



Trabajo Fin de Grado en Química.

“Síntesis y caracterización de complejos de iridio estabilizados con un ligando pinza PNHP: Acceso a la activación de enlaces C–H mediante cooperación metal–ligando.”

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.
Director: Dr. Miguel Ángel Casado.
Departamento de Química Inorgánica.
Alumno: Pablo López Nieto.
Junio 2017.

ÍNDICE

Abreviaturas	2
Resumen	3
Abstract	4
Introducción	5
Discusión de resultados	
1. Síntesis del compuesto pinza PNHP (1).	8
2. Complejos de iridio penta-coordinados estabilizados con 1.	9
3. Síntesis de un complejo iridio tetra-coordinado con la olefina COE.	14
4. Estudio de la reactividad de [<i>mer</i>-(PNP)Ir(COE)] (4).	18
Conclusiones	23
Experimental	24

Abreviaturas

CML	Coordinación Metal–Ligando
PNHP	bis[(2-difenilfosfino)etil]amina
DFT	<i>Density functional theory</i>
COD	1,5-ciclooctadieno
COE	cicloocteno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	partes por millón
δ	desplazamiento químico
Hz	Hertzios
s	singlete
d	doblete
t	triplete
m	multiplete
mL	mililitro
mg	miligramo
mmol	milimol
Ph	fenilo
OMe	metóxido
bpt	bipirámide trigonal
Å	Ångström
Ct	centroide
(CD ₃) ₂ CO	acetona deuterada
CD ₂ Cl ₂	diclorometano deuterado
THF	tetrahidrofurano
Rto	rendimiento
M	metal
M _T	metal de transición
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
ESI-MS	<i>Electrospray-Mass Spectrometry</i>
Da	Dalton
mDa	milidalton

RESUMEN

Dentro de la química de coordinación existen unos ligandos tipo pinza de tipo $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**1**, *PNHP*), activos en el contexto de la cooperación metal-ligando. La reacción de **1** con $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2]$ da lugar al complejo catiónico $[\text{fac}(\text{PNHP})\text{Ir}(\text{COD})]^+$ (**2**), que tiene una estructura de bipirámide trigonal, como se ha comprobado mediante difracción de rayos X. La reacción de **1** con $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})\}_2]$ permite la desprotonación del átomo de N y la obtención del complejo neutro $[\text{fac}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{COD})]$ (**3**), en el que el átomo de N del ligando tiene carácter amido. Los complejos **2-3** presentan un comportamiento dinámico en disolución a temperatura ambiente que ha sido estudiado por RMN a T variable. La obtención del complejo plano cuadrado de $16 e^-$ $[\text{mer}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{COE})]$ (**4**) se consigue mediante reacción de **1** con el complejo dinuclear $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{COE})_2\}_2]$. La caracterización de esta especie mediante espectroscopía de RMN muestra una coordinación de PNP de tipo *mer* al metal, con los dos átomos de P en *trans*. Adicionalmente, **4** es estático en disolución en todos los rangos de T. En esta situación el giro de la olefina está impedido, debido a la presión estérica que ejercen los dos fragmentos $-\text{PPh}_2$.

El complejo **4** es reactivo frente ligandos insaturados como etileno, formando la especie amido $[\text{mer}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]$ (**5**) por sustitución de COE. La mínima exposición al aire de **4** (o de **5**) produce el desplazamiento de COE por parte de oxígeno molecular, lo que da lugar a la formación de la oxo especie $[\text{mer}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{O}_2)]$ (**6**), como se ha confirmado por espectrometría de masas. De forma diferente, la reacción de **4** con acetileno da lugar al hidruro alquinilo complejo $[\text{fac}(\text{PNHP})\text{IrH}(\text{C}\equiv\text{CH})_2]$ (**7**), en el que el átomo de N recupera su entorno piramidal y su carácter amino. Esta última transformación implica la oxidación del metal en dos unidades y la participación de fenómenos cooperación metal-ligando, que permiten la activación C-H heterolítica de una segunda molécula de acetileno.

ABSTRACT

Within the coordination chemistry scenario there are pincer ligands like $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (**1**, *PNHP*), active in the context of metal-ligand cooperation. The reaction of **1** with $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2]$ leads to the formation of cationic complex $[\text{fac}(\text{PNHP})\text{Ir}(\text{COD})]^+$ (**2**), which has a trigonal bipyramid structure as confirmed by X-ray diffraction studies. The reaction of **1** with $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})\}_2]$ induces the deprotonation of the NH fragment in **1** forming the neutral complex $[\text{fac}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{COD})]$ (**3**), where the N atom of the ligand has an amido character. Complexes **2-3** exhibit a dynamic behavior in solution at room temperature that has been studied by NMR at variable temperature. The $16 e^-$ square planar complex $[\text{mer}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{COE})]$ (**4**) is obtained by reaction of **1** with the dinuclear complex $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{COE})_2\}_2]$. The characterization of this species by NMR spectroscopy shows a *fac*-coordination of PNP to the metal, with the two P atoms mutually *trans*. Additionally, complex **4** is static in solution at all ranges of temperature. In this situation the free spin of the olefin is blocked, due to the steric hindrance exerted by the two $-\text{PPh}_2$ fragments.

Complex **4** reacts with unsaturated ligands such as ethylene, forming the amido complex $[\text{mer}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)]$ (**5**) by COE substitution. The minimum air exposure to solutions of **4** (or **5**) causes COE displacement by molecular oxygen, which results in the formation of the oxo species $[\text{mer}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{O}_2)]$ (**6**), as confirmed by mass spectrometry. Similarly, the reaction of **4** with acetylene leads to the hydride alkynyl complex $[\text{fac}(\text{PNHP})\text{IrH}(\text{C}\equiv\text{CH})_2]$ (**7**), in which the N atom recovers its pyramidal geometry and its amino character. This last transformation involves the oxidation of the metal in two units and the participation of metal-ligand cooperation phenomena, which allow the heterolytic C–H activation of a second molecule of acetylene.

INTRODUCCIÓN

Dentro del contexto de la Química Organometálica existe un tipo especial de ligandos tremendamente versátiles denominados de tipo “pinza”, que han dado lugar a nuevos modos de reactividad y a catalizadores muy eficientes en diversas transformaciones orgánicas.¹ Dentro de este grupo de ligandos existe un especial interés por aquellos compuestos de naturaleza híbrida que incorporan átomos dadores duros y blandos, como nitrógeno y fósforo.² La Figura 1 muestra dos arquitecturas distintas de este tipo de ligandos de composición PNP que comparten la característica de combinar dos átomos de fósforo y uno de nitrógeno, ambos separados por dos átomos de carbono. En estas moléculas el átomo central de nitrógeno tiene la capacidad de actuar como π -dador $N \rightarrow M$ (funcionalidad amino) o bien formando un enlace covalente $N-M_T$ (funcionalidad amido). En general, estas estructuras de tipo pinza confieren una gran estabilidad térmica a las especies organometálicas y adicionalmente, la posibilidad de modificar la naturaleza de los grupos conectados a los átomos de fósforo hace que sea posible el control y ajuste de parámetros electrónicos y estéricos en torno al centro metálico.

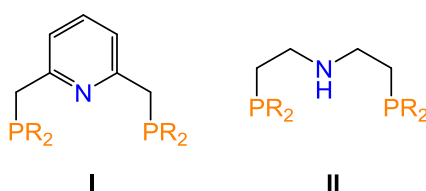


Figura 1. Tipos de ligando pinza de composición PNP.

Aunque solo se muestran dos tipos generales de ligandos pinza PNP en la Figura 1, hay que remarcar que existen distintas variedades estructurales. Por ejemplo, ligandos del tipo **II** que incorporan fragmentos carbosilano $-\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2-$,³ o con un anillo pirrol central;⁴ también existen ejemplos de ligandos PNP semejantes al tipo **I** que incorporan anillos fenilo rígidos en el esqueleto del ligando.⁵ Sin embargo, nos vamos a centrar en los tipos de ligandos que se muestran en la Figura 1. Las especies **I** tienen un potencial que las convierte en compuestos muy atractivos dentro de la química de metales de transición: uno de los fragmentos metileno puede ser fácilmente desprotonado con bases fuertes, lo que induce un proceso de desaromatización del anillo piridínico y la formación de un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ exocíclico. Este proceso da lugar a la

¹ a) G. van Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**; b) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, **2007**; c) L. -C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1152–1177.

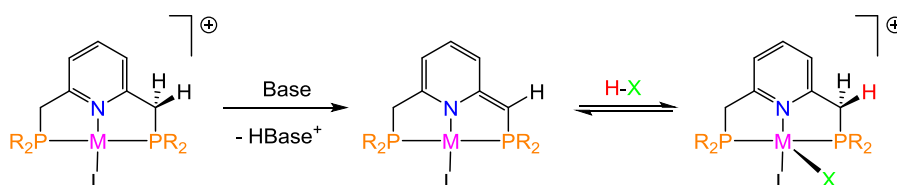
² a) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832–8846; b) B. de Bruin, S. Schneider, J. Meiners, B. Askevold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 412–429.

³ a) N. P. Tsvetkov; M. F. Laird, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Chem. Commun.* **2009**, *30*, 4578–4580; b) J. G. Andino, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12576–12583.

⁴ a) C. Thompson, A. Vance, D. Hadi, Z. J. Tonzetich, *Organometallics* **2017**, *36*, 1795–1802; b) S. Kuriyama, K. Arashiba, H. Tanaka, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14291–14295.

⁵ a) S. P. Vilanova, V. M. Iluc, *Organometallics* **2016**, *35*, 2110–2123; b) E. Calimano, T. D. Tilley, *Dalton Trans.*, **2010**, 9250–9263.

formación de un sistema reactivo en el contexto de cooperación metal-ligando (CML);⁶ aunque la desprotonación tiene lugar en un fragmento metileno lejano al metal, este proceso tiene una influencia directa en la primera esfera de coordinación del metal ya que el anillo piridínico pierde el carácter aromático y el átomo central de nitrógeno se convierte en dador amido (a diferencia de dador amino). El Esquema 1 ilustra este concepto, en donde los sustratos H–X son aminas, alcoholes, hidrógeno molecular, boranos, silanos, etc.⁷ El trabajo desarrollado sobre CML basado en esta estrategia de desaromatización/aromatización ha permitido el desarrollo de toda una nueva batería de procesos catalíticos. Concretamente, el grupo de Milstein ha sido pionero en el desarrollo de sistemas pinza del tipo **I** con metales del grupo del platino, activos en procesos catalíticos en fase homogénea tales como novedosas transformaciones de alcoholes en ésteres,⁸ amidas⁹ e iminas¹⁰ con liberación de hidrógeno molecular.



Esquema 1. Ejemplo de activación de enlaces H–X mediante CML.

