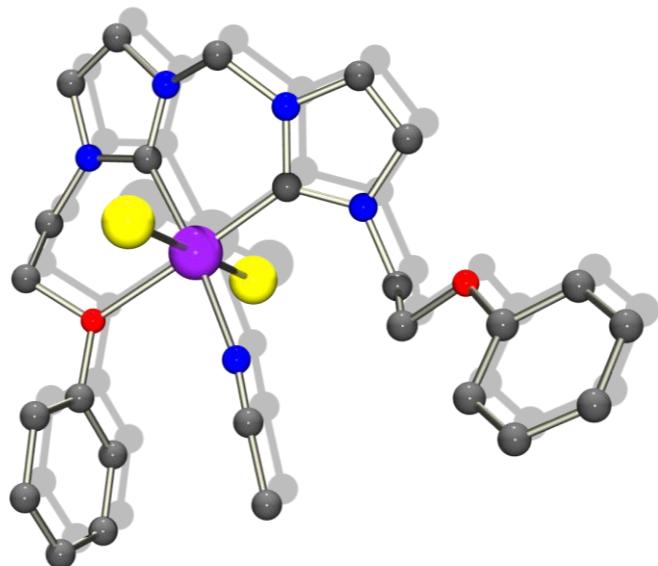


Diseño y caracterización de complejos de Ir (III) y su aplicación en procesos de hidrosililación de alquinos terminales



Trabajo fin de Máster

Realizado por:

Mélanie Aliaga Lavrijsen

Dirigido por:

Manuel Iglesias Alonso

Abreviaturas

| | |
|---------------|--|
| AcO | acetato |
| Bu | butil |
| c | cuartete |
| CG-MS | cromatografía de gases – espectrometría de masas |
| COD | 1,5-ciclooctadieno |
| d | doblete |
| dq | doblete de cuartetes |
| δ | desplazamiento químico (ppm) |
| eq | equivalente |
| g | gramo |
| h | hora |
| Hz | hercio |
| KHMDS | bis(trimetilsilil)amida de potasio |
| NHC | <i>N</i> -heterocíclico carben (Carbeno <i>N</i> -heterocíclico) |
| m | multiplete |
| mL | mililitro |
| ppm | partes por millón |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| s | singlete |
| t | triplete |
| ^tBu | terc-butil |

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción..... | 1 |
| 2. Objetivos..... | 11 |
| 3. Discusión de resultados | |
| 3.1. <i>Síntesis de acetato[bis {(1-N-metil-2-ilideno-imidazol)} (μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (1a), acetato[bis {(1-N-butil-2-ilideno-imidazol)} (μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (1b), acetato[bis {(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)} (μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (1c).....</i> | 12 |
| 3.1.1 <i>Caracterización de acetato[bis {(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)} (μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (1c).....</i> | 13 |
| 3.2. <i>Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-metil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2a), bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-butil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2b) y bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2c).....</i> | 13 |
| 3.2.1 <i>Caracterización de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-metil)-2-ilideno-imidazol)} (μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2a).....</i> | 14 |
| 3.2.2. <i>Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-butil)-2-ilideno-imidazol)} (μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2b).....</i> | 15 |
| 3.2.3. <i>Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)} (μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2c).....</i> | 17 |
| 3.3. <i>Estudio de la actividad catalítica de los compuestos 2a-c y en procesos de hidrosililación de alquinos.....</i> | 21 |
| 3.4 <i>Propuesta de ciclo catalítico</i> | 24 |
| 4. Conclusiones..... | 27 |
| 5. Parte experimental | 28 |
| 6. Referencias | 31 |

1. Introducción

La química está presente en todo lo que nos rodea y que nos facilita la vida. Muchos de los compuestos y materiales que intervienen en nuestra vida han sido preparados a través de procesos químicos industriales, aunque durante décadas se diseñaron sin tener en cuenta su repercusión en el entorno. Debemos afrontar el reto de que estos productos puedan ser preparados a través de procesos no contaminantes, mediante alternativas sostenibles.

Un proceso sostenible desde el punto de vista químico es aquel en el que se elimina o minimiza la generación de sustancias peligrosas tanto para el ser humano como para el medioambiente, se maximiza la economía atómica (entendida como la eficiencia de conversión de un proceso químico) y la eficiencia energética, minimizando los impactos económicos y medioambientales. Los principales objetivos de los procesos sostenibles son por tanto la considerable reducción de residuos, lo que a su vez disminuye el coste de tratamientos posteriores y la reducción del uso de energía y recursos.¹

La catálisis se puede considerar uno de los pilares fundamentales de la química verde, ya que juega un papel fundamental en el diseño de procesos químicos sostenibles. Las reacciones catalíticas reducen el consumo de energía, ya que al aumentar las velocidades de reacción disminuyen los tiempos necesarios y las temperaturas requeridas suelen ser también menores. Además, disminuyen las necesidades de separación como consecuencia del aumento del rendimiento y de la selectividad. Un catalizador es una sustancia química que está presente en una reacción química y acelera dicha reacción sin consumirse. Según se encuentre en la misma fase que el resto de reactivos o no, los catalizadores se pueden clasificar en dos grandes grupos: homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos son aquellos que se encuentran en diferente fase con respecto a los reactivos; normalmente suelen ser sustancias sólidas que actúan sobre sustratos en una fase líquida o gaseosa. Por otro lado, los catalizadores homogéneos son aquellos que se encuentran en la misma fase

que los reactivos. La principal ventaja de los catalizadores homogéneos es que son generalmente más selectivos, ya que en disolución todos los centros activos son iguales; aunque presentan una desventaja frente a los catalizadores heterogéneos, que es la dificultad de separación del medio una vez finalizada la reacción.²

Gran parte de los catalizadores homogéneos se basan en complejos de metales de transición. En estos complejos la naturaleza del ligando tiene una gran importancia, ya que sus propiedades estéricas y electrónicas influyen directamente sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Los ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHC_{ss}), carbonos derivados de heterociclos que presentan al menos un átomo de N en el anillo, se han convertido en ligandos de especial interés en catálisis homogénea debido a su gran capacidad σ -dadora y a la fácil modificación de sus propiedades estéricas.³

Un carbeno es un compuesto neutro derivado de un carbono divalente, unido a dos grupos adyacentes mediante enlaces covalentes, que posee sólo seis electrones en su capa de valencia y un par de electrones no enlazante. Un carbeno libre puede encontrarse de dos formas en su estado fundamental según su espín: estado singlete (cuando los dos electrones no enlazantes se encuentran en el mismo orbital con espines antiparalelos) o estado triplete (cuando los dos electrones no enlazantes se encuentran en orbitales distintos con espines paralelos).⁴

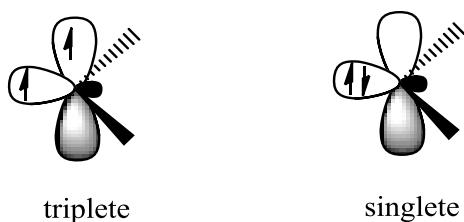


Figura 1. Estados triplete y singlete en carbonos libres

La multiplicidad del estado fundamental determina las propiedades y la reactividad del carbeno y éstas, a su vez, están controladas por los efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes del átomo de carbono del carbeno.⁵

El uso de carbenos N-heterocíclicos en química organometálica ha experimentado un incremento exponencial desde el aislamiento por Arduengo del primer carbeno con la capacidad para actuar como ligando en complejos organometálicos de metales de transición.^{5,6,7} El factor clave en la estabilidad de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) tipo Arduengo es la estabilización del carbeno por efecto de los dos nitrógenos que rodean al carbono carbénico. El orbital p vacío se ve estabilizado mediante donación de densidad electrónica por efecto mesomérico, mientras que el par electrónico no enlazante del orbital sigma se estabiliza debido a la retirada de carga por efecto inductivo. La reducción de la estabilización, *i.e.* la disminución del número de heteroátomos adyacentes al carbono carbénico, incrementa la capacidad dadora σ del NHC. Por lo tanto, la capacidad σ -dadora, una de las cualidades más importantes de los carbenos tipo Arduengo, fundamental en su éxito como ligandos espectadores en catálisis homogénea, se ve notablemente incrementada.⁸ Además, los NHC tipo Arduengo se coordinan fuertemente a centros metálicos para formar complejos organometálicos con fuertes enlaces M–C.⁶

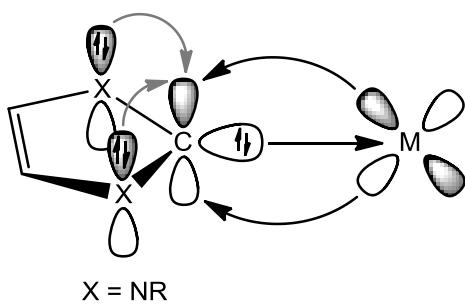


Figura 2. Retrodonación de densidad electrónica en el enlace M–C.

Existen diversos métodos para generar ligandos NHC, aunque lo más habitual es hacerlo a partir de sales de imidazolio. El ligando NHC se puede preparar mediante su desprotonación con una base fuerte (KHMDS, $^t\text{BuOK}$)^{3,9} o mediante la reacción con

Ag_2O ,¹⁰ dando así lugar al carbeno libre o complejo de plata respectivamente. Los carbonos de plata se pueden utilizar posteriormente para transferir el carbeno a otros metales mediante una reacción de transmetalación. Otros métodos incluyen el uso de complejos metálicos con bases internas como por ejemplo el $[(\text{M}(\mu\text{-MeO})(\text{COD})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).

