

Paula Abril Galve

Reacciones de formación de oxígeno y oxigenación de olefinas promovidas por complejos de rodio e iridio

Departamento
Química Inorgánica

Director/es
Del Río Varea, M^a Pilar
Tejel Altarriba, María Cristina

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

REACCIONES DE FORMACIÓN DE OXÍGENO Y
OXIGENACIÓN DE OLEFINAS PROMOVIDAS POR
COMPLEJOS DE RODIO E IRIDIO

Autor

Paula Abril Galve

Director/es

Del Río Varea, M^a Pilar
Tejel Altarriba, María Cristina

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Inorgánica

2018

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Facultad de Ciencias / I.S.Q.C.H.

Departamento de Química Inorgánica



***Reacciones de formación de oxígeno y oxigenación
de olefinas promovidas por complejos de rodio e
iridio***

Memoria presentada por la Lcda. **Paula Abril Galve** para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Zaragoza

Zaragoza, 6 de Septiembre de 2018

CRISTINA TEJEL ALTARRIBA, Investigador Científico del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (Centro Universitario Mixto Universidad de Zaragoza-CSIC)

y

M^a PILAR DEL RÍO VAREA, Investigador contratado en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (Centro Universitario Mixto Universidad de Zaragoza-CSIC)

INFORMAN FAVORABLEMENTE:

Que la presente Memoria de Tesis Doctoral titulada *REACCIONES DE FORMACIÓN DE OXÍGENO Y OXIGENACIÓN DE OLEFINAS PROMOVIDAS POR COMPLEJOS DE RODIO E IRIDIO* ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (I.S.Q.C.H) bajo nuestra dirección, por Paula Abril Galve, que se ajusta en su totalidad al proyecto de tesis aprobado en su momento y que cuenta con nuestra autorización para su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

En Zaragoza, a 6 de Septiembre de 2018

Fdo.: Dra. Cristina Tejel Altarriba

Fdo.: Dra. M. Pilar del Río Varea

Bueno por fin ha llegado el momento, ya puedo decir que presento mi Tesis. Son muchas personas me han estado apoyando durante todos estos años y formando parte de mi vida, apoyándome en los buenos y no tan buenos momentos. Espero no olvidarme de nadie pero por si acaso muchas gracias a todo el mundo que en algún momento ha estado a mi lado.

En primer lugar GRACIAS a mis directoras de Tesis, la Dra. Cristina Tejel y la Dra. M. Pilar del Río por darme la oportunidad de realizar esta Tesis. Gracias por depositar en mí desde el primer momento su confianza para llevar a cabo este proyecto, por todo el esfuerzo y dedicación que habéis mostrado conmigo y todo lo que me habéis enseñado tanto químicamente como personalmente, que me ha hecho crecer durante este período. Me habéis mostrado el trabajo minucioso y concienzudo necesario para poder sacar adelante esta Tesis. Gracias por apoyarme en esos momentos en los que me he venido abajo y habéis sabido darme el empujón y la motivación necesarios para seguir adelante. Gracias por esta última temporada, por pasar tanto tiempo conmigo organizando, escribiendo y corrigiendo. Sin duda siempre recordaré esta época con cariño.

Gracias al Dr. Miguel Ángel Ciriano porque aunque no haya sido director en el papel siempre ha estado ahí, ayudándome con algunas reacciones y por supuesto enseñándome sus conocimientos en química.

Gracias al Dr. José Antonio López por la resolución de las estructuras cristalinas que se incluyen en esta Memoria y parte de los DFT que se incluyen. Aunque nunca te gustaran mis cristales y prefirieras los de Sofía al final conseguía que me los midieras.

Gracias al Prof. Dr. Agustí Lledós por gran parte de los cálculos teóricos que se incluyen en esta memoria y muchos más que no se han podido incluir.

Gracias al Dr. Dennis G. H. Hetterscheid y el Prof. Dr. Mark T. M. Koper por acogerme en su grupo de investigación (CASC) durante la estancia de tres meses que realicé en Leiden (Países Bajos), por guiarme de una manera tan sencilla durante este período.

Gracias a todos los que forman parte del ISQCH y del Departamento de Química Inorgánica. Gracias a Iñaki y Ángel por tener tanta paciencia al contestar a todas mis preguntas de RMN, que no han sido pocas, y por los ratos tan buenos que han surgido de estas largas sesiones. Del mismo modo quiero agradecer a María e Iñaki, del servicio de masas, por todas las medidas y en especial por las que incluyen $^{18}\text{O}_2$.

Por otro lado, quiero agradecer al Gobierno de Aragón/FSE (Grupo E70, ARMOIN), al Ministerio de Ciencia e Innovación/FEDER por la concesión de una beca FPI (Proyectos CTQ2011-22516 y CTQ2014-53033-P) y por las ayudas concedidas gracias a las cuales he podido tener financiación mientras realizaba el trabajo recogido en esta Memoria.

Gracias a todos los que habéis formado parte del Lab 4 durante mi Tesis, además algunos de vosotros aparte de compañeros de laboratorio sois parte imprescindible en mí vida y unos grandes amigos, sin duda no podía haber caído en un laboratorio mejor. Gracias a Ana por todos los buenos ratos que hemos pasado, festivales y viajes en general y los que nos quedan por hacer. Gracias a Sofía por saber escucharme en los malos momentos y en los buenos también. Gracias a Sara por esos momentos de locura del primer año, las risas del laboratorio y las de fuera, siempre sabes sacarme una sonrisa y alegrar el día. Gracias a Alex tu buen rollo ayuda a olvidarse de los problemas y aunque te cambiaras al Lab 3 sabes que tu espíritu es del 4. Gracias a Ángel porque sabes que en esta última temporada me has apoyado mucho y me has ayudado a no venirme abajo con esas cervecitas terapéuticas. Gracias Sharay aunque tu paso fue fugaz dejaste huella. Gracias a Adrián y Eva aunque casi más en el 3 que en el 4 siempre animando esos jóvenes investigadores. Gracias a Piluka, podría decir mil cosas, pero gracias por los viajes inolvidables (espero que nos queden muchos más), las risas y llantos, las largas charlas. Gracias a Miguel por las risas y la música sin sentido que tanto me hace reír. Gracias a Alba y Pablo. Gracias a Alejandra y Víctor porque en esta ultimísima temporada, aunque sin duda ha sido la peor, habéis sabido apoyarme.

Gracias a los vecinos del laboratorio "*los del 5*" a María por estar ahí estos años en el comando tupper y a Richi por todos los consejos de química, los viajes las cervecitas (por cierto sigo sin saber cómo te entiendo a veces).

Gracias a todos mis amigos fuera del laboratorio Carmen, Patry, Bea, María, Gas, Polete, Murciano, Croasan, Jaime, Josh, Smith, Sara, Garzi, Luis, Lola, Bessy, Primavera, Rubén (uy aquí seguro que me dejo a alguien), por todos los ratos buenos que hemos pasado, las risas, los viajes, los conciertos y como no por escucharme, apoyarme y confiar en mí cuando más lo necesitaba.

Gracias a mi familia, a mis padres y a mi hermana y mi cuñado por enseñarme a ser como soy, por apoyarme en todas las decisiones que he tomado, por confiar en mí y

por ayudarme a ver que en ocasiones no vale la pena rendirse, sino que hay que luchar más fuerte. Gracias a mis sobrinos, aunque aún no se enteren me alegran los días.

Gracias a mi familia política que también me han apoyado todo este tiempo para salir adelante.

Gracias a Sergio por estar ahí conmigo todos estos años, que ya son unos cuantos. Por apoyarme en mí día a día incluso cuando he estado a punto de tirar la toalla, me has recordado que puedo con todo. Espero que sigas estando a mi lado y que sigas escuchando mis "*monólogos*" y haciéndome reír como solo tú sabes. TE QUIERO

“Cuando hay una tormenta los pajaritos se esconden, pero las águilas vuelan más alto”

Mahatma Gandhi

ÍNDICE

Abreviaturas empleadas en esta Memoria.....	1
Presentación de la Memoria, Objetivos y Metodología.....	3
Complejos de Rh e Ir en reacciones de activación de oxígeno y oxigenación	
Introducción.....	9
Resultados y discusión.....	23
1- Picolinato-complejos de rodio(I) e iridio(I).....	23
2- Reacciones del sistema [Rh(pic)(diolefina)]/Hpic con oxígeno.....	25
<i>2.1- Oxigenación de 1,5-ciclooctadieno (cod).....</i>	<i>25</i>
<i>2.2- Análisis de la reacción de 1+Hpic con O₂ en CH₂Cl₂ y CH₃CN.....</i>	<i>31</i>
<i>2.3- Aspectos mecanicistas.....</i>	<i>35</i>
<i>2.4- Oxigenación de 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno (Me₂cod).....</i>	<i>37</i>
<i>2.5- Compuestos oxigenados: 4-ciclooctenona y 1-alcoxi-2,5-ciclooctadienos.....</i>	<i>40</i>
3- Reacciones de picolinato complejos de iridio con oxígeno.....	45
<i>3.1- Alcoxilación de 1,5-ciclooctadieno (cod).....</i>	<i>45</i>
3.1.1- Equilibrios en disolución de los complejos <i>exo</i>-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)].....	51
3.1.2- Síntesis de los complejos catiónicos [Ir(pic)₂(cod)]BF₄.....	59
<i>3.2- Reacciones de hidroxilación de 1,5-ciclooctadieno (cod).....</i>	<i>60</i>
<i>3.3- Comentarios sobre la respuesta de [M(pic)(cod)]/Hpic frente a O₂.....</i>	<i>64</i>
<i>3.4- Oxigenación de 1,5-ciclooctadieno en metanol: 1-irida-2-oxetanos.....</i>	<i>69</i>
3.4.1- Reacciones de reemplazo de metanol en [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(OHMe)].....	71
3.4.2- Preparación de 1-irida-2-oxetanos dinucleares.....	73
3.4.3- Evolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(L)] en CH₃CN y Me₂SO.....	78
3.4.4- Reacciones de la unidad 1-irida-2-oxetano con electrófilos.....	82
<i>3.5- Peroxo e hidropoxo derivados de iridio.....</i>	<i>95</i>
3.5.1- Síntesis y caracterización de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (38)	95
3.5.2- Síntesis y caracterización de [Ir(pic)(cod)(OOH)(OH)] (39).....	98
3.5.3- Reactividad de 38 y 39 frente a cloruro de hidrógeno.....	102
3.5.4- Reactividad de 38 y 39 frente a ácido tetrafluorobórico.....	107
3.5.5- Reactividad de 38 y 39 frente a ácido picolínico.....	114
3.5.6- Reactividad de 38 en reacciones de transferencia de hidrógeno.....	121

Estudio de la reacción de oxidación de agua

Introducción.....	131
Resultados y discusión.....	139
1- Síntesis y caracterización de $[\text{IrCl}_3(\text{pic})(\text{HOMe})]^-$ ([47] ⁻).....	139
2- Oxidación electroquímica de agua.....	144
Conclusiones	157
Experimental	165
Apéndice . Datos cristalográficos.....	235

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN ESTA MEMORIA

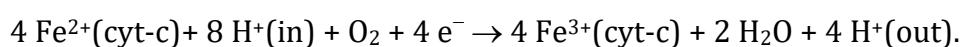
Para facilitar la lectura de los capítulos, tablas, esquemas y figuras incluidas en esta Memoria, a continuación se incluye una ordenación alfabética de las abreviaturas utilizadas:

acac ^{Mes}	3,5-dimesitilpropano-1,3-diona
bpa	bis(2-piridilmetil)amina
bpy	2,2'-bipiridina
Bubpa	n-butil-bis(piridilmetil)amina
CAN	nitrito de amonio y cerio(IV)
Cn	1,4,7-triazaciclononano
Cn ^{Me}	1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano
cod	1,5-ciclooctadieno
Cyclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
Cy ₃ P	triciclohexilfosfano
Fc	ferroceno
Hacac	acetilacetona
hfc	3-heptafluoropropilhidroximetileno-(+)-camforato
HMe ₂ Onapy	5,7-dimetil-1,8-naftiridona
HMepic	ácido 4-metilpicolínico
Hpica	ácido picolínico
Hpro	prolina
Htz	difeniltriazeno
Mebpa	(6-metil-2-piridilmetil)(2-piridilmetil)amina
Me ₂ cod	1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno
Metpa	(6-metil-2-piridilmetil)bis(2-piridilmetil)amina
Me ₃ tpa	tris(6-metil-2-piridilmetil)amina
Mepy	4-metilpiridina
nbd	1,5-norbornadieno
phen	1,10-fenantrolina
pynapy	2-(2-piridil)-1,8-naftiridina
TEMPOH	2,2,6,6-tetrametil-1-hidroxypiperidina
12-TMC	1,4,7,10-tetrametil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano
14-TMC	1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
tpa	tris(2-piridilmetil)amina
WOCs	water-oxidation catalysts (catalizadores para la oxidación de agua)

Presentación de la Memoria

Estado de la cuestión

La molécula de oxígeno es muy probablemente la más importante para el sustento de la vida aeróbica. Es la fuente primaria de la Naturaleza para la producción de energía vía la respiración celular,^[1] donde una unidad de cobre con un grupo hemo en el 'site' activo de citocromo-c oxidada cataliza la reducción en cuatro electrones y cuatro protones de dioxígeno en agua, al mismo tiempo que cuatro protones traspasan la membrana celular para generar el flujo protónico necesario para la síntesis de ATP:



Además, el oxígeno juega un importante papel en muchas reacciones biológicas, desde el metabolismo de los nutrientes hasta la síntesis de biomoléculas esenciales como esteroides, hormonas, aminoácidos aromáticos o neurotransmisores.^[2] De igual importancia es su relevancia en la producción de energía vía la combustión de hidrocarburos, generalmente asociada a la producción de agua como subproducto.

Si bien su utilidad en generar calor es evidente, sus reacciones con hidrocarburos deben de ser controladas si el poder oxidante del oxígeno quiere aprovecharse en la producción de compuestos químicos más complejos a través de oxidaciones/oxigenaciones parciales y selectivas.^[3] Sin embargo, la naturaleza particular del oxígeno (tripleto en el estado fundamental) hace que su reacción directa con compuestos orgánicos (la mayoría de ellos singlete) sea un proceso prohibido por spin y, por lo tanto, presentan cinéticas extremadamente lentas.^[4] En consecuencia, la oxidación/oxigenación selectiva de sustratos orgánicos requiere, primeramente, de la activación de la molécula de oxígeno, siendo tal vez los iones metálicos los más versátiles por su capacidad en facilitar y controlar el proceso de activación de oxígeno. Sin embargo, cómo estos iones metálicos llevan a cabo esta activación hasta la ruptura

[1] a) M. Wikstrom, K. Krab, V. Sharma, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2469–2490; b) S. Yoshikawa, A. Shimada, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1936–1989; c) S. Hematian, Is. Garcia-Bosch, K. D. Karlin, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2462–2474.

[2] E. G. Kovaleva, J. D. Lipscomb, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 186–193.

[3] W. B. Tolman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2011**, *49*, 3555–3556.

[4] M.Y.M. Pau, J. D. Lipscomb, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 18355–18362.

del enlace O=O, todavía permanece como una cuestión clave sin terminar de resolver en el ámbito químico.^[5]

Por otra parte, la relevancia de la reducción de dioxígeno en cuatro electrones y cuatro protones compite con la del proceso 'inverso': la oxidación en cuatro protones y cuatro electrones de agua ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$) que encuentra su mayor exponente en la fotosíntesis.^[6] A través de este proceso, un clúster con cuatro iones manganeso localizado en el fotosistema II de las plantas verdes, aprovecha la luz solar para reponer el oxígeno en la Tierra, convirtiendo y almacenando del orden de 130 terawatt equiv. de energía por año.^[7]

A día de hoy, la necesidad evidente de nuevas formas de energía, limpias y sostenibles, ha disparado incontables esfuerzos en la conversión de la energía solar en otras formas de energía a través de la reacción de desdoblamiento del agua en hidrógeno y oxígeno (fotosíntesis artificial) en reacciones catalizadas por la luz solar. Sin embargo, una de las semi-reacciones, la oxidación de agua, es muy compleja lo que conlleva una cinética muy lenta en ausencia de catalizador.^[8] En consecuencia, la búsqueda de catalizadores para la reacción de oxidación de agua (WOC) es crucial para maximizar la eficiencia de la misma, si bien el conocimiento de la naturaleza exacta de las especies catalíticamente activas permanece, incluso a día de hoy, como un complicado puzzle malamente resuelto en muchos aspectos.

En este contexto, es destacable la excelente actividad de los complejos de iridio en este campo,^[9a] si bien la verdadera naturaleza de las especies activas así como la naturaleza homogénea vs heterogénea de la catálisis ha sido, y es, objeto de una larga controversia.^[9b]

[5] a) M. L. Pegis, C. F. Wise, D. J. Martin, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2340–2391; b) *Advances in catalytic activation of dioxygen by metal complexes*, L. I. Simándi (Ed.) in *Catalysis by Metal Complexes* vol. 26, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002.

[6] a) *Photosynthesis and Bioenergetics*, J. Barber, A. V. Ruban (Ed.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London, 2018.

[7] U. Steger, W. Achterberg, K. Blok, H. Bode, W. Frenz, C. Gather, G. Hanekamp, D. Imboden, M. Jahnke, M. Kost, R. Kurz, H. G. Nützinger, T. Ziesemer in *Sustainable development and innovation in the energy sector*, F. Wütscher (Ed.), Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2005 (p. 32).

[8] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974–13005.

[9] a) J. M. Thomsen, D. L. Huang, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12452–12472; b) S. Fukuzumi, D. Hong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 645–659.

Objetivos

De acuerdo con las pinceladas indicadas anteriormente, a través del desarrollo de esta Memoria se han perseguido fundamentalmente los dos objetivos que se indican a continuación:

- El primero de ellos, al cual se ha dedicado mucha más atención, se ha centrado en el estudio de complejos de rodio e iridio con oxígeno con el ánimo de activarlo y de elucidar los caminos de reacción a través de los cuales llevan a cabo tal activación. Así mismo, se ha planteado la búsqueda de las condiciones necesarias para la posterior transferencia a olefinas (formación de enlaces C–O), dedicando especial atención a los aspectos mecanicistas de estas reacciones.
- El segundo de ellos se ha centrado en la elucidación de las verdaderas especies catalíticamente activas en la reacción de oxidación de agua llevadas a cabo por un par de complejos de iridio seleccionados.

En consonancia con estos objetivos, la Memoria se ha estructurado en dos bloques. Uno está dedicado a las reacciones de activación de oxígeno y de oxigenación y otro al estudio de la reacción de oxidación de agua. Cada uno de ellos cuenta con su propia Introducción, y en el primero de ellos, el apartado Resultados y Discusión se ha dividido en dos, uno relativo a los complejos de rodio y otro a los de iridio. La Memoria se completa con el apartado Conclusiones, una Parte Experimental conjunta para ambas temáticas y un Apéndice que contiene los datos cristalográficos de los complejos estudiados por difracción de rayos-X.

Metodología

La base metodológica y puntos de partida empleados para la consecución de los objetivos indicados ha sido la siguiente:

- Utilización de complejos de rodio(I) e iridio(I) con ligandos robustos frente a la oxidación como modelos funciones para la identificación de especies oxigenadas organometálicas que a su vez incorporen olefinas susceptibles de formar enlaces C–O para la preparación de compuestos oxigenados.
- Estudios mediante cálculos DFT, llevados a cabo por el Prof. A Lledós (Universidad Autónoma de Barcelona) y el Dr. J. A. López (Universidad de Zaragoza), de plausibles mecanismos para la activación y transferencia de

oxígeno a la olefina, como punto de partida para la obtención de las claves que determinan la formación del enlace C-O.

- Estudios mecanicistas a través de medidas de consumo de oxígeno y del seguimiento de las reacciones por RMN para la identificación de intermedios en aras de corroborar/complementar los estudios teóricos.
- Estudios electroquímicos mediante la utilización de electrodos modificados con complejos de iridio(III) para la determinación de la actividad catalítica de los mismos en la reacción de oxidación de agua, llevados a cabo en colaboración con el Dr. D. Hetterscheid (Universidad de Leiden) (estancia de tres meses).
- Estudios de determinación estructural mediante difracción de rayos-X, llevados a cabo por el Dr. J. A. López (Universidad de Zaragoza), en aras de confirmar la estructura molecular de diversos complejos seleccionados y de XPS llevados a cabo por el Prof. J. W. Hans Niemantsverdriet del laboratorio SynCat@DIFFER-Eindhoven, para las muestras sólidas.
- Los aspectos más metodológicos desde el punto de vista experimental se encuentran detallados en las primeras páginas de la parte Experimental.

Como consideraciones de interés general indicaremos que para todos los compuestos estudiados cristalográficamente se muestra el ORTEP (a nivel 50 %) y que en todas ellas se han omitido los hidrógenos, las moléculas de disolvente (excepto los que tienen alguna relevancia) y los contraiones en su caso. Todos los compuestos estudiados por difracción de rayos-X (y casi todos los que se han preparado) son quirales, pero como todos ellos cristalizan en un grupo espacial aquiral, ambos enantiómeros se encuentran en el cristal, si bien sólo se describe uno de los enantiómeros. El código de color se ha mantenido a lo largo de toda la Memoria siendo: Ir, verde metálico; Rh, bronce metálico; N, azul; O, rojo; C, gris; H, negro; Br, verde oscuro. Para evitar confusiones, todas las estructuras modelizadas por cálculos DFT se presentan con un modelo de varillas, manteniendo el mismo código de color. Con referencia a los espectros de RMN, todos ellos están medidos a temperatura ambiente excepto que se indique lo contrario. Para los números decimales se ha utilizado la notación inglesa. Por último, si bien la IUPAC recomienda la colocación de los ligandos en un complejo dado por orden alfabético, se ha preferido mantener un criterio estructural para evitar un 'baile' de ligandos que dificultaría la lectura.

Complejos de rodio e iridio en reacciones de activación de oxígeno y oxigenación

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de oxidación y oxigenación constituyen procesos de vital importancia en la química actual ya que a través de ellas pueden obtenerse productos de alto valor añadido, como aldehídos, cetonas, epóxidos o alcoholes a partir de reactivos hidrocarbonados.^[10] Este valor se aumenta considerablemente si las reacciones se llevan a cabo utilizando oxígeno debido a su carácter amigable con el medio ambiente, además de ser barato y abundante.^[11] Sin embargo, la dificultad para controlar su reactividad en un amplio rango de sistemas sintéticos hace que el desarrollo de nuevos complejos metal-oxígeno capaces de llevar a cabo oxifuncionalizaciones quimioselectivas continúe siendo uno de los mayores retos en química.^[12] De hecho, el uso del oxígeno a nivel industrial se encuentra limitado a unos pocos ejemplos que incluyen el proceso Wacker para la síntesis de acetaldehído,^[13] la epoxidación de etileno o propileno sobre óxidos de plata,^[14] o el proceso SOHIO para la síntesis de acrilonitrilo.^[15] No obstante, la utilización de oxígeno a nivel de laboratorio se encuentra más extendida y existen numerosos ejemplos basados en la ‘*oxidase-activity*’ de complejos de cobre^[16] y paladio,^[17] –en los que el papel del oxígeno se centra en el aporte de los electrones necesarios para la regeneración del catalizador– siendo minoritarios aquellos en los que el oxígeno participa realmente en la formación del enlace C–O (‘*oxygenase-activity*’).

-
- [10] Véase por ejemplo: a) *Organometallic Oxidation Catalysis*, F. Meyer, C. Limberg (Ed.), Springer: Berlin Heidelberg New York, 2007; b) *Modern Oxidation Methods*, J. E. Bäckvall, J.-E. (Ed.), Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [11] a) E. Roduner, W. Kaim, B. Sarkar, V. B. Urlacher, J. Pleiss, R. Gläser, W.-D. Einicke, G. A. Sprenger, U. Beifus, E. Klemm, C. Liebner, H. Hieronymus, S.-F. Hsu, B. Plietker, S. Laschat, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 82–112; b) Z. Shi, C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3381–3430.
- [12] a) L. Boisvert, K. I. Goldberg, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 899–910; b) R. A. Sheldon, et al *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Chapter 4.
- [13] a) A. Stirling, N. N. Nair, A. Lledós, G. Ujaque, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4940–4952; b) R. Jira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9034–9037.
- [14] A. Ramírez, J. L. Hueso, H. Suarez, R. Mallada, A. Ibarra, S. Irusta, J. Santamaría, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11158–11161.
- [15] a) D. Cespi, F. Passarini, E. Neri, I. Vassura, L. Ciacci, F. Cavani, *J. Clean. Prod.* **2014**, *69*, 17–25; b) K. Weissmehl, H.-J. Arpe in *Industrial Organic Chemistry*, 3th Edition. K. Sora (Ed.), VCH: Weinheim, 1997.
- [16] Véase por ejemplo: a) S. L. Zultanski, J. Zhao, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6416–6419; b) A. S.-K. Tsang, A. Kapat, F. Schoenebeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 518–526; c) S. D. McCann, S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1756–1766; d) M. S. Askari, K. V. N. Esguerra, J.-P. Lumb, X. Ottenwaelder, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8665–8672; e) S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozłowski, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234–6458.
- [17] Véase por ejemplo: a) P. B. White, J. N. Jaworski, C. G. Fry, B. S. Dolinar, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4869–4880 y referencias incluidas; b) J. J. Dong, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 734–744; c) A. J. Ingram, K. L. Walker, R. N. Zare, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13632–13646.

En este contexto, es interesante indicar que una buena parte de los métodos de oxigenación catalíticos involucran oxo-complejos de metales de la mitad y final de las series de transición. En particular, la capacidad oxidante de estas especies ha sido la elección de la Naturaleza, encontrando sus máximos representantes en la familia de enzimas que constituyen el conocido citocromo P450 (Fe),^[18] o las proteínas tipo 3 de cobre como las tirosinasas.^[19] A modo ilustrativo la figura 1 muestra los sitios activos en citocromo P450 (izda) y tirosinasa (dcha). El primero contiene una unidad 'N₄Fe=O' mientras que el segundo muestra una unidad Cu₂O₂.

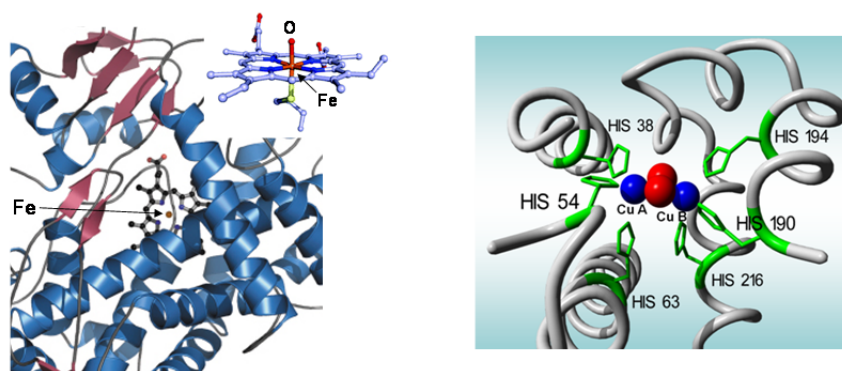


Figura 1. Sitios activos en citocromo P450 (izda) y tirosinasa (dcha).

No es entonces de extrañar que muchos de los modelos sintéticos que llevan a cabo oxigenaciones de enlaces C–H deriven del estudio de metaloporfirinas y ligandos relacionados en complejos fundamentalmente de hierro,^[20] o manganeso,^[21] así como en especies dinucleares de cobre.^[22]

-
- [18] a) A. Eichler, Ł. Gricman, S. Herter, P. P. Kelly, N. J. Turner, J. Pleiss, S. L. Flitsch, *ChemBioChem* **2016**, 17, 426–432; b) G.-D. Roiban, M. T. Reetz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2208–2224 y referencias incluidas; c) K. Neufeld, B. Henßen, J. Pietruszka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13253–13257.
- [19] a) X. Lai, H. J. Wichers, M. Soler-López, B. W. Dijkstra, *Chem. Eur. J.* **2018**, 44, 47–55; b) E. Solem, F. Tuczek, H. Decker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2884–2888; c) M. Kanteev, M. Goldfeder, A. Fishman, *Protein Sci.* **2015**, 24, 1360–1369.
- [20] a) S. H. Bae, M. S. Seo, Y.-M. Lee, K.-B. Cho, W.-S. Kim, W. Nam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8027–8031; b) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2415–2423; c) M. Puri, L. Que, Jr., *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2443–2452; d) M. Sallmann, C. Limberg, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2734–2743; e) N. Kindermann, E. Bill, S. Dechert, S. Demeshko, E. J. Reijerse, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1738–1743; f) S. Chatterjee, T. K. Paine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9338–9342; g) C. Gally, B. M. Nestl, B. Hauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 12952–12956; h) A. C. Lindhorst, S. Haslinger, F. E. Kühn, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17193–17212.
- [21] a) C. Deville, S. K. Padamati, J. Sundberg, V. McKee, W. R. Browne, C. J. McKenzie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 545–549; b) J. A. Kovacs, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2744–2753; c) H. M. Neu, R. A. Baglia, D. P. Goldberg, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2754–2764; d) H. M. Neu, J. Jung, R. A. Baglia, M. A. Siegler, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4614–4617.
- [22] a) B. D. Neisen, N. L. Gagnon, D. Dhar, A. D. Spaeth, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 10220–10223; b) E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6364–6375 y referencias incluidas; c) S. Itoh, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2066–2074; d) J. Serrano-Plana, I. Garcia-Bosch, A. Company, M. Costas, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2397–2406.

A pesar del notorio interés en este campo, la naturaleza triplete del oxígeno inhibe la reacción directa con la mayor parte de los sustratos orgánicos (en estado singlete) y, en consecuencia, las barreras cinéticas y de spín deben de circunvalarse en aras de utilizar el oxígeno en este tipo de reacciones, lo que en general se lleva a cabo por coordinación a un metal de transición.^[23]

En términos generales, el proceso de activación reductora de oxígeno requiere una serie de etapas elementales en las que se encuentran implicados una amplia gama de intermedios. No obstante, la hipótesis mecanicista comúnmente aceptada en el caso de metales de la mitad de la serie de transición se muestra en la figura 2. La unión de la molécula de oxígeno al centro metálico suele ir asociada a la reducción del mismo en un electrón para dar lugar a un complejo de tipo superóxido. Esta reacción tiene gran relevancia, ya que transforma el dióxígeno (triplete), de gran inercia química, en un doblete de mayor reactividad.

A continuación, una reacción de transferencia interna de un electrón lo transforma en un ligando peróxido. La ruptura del enlace O–O requiere, en general, la participación de un átomo de hidrógeno (desde el superóxido-complejo) o de un protón (desde el peróxido-complejo) lo que da lugar a hidroperóxido-derivados. Sobre ellos, la ruptura homo- o heterolítica de dicho enlace conduce al óxido correspondiente.^[24]

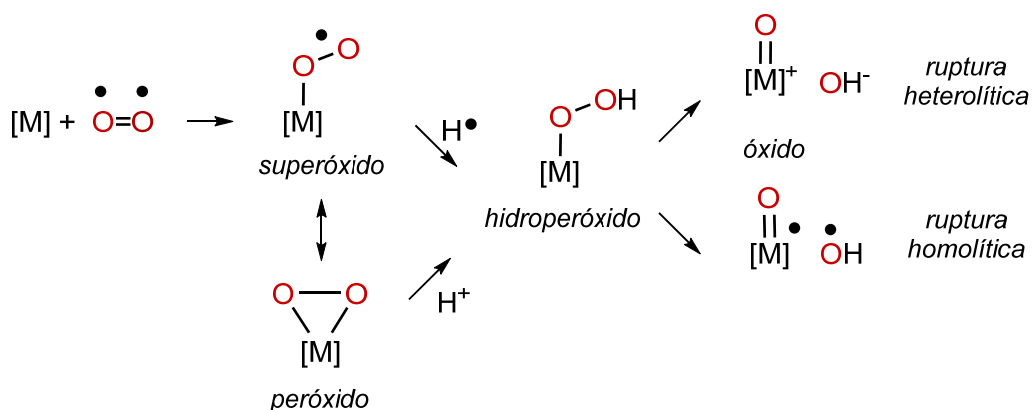


Figura 2. Intermedios en la activación reductora de oxígeno en citocromo P450 ($M = Fe$).

En la versión dinuclear, los intermedios son complejos de tipo superóxido, peróxido u óxido puente a dos metales (figura 3).^[24]

[23] I. Garcia-Bosch, X. Ribas, M. Costas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 179–187.

[24] K. Ray, F. F. Pfaff, B. Wang, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13942–13958.

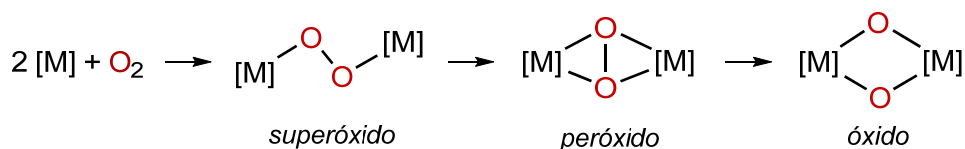


Figura 3. Intermedios en la activación reductora de oxígeno en el sitio activo de tirosinasa (M = Cu).

Junto con los intermedios anteriores, derivados de la química bioinorgánica, la contribución a este campo del estudio de complejos con otros metales de transición es también notable. Sin ánimo de ser exhaustivos, se pueden destacar un bis(óxido) de cromo (figura 4a), cuya particularidad estriba en que ambos átomos de oxígeno provienen de la *'misma molécula'*, a pesar de ser una reacción prohibida por spin,^[25] y un bis(superoxido) de paladio, en el que dos ligandos O_2^- paramagnéticos se encuentran unidos a un átomo de paladio(II) (figura 4b).^[26] Con referencia a metales del grupo 9 son mencionables los complejos dinucleares de iridio(IV) con uno^[27] o dos^[28] ligandos óxido puente (figura 4c) y el complejo de rodio(III), también dinuclear, que contiene los ligandos peróxido e hidroperoxido actuando de puente a dos centros metálicos (figura 4d).^[29]

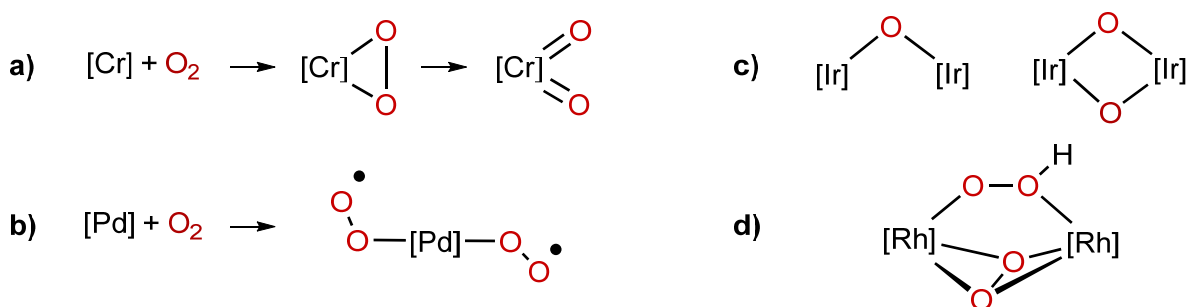


Figura 4. Diversos complejos implicados en la activación de oxígeno.

La amplia variedad de intermedios y posibilidades mostradas ilustran que el camino para la activación de oxígeno es uno de los más intrincados y complicados, donde además, sutiles variaciones pueden llevar asociados cambios relevantes. Por ejemplo, no deja de ser llamativo que dos complejos de níquel similares, ambos coordinados a un

[25] a) E. S. Akturk, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14974–14977; b) F. Dai, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16774–16776.

[26] X. Cai, S. Majumdar, G. C. Fortman, C. S. J. Cazin, A. M. Z. Slawin, C. Lhermitte, R. Prabhakar, M. E. Germain, T. Palluccio, S. P. Nolan, E. V. Rybak-Akimova, M. Temprado, B. Captain, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1290–1293.

[27] M. C. Lehman, D. R. Pahls, J. M. Meredith, R. D. Sommer, D. M. Heinekey, T. R. Cundari, E. A. Ison, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3574–3584.

[28] T.-R. Chen, F.-S. Wu, H.-P. Lee, K. H.-C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3643–3646.

[29] C. Tejel, M. A. Ciriano, S. Jiménez, V. Passarelli, J. A. López, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2093–2096.

ligando tipo macrocíclico- N_4 (n-TMC) den lugar a un peroxo-complejo de gran inercia química o a un superoxo-derivado activo en oxigenación, en función del tamaño del anillo macrocíclico (12 o 14 eslabones) que soporta al centro metálico (figura 5).^[30]

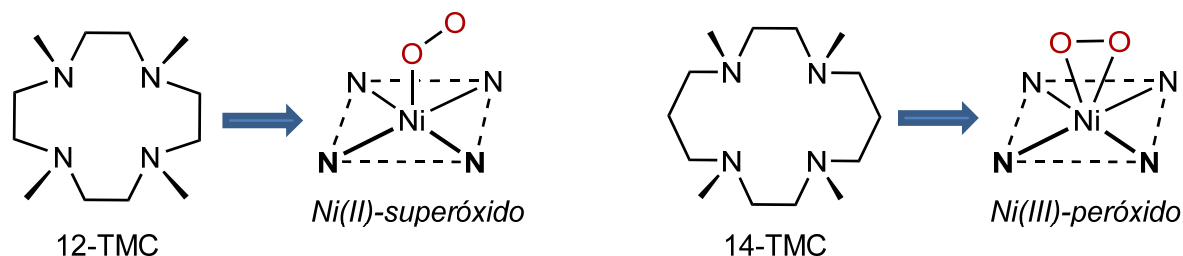


Figura 5. Superoxido vs peróxido en función del número de eslabones del ligando cyclam (n-TMC).

Este panorama resulta todavía más complejo si consideramos que tras el proceso de activación de la molécula de oxígeno es preciso llevar a cabo la reacción de acoplamiento entre oxígeno y un hidrocarburo para generar un nuevo enlace C–O. En este contexto, las claves que gobiernan la formación (o no) del enlace C–O están pobremente comprendidas a día de hoy, lo que dificulta en gran manera el diseño de nuevos catalizadores para llevar a cabo oxigenaciones utilizando oxígeno como oxidante primario.

Reactividad de complejos olefínicos de rodio e iridio con oxígeno

La capacidad de complejos de rodio e iridio para catalizar reacciones de oxigenación con oxígeno es conocida desde hace tiempo gracias a los trabajos pioneros de Mimoun a finales de los años ochenta.^[31] Sin embargo, tuvieron que pasar cerca de tres décadas para que se iniciara la comprensión de los caminos de reacción implicados. Una de las claves para este avance fueron los estudios en el ámbito de la química organometálica de modelos funcionales que, junto con la unidad 'M'(olefina)' (M = Rh, Ir), incorporan ligandos *N*-dadores di-, tri-, o tetradentados de gran resistencia a la oxidación.^[32]

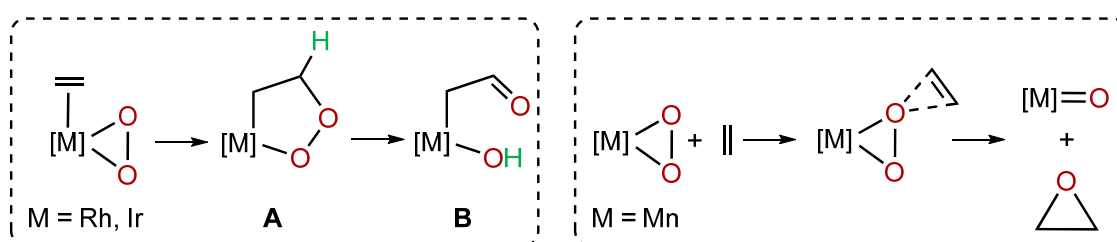
En términos generales podemos indicar que las reacciones de oxigenación con estos metales son procesos centrados en el metal, requiriendo la coordinación simultánea de la olefina y de la molécula de oxígeno. Por lo tanto, un tipo de intermedios clave son los

[30] a) J. Cho, R. Sarangi, W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1321–1330; b) J. Cho, R. Sarangi, J. Annaraj, S. Y. Kim, M. Kubo, T. Ogura, E. I. Solomon, W. Nam, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 568–572.

[31] H. Mimoun in *Metal Complexes in Oxidation*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, J. A. (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol 6, chap 61.3., Pergamon Press: Oxford, 1987.

[32] a) C. Tejel, M. A. Ciriano, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *22*, 97–124; b) B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4142–4157.

complejos con el fragmento ' $M^{III}(O_2)(olefina)$ ' (esquema 1), en los que la reacción de formación del enlace C–O es de esperar que tenga lugar a través de mecanismos de esfera interna. Esta situación es completamente diferente a la observada en complejos de metales de la mitad de las series de transición, para los que, tras años de controversia,^[33] se acepta que la formación del enlace C–O tiene lugar a través de reacciones de esfera externa, que no requieren la coordinación previa de la olefina al centro metálico (esquema 1). Muy probablemente, esta diferencia es el origen de la selectividad de los primeros hacia compuestos carbonilados (aldehídos, cetonas) o hacia epóxidos de los segundos.