El tipo más simple de ligandos pinza de composición PNP (**II** en la Figura 1) está formado por dos fragmentos etileno que conectan el átomo central de nitrógeno con dos fragmentos fosfina $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$, y ofrece una plataforma muy versátil para el estudio de fenómenos de CML en catálisis homogénea. De hecho, existen ejemplos notables de aplicaciones catalíticas de complejos de Ru, Ir y Os en procesos catalíticos de hidrogenación directa y de transferencia de hidrógeno,¹¹ lo que incluye a sustratos inertes como CO_2 , que es reducido catalíticamente a formiato por complejos PNP de rutenio.¹² En este contexto, estudios experimentales y computacionales sugieren que en estas reacciones catalíticas existen efectos de CML basados en la dualidad de enlace M–amido/M–amino que juegan un papel muy importante. Por ejemplo, el Esquema 2 muestra el mecanismo operativo en la transferencia de hidrógeno a cetonas catalizada por complejos PNP de iridio.¹³ Básicamente se trata de un mecanismo de esfera externa en el que la transferencia de hidrógeno al fragmento carbonilo se produce desde las funcionalidades Ir–H/N–H de la especie catalítica, similar al mecanismo seminal propuesto por Noyori.

⁶ C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602.

⁷ J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273.

⁸ J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840–10840.

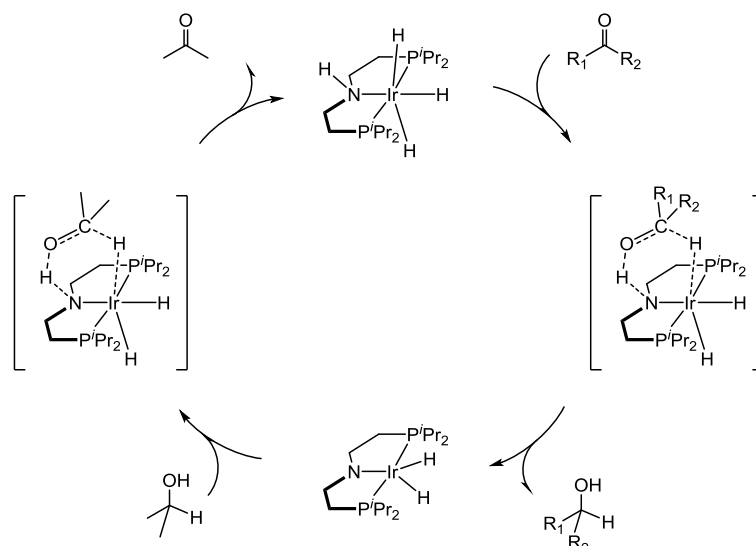
⁹ C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790–792.

¹⁰ B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *48*, 1468–1471.

¹¹ a) B. Askevold, H. W. Roesky, S. Schneider, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 307–320; b) S. Chakraborty, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8564–8567; c) S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8722–8726.

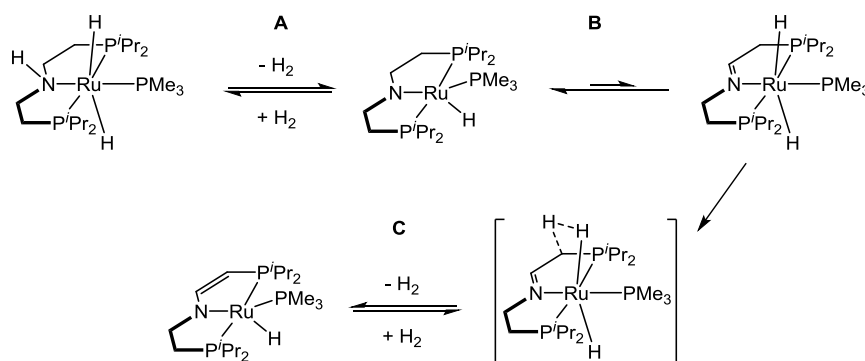
¹² T. J. Schmeier, G. E. Dobreiner, R. H. Crabtree, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9274–9277.

¹³ a) A. Choualeb, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Organometallics* **2007**, *26*, 5224–5229; b) S. Bi, Q. Xie, X. Zhao, Y. Zhao, X. Kong, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 633–638.



Esquema 2. Mecanismo propuesto en procesos de hidrogenación de cetonas catalizados por complejos PNP-Ir.

Otro ejemplo de CML está relacionado con la eliminación de hidrógeno molecular de complejos de rutenio, que se produce mediante la participación directa del esqueleto del ligando, un fenómeno que se ilustra en el Esquema 3.¹⁴ Estudios teóricos DFT indican que la primera eliminación de H₂ ocurre a través de una transferencia de protón del fragmento NH al ligando hidruro (paso A). El complejo amido resultante experimenta un proceso de β-eliminación que da lugar a la formación de un intermedio imina inestable (paso B); esta especie elimina posteriormente hidrógeno molecular mediante la transferencia de un protón de un fragmento metileno del esqueleto del ligando a otro ligando hidruro (paso C), a través del estado de transición mostrado en el Esquema 3.

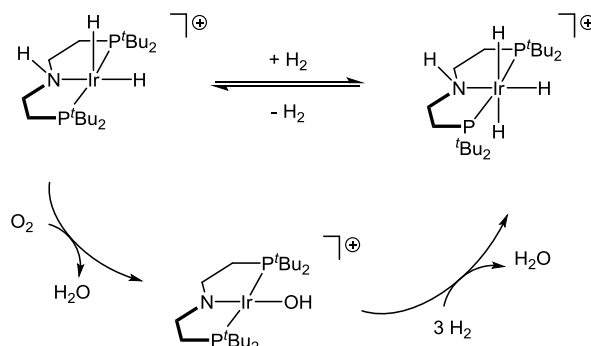


Esquema 3. Doble deshidrogenación de PNP-Ru mediante CML.

También existen ejemplos recientes de activación de oxígeno molecular mediante complejos PNP-Ir a través de mecanismos basados en CML. En concreto, el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{PNHP}^{\text{tBu}})\text{H}_2]^+$ ($\text{PNHP}^{\text{tBu}} = \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^{\text{tBu}})_2$) reacciona con O₂ formando el hidroxocomplejo planocuadrado $[\text{Ir}(\text{PNP}^{\text{tBu}})(\text{OH})]^+$ y agua (Esquema 4). La posterior regeneración del complejo di-hidruro con H₂ cierra un ciclo catalítico en el

¹⁴ A. Friedrich, M. Drees, M. Kaess, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5482–5494.

que se logra la reducción de oxígeno molecular a agua. Los estudios teóricos DFT indican que el mecanismo operativo en esta conversión está de acuerdo con un proceso de oxigenación en el que la etapa limitante es la coordinación de O₂ seguido de una transferencia de H al metal facilitada por un fenómeno de CML.¹⁵



Esquema 4. Reacción de reducción de oxígeno por un di-hidruro complejo bifuncional mediante CML.

Este ligando ha sido desarrollado en particular por los grupos de Schneider (R = *i*Pr) que, en combinación con iridio ha generado valiosos ejemplos de activación de moléculas no reactivas (como CO₂) mediante CML.¹⁶ Sin embargo, el ligando análogo con R = Ph ha sido relativamente poco estudiado con iridio y únicamente existe una referencia bibliográfica algo antigua.¹⁷ Por todas estas razones se ha decidido explorar la química de HN{CH₂CH₂PPh₂}₂ con diferentes especies organometálicas con la finalidad de evaluar la química de coordinación así como su reactividad.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. Síntesis del compuesto pinza PNHP (1).

El compuesto PNHP (HN{CH₂CH₂PPh₂}₂, (**1**)) es un ligando de tipo pinza que consiste en un átomo central de nitrógeno unido a dos fragmentos –PPh₂ a través de un esqueleto alquílico formado por dos fragmentos metileno, tal y como se muestra en el Esquema 5, que normalmente se coordina a un fragmento metálico a través de los dos átomos de fósforo y el de nitrógeno ($\kappa N, \kappa P, \kappa P$). Una característica importante intrínseca a la naturaleza de este ligando pinza está relacionada con la posibilidad de que el átomo central de nitrógeno pueda ser desprotonado, lo que debe de tener una gran influencia en el contexto de coordinación de sustratos al centro metálico.

La síntesis de este ligando P,N-dador se llevó a cabo modificando un método ya descrito en la literatura¹⁸ que se muestra en el Esquema 5 y consiste en dos etapas. La

¹⁵ C. Schiwiek, J. Meiners, M. Förster, C. Würtele, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 15271–15275.

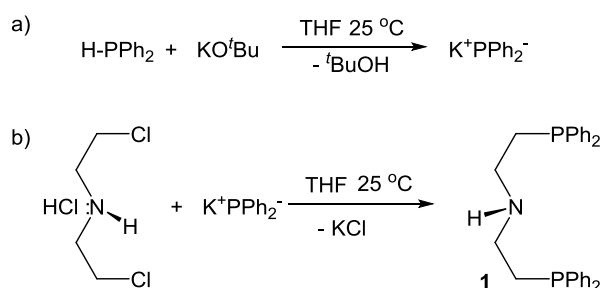
¹⁶ a) A. Friedrich, R. Ghosh, R. Kolb, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, *28*, 708–718; b) J. Meiners, A. Friedrich, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, *28*, 6331–6338; c) B. Askevold, A. Friedrich, M. R. Buchner, B. Lewall, A. C. Filippou, E. Herdtweck, S. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 35–40; d) J. Meiners, M. G. Scheibel, M. –H. Lemée-Cailleau, S. A. Mason, M. B. Boeddinghaus, T. F. Fässler, E. Herdtweck, M. M. Khusniyarov, S. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8184–8187.

¹⁷ M. M. T. Khan, B. T. Khan, S. K. Nazeeruddin, *J. Molec. Cat.* **1984**, *26*, 207–217.

¹⁸ M. I. García-Seijo, A. Habtemariam, S. Parsons, R. O. Gould, M. E. García-Fernández, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 636–644.

primera consiste en la formación *in situ* de difenilfosfuro de potasio (KPPh₂) por reacción de desprotonación de difenilfosfina con *tert*-butóxido de potasio en THF. La segunda etapa consiste en la adición del reactivo comercial bis(2-cloroetil)amina · HCl sobre la disolución anterior. En este proceso se produce una sustitución nucleofílica de tipo S_N2 que conduce a la formación de dos enlaces C–PPh₂ y permite el acceso, tras la separación de la sal formada (KCl) mediante la adición de diclorometano, al compuesto **1** que se aísla como un aceite muy viscoso con buen rendimiento.

