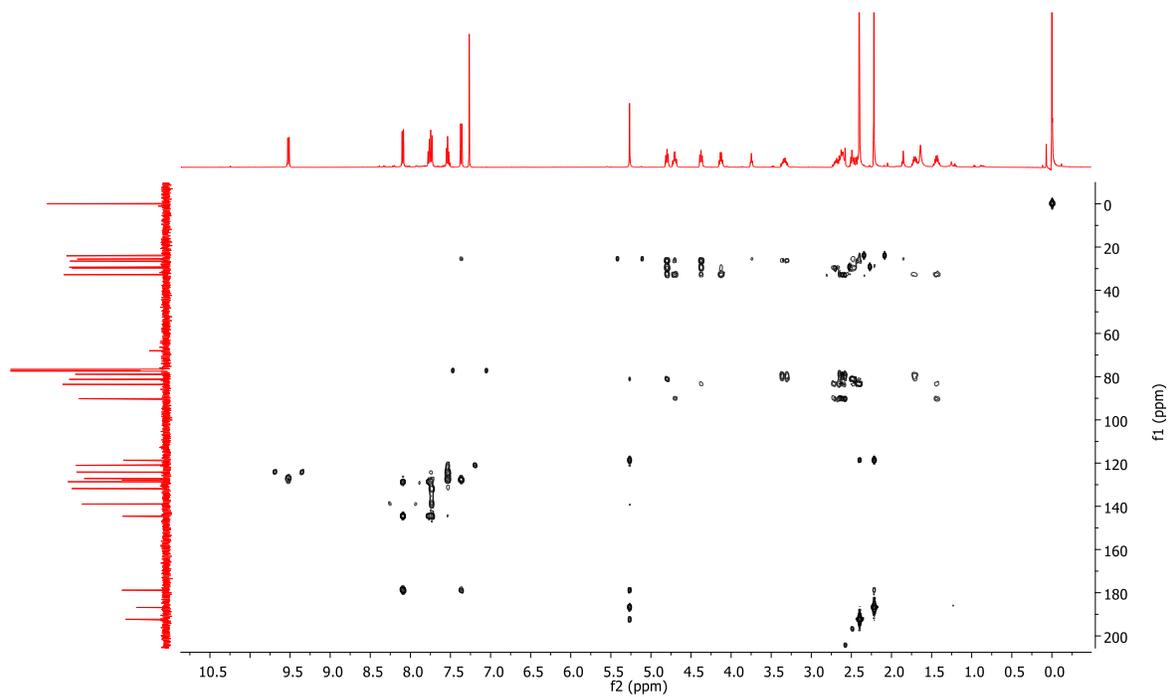


Espectro COSY de **11** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

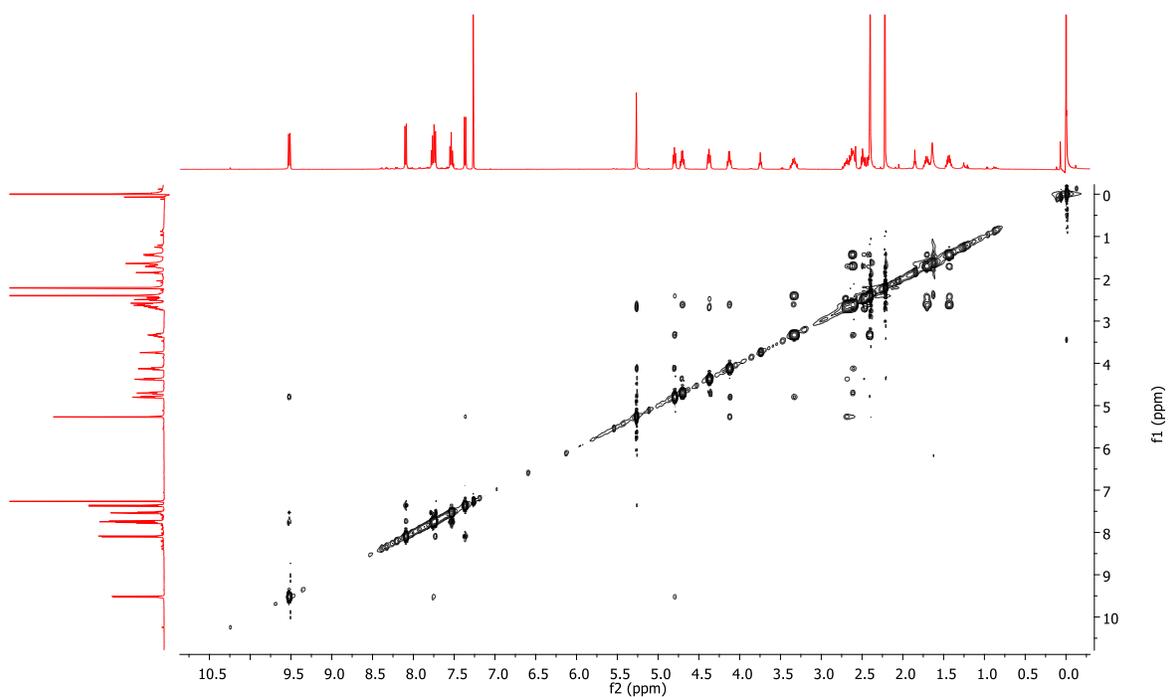