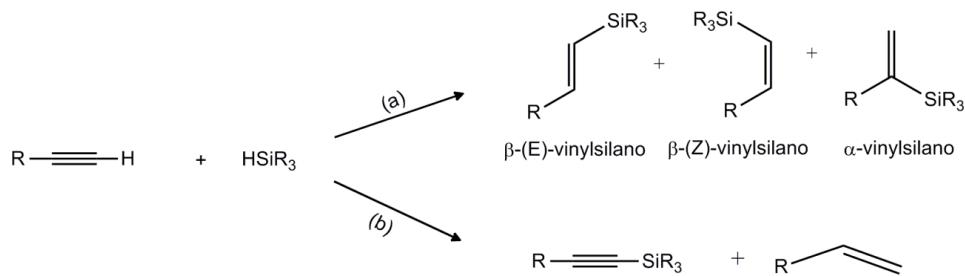
Los carbonos bis-N-heterocíclicos (bis-NHCs) constituyen una clase fascinante de ligandos, ya que combinan la gran capacidad σ -dadora de los carbonos NHC y la fortaleza del enlace C–M resultante con la estabilidad inherente a la naturaleza quelato del ligando, lo que permite fácilmente la formación de complejos de metales de transición muy estables y altamente ricos en electrones.¹¹

Los vinilsilanos se pueden utilizar como piezas con las que construir moléculas más complejas en síntesis orgánica mediante reacciones de formación de enlaces C–C (Hiyama,¹² Hiyama-Denmark,¹³ y otras reacciones de acoplamiento cruzado sin fluoruros¹⁴) y C–O (epoxidación¹⁵ y oxidación de Tamao-Fleming¹⁶). En ambos casos del uso de vinilsilanos se traduce en ventajas importantes. En el caso de formación de enlaces C–C, los vinilsilanos representan una alternativa más sostenible que organostannanos y organoboranos, debido a su naturaleza no-tóxica, a su bajo coste, y a la disponibilidad de compuestos de organosilicio.¹⁷ En el caso de la formación de enlaces C–O, compuestos del tipo 1,2-dicarbonil, 1,2-diol, y hidroxicarbonilo pueden ser obtenidos selectivamente a partir de alquinos en dos pasos¹⁸

El método más eficiente desde el punto de vista de la economía atómica para la obtención de vinilsilanos consiste en la hidrosililación de alquinos terminales. La selectividad de esta reacción depende de varios factores, entre los que cabe destacar: la naturaleza del catalizador, el alquino, el silano y las condiciones de reacción (tiempo, temperatura y disolvente).

La hidrosililación de alquinos terminales no siempre es selectiva y suele dar lugar a la formación de varios productos: β -(E)-, β -(Z)- y α -vinilsilanos. El isómero β -(E) es el más

estable termodinámicamente y normalmente el producto mayoritario, mientras que los α -vinilsilanos suelen obtenerse en muy bajos rendimientos y rara vez de forma selectiva.¹⁹ Además, la reacción de sililación deshidrogenativa del alquino puede ocurrir en paralelo, dando lugar al sililalquino ($R-C\equiv C-SiR_3$) y alqueno resultante de la hidrogenación del alquino correspondiente ($R-CH=CH_2$).²⁰



Esquema 1. Posibles productos de la hidrosililación (a) y sililación deshidrogenativa de alquinos (b).

Varios mecanismos han sido propuestos para explicar la formación de los tres productos hidrosililación anteriormente mencionados. Inicialmente el mecanismo Chalk-Harrod²¹ se propuso para explicar la formación de β -(E)-vinylsilanos (que también explica la formación de α -vinilsilanos). Más tarde, la necesidad de explicar la formación de β -(Z)-vinylsilanos llevó a la postulación de una modificación de este mecanismo.

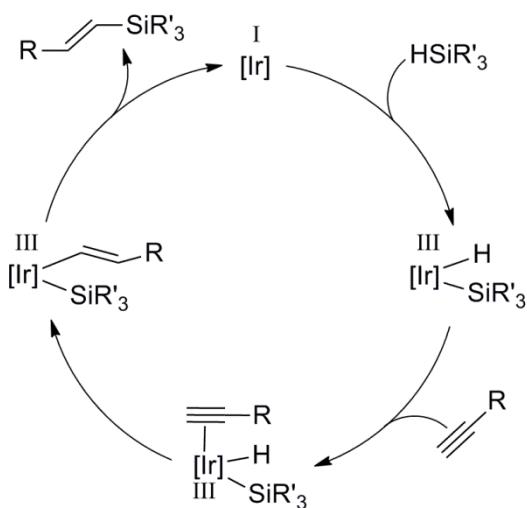


Figura 3. Mecanismo Chalk-Harrod para un catalizador de iridio genérico.

El mecanismo Chalk-Harrod consiste en: (i) la adición oxidante del silano; (ii) coordinación del alquino seguida de (iii) inserción migratoria 2,1 del alquino en el enlace M–H; y finalmente (iv) eliminación reductora para obtener el β -(E)-vinilsilano en el caso de que la inserción en el hidruro haya producido en el carbono interno del triple enlace (inserción 1,2) o bien el α -vinilsilano en el caso de que la inserción en el hidruro se produzca en el carbono terminal (inserción 2,1) (Figura 4).

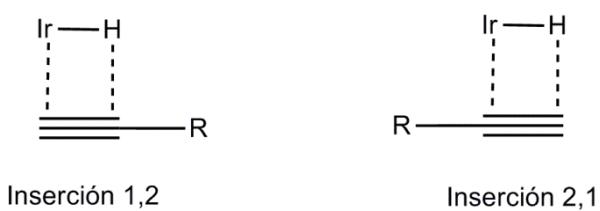


Figura 4. Inserción migratoria (syn) 1,2 y 2,1 del alquino en el enlace Ir–H.

Mediante este mecanismo únicamente se podía explicar la formación de los β -(E)- y de los α -vinilsilanos, pero no la de los β -(Z)-vinilsilanos; por eso se propuso un nuevo mecanismo: el mecanismo de Chalk-Harrod modificado²². Este nuevo mecanismo se diferencia del anterior en que la inserción del alquino se produce en el enlace M–Si en lugar del enlace M–H. El complejo resultante (**I**) sufre una isomerización debido al impedimento estérico entre el silano y el metal para dar lugar al complejo de alquenilo (**II**). Finalmente, la eliminación reductora del ligando hidruro y el alquenilo lleva a la formación del β -(Z)-vinilsilano.

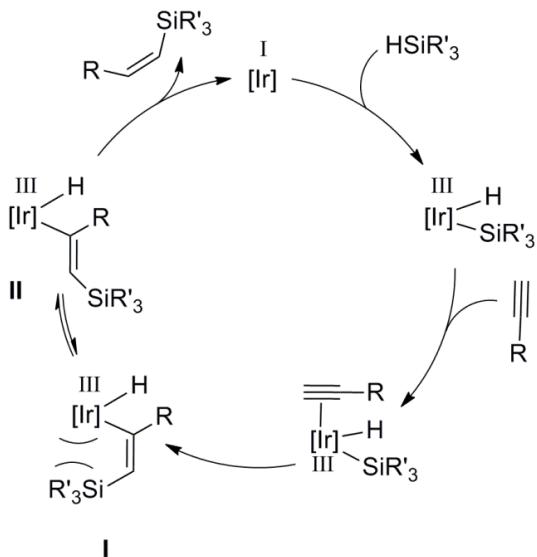


Figura 5. Mecanismo Chalk-Harrod modificado para un catalizador de iridio genérico.

Existen dos propuestas de intermedios de isomerización: el intermedio propuesto por Crabtree²³ consistente en un metalaciclopropano (**A**) mientras que el intermedio propuesto por Ojima²⁴ consiste en un carbeno zwitterionico (**B**):

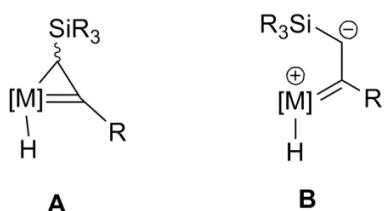


Figura 6. Intermedios de isomerización.

Los productos de silylación deshidrogenativa se han explicado mediante el ciclo catalítico descrito en la Figura 7, que consta de las siguientes etapas: (i) adición oxidante del alquino seguida de (ii) la adición oxidante del silano; (iii) el complejo de Ir(V) resultante sufre la eliminación reductora del sililalquino; (iv) entrada de una segunda molécula de alquino, que se coordina, se inserta en el enlace Ir–H, y tras una eliminación reductora da lugar al alqueno correspondiente (producto de hidrogenación)^{20b}.

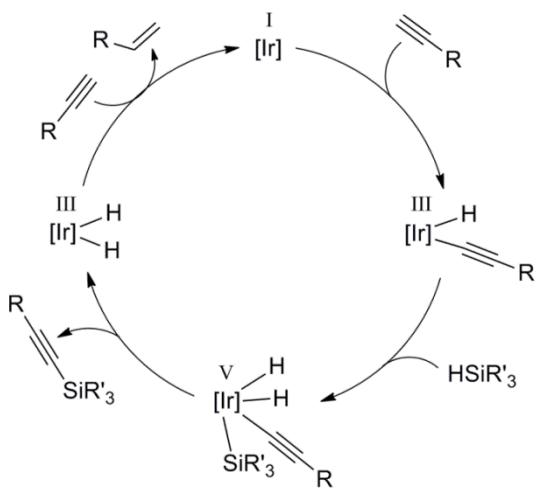
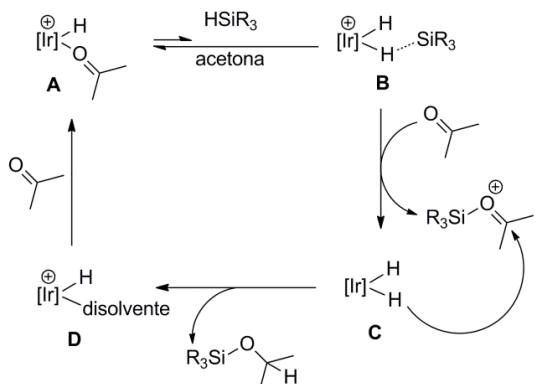


Figura 7. Mecanismo de silylación deshidrogenativa para un catalizador de iridio genérico.