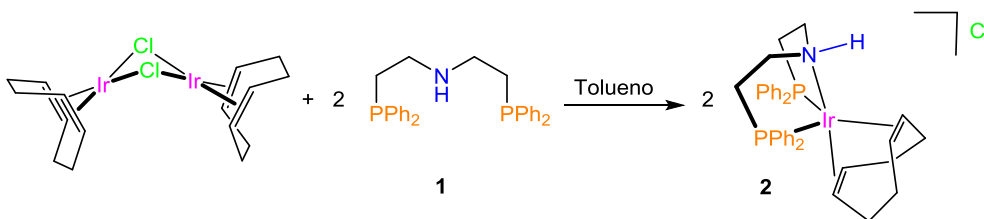
Hay que destacar que durante esta preparación fue crítica la ausencia de oxígeno en el medio de reacción, ya que estas fosfinas se oxidan con facilidad en presencia de aire, por lo que se trabajó bajo una atmósfera de argón en todo momento. La caracterización del ligando **1** mediante espectroscopía de RMN fue directa por comparación con los datos descritos en la literatura;¹⁸ de hecho, el espectro de ³¹P{¹H} RMN de **1** en CDCl₃ muestra un único singlete a –20.6 ppm, un desplazamiento químico típico de fosfinas libres, no coordinadas. En el espectro de ¹H RMN se observan claramente dos multipletes centrados a 2.62 y 2.19 ppm asignados a los fragmentos CH₂N y CH₂P, respectivamente.



Esquema 5. Síntesis del compuesto **1**.

2. Complejos de iridio penta-coordinados estabilizados con **1**.

El ligando trípode **1** se caracteriza por su flexibilidad, ya que los *brazos* alquílicos que poseen permiten, en principio, su coordinación tanto facial (*fac*) como meridional (*mer*) a fragmentos organometálicos. Con el objetivo de explorar el modo de coordinación de **1** frente a metales de transición, elegimos iridio ya que en nuestro grupo de investigación es un metal muy conocido y del que tenemos mucha experiencia. De hecho, uno de los complejos de partida para el desarrollo de la química de iridio es el complejo dinuclear con puentes cloro [$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$] (COD = 1,5-ciclooctadieno). De este modo, la reacción de [$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$] con **1** en tolueno dio lugar a la formación de un sólido microcristalino blanco que se aisló con buen rendimiento (69%) y se ha caracterizado como el complejo mononuclear [*fac*-(PNHP)Ir(COD)]Cl (**2**, Esquema 6). La insolubilidad de **2** en tolueno y su elevada solubilidad en acetona sugieren que es una especie catiónica, tal y como se ha confirmado mediante estudios de rayos X.



Esquema 6. Síntesis del compuesto **2**.

La adición de una capa de éter dietílico sobre una disolución concentrada de **2** en acetona dio lugar a la formación de mono-cristales que permitieron la resolución de la estructura molecular de **2** mediante difracción de rayos X.

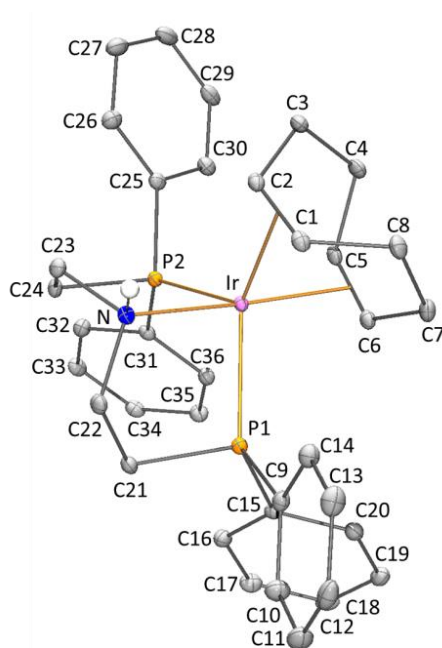


Figura 2. Estructura molecular de **2**.

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto **2**.

Ir–P1	2.3316(5)	P1–Ir–Ct2	100.55(5)
Ir–P2	2.3251(5)	P2–Ir–N1	82.74(4)
Ir–N	2.1554(15)	P2–Ir–Ct1	121.57(6)
Ir–Ct1 ^a	2.0290(18)	P2–Ir–Ct2	101.60(6)
Ir–Ct2 ^a	2.0702(20)	N–Ir–Ct1	88.83(7)
P1–Ir–P2	104.017(16)	N–Ir–Ct2	174.24(7)
P1–Ir–N	81.90(4)	Ct1–Ir–Ct2	85.66(8)
P1–Ir–Ct1	131.85(5)		

^a Ct1 y Ct2 son los centroides de los enlaces C1=C2 y C5=C6 de la olefina, respectivamente.

El análisis de la estructura molecular del complejo en estado sólido evidencia una geometría de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada en torno al átomo de Ir, donde el átomo de N y uno de los dos dobles enlaces de la diolefina COD ocupan las

posiciones axiales, mientras que el otro doble enlace del COD ocupa, junto a los dos átomos de P, las posiciones ecuatoriales. El ligando pinza *PNHP* se coordina de manera *facial* al átomo de iridio, en donde el átomo de nitrógeno de tipo amido exhibe una geometría piramidal. En la estructura de **2** se observa que la distancia Ir–Ct1 (2.0290(18) Å) es sensiblemente menor que la correspondiente al enlace Ir–Ct2 (2.0702(20) Å), situación que se explica teniendo en cuenta la mayor influencia *trans* que ejerce el átomo de N comparada con la del átomo de fósforo P1. Dentro del plano ecuatorial el ángulo P1–Ir–P2 es el menor (P1–Ir–P2 104°), un valor más pequeño que el natural (120°), que viene impuesto la propia arquitectura del ligando pinza, que dificulta su apertura.

Por otro lado, el estudio por difracción de rayos X del complejo **2** confirma su naturaleza catiónica, en donde se observa la presencia del anión cloruro fuera de la esfera de coordinación. Hay que apuntar que el átomo de cloro está involucrado en el establecimiento de enlaces de hidrógeno con el protón H1N enlazado al átomo de nitrógeno (Figura 3). La Tabla 2 muestra los parámetros estructurales entre el átomo de N (D, dador), el anión cloruro (A, aceptor) y el protón H1N en este tipo de enlaces de hidrógeno.

Tabla 2. Parámetros geométricos (Å, °) de las interacciones del enlace de hidrógeno.

	D–H	D...A	H...A	D–H...A
N–H1N...Cl [–]	0.86(3)	3.186(2)	2.35(3)	165(2)

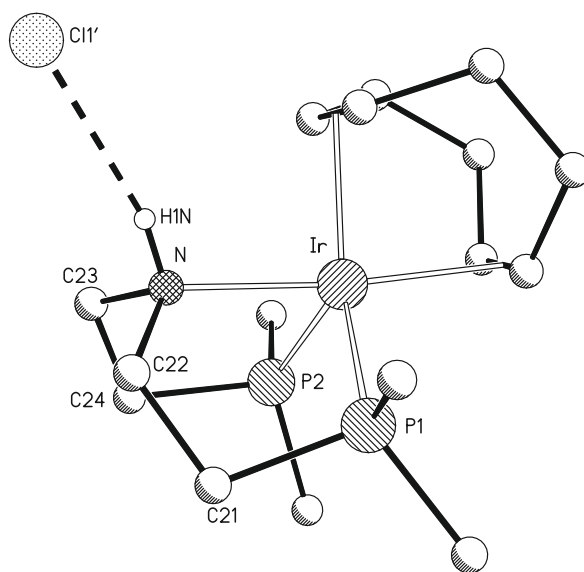


Figura 3. Detalle del enlace de hidrógeno establecido entre el anión cloruro y el protón H1N.

Una vez conocida la estructura molecular del complejo **2** en estado sólido, estudiamos su comportamiento en disolución mediante espectroscopía de RMN y espectrometría de masas. El espectro de masas ESI⁺ muestra un pico a m/z 742.2333, que se corresponde con la masa teórica del complejo.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **2** en acetona deuterada muestra un único singlete (δ 14.4 ppm), lo que confirma la existencia de un plano de simetría que hace a los átomos de fósforo químicamente equivalentes, lo que sugiere que **2** presenta una simetría C_s en disolución. En el espectro de ^1H RMN de **2** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a temperatura ambiente se observan unas resonancias muy anchas en la zona de los protones olefínicos de COD cuyo patrón no se corresponde con el esperado para la geometría bpt observada en estado sólido, lo que sugiere la existencia de procesos fluxionales en disolución. Los protones asociados al ligando auxiliar COD aparecen como 3 resonancias anchas ($\delta(\text{=CH})$ 3.93 ppm; $\delta(\text{CH}_2)$ 1.63, 1.44 ppm), que integran por 4 protones cada una, mientras que los protones del esqueleto alquílico del ligando PNP se observan como varios multipletes localizados entre 3.45 y 2.45 ppm (Figura 4). Con la finalidad de ralentizar el proceso dinámico operativo a temperatura ambiente se llevó a cabo un estudio de RMN de **2** a temperatura variable (20 °C a -40 °C). En el espectro de ^1H RMN de **2** registrado a -40 °C, la señal correspondiente a los protones olefínicos se desdobra en dos resonancias separadas (4.16 y 3.53 ppm), de manera que integra cada una por 2 protones. Por otro lado, las dos bandas anchas correspondientes a los fragmentos metileno de COD se observan a esta temperatura como tres resonancias centradas a 1.83 (2H), 1.51 (2H) y 1.33 (4H) ppm.