Espectro HSQC de **11** en  $\text{CDCl}_3$

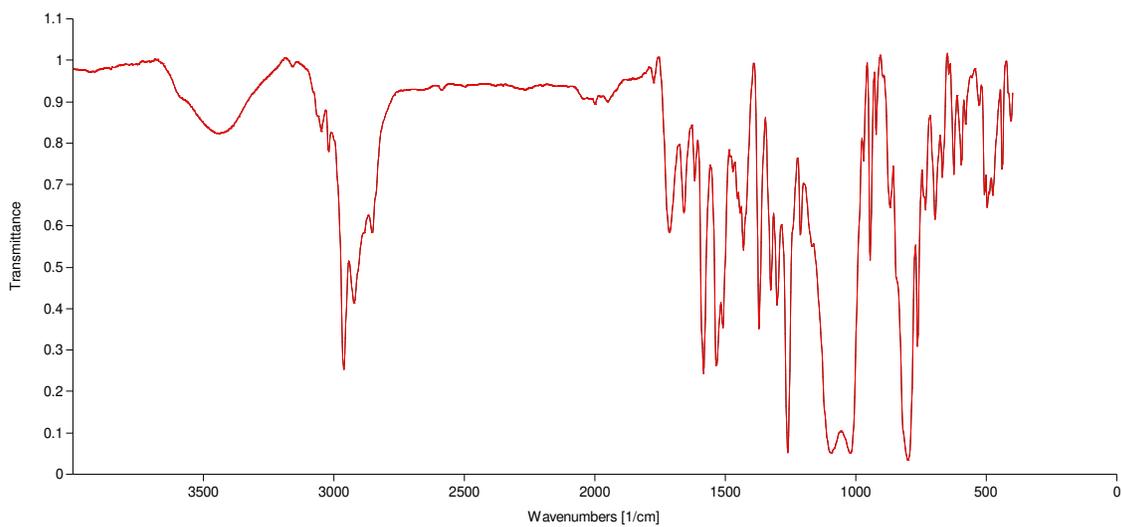


Espectro HMBC de **11** en  $\text{CDCl}_3$

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.