Esquema 1. Mecanismos de esfera interna ($M = Rh, Ir$) y externa ($M = Mn$) en la formación del enlace C–O.

La evolución de los complejos de tipo ' $M^{III}(O_2)(olefina)$ ' ($M = Rh, Ir$) hacia 1-metal-2,3-dioxolenos (**A**, esquema 1), a través de una reacción de cicloadición 1,3-dipolar propuesta por Mimoun,^[31] fue definitivamente confirmada por A. W. Gal en 2001.^[34] Así, la reacción de $[Rh(tpa)(C_2H_4)]PF_6$ ($tpa = \text{tris}(2\text{-piridilmetil})\text{amina}$) con aire da lugar al complejo $[Rh(tpa)(O_2C_2H_4)]PF_6$ que contiene el fragmento 1-roda-2,3-dioxoleno (figura 6). Es interesante indicar que la formación del dioxoleno sólo es posible si la reacción se lleva a cabo en fase *sólido-gas*, ya que si se lleva a cabo en disolución se produce fundamentalmente la pérdida de etileno.

La transformación del complejo $[Rh(tpa)(O_2C_2H_4)]PF_6$ (**A**, esquema 1) en el isómero $[Rh(tpa)(CH_2CHO)(OH)]PF_6$, que contiene los ligandos hidróxido y formilmetil (**B**, esquema 1), tiene lugar por activación fotoquímica o catálisis ácida, e implica el paso del átomo de hidrógeno marcado en verde al oxígeno (esquema 1), posibilitando así la ruptura del enlace O–O y la formación del enlace doble C=O.^[35]

[33] D. V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 645–652.

[34] M. Krom, R. G. E. Coumans, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2106–2108.

[35] M. Krom, R. G. E. Coumans, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 575–579.

La influencia que tienen cambios sutiles sobre las reacciones con oxígeno (antes comentada para los complejos de níquel, figura 5) queda también reflejada en la respuesta del complejo $[\text{Rh}(\text{Metpa})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ [Metpa = (6-metil-2-piridilmetil)bis(2-piridilmetil)amina] frente a oxígeno, que es considerablemente más lenta que en el caso anterior. Así, mientras que el complejo de rodio con tpa se transforma completamente en la especie 1-roda-2,3-dioxoleno en dos días, el que contiene el ligando Metpa llega a un 45% de conversión tras *siete meses* de exposición al oxígeno. En otras palabras, la sustitución del protón *orto* de una de las piridinas por un metilo ralentiza sobremanera la reacción.^[36] En el mismo sentido, un mayor encumbramiento del ligando N-dador origina un cambio más dramático en la reactividad y así, el complejo $[\text{Rh}(\text{Me}_3\text{tpa})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ [Me_3tpa = tris(6-metil-2-piridilmetil)amina)], en el que se han sustituido los tres protones *orto* de las piridinas por metilos, reacciona con oxígeno para dar lugar a $[\text{Rh}(\text{Me}_3\text{tpa})(\text{O}_2)]\text{PF}_6$ (figura 6) correspondiente a la simple reacción de reemplazo de etileno por oxígeno.^[37]

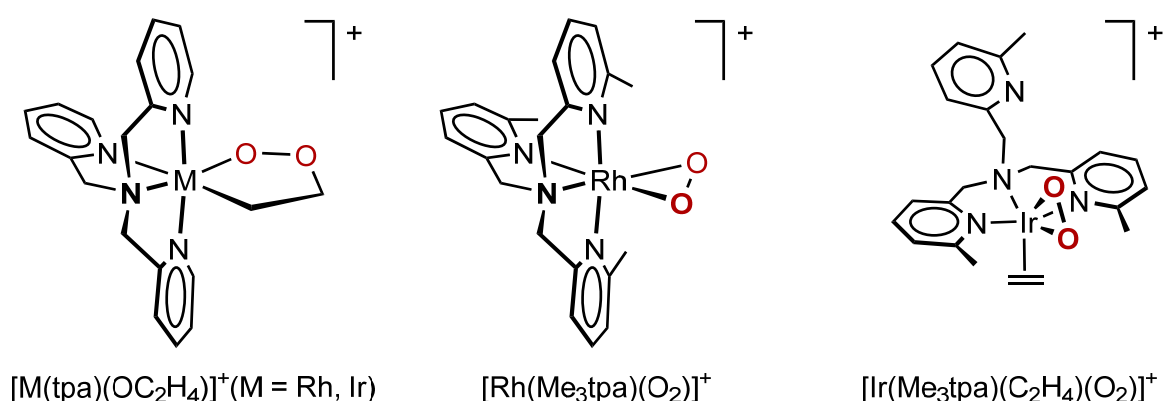


Figura 6. Diversas especies oxigenadas de rodio e iridio con ligandos de tipo tpa.

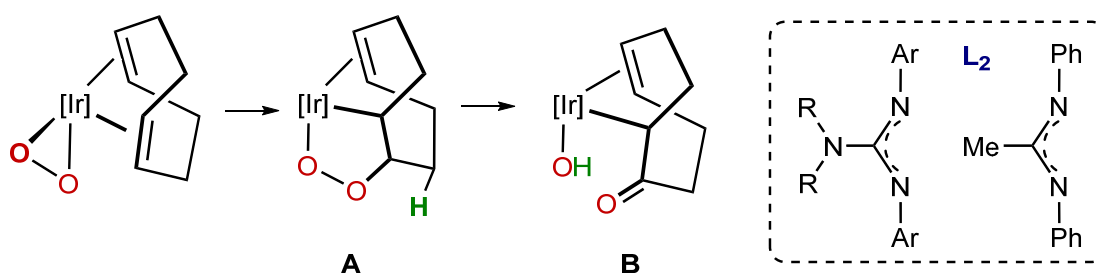
En el caso de los complejos análogos de iridio, la influencia del ligando trípode-N₃ en el resultado de las reacciones con oxígeno es también considerable. Así, el compuesto $[\text{Ir}(\text{tpa})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ presenta un comportamiento similar al de rodio, dando lugar al 1-irida-2,3-dioxoleno (figura 6) que evoluciona espontáneamente al isómero hidróxido-formilmetil (**B**, esquema 1),^[36] mientras que $[\text{Ir}(\text{Me}_3\text{tpa})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$, a diferencia del de rodio, da lugar al peroxo-etileno complejo $[\text{Ir}(\text{Me}_3\text{tpa})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{O}_2)]\text{PF}_6$, en el que no sucede la reacción de acoplamiento entre la olefina y el oxígeno (figura 6).^[37] Las

[36] M. Krom, T. P. J. Peters, R. G. E. Coumans, T. J. J. Sciarone, J. Hoogboom, S. I. ter Beek, P. P. J. Schlebos, J. M. M. Smits, R. de Gelder, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1072–1087.

[37] B. de Bruin, T. P. J. Peters, J. B. M. Wilting, S. Thewissen, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2671–2680.

razones por las cuales se forma (o no) el enlace C–O en este tipo de complejos son todavía desconocidas.

Más recientemente, J.-U. Rohde ha llevado a cabo un estudio sistemático de la reactividad frente a oxígeno de una familia de complejos de iridio de formulación general $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$ que contienen la diolefina 1,5-ciclooctadieno (cod) y ligandos bidentados N-dadores (L_2) como guanidinato^[38] o N,N'-difenilacetamidamido^[39] (esquema 2). El resultado inicial de las reacciones de estos compuestos con oxígeno son muy probablemente los peróxido-derivados $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (esquema 2) que fueron caracterizados '*in situ*' debido a su inestabilidad en disolución. Los productos de su evolución, a propuesta de los autores, serían complejos del tipo hidróxido-2-oxociclooctenil (**B**, esquema 2) de acuerdo con los datos de espectrometría de masas. Muy probablemente, la formación de los mismos tendría lugar a través de intermedios 1-irida-2,3-dioxolenos similares a los comentados anteriormente.



Esquema 2. Intermedios oxigenados y productos de evolución en complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{L}_2)(\text{cod})]$.

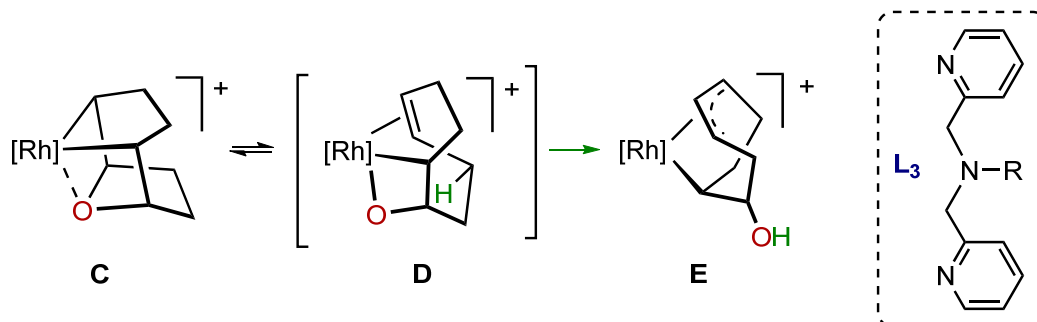
La diferencia más significativa en cuanto a la reactividad de esta familia de complejos con oxígeno puede relacionarse con el efecto estérico que proporcionan los grupos arilo sobre los nitrógenos de tal manera, que en el caso de $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, la reacción con oxígeno es reversible.^[38c]

En el caso de complejos con el fragmento ' $\text{Rh}(\text{cod})$ ' y ligandos trípode- N_3 tales como 1,4,7-triazaciclononano (Cn), bis(2-piridilmetil)amina (bpa) o n-butil-bis(piridilmetil)amina (Bubpa), ninguno de ellos reacciona con oxígeno en diclorometano en ausencia de aditivos. Sin embargo, si el disolvente es acetonitrilo, el compuesto $[\text{Rh}(\text{Bubpa})(\text{cod})]\text{PF}_6$ da lugar a un intermedio que contiene el fragmento

[38] a) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2564–2580; b) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2876–2878; c) J.-U. Rohde, M. R. Kelley, W.-T. Lee, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11461–11463.

[39] M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 527–537.

oxabibiclononadiil (**C**, esquema 3), que evoluciona al producto final con la unidad hidroxibiclooctenil (**E**, esquema 3). Un hidroxibiclooctenil similar puede obtenerse desde $[\text{Rh}(\text{bpa})(\text{cod})]\text{PF}_6$ en diclorometano, si bien se requiere la presencia de ácido como catalizador.^[40] En ambos casos, se emplea un mol de oxígeno por mol de complejo, quedando sin determinar el destino del segundo átomo de oxígeno.



Esquema 3. Intermedios oxigenados y productos en complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{L}_3)(\text{cod})]$.

Para la transformación del complejo oxabibiclononadiil en el hidroxibiclooctenil los autores proponen la participación del intermediario 1-rod-2-oxetano (**D**, esquema 3), que no pudo ser detectado, en el que tendría lugar la migración del hidrógeno marcado en verde al oxígeno para generar el fragmento alilo (esquema 3).

En este contexto, hay que indicar que complejos con un metalacido de cuatro eslabones, 1-metal-2-oxetano ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), son conocidos desde los trabajos pioneros de Milstein, quien los preparó por reacciones de adición oxidante de bromohidrin a $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3]$, seguidas de una posterior desprotonación del alcohol.^[41] Sin embargo, es mucho más habitual que sean el resultado de las reacciones de oxigenación de complejos de rodio(I) e iridio(I) incorporando ligandos trípode N-dadores con peróxido de hidrógeno.^{[42],[43]} Por el contrario, aquellos que provienen de reacciones con oxígeno son

[40] B. de Bruin, J. A. Brands, J. J. J. M. Donners, M. P. J. Donners, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, A. L. Spek, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2921–2936.

[41] M. J. Calhorda, A. M. Galvão, C. Ünaleroğlu, A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 3316–3325.

[42] A. Dauth, J. A. Love, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2010–2047.

[43] a) A. N. Desnoyer, S. Behyan, B. O. Patrick, A. Dauth, J. A. Love, P. Kennepohl, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 13–15; b) A. Dauth, C. Rigling, J. Tsoung, J. A. Love, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17180–17191; c) P. H. M. Budzelaar, A. N. J. Blok, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2385–2391; d) T. Sciarone, J. Hoogboom, P. P. J. Schlebos, P. H. M. Budzelaar, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 457–464; e) B. de Bruin, J. A. W. Verhagen, C. H. J. Schouten, A. W. Gal, D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 416–422; f) B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. A. W. Verhagen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 298–312; g) T. C. Flood, M. Iimura, J. M. Perotti, A. L. Rheingold, T. E. Concolino, *Chem. Commun.* **2000**, 1681–1682; h) B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. J. J. M. Donners, B. E. C. Christiaans, P. P. J. Schlebos, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. L. Spek, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2063–2067.

mucho más escasos con sólo tres ejemplos en la química de rodio e iridio. El de iridio, $[\text{Ir}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{OC}_8\text{H}_{12})](\text{NBu}_4)_2$, es un complejo mononuclear^[44] mientras que los de rodio, $[\{\text{Rh}(\text{L}_2)(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (L_2 = difeniltriazenuro, 5,7-dimetil-1,8-naftiridonato), son dinucleares,^[45] probablemente debido a la diferente hapticidad del ligando auxiliar (figura 7).

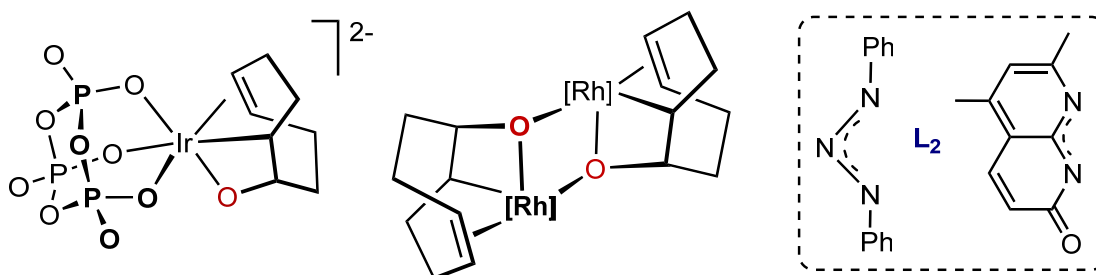


Figura 7. 1-metal-2-oxetano-complejos de rodio e iridio preparados por oxigenaciones con oxígeno.

Es de destacar que en estos tres casos se consumen 0.5 moles de oxígeno por mol de átomo metálico por lo que se trata de reacciones con un 100% de economía atómica. Además, este dato sugiere un camino dinuclear para la activación de oxígeno y posterior transferencia a la olefina, que quedó definitivamente confirmado mediante el cálculo por DFT del perfil completo de la reacción para el caso de $[\{\text{Rh}(\text{tz})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (figura 8).^[45a]

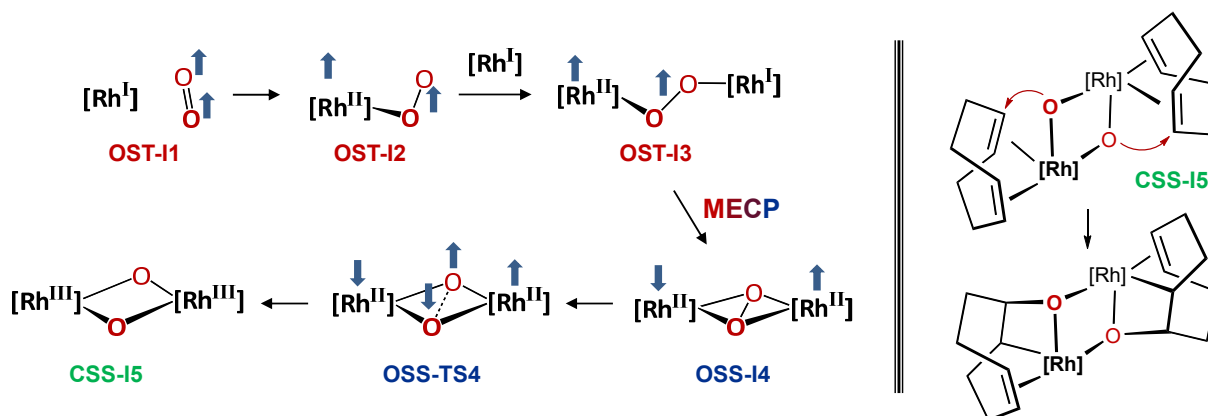


Figura 8. Perfil de la reacción calculado (DFT) para la oxigenación de $[\text{Rh}(\text{tz})(\text{cod})]$ ($[\text{Rh}^{\text{I}}]$). OST (open-shell-triplet), OSS (open-shell-singlet), CSS (close-shell-singlet).

La reacción se inicia por interacción de $[\text{Rh}(\text{tz})(\text{cod})]$ ($[\text{Rh}^{\text{I}}]$) con oxígeno para formar un superóxido de Rh(II) que es más estable que el correspondiente peróxido de

[44] V. W. Day, W. G. Klemperer, S. P. Lockledge, D. J. Main, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2031–2033.

[45] a) L. Vilella-Arribas, M. García-Melchor, D. Balcels, A. Lledós, J. A. López, S. Sancho, B. E. Villarroja, M. P. del Río, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5232–5243; b) M. P. del Río, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2502–2505; c) C. Tejel, M. A. Ciriano, E. Sola, M. P. del Río, G. Ríos-Moreno, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3267–3271.

Rh(III). La unión de este superóxido con una molécula del producto de partida conduce al intermedio **I3** con un ligando peróxido puente ' $\{Rh^{II}(\mu-\kappa^1:\kappa^1-O_2)Rh^{II}\}'$ ', que se isomeriza al que contiene el corazón ' $\{Rh^{II}(\mu-\kappa^1:\kappa^1-peroxo)Rh^{II}\}'$ ' (**I4**).

Esta isomerización está asociada a un cambio de spin desde la superficie OST a OSS, y en este intermedio tiene lugar la ruptura de la molécula de oxígeno para terminar en un bis(óxido) complejo (**I5**) que es más estable en la superficie CSS. Por último, la elevada electrofilia del ligando óxido es la responsable del ataque a la olefina lo que genera el producto de la reacción (figura 8, dcha).

No obstante lo anterior, en otras circunstancias se ha propuesto la participación de procesos de cadena radicalarios, como en la oxidación deshidrogenante del ligando 1,5-ciclooctadieno para transformarse en cicloocta-1,6-dien-1-ona en complejos de iridio.^[46]

Por otra parte, en el panorama mecanicista que estamos comentando, la participación de especies paramagnéticas no puede descartarse completamente.^[47] De hecho, el peroxo-complejo de iridio antes indicado, $[Ir(Me_3tpa)(C_2H_4)(O_2)]^+$ (figura 6, dcha) –en el que no tiene lugar la formación del enlace C–O– se transforma en una especie activa en oxigenación tras la reacción de oxidación en un electrón que conduce al complejo paramagnético de iridio(II) $[Ir(Me_3tpa)(C_2H_4)]^{2+}$. Así, su exposición a oxígeno en acetonitrilo da como resultado $[Ir(Me_3tpa)(CH_2CHO)(NCMe)]^{2+}$, con un ligando metilformil, en una reacción en la que se elimina un átomo de oxígeno y otro de hidrógeno.^[48]

Un último aspecto a considerar es la posibilidad de formar el enlace C–O mediante ataques nucleofílicos de grupos OH^- (o alcóxidos) a la olefina en reacciones tipo Wacker. En este sentido el complejo de rodio(II) relacionado $[Rh(Mebpa)(nbd)]^{2+}$ (Mebpa = (6-metil-2-piridilmetil)(2-piridilmetil)amina, nbd = 1,5-norbornadieno) reacciona con agua (en presencia de iones Cl^-) para dar un compuesto dinuclear que contiene el ligando 3-hidroxinorbornenil (figura 9, izda).^[49]

[46] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3119–3120.

[47] D. G. H. Hetterscheid, B. de Bruin, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *251*, 291–296.

[48] a) D. G. H. Hetterscheid, M. Bens, B. de Bruin, *Dalton Trans.* **2005**, 979–984; b) B. de Bruin, T. P. J. Peters, S. Thewissen, A. N. J. Blok, J. B. M. Wiling, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2135–2138.

[49] D. G. H. Hetterscheid, J. M. M. Smits, B. de Bruin, *Organometallics* **2004**, *23*, 4236–4246.

Otro ejemplo relevante en este contexto es el 1-irida-2-oxetano dinuclear preparado por Bera mediante reacciones de complejos de iridio(I) plano-cuadrados del tipo $[\text{Ir}(\text{Rnpy})(\text{cod})]$ (Rnpy = 1,8-naftiridinas con un grupo R en la posición 2) con agua (figura 9, dcha). En este caso los autores proponen, de acuerdo con cálculos DFT, un mecanismo de reacción que implica i) la adición oxidante de agua al centro de iridio(I) asistida por el átomo de nitrógeno de la piridina no-coordinada, ii) ataque nucleofílico del ligando hidróxido a la olefina y iii) eliminación de hidrógeno, formado con el ligando hidruro y el protón del alcohol resultante.^[50]

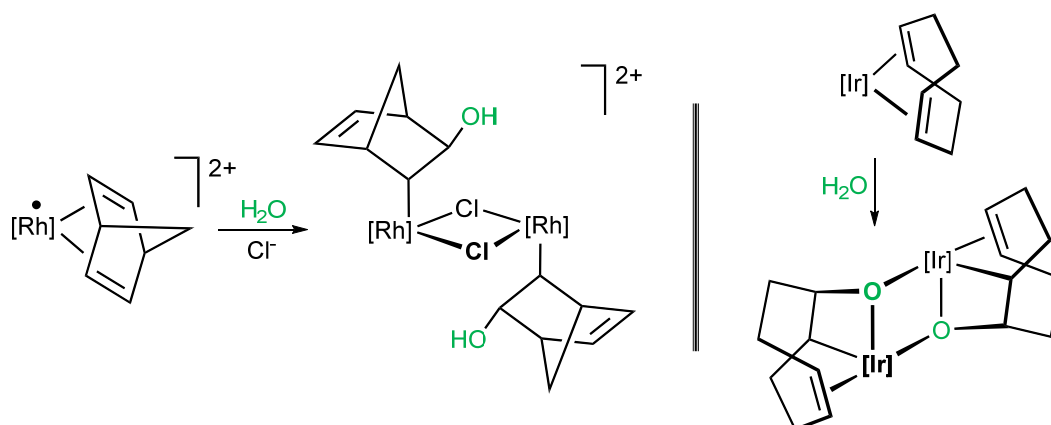


Figura 9. Reacciones tipo Wacker. $[\text{Rh}] = \text{Rh}(\text{Mebpa})$, $[\text{Ir}] = \text{Ir}(\text{pynapy})$.

De las pinceladas comentadas a lo largo de esta introducción queda patente la diversidad de intermedios y caminos de reacción implicados en la ruptura del enlace $\text{O}=\text{O}$ y posterior formación del enlace $\text{C}-\text{O}$ con una olefina. No obstante, la utilización de ligandos auxiliares robustos a la oxidación, en particular los N-dadores, ha dado lugar a una gran variedad de modelos funcionales para el desarrollo de la química organometálica de rodio e iridio relacionada. Además, con la excepción del complejo de iridio preparado por Klemperer (figura 7), los ligandos O-dadores no han sido utilizados en esta temática, por lo que decidimos explorar la potencialidad del ácido picolínico (Hpic), que combina una piridina (N-dador) con un grupo carboxilato (O-dador), para el desarrollo de esta Memoria.

A modo ilustrativo indicaremos que la forma desprotonada del ácido picolínico (pic^-) ha sido ampliamente usada en química de coordinación. Por ejemplo, unida a

[50] T. Ghatak, M. Sarkar, S. Dinda, I. Dutta, S. M. W. Rahaman, J. K. Bera, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6168–6171.

iridio(III) da lugar a complejos con interesantes propiedades fluorescentes;^[51] mientras que el complejo de cromo con tres picolinatos, $[\text{Cr}(\text{pic})_3]$, es quizás el más estudiado como antidiabético y contra la obesidad,^[52] además de ser uno de los complementos dietéticos más usados.^[53]

No obstante, tal vez su papel predominante sea el de co-ligando robusto en complejos que catalizan oxidaciones de compuestos orgánicos.^[54] Así, el sistema manganeso(II)/ácido picolínico es un excelente catalizador para la epoxidación de olefinas^[55] con ácido peracético, o con peróxido de hidrógeno a las correspondientes cetonas;^[56] el complejo de hierro, $[\text{Fe}(\text{Mepic})_3]$ (Mepic = 4-metilpicolinato), cataliza la oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno;^[57] y unido a paladio cataliza la oxidación de una gran variedad de alcoholes con oxígeno.^[58]

En otro tipo de reacciones, los complejos de molibdeno,^[59] $[\text{MoO}(\text{S}_2)_2(\text{pic})]^-$, y cobalto,^[60] $[\text{Co}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, son electrocatalizadores para la producción de hidrógeno en disolución acuosa.

[51] a) X. Wang, Y. Ma, S. Feng, L. Wang, J. Li, J. Zhang, *Org. Elect.* **2017**, *41*, 251–258; b) Z. Hao, H. Jiang, Y. Liu, Y. Zhang, J. Yu, Y. Wang, H. Tan, S. Su, W. Zhu, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 8542–8549.

[52] M. Peng, X. Yang, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *146*, 97–103.

[53] B. Liu, Y. Liu, J. Chai, X. Hu, D. Wu, B. Yang, *J. Inorg. Biochem.* **2016**, *164*, 110–118.

[54] A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 732–754.

[55] R. A. Moretti, J. Du Bois, T. D. P. Stack, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2528–2531.

[56] P. Saisaha, J. J. Dong, T. G. Meinds, J. W. de Boer, R. Hage, F. Mecozzi, J. B. Kasper, W. R. Browne, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3486–3495.

[57] S. Tanaka, Y. Kon, A. Ogawa, Y. Uesaka, M. Tamura, K. Sato, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2930–2938.

[58] C. Melero, O. N. Shishilov, E. Álvarez, P. Palma, J. Cámpora, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14087–14100.

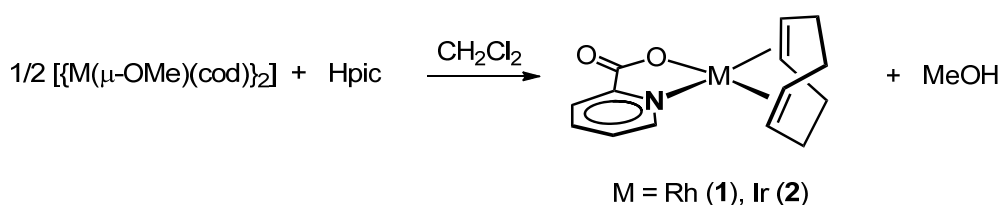
[59] B. R. Garrett, K. A. Click, C. B. Durr, C. M. Hadad, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13726–13731.

[60] L.-Z. Fu, L.-Z. Tang, Y.-X. Zhang, Q.-N. Liang, C. Fang, S.-Z. Zhan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 249–254.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Picolinato-complejos de rodio(I) e iridio(I)

El complejo de rodio con la diolefina 1,5-ciclooctadieno (cod), [Rh(pic)(cod)] (**1**), había sido previamente preparado por de Bruin et al. mediante la reacción de la sal de potasio del ligando (Kpic) con el cloro-complejo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$, si bien con rendimientos moderados (35%).^[61] Una ruta alternativa que proporciona mejores resultados (95 %) es la que se muestra en el esquema 4, en la que se utiliza $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})\}_2]$ como precursor.



Esquema 4. Síntesis de los complejos [M(pic)(cod)] (M = Rh, **1**; Ir, **2**).

Se trata de una reacción sencilla en la que la mayor acidez del ácido picolínico ($\text{p}K_a = 0.84$)^[62] respecto del metanol ($\text{p}K_a = 15.5$)^[63] origina la protonación de los ligandos metóxido y la incorporación del picolinato como ligando quelato-*N,O*.

Los datos analíticos y espectroscópicos de **1** están de acuerdo con la formulación propuesta. El espectro de masas de alta resolución (HR-MS) permitió la observación del ión molecular $[\text{M}+\text{Na}]^+$ con una abundancia relativa del 100 % y sus espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 son sencillos y reflejan la simetría C_s esperada en complejos plano-cuadrados de rodio(I) (figura 10). No obstante, en disolventes coordinantes como acetonitrilo, su espectro de ^1H RMN reveló un proceso fluxional que hace equivalentes los cuatro protones olefínicos (figura 10), y que no puede detenerse a -40°C . Este proceso dinámico puede racionalizarse considerando la participación de la especie pentacoordinada $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})(\text{NCMe})]$ (figura 10), en la que una sencilla *pseudorrotación* de Berry, seguida de la descoordinación de acetonitrilo, da lugar al

[61] D. G. H. Hetterscheid, C. Hendriksen, W. I. Dzik, J. M. M. Smits, E. R. H. van Eck, A. E. Rowan, V. Busico, M. Vacatello, V. Van Axel Castelli, A. Segre, E. Jellema, T. G. Bloemberg, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9746–9752.

[62] R. I. Gelb, J. S. Alper, *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 383–385.

[63] T. P. Silverstein, S. T. Heller, *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 690–695.

complejo **1** en el que el ligando picolinato se encuentra girado 180 °, lo que conduce a la equivalencia química de los cuatro protones olefínicos.

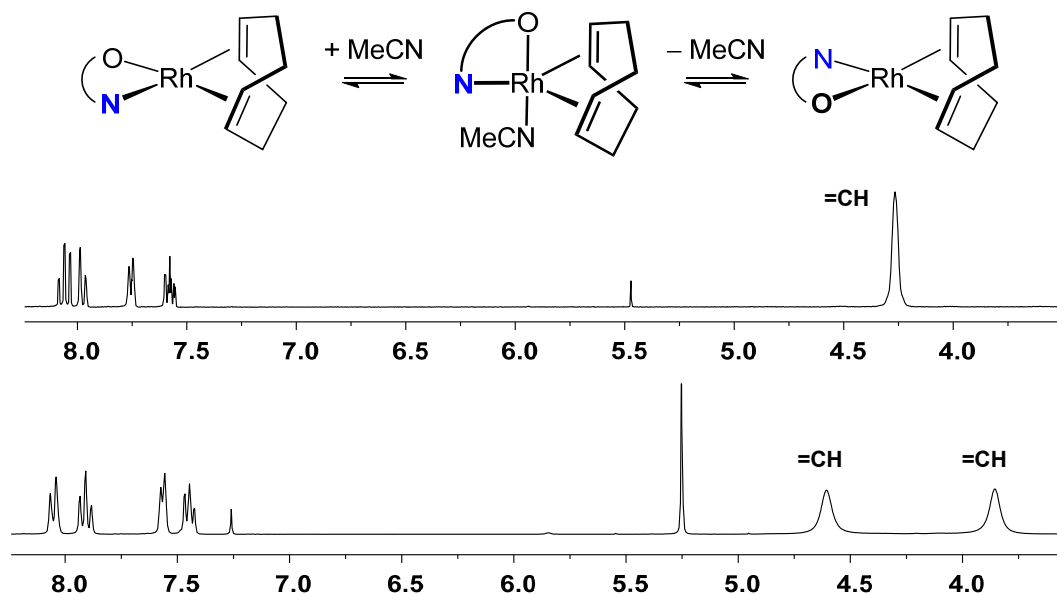
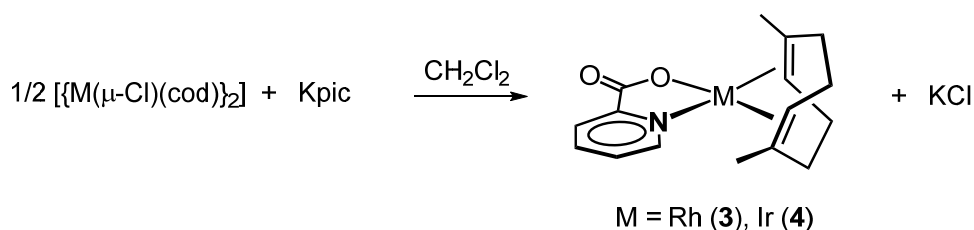


Figura 10. Regiones seleccionadas de los espectros de ^1H RMN en CDCl_3 (abajo) y CD_3CN (arriba) de **1**.

El complejo análogo de iridio(I), $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**), se preparó por una ruta sintética similar (esquema 4),^[64] y se aisló como un sólido rojo cristalino con muy buenos rendimientos (98 %). Su espectro de masas de alta resolución (HR-MS) permitió la observación del ión molecular $[\text{M}+\text{Na}]^+$ con una abundancia relativa del 100 %, y sus datos de RMN son similares a los descritos para el complejo de rodio **1**, presentando también un comportamiento fluxional en CD_3CN .

Los complejos relacionados con la diolefina 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno (Me_2cod), $[\text{M}(\text{pic})(\text{Me}_2\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Rh}$, **3**; Ir , **4**) se prepararon por reacción de la sal de potasio del ligando (Kpic) con los cloro-complejos $[\{\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{Me}_2\text{cod})\}_2]$ (esquema 5), dadas las dificultades en preparar los correspondientes metoxo-derivados.



Esquema 5. Síntesis de los complejos $[\text{M}(\text{pic})(\text{Me}_2\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Rh}$, **3**; Ir , **4**).

[64] Una preparativa similar (78 %): L. Carlton, J. J. Molapisi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 60–65.

Los complejos **3** y **4** se obtuvieron como sólidos naranja y rojo, respectivamente, con buenos rendimientos; y sus correspondientes iones moleculares $[M+H]^+$ se detectaron en sus espectros HR-MS. A diferencia de los compuestos **1** y **2**, la simetría local C_2 de la diolefina Me_2cod hace que las moléculas pierdan el plano de simetría molecular, por lo que se observaron en disolución como especies sin simetría. A modo ilustrativo, la figura 11 muestra el espectro de 1H RMN del complejo **3**, en el que se aprecian claramente los diez protones inequivalentes de la diolefina Me_2cod , y el espectro 1H -selnOe irradiando el protón H^{A6} en el que se observa el efecto nOe en el protón H^1 y el metilo, Me^1 , próximos a él.

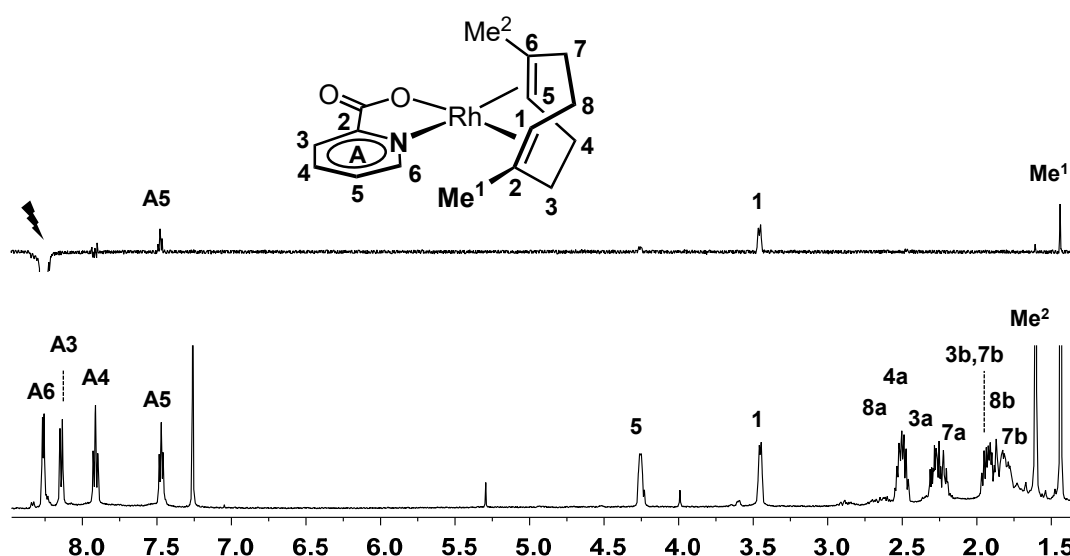


Figura 11. Espectro de 1H RMN en $CDCl_3$ (abajo) y 1H -selnOe irradiando H^{A6} (indicado con un rayo, arriba) de **3**.

2. Reacciones del sistema $[Rh(pic)(diolefina)]/Hpic$ con oxígeno

2.1 Oxigenación de 1,5-ciclooctadieno (cod)

Los primeros ensayos de las reacciones del complejo $[Rh(pic)(cod)]$ (**1**) con oxígeno fueron bastante desalentadores ya que sus disoluciones en diclorometano saturadas en oxígeno son razonablemente estables. No obstante, tras una semana de reacción, el espectro de 1H RMN (figura 12) reveló la formación de una nueva especie (marcada con círculos grises) si bien con una conversión muy baja (20 %).

Un cambio a un disolvente más polar y coordinante como acetonitrilo produjo un resultado similar, mientras que la adición de pequeñas cantidades de ácido (0.1 mol-

equiv. de HBF_4), aunque aceleró considerablemente la reacción, condujo a una mezcla compleja de productos de reacción entre los que se encuentra esta especie en un 25 % después de dos días de reacción.

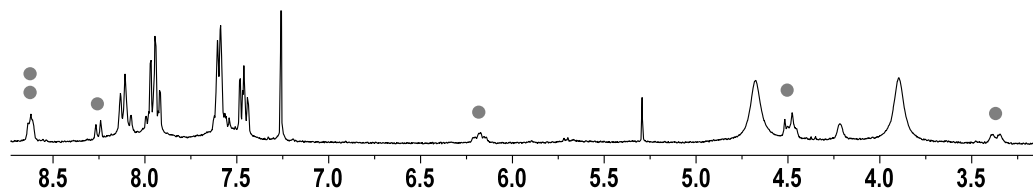
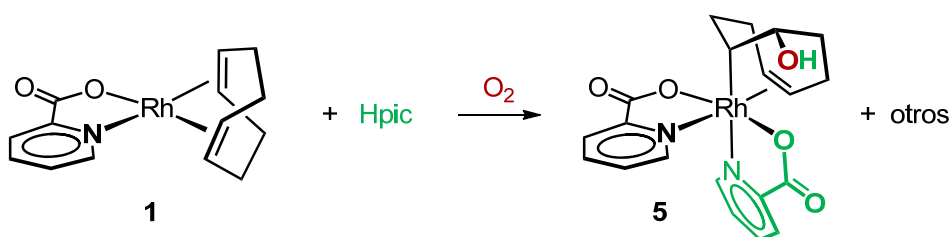


Figura 12. Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de **1** en CDCl_3 tras una semana de reacción con O_2 .

Una particularidad de la nueva especie es que contiene dos ligandos picolinato como se deduce de la relación de intensidades de las señales de cod y picolinato. En consecuencia, se llevaron a cabo las reacciones de $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**1**) con oxígeno en presencia de un mol-equiv. adicional de ácido picolínico, tanto en diclorometano como en acetonitrilo. En ambos casos, la cristalización de las disoluciones/suspensiones obtenidas condujo al nuevo complejo *trans-O,O-endo*- $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**5**), si bien el rendimiento en acetonitrilo (87 %) fue muy superior al obtenido en diclorometano (40 %). Como habíamos anticipado, el complejo **5** contiene dos ligandos picolinato, mientras que la diolefina 1,5-ciclooctadieno se ha transformado en el fragmento 1-roda-2-hidroxi-5-cicloocteno (esquema 6).



Esquema 6. Síntesis del complejo $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**5**).

Su estructura molecular se muestra en la figura 13 y la tabla 1 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. Se trata de un complejo de rodio(III), en el que el átomo metálico se encuentra en un entorno de coordinación octaédrico, unido a dos ligandos picolinato y a un fragmento $\text{HOC}_8\text{H}_{12}$ coordinado al rodio a través de un enlace $\sigma\text{-Rh-C1}$ y del doble enlace C5=C6 .

Dentro del fragmento orgánico oxigenado, un grupo hidróxido ($-\text{OH}$) unido a C2 se encuentra en posición *endo*. Esta configuración favorece la formación de un enlace de

hidrógeno adicional entre el protón del grupo OH y el oxígeno (O4) de uno de los ligandos picolinato, cuyos parámetros estructurales (tabla 1) indican que se trata de un enlace de fortaleza moderada.^[65]

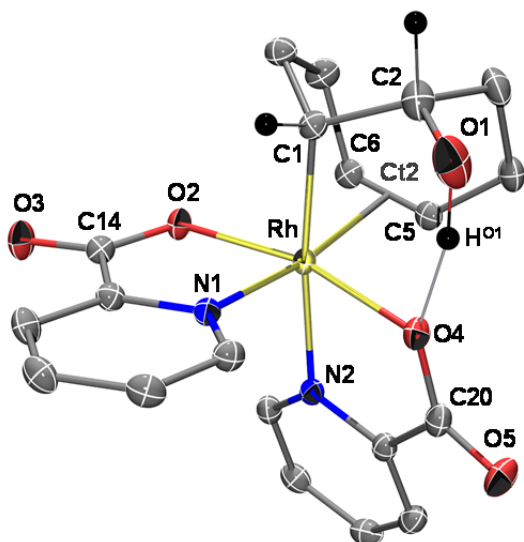


Figura 13. Estructura molecular de **5**.

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **5**.