Trabajo previo realizado en nuestro grupo en hidrosililación de alquinos terminales ha demostrado que complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{L}-\text{C}, \text{C}, \text{O}, \text{O})\text{I}_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{bis}\{1-\text{N}-(2\text{-metoxietil})-2\text{-ilideno-imidazol}\}(\mu\text{-metileno})$) permiten la formación selectiva de β -(Z)-vinilsilanos gracias al control estérico ejercido por los ligandos espectadores.¹¹ Además, recientemente Brookhart y colaboradores²⁵ han postulado la formación de un ión oxocarbenio mediante reacción de **B** (un dador de R_3Si^+) con acetona, como intermediario en la hidrosililación de cetonas. El silil éter es finalmente obtenido mediante ataque nucleofílico del ligando hidruro en **C** sobre el carbono carbonílico del ión oxocarbenio (Esquema 2).



Esquema 2. Hidrosililación de acetona (mecanismo propuesto por Brookhart).

Apoyados en este trabajo, se propuso un mecanismo de esfera externa para la hidrosililación de alquinos terminales basado en interacciones Si-O entre el silano y el disolvente (acetona) (Figura 8).^{11b}

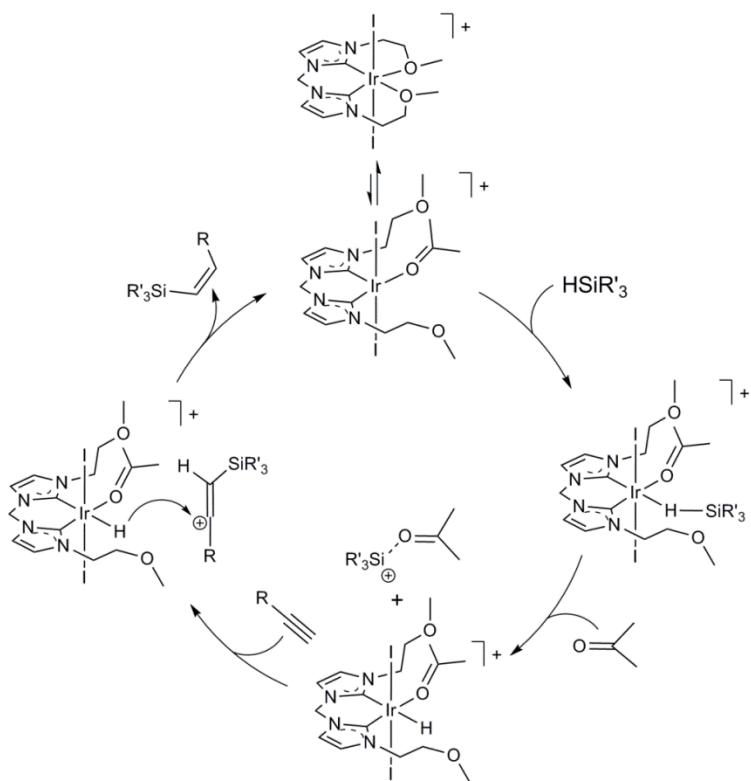


Figura 8. Mecanismo de esfera externa propuesto para la hidrosililación de alquinos terminales.

Este mecanismo de esfera externa consta de las siguientes etapas: (i) disociación de los dos éteres *trans* a los ligandos carbeno; (ii) coordinación de una molécula de acetona en una de las posiciones de coordinación vacantes del iridio; (iii) coordinación de una molécula de silano de manera “end-on” al centro metálico a través del átomo de hidrógeno; (iv) rotura heterolítica del enlace Si-H mediante la interacción del átomo de oxígeno de una molécula de acetona (debido a la oxofilia del silicio) y abstracción de un hidruro por el centro metálico, formándose así el ión oxocarbenio $[R_3Si-O-(CH_3)_2]^+$ que es un fuerte dador de cationes R_3Si^+ ; (v) el catión R_3Si^+ es transferido al carbono terminal (carbono más electronegativo) de una molécula de alquino para formar el carbocatión $[R_3-Si-CH=C-R]^+$. Finalmente, (vi) el ataque nucleofílico del

ligando hidruro al carbocatión $[R_3\text{-Si-CH=C-R}]^+$ genera el β -(Z)-vinilsilano selectivamente debido a las interacciones estéricas entre dicho carbocatión y los ligandos en la esfera de coordinación del iridio.

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es el estudio de la influencia de los sustituyentes de los anillos N-heterocíclicos del sistema $[\text{Ir}(\text{bis-NHC})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{l})_2]\text{BF}_4$ en procesos de hidrosililación de alquinos terminales.

El trabajo se fraccionó en dos partes: (i) síntesis y caracterización de complejos de iridio (III) con varios ligandos de tipo bis-carbeno-N-heterocíclico y (ii) estudio de la actividad catalítica de dos de los complejos preparados en procesos de hidrosililación de alquinos.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

1. Síntesis y caracterización de complejos organometálicos de iridio (III) a partir de los ligandos bis{1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol}{ μ -metileno}, bis{1-N-(2-butil)-2-ilideno-imidazol}{ μ -metileno} y bis{1-N-(2-metil)-2-ilideno-imidazol}{ μ -metileno}.
2. Estudio sistemático de la actividad y selectividad de estos complejos en reacciones de hidrosililación de alquinos terminales.
3. Evaluación de los resultados obtenidos en las reacciones anteriores, así como la realización de un estudio comparativo entre los diferentes catalizadores y sustratos en cuanto a su selectividad y actividad.
4. Propuesta de un mecanismo de reacción que explique los resultados obtenidos.

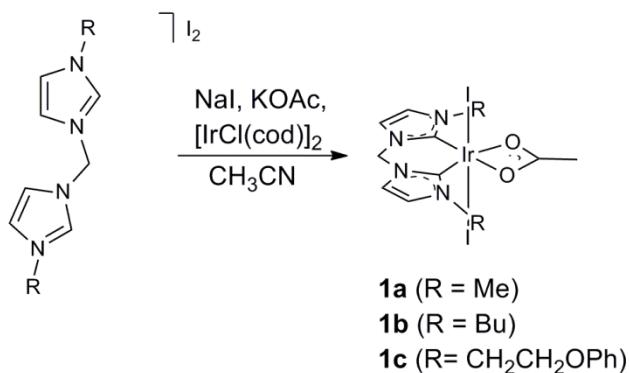
3. Discusión de resultados

3.1. Síntesis de acetato[bis{(1-N-metil-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**1a**), acetato[bis{(1-N-butil-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**1b**), acetato[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**1c**).

La síntesis de ligandos NHC mediante activación del enlace C–H de sales de imidazolio asistida por una base interna es un método eficaz que genera pocos productos secundarios y evita el uso de técnicas de atmósfera inerte, ya que el carbeno libre no es generado en ningún momento.

Los complejos **1a** y **1b** fueron obtenidos mediante procedimientos previamente descritos en la bibliografía²⁶.

El complejo **1c** fue obtenido mediante la reacción de un equivalente de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ con 2 equivalentes de la sal de bis-imidazolio en presencia de exceso de ioduro de sodio y acetato de potasio en acetonitrilo. La mezcla de reacción se mantuvo a refluo durante 3 días obteniéndose una suspensión anaranjada. Tras la eliminación de las sales inorgánicas formadas durante la reacción y el exceso de NaI y KOAc el producto se obtiene puro con un rendimiento del 82% como un sólido amarillento.



Esquema 3. Metodología de síntesis de los compuestos **1a**, **1b** y **1c**.

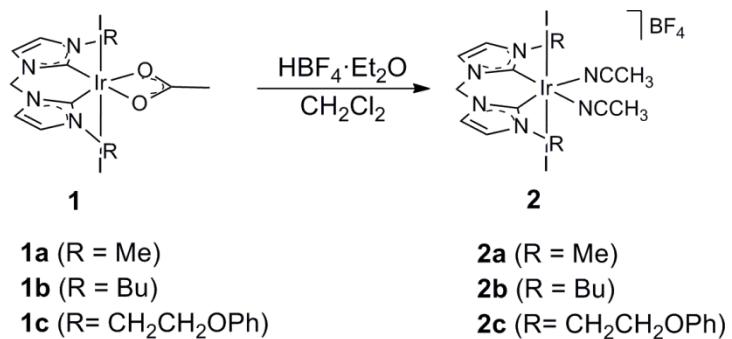
3.1.1 Caracterización de acetato[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**1c**)

Los espectros de ^1H -RMN en diclorometano deuterado sugieren la existencia de dos planos de simetría. Uno de ellos contiene al átomo de iridio y a los dos carbonos carbénicos, el otro es perpendicular al primero y está definido por el átomo de iridio, uno de los dos átomos de iodo y el átomo de carbono del puente NCH_2N . Este es el motivo por el cual en el ^1H -RMN en diclorometano deuterado los protones exteriores e interiores de los anillos N-heterocíclicos aparecen como dos dobletes ($J_{\text{H-H}} = 2.2 \text{ Hz}$) a δ 7.31 y 6.98 ppm respectivamente. A δ 6.11 ppm aparece un singlete que corresponde a los dos átomos de hidrógeno del puente NCH_2N . La presencia de acetato se confirma ya que a δ 2.01 ppm aparece un singlete que integra por tres protones y se corresponde con el grupo metilo terminal del acetato.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN en diclorometano deuterado muestran una señal a δ 190.4 ppm correspondiente al carbono del COO^- , a δ 158.9 ppm aparece la señal que corresponde al carbono ipso de los fenilos y a δ 127.9 ppm la señal correspondiente al carbono carbénico. Los carbonos interiores y exteriores de anillos N-heterocíclicos presentan desplazamientos de δ 124.6 ppm y 119.7 ppm respectivamente. La presencia del ligando acetato se ve confirmada por la presencia de un singlete a δ 26.2 ppm correspondiente al CH_3 terminal del acetato, que en el espectro de ^1H - ^{13}C HSQC RMN muestra un pico de cruce con la señal a δ 2.01 ppm en ^1H -RMN.

3.2. Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-metil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**2a**), bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-butil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**2b**) y bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**2c**).