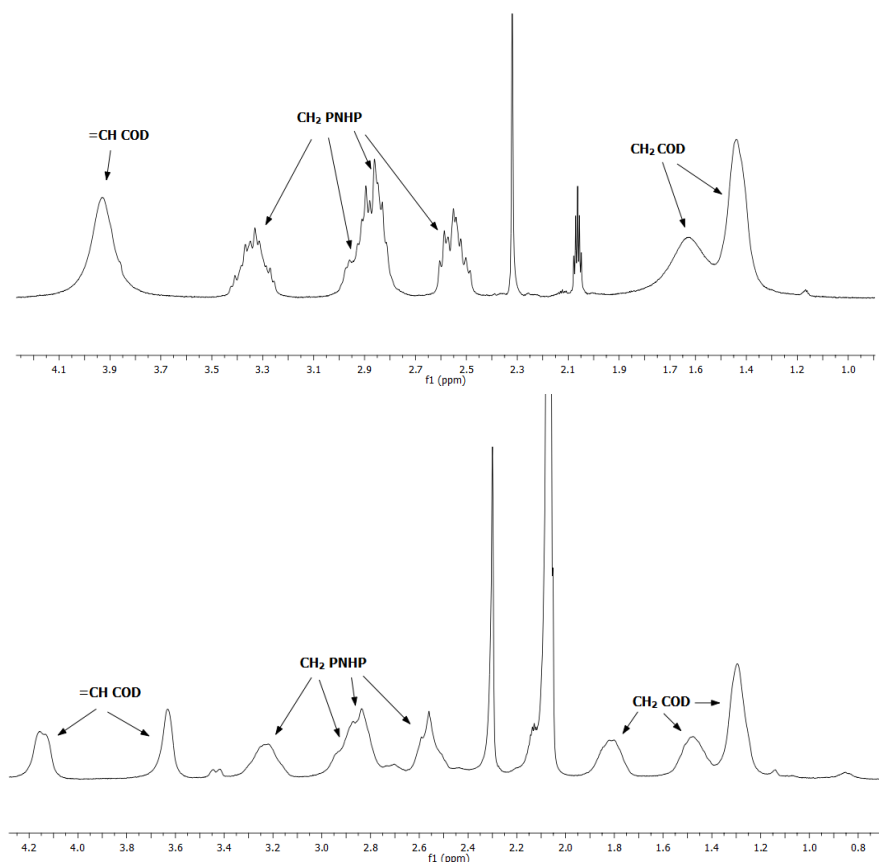
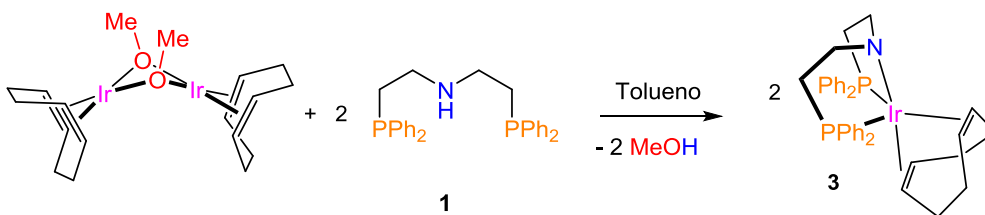


Figura 4. Área seleccionada de los espectros de ^1H RMN de **2** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 25 °C (arriba) y a -40 °C (abajo).

El patrón de resonancias de COD a esta temperatura refleja claramente la estructura estudiada en estado sólido: en efecto, se detectan dos tipos de protones =CH químicamente no equivalentes que se corresponden con los situados en las posiciones ecuatorial y axial, respectivamente. El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **2** realizado a -40°C en acetona deuterada también evidencia el plano de simetría de la molécula, puesto que las resonancias asociadas a los carbonos de los dos dobles enlaces de la diolefina aparecen como dos únicas señales, demostrando así su equivalencia (δ 65.0, 53.1 ppm). De la misma manera, los cuatro carbonos pertenecientes a las dos ramas alquílicas del ligando PNP aparecen como dos únicas señales, la relativa a los CH_2N (δ 57.4 ppm) y la correspondiente a los CH_2P (δ 32.4 ppm).

La presencia en el ligando pinza **1** de una funcionalidad N–H le confiere un potencial muy atractivo en el contexto de coordinación y de reactividad química, así como en el de catálisis homogénea. De hecho, el protón NH puede ser desprotonado con una base lo suficientemente fuerte, lo que daría lugar a la formación del correspondiente anión amido $[\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]^-$, una especie idónea para participar en reacciones de metátesis con cloro-complejos de metales de transición $[\text{M}_\text{T}-\text{Cl}]$. Esta aproximación se ha llevado a cabo mediante la utilización del complejo de iridio dinuclear $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})\}_2]$: este complejo incorpora ligandos puente metóxido que tienen un carácter intrínseco muy básico, por lo que en principio pueden desprotonar a **1**. De hecho, la monitorización mediante espectroscopia de RMN de la reacción de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})\}_2]$ con **1** en relación molar 1:2 en tolueno deuterado, muestra la formación limpia y cuantitativa de un nuevo complejo **3** (Esquema 7), caracterizado en disolución como la especie neutra $[\text{fac}-(\text{PNP})\text{Ir}(\text{COD})]$ (**3**), así como a la liberación de metanol. El complejo **3** es soluble en disolventes aromáticos y diclorometano, lo que sugiere que es una especie neutra y ha permitido el estudio de su estructura en disolución mediante espectroscopía de RMN y espectrometría de masas.



Esquema 7. Síntesis del complejo **3** por protonación de ligandos puente metóxido por **1**.

El análisis estructural de **3** mediante espectroscopía de RMN muestra, al igual que la situación observada para **2**, unas resonancias muy anchas a temperatura ambiente indicativas de que **3** está involucrado en procesos fluxionales, como se observa en la Figura 5.

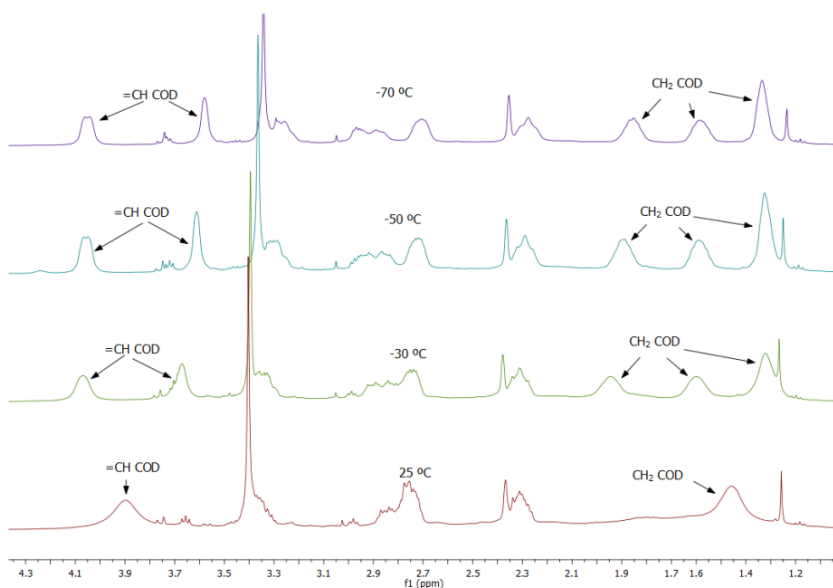


Figura 5. Área seleccionada de los espectros de ^1H RMN de **3** en CD_2Cl_2 a temperatura variable.

Así, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **3** en CD_2Cl_2 presenta un único singlete a ($\delta(^{31}\text{P})$ 14.7 ppm), lo que evidencia una simetría C_s en disolución. El espectro de ^1H RMN de **3** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente presenta dos señales muy anchas correspondientes a COD: una centrada a δ 3.90 ppm, (4H, =CH) y otra a δ 1.46 ppm, que corresponde a los 8 átomos de H de los fragmentos metileno de COD. Al realizar el espectro a -20 °C se observa que la resonancia ancha correspondiente a los fragmentos =CH de COD se desdobla en dos señales claramente diferenciadas (δ 3.93 y 3.65 ppm), de tal forma que ambos integran por 2 protones; mientras que la segunda se desdobla en tres resonancias (δ 1.92, 1.57 y 1.27 ppm) que integran por 2, 2 y 4 átomos de H, respectivamente.

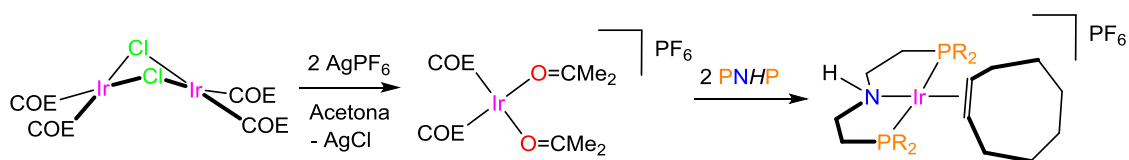
El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **3** a -20 °C muestra un plano de simetría en la molécula, ya que los dos átomos de C del ligando unidos directamente al átomo de N aparecen como una única señal compleja (δ 56.9 ppm), con los átomos de C unidos directamente al átomo de P (δ 33.1 ppm).

3. Síntesis de un complejo iridio tetra-coordinado con la olefina COE.

Hasta ahora se han utilizado precursores organometálicos estabilizados con ligandos auxiliares diolefina (COD) que confieren estabilidad a los complejos resultantes **2-3**, ya que estos compuestos penta-coordinados y electrónicamente saturados ($18 e^-$) son especies relativamente poco reactivas. Con la idea de generar complejos insaturados de $16 e^-$ y por tanto acceder a especies más reactivas con las que estudiar fenómenos de activación de sustratos mediante CML, dirigimos nuestra atención a complejos de partida que incorporan mono-olefinas. En concreto, el complejo dinuclear con puentes cloro $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$ es un material muy utilizado como fuente de fragmentos “Ir(COE)”. Sin embargo, la reacción de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$ con **1** en diferentes disolventes dio lugar a la formación de mezclas, como se confirmó por espectroscopía

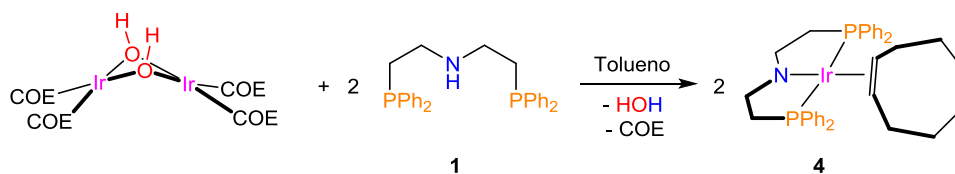
de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN. Concretamente, en el espectro de ^1H NMR de los sólidos aislados se observan señales a alto campo correspondientes a mezclas de hidruro complejos, que previsiblemente están asociados a fenómenos de activación C–H del alqueno coordinado. Del mismo modo, la desprotonación de **1** con bases fuertes seguido de la adición de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$ no dio resultados satisfactorios, ya que en todos los casos se observaron productos de descomposición.

En este punto decidimos aplicar otro protocolo que se ilustra en el Esquema 8, según el cual primero se abstraen los ligandos cloro a $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$ con AgPF_6 , lo que da lugar a la formación *in situ* del catión $[\text{Ir}(\text{COE})_2(\text{acetona})_2]\text{PF}_6$, que posteriormente reacciona con el ligando PNHP. Lamentablemente, tampoco esta aproximación dio lugar a la formación del complejo catiónico esperado, una situación que contrasta con el comportamiento observado en el caso del ligando análogo $\text{PNP}^{i\text{Pr}}$ ($\text{PNP}^{i\text{Pr}} = \text{HN}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2\}_2$), que en combinación con $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$ y AgPF_6 da lugar a la formación del complejo catiónico $[(\text{PNHP}^{i\text{Pr}})\text{Ir}(\text{COE})]\text{PF}_6$.¹⁹



Esquema 8. Síntesis de complejos catiónicos ($\text{R} = i\text{Pr}$).