Rh–O2	2.041(2)	O2–Rh–O4	165.1(1)
Rh–O4	2.044(2)	N1–Rh–Ct2	171.9(1)
Rh–N1	2.048(2)	C1–Rh–N2	173.4(1)
Rh–N2	2.185(2)	C1–Rh–O2	90.9(1)
Rh–C1	2.077(3)	C1–Rh–O4	98.4(1)
Rh–Ct2	2.151(3)	O2–Rh–N1	80.4(1)
C1–C2	1.523(4)	O4–Rh–N2	78.6(1)
C5–C6	1.376(4)		
C14–O2	1.298(3)	C20–O4	1.301(3)
C14–O3	1.225(3)	C20–O5	1.223(3)
O1–H01	1.057		
O4–H01	1.762	O1–H01–O4	159.0

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6

La distancia C5–C6 es más corta que C1–C2, de acuerdo con el carácter de enlace doble o sencillo del enlace, respectivamente. La configuración de los dos carbonos quirales en el fragmento oxigenado (C1 y C2) se corresponde con C1-*R*, C2-*S* en la estructura mostrada en la figura 13.

Los ligandos picolinato adoptan una disposición relativa *trans-O,O* y las distancias C–O(unido a rodio) son más largas que las C–O(libre), reflejando el mayor carácter de doble enlace de éstos últimos (C14=O3 y C20=O5). Las distancias Rh–O son muy similares entre sí, mientras que la distancia Rh–N2 es considerablemente más larga que Rh–N1, como consecuencia de la elevada influencia *trans* del grupo alquilo (C1).

En disolución, el complejo **5** se observa como un compuesto único que se corresponde con la pareja de enantiómeros caracterizada en estado sólido. Así, su espectro de ¹H RMN (figura 14) muestra claramente los dos ligandos picolinato inequivalentes así como los protones de la olefina '*intacta*' (H⁵ y H⁶). A su vez, la señal correspondiente al protón H² se encuentra en la región típica de alcoholes mientras que H¹ se encuentra desplazado a alto campo.

[65] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.

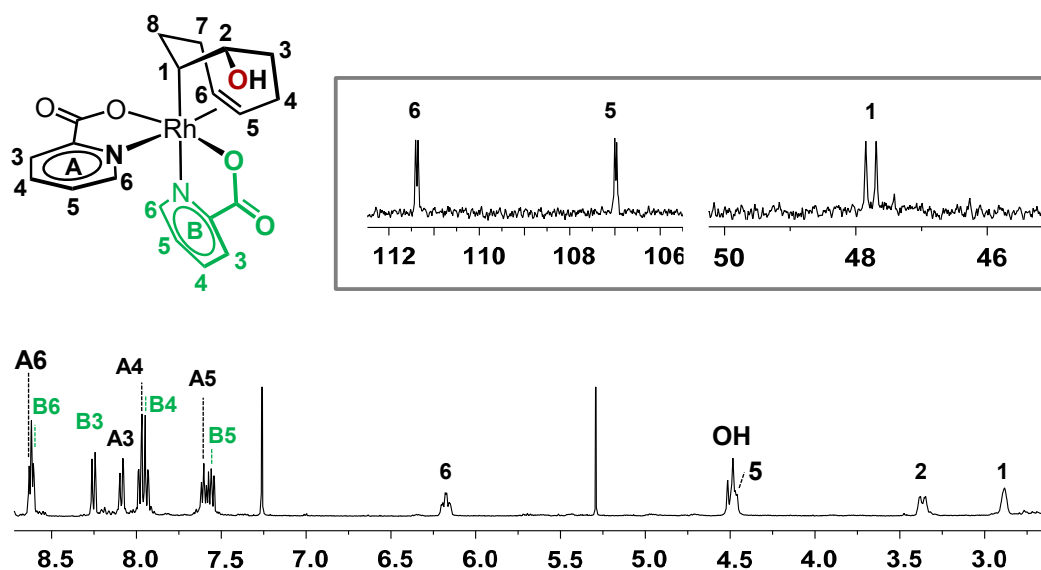


Figura 14. Espectro de ^1H RMN de **5** en CDCl_3 y dos regiones seleccionadas del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (inset).

La unión del carbono C^1 a rodio queda patente en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ya que resuena como un doblete $J(\text{C},\text{Rh}) = 21$ Hz debido al acoplamiento con el núcleo activo ^{103}Rh ($S = 1/2$), mientras que los carbonos de la olefina 'intacta' (C^5 y C^6) se observan como sendos dobletes con valores de la constante de acoplamiento $J(\text{C},\text{Rh})$ inferiores (7 y 6 Hz, respectivamente) (figura 14, inset).

La elucidación completa de la estereoquímica de **5** se obtuvo de su espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -noesy (figura 15), en el que pueden observarse los picos de correlación entre el protón $\text{H}^{\text{A}6}$ con H^1 y el protón del grupo hidróxido, y de $\text{H}^{\text{B}6}$ con el protón olefínico H^6 , por lo que efectivamente, la especie observada en disolución se corresponde con la caracterizada en estado sólido.

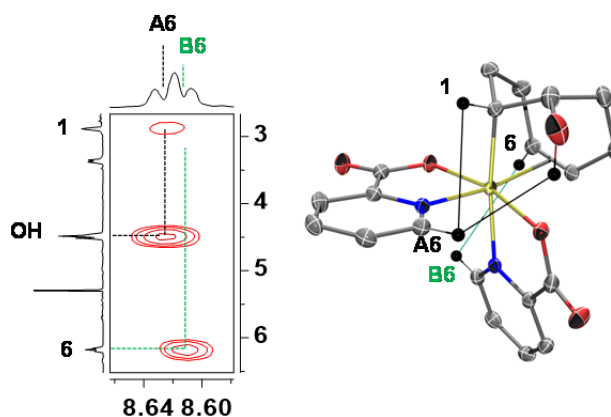


Figura 15. Región seleccionada del espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -noesy de **5** en CDCl_3 .

Un aspecto interesante de esta reacción es la estereoselectividad de la misma en la formación del complejo **5**, ya que una vez fijadas las configuraciones de los carbonos C^1 y C^2 , la isomería *cis/trans* de los ligandos picolinato genera cuatro pares de estereoisómeros, que pasan a ser ocho si consideramos la quiralidad del átomo de rodio.

Los ocho estereoisómeros posibles para una configuración C1-*R*, C2-*S* han sido modelizados mediante cálculos DFT (TPSSh-D3/BS2). Sus estructuras optimizadas, valores de ΔG (kcal mol⁻¹) relativos y algunas distancias de interacción H \cdots H (Å) seleccionadas se muestran en la figura 16.

El isómero denominado [Rh-1], con una disposición relativa de los ligandos picolinato *trans-O,O* (encontrado en estado sólido) es el más estable desde el punto de vista termodinámico. Desde [Rh-1], un cambio en la quiralidad del rodio manteniendo la disposición relativa de los ligandos picolinato nos lleva a [Rh-5], ligeramente más alto en energía (+ 2.1 kcal mol⁻¹) que [Rh-1]. Muy probablemente, esta diferencia se deba a la diferente orientación del oxígeno implicado en la formación del enlace de hidrógeno con el grupo hidróxido.

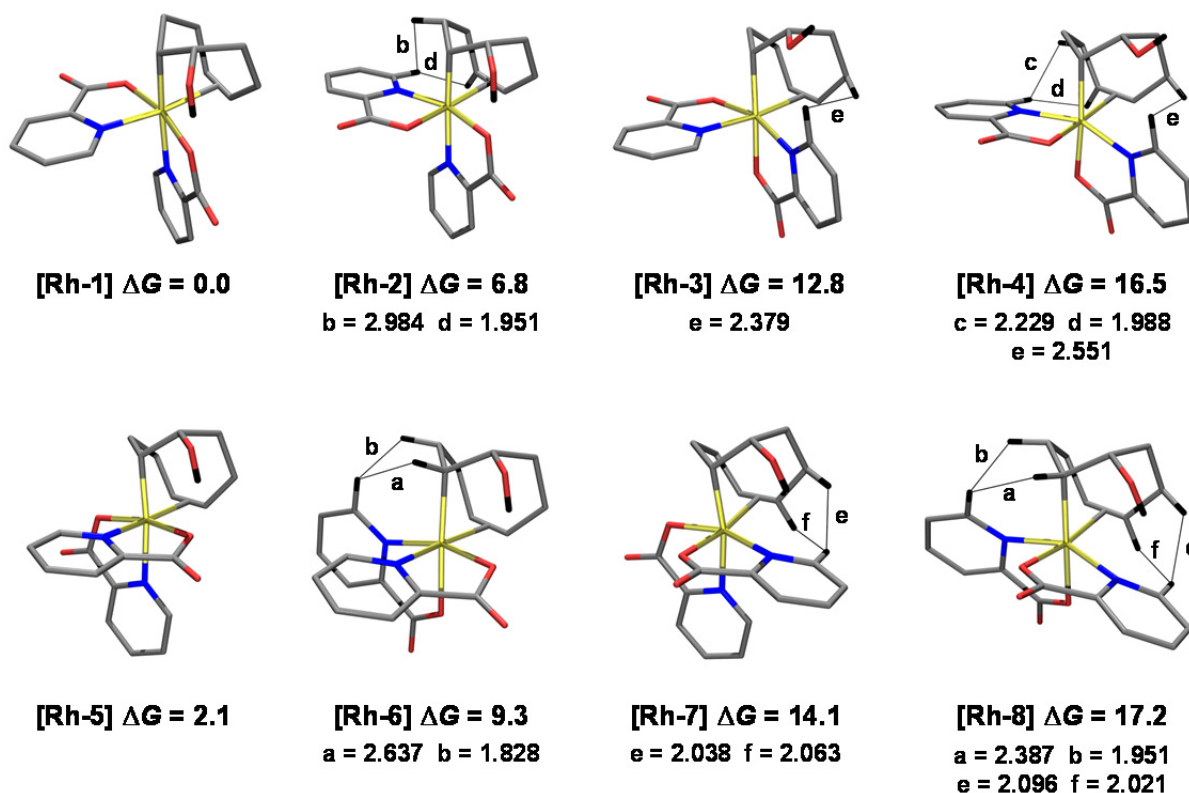


Figura 16. Estructuras modelizadas (DFT, TPSSh-D3/BS2) de los ocho posibles diastereoisómeros del complejo **5** para una configuración C1-*R*, C2-*S*. Valores de ΔG en kcal mol⁻¹, valores distancias H \cdots H en Å.

Los isómeros con una disposición relativa de los ligandos picolinato *trans-N,N*, [Rh-4] y [Rh-8] son los más altos en energía, lo cual puede atribuirse fundamentalmente a la congestión estérica que generan los anillos picolinato cuando el átomo de nitrógeno se encuentra en posición *cis* a la olefina.

En lo que respecta a los isómeros con una disposición de los ligandos picolinato *trans-N,O*, la pareja [Rh-2] y [Rh-6], que mantiene el enlace de hidrógeno, es más estable que la que no lo mantiene [Rh-3] y [Rh-7], si bien en [Rh-3] se aprecia una ligera interacción entre el oxígeno del grupo hidróxido y el protón en *orto* de una de las piridinas ($d(O\cdots H^{orto}) = 1.888 \text{ \AA}$). En todos ellos, uno de los nitrógenos se encuentra en posición *cis* a la olefina por lo que no es de extrañar que sus valores relativos de energía se encuentren entre los isómeros *trans-O,O* (ningún nitrógeno *cis* a olefina) y los isómeros *trans-N,N* (dos nitrógenos *cis* a olefina).

En consecuencia, la estabilidad relativa de estos estereoisómeros parece estar controlada más por efectos estéricos que por efectos electrónicos.

A efectos comparativos se han modelizado los estereoisómeros *exo* [Rh-9] y [Rh-10]

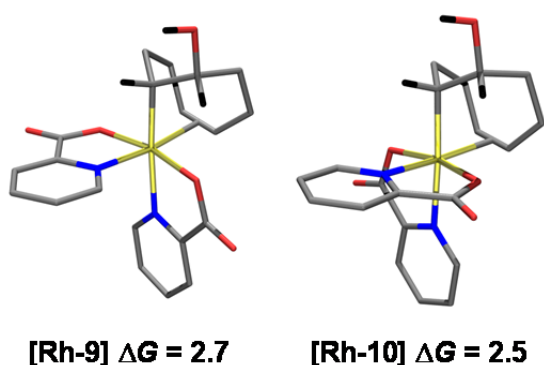


Figura 17. Estructuras modelizadas (DFT, TPSSH-D3/BS2) de dos diastereoisómeros *exo* de **5**. Valores de ΔG en kcal mol^{-1} .

(figura 17) correspondientes a [Rh-1] y [Rh-5] (figura 16), respectivamente. Dado que la única diferencia entre cada pareja, *endo*-[Rh-1]/*exo*-[Rh-9] y *endo*-[Rh-5]/*exo*-[Rh-10] es la posición del grupo hidróxido, la diferencia de energía entre ellas puede relacionarse con la del enlace de hidrógeno presente en los isómeros *endo*, que sería de $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ en [Rh-1] y de $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ en [Rh-5].

Otro dato llamativo de la reacción que conduce a $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**5**), es la importante influencia del disolvente, diclorometano o acetonitrilo, en el curso de la misma. Así, un primer aspecto diferenciador es el tiempo de reacción en las mismas condiciones (temperatura ambiente y $\text{PO}_2 = 1 \text{ bar}$) para llegar a completarse: cuatro días en diclorometano pero 20 horas en acetonitrilo. Además, un segundo aspecto a considerar se relaciona con los productos de la reacción, lo cual influye de manera directa en el rendimiento del complejo **5**. En este sentido, el análisis de los productos de la reacción por RMN reveló que la reacción de **1**+Hpic con oxígeno en diclorometano es mucho más compleja que en acetonitrilo.

2.2 Análisis de la reacción de 1+Hpícol con O₂ en CH₂Cl₂ y CH₃CN

La reacción en CH₂Cl₂ va acompañada de la precipitación de un sólido blanco muy poco soluble en este disolvente, que sólo contiene ligandos picolinato, y que fue caracterizado como el complejo de rodio(III) [Rh(pic)₃] (**6**).

A modo ilustrativo, la figura 18 muestra su espectro de ¹H RMN en el que se aprecian claramente los tres ligandos picolinato inequivalentes. La asignación de los protones y carbonos se llevó a cabo mediante el análisis detallado de sus espectros ¹H,¹³C-hsqc y ¹H,¹³C-hmbc.

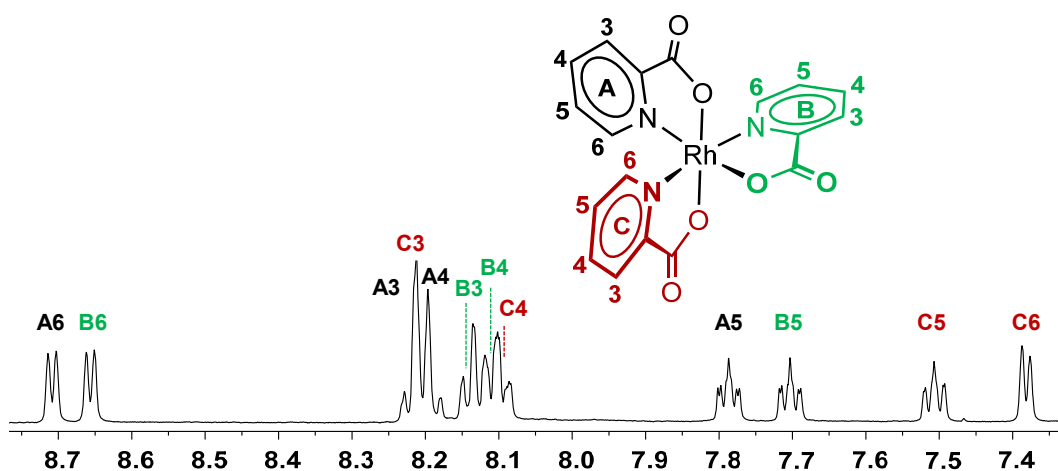


Figura 18. Espectro de ¹H RMN del complejo **6** en CDCl₃.

Este complejo había sido previamente preparado por Bhattacharya,^[66] y aunque la caracterización del mismo incluye un estudio de difracción de rayos-X, carece de datos espectroscópicos. Muy probablemente, el espectro mostrado en la figura 18 se corresponda con la estructura molecular publicada.

Continuando con la reacción, la disolución en diclorometano presenta el espectro de ¹H RMN que se muestra en la figura 19, en el que son fácilmente reconocibles los complejos *trans-O,O-endo*-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) (círculos grises) y [Rh(pic)₃] (**6**) (círculos rojos). Adicionalmente, se observa una tercera especie organometálica, que también contiene dos ligandos picolinato inequivalentes (círculos verdes), y que fue posteriormente caracterizada como el complejo *trans-O,O*-[Rh(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**7**, esquema 7).

[66] S. Basu, S.-M. Peng, G.-H. Lee, S. Bhattacharya, *Polyhedron* **2005**, 24, 157–163.

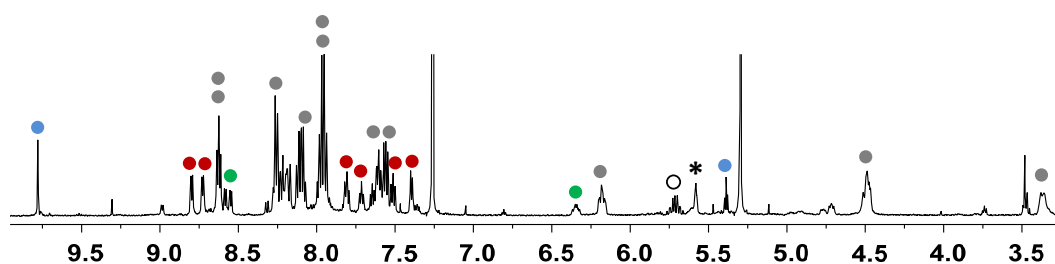
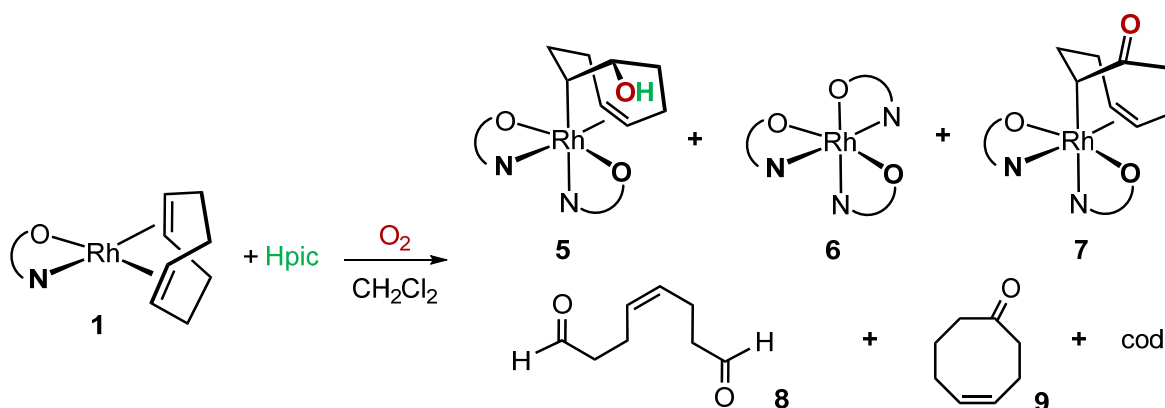


Figura 19. Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del bruto de la reacción de **1**+Hpíic con O_2 en diclorometano.

Como compuestos orgánicos se identificaron el dialdehído, 4-octenodial (**8**, círculos azules), 4-ciclooctenona (**9**, círculo blanco) y pequeñas cantidades de cod libre (asterisco) (esquema 7). No es de extrañar que en estas condiciones el rendimiento correspondiente al complejo **5** sea del orden del 40 %.



Esquema 7. Resultado de la reacción de oxidación de $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})]/\text{Hpíic}$ en CH_2Cl_2 .

El dialdehído 4-octenodial (**8**) se obtuvo como un aceite incoloro tras un proceso de extracción con éter dietílico y se caracterizó como el isómero *cis* por comparación de sus datos espectroscópicos con los descritos en la bibliografía^[67] (véase parte experimental). El compuesto presenta un espectro de ^1H RMN sencillo, con dos tripletes correspondientes a los protones de los grupos carbaldehído y a los protones olefínicos y dos señales multiplete para los grupos metileno. El carbono del aldehído resuena a muy bajo campo ($\delta = 201.8$ ppm) mientras que el carbono olefínico se observa a $\delta = 129.1$ ppm. A su vez, 4-ciclooctenona (**9**) se identificó de acuerdo a sus propiedades espectroscópicas según se indica en p. 40.

Por otra parte, y en aras de controlar la selectividad de la reacción hacia un componente en particular se llevaron a cabo varias experiencias a diferentes presiones

[67] J. Li, C. Sun, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6640-6641.

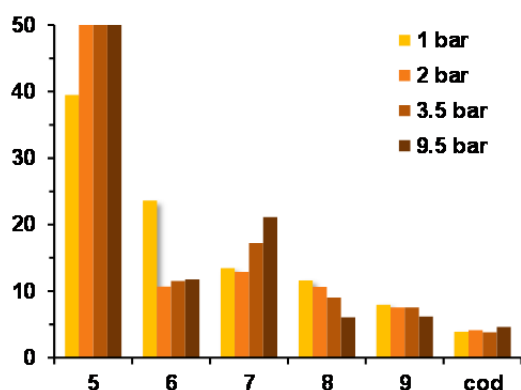


Figura 20. Efecto de la presión de O_2 en los productos de su reacción con **1** + Hpic CH_2Cl_2 .

de oxígeno, cuyos resultados se esquematizan en la figura 20. El cambio más llamativo se aprecia al pasar de 1 a 2 bares de presión de O_2 , que va acompañado de un aumento en la cantidad relativa de *trans*-*O,O*-endo-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) en la mezcla de reacción asociada a una disminución en el complejo [Rh(pic)₃] (**6**).

A partir de aquí, un aumento hasta 9.5 bar

se relaciona con una disminución secuencial de los productos de eliminación, 4-octenodial (**8**) y 4-ciclooctenona (**9**), probablemente debido a tiempos de reacción más cortos.^[68] Otro dato interesante es el aumento continuado en la cantidad del complejo *trans*-*O,O*-[Rh(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**7**), llegando a un 21 % a 9.5 bares de presión. De estas disoluciones se pudo caracterizar ‘*in situ*’ el complejo **7**. La figura 21 muestra el espectro de 1H RMN uno de los crudos de la reacción y el espectro 1H -seltocsy irradiando la señal correspondiente al protón olefínico H⁶, que permite ver las señales correspondientes a **7** sin el solapamiento con las del complejo **5**.

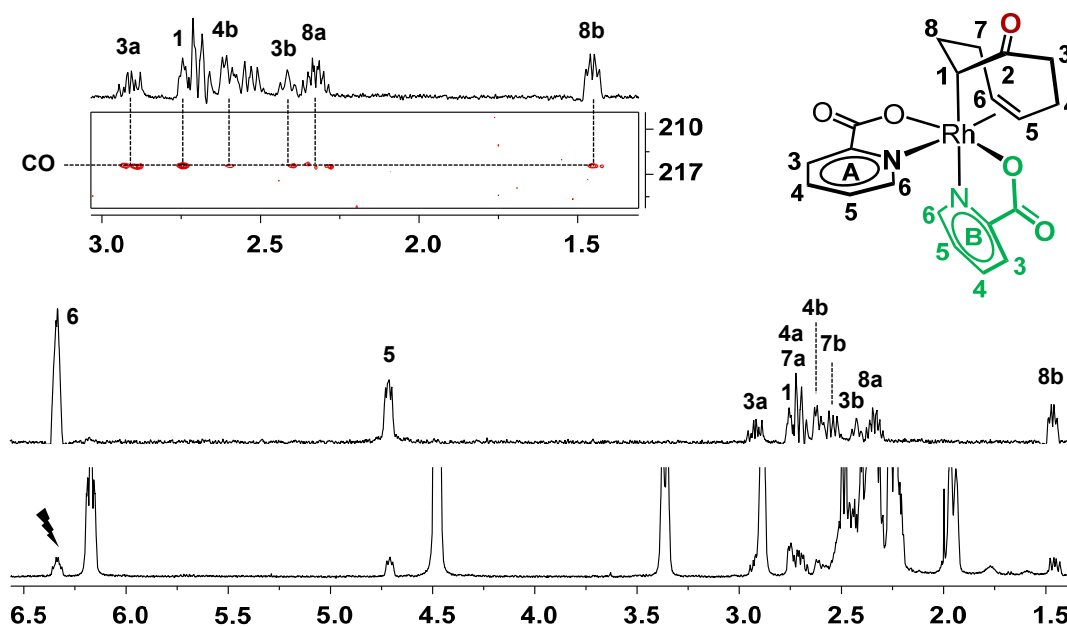


Figura 21. Región del espectro de 1H RMN (abajo) y 1H -seltocsy irradiando la señal indicada con un rayo (centro) y región seleccionada del espectro 1H , ^{13}C -hmbsc (arriba) del complejo **7** en $CDCl_3$.

[68] Tiempos de reacción en función de la presión de oxígeno: 1 bar, 4 días; 2 bar, 2 días; 3.5 bar, 24 h; 9.5 bar, 5 h.

El análisis combinado de sus espectros de RMN ^1H , ^1H -cosy, ^1H , ^{13}C -hsqc y ^1H , ^{13}C -hmbc permitió la identificación de todas las señales correspondientes al fragmento orgánico OC_8H_{11} . En particular, la figura 21 recoge en su parte superior una región seleccionada del espectro ^1H , ^{13}C -hmbc que muestra los acoplamientos del grupo cetónico con los protones cuyas $J(\text{C},\text{H})$ se encuentran próximas a 10 Hz. La estereoquímica de los ligandos picolinato (*trans-O,O*) se dedujo del espectro ^1H , ^1H -noesy (véase parte experimental).

Por otra parte, si la reacción se lleva a cabo en acetonitrilo, ésta se completa en 20 horas, y va acompañada de la cristalización de un sólido amarillo que, a diferencia del caso anterior, se trata del propio complejo *trans-O,O-endo*-[Rh(pic) $_2$ (HOC $_8$ H $_{12}$)] (**5**), no observándose la formación de [Rh(pic) $_3$] (**6**) en este caso. Además, la parte soluble en acetonitrilo presenta un espectro de ^1H RMN que se corresponde fundamentalmente con el complejo **5** (figura 22), si bien pueden apreciarse pequeñas cantidades de *trans-O,O*-[Rh(pic) $_2$ (OC $_8$ H $_{11}$)] (**7**, círculos verde), 4-octenodial (**8**, círculo azul) y cod libre (asterisco).

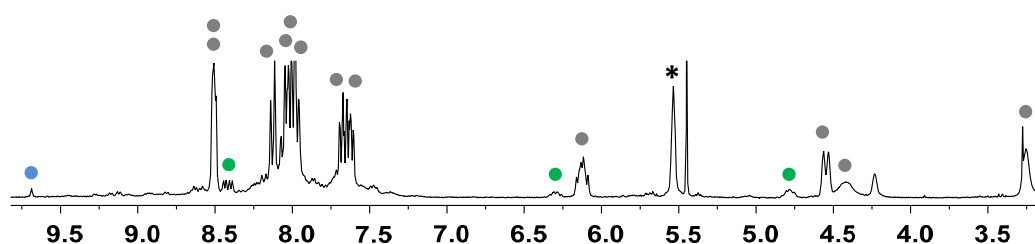


Figura 22. Espectro de ^1H RMN en CD_3CN del bruto de la reacción de **1** con O_2 soluble en acetonitrilo.

La mayor rapidez y selectividad de la reacción de oxigenación del sistema [Rh(pic)(cod)]/Hpic en acetonitrilo, respecto de diclorometano, sugiere la participación de intermedios de tipo anión/catión o con una importante separación de cargas que estarían mejor estabilizados al aumentar la polaridad del disolvente.^[69] Además, no podemos olvidar que el acetonitrilo tiene una relativa capacidad coordinante, por lo que también estabilizaría intermedios coordinativamente insaturados en el caso de producirse.

Si la reacción se lleva a cabo con $^{18}\text{O}_2$ el resultado es fundamentalmente el complejo *trans-O,O-endo*-[Rh(pic) $_2$ (H $^{18}\text{OC}_8\text{H}_{12}$)] (**5***), el cual se identificó por su espectro de ^1H RMN (idéntico al de **5**) y por la detección del pico $m/z = 497.0427$ (100 %) –dos

[69] Valores del momento dipolar a 20 °C: acetonitrilo, 3.45 D; diclorometano, 1.55 D; metanol, 1.70 D.

unidades superior al observado para **5**— y que se corresponde con el ión $[M+Na]^+$. Además, en el espectro HR-MS del sólido aislado se observó también el pico $m/z = 495.0296$ (25 %) correspondiente al ión $[M+Na]^+$ del complejo *trans*-*O,O*-[Rh(pic)₂(¹⁸OC₈H₁₁)] (**7***). A su vez, el estudio mediante CG-MS del filtrado de la reacción permitió la identificación del pico $m/z = 125.0$ (13 %) correspondiente a 4-ciclooctenona (¹⁸OC₈H₁₀, **9***) mientras que el pico correspondiente al dialdehído (¹⁸O₂C₈H₁₂, **8***) no pudo ser detectado. En cualquier caso, esta experiencia corrobora, de manera inequívoca, que el oxígeno presente en casi todas las especies oxigenadas detectadas en este disolvente proviene de la molécula de oxígeno.

2.3 Aspectos mecanicistas

La figura 23 muestra en su parte izquierda la gráfica correspondiente al consumo de oxígeno del sistema [Rh(pic)(cod)]/Hpic en acetonitrilo a 1 y 2 bares de presión de O₂. En el primer caso, el consumo de oxígeno es de 0.59 mol-equiv. por mol del complejo **1**, mientras que en el segundo caso (2 bares) el consumo es ligeramente superior, 0.64 mol-equiv. de O₂ por mol de **1**. Este ligero aumento en el consumo de O₂ puede relacionarse con la distribución de productos al final de la medida (figura 23, dcha), de tal manera que a 1.9 bares se observa una disminución en la cantidad del complejo *trans*-*O,O*-endo-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) asociada a un aumento en la cantidad de *trans*-*O,O*-[Rh(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**7**) y de cod libre.

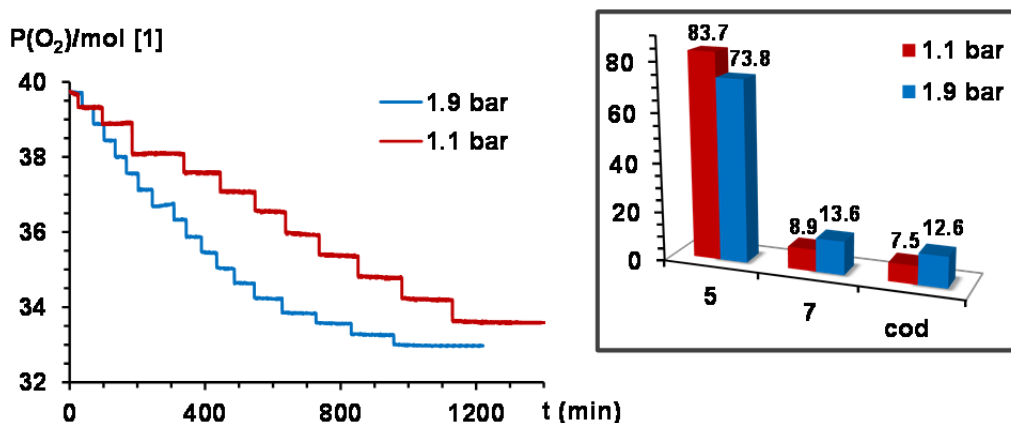
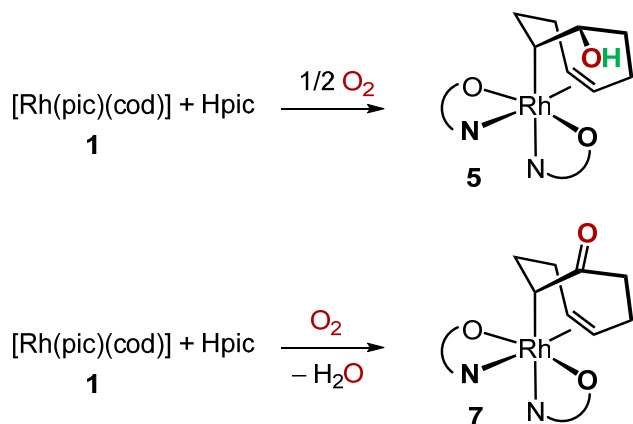


Figura 23. Izda: medida de consumo de O₂ para la reacción del sistema 1/Hpic + O₂ a 1 bar (rojo) y 2 bares (azul) de presión de O₂. Dcha: distribución de productos (%) al final de la medida.

Estos datos sugieren que en el proceso de oxigenación del sistema [Rh(pic)(cod)]/Hpic compiten un mecanismo bimolecular (que requeriría un consumo

de 0.5 mol-equiv.) y otro que derivarían de la evolución de especies mononucleares del tipo $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$. Bajo esta perspectiva, el complejo mayoritario en ambos casos, *trans-O,O-endo*- $[[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]]$ (**5**), sería el que provendría de un mecanismo bimolecular (esquema 8).



Esquema 8. Dos diferentes opciones para la obtención de los complejos **5** y **7**.

En este escenario, un sencillo cálculo indica que un consumo 0.59 mol-equiv. de O_2 debería conducir a un 82.9 % de **5**, mientras que si fuese de 0.64 mol-equiv. de O_2 , éste bajaría a un 71.2 %. Ambos porcentajes calculados encajan muy bien con los porcentajes encontrados, 83.7 y 73.8 % de **5**, respectivamente (figura 23, dcha).

En cualquier caso, es de esperar que el primer intermedio de la reacción sea un complejo con el oxígeno coordinado, $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**1-O₂**), el cual ha sido modelizado mediante cálculos DFT (TPSSH-D3/BS2) en los tres estados de spin posibles: i) como singlete de capa cerrada (*'close-shell singlet'*, CSS), ii) triplete de capa abierta (*'open-shell triplet'*, OST) y iii) singlete de capa abierta (*'open-shell singlet'*, OSS). Sus estructuras modelizadas así como sus energías relativas respecto de $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**1**) + O_2 (que se ha tomado como cero), en diclorometano y acetonitrilo, se muestran en la figura 24.

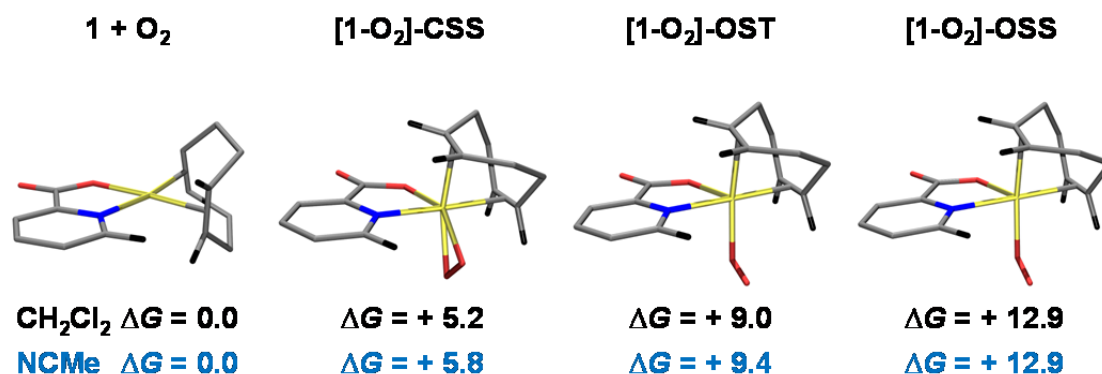


Figura 24. Estructuras modelizadas (DFT, TPSSH-D3/BS2) y ΔG (kcal mol⁻¹) relativas de **[1]+O₂** y **[1-O₂]** en diclorometano (negro) y acetonitrilo (azul).

De los tres posibles intermediarios de tipo **[1-O₂]**, el peróxido-complejo **[1-O₂]-CSS** –derivado de la coordinación de oxígeno y transferencia de dos electrones del átomo de

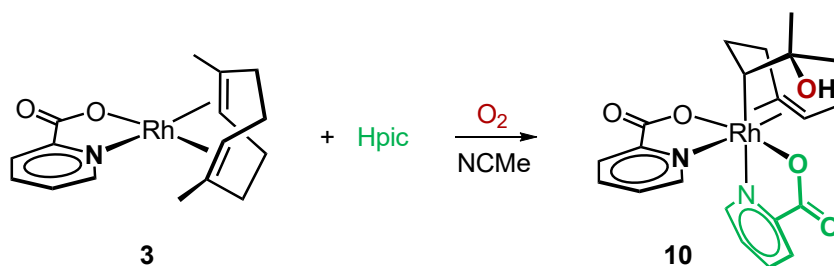
rodio al oxígeno— es el más estable de los tres en ambos disolventes. El siguiente en energía es el que contiene la molécula de oxígeno como un ligando superóxido con dos electrones desapareados con el mismo spin ($[1-O_2]$ -OST), consecuencia de la transferencia de un solo electrón del átomo de rodio al oxígeno; mientras que el complejo $[1-O_2]$ -OSS, similar al anterior pero con los electrones apareados, es el más alto en energía. Para las tres especies, los valores de ΔG en diclorometano son muy similares a los obtenidos en acetonitrilo, por lo que la diferencia en las velocidades de reacción observadas en ambos disolventes no parece poder atribuirse a esta primera etapa.

Un dato interesante es que los complejos $[1-O_2]$ están más altos en energía que $[1]+O_2$, primer requisito para el inicio de un camino bimetalico para la ruptura del enlace oxígeno-oxígeno. Sin embargo, en el caso que estamos comentando, este mecanismo no puede ser análogo al mostrado en la figura 8 (p. 18) para los complejos $[Rh(L_2)(cod)]$ (L_2 = difeniltriazenuro, 5,7-dimetil-1,8-naftiridonato) ya que el peróxido-complejo es más estable que el superóxido. Una propuesta alternativa, que no implica la participación del superóxido $[1-O_2]$ para este camino bimolecular, asociada al consumo de 0.5 moles de dióxígeno, se comenta en la p. 112 en conjunción con los resultados obtenidos para el complejo de iridio $[Ir(pic)(cod)]$ (**2**).

Por el contrario, la obtención de *trans-O,O*- $[Rh(pic)_2(OC_8H_{11})]$ (**7**) a partir de $[1-O_2]$ -CSS, a través de un mecanismo que implique el consumo de un mol-equiv. de O_2 por mol de **1**, se puede racionalizar fácilmente considerando la participación de 1-irida-2,3-dioxoleno derivados (esquemas 1 y 2, p. 14 y 16) para los que es conocida su evolución a compuestos cetónicos.^[35]

2.4 Oxigenación de 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno (Me_2cod)

Unos resultados similares se obtuvieron al utilizar como precursor el complejo que contiene la diolefina relacionada 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno, $[Rh(pic)(Me_2cod)]$ (**3**), el cual reacciona con oxígeno en presencia de un mol-equiv. de ácido picolínico para dar *trans-O,O-endo*- $[Rh(pic)_2(HOMe_2C_8H_{10})]$ (**10**, esquema 9).



Esquema 9. Síntesis del complejo $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOME}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ (**10**).

El complejo **10** se aisló del medio de reacción como un sólido amarillo microcristalino con buenos rendimientos (85 %), siempre y cuando se utilice acetonitrilo como disolvente. Su estructura molecular se muestra en la figura 25 y la tabla 2 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

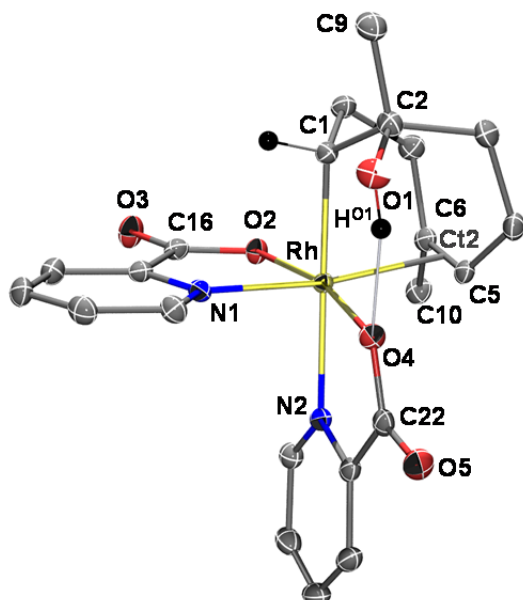


Figura 25. Estructura molecular de **10**.

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **10**.