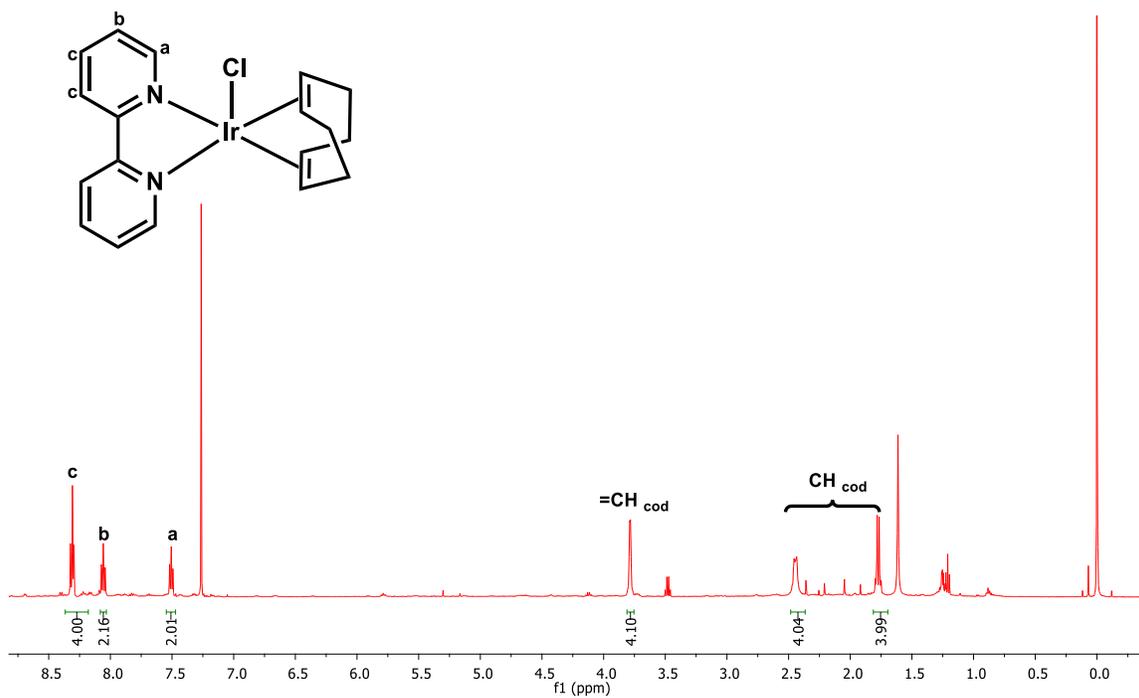
Espectro HSQC de **11** em  $\text{CDCl}_3$



Espectro IR de **11** em KBr

Anexo A.  
Espectros de RMN e IR.

12, [Ir(Cl)(cod)(bpy)].