Los compuestos **2a**, **2b** y **2c** se obtienen al tratar los compuestos **1a**, **1b** y **1c** en diclorometano con 1.1 equivalentes de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a 0 °C en diclorometano. Las disoluciones amarillentas así obtenidas se evaporan a vacío y, posteriormente, se lavan con éter dietílico para dar lugar a los compuestos **2a**, **2b** y **2c**, con rendimientos del 78%, 82% y 87% respectivamente, como sólidos anaranjados.



Esquema 4. Metodología de síntesis de los compuestos **2a**, **2b** y **2c**.

3.2.1 Caracterización de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-metil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**2a**)

Los espectros de ^1H -RMN en acetonitrilo deuterado sugieren de nuevo la existencia de dos planos de simetría análogos a los descritos para el compuesto **1c**; por ello los protones exteriores y el interiores de los anillos N-heterocíclicos aparecen como dos dobletes ($J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz) a δ 7.31 y 7.20 ppm que integran por dos protones cada uno. A δ 6.39 ppm aparece un singlete que corresponde a los dos átomos de hidrógeno del puente NCH_2N . Por último, el grupo metilo unido al N de los anillos N-heterocíclicos aparece como un singlete que integra por seis protones a δ 4.04 ppm. Los espectros de ^1H -RMN en acetonitrilo deuterado sugieren a su vez que está teniendo lugar un intercambio entre el acetonitrilo coordinado y el acetonitrilo deuterado del disolvente, ya que a δ 1.96 ppm aparece una señal que integra por ca. 6 protones que corresponde a acetonitrilo no coordinado. La insolubilidad de este complejo en CD_2Cl_2 , CDCl_3 o incluso acetona- d_6 impidió la identificación de la señal correspondiente a los acetonitrilos coordinados.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -RMN en acetonitrilo deuterado muestran una señal a δ 128.0 ppm que corresponde al carbono carbénico. Los desplazamientos correspondientes a los carbonos interiores y exteriores de anillos N-Heterocíclicos aparecen a δ 125.3 ppm y 122.4 ppm respectivamente. Por último, el carbono puente NCH_2N aparece a δ 64.5 ppm, mientras que los metilos correspondientes al carbono de los grupos NCH_3 presentan un desplazamiento de 48.9 ppm.

3.2.2. Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-butil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**2b**)

Los espectros de ^1H -RMN en acetona deuterada muestran dos dobletes a δ 7.58 y 7.55 ppm ($J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz) que integran por dos protones cada uno, correspondientes a los protones exteriores y e interiores de los anillos N-heterocíclicos. Los dos átomos de hidrógeno del puente NCH_2N aparecen a δ 6.61 ppm como un singlete, y el grupo metilo de los ligandos CH_3CN aparecen a δ 2.97 ppm como un singlete que integra por seis protones. Merece la pena mencionar que las señales de los acetonitrilos coordinados desaparecen en los espectros ^1H -RMN realizados en CD_3CN , al igual que ocurre con **2a**.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN en acetona deuterada muestran un singlete a δ 127.5 ppm correspondiente al carbono carbénico. A δ 122.9 y 122.8 ppm aparecen dos señales que se corresponden a los carbonos de los CH's interiores y exteriores, respectivamente, de anillos N-heterocíclicos. Los carbonos del acetonitrilo coordinado, CH_3CN y el CH_3CN , aparecen a δ 122.6 y 3.4 ppm respectivamente. Mientras que la señal correspondiente al carbono puente NCH_2N aparece como un singlete a δ 64.4 ppm.

Cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X fueron obtenidos mediante difusión líquido-líquido de éter dietílico sobre una disolución de **2b** en acetona.

El análisis mediante difracción de rayos X reveló la estructura de **2b** (Figura 9). En ella el iridio se encuentra en un entorno de coordinación octaédrico, estando unido a los carbonos carbénicos del ligando bis-NHC en *cis*, dos ligandos acetonitrilos completando el plano ecuatorial y dos ligandos yoduro situados en las posiciones apicales. Debido a la rigidez del quelato formado por el ligando bis-NHC, el ángulo C5-Ir1-C25 (87.4(6) $^\circ$) es inferior a los 90 $^\circ$ esperados para un octaedro perfecto, la geometría octaédrica del complejo se ve ligeramente distorsionada (C25-Ir1-N46 93.5(5), C5-Ir1-N49 94.9(5), N49-Ir1-N46 84.1(4) $^\circ$).

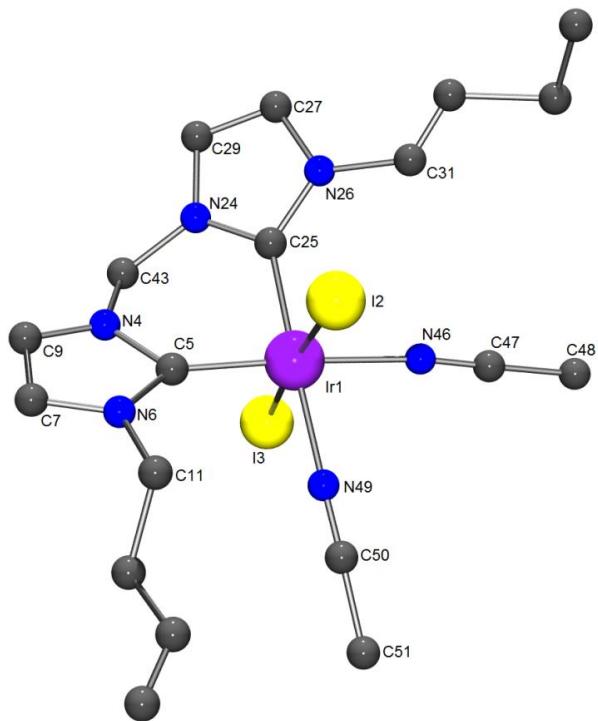


Figura 9. Diagrama molecular del complejo **2b**.

Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^{\circ}$): Ir1–C5 1.989(15), Ir1–C25 2.011(13), Ir1–N49 2.074(10), Ir1–N46 2.077(13), Ir1–I2 2.6805(11), Ir1–I3 2.6856(11), C5–Ir1–C25 87.4(6), C5–Ir1–N49 93.5(5), C25–Ir1–N46 94.9(5), N49–Ir1–N46 84.1(4), C5–Ir1–I2 90.7(4), C25–Ir1–I2 91.4(4), N49–Ir1–I2 90.1(3), N46–Ir1–I2 91.7(4), C5–Ir1–I3 92.4(4), C25–Ir1–I3 91.8(4), N49–Ir1–I3 86.7(3), N46–Ir1–I3 85.1(4). Para facilitar la visualización de la estructura se han omitido todos los protones, la molécula de diclorometano co-cristalizada y el contraión BF_4^- .

Merece la pena destacar que el metalacírculo de 6-miembros formado por el ligando bis-NHC coordinado al átomo de iridio adopta una conformación bote, con el metileno puente entre los dos heterociclos, situado fuera del plano formado por los carbonos carbénicos y el centro metálico. El ángulo entre los dos planos que contienen a los anillos N-heterocíclicos de los ligandos carbenos es de 136° (Figura 10).

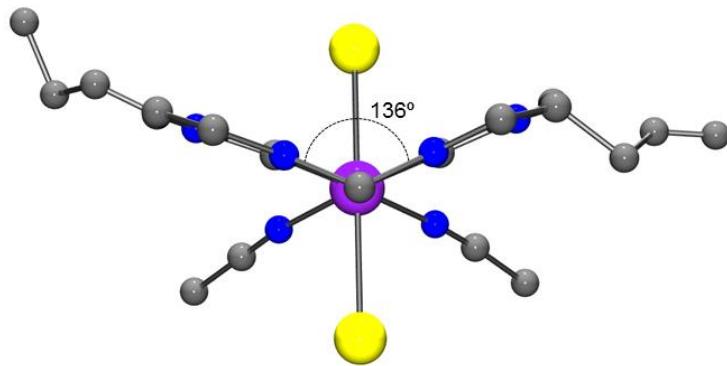
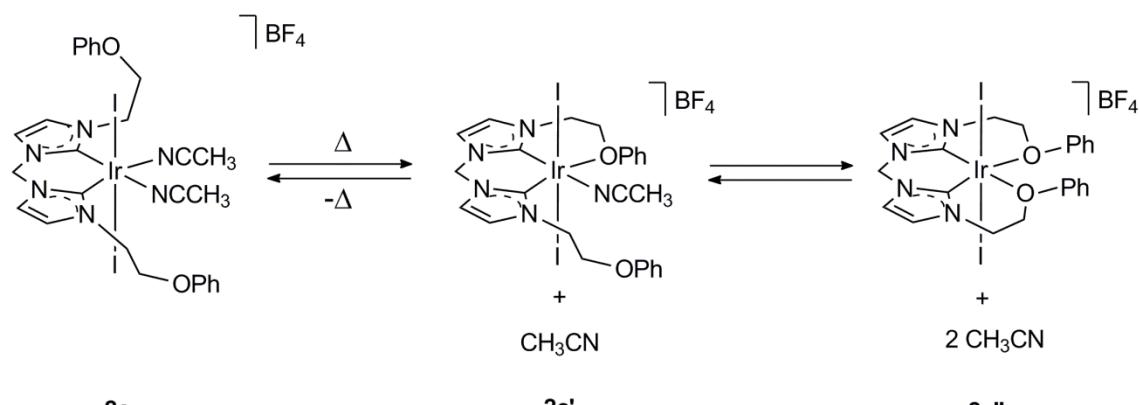


Figura 10. Conformación bote del ligando bis-carbeno-N-heterocílico

3.2.3. Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ -metileno]diyoduro de iridio (III) (**2c**)

Los espectros de ^1H -RMN en acetona deuterada muestran dos dobletes a δ 7.65 y 7.58 ppm que integran cada uno por dos protones, correspondientes a los protones exteriores e interiores de los anillos N-heterocíclicos respectivamente. Los dos átomos de hidrógeno del puente NCH_2N aparecen a δ 6.65 ppm como un singlete, los dos átomos de hidrógeno unidos al carbono adyacente al átomo de N de los *n*-butilos aparecen a δ 4.95 ppm como un multiplete. Por último, el grupo metilo del CH_3CN coordinado aparece como un singlete a δ 2.87 ppm que integra por menos de seis protones debido al intercambio de estos con los grupos éter de los sustituyentes de los anillos N-heterocíclicos.