Rh–O2	2.039(2)	O2–Rh–O4	167.0(4)
Rh–O4	2.045(2)	N1–Rh–Ct2	171.6(5)
Rh–N1	2.045(2)	C1–Rh–N2	176.7(5)
Rh–N2	2.203(2)	C1–Rh–O2	88.8(5)
Rh–C1	2.082(2)	C1–Rh–O4	99.0(6)
Rh–Ct2	2.164(2)	O2–Rh–N1	80.1(5)
C1–C2	1.539(2)	O4–Rh–N2	77.8(5)
C5–C6	1.378(2)		
C16–O2	1.297(2)	C22–O4	1.303(2)
C16–O3	1.222(2)	C22–O5	1.217(2)
O1–HO1	0.827		
O4–HO1	1.878	O1–HO1–O4	158.1

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6

En su conjunto, la estructura molecular de **10** es muy similar a la descrita anteriormente para el complejo *trans-O,O-endo*- $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**5**), con idénticas configuraciones para los átomos de carbono quirales (C1 y C2) y el átomo de rodio, y que debe corresponderse con la estereoquímica termodinámicamente más estable. Al igual que en el caso anterior (complejo **5**), la molécula se estabiliza por un enlace de hidrógeno de fortaleza moderada (tabla 2).

Sin embargo, no deja de ser llamativo que el nuevo enlace C–O se forme *selectivamente* con el carbono olefínico unido al grupo metilo, no habiéndose observado el complejo derivado de la reacción de acoplamiento carbono-oxígeno con el carbono olefínico no-sustituido, C1.

Por otra parte, el análisis de los datos espectroscópicos de **10** confirmó que el sólido aislado se corresponde con el mostrado en la figura 25. Así, el protón del grupo hidróxido resuena como un singlete, una clara indicación de que se encuentra unido a un carbono cuaternario. Además, su espectro ^1H , ^1H -noesy muestra un pico de correlación entre el protón H^{A6} y el grupo hidróxido, confirmando la disposición *endo* del mismo. Del mismo modo, la irradiación del protón olefínico H^5 en el espectro selnOe confirmó su proximidad a metilo próximo (Me^2) (figura 26). El resto de señales se asignaron gracias al análisis de los espectros ^1H , ^{13}C -hsqc y ^1H , ^{13}C -hmbc.

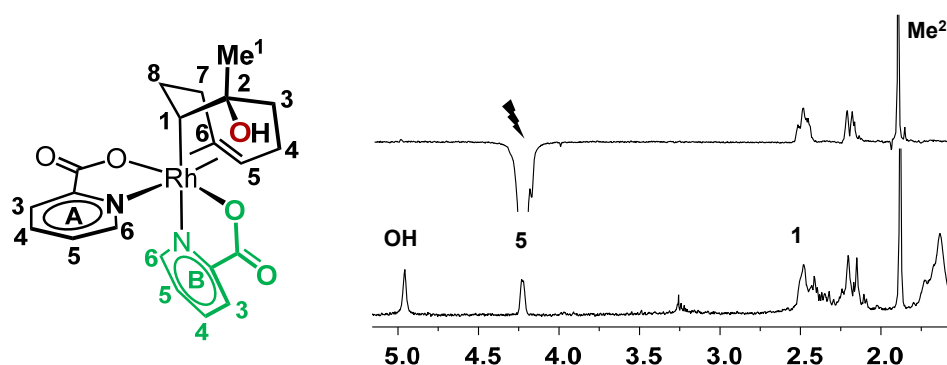


Figura 26. Regiones seleccionadas del espectro de ^1H RMN (abajo) y ^1H -selnOe irradiando el protón 5 (arriba), de **10** en CDCl_3 .

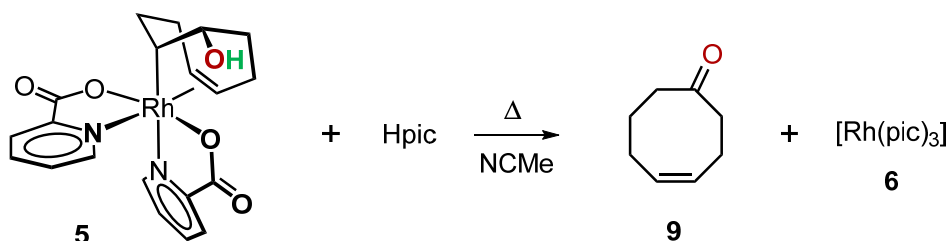
La reacción de oxigenación de la diolefina Me_2cod ha sido mucho menos estudiada que la de la análoga sin metilos (*cod*), con sólo un ejemplo previo derivado del complejo $[\text{Rh}(\text{pro})(\text{Me}_2\text{cod})]$ (*pro* = prolinato).^[70] En este caso, los autores proponen la formación de mezclas de isómeros de formulación $[\text{Rh}(\text{pro})(\text{OMe}_2\text{cod})]$ en base a medidas de HR-MS dada la ausencia de una determinación estructural y la complejidad de los espectros de RMN. Por el contrario, en el caso del complejo **10**, la reacción de acoplamiento carbono-oxígeno tiene lugar fundamentalmente con el carbono unido al metilo ($\text{C}2$).

La medida de consumo de oxígeno para la reacción de oxigenación de Me_2cod en el sistema $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{Me}_2\text{cod})]$ (**3**)/*Hpic* dio como resultado un valor de 0.57 mol-equiv. de O_2 por mol de complejo **3**, lo que sugiere un mecanismo similar al comentado anteriormente.

[70] A. J. C. Walters, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, C. Tejel, M. P. del Río, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5157–5161.

2.5 Compuestos oxigenados: 4-ciclooctenona y 1-alcoxi-2,5-ciclooctadienos

El calentamiento de disoluciones de *trans-O,O-endo*-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) en acetonitrilo a 80 °C durante 24 horas no conduce a su isomerización en [Rh-**5**] o en el complejo *trans-O,O*-[Rh(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**7**) sino que por el contrario, la reacción que tiene lugar es la liberación del fragmento orgánico como 4-ciclooctenona (**9**). La eliminación de 4-ciclooctenona va acompañada de la precipitación en el medio de reacción de un sólido blanco que mayoritariamente contiene el complejo [Rh(pic)₃] (**6**). De acuerdo con lo anterior, el calentamiento de *trans-O,O-endo*-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) en presencia de un mol-equiv. de ácido picolínico conduce a 4-ciclooctenona y [Rh(pic)₃] (**6**) de forma prácticamente cuantitativa, además de acortar el tiempo de la reacción a 15 horas (esquema 10).



Esquema 10. Eliminación de 4-ciclooctenona (**9**).

La figura 27 muestra el espectro de ¹H RMN de la mezcla de productos de reacción en el que se aprecian claramente las resonancias correspondientes al complejo **6** así como a 4-ciclooctenona (**9**), que fue caracterizada 'in situ' en el medio de reacción.

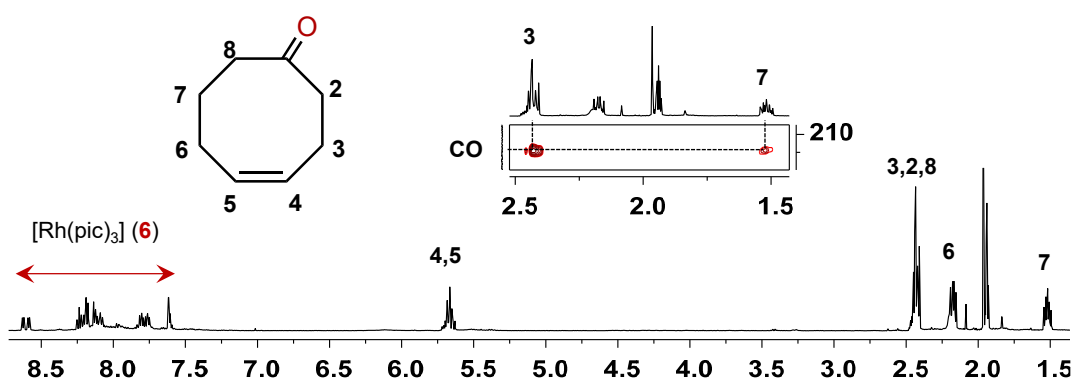


Figura 27. Espectro de ¹H RMN (abajo) y región seleccionada del espectro ¹H, ¹³C-hmbc (arriba) de la mezcla de reacción de **5**+Hpic tras 15h a 80 °C en CD₃CN.

En particular, el carbono cetónico (C=O) se localizó a δ = 214.6 ppm en el espectro de RMN ¹H, ¹³C-hmbc (figura 27, arriba) y las demás señales se asignaron del análisis de sus espectros ¹H, ¹H-cosy y ¹H, ¹³C-hsqc (véase parte experimental).

Si la reacción se lleva a cabo con *trans-O,O-endo*-[Rh(pic)₂(H¹⁸OC₈H₁₂)] (**5***) el resultado es 4-ciclooctenona isotópicamente marcada, C₈H₁₂¹⁸O (**9***), cuyo espectro HR-MS muestra un pico a m/z = 125.0 (13 %), dos unidades superior al encontrado para C₈H₁₂O (**9**) comentado anteriormente. Una posible secuencia de reacciones que da cuenta de la eliminación de 4-ciclooctenona por reacción de [Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) en presencia de un mol de ácido picolínico se comentará más adelante en conjunción con los resultados del capítulo siguiente (p. 65).

En el caso del complejo **10**, la reacción análoga llevada a cabo en presencia de un equivalente de Hpic en acetonitrilo sólo condujo a la descomposición del mismo, sin observarse la formación de ningún compuesto orgánico definido.

Por otra parte, el calentamiento del complejo *trans-O,O-endo*-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) en cloroformo en presencia de un mol adicional de ácido picolínico no produjo grandes variaciones, dando lugar a la cetona (**9**) y [Rh(pic)₃] (**6**), si bien se requieren tiempos de reacción más largos (29 horas). En estas condiciones se observó la formación de pequeñas cantidades de CHDCl₂, probablemente debido a la reacción de intercambio: Rh-H + CDCl₃ → Rh-Cl + CHDCl₂, lo que por otra parte sugiere la participación de hidruro-complejos en el transcurso de la reacción.

La utilización de un disolvente prótico como metanol condujo de nuevo a la eliminación de 4-ciclooctenona. Sin embargo, si la reacción de oxigenación del sistema [Rh(pic)(cod)] (**1**)/Hpic se lleva a cabo **directamente** en metanol se obtiene 1-metoxo-2,5-ciclooctadieno (**11**, 61 %) como producto orgánico mayoritario junto con [Rh(pic)₃] (**6**, 61 %) y los complejos *trans-O,O-endo*-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**, ca. 28 %), y *trans-O,O*-[Rh(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**7**, 11 %) en menor proporción. El nuevo éter formado, 1-metoxo-2,5-ciclooctadieno (**11**), se aisló como un aceite incoloro y se caracterizó de acuerdo con sus espectros de RMN y HR-MS. A modo ilustrativo, la figura 28 muestra en su parte inferior el espectro de ¹H RMN en el que se observan claramente los cuatro protones olefínicos (H², H³, H⁵ y H⁶) el protón terciario (H¹) unido al grupo metoxo y los 6 protones metilénicos correspondientes a los carbonos C⁴, C⁷ y C⁸. Adicionalmente, la figura 28 muestra en su parte superior dos fragmentos del espectro ¹H,¹H-noesy en los que se aprecian claramente los picos de correlación correspondientes al efecto nOe entre el grupo metoxo y los protones próximos a él (H¹, H² y H^{8a}).

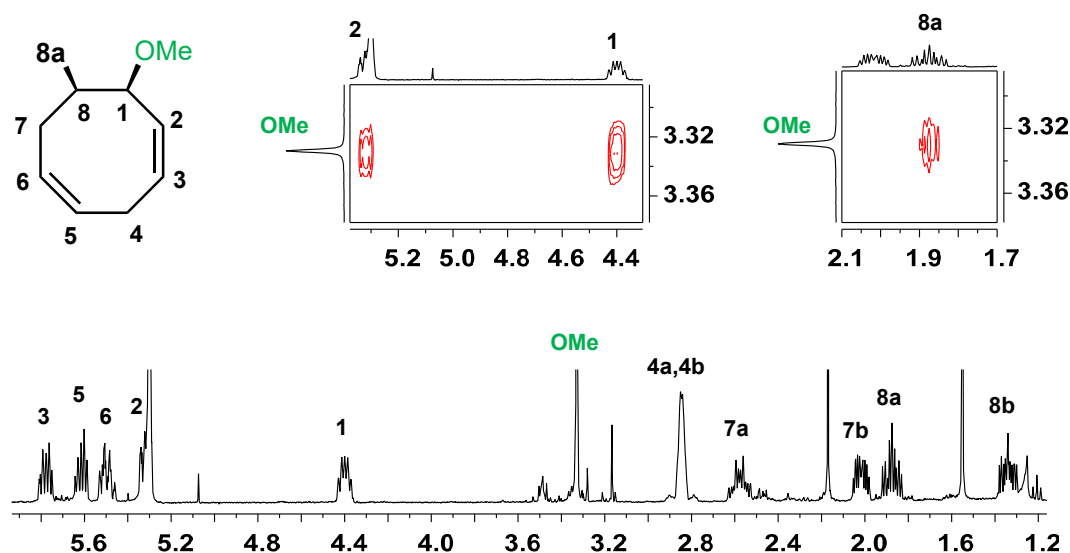
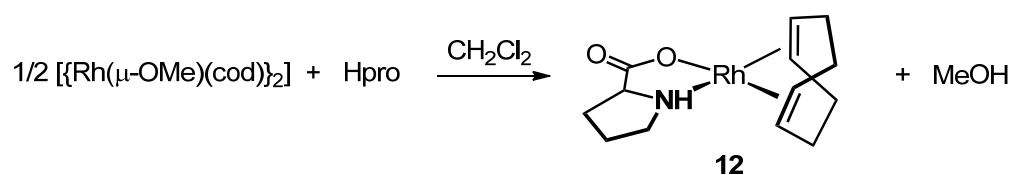


Figura 28. Espectro de ^1H RMN (abajo) y regiones seleccionadas del espectro ^1H , ^1H -noesy (arriba) del compuesto **11** en CDCl_3 .

Un aumento de la temperatura de la reacción no conduce a un aumento en la cantidad del compuesto **11**, si bien está asociada a la formación de 4-ciclooctenona debido a la descomposición del alcohol *trans*-*O,O*-endo-[Rh(pic) $_2$ (HOC $_8$ H $_{12}$)] (**5**).

Puesto que el compuesto 1-metoxo-2,5-ciclooctadieno (**11**) contiene un carbono quiral (C1) es de esperar que se obtenga como la pareja de enantiómeros ya que no hay en el medio ningún tipo de inducción de quiralidad. En consecuencia, se intentó abordar su preparación de forma enantioselectiva utilizando como precursor un complejo de rodio enantioméricamente puro. Con este objeto se preparó el complejo [Rh(pro)(cod)] (**12**) que incorpora la forma desprotonada del aminoácido L-prolina. Su síntesis se llevó a cabo de acuerdo con el método descrito en la bibliografía (esquema 11).^[61]

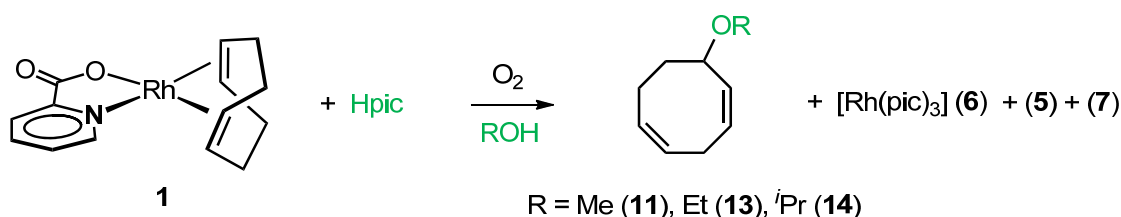


Esquema 11. Síntesis del complejo quiral [Rh(pro)(cod)] (**12**).

Este compuesto reacciona con oxígeno en metanol en presencia de un mol de L-prolina (Hpro) para dar una reacción similar a la mostrada por el sistema [Rh(pic)(cod)]/Hpic, de la que se puede extraer un aceite cuyo espectro de ^1H RMN es, efectivamente, idéntico al descrito para **11**. La adición del reactivo de desplazamiento quiral (+)-(Eu(hfc) $_3$) en este caso, no produjo ningún desdoblamiento de las señales

correspondientes a **11**, lo que es indicativo de la enantioselectividad de la reacción con el sistema $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{pro})]/\text{Hpro}$, al contrario de lo que sucede con el aceite racémico **11** (obtenido con el sistema $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})]/\text{Hpico}$) que sí desdobra sus señales en las mismas condiciones. Adicionalmente, el análisis por dicroísmo circular mostró un espectro que presenta un máximo a 212 nm y dos mínimos a 232 nm y 268 nm (véase parte experimental), curvas que no coinciden con el espectro de L-prolina libre o $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{pro})]$, lo que definitivamente confirma, que se trata de un aceite enantioméricamente enriquecido. No obstante, a día de hoy, todavía no hemos podido identificar cuál de los dos enantiómeros de **11** es el que se obtiene.

La reacción que estamos comentando no es particular del metanol, sino que otros alcoholes como etanol o isopropanol dan lugar a resultados similares, permitiendo la preparación de 1-etoxo-2,5-ciclooctadieno (**13**) y 1-isopropoxo-2,5-ciclooctadieno (**14**), respectivamente (esquema 12).



Esquema 12. Síntesis de 1-alcoxi-2,5-ciclooctadienos.

Los compuestos **13** y **14** (al igual que **11**) se aislaron como aceites incoloros tras cromatografiar los brutos de las reacciones, y sus datos espectroscópicos en disolución están de acuerdo con las formulaciones propuestas, presentando ‘*patterns*’ similares al anteriormente descrito para el metóxido-derivado (**11**) (véase parte experimental).

En lo que respecta a la química de rodio, hasta la fecha no se ha descrito ninguna reacción en la que se liberen este tipo de éteres partiendo del ligando 1,5-ciclooctadieno. Concretamente, los productos **13** y **14** no habían sido descritos con anterioridad. Sin embargo, el derivado con un grupo –OMe (**11**) es uno de los subproductos obtenido en reacciones de reducción de complejos de Pd(II). En particular, el tratamiento del complejo $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ con bases como $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ o $[\text{NaOMe}]$ en metanol a reflujo^[71] o el complejo $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Br}_2]$ con $\text{NaOMe}/\text{Cy}_3\text{P}$,^[72] conduce a mezcla de isómeros de formulación $\text{MeO}-\text{C}_8\text{H}_{11}$ entre los que se encuentra el compuesto **11**. En este contexto

[71] C. B. Anderson, B. J. Burrenson, J. T. Michalowski, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1990–1994.

[72] H. Li, G. A. Grasa, T. J. Colacot, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3332–3335.

resulta interesante indicar que a diferencia de lo descrito en química de paladio, en nuestro caso la reacción es estereoselectiva (e incluso enantioselectiva) a **11**, y tiene lugar en condiciones mucho más suaves, ya que no requiere ni la adición de una base ni temperaturas elevadas.

Un último apunte hace referencia a la diferente reactividad de los sistemas $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})]/\text{Hpic}$ y $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{Me}_2\text{cod})]/\text{Hpic}$ en metanol, ya que éste último da como resultado el complejo con el grupo hidróxido *trans-O,O-endo*- $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOMe}_2\text{C}_8\text{H}_{10})]$ (**10**) sin apreciarse la formación del compuesto **11**. Este diferente comportamiento tiene que ser debido a la presencia de los dos grupos metilo en el ligando cod, que dificulta la reacción de β -eliminación necesaria para llegar a **11**.

Desde una perspectiva mecanicista, las reacciones que conducen a la formación de los alcóxido-derivados **11**, **13** y **14** son lo suficientemente complejas como para que cualquier propuesta mecanicista quede a nivel excesivamente especulativo, si bien se comentarán algunas alternativas en conjunción con los resultados obtenidos con el complejo de iridio $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) que se detallarán en el siguiente capítulo.

3 Reacciones de picolinato complejos de iridio con oxígeno

El complejo de iridio(I) $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) resultó ser mucho más reactivo frente a oxígeno que su análogo de rodio (**1**), dando lugar a diferentes productos en función del disolvente empleado, la metodología y la presencia (o no) de aditivos. La estrecha interconexión entre los complejos obtenidos por diferentes vías y la participación de varios mecanismos en algunas de las reacciones hace que una descripción secuencial de los resultados obtenidos sea compleja. A pesar de ello, se ha intentado seguir un hilo argumental que –lejos de corresponderse con la obtención temporal de los resultados– pretende facilitar su lectura.

3.1. Alcoxilación de 1,5-ciclooctadieno (cod)

Por su relación con el apartado anterior se comentan en primer lugar las reacciones del sistema $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic con oxígeno/aire en metanol. A diferencia de los resultados obtenidos con el complejo de rodio **1**, el sistema **2**/Hpic reacciona con el oxígeno del aire más rápidamente, de tal manera que la reacción se completa en aproximadamente 1h 30min si se lleva a cabo en una mezcla diclorometano/metanol que mantiene ambos reactivos disueltos. En estas condiciones, el análisis del bruto de la reacción reveló la presencia de tres complejos (figura 29). Los dos compuestos mayoritarios (en azul y rojo, 88 %) se identificaron posteriormente como dos isómeros de formulación $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]$ (**15a/15b**) y, de acuerdo con ello, presentan un único enlace C=C y un singlete correspondiente a un grupo –OMe.

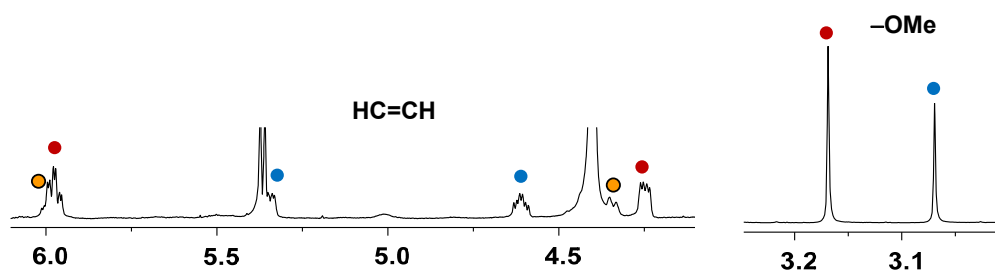


Figura 29. Regiones seleccionadas del espectro de ^1H RMN de la mezcla de reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic con O_2 en CD_2Cl_2 -metanol. El contorno negro del naranja significa que se trata de un complejo *endo*.

El tercer compuesto presente en la mezcla de reacción (12 %) fue identificado posteriormente como el complejo con un grupo hidroxilo *trans-O,O-endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**16b**, en naranja en la figura 29) análogo al complejo de rodio **5**, y se

comentará en detalle más adelante (p. 82), puesto que puede ser preparado de forma cuantitativa a través de un camino alternativo. De estas disoluciones, los isómeros **15a/15b** se obtuvieron como muestras analíticamente puras de color amarillo con buenos rendimientos (80%). De acuerdo con la estequiometría de la reacción, la formación de $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]$ (**15a/15b**) a partir de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})](2)/\text{Hpic}/\text{O}_2$ requiere de la formación de peróxido de hidrógeno, el cual se detectó mediante el uso de Quantofix peroxide.

La solubilidad diferente de los isómeros **15a/15b** permitió la obtención del primero de ellos como monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. Su estructura molecular se muestra en la figura 30, mientras que la tabla 3 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. Tal y como habíamos anticipado, el ligando ciclooctadieno contiene un grupo metóxido unido al carbono C2 que se encuentra en una disposición *exo*. Esta disposición llama la atención porque el grupo $-\text{OH}$ en los complejos de rodio con alcoholes descritos en el capítulo anterior se localizó en la posición *endo*. El fragmento orgánico resultante, $\text{MeOC}_8\text{H}_{12}$, se encuentra unido a iridio a través de un enlace $\sigma\text{-Ir-C1}$ y del doble enlace ($\text{C5}=\text{C6}$) intacto. La distancia C5-C6 es más corta que C1-C2 , de acuerdo con el carácter de enlace doble o sencillo, respectivamente.

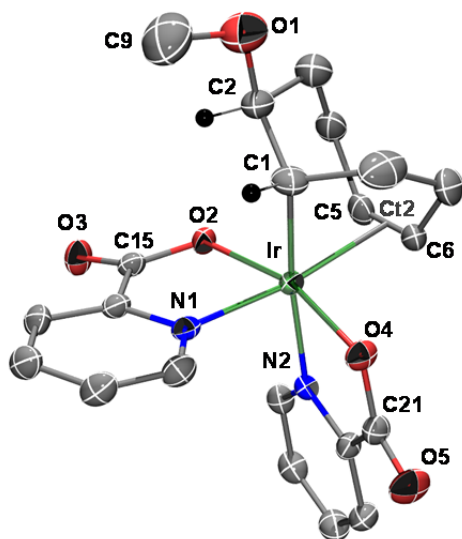


Figura 30. Estructura molecular de **15a**.

Tabla 3. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de **15a**.

Ir–O2	2.065(3)	O2–Ir–O4	163.8(2)
Ir–O4	2.063(3)	N1–Ir–Ct2	172.3(2)
Ir–N1	2.073(4)	C1–Ir–N2	172.5(2)
Ir–N2	2.141(4)	C1–Ir–O2	95.8(2)
Ir–C1	2.082(5)	C1–Ir–N1	89.2(2)
Ir–Ct2	2.092(5)	C1–Ir–O4	93.3(2)
C1–C2	1.517(8)	O2–Ir–N1	79.2(2)
C5–C6	1.393(7)	O4–Ir–N2	79.7(2)
C15–O2	1.298(5)	C21–O4	1.303(6)
C15–O3	1.221(5)	C21–O5	1.222(6)
C2–O1	1.460(7)	C9–O1	1.448(9)

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6

A su vez, el átomo de iridio completa una coordinación octaédrica con dos ligandos picolinato en una disposición relativa *trans-O,O*; las distancias C-O (unido a iridio) son más largas que las C-O (libre), reflejando el mayor carácter de doble enlace de éstos

últimos (C15=O3 y C21=O5). Las distancias Ir–O son similares entre sí, mientras que la distancia Ir–N2 es más larga que Ir–N1, consecuencia de la elevada influencia *trans* del grupo alquilo (C1).

Con respecto a sus propiedades espectroscópicas en disolución, la figura 31 muestra una región seleccionada de su espectro de ^1H RMN en el que se observan claramente las señales correspondientes a los dos ligandos picolinato y a la olefina ‘intacta’ (C5=C6), que se encuentran a desplazamientos químicos habituales. El grupo metóxido se corresponde con el marcado en azul en la figura 29. Además, en su espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt se observó un notable desplazamiento a alto campo ($\delta = 16.6$ ppm) del carbono C1, lo que confirma que se encuentra unido directamente a iridio ($\sigma\text{-Ir-C1}$).

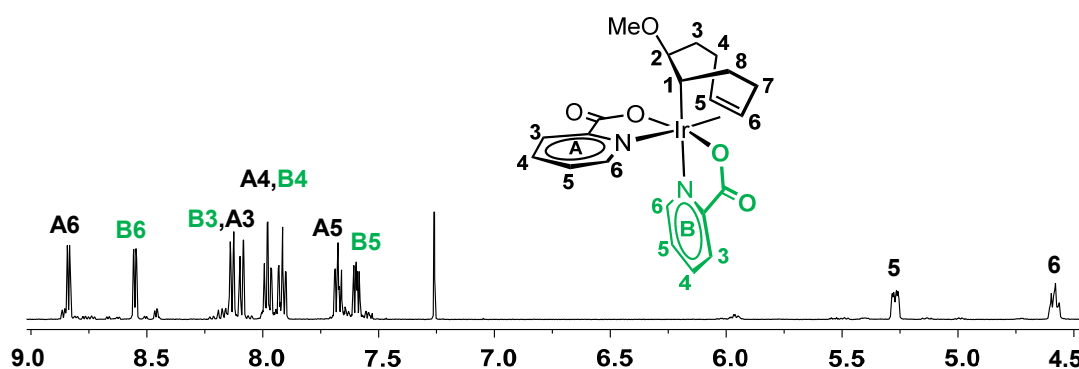


Figura 31. Región seleccionada del espectro ^1H RMN de *trans*-O,O-*exo*-[Ir(pic) $_2$ (MeOC $_8$ H $_{12}$)] (**15a**) en CDCl $_3$ a 25 °C.

Al mantener la muestra en CDCl $_3$ se observó un proceso de isomerización de **15a** en **15b**, que alcanza el equilibrio termodinámico en unos cinco días a temperatura ambiente, con una proporción **15a**/**15b** de 39.5/60.5, y que se corresponde con un valor para Keq (**15a** \rightleftharpoons **15b**) de 1.53 ($\Delta G = -0.25$ kcal mol $^{-1}$), indicando que el isómero **15b** es ligeramente más estable que **15a**. Esta isomerización es considerablemente acelerada mediante catálisis ácida, de tal manera que si se añade un 1% de Hpic a disoluciones de **15a** el tiempo requerido para equilibrarse con **15b** se reduce a 15 horas en el mismo disolvente.

El análisis mediante RMN de la disolución obtenida permitió identificar el estereoisómero **15b** como el mostrado en la figura 32. Así, su espectro de ^1H RMN muestra como los protones olefínicos intercambian sus desplazamientos químicos al pasar de **15a** a **15b** (siendo ahora H 6 el que resuena a campo más bajo). La estereoquímica propuesta para el isómero **15b** se confirmó mediante el experimento de

RMN selnOe irradiando la señal correspondiente a H^2 que da lugar a un aumento en las señales de los cinco protones próximos a él. En particular, el efecto nOe encontrado en los protones H^{A6} y H^4 confirma la disposición *endo* de H^2 y, en consecuencia, *exo* para el grupo metóxido. Por otra parte, los carbonos olefinicos C5 y C6, el carbono unido directamente a iridio (C1) y el unido al grupo metóxido (C2) presentan desplazamientos químicos similares a los encontrados para el isómero **15a**.

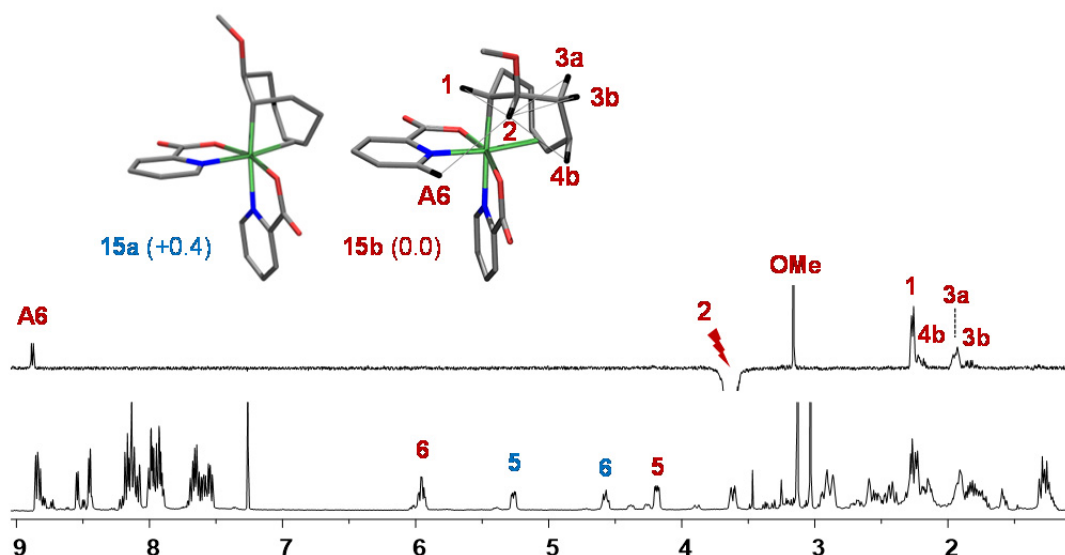


Figura 32. ^1H RMN de la mezcla de isómeros **15a/15b** en CDCl_3 (abajo) y selnOe irradiando el protón H^2 del isómero **15b** (indicado con un rayo, arriba). La parte superior de la figura muestra las estructuras modelizadas (DFT, B3LYP/BS1). Valores de ΔG (en paréntesis) en kcal mol^{-1} .

Adicionalmente, la figura 32 (arriba) muestra las estructuras modelizadas de ambos complejos mediante cálculos DFT (B3LYP/BS1). Ambos isómeros presentan valores de ΔG prácticamente idénticos, si bien **15b** es ligeramente más estable que **15a** en unas $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo que está de acuerdo con las proporciones detectadas en disolución al alcanzar el equilibrio termodinámico.

Una observación interesante es que si se modifican las condiciones de la reacción el resultado es ligeramente diferente. Así, si disoluciones de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic en diclorometano/metanol (4/1) se tratan con aire u oxígeno a -78°C se obtiene de nuevo una disolución amarilla, que en estos dos casos contiene una mezcla de compuestos algo más compleja, siendo algunos de ellos intermedios de la reacción, que evolucionan a los productos de la misma en unas 24 horas a temperatura ambiente. El espectro de ^1H RMN del bruto de la reacción (similar en ambos casos) se muestra en la figura 33, en la que claramente se aprecia que junto a los complejos antes descritos *trans*-*O,O*-*exo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]$ (**15a/15b** en azul/rojo, ahora en un 51 %) y *trans*-*O,O*-*endo*-

$[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**16b**, en naranja, 24 %), se han formado dos nuevos complejos marcados en púrpura y verde.

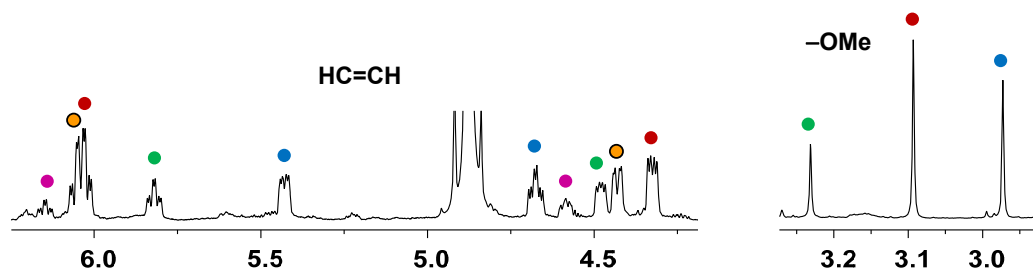


Figura 33. Regiones seleccionadas del espectro de ^1H RMN (izda, CD_3OD ; dcha, CD_2Cl_2) de la mezcla de la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic con oxígeno ($P = 1.1$ bar) a -78°C .

El primero de ellos (7 %, en púrpura) contiene un grupo cetónico que fue detectado a través del espectro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hmbsc (figura 34) y dos ligandos picolinato (véase parte experimental). Por lo tanto, muy probablemente corresponde a un complejo de formulación *trans-O,O*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{OC}_8\text{H}_{11})]$ (**17**), similar al complejo de rodio **7** descrito en el capítulo anterior.

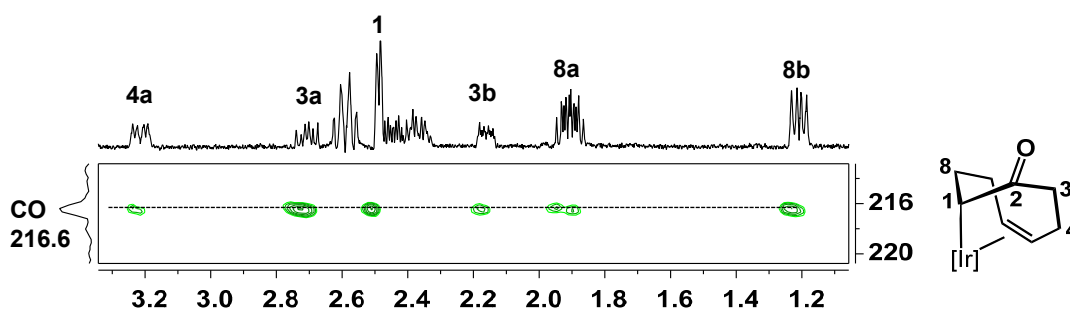
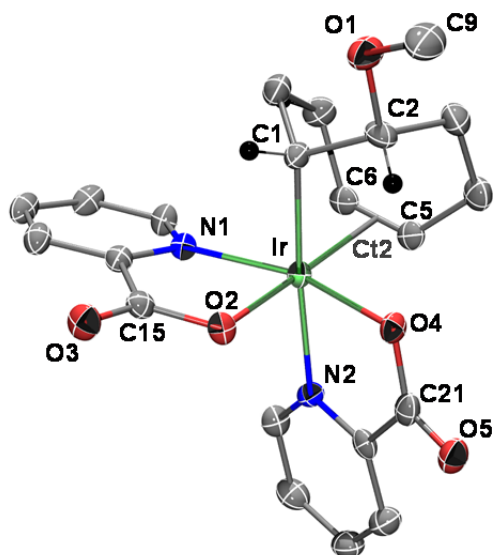


Figura 34. Región seleccionada del espectro de RMN $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hmbsc en CD_2Cl_2 de la mezcla de la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic con oxígeno en metanol/ CD_2Cl_2 a -78°C . $[\text{Ir}] = \text{Ir}(\text{pic})_2$. La traza horizontal se corresponde con el espectro ^1H -seltocsy.

El segundo de los nuevos complejos (en verde, 18 %) es otro isómero de $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]$ (**15**) como se refleja por la presencia del singlete correspondiente al grupo $-\text{OMe}$ (figura 33, en verde). Esta segunda experiencia permite concluir que un descenso de la temperatura lleva asociado un camino de reacción adicional que implica un ligero aumento en la cantidad del complejo **16b**, la formación del complejo **17** y la aparición de un nuevo isómero de **15**. Este isómero pudo ser separado de la mezcla de reacción y cristalizado gracias a su baja solubilidad en metanol. Su estructura molecular se muestra en la figura 35. La tabla 4 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

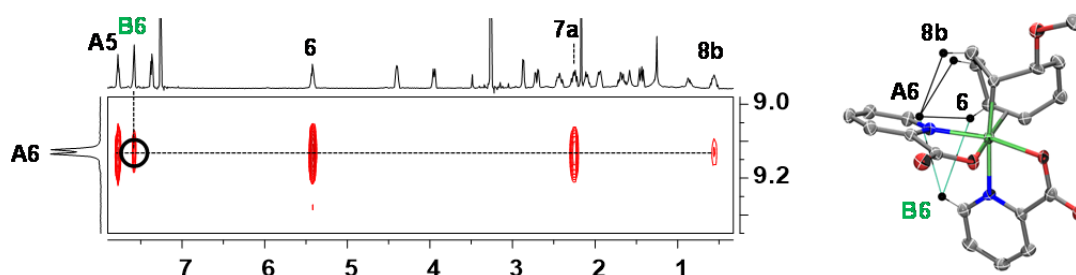
Figura 35. Estructura molecular de **15c**.Tabla 4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de **15c**.

Ir–O2	2.047(4)	O2–Ir–Ct2	175.0(2)
Ir–O4	2.054(3)	O4–Ir–N1	159.4(2)
Ir–N1	2.063(5)	N2–Ir–C1	175.2(2)
Ir–N2	2.154(4)	C1–Ir–O2	92.0(2)
Ir–C1	2.076(5)	C5–Ir–N2	90.2(2)
Ir–Ct2	2.071(5)	C1–Ir–O4	96.3(2)
C5–C6	1.379(8)	O2–Ir–N1	78.9(2)
C1–C2	1.527(7)	O4–Ir–N2	78.9(2)
C15–O2	1.303(6)	C21–O4	1.299(6)
C15–O3	1.224(6)	C21–O5	1.211(7)
C2–O1	1.452(7)	C9–O1	1.433(7)

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6

En términos generales, su estructura es muy similar a la descrita para **15a**, con un iridio octaédrico unido a dos ligandos picolinato y a un fragmento $\text{MeOC}_8\text{H}_{12}$ a través de la olefina y de un enlace $\sigma\text{-Ir-C1}$. La diferencia más notable entre ambas estructuras (**15a** y **15c**) consiste en la diferente orientación relativa de los ligandos picolinato, siendo *cis-O,O-cis-N,N* en **15c**. El grupo metóxido presenta de nuevo una disposición *exo*.

El análisis de sus espectros de RMN indicó que el complejo **15c** presenta en disolución la stereoquímica descrita en estado sólido. Así, su espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -noesy muestra los picos de correlación por efecto nOe, que coinciden con los esperados de su estructura (figura 36). En particular, la proximidad entre los protones H^{A6} y H^{B6} sólo es posible para una configuración de los ligandos picolinato *cis-O,O-cis-N,N*. Adicionalmente, la resonancia correspondiente a C¹ se observó a alto campo ($\delta = 20.9$ ppm), de acuerdo con su unión al iridio a través de un enlace $\sigma\text{-Ir-C}$.

Figura 36. Región seleccionada del espectro de RMN $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -noesy de **15c** en CDCl_3 .

Para una configuración *cis-O,O-cis-N,N* de los ligandos picolinato son posibles cuatro estereoisómeros de estequiometría $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]$ dependiendo del carbono al

que se encuentre unido el grupo metóxido (figura 37). La modelización^[73] de los mismos mediante DFT (B3LYP/BS1, figura 37) reveló que todos ellos se encuentran más altos en energía que el isómero termodinámico **15b** ($\Delta G = 0 \text{ kcal mol}^{-1}$) en unas 9-14 kcal mol^{-1} . El más estable de estos cuatro, denominado **15c** ($\Delta G = 9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto de **15b**), se corresponde con el encontrado en estado sólido.