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

## **ANEXO B**

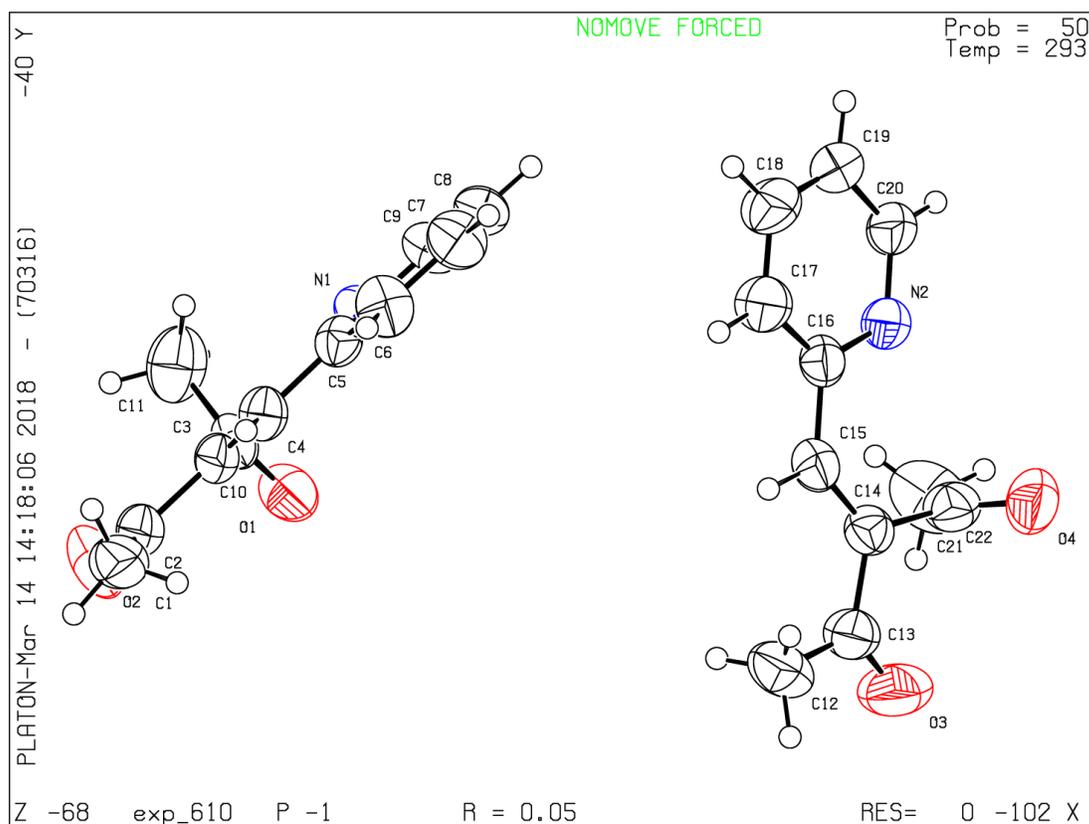
## Anexo B.

### 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>5</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 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(int)= 0.0239, R(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  $L_5$ .

C5 N1 1.340(2)	N1 C9 1.330(2)
N2 C16 1.340(2)	C19 C20 1.371(3)
C5 C4 1.463(2)	O2 C2 1.215(2)
N2 C20 1.328(2)	C19 C18 1.367(3)
C5 C6 1.376(2)	C10 C11 1.494(3)
C16 C15 1.460(2)	O4 C21 1.208(2)
O1 C10 1.204(2)	C2 C1 1.493(3)
C16 C17 1.378(2)	C13 O3 1.213(2)
C3 C4 1.335(2)	C9 C8 1.373(2)
C14 C15 1.332(2)	C13 C12 1.494(3)
C3 C10 1.508(2)	C6 C7 1.376(3)
C14 C13 1.479(3)	C21 C22 1.486(3)
C3 C2 1.486(2)	C8 C7 1.361(3)
C14 C21 1.510(3)	C18 C17 1.374(3)