Espectros de ^1H -RMN a temperatura variable (Figura 11) confirman el comportamiento fluxional de este compuesto (Esquema 5).



Esquema 5. Comportamiento fluxional del compuesto **2c**

Al aumentar la temperatura (de 283 K a 323 K) se disminuye la proporción de complejo con dos acetonitrilos coordinados debido a la coordinación de los oxígenos de las cadenas carbonadas al centro metálico. Este comportamiento podría explicarse en base a que el incremento de temperatura proporciona la energía necesaria para producir la sustitución de los ligandos acetonitrilo por los grupos éter que se encuentran en la proximidad del centro metálico. Sin embargo, a temperaturas bajas (283 K – 243 K) estas posiciones de coordinación se encuentran mayoritariamente ocupadas por dos moléculas de acetonitrilo. Además, a bajas temperaturas observamos otro fenómeno, la congelación del movimiento de aleteo de los dos anillos H-Heterocíclicos. Los protones NCH_2 de los grupos 2-fenoxietil, al estar más próximos al anillo, se ven afectados en mayor medida por la congelación del proceso fluxional, por lo que se vuelven diastereotópicos. Sin embargo, los protones del OCH_2 , al estar más alejados de los anillos N-heterocíclicos, se ven menos afectados por la conformación bote del ligando bis-NHC en ^1H -RMN.

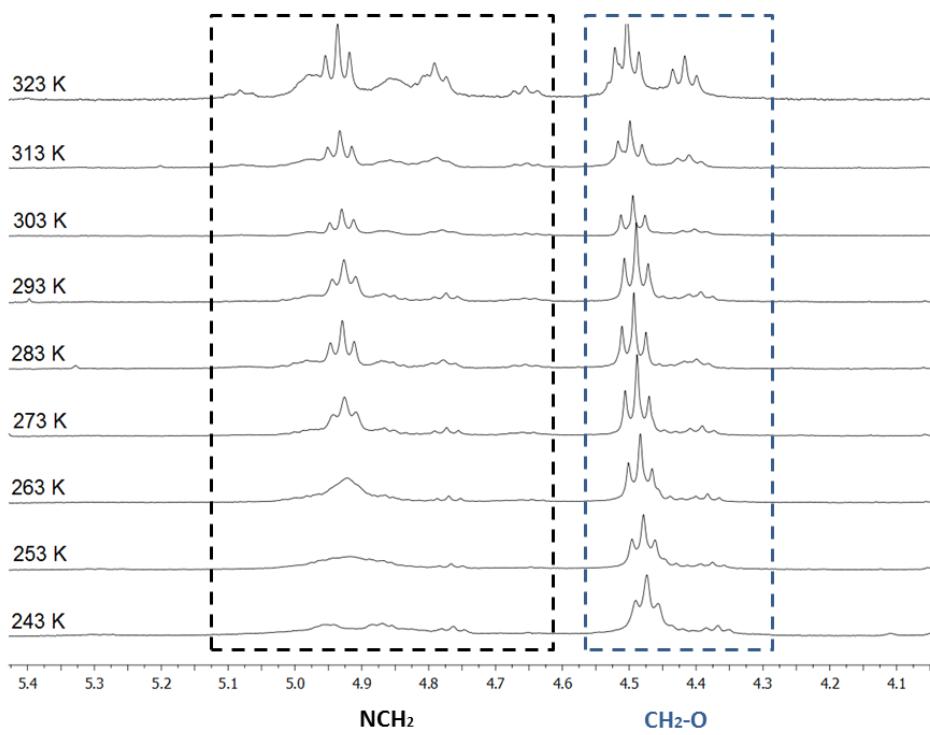


Figura 11: Espectros de ^1H -RMN del compuesto **2c** a temperatura variable

Una prueba adicional de este equilibrio es que la adición de un exceso de CH_3CN (10 equivalentes) a una muestra de **2c** (Figura 12 parte superior) da lugar a la formación

del complejo con dos acetonitrilos coordinados de forma casi exclusiva (espectro de ^1H -RMN mostrado en la parte inferior de la Figura 12). Esto es debido a que en presencia de exceso de CH_3CN , el equilibrio (Esquema 5) se desplaza hacia la formación del producto **2c** debido al principio de Le Chatelier, observándose así uno sólo de los productos en el espectro de ^1H -RMN en lugar de mezclas de **2c**, **2c'** y **2c''**.

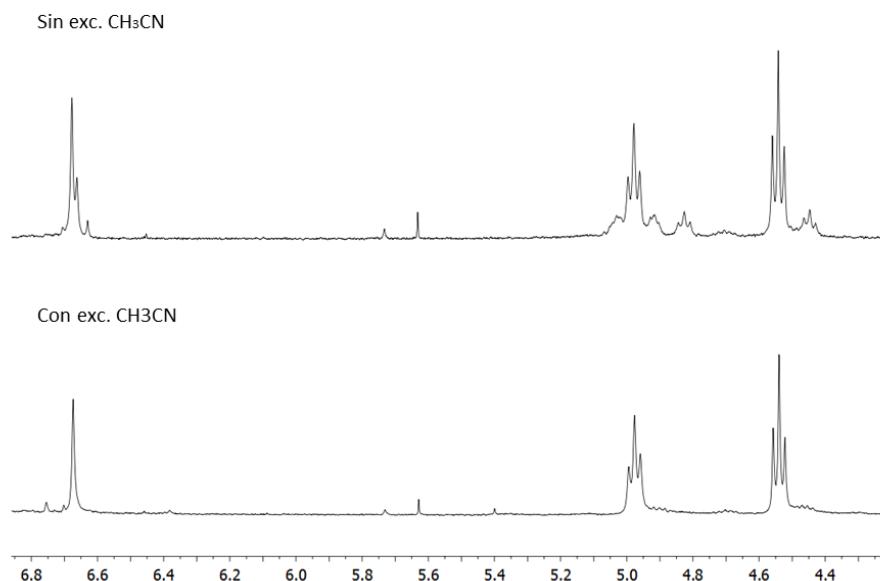


Figura 12. Espectros ^1H -RMN del compuesto **2c** a temperatura ambiente con y sin exceso de CH_3CN .

Así mismo, la especie **2c''** (sin CH_3CN coordinado) se intentó preparar, pero su baja solubilidad en disolventes no coordinantes impidió su caracterización. Los espectros de ^1H -RMN de este compuesto en acetona deuterada muestran una mezcla de especies: con una o dos moléculas de acetona coordinadas y con uno, dos o ninguno de los éteres coordinados. Este equilibrio de coordinación y descoordinación de los éteres se mantiene incluso a temperaturas bajas (193 K). Adición de un exceso de acetonitrilo a esta muestra da lugar a la formación de **2c**.

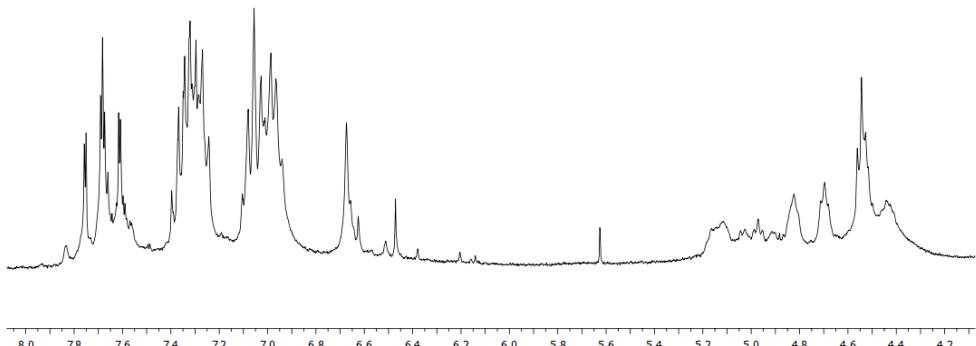


Figura 13. ^1H RMN de **2c''** en acetona deuterada.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN en acetona deuterada muestran una señal a δ 123.2 ppm aparece un singlete del carbono carbénico. A δ 123.8 y 123.0 ppm aparecen dos señales que se corresponden con los carbonos exteriores e interiores de anillos N-heterocíclicos respectivamente. A δ 64.5 ppm aparece la señal que corresponde al carbono puente NCH_2N . A δ 123.2 y 3.60 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos del acetonitrilo coordinado (CH_3CN y CH_3CN respectivamente).

Cristales adecuados para el estudio mediante difracción de rayos X fueron obtenidos mediante difusión líquido-líquido de éter dietílico sobre una disolución de **2c** en acetona.

El átomo de iridio se encuentra en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado. Las posiciones axiales están ocupadas por dos ligandos yodo (Ir1-I2 , 2.670(2) Å; Ir1-I3 , 2.669(2) Å; I3-Ir1-I2 , 178.585(15) $^\circ$), mientras que el ligando bis-carbeno-N-heterocílico ocupa el plano ecuatorial junto con una molécula de acetonitrilo. Los dos anillos heterocíclicos se encuentran situados en *cis* (Ir1-C12 , 1.978(6) Å; Ir1-C22 , 1.983(6) Å; C12-Ir1-C22 , 88.5(2) $^\circ$) y uno de los grupos 2-fenoxietil ocupa otra de las posiciones ecuatoriales coordinado a través del átomo de oxígeno. La distancia del enlace Ir-O (Ir1-O43 , 2.237(4) Å) es ligeramente más larga que las descritas para complejos análogos del tipo $[\text{Ir}(\text{I})_2\{\kappa-\text{C,C,O,O-bis(NHC)}\}]\text{BF}_4$, recientemente publicados por nuestro grupo (Ir-O , 2.200(3) and 2.204(3) Å).¹¹ La última posición ecuatorial disponible la ocupa un ligando acetonitrilo (Ir1-N61 , 2.078(5) Å), dejando uno de los grupos 2-fenoxietil del ligando bis-carbeno-N-heterocílico descoordinado. Al igual que en el caso del complejo **2b** el metalaciclo de 6-miembros formado por el ligando bis-NHC

coordinado al átomo de iridio adopta una conformación bote. Sin embargo, el ángulo entre los dos planos que contienen a los anillos N-heterocíclicos de los ligandos carbenos en este caso es más próximo a 180° , debido a la coordinación de uno de los oxígenos en los sustituyentes en los NHC (160°).