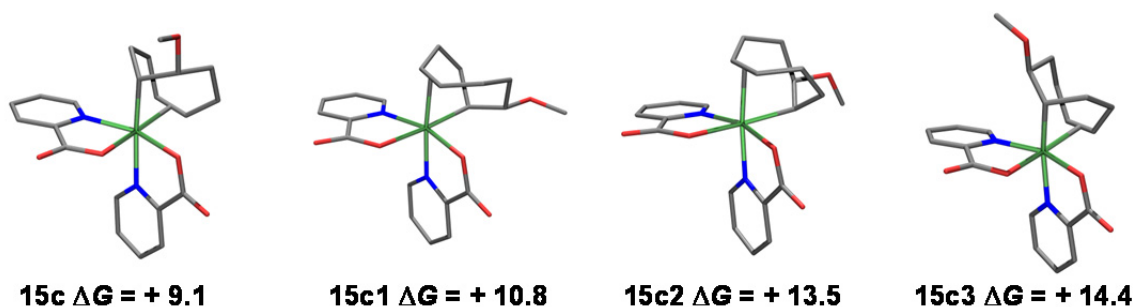


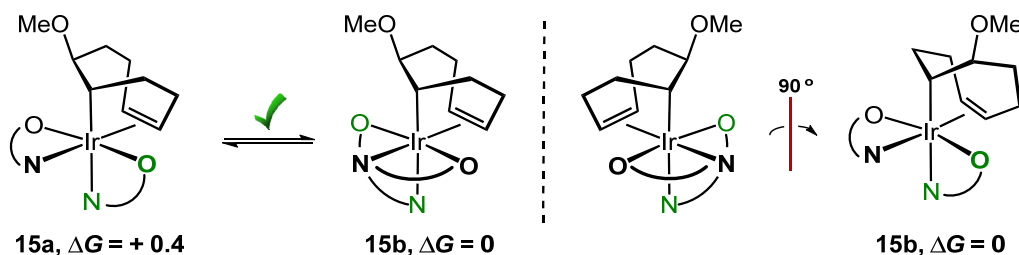
Figura 37. Estructuras modelizadas (DFT, B3LYP/BS1) de los cuatro estereoisómeros *cis*-O,O-*cis*-N,N-*exo*-[Ir(pic)₂(OMeC₈H₁₂)]. Valores de ΔG , relativos a **15b** ($\Delta G = 0$), en kcal mol^{-1} .

Una observación que no deja de ser llamativa es que el isómero **15c** permanece como tal en disoluciones de CDCl₃ durante largos periodos de tiempo (meses incluso en presencia de un 1% de Hp_{ic}), a diferencia de lo observado para el isómero **15a**, que establece un equilibrio con **15b**. Desde un punto de vista meramente termodinámico, se trata de una situación curiosa si tenemos en cuenta la notable diferencia en energía de los isómeros **15b** y **15c** ($9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) que *no* se isomerizan y la casi imperceptible entre los isómeros **15b** y **15a** ($0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) que *sí* se isomerizan.

3.1.1. Equilibrios en disolución de los complejos *exo*-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)] (**15**)

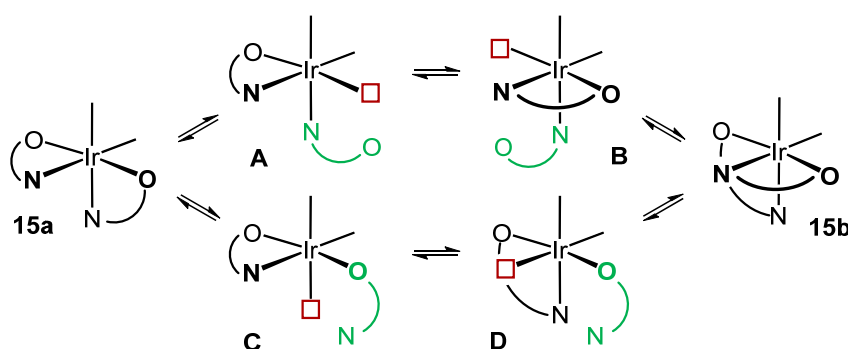
La solución a la cuestión antes planteada sobre la isomerización (o no) de los complejos **15a-c** no es sencilla, y la primera opción considerada fue intentar resolverla desde una perspectiva de movimiento de los ligandos picolinato. En este escenario, la isomerización de **15a** en **15b** lleva asociada que los átomos de oxígeno de ambos ligandos picolinato intercambien sus posiciones como se muestra en el esquema 13 (izda). Aunque no es trivial a primera vista, la especie que se obtiene tras este ‘*baile de oxígenos*’ no es sino el otro enantiómero de **15b** (esquema 13).

[73] Los dos isómeros restantes de configuración *trans*-N,N no han sido considerados ya que es de esperar que estén todavía más altos en energía, de acuerdo con los resultados mostrados en la figura 16 (p. 29).



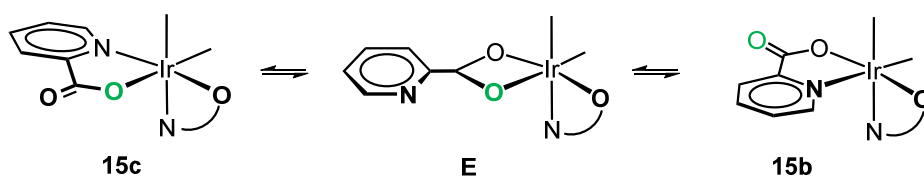
Esquema 13. Intercambio de los oxígenos de ambos ligandos picolinato que transforma **15a** en **15b** (izda) y dos vistas del enantiómero de **15b** (dcha).

A priori, esta isomerización podría tener lugar a través de las etapas elementales mostradas en el esquema 14, y podría iniciarse por la descoordinación de uno de los oxígenos para dar el intermedio **A**, seguido por el paso del otro oxígeno a la vacante generada para dar **B**, y re-coordinación del primer oxígeno en la posición inicial del segundo ('*baile de los oxígenos*', camino superior). Una segunda alternativa ('*baile de los nitrógenos*', camino inferior) se iniciaría por la disociación de uno de los nitrógenos para dar **C** seguido del paso del nitrógeno del otro picolinato a la vacante generada **D** y re-coordinación del primer nitrógeno en la posición original del segundo.



Esquema 14. Posibles intermedios en la isomerización de **15a** en **15b** a través del '*baile de los oxígenos*' (camino superior) o del '*baile de los nitrógenos*' (camino inferior). El grupo $\text{MeOC}_8\text{H}_{12}$ se ha omitido por claridad.

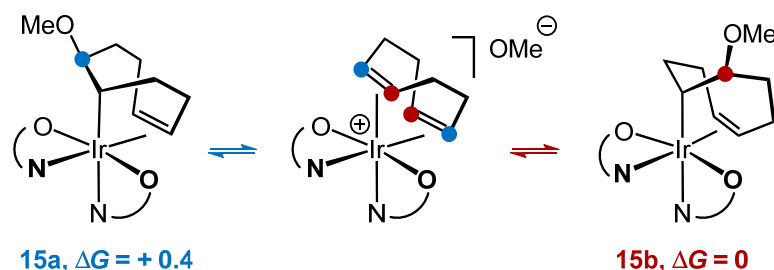
A pesar de la lógica y simplicidad de la propuesta, y para nuestra sorpresa, todos los intentos de acceder a especies pentacoordinadas del tipo **A** o **C** a través de cálculos DFT fueron infructuosos y el sistema converge sistemáticamente bien al producto inicial, **15a** o bien a la especie **E** (esquema 15), que contiene uno de los ligandos picolinato coordinado a iridio a través de los dos átomos de oxígeno.



Esquema 15. Hipotético equilibrio entre los isómeros **15c** y **15b** a través del intermedio **E**.

Desde una perspectiva conceptual, la situación es todavía más perversa ya que el intermedio encontrado, **E** (esquema 15), **NO** es efectivo en la isomerización de **15a** en **15b** (observada), pero **SÍ** que lo sería para la transformación de **15c** en **15b** (que no se observa), como se muestra en el esquema 15.

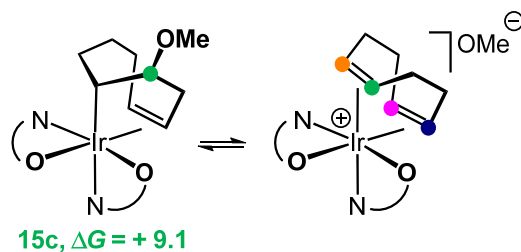
Llegados a este punto, se consideró como alternativa para la isomerización de **15a** en **15b** la participación del fragmento $\text{OMeC}_8\text{H}_{12}$ en el proceso, manteniendo en todo momento los ligandos picolinato en su posición original. Desde esta nueva perspectiva, la opción considerada, *aunque aparentemente descabellada*, implicaría la formación del intermedio catiónico *trans-O,O*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]^+$ (que presentaría un grupo metóxido como contra-anión, esquema 16).



Esquema 16. Plausible camino para la isomerización de **15a** en **15b** a través del intermedio catiónico *trans-O,O*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]^+\text{OMe}^-$.

La simetría C_2 de este intermedio, *trans-O,O*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]^+$, haría que el ataque nucleofílico del grupo metóxido a los carbonos marcados en azul regenerara **15a**, mientras que si lo hiciera sobre los carbonos marcados en rojo, daría **15b**, que son los dos productos que se observan.

En este nuevo escenario, una reacción similar desde el isómero **15c** conduciría al catión *cis-O,O-cis-N,N*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]^+$ (esquema 17). Puesto que este catión carece de simetría, el ataque nucleofílico del grupo metóxido a la olefina podría dar lugar a los cuatro isómeros mostrados en la figura 37, en función del carbono olefínico atacado. Sin embargo, dado que el isómero aislado (**15c**) es el más estable de los cuatro, (figura 37), no es de esperar ningún tipo de isomerización entre **15c** y relacionados **15c1-c3**, como efectivamente ocurre.



Esquema 17. Plausible equilibrio entre **15c** y el intermedio catiónico *cis-O,O-cis-N,N*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]^+\text{OMe}^-$.

Una confirmación de la osada propuesta que estamos considerando podría obtenerse del resultado de las transformaciones de los complejos **15a-15c** en CD₃OD. Si realmente se formasen los intermedios catiónicos [Ir(pic)₂(cod)](OCH₃), y teniendo en cuenta el rápido equilibrio en disolución: CH₃O⁻ + CD₃OD \rightleftharpoons CH₃OD + CD₃O⁻, la formación de [Ir(pic)₂(cod)](OCD₃) debería de ser inmediata, por lo que los complejos **15a-15c** deberían transformarse en las correspondientes especies deuteradas en el grupo metóxido [Ir(pic)₂(CD₃OC₈H₁₂)] (**15a^D-15c^D**). Además, permitiría confirmar que se produce el equilibrio propuesto para el isómero **15c** con su correspondiente especie catiónica (esquema 17) mediante la observación de **15c^D**.

Las primeras experiencias se llevaron a cabo con el complejo *cis-O,O-cis-N,N-exo*-[Ir(pic)₂(CH₃OC₈H₁₂)] (**15c**), ya que no experimenta ningún tipo de isomerización y constituye el caso más sencillo. Para ello se siguió mediante espectroscopia de ¹H RMN la transformación de una disolución de **15c** en CD₃OD, observándose la desaparición gradual de la señal correspondiente al grupo -OCH₃ asociada a un aumento del singlete correspondiente a -OCH₃ de metanol (figura 38, izda). Además, no se apreció ningún cambio o disminución de intensidad en el resto de las señales correspondientes a los doce protones del fragmento orgánico (C₈H₁₂). En el mismo sentido, el espectro de ²H RMN del sólido obtenido al finalizar la reacción de deuteración solo mostró un singlete correspondiente al grupo -OCD₃ presente en **15c^D**.

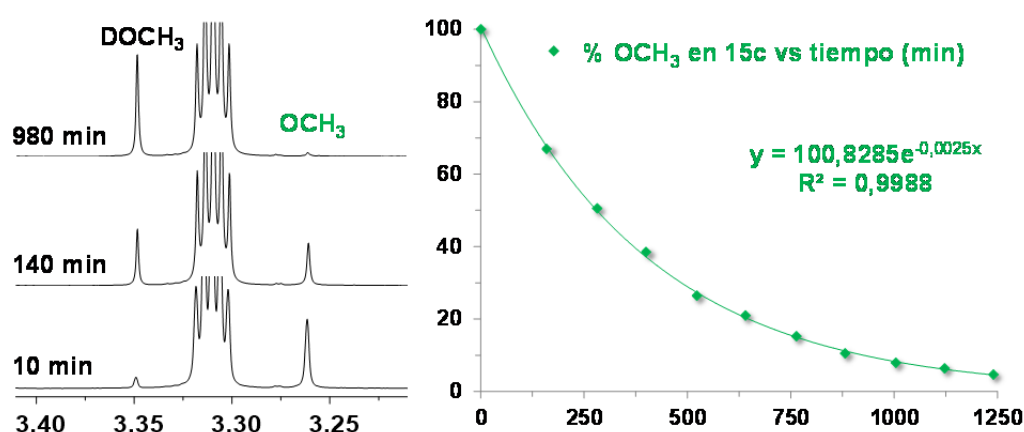


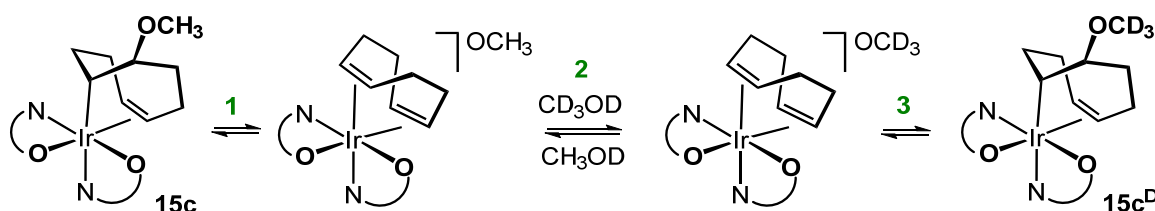
Figura 38. Izda: espectros de ¹H RMN a diferentes tiempos de reacción de una disolución de *cis-O,O-cis-N,N-exo*-[Ir(pic)₂(CH₃OC₈H₁₂)] (**15c**) en CD₃OD; dcha: representación de la concentración de **15c** (en %) frente al tiempo (min).

Este resultado es muy interesante ya que confirma que sólo el grupo metóxido participa en la reacción de intercambio de -OCH₃ por -OCD₃. En consecuencia, cualquier otra propuesta mecanicista basada en la eliminación de CH₃OH desde **15c** (formado

entre el grupo metóxido y cualquier otro protón del fragmento C_8H_{12} e incorporación de CD_3OD) puede quedar excluida.

La representación de la variación de la intensidad del singlete correspondiente al grupo $-OCH_3$ frente al tiempo da lugar a la curva mostrada en la figura 38 (dcha), cuyos puntos ajustan perfectamente a una exponencial, sugiriendo que la etapa limitante de la reacción de intercambio de **15c** en **15c^D** sigue una cinética de primer orden respecto **15c**, con un valor de k_{obs} de $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Estos resultados son perfectamente compatibles con la secuencia de reacciones mostrada en el esquema 18, e implican la participación de la especie catiónica *cis-O,O-cis-N,N*-[Ir(pic)₂(cod)]⁺ antes sugerida. De las tres etapas elementales propuestas, es de esperar que la etapa limitante de la velocidad sea el primer paso (ruptura del enlace C(cod)-O) que llevaría asociada una cinética de primer orden respecto de **15c**, como efectivamente hemos observado.



Esquema 18. Secuencia de reacciones para la reacción de intercambio de $-OCH_3$ por $-OCD_3$ (y viceversa) en los complejos **15c-15c^D**.

Esta secuencia de reacciones también sugiere la reversibilidad del proceso y, efectivamente, es cierta. Así, si el complejo **15c^D** se mantiene disuelto en CH_3OH , se produce la completa transformación de **15c^D** en **15c**, la cual se confirmó mediante el espectro de 1H RMN del sólido aislado.

En el caso de los complejos *trans-O,O-exo*-[Ir(pic)₂($CH_3OC_8H_{12}$)] (**15a**, **15b**) se observó un comportamiento similar. Así, partiendo de la mezcla en equilibrio de ambos isómeros disuelta en CD_3OD , los espectros de 1H RMN mostraron de nuevo la disminución de las señales correspondientes a los grupos $-OCH_3$ asociada a un aumento de la señal del metóxido del metanol (figura 39, izda), mientras que en el espectro de 2H RMN (CH_3OH) al finalizar la reacción sólo se observó la deuteración de los metóxidos de ambos isómeros (figura 39, arriba). De la integración de las señales de los grupos $-OCH_3$ se obtuvieron las curvas mostradas en la figura 39 (dcha), que de nuevo se ajustan a exponenciales, con valores de k_{obs} de $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para **15a** (en rojo) y 1.5×10^{-3}

min^{-1} para **15b** (en azul). Además, la reacción es completamente reversible, recuperándose los espectros de ^1H iniciales al mantener el sólido deuterado (**15a^D**, **15b^D**) un tiempo similar (3 horas) en CH_3OH .

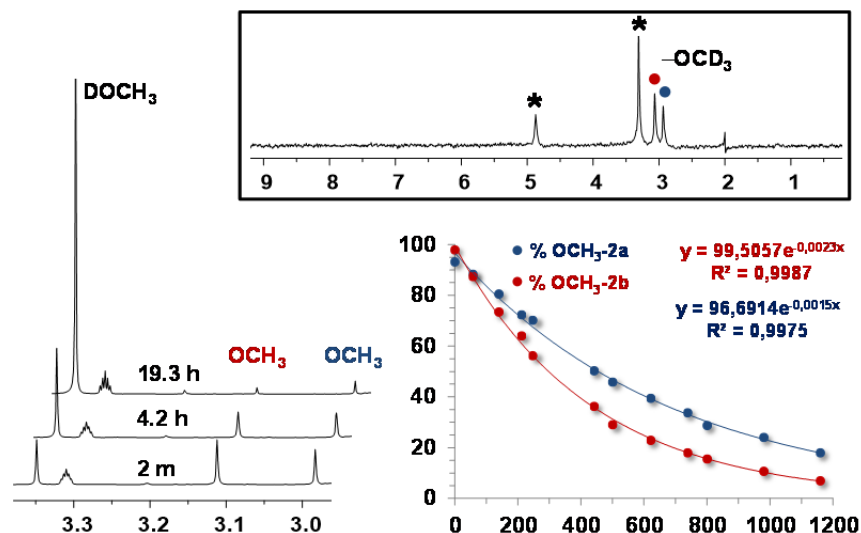
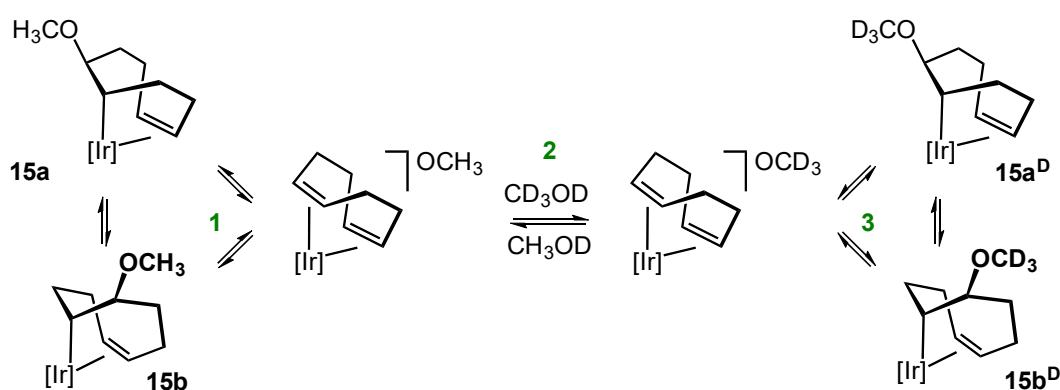


Figura 39. Izda: espectros de ^1H RMN a diferentes tiempos de reacción de una disolución de *trans*-O,O-*exo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{CH}_3\text{OC}_8\text{H}_{12})]$ (**15a**, rojo; **15b**, azul) en CD_3OD ; dcha: representación de la concentración de $-\text{OME}$ (en %) en **15a** y **15b** frente al tiempo (min) y arriba: espectro de ^2H RMN del sólido resultante en CH_3OH (arriba). El asterisco indica las señales correspondientes a CD_3OD .

Por lo tanto, podemos proponer para la reacción de deuteración que estamos comentando la secuencia de reacciones mostradas en el esquema 19, análoga a la comentada para el complejo **15c**, pero con la diferencia de que la especie catiónica intermedia sería en este caso *trans*-O,O- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]^+$.



Esquema 19. Secuencia de reacciones para el intercambio de $-\text{OCH}_3$ por $-\text{OCD}_3$ (y viceversa) en los complejos **15a-15b** y para la isomerización de **15a** en **15b**. $[\text{Ir}] = \text{trans-O,O-}[\text{Ir}(\text{pic})_2]$.

Además, hemos observado un considerable aumento en la velocidad de intercambio H/D en los tres complejos (**15a-15c**) si se llevan a cabo en presencia de trazas de ácidos próticos, de tal manera que si se adiciona un 1% de Hpic el tiempo requerido para la

completa transformación de **15a-15b** en **15a^D-15b^D** se reduce a unos 40 min y a 60 min en el caso de **15c** en **15c^D**. Este aumento en la velocidad mediante catálisis ácida no es de extrañar ya que la interacción de un protón con el oxígeno del metóxido debe de labilizar el enlace C(cod)–O disminuyendo la barrera de activación de la etapa limitante de la velocidad (paso 1, esquemas 18 y 19).

El esquema 19 muestra también la relación intrínseca que existe entre la reacción de intercambio de **15a/15b** \rightleftharpoons **15a^D/15b^D** con las reacciones de isomerización **15a** \rightleftharpoons **15b** y **15a^D** \rightleftharpoons **15b^D**, por lo que ambos procesos, deuteración del grupo metóxido e isomerización deberían producirse con velocidades del mismo orden y magnitud. Este hecho queda patente en los espectros mostrados en la figura 40, obtenidos mediante el seguimiento por RMN de ¹H de una disolución en CD₃OD enriquecida en el complejo **15a** (en presencia de un 1% de Hpic). En ellos se aprecia claramente como transcurridos unos 30 min de reacción, el complejo **15a** (azul) ha alcanzado el equilibrio termodinámico con **15b^D** (rojo) (figura 40, izda) a la vez que desaparece la señal correspondiente a su grupo –OCH₃ (azul, figura 40, dcha). Además, y de acuerdo con el escenario propuesto, el isómero **15b** no se obtiene como tal, sino como **15b^D**, ya que no son de esperar concentraciones razonables del anión CH₃O[–] en CD₃OD (esquema 19).

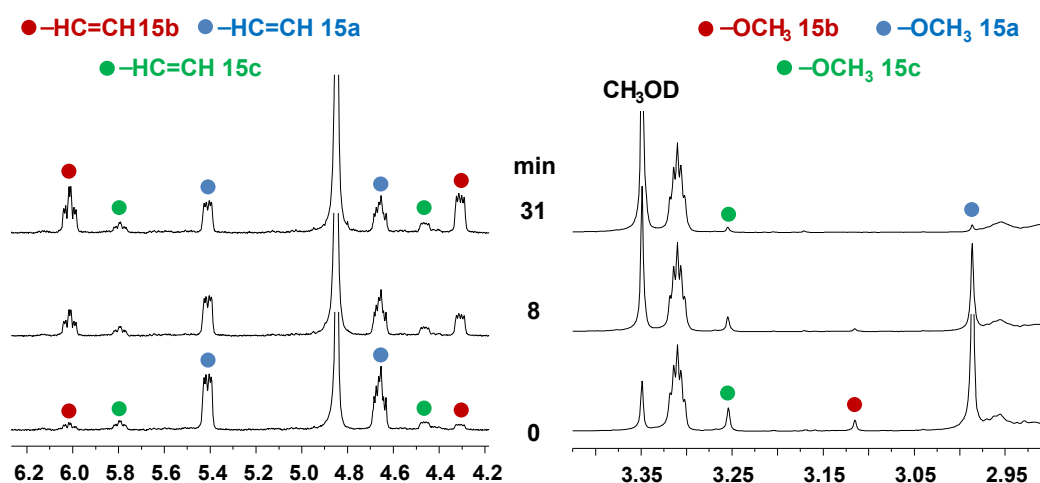


Figura 40. Regiones seleccionadas de los espectros de ¹H RMN de una mezcla de **15a** (azul), **15b** (rojo) y **15c** (verde) en CD₃OD a diferentes tiempos de reacción en presencia de 1% de Hpic.

Finalmente, y de acuerdo a lo comentado anteriormente, podemos concluir que: i) la especie catiónica *trans*-O,O-[Ir(pic)₂(cod)]⁺ es la responsable de la isomerización de **15a** en **15b**; ii) ambos cationes, *trans*-O,O-[Ir(pic)₂(cod)]⁺ y *cis*-O,O-*cis*-N,N-[Ir(pic)₂(cod)]⁺ participan en la reacción de intercambio de –OCH₃ con –OCD₃ (y viceversa) en los tres

isómeros **15a-15c**; y iii) la ausencia de isomerización de **15c** en **15b** tiene su origen en la baja (o nula) tendencia del ligando picolinato para disociar el nitrógeno o el oxígeno así como en la alta barrera de activación para un cambio de coordinación de kN, kO a kO, kO ; situación igualmente aplicable al catión *cis-O,O-cis-N,N*-[Ir(pic)₂(cod)]⁺.

Queda entonces patente, que el fragmento d⁶-ML₄ 'Ir(pic)₂' (con una configuración de tipo 'saw-horse' para el iridio) presenta una rigidez conformacional muy elevada en complejos octaédricos del tipo d⁶-Ir(pic)₂L₂ y una tendencia extraordinariamente baja a disociar un nitrógeno u oxígeno del ligando picolinato para dar especies pentacoordinadas.

La reacción de alcoxilación de 1,5-ciclooctadieno no es particular de metanol, y otros alcoholes como etanol o isopropanol presentan un comportamiento similar. Así, si la reacción de oxigenación del sistema Ir(pic)(cod)] (**2**)/Hpico se lleva a cabo en etanol con oxígeno (P = 1 bar), se obtienen los complejos *exo*-[Ir(pic)₂(EtOC₈H₁₂)] (**18**) con un rendimiento del orden del 75 % en **18a/18b** y del 10 % en **18c**. Si el disolvente es isopropanol, el resultado son los complejos *exo*-[Ir(pic)₂(*i*PrOC₈H₁₂)] (**19**), si bien con rendimientos algo inferiores. Sus datos analíticos y espectroscópicos confirmaron tanto su estequiometría como su stereoquímica.

A modo ilustrativo, la figura 41 muestra dos regiones seleccionadas de los espectros de ¹H RMN de los isómeros *cis-O,O-cis-N,N* (**18c** y **19c**) en los que se observan claramente los dos protones (OCH₂Me, **18c**) y los dos metilos (OCHMe₂) diastereotópicos, respectivamente.

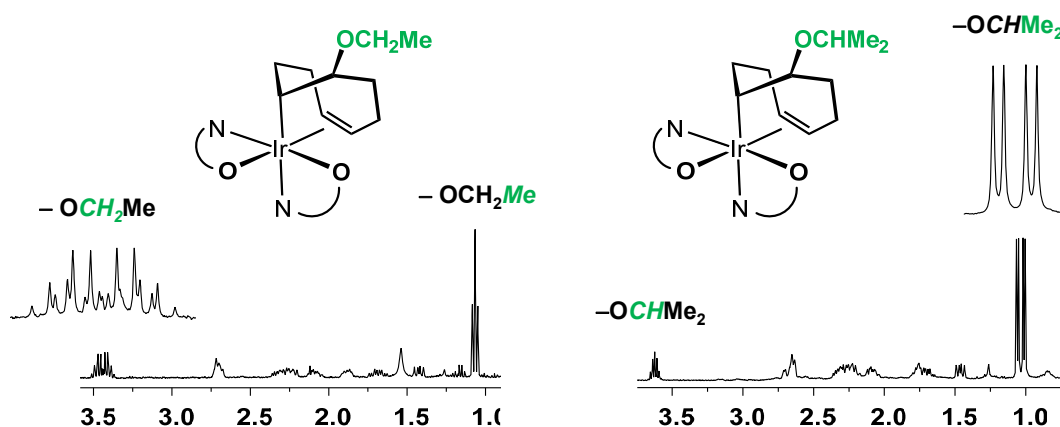


Figura 41. Regiones seleccionadas de los espectros de ¹H RMN de los complejos **18c** y **19c** en CD₂Cl₂, incluyendo una ampliación de las señales indicadas.

3.1.2. Síntesis de los complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{20}]\text{BF}_4$)

En principio, los ‘hipotéticos’ cationes que estamos proponiendo deberían de ser accesibles por reacciones de los complejos **15a/15b** o **15c** con HBF_4 , ya que el ácido tetrafluorobórico es lo suficientemente fuerte como para protonar al anión metóxido –asociado a la formación de metanol– evitando la regeneración de **15a-15c** en el medio de reacción. Efectivamente, ambas reacciones son instantáneas y los complejos *trans*-*O,O*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{20a}]\text{BF}_4$) y *cis*-*O,O-cis-N,N*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{20c}]\text{BF}_4$) se aislaron como sólidos cristalinos de color blanco por cristalización de las disoluciones resultantes con éter dietílico. Sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las formulaciones propuestas y las medidas de conductividad en acetonitrilo (120 y $125 \Omega \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) confirman que se trata de electrolitos 1:1. Además, los espectros HR-MS muestran los iones moleculares esperados a valores de m/z de 545.1066 (error[mDa] = -1.9) y 545.1104 (error[mDa] = 5.7), respectivamente.

A modo ilustrativo, la figura 42 muestra una región seleccionada del espectro de ^1H RMN del catión de simetría C_2 ($[\mathbf{20a}]^+$, izda) y del que carece de simetría ($[\mathbf{20c}]^+$, dcha). El resto de las señales de protón y carbono se dedujeron del análisis de sus espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc (véase parte experimental).

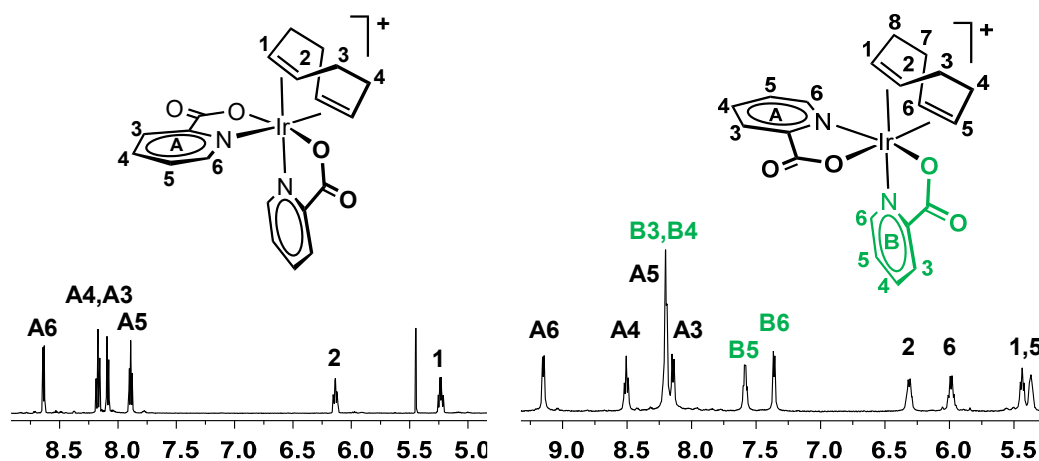


Figura 42. Regiones seleccionadas de los espectros de ^1H RMN de $[\mathbf{20a}]^+$ (izda) y $[\mathbf{20c}]^+$ (dcha) en CD_3CN .

Ambos cationes reaccionan con NaOMe en metanol, y como es fácil de adivinar, regeneran de forma instantánea y cuantitativa los complejos **15a/15b** y **15c**, respectivamente, como así indican los espectros de ^1H RMN de las disoluciones resultantes. Esta experiencia confirma definitivamente la participación de estos cationes

en las reacciones de isomerización y deuteración de los grupos metóxido antes comentadas.

3.2. Reacciones de hidroxilación de 1,5-ciclooctadieno (cod)

De acuerdo con lo expuesto hasta ahora, si la reacción de oxigenación del sistema $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic se llevara a cabo en presencia de agua en lugar de alcoholes, el resultado deberían ser complejos de tipo $\text{exo-}[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{OHC}_8\text{H}_{12})]$ consecuencia de una reacción de hidroxilación de 1,5-ciclooctadieno. Esta alternativa se abordó mediante la utilización como disolvente de mezclas acetona/agua o acetonitrilo/agua en diversas proporciones. De los diferentes ensayos realizados encontramos que el mejor disolvente para llevar a cabo esta reacción es una mezcla acetona:agua 4:1. En estas condiciones, la exposición al aire de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic durante 2 horas está asociada a una reacción que resultó ser prácticamente cuantitativa hacia la hidroxilación del ligando cod, con una selectividad de cerca de un 78 % hacia los isómeros *trans-O,O-exo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{OHC}_8\text{H}_{12})]$ (**21a**, **21b**). El tercer complejo que se aísla (22 %) no es sino el complejo **16b** (isómero *endo* con una configuración *trans-O,O* de los ligandos picolinato) (figura 43, en naranja con círculo negro).

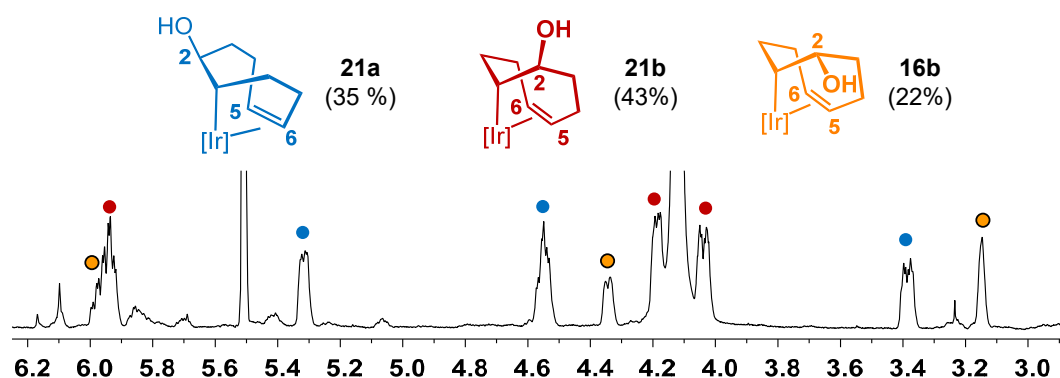


Figura 43. Región seleccionada del espectro de ^1H RMN (HDA: D_2O , 4:1) correspondiente al bruto de la reacción de exposición de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**)/Hpic al aire.

La cristalización de estas disoluciones en CH_3CN /éter dietílico permitió la obtención de los complejos como sólidos cristalinos de color amarillo así como de **21b** como monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X. De la evaporación de las aguas de cristalización de **21b** se obtuvieron muestras enriquecidas en el isómero **21a** (figura 43). La estructura molecular de **21b** se muestra en la figura 44 mientras que la tabla 5 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. Tal y como

habíamos propuesto, se trata de un complejo con un iridio en un entorno de coordinación octaédrico, unido a dos ligandos picolinato (en una disposición relativa *trans-O,O*) y al fragmento hidroxilado $\text{HOC}_8\text{H}_{12}$ a través de un enlace $\sigma\text{-Ir-C}$ y del doble enlace intacto C5=C6 . El grupo hidroxilo se encuentra en una configuración *exo*.

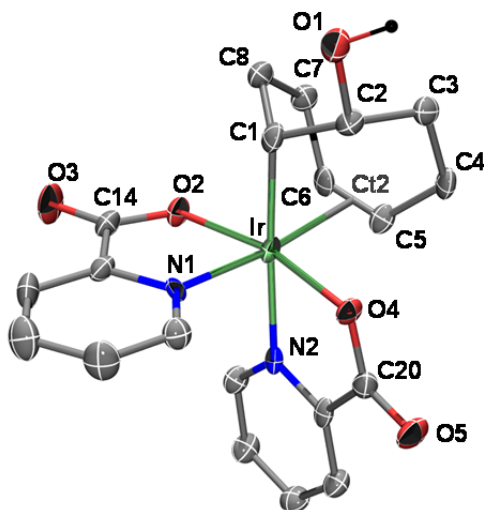


Figura 44. Estructura molecular de **21b**.

Tabla 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de **21b**.

Ir–O2	2.058(4)	O2–Ir–O4	166.1(2)
Ir–O4	2.053(4)	N1–Ir–Ct2	172.3(2)
Ir–N1	2.054(5)	C1–Ir–N2	177.0(2)
Ir–N2	2.144(5)	C1–Ir–O2	88.5(2)
Ir–C1	2.080(6)	C1–Ir–N1	91.6(2)
Ir–Ct2	2.081(6)	C1–Ir–O4	98.2(2)
C1–C2	1.515(8)	O2–Ir–N1	79.9(2)
C5–C6	1.382(8)	O4–Ir–N2	79.1(2)
C14–O2	1.311(7)	C20–O4	1.298(7)
C14–O3	1.213(7)	C20–O5	1.234(7)
C2–O1	1.447(7)		

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6

Por lo demás, tanto las distancias como los ángulos de enlace (tabla 5) son muy similares a los anteriormente descritos para los complejos **15a** y **15c**.

Los datos espectroscópicos en disolución de ambos complejos confirman las estructuras propuestas. En particular, la configuración *exo* del grupo –OH en el isómero **21a** se verificó gracias a la observación de la proximidad entre los protones H^2 y H^4 mediante experimentos nOe selectivos (selnOe, véase parte experimental), solo viable para una configuración *endo* de H^2 .

Ambos isómeros establecen un equilibrio en disolución con una proporción relativa **21a/21b** de 38/62 correspondiente a un valor de K_{eq} (**21a** \rightleftharpoons **21b**) de 1.63. De nuevo, el isómero de tipo ‘b’ es ligeramente más estable que el de tipo ‘a’ en unas $-0.29 \text{ kcal mol}^{-1}$ (DFT, B3LYP/BS1) valor muy similar al encontrado para los complejos **15a/15b**.

Otra ruta alternativa para la preparación de los complejos *trans-O,O-exo*-[Ir(pic)₂(OHC₈H₁₂)] (**21a/21b**) deriva de la facilidad de la especie catiónica *trans-O,O*-[Ir(pic)₂(cod)]BF₄ ([**20a**]BF₄) para experimentar ataques nucleofílicos sobre la olefina. En este sentido, los primeros ensayos se llevaron a cabo mediante la adición de la cantidad estequiométrica de NaOH(aq) a disoluciones de [**20a**]BF₄ en acetonitrilo. En estas condiciones la reacción no termina de completarse, probablemente debido a que

reactivos y productos establecen un equilibrio en función de la cantidad de agua presente en el medio de reacción. Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo en condiciones anhidras, mediante la adición de $\text{NMe}_4(\text{OH})$ a disoluciones de $[\mathbf{20a}]^+$ en acetonitrilo, se obtienen limpiamente los complejos *trans-O,O*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**21a/21b**). A modo ilustrativo, la figura 45 muestra el seguimiento de la reacción por espectroscopia de ^1H RMN en CD_3CN en el que se aprecia la limpia formación de los hidroxil-derivados **21a/21b** transcurridas 2 horas de reacción.

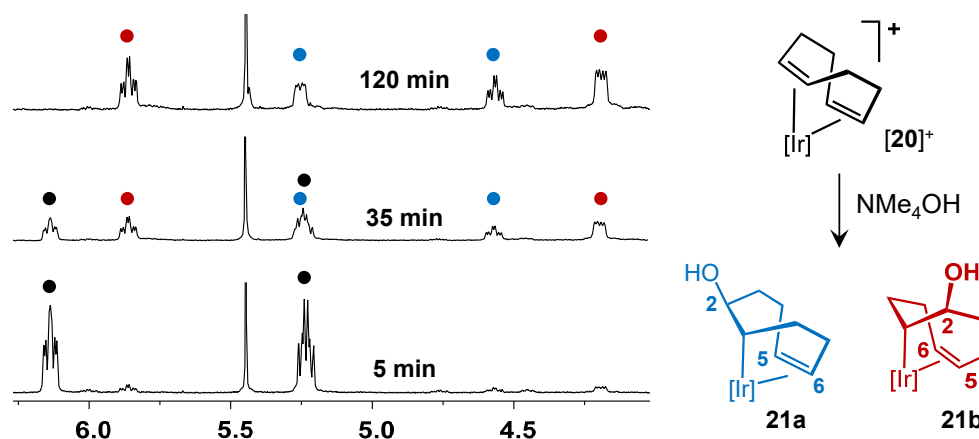


Figura 45. Región seleccionada de los espectros de ^1H de RMN de la reacción del catión simétrico $[\mathbf{20a}]^+$ con $\text{NMe}_4(\text{OH})$ en CD_3CN a diferentes tiempos de reacción.