Debido a estas dificultades decidimos aplicar una estrategia sintética diferente y original, paralela a la utilizada en la formación del complejo neutro $[\text{fac}(\text{PNP})\text{Ir}(\text{COD})]$ (**3**). Con esa finalidad, en primer lugar se sintetizó, a partir de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$, el complejo dinuclear con puentes hidróxido $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{COE})_2\}_2]$ aplicando una modificación de un método ya descrito.²⁰ Hay que decir que éste es un compuesto muy reactivo al aire que requiere su conservación en una caja seca. La reacción de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{COE})_2\}_2]$ con **1** en relación molar 1:2 en tolueno dio lugar a la formación de un sólido naranja **4** que se aisló con buen rendimiento (64%) (Esquema 9). Este compuesto, caracterizado como $[\text{mer}(\text{PNP})\text{Ir}(\eta^2\text{-COE})]$ (**4**), es muy reactivo frente a trazas de oxígeno por lo que se conservó en una caja seca.



Esquema 9. Síntesis del compuesto **4**.

El complejo **4** ha sido caracterizado en disolución mediante técnicas de espectroscopía de RMN multinuclear y espectrometría de masas. De hecho, el espectro de masas ESI^+ permite observar un pico a m/z 744.2498, que corresponde al ión molecular $\text{M}^+ + \text{H}$.

¹⁹ A. Friedrich, R. Ghosh, R. Kolb, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, *28*, 708–718.

²⁰ D. A. Ortmann, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1373–1376.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **4** en tolueno- d_8 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ muestra aparentemente un único singlete a 43.9 ppm en un espectrómetro que opera a 300 MHz. Sin embargo, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **4** registrado en un aparato operando a 400 MHz permite distinguir que la resonancia está formada en realidad por dos señales con un desplazamiento químico muy similar (Figura 6), lo que sugiere que forman parte de una señal compleja del tipo AB en la que únicamente se observa una parte del patrón de resonancias. Esta información sugiere que los dos átomos de fósforo están coordinados mutuamente *trans*, y además no son químicamente equivalentes, como se constata al estudiar los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **4**.

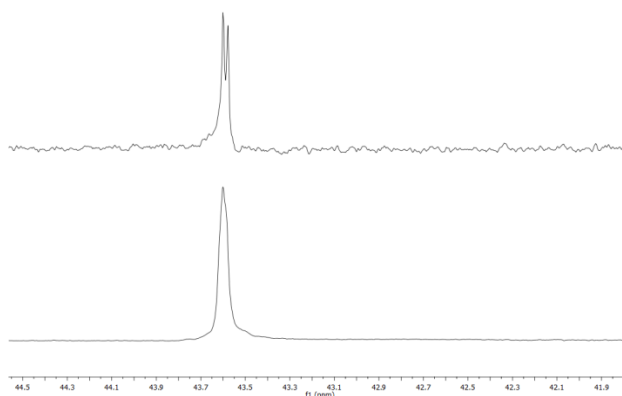


Figura 6. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **4** registrado en un espectrómetro que opera a 400 MHz (arriba) y a 300 MHz (abajo).

En primer lugar se llevó a cabo un estudio de ^1H RMN de **4** a temperatura variable que indica que, a diferencia de los complejos diolefina **2-3**, el compuesto **4** es estático en todo el rango de temperaturas estudiado ($20\text{ }^\circ\text{C}$ a $-80\text{ }^\circ\text{C}$). El espectro de ^1H RMN de **4** en tolueno- d_8 a RT muestra una mono-olefina coordinada al centro metálico; los protones $=\text{CH}$ del alqueno están enmascarados por otras resonancias del complejo y su desplazamiento químico ha sido deducido al inspeccionar el espectro de ^1H - ^{13}C HSQC RMN (Figura 7), que resulta ser muy bajo (δ 2.18 ppm). Por otro lado, los protones de los fragmentos CH_2N del ligando se observan como dos multipletes bien separados a 3.05 y 3.22 ppm en el espectro de ^1H RMN, que correlacionan cada uno con una sola señal, a 59.3 y 60.2 ppm respectivamente, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **4**. La misma situación se observa en el caso de los fragmentos CH_2P del ligando, que se observan en el espectro de ^1H RMN a 2.29 y 2.38 ppm, que correlacionan respectivamente con multipletes a 35.7 y 39.4 ppm, debido al acoplamiento entre los átomos de P y C (Figura 7). Esta información espectroscópica confirma que esta molécula no posee un plano de simetría que haga equivalentes a las dos ramas alquílicas del ligando PNP.

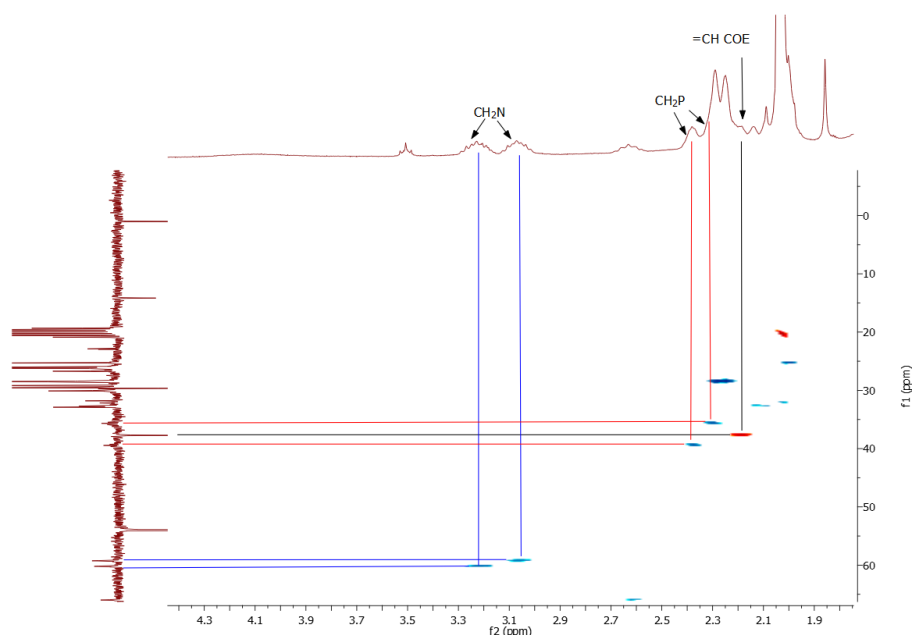
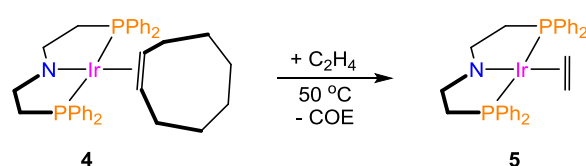


Figura 7. Área seleccionada del espectro de ^1H - ^{13}C HSQC de **4** en tolueno- d_8 donde resaltan las resonancias de los fragmentos CH_2N (líneas azules), CH_2P (líneas rojas) y $=\text{CH COE}$ (líneas negras).

La información estructural obtenida mediante espectroscopía de RMN de **4** indica que es un complejo mononuclear planocuadrado, en donde el ligando PNP está coordinado de modo meridional $\kappa^2\text{P}, \kappa\text{N}$. En la posición *trans* al átomo de nitrógeno está coordinada la molécula COE, de modo que el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ está situado perpendicularmente al plano definido por los átomos de N, P e Ir. El desplazamiento químico de los fragmentos $=\text{CH}$ de COE (δ 2.18 ppm) está más próximo al correspondiente a protones enlazados a átomos de carbono de configuración sp^3 que sp^2 , una situación que se explica considerando una retrodonación electrónica muy efectiva desde los orbitales d llenos del metal a los orbitales anti-enlazantes del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, y supone una disminución del orden de enlace hasta un valor intermedio entre el enlace doble y el sencillo. Esta efectividad es debida a que el átomo de nitrógeno central está en su forma amido, y por lo tanto aporta mayor densidad electrónica al metal Ir(I) que en su modo amino. Por otro lado, el comportamiento estático de **4** tiene su origen en factores estéricos; el estudio de modelos moleculares indica que la olefina COE está coordinada al metal de modo que su rotación está impedida por la presión estérica que ejercen los grupos fenilo del ligando PNP. De hecho, esta situación estructural es la responsable de la pérdida del plano de simetría que relacionaría a los dos átomos de P. Sin embargo, existe un plano de simetría C_s definido por los átomos de P, N e Ir, que se confirma en el espectro de ^1H - ^{13}C HSQC (Figura 7), y que hace a los protones $=\text{CH}$ químicamente equivalentes. Esta situación sólo es compatible con un entorno geométrico plano del átomo de N, lo que sugiere que el par de electrones libre está implicado en el enlace con el centro metálico.¹⁸

4.- Estudio de la reactividad de $[mer-(PNP)Ir(\eta^2-COE)]$ (**4**).

Uno de los propósitos de este trabajo de investigación se basa en el estudio de la reactividad de especies electrónicamente insaturadas de iridio como el compuesto $[mer-(PNP)Ir(\eta^2-COE)]$ (**4**). Con esta finalidad, se ensayaron reacciones preliminares *in situ* en C_6D_6 con diferentes sustratos con la finalidad de explorar la reactividad de **4** y se monitorizó mediante espectroscopía de RMN. La adición de fosfinas mono-dentadas a **4** no induce ningún tipo de reacción, lo que es sorprendente, ya que en general los complejos de iridio que incorporan una olefina coordinada tienden a participar en reacciones de sustitución con ligandos P-dadores, un comportamiento químico que refuerza la situación de la fuerte interacción entre el metal y COE coordinado. De la misma manera, la adición de sustratos con funcionalidades N-H como amoníaco o bencilamina a **4** tampoco permitió observar ningún tipo de transformación. Sin embargo, aunque tampoco se observan cambios en la reacción de una disolución de **4** en C_6D_6 bajo una atmósfera de etileno a temperatura ambiente, al aumentar la temperatura a 50 °C en un tubo de Young se observó la formación del producto de sustitución de COE en **4** por etileno, caracterizado como el complejo planocuadrado $[mer-(PNP)Ir(\eta^2-C_2H_4)]$ (**5**) mediante espectroscopía de 1H RMN (Esquema 10).



Esquema 10 Síntesis del compuesto **5**.