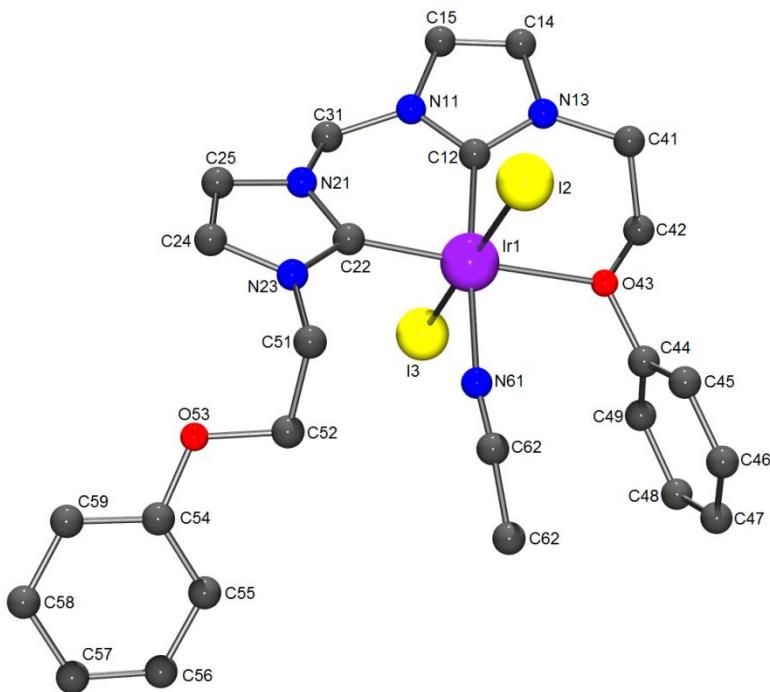
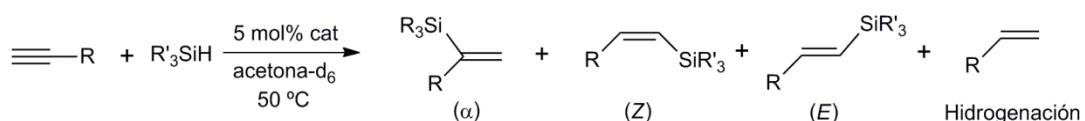


Figura 14. Diagrama molecular del complejo **2c**. Selección de distancias (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$): Ir1–C12 1.978(6), Ir1–C22 1.983(6), Ir1–N61 2.078(5), Ir1–O43 2.237(4), Ir1–I2 2.669(2), Ir1–I1 2.670(2), C12–Ir1–C22 88.5(2), C22–Ir1–N61 97.4(2), C12–Ir1–O43 89.25(19), N61–Ir1–O43 84.89(17), C12–Ir1–I2 90.42(18), C22–Ir1–I2 88.84(17), N61–Ir1–I2 88.17(15), O43–Ir1–I2 91.35(12), C12–Ir1–I1 88.71(18), C22–Ir1–I1 92.25(17), N61–Ir1–I1 92.58(15), O43–Ir1–I1 87.52(12). Para facilitar la visualización de la estructura se han omitido todos los protones y el contraíon BF_4^- .

3.3. Estudio de la actividad catalítica de los compuestos **2a-c** y en procesos de hidrosililación de alquinos.

Trabajo previo realizado en nuestro grupo ha demostrado como pequeñas modificaciones en el sistema de ligandos dan lugar a importantes cambios en la selectividad y actividad del catalizador. Por ejemplo la sustitución de los ligandos yoduro por trifluoroacetato permite la obtención selectiva de α -vinilsilanos.²⁷ Por

tanto, decidimos estudiar cómo afectan los grupos R tanto a la reactividad como a la selectividad de la reacción. En este trabajo se han probado tres ligandos bis-NHC distintos ($R = \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$) para comparar su actividad con la del catalizador previamente descrito en nuestro grupo ($R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), que da selectivamente el β -(Z)-vinilsilano en rendimientos cercanos al 90%.¹¹ Los sustituyentes $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ son ligeramente menos coordinantes que los $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, mientras que los $R = n$ -butilo poseen un impedimento estérico similar al $R = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ pero sin capacidad coordinante. Por último, decidimos eliminar la capacidad coordinativa y minimizar el impedimento estérico para estudiar como esto afectaría a la selectividad y velocidad de la reacción empleando metilos como sustituyentes.



Esquema 6. Productos obtenidos en las reacciones de catálisis. 50 °C

El estudio de las reacciones se realizó mediante espectroscopía de ^1H -RMN para poder determinar tanto la conversión como la selectividad de los procesos de hidrosililación de los alquinos. La diferente magnitud de las constantes de acoplamiento $J_{\text{H}-\text{H}}$ (cis), $J_{\text{H}-\text{H}}$ (trans), $J_{\text{H}-\text{H}}$ (gem) permite diferenciar fácilmente los isómeros β -(Z), β -(E) y α , siendo sus valores 14-15 Hz, 18-19 Hz y 3 Hz respectivamente.

En las tablas 1, 2 y 3 se presentan los datos obtenidos para la hidrosililación de diversos alquinos a 50 °C en acetona deuterada, empleando 1.1 equivalentes de silano y 5 mol % de catalizador **2a**, **2b** y **2c** respectivamente.

| R | Silano | β -(Z) (%) | β -(E) (%) | α (%) | Hidrogenación (%) | Conversión (%) |
|--------------------|-----------------------|------------------|------------------|--------------|-------------------|----------------|
| H- | Ph ₂ MeSiH | 14 | 0 | 2 | 14 | 30 |
| CH ₃ O- | Ph ₂ MeSiH | 15 | 0 | 0 | 7 | 22 |
| F ₃ C- | Ph ₂ MeSiH | 28 | 0 | 0 | 21 | 49 |

Tabla 1. Hidrosililación de alquinos terminales con el compuesto **2a**.

| R | Silano | β -(Z) (%) | β -(E) (%) | α (%) | Hidrogenación (%) | Conversión (%) |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------|--------------|---------------------------------------|----------------|
| H- | Ph ₂ MeSiH | 20 | 0 | 0 | 29 | 49 |
| | PhMe ₂ SiH | 24 | 0 | 5 | 35 | 59 |
| CH ₃ O- | Ph ₂ MeSiH | 52 | 0 | 0 | 44 | 96 |
| | PhMe ₂ SiH | 50, 0 ^a , 0 ^b | 0 | 7 | 43, 38 ^a , 81 ^b | 100 |
| F ₃ C- | Ph ₂ MeSiH | 25 | 0 | 0 | 30 | 55 |
| | PhMe ₂ SiH | 27 | 0 | 0 | 42 | 69 |

Tabla 2. Hidrosililación de alquinos terminales con el compuesto **2b**; ^a 5 eq. de H₂O fueron añadidos; ^b 5 eq. de H₂O y 5 eq. de PhMe₂SiH fueron añadidos.

| R | Silano | β -(Z) (%) | β -(E) (%) | α (%)) | Hidrogenación (%) | Conversión (%) |
|--------------------|-----------------------|------------------|------------------|----------------|-------------------|----------------|
| H- | Ph ₂ MeSiH | 60 | 0 | 2 | 38 | 98 |
| | PhMe ₂ SiH | 20 | 0 | 4 | 27 | 51 |
| CH ₃ O- | Ph ₂ MeSiH | 88 | 0 | 1 | 11 | 100 |
| | PhMe ₂ SiH | 50 | 0 | 0 | 32 | 82 |
| F ₃ C- | Ph ₂ MeSiH | 50 | 0 | 0 | 20 | 70 |
| | PhMe ₂ SiH | 24 | 0 | 0 | 32 | 56 |

Tabla 3. Hidrosililación de alquinos terminales con el compuesto **2c**.

Los datos obtenidos en las reacciones de hidrosililación de alquinos terminales con el complejo **2a** parecen indicar que la longitud de la cadena carbonada del sustituyente (R) juega un papel muy importante en la actividad del catalizador, probablemente debido a la protección estérica o mayor solubilidad proporcionada por sustituyentes más largos (Tabla 1). Tanto el complejo **2b** como **2c**, a pesar de ser selectivos hacia la formación de β -(Z)-vinilsilanos, dan lugar a una alta proporción de producto de hidrogenación (formación del alquenos terminales). Sin embargo, cabe destacar que el catalizador **2b** da lugar a una mayor proporción hidrogenación / β -(Z)-vinilsilanos,

comparado con **2c**. Este último, a su vez, proporciona mayores cantidades de producto de hidrogenación que el catalizador previamente publicado en nuestro grupo, que presenta un sustituyente, $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, fuertemente coordinante (no se observa sustitución del átomo de oxígeno coordinado por acetonitrilo en cantidades apreciables).

Resumiendo, al aumentar la capacidad coordinante de los sustituyentes (R) del complejo observamos que se produce una disminución importante en la proporción de producto de hidrogenación obtenido con respecto a la formación de β -(Z)-vinilsilano (Figura 15).

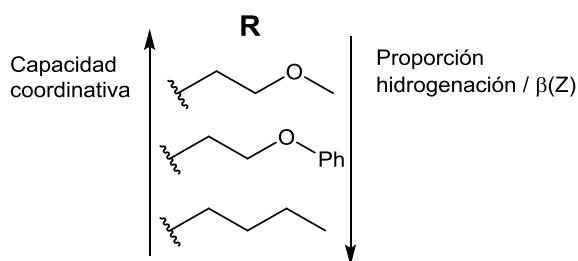


Figura 15. Efecto de los sustituyentes en la relación hidrogenación/hidrosililación.