De manera análoga, el complejo catiónico *cis-O,O-cis-N,N*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]\text{BF}_4$ (**[20c]BF₄**) reacciona con NMe_4OH en acetonitrilo para dar lugar al isómero *cis-O,O-cis-N,N-exo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**21c**) con muy buenos rendimientos. Sus datos analíticos y espectroscópicos confirmaron la formulación propuesta (véase parte experimental).

Por otra parte, y como ya se ha comentado en el caso de la reacción que conduce a los metóxido complejos **15a-15c**, los resultados de la reacción de oxigenación de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**1**) + Hpic en una mezcla acetona:agua (4:1) fueron ligeramente diferentes al modificar las condiciones de la reacción. Así, si la reacción se lleva a cabo en atmósfera de oxígeno y a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ el rendimiento en los complejos **21a/21b** baja a un 43.5 % mientras que aumenta a un 23.0 % el correspondiente al alcohol *endo* **16b**. Además, también se formaron los complejos *cis-O,O-cis-N,N-exo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**21c**) y $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{OC}_8\text{H}_{11})]$ (**17**) con rendimientos del 21.5 y 12.0 %, respectivamente.

Desde una perspectiva mecanicista, un resultado muy interesante es el que se obtuvo al aumentar la cantidad de agua en el medio de reacción, utilizando como disolvente una mezcla HDA- D_2O en proporción 1:1. En estas condiciones pudo

observarse el complejo catiónico $[20a]^+$. Su identificación en la mezcla de reacción, mostrada en la figura 46, se llevó a cabo mediante la realización del experimento seltocsy irradiando la señal correspondiente a uno de los protones olefínicos (H^2), indicada con un rayo negro.

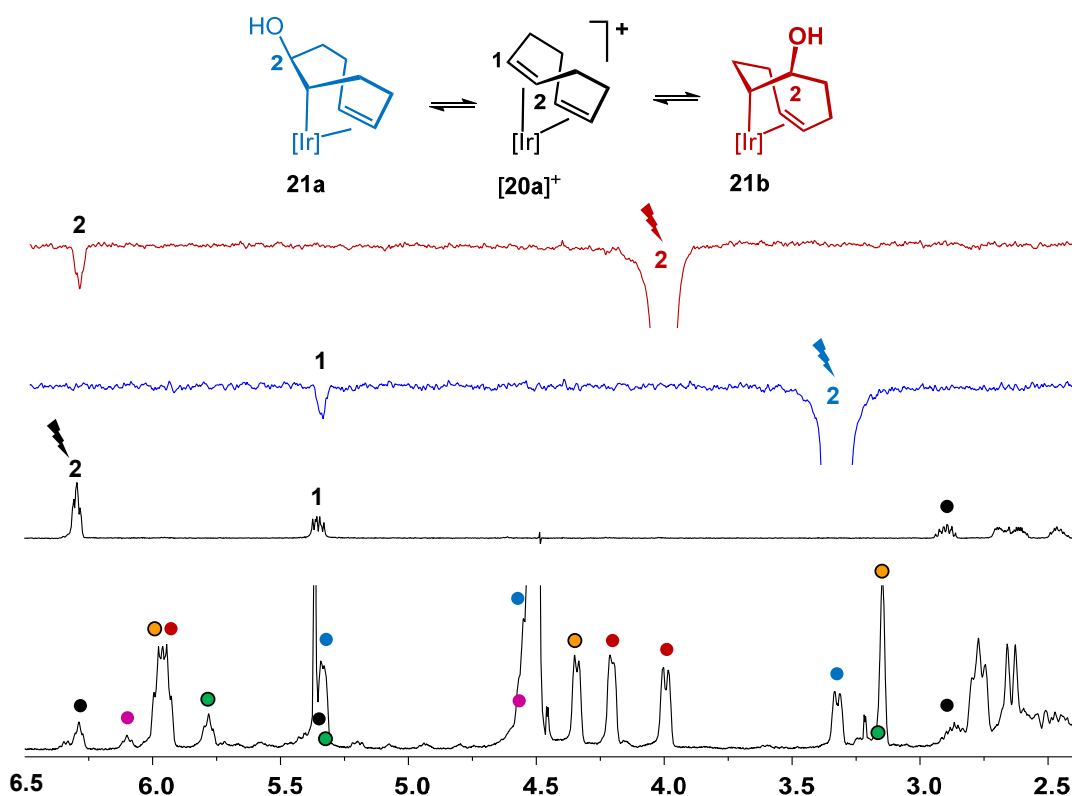


Figura 46. Región seleccionada del espectro de 1H RMN de la mezcla de reacción de **2**/Hpic en HDA- D_2O (1:1) con aire a 25 °C (abajo). Seltocsy irradiando uno de los protones olefínicos de $[20a]^+$ (rayo negro) y selnOe irradiando las señales correspondientes a los protones H^2 del **21a** (rayo azul) y **21b** (rayo rojo). Código de color: negro $[20a]^+$, morado **17**, naranja **16b**, rojo **21b**, verde **16c**, azul, **21a**.

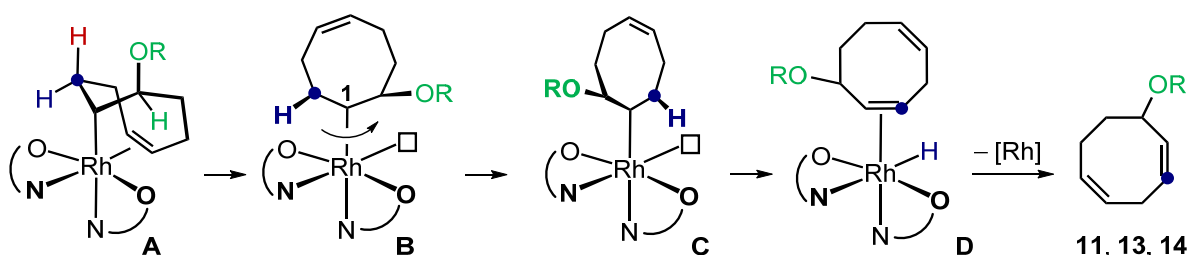
Otro aspecto importante es que el complejo $[20a]^+$ se encuentra en equilibrio con los hidróxido-complejos **21a/21b**, como queda patente en los experimentos selnOe mostrados. Así, la irradiación del protón H^2 del isómero **21a** (en azul) produce un aumento negativo –debido al intercambio químico– con el protón olefínico H^1 de $[20a]^+$ mientras que el mismo protón del isómero **21b** se encuentra en equilibrio con el protón olefínico H^1 de $[20a]^+$.

Por lo tanto, definitivamente podemos afirmar que la especie catiónica $[20a]^+$ (y por ende, $[20c]^+$) es un intermedio real y observable en este tipo de reacciones, y que una de las etapas clave en este tipo de reactividad es el ataque nucleofílico de los aniones hidróxido y metóxido a los complejos catiónicos $[20a]^+$ y $[20c]^+$.

3.3. Comentarios sobre la respuesta de $[M(pic)(cod)]/Hpic$ frente a oxígeno

De acuerdo con lo expuesto hasta ahora, la respuesta del sistema $[Ir(pic)(cod)]$ (**2**)/Hpic frente a oxígeno en alcoholes es fundamentalmente una reacción de funcionalización de una de las olefinas del cod con un grupo alcóxido (complejos **15**, **18** y **19**), que presenta una estrecha relación con el resultado del sistema $[Rh(pic)(cod)]$ (**1**)/Hpic –en las mismas condiciones– y que da lugar a los compuestos orgánicos 1-alcóxido-2,5-ciclooctadieno (**11**, **13** y **14**). En este escenario es fácil intuir que los complejos **15**, **18** y **19** representen las estructuras ‘congeladas’ de plausibles intermedios en la reacción análoga con el sistema $[Rh(pic)(cod)]$ (**1**)/Hpic.

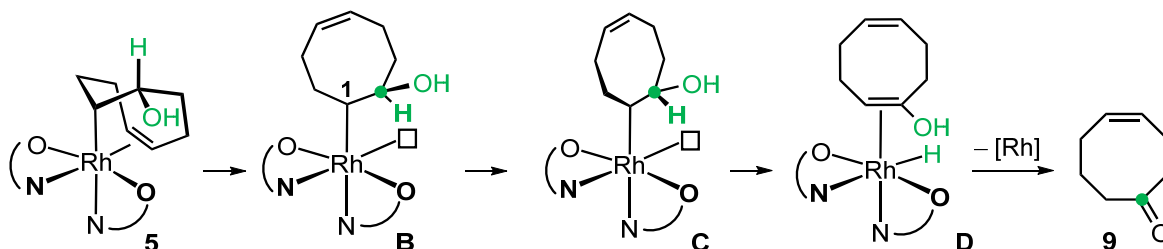
Bajo esta perspectiva, la formación de los compuestos orgánicos **11**, **13** y **14** desde por ejemplo, el hipotético complejo de rodio (**A**, esquema 20), se requeriría la generación de una vacante de coordinación para que pudiera tener lugar una reacción de eliminación- β del mismo. Si suponemos un comportamiento similar para los complejos $d^6\text{-M(pic)}_2\text{L}_2$ [$\text{M(pic)}_2(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})$] ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), la generación de esta vacante será difícilmente accesible por disociación de los átomos de nitrógeno/oxígeno de los ligandos picolinato, por lo que en nuestra opinión, se generaría por disociación de la olefina. Ello conduciría al intermedio pentacoordinado **B**, en el que un simple giro sobre el enlace $\sigma\text{-Rh-C1}$ permitiría la aproximación de cualquiera de los tres hidrógenos- β (marcados en rojo, azul y verde) a la vacante de coordinación para dar lugar a intermedios del tipo **C**. Desde **C**, la mencionada reacción de β -eliminación daría lugar a un intermedio de tipo **D**, que fácilmente eliminaría los fragmentos orgánicos **11**, **13** y **14**.



Esquema 20. Plausible secuencia de reacciones para la obtención de **11**, **13** y **14** en complejos de rodio.

Nótese que en el caso que nos ocupa, la formación de los éteres alílicos (**11**, **13** y **14**) requiere la participación de los hidrógenos marcados en rojo o verde mientras que si la reacción de eliminación- β tuviera lugar con el hidrógeno en verde, el resultado sería el correspondiente éter vinílico que no hemos observado.

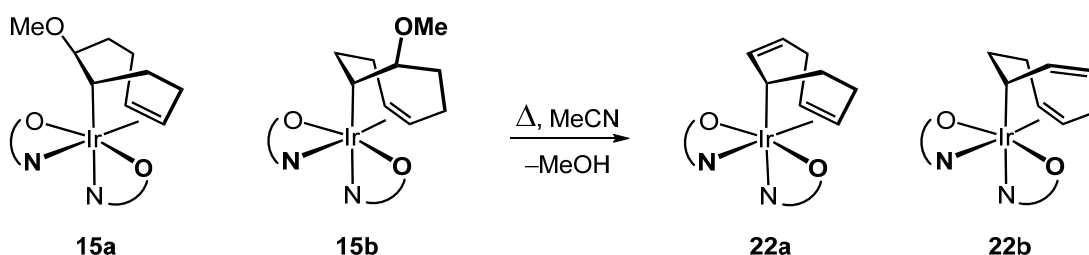
Una secuencia de reacciones similar a partir del complejo *trans*-*O,O*-endo-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) daría lugar a la eliminación de 4-ciclooctenona (**9**), si bien en este caso se requiere la participación del hidrógeno marcado en verde (esquema 21). En su conjunto, es una propuesta similar a la observada en la eliminación de 4-ciclooctenona desde el 2-rodaoxetano-complejo [{Rh(tz)(OC₈H₁₂)}₂].^[45b]



Esquema 21. Plausible secuencia de reacciones para la obtención de **9** a partir de **5**.

En el caso de los complejos de iridio **15a-15c** el calentamiento de los mismos en metanol no conduce a la liberación de 1-metoxo-2,5-ciclooctadieno (**11**), lo cual podría relacionarse con una mayor dificultad de los complejos de iridio (respecto de los de rodio) para la disociación de la olefina. De hecho, los enlaces M-olefina son más fuertes para metales de la tercera serie de transición (Ir) que para los de la segunda (Rh).^[74]

No obstante lo anterior, si la pareja de isómeros **15a/15b** se calienta en acetonitrilo a 80 °C durante 72 horas se observa la formación prácticamente cuantitativa a los compuestos *trans*-*O,O*-[Ir(pic)₂(C₈H₁₁)] (**22a/22b**, esquema 22). Un comportamiento similar se observó para los hidróxido-complejos **21a** y **21b**.



Esquema 22. Preparación de los complejos *trans*-*O,O*-[Ir(pic)₂(C₈H₁₁)] (**22a/22b**).

Los complejos **22a/22b** se aislaron como sólidos cristalinos de color amarillo y sus datos analíticos y espectroscópicos confirman la formulación propuesta (véase parte experimental). Como características más relevantes deducidas de sus espectros de RMN (figura 47) podemos indicar el desplazamiento a bajo campo de las olefinas no

[74] a) A. C. Jesse, M. A. M. Meester, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, 129–136; b) A. C. Jesse, A. Baks, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 29, 177–182.

coordinadas (C2=C3) respecto de las coordinadas (C5=C6). A su vez, los carbonos unidos directamente a iridio (C1) se localizaron a alto campo en el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\delta = 17.9$ y 17.6 ppm, figura 47) como hemos venido observando.

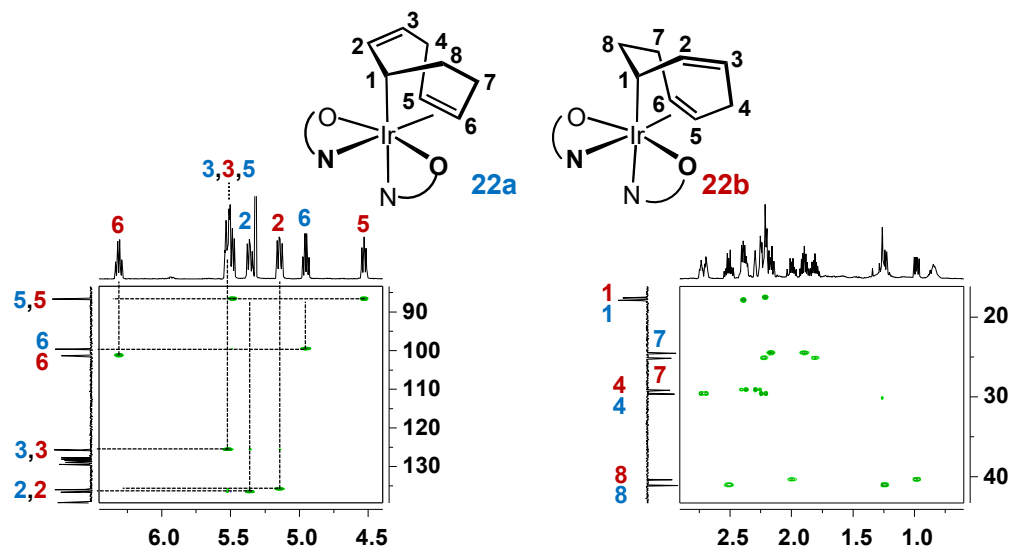
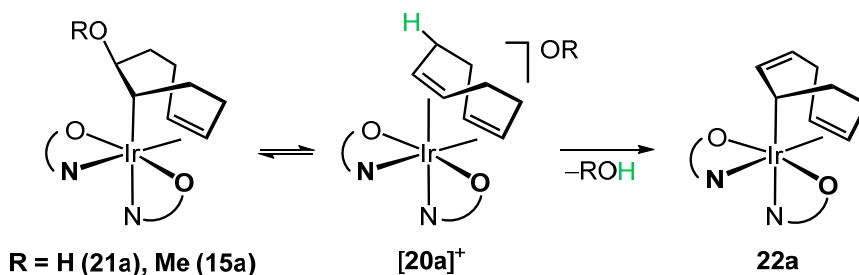


Figura 47. Regiones seleccionadas del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de los complejos **22a/22b** en CD_2Cl_2 .

Los complejos **22a/22b** no regeneran los metóxido-derivados **15a/15b** al calentarlos en metanol a reflujo, por lo que podemos indicar que representan los productos termodinámicos de la reacción $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]/\text{Hpic} + \text{O}_2$ en metanol. Resulta interesante indicar que las reacciones que estamos comentando son un tanto curiosas ya que se produce la ‘extrusión’ de metanol (o agua) que parece haberse formado entre el grupo metóxido/hidróxido y el protón metilénico contiguo, de acuerdo con la estereoquímica de **22a/22b**. No obstante, si tenemos en cuenta el equilibrio existente entre **15a/15b** y el catión $[\mathbf{20a}]^+$ (y de **21a/21b** con $[\mathbf{20a}]^+$) antes comentados, la formación de **22a/22b** también puede racionalizarse en términos de la abstracción de un protón alílico por parte de los aniones metóxido/hidróxido como se muestra en el esquema 23 para el caso particular de **15a/21a**.



Esquema 23. Transformación de **15a/21a** en **22a** a través del intermedio catiónico $[\mathbf{20a}]^+$.

No podríamos terminar este capítulo sin algunos comentarios referentes a la reactividad observada, relativa a reacciones de alcoxilación e hidroxilación de la diolefina 1,5-ciclooctadieno. En todos los complejos mayoritarios descritos, el grupo funcional incorporado ($-\text{OR}$ u $-\text{OH}$) se encuentra en una configuración *exo*, típica de mecanismos de esfera externa, que en nuestro caso son el resultado de ataques nucleofílicos a las especies catiónicas $[\mathbf{20a}]^+$ y $[\mathbf{20c}]^+$ generadas en el medio de reacción, gracias a la acción combinada de oxígeno y ácido picolínico sobre el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**). Este tipo de reactividad es de gran relevancia ya que es la etapa clave del proceso Wacker catalizado por paladio,^[75] así como de las variantes que utilizan agentes oxidantes alternativos como peróxidos^[76] o nitritos^[77] como co-catalizadores. Además, es también una de las etapas clave en la reacción de hidratación de olefinas para producir alcoholes^[78] o en reacciones de hidroalcoxilación para la formación de éteres.^[79]

En este contexto es interesante indicar que los complejos de iridio han sido muy poco explorados, siendo muy pocos los ejemplos en los que se describen ataques nucleofílicos a olefinas coordinadas a iridio. De hecho, sólo se han publicado las reacciones de $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ con carbaniones^[80] (a través de los magnesianos RMgCl , $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) que conducen a complejos con un fragmento 2-R-cicloocten-5-il, o el relacionado con la unidad 2-indenilcicloocten-5-il –obtenido directamente por reacción de $[\text{Ir}(\eta^5\text{-indenil})(\text{cod})]$ con trimetilfosfano,^{–[81]} y las de ataques nucleofílicos de alcóxidos de sodio/potasio a los complejos $[\text{Ir}(\text{bipy})(\text{cod})(\text{fumaritrilo})]\text{Cl}$ y $[\text{Ir}(\text{MeBP}_3)(\text{cod})]\text{Cl}$ ($\text{MeBP}_3 = \text{MeC}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_3$)

-
- [75] a) H. Chai, Q. Cao, L. M. Dornan, N. L. Hughes, C. L. Brown, P. Nockemann, J. Li, M. J. Muldoon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5604–5608; b) T. V. Baiju, E. Gravel, E. Doris, I. N. N. Namboothiri, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3993–4000; c) J. J. Dong, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 734–744; d) R. Jira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9034–9037; e) J. A. Wright, M. J. Gaunt, J. B. Spencer, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 949–955.
- [76] a) K. L. Walker, L. M. Dornan, R. N. Zare, R. M. Waymouth, M. J. Muldoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12495–12503; b) M. S. Sigman, E. W. Werner, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 874–884; c) B. W. Michel, L. D. Steffens, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8317–8325.
- [77] a) Z. K. Wickens, K. Skakuj, B. Morandi, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 890–893; b) Z. K. Wickens, B. Morandi, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11257–11260.
- [78] G. Dong, P. Teo, Z. K. Wickens, R. H. Grubbs, *Science* **2011**, 333, 1609–1612.
- [79] a) A. Mifleur, D. S. Mérel, A. Mortreux, I. Suisse, F. Capet, X. Trivelli, M. Sauthier, S. A. Macgregor, *ACS Catal.* **2017**, 7, 6915–6923; b) Z. Liu, F. Huang, J. Lou, Q. Wang, Z. Yu, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 5535–5540; c) L. Yun, Z. Wang, X. Fu, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 544–548; d) S. Bigot, M. S. I. E. Alami, A. Mifleur, Y. Castanet, I. Suisse, A. Mortreux, M. Sauthier, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9785–9788;
- [80] J. F. Frazier, F. E. Anderson, R. Clark, J. S. Merola, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 135–143.
- [81] J. S. Merola, R. T. Kacmarcik, *Organometallics* **1989**, 8, 778–784.

descritas por Calligaris^[82] y Caulton,^[83] respectivamente. Ello significa que los resultados comentados en este apartado son el primer ejemplo de reacciones de este tipo promovidas por oxígeno y en las que además, la funcionalización de la diolefina se lleva a cabo con alcoholes, evitando la formación de sales inorgánicas típicas de las reacciones con alcóxidos de sodio/potasio. El modo en el que oxígeno y ácido picolínico transforman $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) en $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{cod})]^+$ (**[20]⁺**) se comentará más adelante (p. 114) en conjunción con los resultados presentados en el punto 3.5.5.

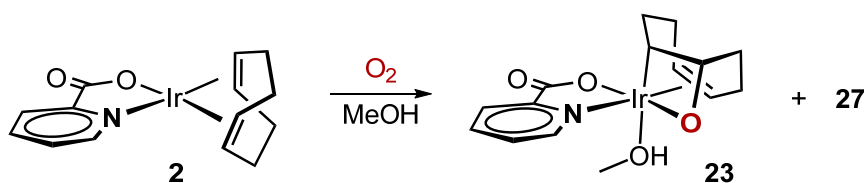
[82] N. Bresciani-Pahor, M. Calligaris, G. Nardin, P. Delise, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 762–765.

[83] B. E. Hauger, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics* **1996**, *15*, 1856–1864.

3.4. Oxigenación de 1,5-ciclooctadieno (cod) en metanol: 1-irida-2-oxetanos

En ausencia de Hpic, la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) con oxígeno fue extremadamente sensible al disolvente empleado obteniéndose resultados muy diferentes en función de las características del disolvente, polar y prótico como metanol o apróticos como acetonitrilo o tolueno. Se comentarán en este apartado los resultados en metanol y la reactividad de los productos obtenidos mientras que los resultados en acetonitrilo o diclorometano así como la reactividad de los productos resultantes se detalla en el siguiente apartado (3.5).

El tratamiento de suspensiones de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) con oxígeno en metanol a temperatura ambiente dio lugar a una compleja mezcla de productos que no pudo ser caracterizada en su totalidad. Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo a baja temperatura ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la disolución resultante se deja cristalizar por difusión de dietil éter durante 48 h a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtiene un sólido amarillo microcristalino correspondiente al 1-irida-2-oxetano $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{HOMe})]$ (**23**, esquema 24) con un rendimiento moderado (50 %). Además, de las aguas de cristalización a temperatura ambiente tras un día se obtuvo un sólido insoluble en metanol que resultó ser complejo **27** (3 %) que se comenta en las p. 76-77.



Esquema 24. Síntesis del 1-irida-2-oxetano complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{OHMe})]$ (**23**).

La obtención de muestras puras del complejo **23** requiere de su recrystalización ya que se encuentra contaminado por pequeñas cantidades ($< 3\text{ }%$) de un sólido amarillo muy insoluble en metanol, que no pudo ser identificado. Los datos analíticos y espectroscópicos de **23** confirman la formulación propuesta. Así, su espectro de ^1H RMN es sencillo y muestra dos tripletes característicos a $\delta = 2.75$ y 5.98 ppm que se corresponden con los protones H^1 y H^2 , respectivamente, del fragmento OC_8H_{12} (figura 48). Estos protones se encuentran próximos al protón H^{A6} del ligando picolinato (conforme a su espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -noesy, figura 48) lo que está de acuerdo con la estereoquímica propuesta en el esquema 24.

Además, en su espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc se observa que estos protones, H^1 y H^2 , correlacionan con carbonos a $\delta = 0.3$ y 92.0 ppm, lo que confirma una agrupación ' $\text{Ir}-\text{C}^1\text{H}-\text{C}^2\text{H}(\text{O})$ '. Nótese el considerable desplazamiento a alto campo del carbono unido directamente a iridio, mientras que C^2 resuena en la región típica de carbonos unidos directamente a oxígeno a través de un enlace sencillo.

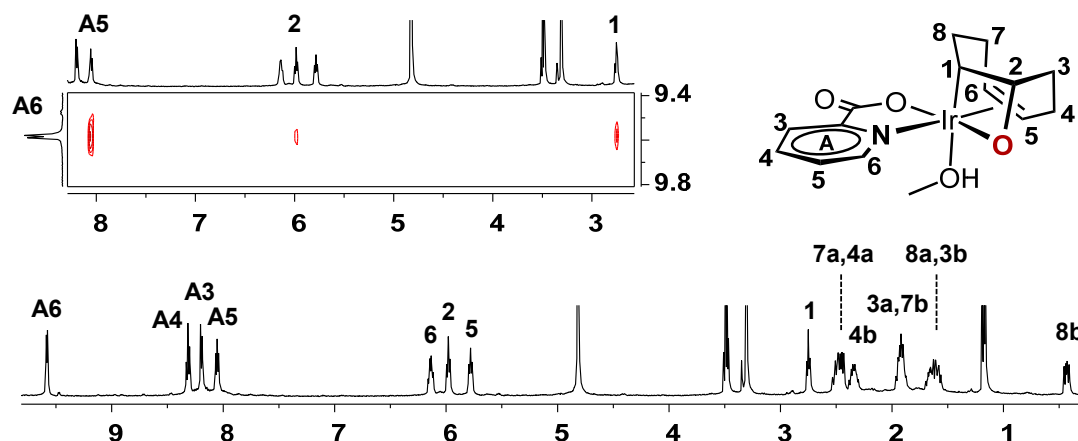


Figura 48. ^1H RMN (abajo) y región seleccionada del espectro ^1H , ^1H -noesy (arriba) de **23** en CD_3OD .

La estructura propuesta para este complejo en disolución se confirmó mediante un estudio estructural por difracción de rayos-X (figura 49). La tabla 6 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. La característica más relevante del compuesto es la presencia del metalaciclo de cuatro eslabones, 1-irida-2-oxetano, resultado de la inserción de un átomo de oxígeno en uno de los dobles enlaces de la olefina 1,5-ciclooctadieno y el metal.

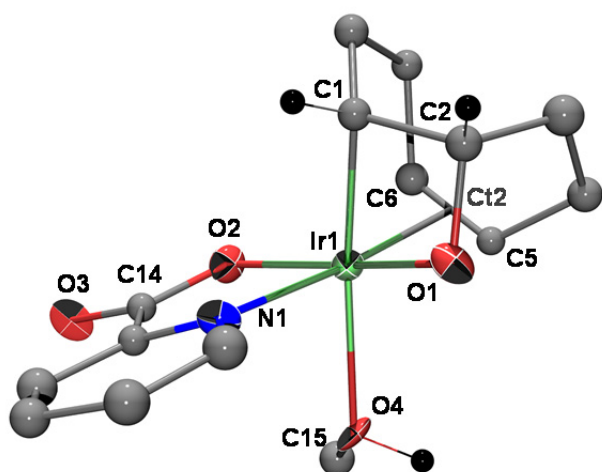


Figura 49. Estructura molecular de **23**.

Tabla 6. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) más representativos de **23**.

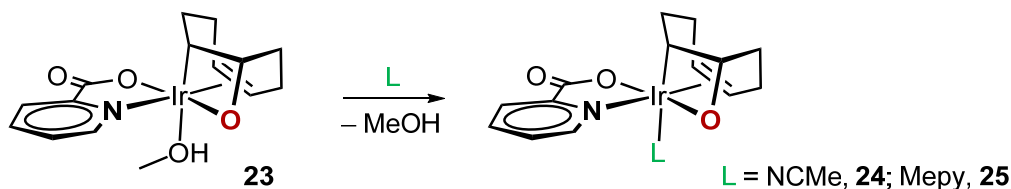
Ir-O1	2.045(13)	O1-Ir-O2	166.5(5)
Ir-O2	2.058(12)	N1-Ir-Ct2	173.7(6)
Ir-O4	2.285(12)	C1-Ir-O4	169.8(6)
Ir-N1	2.082(16)	C1-Ir-O2	107.2(6)
Ir-C1	2.057(18)	C1-Ir-N1	93.3(7)
Ir-Ct2	2.051(18)	C1-Ir-O1	67.9(6)
C1-C2	1.53(2)	C1-C2-O1	100.7(14)
C5-C6	1.44(2)	C2-O1-Ir	93.1(10)
O1-C2	1.44(2)	C14-O2	1.31(2)
O4-C15	1.40(2)	C14-O3	1.26(2)

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6.

La configuración de los dos carbonos quirales en el fragmento oxigenado (C1 y C2) corresponde a C1-*R*, C2-*S* en la estructura mostrada en la figura 49. Junto con estos dos enlaces- σ , Ir-C y Ir-O, el iridio completa una coordinación octaédrica distorsionada con el doble enlace de la olefina intacta (C5=C6), un ligando picolinato unido como quelato a través de N1 y O2 y el átomo de oxígeno de una molécula de metanol. Las distancias de enlace Ir-N e Ir-O se encuentran en los intervalos normales, si bien la distancia Ir-O4 es considerablemente larga, probablemente debido a la importante influencia *trans* del grupo alquilo (C1). En el cristal existe una segunda molécula independiente que se encuentra asociada con la anterior mediante la formación de dos enlaces de hidrógeno (véase Apéndice).

3.4.1. Reacciones de reemplazo de metanol en $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{OHMe})]$ (**23**)

La simple disolución del complejo **23** en acetonitrilo o la adición de un ligando N-dador como *p*-metilpiridina (Mepy) a sus disoluciones en acetonitrilo produce una inmediata reacción de reemplazo del metanol por acetonitrilo o Mepy para dar lugar a los complejos relacionados $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{L})]$ (L = MeCN, **24**; Mepy, **25**, esquema 25).



Esquema 25. Síntesis de los 1-irida-2-oxetano complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{L})]$ (**24**, **25**).

Los complejos **24** y **25** se aislaron como sólidos microcristalinos de color amarillo y sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formulación y estereoquímica mostradas en el esquema 25. De nuevo se observó un desplazamiento a muy alto campo del carbono unido directamente a iridio (C¹) a $\delta = 0.9$ y 0.4 para **24** y **25**, respectivamente.

Con respecto a la estereoquímica de los complejos, ésta se dedujo de sus espectros de RMN ^1H , ^1H -noesy. En ambos casos se observaron los picos de correlación debidos a la proximidad del protón H^{A6} del ligando picolinato con los protones H¹ y H² del fragmento 1-irida-2-oxetano como muestra la figura 50 para el caso particular del complejo **25**.

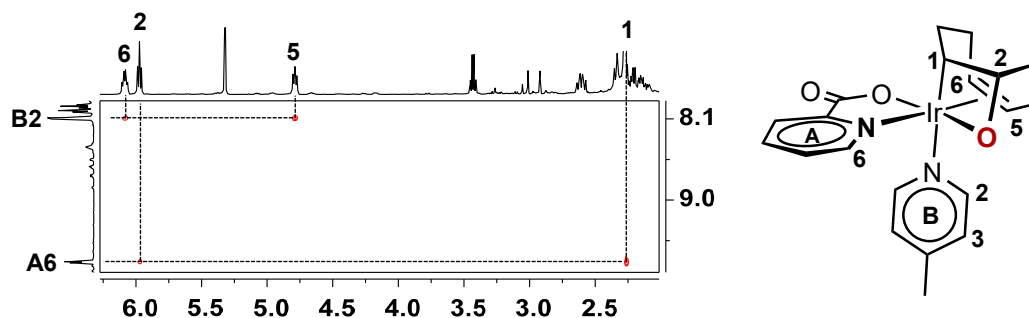


Figura 50. Región seleccionada del espectro de RMN ^1H , ^1H -noesy de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**25**) en CD_2Cl_2 .

En este caso se observó además la proximidad de los protones *orto* de Mepy ($\text{H}^{\text{B}2}$) con los protones olefínicos H^5 y H^6 , que confirma la coordinación de Mepy en posición *trans* a C1. La caracterización del compuesto $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**25**) se ha completado con un estudio estructural por difracción de rayos-X. La figura 51 muestra su estructura molecular y la tabla 7 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

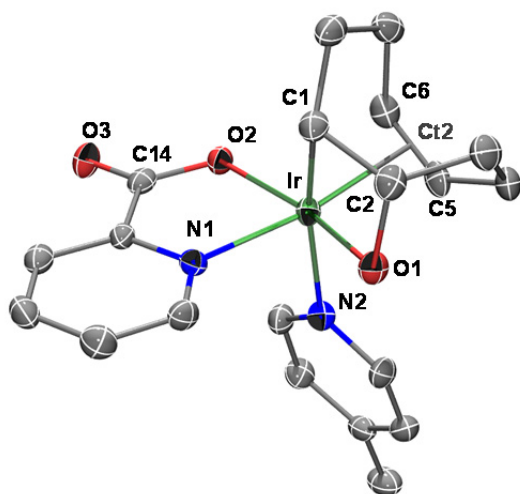


Figura 51. Estructura molecular de **25**.

Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de **25**.

Ir–O1	2.015(3)	O1–Ir–O2	166.4(2)
Ir–O2	2.090(3)	N1–Ir–Ct2	171.6(2)
Ir–N1	2.060(4)	C1–Ir–N2	167.3(2)
Ir–N2	2.224(4)	C1–Ir–O2	105.9(2)
Ir–C1	2.046(5)	C1–Ir–N1	89.5(2)
Ir–Ct2	2.063(5)	C1–Ir–O1	69.2(2)
C1–C2	1.546(6)	O2–Ir–N1	78.5(2)
C5–C6	1.380(7)	Ir–C1–C2	89.8(3)
C2–O1	1.456(6)	C1–C2–O1	100.3(3)
C14–O2	1.295(5)	C2–O1–Ir	93.7(3)

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6.

En términos generales, la estructura molecular encontrada para **25** es muy similar a la anteriormente descrita para $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{HOMe})]$ (**23**), con un átomo de iridio en un entorno de coordinación octaédrico unido a un ligando picolinato, al nitrógeno de Mepy y al fragmento oxigenado OC_8H_{12} a través de la olefina intacta ($\text{C}5=\text{C}6$) y de los átomos de carbono (C1) y oxígeno (O1) de la unidad 1-irida-2-oxetano. Dentro del metalacilo de cuatro eslabones 'Ir–C–C–O' los parámetros estructurales son muy similares en ambos complejos (véase tablas 6 y 7).

La estereoquímica que muestran los complejos **23-25** es una de las seis posibles para una composición $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{L})]$ si se mantiene fijo el fragmento OC_8H_{12} . Para el caso particular del derivado con Mepy (**25**), estos seis estereoisómeros han sido modelizados mediante cálculos DFT (TPSSh-D3/BS2). Del mismo modo sus energías relativas así como los efectos nOe esperados por proximidad entre protones para cada uno de ellos se muestran en la figura 52. Todos ellos presentan valores parecidos de ΔG , si bien los isómeros **25a**, **25e** y **25f** son ligeramente más estables que **25b**, **25c** y **25d**. Muy probablemente, las especies minoritarias que se observan en el espectro de ^1H RMN del complejo (véase parte experimental) sean algunos de los isómeros mostrados en la figura 52.

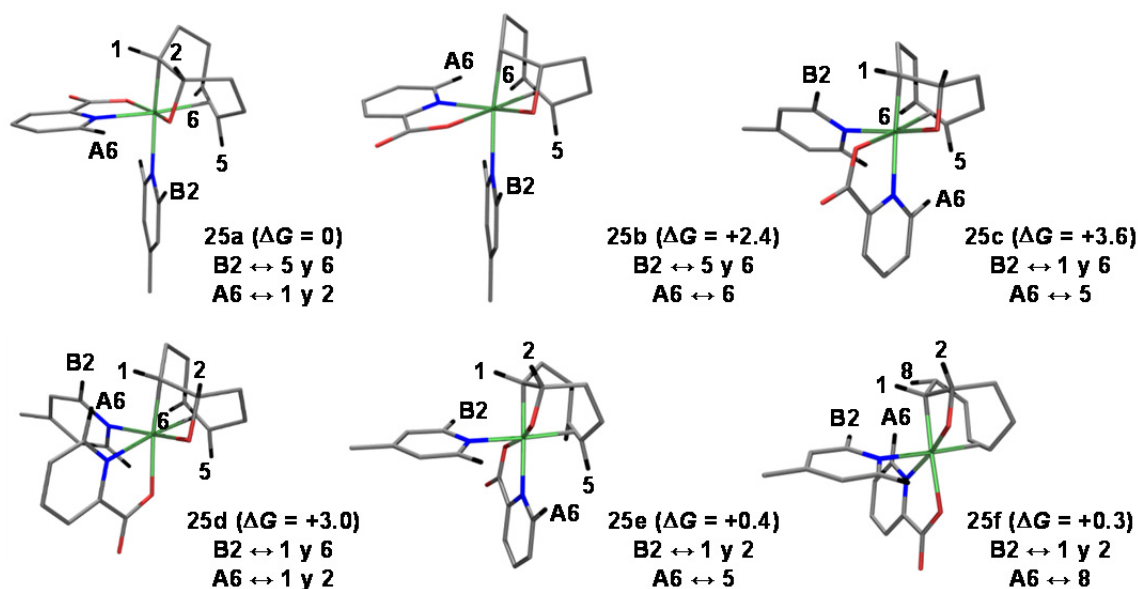


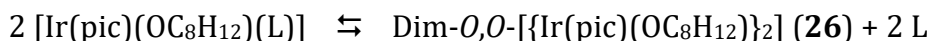
Figura 52. Estructuras modelizadas mediante cálculos DFT (TPSSh-D3/BS2) de los 6 posibles estereoisómeros del complejo **25**.

En cualquier caso, la especie mayoritaria en disolución se corresponde con **25a** –caracterizada en estado sólido– de acuerdo con el espectro de RMN ^1H , ^1H -noesy mostrado en la figura 50.

3.4.2. 1-irida-2-oxetanos dinucleares

Un dato interesante derivó del análisis de los espectros HR-MS de los 1-irida-2-oxetanos mononucleares **23-25**. Así, en el espectro de HR-MS de **25** se detectó el pico a $m/z = 533.1415$ (100 %) correspondiente al ión molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$. Sin embargo, los complejos con ligandos más lábiles como metanol o acetonitrilo (**23**, **24**) no presentan

los correspondientes iones moleculares, sino un pico a $m/z = 877.1554$ ($[M+H]^+$) correspondiente a la especie dinuclear $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (**26**). Este complejo sería el resultado de un proceso de dimerización asociado a la pérdida de metanol o acetonitrilo. De hecho, las estimaciones de los valores de ΔG para las reacciones:



han resultado ser de -17.6 ($\text{L} = \text{MeOH}$) y -19.1 ($\text{L} = \text{MeCN}$) kcal mol^{-1} , mientras que no se encuentra favorecida en el caso de $\text{L} = \text{Mepy}$ ($\Delta G = + 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

No es por tanto de extrañar que disoluciones de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{MeOH}$, **23**; MeCN , **24**) en diclorometano evolucionen hacia la formación del complejo dinuclear $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (**26**), que pudo separarse como monocristales al dejar evaporar lentamente el producto de la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) con oxígeno en metanol una vez redissuelto en diclorometano. La figura 53 muestra su estructura molecular y la tabla 8 recoge las distancias de enlace y ángulos más representativos.

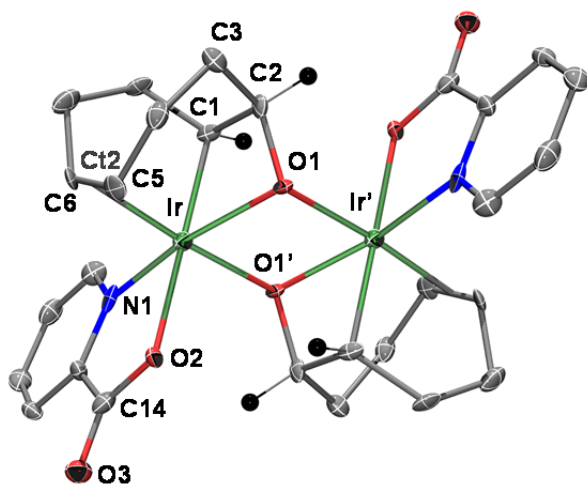


Figura 53. Estructura molecular de **26**.

Tabla 8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **26**.