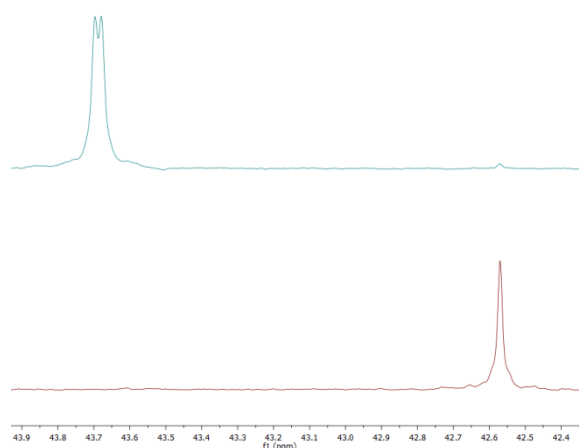


Figura 8. Espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN de la reacción *in situ* de **4** con etileno tras 10 minutos a 50 °C (arriba) y tras 3 horas a 50 °C (abajo).

En la Figura 8 se muestra el progreso de la reacción mediante espectroscopía de $^{31}P\{^1H\}$ RMN, que muestra un singlete a δ 42.5 ppm. Por otro lado, el espectro de 1H RMN de **5** en C_6D_6 evidencia una elevada simetría en la molécula; por un lado, los cuatro protones CH_2N aparecen como un solo multiplete a δ 3.57 ppm ($\delta^{13}C$) 61.3

ppm), y de la misma manera los cuatro CH₂P aparecen como un multiplete a δ 2.58 ppm ($\delta^{13}\text{C}$ 36.9 ppm). Adicionalmente, los protones del ligando etileno coordinado se observan como un triplete a δ 1.99 ppm con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-P}} = 4$ Hz, que lo sitúa *cis* a los átomos de P. Esta característica indica que el complejo **6** presenta dos planos de simetría perpendiculares y por tanto tiene simetría C_{2h}. El triplete bien resuelto correspondiente a los protones =CH sugiere que en este caso el alqueno tiene libertad de giro dado que de otra forma deberían verse dos acoplamientos diferentes entre los protones =CH y los átomos de P.

Posteriormente llevamos a cabo la reacción de **4** con etileno de forma preparativa, de manera que al llevar a cabo la reacción a 60 °C durante 3 horas se aisló un sólido naranja. Sin embargo, mediante espectroscopía de RMN se observó que el producto obtenido corresponde a mezclas de **5** y otra especie de iridio (Figura 9), cuya naturaleza se comentará después. Al analizar la misma muestra después de 12 horas bajo atmósfera de argón, se comprobó la transformación total de **5** hacia la especie **6**.

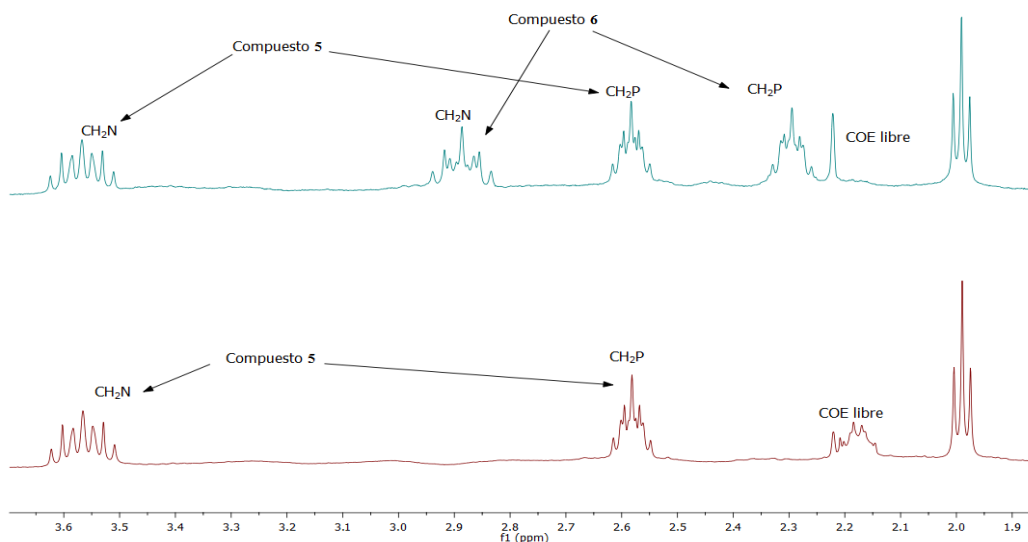
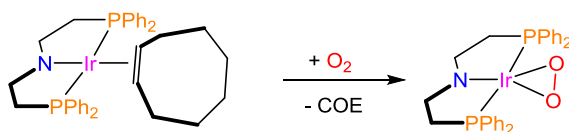


Figura 9. Espectro de ¹H RMN de **5** obtenido de modo preparativo, con la obtención también de **6** (arriba) en comparación con **5** preparado *in situ* (abajo).

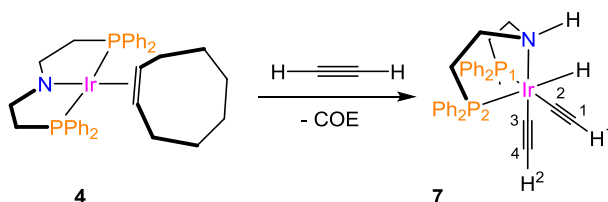
En este punto hay que volver al complejo de COE [*mer*-(PNP)Ir(COE)] (**4**); con el objetivo de obtener mono-cristales de **4** que permitan la resolución de su estructura molecular, se añadió una capa de hexano sobre una disolución de **4** en tolueno. Tras una semana se observó la formación de unos cristales de color verde, que lamentablemente no tenían la calidad suficiente para realizar el estudio de su estructura molecular por métodos de difracción de rayos X. Sin embargo, el color verde de los cristales nos llamó la atención ya que el complejo **4** es un sólido naranja. El análisis de estos cristales por espectroscopía de RMN multinuclear revela que no se trata del complejo **4**, sino de una nueva especie que solo presenta resonancias asignables al esqueleto del ligando PNP, y cuyas resonancias se corresponden exactamente a la especie **6** obtenida con anterioridad en la formación del etileno complejo **5**.

Dado que el espectro de ^1H RMN de **6** únicamente contiene resonancias asignables al esqueleto del ligando PNP; adicionalmente, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **6** aparece como un singlete a δ 19.2 ppm. En este punto se postuló que los complejos **4-5** podían haber reaccionado con trazas de aire residuales en el Schlenk, formando así el derivado oxigenado [*mer*-(PNP)Ir(η^2 -O₂)] (**6**) (Esquema 11). Esta hipótesis se confirmó mediante espectrometría de masas, dado que su análisis mediante la técnica ESI⁺ muestra a un pico a m/z 666.1316 Da, donde el valor teórico para una molécula de la fórmula empírica de **5** (C₂₈H₂₈IrNO₂P₂) es de 666.1298 Da. El error obtenido mediante esta determinación es de -1.7 mDa, un valor muy pequeño que confirma la fórmula molecular propuesta.



Esquema 11. Formación del oxo-derivado **6**.

Dada la efectividad de la reacción de **4** con etileno, el siguiente paso en nuestro estudio de los complejos de Ir(PNP) fue la reacción de **4** con acetileno. La reacción de **4** con acetileno en tolueno dio lugar a la formación de un sólido amarillo que se aisló con un rendimiento del 58% y se caracterizó como el complejo de Ir(III) [*fac*-(PNHP)IrH(C \equiv CH)₂] (**7**).



Esquema 12. Síntesis del compuesto **7**.

La caracterización del complejo **7** en disolución se llevó a cabo mediante espectroscopía multinuclear de RMN. El espectro de ^1H RMN de **7** en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente muestra una novedad importante respecto a los complejos **2-6**: una resonancia en la zona de los hidruros centrada a δ -10.15 ppm que aparece como un doblete de dobletes, cuyas constantes de acoplamiento son $^2J_{\text{H-P}^1} = 21$ Hz con P¹ y $^2J_{\text{H-P}^2} = 161$ Hz con P² y que integra por un protón. El complejo **7** no tiene ningún elemento de simetría, y por lo tanto los ocho protones de la cadena alquílica del ligando PNHP aparecen como ocho multipletes diferentes en un rango δ 2.28 - 3.47 ppm. La inspección conjunta de espectros de ^1H - ^1H COSY y ^1H - ^{13}C HSQC permitió la correcta asignación de cada átomo de H con su resonancia correspondiente. Por su parte, el protón enlazado al átomo de nitrógeno se observa como un singlete a δ 5.26 ppm. Por esta misma razón, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **7** presenta dos dobletes centrados a δ 6.1 y 0.4 ppm, ambos con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}} = 11$ Hz, que evidencia

que los dos átomos de P no son químicamente equivalentes y se encuentran en posición relativa *cis*, lo que conlleva una coordinación *fac* del ligando PNHP.

Los átomos de H de los fragmentos alquínilo (H^1 y H^2 en el Esquema 12) coordinados a Ir son fácilmente distinguibles debido a su diferente multiplicidad. El protón H^1 aparece como un triplete porque se acopla con los dos átomos de P en *cis* (δ 1.86, ${}^4J_{H1-P} = 2$ Hz), mientras que el protón H^2 se observa como un doblete de dobletes debido a que se acopla con uno de los átomos de P en *cis* y con el otro en *trans* (δ 1.84, ${}^4J_{H2-P1} = 5$ Hz, ${}^4J_{H2-P2} = 3$ Hz).

Con el objetivo de asegurar la correcta identificación del hidruro-complejo se realizó un espectro de ${}^{31}\text{P}$ RMN acoplando ${}^1\text{H}$ que se muestra en la Figura 10. Dicho espectro evidenció el acoplamiento de cada átomo de P con el otro P en *cis* y con el hidruro. Las constantes de acoplamiento con el hidruro permiten distinguir a qué fósforo corresponde cada señal, ya que la primera resonancia tiene una constante pequeña (${}^2J_{P1-H} = 20$ Hz) por lo que corresponde a P^1 (*cis* al hidruro), mientras que la segunda tiene una constante más grande (${}^2J_{P2-H} = 149$ Hz) y por lo tanto pertenece a P^2 (*trans*).