**Anexo B.**

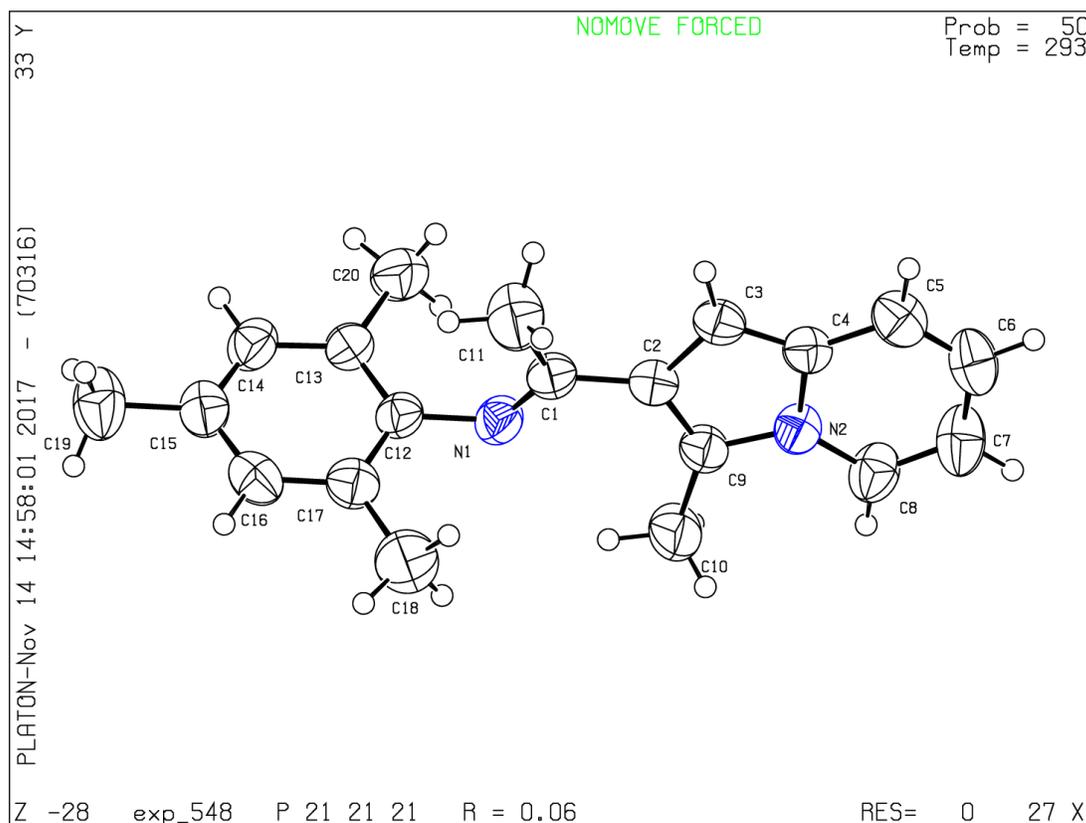
**Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X**

**Tabla 1.2** Ángulos de enlace (°) del ligante  $L_5$ .

N1 C5 C4 117.84(14)	O1 C10 C11 122.76(18)
C20 N2 C16 117.25(15)	O3 C13 C14 119.03(19)
N1 C5 C6 121.85(16)	O2 C2 C3 118.70(18)
N2 C16 C15 118.36(15)	O2 C2 C1 121.08(18)
C6 C5 C4 120.30(16)	O3 C13 C12 120.65(19)
N2 C16 C17 121.96(17)	O4 C21 C14 119.87(18)
C4 C3 C10 124.45(15)	O4 C21 C22 123.0(2)
C17 C16 C15 119.68(16)	C14 C13 C12 120.32(18)
C4 C3 C2 122.46(17)	C11 C10 C3 116.56(16)
C15 C14 C13 121.74(17)	C3 C2 C1 120.22(18)
C2 C3 C10 113.09(15)	N2 C20 C19 124.19(18)
C15 C14 C21 124.59(16)	N1 C9 C8 123.97(18)
C9 N1 C5 117.26(15)	C7 C6 C5 119.78(18)
C13 C14 C21 113.68(16)	C22 C21 C14 117.08(19)
C3 C4 C5 127.14(16)	C7 C8 C9 118.52(18)
C14 C15 C16 127.52(16)	C19 C18 C17 118.85(18)
O1 C10 C3 120.46(17)	C8 C7 C6 118.61(17)
C18 C19 C20 118.20(18)	C18 C17 C16 119.52(18)

## COMPUESTO ORGANICO

Tabla 2. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto 5.



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(int)= 0.0223, R(sigma)= 0.0508]
Datos/Restricciones/Parámetro	3170/0/205
Bondad de ajuste $F^2$	1.112
Índices finales R[ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0598, wR_2 = 0.1215$
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 5.