Ir–O1	2.088(6)	O1–Ir–N1	166.2(2)
Ir–O1'	2.094(6)	O2–Ir–C1	172.6(3)
Ir–O2	2.240(6)	O1'–Ir–Ct2	175.8(3)
Ir–N1	2.032(7)	C1–Ir–O1	67.4(3)
Ir–C1	2.066(8)	C1–Ir–O1'	90.4(3)
Ir–Ct2	2.021(10)	C1–Ir–N1	110.1(3)
C1–C2	1.531(12)	Ir–O1–Ir'	100.8(2)
C5–C6	1.419(10)	Ir–C1–C2	92.1(5)
C2–O1	1.481(10)	C1–C2–O1	99.9(6)
C14–O2	1.289(10)	C2–O1–Ir	92.7(5)

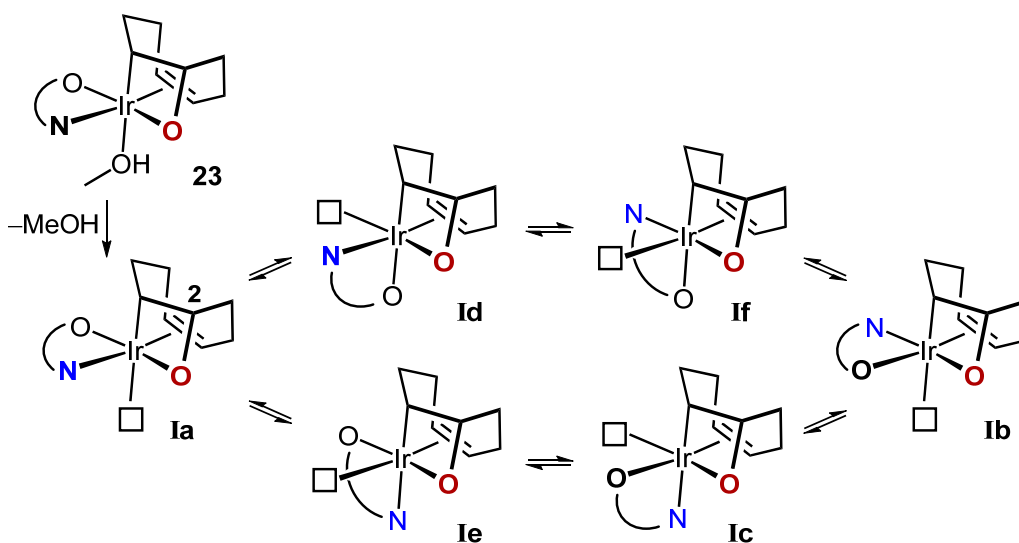
Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6.

En el complejo, las dos mitades de la molécula se relacionan por un centro de inversión cristalográfico. Los dos átomos de iridio se encuentran enlazados a través de dos puentes alcóxido –con los oxígenos O1 y O1' de las unidades 1-irida-2-oxetano– para formar un metalacido de cuatro eslabones estrictamente plano. La distancia entre los centros metálicos es de $3.222(1) \text{ Å}$ y el resto de las distancias y ángulos de enlace son similares a los descritos para el monómero **23** (tabla 6), excepto la distancia Ir–O2 que se alarga considerablemente –desde $2.058(12)$ en **23** a $2.240(6) \text{ Å}$ en **26**– al pasar de estar el átomo de oxígeno O2 *trans* a O1 (en **23**) a *trans* al enlace $\sigma\text{-Ir-C1}$ (en **26**), un

cambio de orientación que no deja de ser curioso. Por lo demás, su estructura molecular es similar a la que muestran los complejos dicatiónicos $[\{\text{Ir}(\text{L})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]^{2+}$ ($\text{L} = 2$ -piridin-2-il)-1,8-naftiridina, 4-benzil-2-(1,8-naftiridin-2-il)-4,5dihidrooxazol) preparados por Bera mediante reacciones de los correspondientes precursores de iridio(I) con agua.^[50]

Llegados a este punto, y con la certeza de que el complejo dinuclear $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (**26**) es un complejo aislable y termodinámicamente favorecido en $17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto del mononuclear $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{HOMe})]$ (**23**), la propia obtención de **23** es realmente sorprendente. En consecuencia, se analizó con detalle el proceso de dimerización de **23** en **26**.

En principio, la disociación de la molécula de metanol en **23** daría lugar a la especie pentacoordinada **Ia**, para la que son factibles los seis isómeros que se muestran en el esquema 26. De todos ellos, los intermedios **Ic** e **Id** –con el átomo de oxígeno (en rojo) y la vacante de coordinación en posiciones relativas *trans*– no son adecuados para la formación de complejos dinucleares.



Esquema 26. Posibles isómeros de la especie pentacoordinada $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})]$ (**I**). La letras a-f reflejan la misma estereoquímica que la mostrada en la figura 52.

De los cuatro intermedios restantes, sus estabilidades relativas calculadas mediante DFT (B3LYP/BS1) son: 0.0 (**Ia**), +9.3 (**Ib**), +12.6 (**Ie**) y +14.8 (**If**) kcal mol^{-1} . Sin embargo, todos los intentos de modelizar el dímero resultante de unir dos fragmentos de la especie más estable, **Ia**, fueron infructuosos. De hecho, la formación de este dímero lleva asociada una geometría prácticamente plana para el oxígeno marcado en rojo al forzar la

inclusión de C2 en el plano que definiría el corazón 'Ir₂O₂'. Puesto que lo mismo sucede si se parte del intermedio **If**, sólo son viables los dímeros provenientes de los intermedios **Ie** e **If**.

La dimerización desde estos intermedios podría dar lugar a los tres isómeros mostrados en la figura 54. Entre ellos, el más estable es Dim-O,O, resultado de la unión de dos moléculas **If**, y se corresponde con el encontrado en estado sólido. Por lo tanto, la estereoquímica observada en **26** es la termodinámicamente más estable, si bien proviene de la dimerización de la especie pentacoordinada (**If**) más alta en energía. Esta es muy probablemente la razón por la cual el producto de la reacción de [Ir(pic)(cod)] (**2**) con O₂ a baja temperatura en metanol es el compuesto mononuclear **23** y no el dinuclear **26**, ya que es de esperar que la barrera de activación para la transformación de **23** en **26** sea superior a +14.8 kcal mol⁻¹.

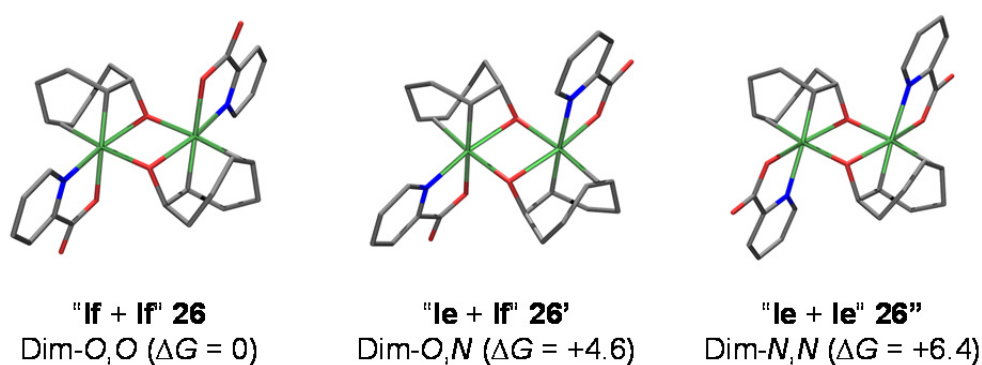


Figura 54. Estructuras modelizadas mediante DFT (B3LYP/BS1) de los complejos resultantes de la dimerización de los intermedios **Ie** e **If** (esquema 26). Los valores de ΔG están dados en kcal mol⁻¹.

Por otra parte, y como se ha indicado en el esquema 24, de las aguas de cristalización de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(OHMe)] (**23**) tras un día a temperatura ambiente se obtuvieron monocristales del complejo **27**, que resultó ser un complejo dinuclear de formulación [Ir₂(pic)₂(OH)(OC₈H₁₂)(MeOC₈H₁₂)], y cuya estructura cristalina se muestra en la figura 55. La tabla 9 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

El complejo está constituido por dos unidades bien diferenciadas. La primera contiene un átomo de iridio (Ir1) coordinado a un ligando picolinato y a un fragmento de tipo oxetano a través de C1, O1 y el doble enlace C5=C6 mientras que la segunda unidad presenta un átomo de iridio (Ir2) unido también a un segundo ligando picolinato y a un fragmento MeOC₈H₁₂ a través de C15 y el doble enlace C19=C20. Ambas unidades se mantienen unidas gracias a dos átomos de oxígeno que actúan como puentes, O1

(proveniente del iridaoxetano de la primera unidad) y O2 de un grupo hidroxilo (OH). La distancia Ir1...Ir2 es de 3.309(5) Å, excesivamente larga como para considerar cualquier tipo de interacción metal-metal.

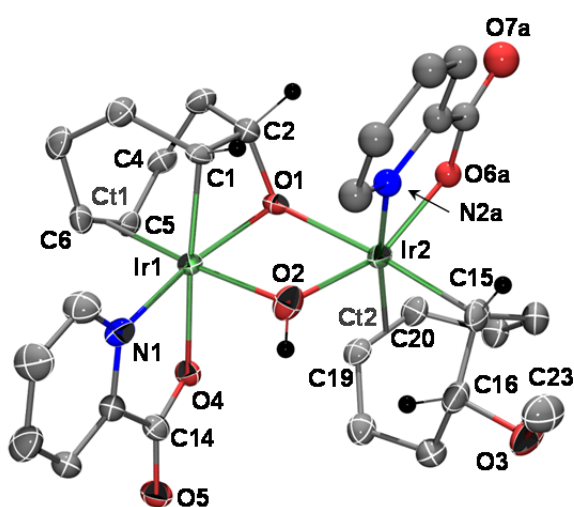


Figura 55. Estructura molecular de 27.

Tabla 9. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de 27.

Ir1-O1	2.064(5)	Ir2-O1	2.252(5)
Ir1-O2	2.081(5)	Ir2-O2	2.044(5)
Ir1-O4	2.213(5)	Ir2-O6a	1.983(10)
Ir1-N1	2.053(6)	Ir2-N2a	2.133(6)
Ir1-C1	2.048(7)	Ir2-C15	2.076(7)
Ir1-Ct1	2.046(7)	Ir2-Ct2	2.076(8)
		C16-O3	1.468(9)
O1-Ir1-N1	166.3(2)	O1-Ir2-C15	175.0(3)
O2-Ir1-Ct1	174.7(2)	O2-Ir2-O6a	155.3(3)
O4-Ir1-C1	173.9(3)	N2a-Ir2-Ct2	170.6(3)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C5,C6 y C19,C20, respectivamente.

En referencia a los ángulos y distancias de enlace, éstos son similares a los descritos para los complejos **23** y **15a**. Además, la estereoquímica del fragmento 'Ir(pic)(OC₈H₁₂)' es idéntica a la encontrada en el complejo dinuclear **26** mientras que la estereoquímica del segundo fragmento 'Ir(pic)(MeOC₈H₁₂)' lo es a la que muestra el complejo **15b**.

La estructura descrita se mantiene en disolución de acuerdo con sus datos espectroscópicos. En particular, en el espectro ¹H,¹H-noesy pueden observarse picos de correlación entre el protón H^{A6} del anillo aromático correspondiente al picolinato A con los protones H¹, H^{8a} y H^{7a} indicando la proximidad en el espacio de éste. Del mismo modo se observan picos de correlación entre el protón H^{B6} del picolinato B y los protones H¹, H^{1'} y H^{2'} así como con el protón correspondiente al grupo OH puente (figura 56).

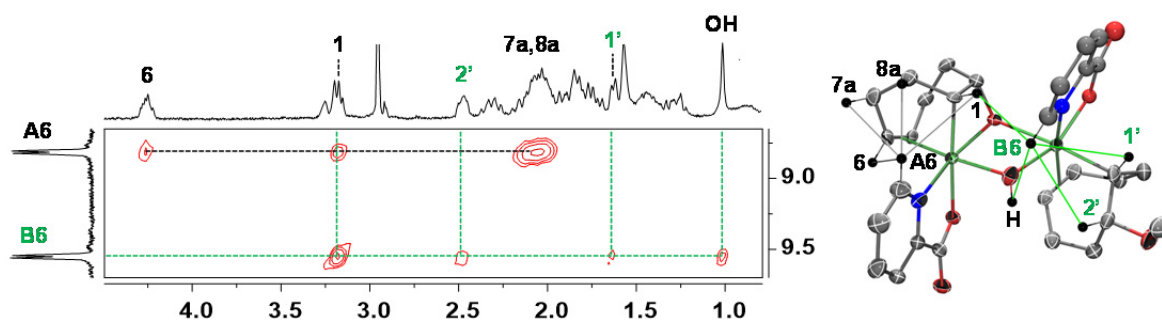
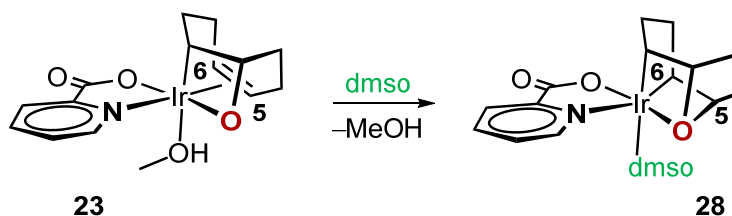


Figura 56. Región seleccionada del espectro de RMN ¹H,¹H-noesy de 27 en CDCl₃.

Por otra parte, y con independencia de las etapas elementales que conduzcan a **27**, la propia estructura refleja claramente que la formación de 1-irida-2-oxetanos así como los ataques nucleofílicos del anión metóxido a complejos diolefinicos (comentados en el apartado anterior) son, al menos, dos reacciones implicadas en la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) con oxígeno en metanol en ausencia de aditivos.

3.4.3. Evolución de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{L})]$ en CH_3CN y Me_2SO

La transformación del complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{OHMe})]$ (**23**) en el complejo dinuclear $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (**26**) en un disolvente no-coordinante como diclorometano contrasta en gran medida con la que tiene lugar en disolventes de mayor capacidad coordinante como dimetilsulfóxido (dmsó) o acetonitrilo. Así, en el primer caso, además de producirse la reacción de reemplazo del metanol por dimetilsulfóxido, tiene lugar una reorganización del fragmento oxigenado OC_8H_{12} desde el 1-irida-2-oxetanociclooctenilo original al oxabicyclononadiilo que presenta el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{dmsó})]$ (**28**, esquema 27), que bien pudiera describirse como un derivado del tetrahydrofurano. Esta transformación es sencilla, y puede interpretarse como un ataque nucleofílico del oxígeno a C5 con la concomitante formación de un enlace $\sigma\text{-Ir-C6}$.



Esquema 27. Síntesis del derivado del thf $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{dmsó})]$ (**28**).

El complejo **28** se ha caracterizado ‘*in situ*’ a partir de sus datos de RMN. La característica más relevante es el desplazamiento a alto campo del protón H^6 que ahora aparece próximo a H^1 en su espectro de ^1H RMN. Además, la presencia de dos enlaces $\sigma\text{-Ir-C}$ y dos C-O queda patente de los desplazamientos químicos de los carbonos C^1 y C^6 a $\delta = 8.8$ y 7.0 ppm mientras que C^2 y C^5 resuenan a campo mucho más bajo ($\delta = 105.4$ y 107.1 ppm) (figura 57).

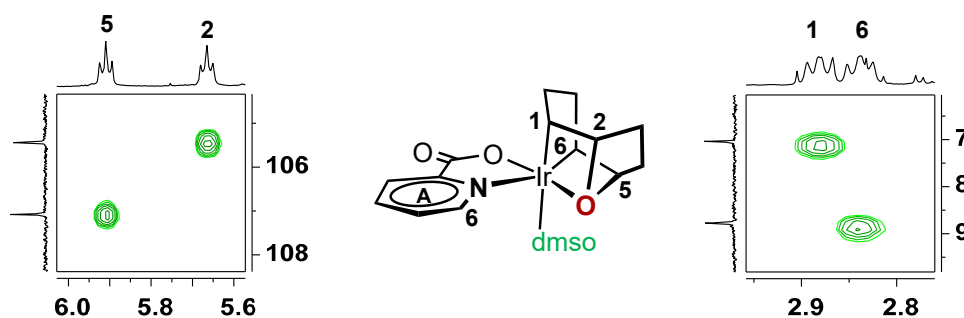


Figura 57. Regiones seleccionadas del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de **28** en dmsO- d_6 .

La elucidación de la estereoquímica del complejo se dedujo del experimento selnOe –irradiando el protón $\text{H}^{\text{A}6}$ – que condujo a un aumento en las señales correspondientes a $\text{H}^{\text{A}5}$, H^1 y H^2 próximos a él (véase parte experimental). En la misma línea, disoluciones de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**25**) en dimetilsulfóxido conducen también al complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{dmsO})]$ (**28**), en una reacción que lleva asociada el reemplazo de Mepy por dimetilsulfóxido (observada como libre al analizar la reacción por RMN).

El complejo **28** con el ligando oxabicyclononadiil no tiene precedentes en la química de iridio, si bien este tipo de complejos son conocidos en rodio aunque provienen de reacciones con peróxido de hidrógeno de precursores de rodio(I).^[40,43h]

En el caso de utilizar acetonitrilo como disolvente, tras la inmediata transformación de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{OHMe})]$ (**23**) en $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})]$ (**24**) (figura 58, abajo), éste evoluciona hacia una compleja mezcla de productos que se resuelve en una especie mayoritaria transcurridos cinco días a temperatura ambiente (figura 58, arriba).

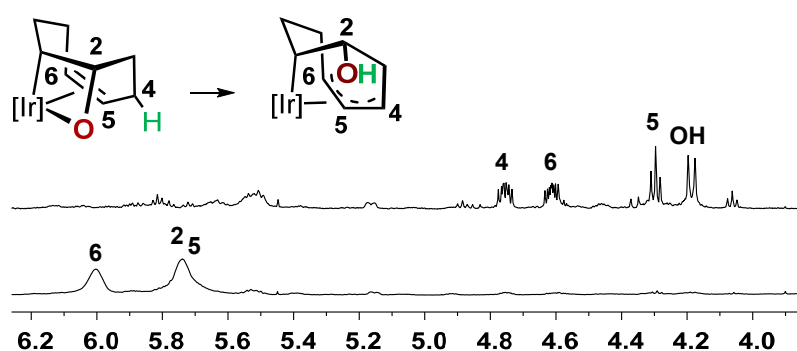


Figura 58. Regiones seleccionadas de los espectros de ^1H RMN de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})]$ (**24**) en CD_3CN (abajo) y tras 5 días en disolución (arriba). $[\text{Ir}] = [\text{Ir}(\text{pic})(\text{NCMe})]$.

La nueva especie detectada muestra en su espectro de ^1H RMN un particular triplete a $\delta = 4.30$ ppm ($J = 7.1$ Hz, H^5) debido al acoplamiento con dos protones (H^4 y H^6) –que no se acoplan entre sí– correspondiente a un grupo alilo, y un doblete a $\delta = 4.19$ ppm ($J =$

10.1 Hz) asignado a un grupo hidroxilo ya que esta señal no se correlaciona con un carbono en su espectro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc. En consecuencia, el nuevo compuesto debe de corresponder al isómero alquil-hidroxi-alil *endo*-[Ir(pic)($\text{HOC}_8\text{H}_{11}$)(NCMe)] (**29**) mostrado en la figura 58, resultado de la migración formal del hidrógeno alílico H^4 (marcado en verde) al oxígeno de la unidad oxetano con la concomitante descoordinación del mismo y formación de un fragmento alilo. Esta isomerización de **24** en **29** se produce con mayor rapidez en presencia de trazas de ácido. En particular, el tiempo de reacción se reduce a 6 horas si el complejo [Ir(pic)(OC_8H_{12})(NCMe)] (**24**) se deja evolucionar en acetonitrilo en presencia de 0.1 mol-equiv. de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. De estas disoluciones se aisló el complejo *endo*-[Ir(pic)($\text{HOC}_8\text{H}_{11}$)(NCMe)] (**29**) como un sólido de color amarillo pálido con buenos rendimientos, cuyo espectro HR-MS muestra un pico a $m/z = 462.0650$ (100 %) que se corresponde con la pérdida del ligando lábil MeCN del ión molecular $[M+\text{Na}]^+$.

Su espectro de ^1H RMN (figura 59) coincide con el mostrado en la figura 58, aunque la señal correspondiente al grupo hidroxilo no pudo ser observada, probablemente debido a la deuteración del mismo en las condiciones de reacción. Con referencia a su estereoquímica, el espectro de RMN selnOe irradiando al protón $\text{H}^{\text{A}6}$ reveló la proximidad del mismo con los hidrógenos H^6 , $\text{H}^{7\text{a}}$, H^1 y $\text{H}^{8\text{a}}$, una clara indicación de que el complejo no mantiene la estereoquímica del 1-irida-2-oxetano (**24**) –que debería conducir al isómero **A** (figura 59)–, sino que se aísla como el isómero en el que el ligando picolinato se encuentra girado 180° (**29**).

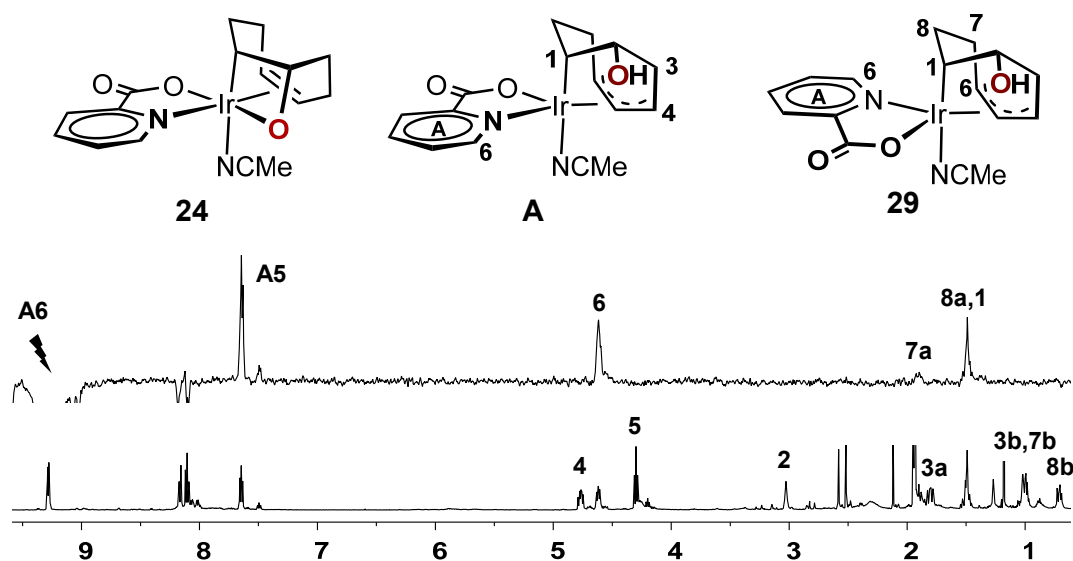


Figura 59. Espectros de ^1H RMN (abajo) y selnOe irradiando la señal correspondiente a $\text{H}^{\text{A}6}$ (indicada con un rayo, arriba) de **29** en CD_3CN .

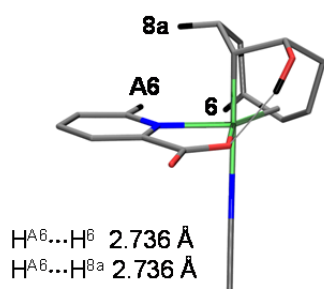


Figura 60. Estructura modelizada (DFT, B3LYP/BS1) de **29**.

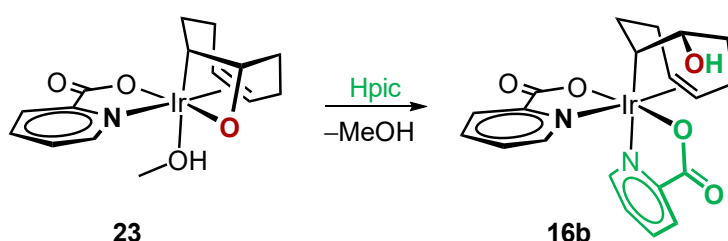
La modelización mediante cálculos DFT (B3LYP/BS1, figura 60) de los complejos **24**, **A** y **29** reveló dos aspectos importantes. Por una parte, ambos alquil-hidoxi-alil derivados, **A** y **29**, son más estables que el 1-irida-2-oxetano **24**, en 5.6 y 8.8 kcal mol⁻¹, respectivamente, y por otra, el complejo **29** es unas 3.2 kcal mol⁻¹ más estable que su isómero **A**, gracias a la estabilización que proporciona la formación de un enlace de hidrógeno entre el protón del grupo hidroxilo y el oxígeno del ligando picolinato (figura 60). Además, la proximidad del protón H^{A6} con H⁶ y H^{8a} está de acuerdo con el selnOe mostrado en la figura 59.

En el caso del 1-irida-2-oxetano relacionado [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (**25**) se observó una evolución similar hacia el alquil-hidoxi-alil derivado *endo*-[Ir(pic)(HOC₈H₁₁)(Mepy)] (**30**) –en presencia de CF₃CO₂H–, el cual puede obtenerse también por tratamiento de disoluciones del complejo *endo*-[Ir(pic)(HOC₈H₁₁)(NCMe)] (**29**) con Mepy. En cualquier caso, el complejo *endo*-[Ir(pic)(HOC₈H₁₁)(Mepy)] (**30**) mantiene la stereoquímica encontrada en **29**. Así, el espectro de RMN selnOe irradiando la señal correspondiente al hidrógeno H^{A6} produce un efecto nOe con los hidrógenos H^{A5}, H^{B2}, H⁶ y H^{8a} mientras que la irradiación del hidrógeno *orto* de Mepy (H^{B2}) produce efecto nOe con los hidrógenos H^{A6} y los del grupo alilo H⁴, H⁵ y H⁶, una clara indicación de la coordinación de Mepy en posición *trans* a C¹ (véase parte experimental). Muy probablemente, la formación de un enlace de hidrógeno entre el protón del grupo hidroxilo y el oxígeno del ligando picolinato (como ocurría en el caso del complejo **29**) sea el origen de la estabilidad del isómero **30**.

Por otra parte, el análisis NBO de los complejos [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(L)] (**23-25**) reveló una considerable densidad electrónica sobre el átomo de oxígeno en el fragmento 1-irida-2-oxetano (–0.698, –0.682 y –0.704, respectivamente), por lo que es de esperar que sean susceptibles de reaccionar con electrófilos, un tipo de reactividad que se comenta a continuación.

3.4.4. Reacciones de la unidad 1-irida-2-oxetano con electrófilos

La adición de ácido picolínico a disoluciones de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{HOMe})]$ (**23**) en metanol produce un inmediato cambio de color de amarillo intenso a amarillo pálido asociado a la formación del complejo *trans*-*O,O*-*endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**16b**) anteriormente comentado. La reacción que tiene lugar implica la protonación del oxígeno del fragmento OC_8H_{12} –para formar un grupo hidroxilo– asociada a la coordinación del ligando picolinato (esquema 28). Además, dada la estereoquímica del precursor **23**, es de esperar que el grupo $-\text{OH}$ se encuentre en la posición *endo* en el complejo **16b**.



Esquema 28. Síntesis del complejo *trans*-*O,O*-*endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**16b**).

El seguimiento de la reacción por espectroscopia de RMN mostró que la formación de **16b** es prácticamente cuantitativa. Su estructura molecular se muestra en la figura 61 y la tabla 10 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

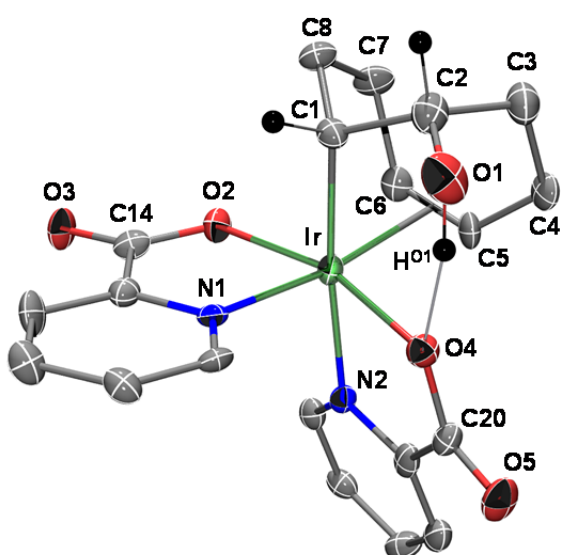


Figura 61. Estructura molecular de **16b**.

Tabla 10. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de **16b**.

Ir–O2	2.057(5)	O2–Ir–O4	163.2(3)
Ir–O4	2.046(6)	N2–Ir–C1	174.2(3)
Ir–N1	2.072(7)	N1–Ir–Ct2	171.6(3)
Ir–N2	2.165(6)	C1–Ir–O2	90.3(3)
Ir–C1	2.093(8)	C1–Ir–O4	99.4(3)
Ir–Ct2	2.083(8)	O2–Ir–N1	79.3(2)
C1–C2	1.543(12)	O4–Ir–N2	78.9(3)
C5–C6	1.382(12)		
C14–O2	1.303(10)	C20–O4	1.318(10)
C14–O3	1.219(9)	C20–O5	1.210(9)
O1–HO1	0.991		
O4–HO1	1.863	O1–HO1–O4	159.1(x)

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6.

En su conjunto, su estructura es muy similar a la descrita para el complejo análogo de rodio $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**5**) en el apartado anterior, y muestra un átomo de iridio en un entorno de coordinación octaédrico unido a dos ligandos picolinato en una disposición relativa *trans-O,O* y al fragmento oxigenado $\text{HOC}_8\text{H}_{12}$ coordinado a través del enlace sencillo $\text{Ir}-\text{C}1$ y de la olefina $\text{C}5=\text{C}6$. Dentro del fragmento oxigenado, el grupo $-\text{OH}$ se encuentra en la posición *endo* como se muestra en el esquema 28.

La modelización mediante cálculos DFT (TPSSH-D3/BS2) de los ocho estereoisómeros posibles para una formulación *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ indica que el isómero obtenido, **16b**, es el más estable de todos ellos, al igual que sucedía en el caso de los complejos análogos de rodio (figura 16, p. 29). En consecuencia, no es de extrañar que en disolución se mantenga inalterado, como lo confirman sus datos espectroscópicos. Así, la figura 62 muestra en la parte inferior su espectro de ^1H RMN en el que se observan claramente los dos ligandos picolinato inequivalentes y las señales correspondientes al fragmento $\text{HOC}_8\text{H}_{12}$. La stereoquímica del complejo se dedujo de los experimentos *selnOe* y, a modo ilustrativo, la figura 62 muestra el resultado de irradiar el protón $\text{H}^{\text{A}6}$, que conduce a un importante aumento en la señal correspondiente al grupo $-\text{OH}$ y en menor extensión a H^1 por efectos de proximidad. Además, la distensión que se produce en el fragmento oxigenado al fragmentarse el metalaciclo de cuatro eslabones inicial se refleja en un ligero desplazamiento a bajo campo de la señal correspondiente a $\text{C}1$, que ahora resuena a $\delta = 23.1$ ppm.

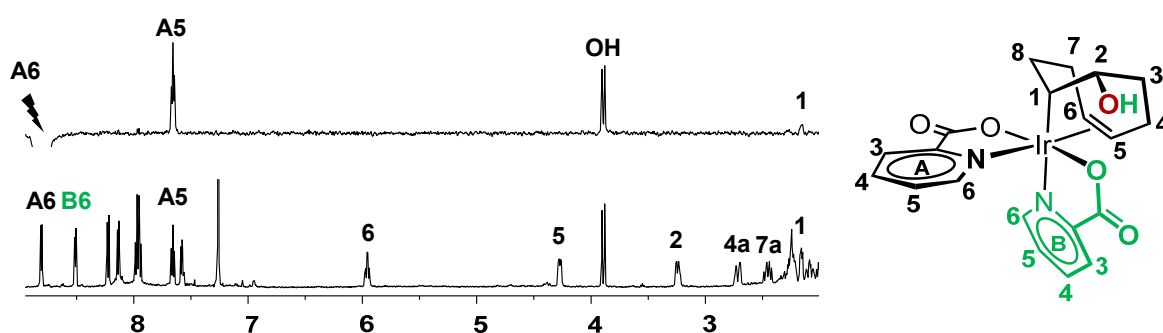
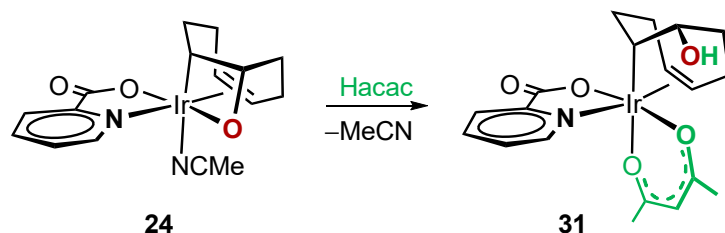


Figura 62. Espectros de ^1H RMN (abajo) y *selnOe* irradiando la señal correspondiente al protón $\text{H}^{\text{A}6}$ (indicada con un rayo, arriba) de **16b** en CDCl_3 .

Este tipo de reactividad no requiere de un ácido tan fuerte con el ácido picolínico ($\text{pK}_a = 0.84$) y otros sustratos con capacidad de formar quelatos y protones menos ácidos como acetilacetona (Hacac , $\text{pK}_a = 8.9$) reproduce bien la reacción, permitiendo la

síntesis del complejo *trans-O,O'-endo*-[Ir(pic)(acac)(HOC₈H₁₂)] (**31**) mediante la adición de Hacac a disoluciones de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(NCMe)] (**24**) en acetonitrilo (esquema 29).



Esquema 29. Síntesis del complejo [Ir(pic)(acac)(HOC₈H₁₂)] (**31**).

De las disoluciones resultantes, el complejo [Ir(pic)(acac)(HOC₈H₁₂)] (**31**) se obtuvo como un sólido microcristalino de color amarillo mediante la lenta difusión de las mismas con éter dietílico. Sus datos analíticos, espectroscópicos (véase parte experimental) y estructurales (figura 63 y tabla 11) están de acuerdo con la formulación propuesta.

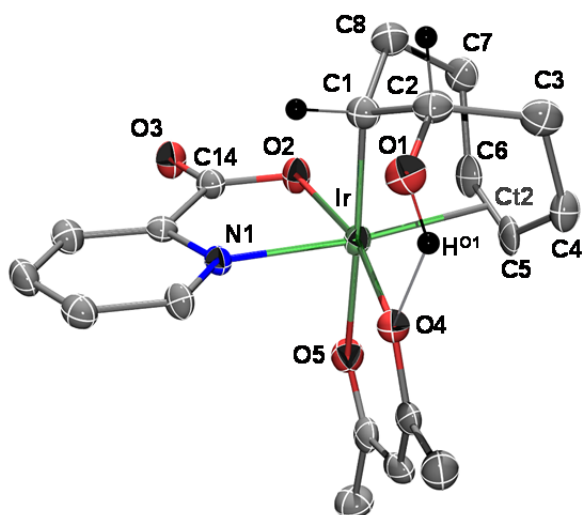


Figura 63. Estructura molecular de **31**.

Tabla 11. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de **31**.

Ir–O2	2.043(4)	O2–Ir–O4	166.7(2)
Ir–O4	2.032(4)	O5–Ir–C1	174.3(2)
Ir–N1	2.065(5)	N1–Ir–Ct2	173.4(2)
Ir–O5	2.162(5)	C1–Ir–O2	90.3(2)
Ir–C1	2.092(7)	C1–Ir–O4	94.9(2)
Ir–Ct2	2.092(6)	O2–Ir–N1	79.4(2)
C1–C2	1.519(9)	O4–Ir–O5	90.8(2)
C5–C6	1.408(10)		
C14–O2	1.300(8)	O1–HO1	0.992
C14–O3	1.208(8)	O4–HO1	1.878
		O1–HO1–O4	135.5(2)

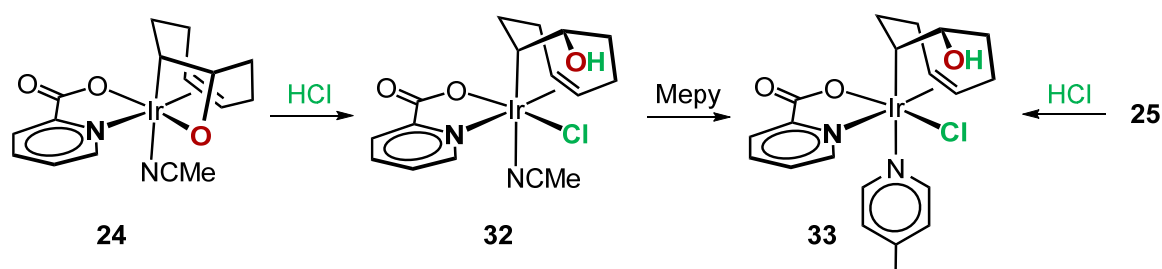
Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6.

Los complejos **16b** y **31** son similares al compuesto [Ir(acac^{Mes})₂(HOC₈H₁₂)] (acac^{Mes} = 3,5-dimesitilpropano-1,3-diona) preparado por exposición al aire del compuesto de iridio(I), [Ir(acac^{Mes})(cod)], en presencia de 10 mol-equiv. de Hacac^{Mes} durante 48 h. Si bien los autores^[84] no incluyen información alguna acerca del mecanismo de formación, es muy posible que se forme a partir del 1-irida-2-oxetano correspondiente (como ocurre con **16b** y **31**) dada la configuración *endo* del grupo –OH en el mismo.

[84] O. Serrano, J. Nicasio-Collazo, G. Morales, J. C. Alvarado-Monzón, A. Torres-Huerta, H. Höpfl, J. A. López, A. C. Esqueda, *Organometallics* **2014**, 33, 2561–2564.

Un tipo de reactividad similar se observó al llevar a cabo las reacciones del complejo relacionado $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**25**) con Hpic y Hacac , que nuevamente dan lugar a los complejos **16b** y **31**, respectivamente, en reacciones asociadas a la descoordinación de metilpiridina (observada libre en el seguimiento de las reacciones por ^1H RMN).

En el caso de que el ácido empleado contenga un anión monodentado, como es el caso del cloruro, el resultado de las reacciones de los 1-irida-2-oxetano $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, **24**; Mepy , **25**) con cloruro de hidrógeno son mayoritariamente los complejos *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{Cl})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, **32**; Mepy , **33**) como se muestra en el esquema 30.



Esquema 30. Síntesis de los complejos *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{Cl})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, **32**; Mepy , **33**).

Se trata de reacciones similares a las anteriores en las que se produce la protonación del oxígeno para formar un grupo hidroxilo y en las que el anión del ácido, en este caso cloruro, se incorpora en la vacante de coordinación generada.

Una diferencia entre ambos casos (Hpic/Hacac vs HCl) es que en el caso de HCl , la formación de los complejos **32** y **33** va acompañada de la presencia de cantidades variables (aunque minoritarias) de los alquil-hidroxi-alil complejos $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{11})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, **29**; Mepy , **30**) antes comentados. No es difícil intuir que la reacción de isomerización de los 1-irida-2-oxetanos en los complejos **29** y **30** catalizada en medio ácido sea una reacción competitiva en la preparación de los compuestos **32** y **33**.

El complejo *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{Cl})(\text{NCMe})]$ (**32**) resultó ser poco estable en disolución, por lo que no pudo ser aislado y su caracterización se llevó a cabo por medidas de RMN y HR-MS '*in situ*' (véase parte experimental). Por el contrario, la adición de Mepy a disoluciones de **32** en acetonitrilo recién preparadas da lugar a *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{Cl})(\text{Mepy})]$ (**33**), el cual pudo ser aislado como un sólido amarillo de estas disoluciones. Alternativamente, el complejo **33** puede obtenerse a través de la

reacción directa de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**25**) con cloruro de hidrógeno en acetonitrilo. En cualquier caso, siempre se obtuvo contaminado con pequeñas cantidades del correspondiente alquil-hidroxi-alil derivado **30**.

Los datos espectroscópicos de RMN de **33** confirman la formulación propuesta. Así, los carbonos olefínicos C^5 y C^6 se localizaron a $\delta = 84.2$ y 92.4 ppm, respectivamente, en su espectro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc; mientras que los carbonos C^2 y C^1 resuenan a $\delta = 78.6$ y 18.0 ppm, respectivamente.

La estereoquímica propuesta (esquema 30) se ha confirmado gracias al espectro $^1\text{H},^1\text{H}$ -noesy que muestra los picos de correlación debidos a efecto nOe del protón H^{A6} con H^{B2} , H^{A5} , H^1 y el protón del grupo hidroxilo próximos a él (figura 64).