Un exceso de agua evita la formación de productos de hidrosililación aunque en bajos rendimientos, mientras que un exceso de silano y agua da lugar a la formación del producto de hidrogenación de manera exclusiva en buenos rendimientos. En presencia de un exceso de agua se observa el desprendimiento de un gas, probablemente hidrógeno molecular formado por la hidrólisis del silano catalizada por el complejo de iridio.²⁸ Esto parece demostrar que existe una competición entre la reacción de hidrólisis del silano y la hidrogenación del alquino. Esta última se puede favorecer añadiendo un exceso de silano. Merece la pena mencionar que el alquino terminal no es hidrogenado en presencia del catalizador **2b** bajo presión de hidrógeno (5 bar), lo cual indica que el hidrógeno formado no es el responsable de la hidrogenación del alquino.

3.4. Propuesta de ciclo catalítico.

La gran cantidad de producto de hidrogenación formado sugiere una competición entre la hidrosililación del alquino terminal y la sililación deshidrogenativa del mismo

(que da lugar también al producto de hidrogenación). Sin embargo, el sililalquino (producto de la sililación deshidrogenativa del alquino) no se ha podido identificar ni en ^1H -RMN ni en GS-MS. Por el contrario se observa la formación $(\text{SiR}_3)_2\text{O}$ en GC-MS. Aunque este podría formarse por la hidrólisis del silano para dar H_2 , el hecho de que la adición de un exceso de agua de lugar a la formación exclusiva de producto hidrogenado, sumado a la manifiesta influencia de los sustituyentes de los nitrógenos en la selectividad de la reacción, ha dado lugar a la propuesta del ciclo catalítico mostrado en la Figura 16.

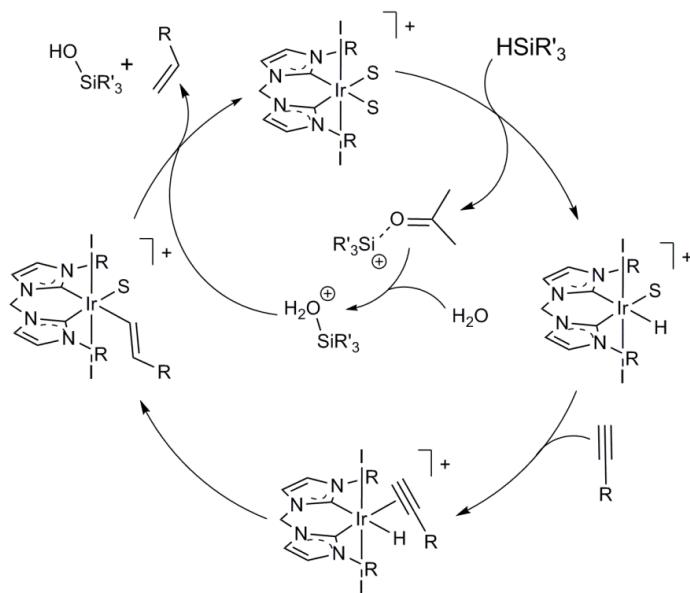


Figura 16. Hidrogenación del alquino.

A la vista de estos resultados se ha propuesto un mecanismo que explica la hidrogenación del alquino, la formación de $(\text{SiR}_3)_2\text{O}$ y la influencia de los sustituyentes, en el cual participa el H_2O presente en el disolvente. Inicialmente se propone la rotura heterolítica del silano mediante acción del centro metálico y una molécula de acetona, generándose así un ión oxocarbonio $[\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_3)_2]^+$, de manera análoga al mecanismo de hidrosilación de alquinos previamente publicado en nuestro grupo (vide supra). A continuación el catión $[\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_3)_2]^+$ reaccionaría con una molécula de H_2O del disolvente para dar $[\text{R}_3\text{Si}-\text{OH}_2]^+$, liberándose una molécula de acetona. Al mismo tiempo, la ausencia de sustituyentes fuertemente coordinantes como era el caso de los $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ permitiría la coordinación y posterior inserción del alquino en el enlace Ir-H. Finalmente, el catión $[\text{R}_3\text{Si}-\text{OH}_2]^+$ protonaría al alquenilo de iridio para dar lugar al

producto de hidrogenación. Este ciclo competiría con la hidrosililación del alquino, donde el ión oxocarbenio $[R_3Si-O-(CH_3)_2]^+$, transfiere el catión R_3Si^+ al alquino terminal para formar el carbocatión $[R_3Si-CH=C-R]^+$, liberándose una molécula de acetona. Finalmente, el ataque nucleofílico del ligando hidruro al carbocatión genera el β -(Z)-vinilsilano (Figura 17). Por lo tanto, parece que una mayor capacidad coordinante del sustituyente impide la coordinación del alquino y, por lo tanto, la formación del alquenilo metálico que da lugar al producto de hidrogenación.

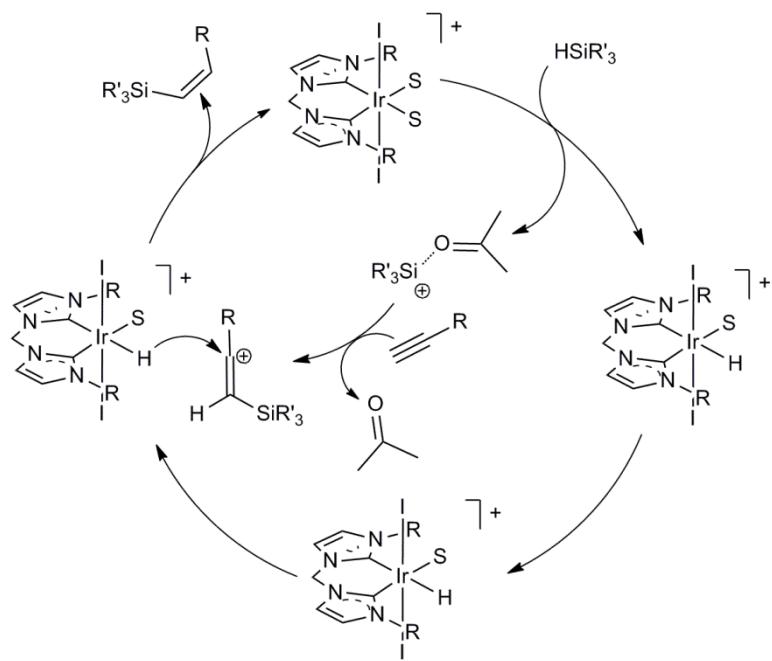


Figura 17. Mecanismo de hidrosililación de alquinos terminales.

4. Conclusiones

1. Se ha desarrollado una ruta sintética sencilla para la obtención de complejos catiónicos de Ir(III) que presentan un ligando bis-carbeno-N-heterocíclico y dos ligandos acetonitrilo en el plano ecuatorial, además de dos ligandos yoduro en las posiciones apicales. Además, los complejos **2b** y **2c** han sido caracterizados en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocrystal.
2. Se ha demostrado que los ligandos CH₃CN son lábiles, pudiéndose intercambiar con los éteres de los sustituyentes de **2c** y con acetonitrilo deuterado en **2a** y **2b**.
3. Los nuevos compuestos **2a-c** dan lugar a altos porcentajes de producto de hidrogenación en procesos de hidrosililación de alquinos terminales.
4. Al emplear un exceso de agua y silano, bajo las condiciones anteriormente empleadas para la hidrosililación de alquinos terminales, se obtiene exclusivamente el producto de hidrogenación en buenos rendimientos. Esto parece indicar que el agua presente en el disolvente juega un papel crucial en la formación del producto de hidrogenación.
5. Se observa formación de silil éter debido a la hidrólisis de silano en GC-MS, pero no producto de sililación deshidrogenativa. Sin embargo, los complejos **2a-c** no catalizan la hidrogenación de alquinos terminales en ausencia de silano bajo presión de hidrógeno (5 bar). Por lo cual el producto de hidrogenación no es debido a la formación de H₂ producido en hidrólisis del silano.
6. La capacidad coordinante de los sustituyentes de los anillos N-heterocíclicos, así como la protección estérica que proporcionan, juegan un papel clave en la selectividad y actividad del catalizador.
6. Las observaciones experimentales anteriormente descritas, así como los cálculos teóricos y la información obtenida para sistemas similares en nuestro grupo, parecen indicar que los productos de hidrogenación se obtienen a través de un ciclo catalítico basado en un mecanismo de esfera externa, donde el agua presente en el disolvente juega un papel clave, y no son debidos a una reacción de sililación deshidrogenativa.

5. Parte experimental

Información general. Todos los experimentos realizados fueron llevados a cabo bajo atmósfera inerte mediante líneas de vacío/Argón y caja seca MBraun. Los disolventes utilizados fueron secados, destilados y recogidos bajo atmósfera inerte. Los espectros de RMN se realizaron a 298K en los siguientes instrumentos: Bruker Avance 400 MHZ, Brucker Avance 300 MHz, Bruker ARX 300 y Varian Gemini 2000. Para medir los desplazamientos químicos en ppm se tomaron como referencia los picos residuales del disolvente deuterado (acetona d₆ y cloroformo). Los análisis elementales C/H/N se llevaron a cabo en un analizador Perkin-Elmer 2400.