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

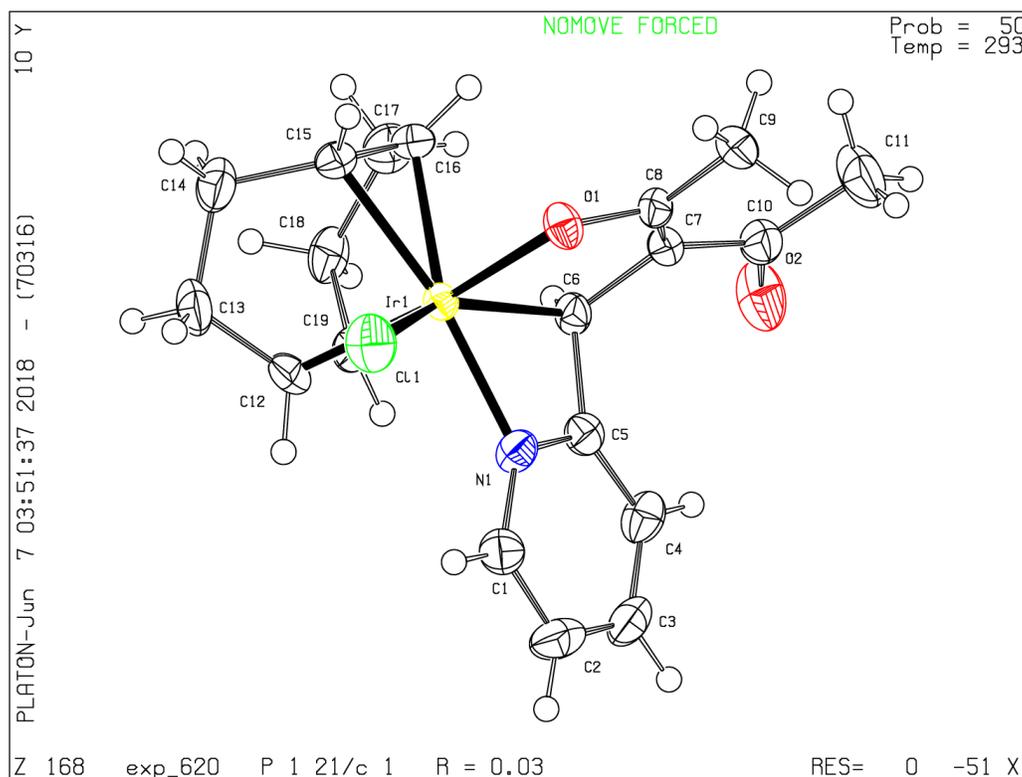
C9 N2 C4 109.7(3)	C13 C12 C17 120.3(3)
C3 C2 C1 125.2(3)	C16 C15 C19 121.2(4)
C8 N2 C4 121.4(3)	N2 C4 C5 117.3(3)
C12 C13 C20 120.7(4)	C6 C5 C4 120.3(4)
C8 N2 C9 128.9(3)	C3 C4 N2 107.1(3)
C14 C13 C12 119.0(4)	C4 C3 C2 108.4(3)
C1 N1 C12 119.7(3)	C3 C4 C5 135.5(4)
C14 C13 C20 120.4(4)	C15 C14 C13 122.2(4)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

Anexo B.

Distancias y Ángulos de las Estructuras de Rayos X

COMPLEJO HETEROLEPTICO DE IRIDIO (III)

Tabla 3. Datos cristalográficos y estructurales del compuesto **10**, [Ir(Cl)( $\kappa^3$ -L<sub>5</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

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

F(000)	1016.0
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.306 × 0.155 × 0.066
Radiación MoK $\alpha$	$\lambda = 0.71073$
Rango 2 $\Theta$ para la adquisición de datos/°	6.94 a 52.746
Rango de índice	-20 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones acumuladas	7415
Reflexiones independientes	3597 [R(int)= 0.0396, R(sigma)= 0.0583]
Datos/Restricciones/Parámetro	3597/0/219
Bondad de ajuste F <sup>2</sup>	1.028
Índices finales R[ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0557
Índice R [todos los datos]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0612
Diferencia máxima cima/sima / e Å <sup>-3</sup>	1.50/-0.72

**Tabla 3.1** Longitudes de enlaces (Å) del complejo **10**, [Ir(Cl)(L<sub>5</sub>)(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 **10**, [Ir(Cl)(L<sub>5</sub>)(cod)].

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