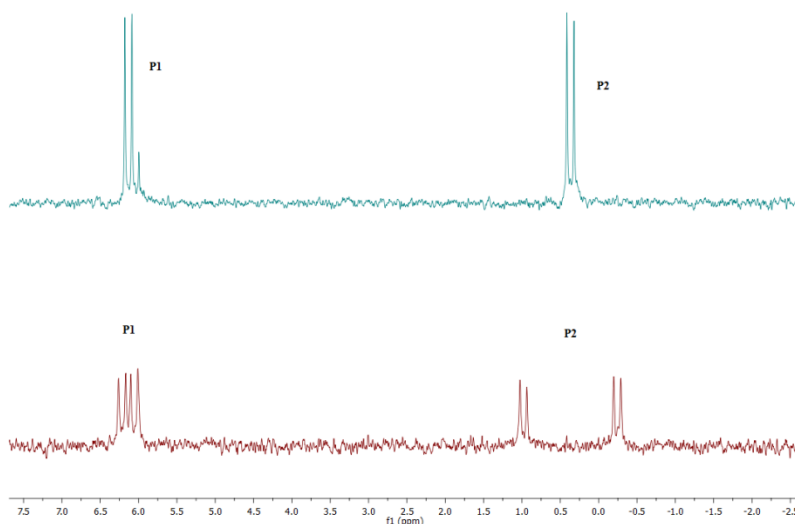


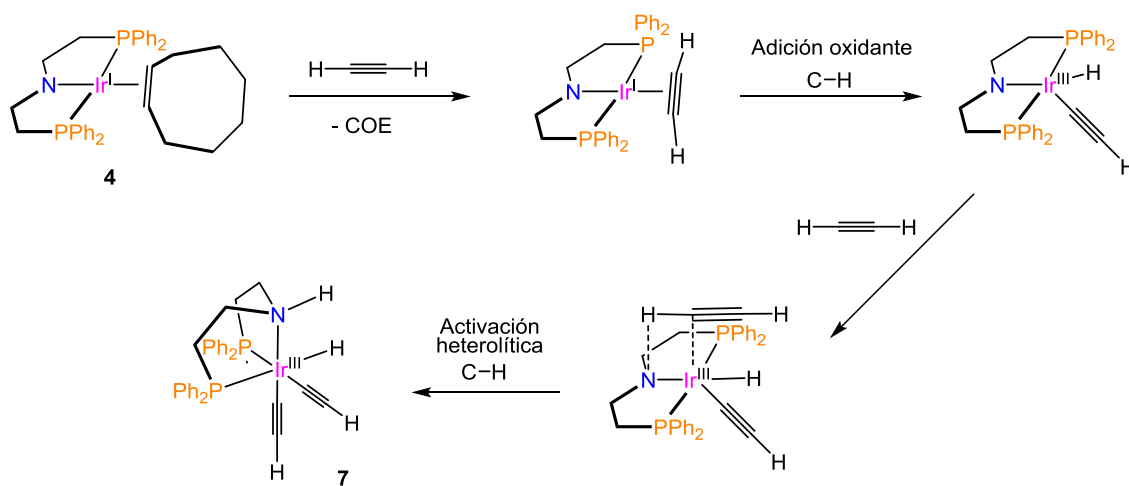
Figura 10. Espectros de ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ RMN de **7** en CD_2Cl_2 sin acoplar ${}^1\text{H}$ (arriba) y off-resonance (abajo).

El espectro de ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ RMN de **6** realizado en CD_2Cl_2 a 25°C muestra cuatro señales diferentes en la zona de ligandos alquínilo. Dos de ellas aparecen como dobletes de dobletes, lo que permite asignar que corresponden al alquínilo $\text{Ir}-\text{C}^2\equiv\text{C}^1-\text{H}$, que se encuentra *trans* a un átomo de P y *cis* al otro, de manera que el átomo C^2 presenta las constantes de acoplamiento mayores (δ 86.6 ppm, ${}^2J_{\text{C}-P1} = 116$ Hz, ${}^2J_{\text{C}-P2} = 13$ Hz) y las más pequeñas corresponden a C^1 (δ 91.2 ppm, ${}^2J_{\text{C}-P1} = 30$ Hz, ${}^2J_{\text{C}-P2} = 3$ Hz). En cuanto al otro fragmento alquínilo, el átomo C^3 aparece como un triplete (δ 85.7 ppm, ${}^3J_{\text{C}-P} = 3$ Hz) mientras que C^4 se muestra como un multiplete con una constante de acoplamiento inapreciable a δ 89.6 ppm.

La información espectroscópica del alquínilo complejo **7** nos ha permitido proponer un mecanismo probable operativo en su formación que se ilustra en el Esquema 13. La transformación de **4** en **7** tiene lugar previsiblemente en dos etapas. En la primera etapa

se debe producir la coordinación del ligando acetileno previa disociación del ligando COE. A partir de aquí se produce la adición oxidante de un enlace C–H de la molécula de acetileno coordinado a través de la formación de un intermedio concertado de 3 centros mediante el que se produce la activación del enlace C–H y se forman dos nuevos enlaces Ir–H e Ir–C, que llevan a la coordinación de un hidruro y un alquinilo al átomo de Ir, quedando los dos en *cis*. En este proceso, el átomo de iridio experimenta una oxidación de Ir(I) a Ir(III).

En la segunda etapa, una nueva molécula de acetileno se aproxima al centro metálico e interacciona de un modo concertado con el metal y con el átomo de nitrógeno, formando un intermedio de 4 centros Ir--N--H--C, que conlleva a la ruptura heterolítica del enlace C–H del alquino y la formación de los nuevos enlaces Ir–C y N–H. De esta manera, el ligando pinza vuelve a recuperar su carácter amino, por lo que el átomo de iridio no modifica su estado de oxidación en este paso.



Esquema 13. Mecanismo propuesto en la formación del alquinilo complejo **7** desde **4**.

CONCLUSIONES

- 1.- En este trabajo de investigación se ha realizado la síntesis de un ligando de tipo pinza *PNHP*, que consiste en un fragmento NH central conectado a dos fragmentos etilenodifenilfosfina.
- 2.- El ligando *PNHP* coordina de modo muy efectivo fragmentos “Ir(COD)”, lo que da lugar a la formación de compuestos catiónicos [*fac*-(*PNHP*)Ir(COD)]Cl mediante reacción con cloro-complejos de iridio, o bien a la preparación de complejos neutros análogos [*fac*-(*PNP*)Ir(COD)] a partir de complejos dinucleares con ligandos metóxido puente, mediante su protonación por el fragmento NH del ligando.
- 3.- Los complejos de 18 e⁻ con el ligando COD tienen una estructura de bpt, como se ha confirmado por difracción de rayos X. Además, en disolución experimentan procesos fluxionales que se ralentizan a bajas temperaturas.
- 4.- El ligando *PNHP* también estabiliza especies insaturadas de 16 e⁻ con fragmentos “Ir(COE)” del tipo [*mer*-(*PNP*)Ir(COE)]. Estudios de RMN indican que el átomo de nitrógeno de tipo amido es plano, lo que implica que el par de electrones libre participa en el enlace con el centro metálico. Este compuesto reacciona con etileno dando lugar al complejo relacionado [*mer*-(*PNP*)Ir(η^2 -C₂H₄)].
- 5.- Los complejos mono-olefina de COE y etileno son muy sensibles a trazas de oxígeno molecular, lo que genera el oxo complejo [*mer*-(*PNP*)Ir(η^2 -O₂)] por desplazamiento de las olefinas, como se ha confirmado mediante espectrometría de masas.
- 6.- Por último, la reacción del complejo [*mer*-(*PNP*)Ir(COE)] con acetileno permite aislar un complejo caracterizado como [*fac*-(*PNHP*)IrH(C≡CH)₂]. En esta transformación se produce la adición oxidante de un enlace C–H de acetileno, lo que provoca la oxidación del metal a Ir(III). Posteriormente se produce un fenómeno de CML que implica la interacción de una segunda molécula de acetileno con el metal y el átomo de N, que induce la ruptura heterolítica de un enlace C–H y la formación del complejo final, que es el resultado formal de la adición de dos moléculas de acetileno.

EXPERIMENTAL

En cuanto a la metodología empleada en el desarrollo de este TFG cabe destacar que todas las reacciones se han llevado a cabo bajo rigurosa exclusión de aire utilizando técnicas de Schlenk, caja seca o directamente en tubo de RMN bajo atmósfera de argón.

Los disolventes utilizados se han secado mediante procedimientos de destilación bajo argón o mediante sistemas de purificación con columnas de secado (SPS) modelo PS-400-6 de Innovative Technology. Los reactivos utilizados se han obtenido de fuentes comerciales. Los gases utilizados han sido suministrados por Air Liquide.

Los productos de partida se han sintetizado siguiendo los métodos descritos en la literatura, como puede verse en la parte experimental de los artículos científicos que aquí se presentan. En concreto:

[{Ir(μ -Cl)(COD)}₂]: Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18.

[{Ir(μ -OMe)(COD)}₂]: Usón, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 126.

[{Ir(μ -OH)(COE)₂}₂]: D. A. Ortmann, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1373–1376.

Los espectros de masas se han registrado en un espectrómetro Bruker Micro Tof-Q que utiliza la técnica de ionización por electrospray ESI-MS (*electrospray mass spectra*) usando formiato de sodio como referencia.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han registrado o bien en un espectrómetro Bruker ARX 300 MHz, un Bruker Avance 300 MHz, o en un instrumento Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos (expresados en partes por millón) se referencian a los picos de los disolventes deuterados (¹H, ¹³C) o a una referencia externa, H₃PO₄ (³¹P), NH₃ (¹⁵N). Las constantes de acoplamiento, J, se expresan en hertzios (Hz). La asignación espectral se ha logrado por combinación de experimentos ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H NOESY, ¹³C{¹H}-APT y ¹H-¹³C HSQC/HMBC.

Los cristales obtenidos han sido analizados mediante difracción de rayos X. Los datos han sido recogidos a 100(2) K con un difractómetro Bruker SMART APEX CCD de tres círculos (θ , ω y ϕ) y otro difractómetro Bruker APEX DUO (4 círculos) equipado con un detector de área de tipo CCD y utilizando radiación de Mo-K α (λ = 0.71073 Å) monocromada a través de grafito. En todos los casos, las imágenes se tomaron con barridos del ángulo ω . Los programas SAINT-PLUS y SADABS, se utilizan en la integración y la corrección del efecto de la absorción en las intensidades medidas, respectivamente. Las estructuras se resuelven con el programa SHELXS-2013 y se refinan por mínimos cuadrados utilizando los programas SHELXL-2014.

Síntesis de PNHP (1).

A una disolución de tert-butóxido de potasio (6.71 g, 59.8 mmol) en THF (30 mL) se añadió difenilfosfina (4 mL, 23.0 mmol), dando lugar a una disolución de color rojo intenso que se agitó 20 minutos y sobre la cual se añadió bis(2-cloroetil)amina · HCl (2.05 g, 11.45 mmol). La mezcla se dejó reaccionar a reflujo toda la noche, y se obtuvo un aceite amarillento sobre el que se añadió HCl 1M (10 mL, 10 mmol), observándose una mezcla de fases. Tras la separación de la fase acuosa con un embudo de decantación

y la adición de MgSO₄ anhidro, se eliminó el THF a vacío, aislando así un aceite marrón muy viscoso. Rto: 4.83 g (88%).

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 7.33-7.46 (grupo de m, 20 H; PPh₂), 2.75 (dd, 4H, ³J_{H-H} = 7 Hz, ³J_{H-H} = 16 Hz; CH₂N), 2.24 (t, 4H, ³J_{H-H} = 7 Hz; CH₂P), 1.39 (br s, 1H; H-N).