Síntesis de acetato[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (1c). Se disuelve [Ir(μ-Cl)(COD)]₂ (0.19 mmoles, 0.128 mg), 2 equivalentes de diyoduro de bis{(1-N-(2-fenoxietil) imidazolio)}(μ-metileno) (0.38 mmoles, 0.341 g), 13 equivalentes de NaI (2.47 mmoles, 0.370 g) y 13 equivalentes de KOAc (2.47 mmoles, 0.242 g) en 20 mL de acetonitrilo. La disolución resultante se mantiene en agitación a reflujo durante 3 días. Una vez finalizada la reacción, la disolución resultante se evapora bajo presión reducida. El residuo resultante se extrae con diclorometano (2 x 25 mL) y se filtra a través de tierra de diatomeas para eliminar la parte insoluble. A continuación el disolvente se evapora a vacío, el residuo resultante se lava con dietiléter (3 x 20 mL) y el precipitado se seca a vacío, obteniéndose 0.139 g de un sólido pardo-amarillento (0.16 mmol; 82% rendimiento). ¹H-RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ 7.34 (d, 2H, J_{H-H} = 2Hz, CH_{im ext}), 7.29 (2H, CH_{Ar-para}), 7.26 (4H, CH_{Ar-ortho}), 6.98 (d, J_{H-H} = 2Hz, CH_{im int}), 6.95 (m, 4H, CH_{Ar-meta}), 6.11 (s, 2H, NCH₂N), 4.83 (m, 4H, NCH₂), 4.40 (m, 4H, OCH₂), 2.01 (s, 3H, CH₃COO⁻). ¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ 190.4 (COO⁻), 158.9 (C_{ipso}), 130.0, 121.7 y 115.2 (CH_{Ar}), 127.9 (NC_{im}N), 124.6 (CH_{im ext}), 119.7 (CH_{im int}), 68.8 (OCH₂), 63.0 (NCH₂N), 50.3 (NCH₂), 26.2 (CH₃COO⁻). Anal. Calcd. para C₂₅H₂₇I₂IrN₄O₄ (893,98): C, 33.61; H, 3.05; N, 6.27. Encontrado: C, 33.27; H, 2.98; N, 5.96.

Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-metil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2a). Se disuelve acetato[bis{(1-N-(2-metil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (1a) (0.312 g, 0.46 mmoles) en 20 mL de

diclorometano y a 0 °C, se añaden gota a gota 1.1 equivalentes de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.50 mmoles, 70 μL). La disolución inicialmente amarillenta se oscurece al ir añadiendo el ácido. Tras la adición la mezcla se mantiene en el baño con agitación durante una hora y posteriormente se añaden 20 mL de acetonitrilo destilado dejando de nuevo la mezcla de reacción una hora bajo agitación. A continuación se evapora el disolvente a vacío, el residuo se lava con dietiléter (3 x 20 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 0.25 g de un sólido anaranjado (0.36 mmol, 78% rendimiento). ^1H -RMN (CD_3CN , 400 MHz): δ 7.31 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{im ext}}$), 7.20 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{im int}}$), 6.39 (s, 2H, NCH_2N), 4.04 (s, 6H, NCH_2), 2.09 (s, 6H, CH_3CN). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3CN , 100 MHz): δ 128.0 ($\text{NC}_{\text{im}}\text{N}$), 125.3 ($\text{CH}_{\text{im int}}$), 122.4 ($\text{CH}_{\text{im ext}}$), 64.5 (NCH_2N), 40.9 (NCH_3).

Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-butil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2b). Se disuelve acetato[bis{(1-N-(2-butil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**1b**) (0.280 g, 0.36 mmoles) en 20 mL de diclorometano y a 0 °C, se añaden gota a gota 1.1 equivalentes de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.39 mmoles, 54 μL). La disolución inicialmente amarillenta se oscurece al ir añadiendo el ácido. Tras la adición la mezcla se mantiene en el baño con agitación durante una hora y posteriormente se añaden 20 mL de acetonitrilo destilado dejando de nuevo la mezcla de reacción una hora bajo agitación. A continuación se evapora el disolvente a vacío, el residuo se lava con dietiléter (3 x 20 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 0.26 g de un sólido anaranjado (0.30 mmol, 82% rendimiento). ^1H -RMN (acetona-d₆, 300 MHz): δ 7.44, 7.41 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{im ext}}$), 6.61 (s, 2H, NCH_2N), 4.47 (m, 4H, NCH_2), 2.97 (s, 6H, CH_3CN), 1.99-1.85 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.51 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.01(t, 6H, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, CH_3 terminal). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona-d₆, 75.5 MHz): δ 127.5 ($\text{NC}_{\text{im}}\text{N}$), 122.9 y 122.8 (CH_{im}), 122.6 (CH_3CN coord), 64.4 (NCH_2N), 52.2 (NCH_2), 33.9 (NCH_2CH_2), 20.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 14.1 (CH_3 terminal), 3.4 (CH_3CN).

Síntesis de bisacetonitrilo[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (2c). Se disuelve acetato[bis{(1-N-(2-fenoxietil)-2-ilideno-imidazol)}(μ-metileno)]diyoduro de iridio (III) (**1c**) (0.139 g, 0.15 mmoles) en 20 mL de diclorometano y a 0 °C, se añaden gota a gota 1.1 equivalentes de $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.16 mmoles, 22.4 μL). La disolución inicialmente amarillenta se oscurece al ir añadiendo el ácido. Tras la adición la mezcla se mantiene en el baño con agitación

durante una hora. Posteriormente se adicionan 10 mL de acetonitrilo y se mantiene una hora reaccionando a temperatura ambiente. A continuación se evapora el disolvente a vacío, el residuo se lava con dietiléter (3 x 20 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 0.119 g de un sólido anaranjado (0.13 mmol, 87% rendimiento). ^1H -RMN (acetona-d₆, 300 MHz): δ 7.67 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 2\text{Hz}$, CH_{im ext}), 7.58 (d, $J_{\text{H-H}} = 2\text{Hz}$, CH_{im int}), 7.31 (m, 4H, CH_{Ar-meta}), 7.06 (d, 4H, $J_{\text{H-H}} = 8.2\text{Hz}$, CH_{Ar-ortho}), 6.97 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.4\text{Hz}$, CH_{Ar-para}), 6.65 (s, 2H, NCH₂N), 4.95 (m, 4H, NCH₂), 4.52 (m, 4H, OCH₂), 2.87 (s, 6H, CH₃CN). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -RMN (acetona-d₆, 75.5 MHz): δ 159.2 (C_{ipso}), 130.5 (CH_{Ar-meta}), 127.8 (NC_{im}N), 123.8 (CH_{im ext}), 123.2 (CH₃CN), 123.0 (CH_{im int}), 122.2 (CH_{Ar-para}), 115.4 (CH_{Ar-ortho}), 68.3 (OCH₂), 64.5 (NCH₂N), 51.7 (NCH₂), 3.6 (CH₃CN).

Reacciones catalíticas. En un tubo de RMN se disuelve el **2a**, **2b** o **2c** ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mmoles, 5% mol), HSiPhMe₂ ó HSiPh₂Me (0,16 mmoles), alquino terminal (0,15 mmoles) y 1,3,5-trimetilbenceno (0,15 mmoles, 21 μL), en 0,5 mL de acetona deuterada. La mezcla se calienta a 50 °C durante un período de 5 horas y se estudia mediante espectroscopía de ^1H -RMN.

6. Referencias

- [1] J. Clark, D. Macquarrie (Eds), in *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Ed Blackwell Science, **2002**.
- [2] G. Rothenberg in *Catalysis, concepts and green applications*, Ed Wiley-VCH, **2008**.
- [3] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2-15.
- [4] G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem Soc Rev.* **2011**, *40*, 5151-5169.
- [5] F. E. Hahn, M.C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [6] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [7] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534–13535;
- [8] M. Iglesias, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5213–5215.
- [9] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978-4008.
- [10] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.
- [11] (a) M. Iglesias, M. Pérez-Nicolás, P. J. Sanz Miguel, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem Commun.* **2012**, *48*, 9480-9482. (b) M. Iglesias, P. J. Sanz Miguel, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Chem Eur. J.* **2013**, *19*, 17559-17566.
- [12] (a) Y. Zhang, J.S. Panek, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3141-3143. (b) S. E. Denmark, S. M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2102-2103; (c) *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12432-12440.
- [13] (a) S. E. Denmark, C. S. Regens, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2774-2776. (b) S. E. Denmark, S. A. Tymonko, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8004-8005. (c) S. E. Denmark, C. S. Regens, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486-1499.

- [14] (a) E. Alacid, C. Najera, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2315-2322; (b) H. F. Sore, C. M. Boehner, S. J. F. MacDonald, D. Norton, D. J. Fox, D. R. Spring, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1068-1071.
- [15] (a) K. Suzuki, K. Inomata, Y. Endo, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 409-411. (b) G. B. Dudley, D. A. Engel, I. Ghiviriga, H. Lam, K. W. C. Poon, J. A. Singletary, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2839-2842.
- [16] (a) B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Joge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3415-3418. (b) S. A. Burova. (c) F. E. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2495-2400. (d) B. M. Trost, Z. T. Ball, K. M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028-10038.
- [17] (a) *Palladium in heterocyclic chemistry: a guide for the synthetic chemist*; J. J. Li, G. W. Griddle; tetrahedron organic chemistry series; Volume 26; Chapter 1. (b) I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, p 1687. (c) Na, Y.; Chang, S. *organic letters*, **2000**, 1887-1889.
- [18] B. M. Trost, Z. T. Ball, K. M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028-10038.
- [19] B.M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644-17655.
- [20] a) R. N. Naumov, M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 804-807. b) M. A. Esteruelas, M. Oliván, L. A. Oro, J. I. Tolosa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 143-149.
- [21] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21.
- [22] J. F. Harrod, A. J. Chalk, in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2 (Eds.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, **1977**, p. 673.
- [23] R. S. Tanke, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984-7989.
- [24] I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127-3133.

- [25] S. Park, M. Brookhart, *Organometallics* **2010**, *29*, 6057–6064.
- [26] M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, *21*, 3596–3604.
- [27] Trabajo Académicamente Dirigido: Mélanie Aliaga Lavrjisen curso 2012–2013.
- [28] Ejemplos recientes de reacciones de hidrólisis de silanos catalizadas por metales de transición: a) M. Yu, H. Jing, X. Fu, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10741–10743; b) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462–17465; c) A. Krüger, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 652–658; d) Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2434–2437.