³¹P{¹H} RMN (400 MHz, (C₆D₆, 25°C): δ = -20.6 (s).

Síntesis de [fac-(PNHP)Ir(COD)]Cl (2).

A una disolución de **1** (51 mg, 0.10 mmol) en tolueno (5 mL) se añadió [Ir(μ-Cl)(COD)]₂ sólido (35 mg, 0.05 mmol) dando lugar a la precipitación de un sólido microcristalino blanco. La reacción se agitó durante 1 hora. El sólido se aisló por filtración con una cánula, se lavó con dietil éter y finalmente se secó a vacío. Rto: 56 mg (69%).

¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25 °C): δ = 8.08 (br s, 1H; NH), 7.13-7.70 (grupo de m, 20H; PPh₂), 3.93 (br m, 4H; =CH COD), 3.33 (m, 2H; CH₂N), 2.86 (m, 4H; CH₂N + CH₂P), 2.56 (m, 2H; CH₂P), 1.63 (m, 4H), 1.44 (m, 4H) (CH₂ COD).

¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, -40 °C): δ = 8.19 (br s, 1H; NH), 7.13-7.63 (grupo de m, 20H; PPh₂), 4.16 (m, 2H), 3.53 (m, 2H) (=CH COD), 3.28 (m, 2H), 2.97 (m, 2H) (CH₂N), 2.86 (m, 2H), 2.56 (m, 2H) (CH₂P), 1.83 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.33 (m, 4H) (CH₂ COD).

³¹P{¹H} RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, -40 °C): δ = 14.4 (s).

¹³C{¹H} RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, -40 °C): δ = 132.3 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz), 132.2 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz), 131.3 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz), 131.2 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz) (C^o PPh₂), 130.0 (s), 129.7 (s) (C^p PPh₂), 128.7 (m; C^m PPh₂), 65.0 (m), 53.1 (m) (=CH cod), 57.4 (m; CH₂N), 32.4 (m; CH₂P), 31.1-31.5 (grupo de m; CH₂ COD).

Espectrometría de masas (ESI+): m/z = 742.2333 (M⁺). Error = 0.5 mDa.

Síntesis de [fac-(PNP)Ir(COD)] (3).

A una disolución de **1** (0.18 g, 0.37 mmol) en tolueno (10 mL) se añadió [{Ir(μ-OMe)(COD)}]₂ (0.12 g, 0.19 mmol). La reacción se agitó 45 minutos a temperatura ambiente y se observó la precipitación de un sólido rojizo, que se aisló por evaporación a vacío y después se lavó con hexano. Rto: 0.06 g (21%).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C). δ = 7.09-7.57 (grupo de m, 20H; PPh₂), 3.90 (br m, 4H; =CH COD), 3.35 (m, 2H), 2.84 (m, 2H) (CH₂N), 2.76 (m, 2H), 2.31 (m, 2H) (CH₂P), 1.46 (br m, 8H; CH₂ COD).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C). δ = 7.56-6.91 (grupo de m, 20H; PPh₂), 3.93 (br m, 2H), 3.65 (br m, 2H) (=CH COD), 3.26 (br m, 2H), 2.84 (br m, 2H) (CH₂N), 2.76 (m, 2H), 2.29 (m, 2H) (CH₂P), 1.92 (br m, 2H), 1.57 (br m, 2H), 1.27 (br m, 4H) (CH₂ COD).

³¹P{¹H} RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C): δ = 14.7 (s).

¹³C{¹H} RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, -20 °C): δ = 138.3 (m), 134.1 (m) (C^{ipso} PPh₂), 132.3 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz), 132.2 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz), 131.2 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz), 131.2 (d, ²J_{C-P} = 5 Hz) (C^o PPh₂), 130.0 (s), 129.7 (s) (C^p PPh₂), 128.6 (m; C^m PPh₂), 65.3 (m), 54.0 (m) (=CH cod), 56.9 (m; CH₂N), 33.1 (m; CH₂P), 31.3 (br m; CH₂ COD).

Espectrometría de masas (ESI+): m/z = 742.2369. (M⁺ + H). Error = -2.9 mDa.

Síntesis de [*mer*-(PNP)Ir(COE)] (4).

Sobre una disolución de **1** (0.51 g, 1.05 mmol) en tolueno previamente desoxigenado (20 mL) se añadió [$\text{Ir}(\mu\text{-OH})(\text{COE})_2$] (0.36 g, 0.42 mmol) y se agitó 1 hora a temperatura ambiente. Se observó la aparición de un sólido microcristalino de color anaranjado, que se secó a vacío y se lavó con hexano a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Rto: 0.43 g (64%).

^1H RMN (300 MHz, tolueno- d_8 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7.90$ (m, 2H), 7.68 (m, 2H) (H^o PPh $_2$), 6.93-7.09 (grupo de m, 16H; $\text{H}^m + \text{H}^p$ PPh $_2$), 3.22 (m, 2H), 3.05 (m, 2H) (CH_2N), 2.38 (m, 2H), 2.29 (m, 2H) (CH_2P), 2.18 (m, 2H; $=\text{CH}$ COE), 1.38 (m, 12H; CH_2 COE).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 43.6$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (300 MHz, tolueno- d_8 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 135.3$ (d, $^1J_{\text{C-P}} = 20$ Hz), 135.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 20$ Hz), 132.4 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 20$ Hz), 132.0 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 20$ Hz) (C^{ipso} PPh $_2$), 134.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz), 134.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz), 133.4 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz), 133.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 5$ Hz), 133.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 6$ Hz), 133.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 6$ Hz) (C^o PPh $_2$), 130.0 (s), 129.9 (s), 129.4 (s), 129.2 (s) (C^p PPh $_2$), 127.8–128.3 (grupo de m; C^m PPh $_2$), 60.2 (m), 59.3 (m) (CH_2N), 39.4 (m), 35.7 (m) (CH_2P), 37.7 ($=\text{CH}$ COE), 25.3–30.1 (grupo de m, CH_2 COE).

Espectrometría de masas (ESI+): $m/z = 744.2498$ ($\text{M}^+ + \text{H}$). Error = -0.2 mDa.

Síntesis de [*mer*-(PNP)Ir($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)] (5).

Sobre una disolución de **4** (65 mg, 0.08 mmol) en tolueno previamente desoxigenado (5 mL) se borboteó etileno durante 2 minutos, y posteriormente la mezcla se agitó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas en un reactor de Kontes sellado. Se obtuvo una disolución naranja que se filtró para eliminar impurezas, se evaporó el disolvente a vacío y se aisló el sólido resultante por secado a vacío.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7.11$ – 8.23 (grupo de m, 20H; PPh $_2$), 3.57 (m, 4H; CH_2N), 2.58 (m, 4H; CH_2P), 1.99 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 4$ Hz, 4H; $=\text{CH}$ etileno).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 42.5$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 128.3$ – 136.6 (grupo de m; PPh $_2$), 61.3 (m; CH_2N), 36.9 (m; CH_2P), 18.0 (m; C_2H_4).

Síntesis de [*mer*-(PNP)Ir(O_2)] (6)

Una disolución de **4** en tolueno se agitó al aire durante 10 minutos, en ausencia de atmósfera de argón. Se observó la precipitación de un sólido verde que se aisló tras evaporar el disolvente a vacío.

^1H RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7.11$ – 8.23 (grupo de m, 20H; PPh $_2$), 2.89 (m, 4H; CH_2N), 2.29 (m, 4H; CH_2P).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 19.2$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 128.3$ – 136.6 (grupo de m; PPh $_2$), 66.2 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 4$ Hz; CH_2N), 32.7 (t, $^3J_{\text{H-P}} = 15$ Hz; CH_2P).

Espectrometría de masas (ESI+): $m/z = 666.1316$ ($\text{M}^+ + \text{H}$). Error = -1.7 mDa.

Síntesis de [*fac*-(PNHP)IrH($\text{C}\equiv\text{CH}$) $_2$] (7).

Sobre una disolución de **4** (80 mg, 0.10 mmol) en tolueno previamente desoxigenado (5 ml) se borboteó acetileno desde una bombona durante 10 minutos, y posteriormente se agitó la reacción durante 2 horas. Se obtuvo un precipitado amarillo que se filtró, se lavó con hexano seco y desoxigenado y se secó a vacío. Rto: 42 mg (58%).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 8.16$ (m, 2H), 8.02 (m, 2H) (H^o PPh $_2$), 6.81-7.42 (grupo de m, 16H; $\text{H}^m + \text{H}^p$ PPh $_2$), 5.26 (br s, 1H; NH), 3.47 (m, 1H; CH_2N^1), 3.17

(m, 1H), 3.10 (m, 1H) (CH_2N^2), 2.72 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{N}^1 + \text{CH}_2\text{P}^1$), 2.58 (m, 1H; CH_2P^1), 2.46 (m, 1H; CH_2P^2), 2.28 (m, 1H), (CH_2P^2), 1.86 (t, $^4J_{\text{H}2-\text{P}1} = 2$ Hz, 1H; H^2), 1.84 (dd, $^4J_{\text{H}1-\text{P}1} = 5$ Hz, $^4J_{\text{H}1-\text{P}2} = 3$ Hz; H^1), -10.15 (dd, $^2J_{\text{H}-\text{P}1} = 21$ Hz, $^2J_{\text{H}-\text{P}2} = 161$ Hz; H hidruro).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 6.1$ (d, $^2J_{\text{P}-\text{P}} = 11$ Hz), 0.4 (d, $^2J_{\text{P}-\text{P}} = 11$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 137.2$ (dd, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 54$ Hz, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 5$ Hz; $\text{C}^{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 134.2 (d, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 10$ Hz), 133.9 (d, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 10$ Hz) ($\text{C}^{\text{o}} \text{PPh}_2$), 133.5 (m; $\text{C}^{\text{ipso}} \text{PPh}_2$), 127.5–130.4 (grupo de m, $\text{C}^{\text{m}} + \text{C}^{\text{p}} \text{PPh}_2$), 91.2 (dd, $^2J_{\text{C}-\text{P}1} = 30$ Hz, $^2J_{\text{C}-\text{P}2} = 3$ Hz; C^2), 89.6 (m; C^4), 86.6 (dd, $^2J_{\text{C}-\text{P}1} = 116$ Hz, $^2J_{\text{C}-\text{P}2} = 13$ Hz; C^1), 85.7 (t, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 3$ Hz; C^3), 54.6 (d, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 7$ Hz; CH_2N^2), 53.9 (d, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 7$ Hz; CH_2N^1), 30.5 (d, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 29$ Hz; CH_2P^1), 30.3 (d, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 32$ Hz; CH_2P^2).