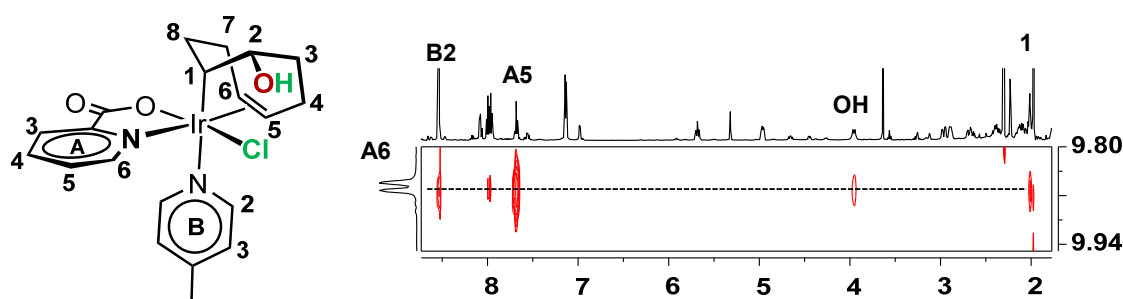
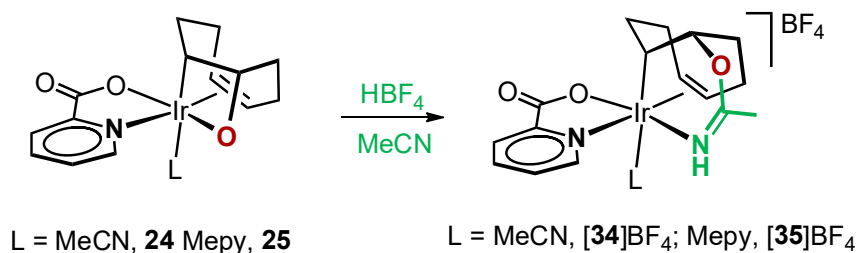


Figura 64. Región seleccionada del espectro de RMN $^1\text{H},^1\text{H}$ -noesy de **33** en CD_2Cl_2 .

En el caso llevar a cabo las reacciones de protonación que estamos comentando con ácidos próticos con poca o nula capacidad coordinante, los resultados no dejaron de ser curiosos. Si el ácido empleado es $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, éste cataliza la isomerización de los 1-irida-2-oxetano complejos $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{11})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, **24**; Mepy, **25**) en los correspondientes alquil-hidroxi-alil complejos $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{11})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, **29**; Mepy, **30**) en reacciones llevadas a cabo en acetonitrilo. Un aumento en la cantidad de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ utilizado, hasta una estequiometría 1:1 no produjo variaciones significativas en el curso de la reacción. Ahora bien, si se utiliza ácido tetrafluorobórico en el mismo disolvente, los productos de la reacción fueron los complejos catiónicos *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})\{\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{OC}_8\text{H}_{12}\}(\text{L})]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, **[34]** BF_4 ; Mepy, **[35]** BF_4), que se aislaron del medio de reacción como sólidos blancos microcristalinos con muy buenos rendimientos (esquema 31).

Los cationes **[34]** $^+$ y **[35]** $^+$ no son solamente el resultado de la protonación del oxígeno del fragmento 1-irida-2-oxetano, sino que van acompañadas de una reacción de

acoplamiento con acetonitrilo para finalizar en la unidad acetamidato mostrada en el esquema.



Esquema 31. Síntesis de los acetamidato complejos catiónicos *endo*-[Ir(pic){HN=C(Me)OC₈H₁₂}(L)]BF₄ (L = MeCN, [34]BF₄; Mepy, [35]BF₄).

Una reactividad similar –a escala de RMN– se observó al llevar a cabo la reacción del complejo **23** con ácido trifluorosulfónico (CF₃SO₃H, HTf) en acetonitrilo, que dio lugar a *endo*-[Ir(pic){HN=C(Me)OC₈H₁₂}(NCMe)]Tf ([34]Tf) como monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

La estructura molecular del catión [34]⁺ se muestra en la figura 65 mientras que la tabla 12 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativas. El catión muestra un átomo de iridio octaédrico unido a un ligando picolinato, una molécula de acetonitrilo y al fragmento funcionalizado ‘HN=C(Me)OC₈H₁₂’ que actúa como ligando tridentado a través de un enlace σ-Ir–C1, la olefina intacta formada por C5=C6 y el átomo de nitrógeno N1 de la imina.

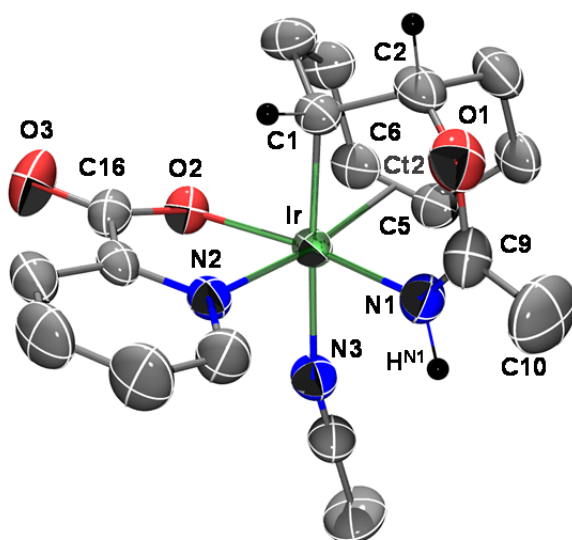


Figura 65. Estructura molecular del catión [34]⁺.

Tabla 12. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos del catión [34]⁺.

Ir–O2	2.069(4)	O2–Ir–N1	167.8(2)
Ir–N1	2.017(5)	N3–Ir–C1	175.3(2)
Ir–N2	2.077(5)	N2–Ir–Ct2	171.9(2)
Ir–N3	2.156(5)	C1–Ir–O2	89.6(2)
Ir–C1	2.046(5)	C1–Ir–N1	91.0(2)
Ir–Ct2	2.093(6)	C1–Ir–Ct2	84.4(2)
C1–C2	1.514(9)	Ir–N1–C9	129.1(5)
C5–C6	1.372(9)	Ir–N1–HN1	113.6
O1–C2	1.479(9)	C9–N1–HN1	116.6
O1–C9	1.322(9)		
C9–N1	1.272(9)		

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6.

Dentro del iridaciclo de seis eslabones formado, la corta distancia C9–N1 unida a la geometría trigonal-plana de N1 (suma de ángulos sobre N1, $\Sigma_{N1} = 359.3^\circ$) está de acuerdo con un enlace doble C=N. No obstante, se observa una cierta deslocalización del mismo con C9–O1, ya que esta distancia es considerablemente más corta que la contigua C2–O1 (tabla 12).

La estructura encontrada en estado sólido para el catión $[34]^+$ se mantiene en disolución de acuerdo con sus datos espectroscópicos. Así, el protón de la imina se observó como un singlete ancho a bajo campo (figura 66, izda) mientras que el carbono de la imina se localizó a $\delta = 175.2$ ppm a partir del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hmbc (figura 66, dcha).

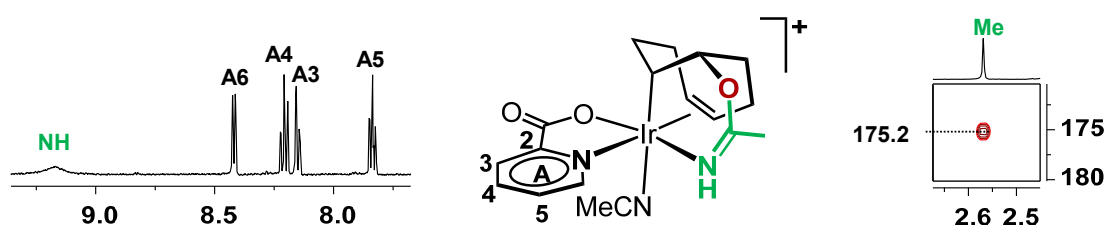


Figura 66. Regiones seleccionadas de los espectros ^1H RMN (izda) y ^1H , ^{13}C -hmbc (dcha) del complejo $[\text{Ir}(\text{pic})\{\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{OC}_8\text{H}_{12}\}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ ($[34]\text{BF}_4$) en CD_3CN .

Con referencia al fragmento ' C_8H_{12} ', los carbonos olefínicos C^5 y C^6 resuenan a desplazamientos químicos habituales mientras que C^2 lo hace a $\delta = 82.9$ ppm y C^1 a $\delta = 14.9$ ppm, desplazado a alto campo como es habitual para este tipo de carbonos enlazados σ - a iridio (figura 67).

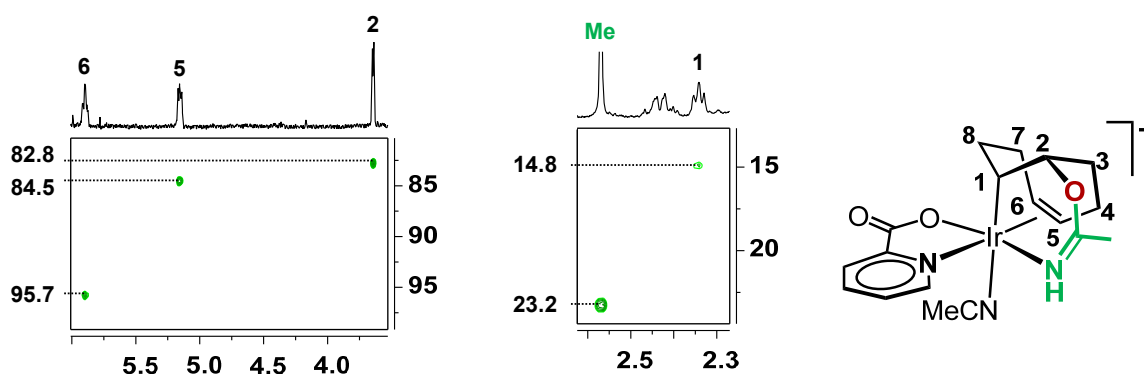


Figura 67. Regiones seleccionadas del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de $[\text{Ir}(\text{pic})\{\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{OC}_8\text{H}_{12}\}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ ($[34]\text{BF}_4$) en CD_3CN .

En el caso del derivado con Mepy, $[\text{Ir}(\text{pic})\{\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{OC}_8\text{H}_{12}\}(\text{Mepy})]\text{BF}_4$ ($[35]\text{BF}_4$), sus datos analíticos y espectroscópicos confirman que presenta una estructura similar a

la descrita para $[34]^+$ (véase parte experimental). A modo ilustrativo, la figura 68 muestra el espectro selnOe irradiando el protón H^{A6} que muestra la proximidad del mismo con H^{B2} (de Mepy), H^{A5} , H^1 y los protones del metilo de la imina.^[85]

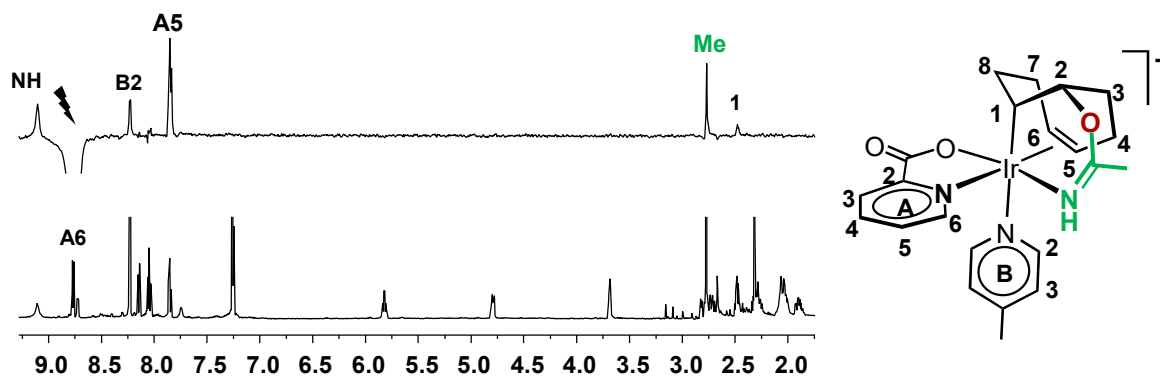


Figura 68. Espectros de ^1H RMN (abajo) y selnOe irradiando el protón H^{A6} (indicado con un rayo, arriba) de $[\text{Ir}(\text{pic})\{\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{OC}_8\text{H}_{12}\}(\text{Mepy})]\text{BF}_4$ ($[35]\text{BF}_4$) en CDCl_3 .

Por otra parte, el seguimiento de la reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})]$ (**24**) disuelto en CD_3CN con un mol-equiv. de HBF_4 por RMN reveló que la reacción transcurre limpiamente hacia la formación el acetamido derivado $[34]\text{BF}_4$ (figura 69, en azul) a través de dos intermedios bien diferenciados indicados con círculos de color negro y rojo, respectivamente.

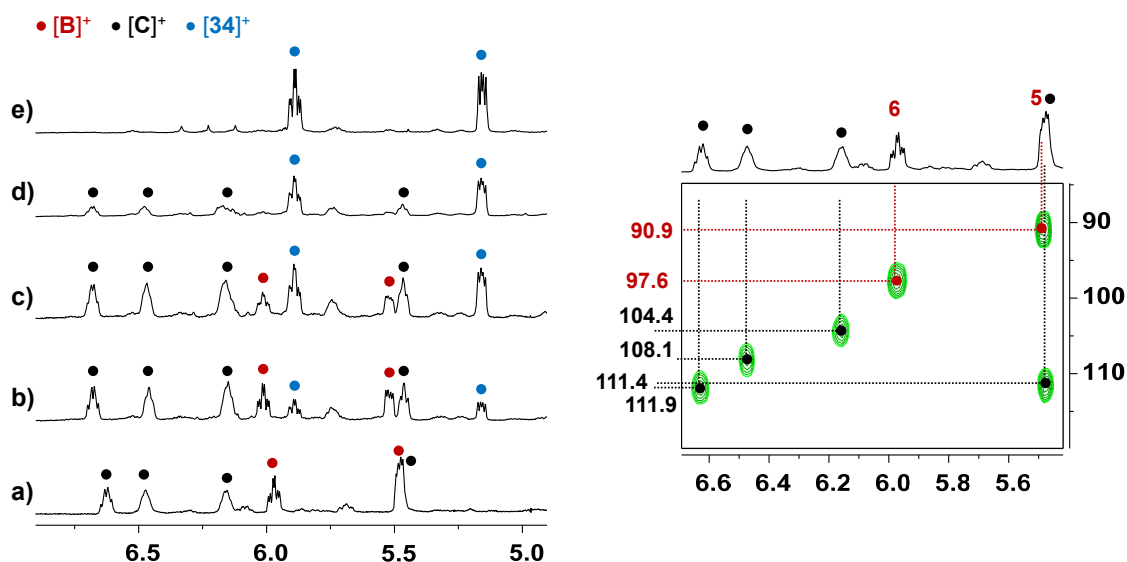
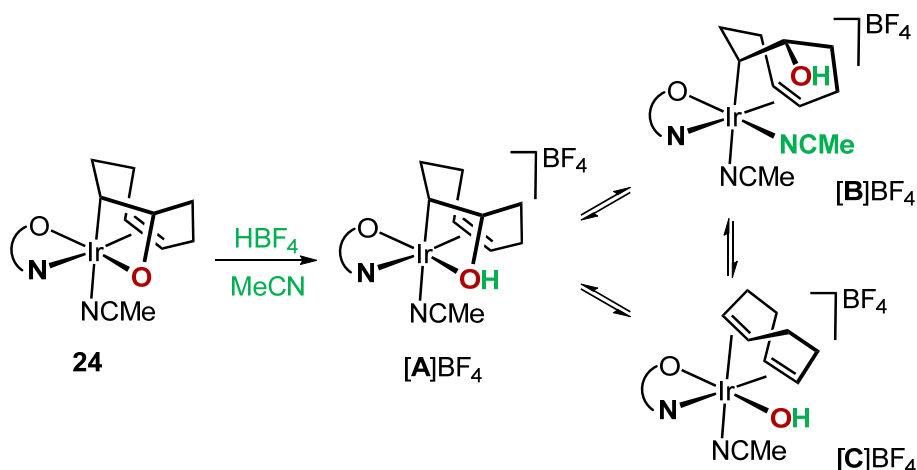


Figura 69. Región seleccionada de los espectros de ^1H RMN del seguimiento de la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})]$ (**24**) con un mol-equiv. de HBF_4 en CD_3CN : a) nada más añadir el ácido a $-35\text{ }^\circ\text{C}$, b) tras subir la temperatura a $25\text{ }^\circ\text{C}$, c) 1h a $25\text{ }^\circ\text{C}$, d) 3h a $25\text{ }^\circ\text{C}$, e) tras calentar la mezcla de reacción a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. Una región seleccionada del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ se muestra a la dcha de la figura.

[85] Aunque en la representación esquemática del catión $[35]^+$ mostrada en la figura 68 no se aprecia con claridad la proximidad entre H^{A6} y protones del metilo de la imina, esta distancia es de unos 2.931 Å en la estructura molecular de $[34]^+$.

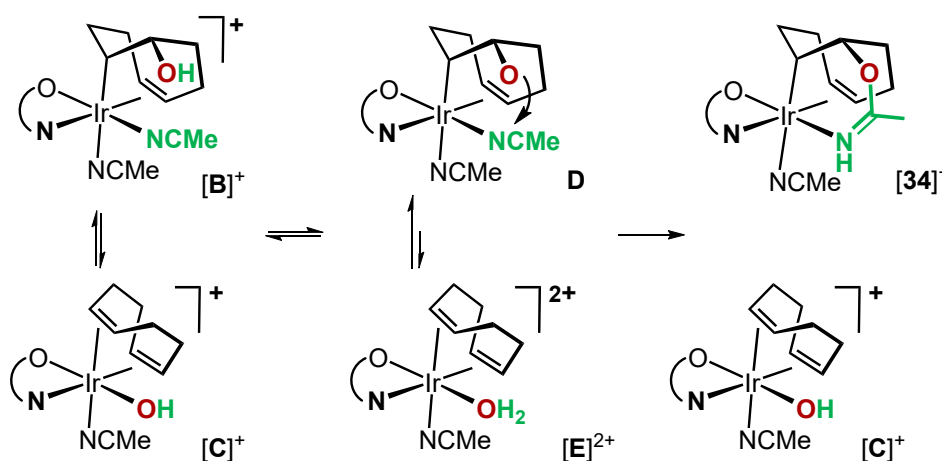
El primero ellos (\bullet $[\mathbf{B}]^+$), muestra el típico ‘*pattern*’ de un complejo con un ligando C_8H_{12} que contiene una olefina intacta ($\text{C}5=\text{C}6$) y está funcionalizado en C^2 (observado a $\delta = 75.4$ ppm) con C^1 unido directamente a iridio ($\delta = 21.8$ ppm) y, para nuestra sorpresa, el segundo de ellos (\bullet $[\mathbf{C}]^+$), presenta cuatro protones olefínicos (figura 69, dcha) y cuatro carbonos metilénicos ($\delta = 29.6, 29.4, 28.6$ y 25.0 ppm) por lo que contiene el ligando 1,5-ciclooctadieno intacto. Conforme transcurre el tiempo de reacción, ambos intermedios $[\mathbf{B}]^+$ y $[\mathbf{C}]^+$ van desapareciendo del espectro a la vez que las señales correspondientes al catión $[\mathbf{34}]^+$ aumentan en intensidad. Bajo la hipótesis de que la interacción del 1-irida-2-oxetano **24** con el protón dé lugar al intermedio $[\mathbf{A}]^+$ mostrado en el esquema 32, podemos considerar a priori dos caminos de reacción alternativos: i) la apertura del metalaciclo de cuatro de eslabones concomitante con la coordinación de una molécula de acetonitrilo que daría lugar al intermedio $[\mathbf{B}]^+$ o ii) una reacción de eliminación- β de hidróxido que conduciría a la especie $[\mathbf{C}]^+$.



Esquema 32. Plausibles caminos de reacción para la formación de los intermedios $[\mathbf{B}]^+$ y $[\mathbf{C}]^+$.

Nótese que los datos espectroscópicos comentados anteriormente para los intermedios en rojo y en negro presentan una buena correspondencia con los esperados para $[\mathbf{B}]^+$ y $[\mathbf{C}]^+$, por lo que muy probablemente, los intermedios observados por RMN sean efectivamente $[\mathbf{B}]^+$ y $[\mathbf{C}]^+$. A partir de aquí, cuál de los dos intermedios (o tal vez ambos) es el responsable de la formación del enlace $\text{O}-\text{C}$ entre el hidróxido y el carbono del acetonitrilo que conduce al ligando acetamidato o imino-éster presente en $[\mathbf{34}]^+$ es una cuestión de difícil respuesta. No obstante lo anterior, podemos indicar que ambos intermedios tienen que estar en equilibrio, ya que la formación de $[\mathbf{34}]^+$ es prácticamente cuantitativa.

Un aspecto importante de esta reacción se refiere a la propia formación del enlace O–C en el complejo $[34]^+$. Desde un punto de vista puramente orgánico, la hidratación/alcoxilación de nitrilos (reacción de Ritter) es bien conocida y requiere de catálisis ácida (protonación del nitrógeno del acetonitrilo) para tener lugar.^[86] Sin embargo, estas reacciones sobre acetonitrilo coordinado requieren de catálisis básica,^[87] o en otras palabras, en lugar de aumentar la electrofilia del nitrógeno se aumenta la nucleofilia del oxígeno. De hecho, en los dos precedentes encontrados en la química de rodio/iridio: el complejo dicatiónico^[43f,88] $[\text{Rh}(\text{tpa})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{NCMe})]^{2+}$ y el monocatiónico de iridio^[89] $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4(\text{CH}_2\text{OH})(\text{NCMe})]^+$, que experimentan una reacción de acoplamiento similar a la que tiene lugar en la formación de $[34]^+$, se requiere la presencia de una base en el medio de reacción. En nuestro caso particular, una base viable presente en el medio de reacción es el ligando hidróxido en el intermedio $[\text{C}]^+$, que bien pudiera captar momentáneamente el protón del alcohol para generar el alcóxido **D**, en el que el ataque nucleofílico del oxígeno al carbono del acetonitrilo estaría mucho más favorecido (esquema 33). Una vez formado el enlace O–C, la transferencia de un protón molécula de agua en el dicatión $[\text{E}]^{2+}$ al nitrógeno imínico recién formado daría lugar a $[34]^+$, regenerando el intermedio $[\text{C}]^+$.



Esquema 33. Plausible camino de reacción para la formación $[34]^+$ a partir de $[\text{B}]^+$ y catalizada por $[\text{C}]^+$.

[86] March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, M. B. Smith, Wiley (Ed), 2013.

[87] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 299–338.

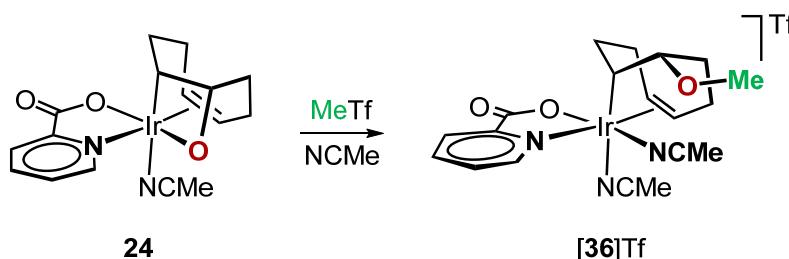
[88] B. de Bruin, M. J. Boerakker, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 219–222.

[89] D. L. Thorn, J. C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 283–293.

En otras palabras, el intermedio $[C]^+$ sería el catalizador de la formación del enlace O–C en el intermedio $[B]^+$, lo cual representaría un camino de reacción francamente curioso, que no obstante, está pendiente de confirmación.

Un último punto relevante hace referencia a la propia detección del intermedio con el cod intacto $[C]^+$, consecuencia de la reacción eliminación- β de hidróxido mostrada en el esquema 32. Este tipo de reacciones, a diferencia de las mucho más conocidas de eliminación- β de hidrógeno, son prácticamente desconocidas en la química de rodio/iridio. De hecho, sólo han sido propuestas en un par de ocasiones en complejos de rodio(III),^[70,90] por lo que el intermedio $[C]^+$ observado representa la primera evidencia experimental de tal reactividad en complejos de iridio. Además, un análisis preliminar de esta reacción a través de cálculos DFT (B3LYP/BS1) indicó que el intermedio $[C]^+$ se encuentra a $-3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por debajo de $[A]^+$ y que la transformación de $[A]^+$ en $[C]^+$ es un proceso concertado que tiene lugar a través de un estado de transición a $+13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ sobre $[A]^+$, por lo que es fácilmente accesible.

Otros electrófilos diferentes del protón también reaccionan con el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})]$ (**24**) en un tipo de reactividad también asociada a la formación de enlaces O–C. Así, en el caso de las reacciones con triflato de metilo el producto de la reacción es el complejo *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})_2]\text{Tf}$ (**[36]Tf**) mostrado en el esquema 34.



Esquema 34. Síntesis del metóxido complejo *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})_2]\text{Tf}$ (**[36]Tf**).

El complejo **[34]Tf** se aisló como un sólido amarillo microcristalino con rendimientos moderados (78 %). La naturaleza catiónica del mismo se verificó por la medida de conductividad en acetonitrilo ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) que dio un valor de $133 \Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ característico de un electrolito 1:1, mientras que el triflato produce una señal singlete a $\delta = -79.08 \text{ ppm}$ en el espectro $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, valor típico para el anión triflato libre.

[90] C. Tejel, M. P. del Río, J. A. López, M. A. Ciriano, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11261–11265.

Como datos más significativos de sus espectros de RMN destacaremos el singlete correspondiente al grupo metóxido (localizado por su pico de correlación con C² en el espectro de ¹H,¹³C-hmbc, figura 70, dcha) y cuya disposición *endo* fue corroborada por su proximidad al protón H^{A6} del ligando picolinato (figura 70, izda). Adicionalmente, el ligando acetonitrilo marcado en azul pudo ser identificado como se muestra en la figura 70 (próximo a H^{A6}) si bien su intensidad disminuye con el tiempo debido a la reacción de intercambio con el disolvente. El ligando acetonitrilo *trans* a C¹ no pudo ser localizado ya que intercambia con el disolvente mucho más rápido, lo cual es consecuencia directa de la importante influencia *trans* de C¹.

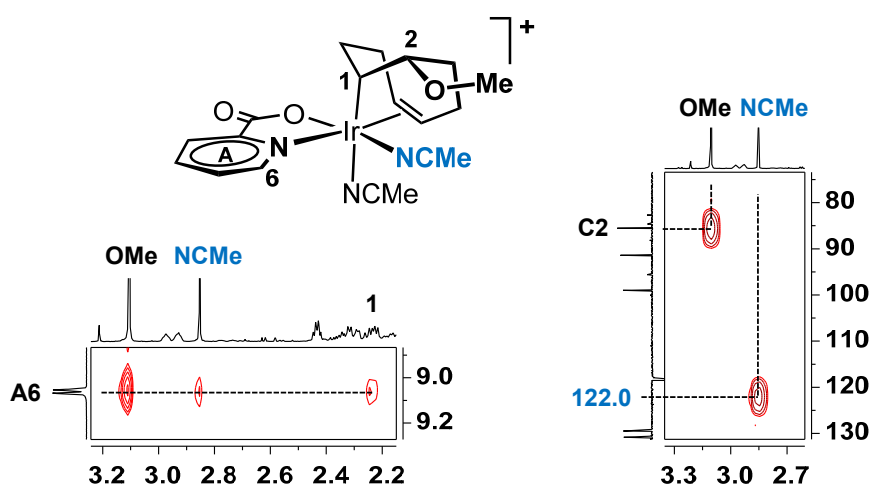
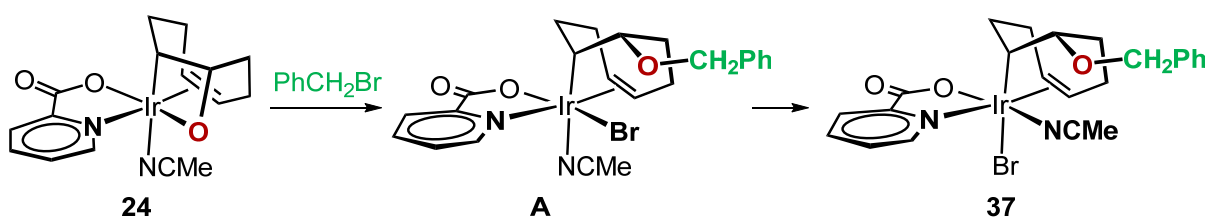


Figura 70. Regiones seleccionadas de los espectros ¹H, ¹H-noesy (izda) y ¹H, ¹³C-hmbc (dcha) de [36]Tf en CD₃CN.

Una segunda alternativa para la formación de enlaces O–C que también aprovecha la nucleofilia del oxígeno del fragmento 1-irida-2-oxetano son las reacciones frente a halogenuros de alquilo. En este sentido, los diferentes ensayos realizados con los mono- y di-cloro derivados ClCH₂CO₂Me y Cl₂CHCO₂Me dieron lugar a mezclas de productos de muy difícil resolución. Sin embargo, al utilizar un reactivo con un mejor grupo saliente como PhCH₂Br el complejo *endo*-[Ir(pic)(PhCH₂OC₈H₁₂)(NCMe)(Br)] (**37**) se obtiene con muy buenos rendimientos (esquema 35).



Esquema 35. Síntesis del benzóxido complejo **37**.

Su estructura molecular se muestra en la figura 71 mientras que la tabla 13 recoge las distancias y ángulos más representativos. En el complejo, el iridio se encuentra en un entorno octaédrico unido a los ligandos picolinato, acetonitrilo (*trans* O2), bromuro (*trans* a C1) y el fragmento 'PhCH₂OC₈H₁₂' a través de la olefina C5=C6 y C1. La distancia Ir–Br es considerablemente larga, posiblemente debido al efecto labilizador de C1.

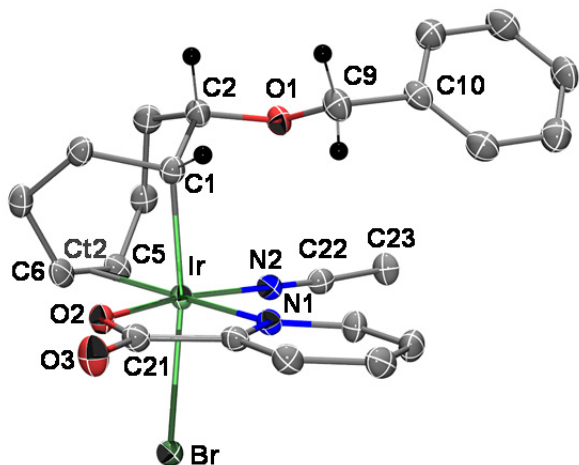


Figura 71. Estructura molecular de **37**.

Tabla 13. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de **37**.

Ir–Br	2.635(1)	O2–Ir–N2	168.3(1)
Ir–O2	2.050(2)	Br–Ir–C1	171.9(1)
Ir–N1	2.072(2)	N1–Ir–Ct2	174.4(1)
Ir–N2	1.987(2)	C1–Ir–O2	87.8(1)
Ir–C1	2.098(3)	C1–Ir–N1	94.9(1)
Ir–Ct2	2.111(3)	C1–Ir–N2	96.1(1)
C1–C2	1.534(4)	O2–Ir–N1	79.2(1)
C5–C6	1.399(4)		
C2–O1	1.439(3)	C21–O2	1.299(3)
O1–C9	1.411(3)	C21–O3	1.223(3)

Ct2 es el punto medio del enlace C5,C6.

A primera vista podríamos suponer que el resultado de esta reacción fuera el isómero **A** (esquema 35) –que mantiene el ligando acetonitrilo en su posición original– en lugar del complejo **37**, en el que los ligandos bromuro y acetonitrilo intercambian sus posiciones. Es posible que **A** sea el isómero cinético de la reacción y que evolucione a **37** que sería el isómero termodinámico, en el que el ligando bromuro (de menor influencia *trans* que el acetonitrilo) se coloca *trans* al grupo de mayor influencia *trans* (C1). En este sentido, las estructuras calculadas de **A** y **37** mediante DFT (B3LYP/BS1) indicaron que **37** es ligeramente más estable (2.9 kcal mol⁻¹) que el isómero **A**.

Por otra parte, sus datos espectroscópicos en disolución indican que el sólido aislado se corresponde con el isómero caracterizado por difracción por rayos-X (véase parte experimental).

A modo de conclusión podemos indicar que complejos del tipo 2-irida-oxetano muestran una versátil reactividad –fundamentalmente basada en la nucleofilia del alcóxido unido a iridio– que por otra parte determina la configuración *endo* del grupo funcional incorporado a la diolefina.

3.5. Peroxo e hidroperoxo derivados de iridio

3.5.1. Síntesis y caracterización de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**)

Si la reacción de oxigenación de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) se lleva a cabo en disolventes no-próticos como acetonitrilo (a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), el resultado es el peróxido-complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**), el cual se forma como un único producto al llevar a cabo las reacciones sobre disoluciones de **2** en un tubo de RMN. Estas disoluciones evolucionan a complejas mezclas que muestran espectros de ^1H RMN poco resueltos, por lo que no es de extrañar que a escala preparativa la situación resultase ser mucho más compleja, y que si bien se obtuvieron sólidos que contenían **38**, ni los rendimientos fueron buenos ni el compuesto era puro. No obstante, de los diferentes ensayos realizados se observó que **38** era muy poco soluble en benceno o tolueno, por lo que se decidió abordar su preparación en los mismos de tal manera que **38** precipitase en el medio de reacción, evitando así reacciones laterales de transformación del mismo. La situación mejoró en cuanto a rendimiento y pureza, pero el sólido obtenido seguía contaminado con diversos subproductos de reacción. Finalmente, **38** se preparó como un sólido cristalino, analíticamente puro y con muy buenos rendimientos al llevar a cabo la reacción de **2** con oxígeno en benceno en presencia de 4-metilpiridina (> 0.3 mol-equiv.) y, para nuestra alegría, si se deja difundir lentamente oxígeno sobre estas disoluciones, el complejo **38** se forma como mono-cristales. Su estructura molecular se muestra en la figura 72 mientras que la tabla 14 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

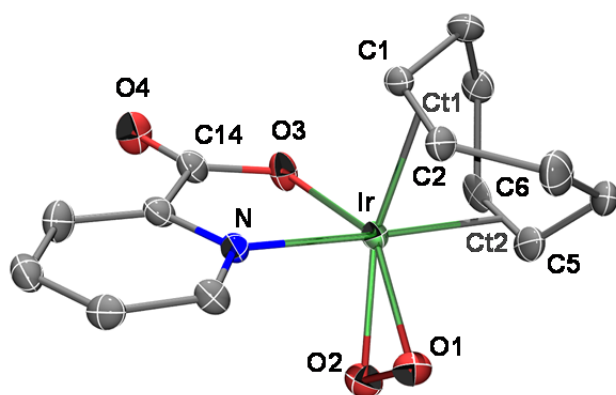


Figura 72. Estructura molecular de **38**.

Tabla 14. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace más representativos de **38**.

Ir–O1	1.988(3)	N–Ir–Ct2	176.3(2)
Ir–O2	2.041(4)	O3–Ir–O1	143.1(2)
Ir–O3	2.098(3)	O3–Ir–O2	102.2(2)
Ir–N	2.065(4)	Ct1–Ir–O1	113.5(2)
Ir–Ct1	2.030(5)	Ct1–Ir–O2	156.2(2)
Ir–Ct2	2.078(5)	O1–Ir–O2	42.8(2)
O1–O2	1.472(5)	Ct1–Ir–Ct2	86.7(2)
C1–C2	1.405(6)	O3–Ir–N	78.9(2)
C5–C6	1.375(7)	Ir–O1–O2	70.5(2)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C1,C2 y C5,C6, respectivamente.

En el complejo, el metal se encuentra unido a los dos dobles enlaces de la diolefina, a los átomos de nitrógeno (N1) y oxígeno (O3) del ligando picolinato y a una molécula de oxígeno (O1 y O2). La distancia O1–O2 de 1.472(5) Å encaja bien para una descripción del dioxígeno coordinado como ligando peróxido.^[91] El poliedro de coordinación sobre el iridio puede describirse como un octaedro muy distorsionado debido al pequeño bocado del ligando peróxido. Sin embargo, si se considera el punto medio del enlace O1–O2 (Ct3), el entorno de coordinación del iridio podría describirse como una bipirámide trigonal con N1 y Ct2 en las posiciones axiales. Bajo esta perspectiva, los ángulos en el plano ecuatorial serían: O3–Ir–Ct3, 122.6(2); Ct1–Ir–Ct3, 135.2(2) y O3–Ir–Ct1, 101.4(2), que encajan razonablemente bien en esta geometría. Esta descripción da cuenta, además, del diferente valor de las distancias correspondientes a las olefinas C1=C2 y C5=C6, siendo más larga la primera como consecuencia de una mayor retrodonación- π del iridio al doble enlace en el plano ecuatorial que al situado en posición apical.

Por otra parte, sus disoluciones en CD₂Cl₂ a –40 °C son lo suficientemente estables como para permitir su estudio por RMN. Así, el registro del experimento selnOe irradiando el protón H^{A6} de ligando picolinato permitió la identificación de la resonancia correspondiente al protón olefínico H² próximo a él (figura 73), mientras que del espectro ¹H, ¹H-cosy se localizaron el resto de señales de ambos ligandos.

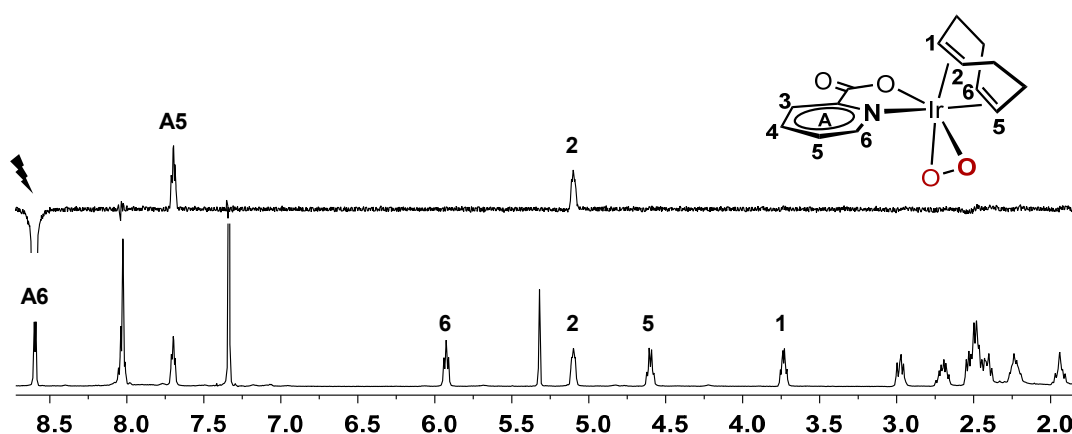


Figura 73. Espectros de ¹H RMN (abajo) y selnOe irradiando el protón H^{A6} (arriba, indicado con un rayo) de **38** en CD₂Cl₂ a –40 °C.

[91] a) L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013–1045; b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, K. H. Theopold, and A. L. Rheingold, *Proc. Natl. Am. Soc.* **2003**, *100*, 3635–3640.

A su vez, los carbonos C1 y C2 ($\delta = 79.4$ ppm) se encuentran desplazados a alto campo respecto de los carbonos de la otra olefina C5 y C6 ($\delta = 107.0$ y 99.6 ppm). Este desplazamiento puede atribuirse al menor carácter de enlace doble en C1=C2 (como es de esperar para una olefina en el plano ecuatorial de una bipirámide trigonal) lo que en cierta medida apoya esta descripción para el iridio antes comentada.

Si la reacción se lleva a cabo con $^{18}\text{O}_2$ el resultado es el complejo marcado isotópicamente $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(^{18}\text{O}_2)]$ (**38***), el cual se obtuvo como un sólido microcristalino naranja-marrón. Su espectro infrarrojo (ATR) muestra una banda a 815 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{O}-\text{O})$, desplazada 48 cm^{-1} respecto de la del complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) (a 863 cm^{-1}). Este desplazamiento es el esperado de acuerdo con la relación $\nu(^{18}\text{O}-^{18}\text{O}) = \nu(^{16}\text{O}-^{16}\text{O}) * [m_r(^{16}\text{O}_2)/m_r(^{18}\text{O}_2)]^{1/2}$ (m_r = masa reducida) que conduce a un valor calculado de 814 cm^{-1} para **38***.

Por otra parte, y de acuerdo con la estequiometría de la reacción, la medida de consumo de oxígeno arrojó un valor de 1 mol-equiv. de oxígeno por mol de complejo **2**. A efectos comparativos, la figura 74 muestra los consumos de oxígeno correspondientes a los complejos **1** y **2** en los que se aprecia claramente la

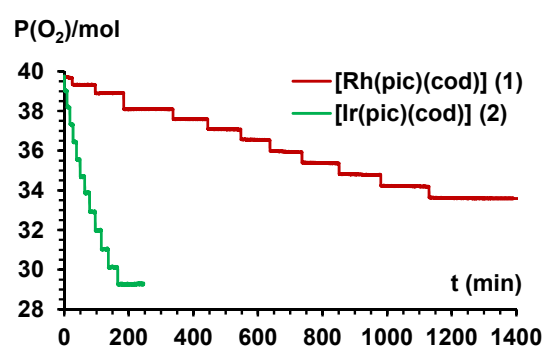


Figura 74. Consumo de oxígeno de los complejos **1** y **2** a $P(\text{O}_2) = 1.1$ bar.

mayor rapidez en la reacción con oxígeno del complejo de iridio (**2**) respecto del de rodio (**1**) y el doble de consumo de oxígeno en la reacción con el complejo de iridio **2**.

Por otra parte, el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) ha sido modelizado mediante cálculos DFT (TPSSh-D3/BS2) en los tres estados de spin posibles y las estructuras modelizadas obtenidas se muestran en la figura 75.

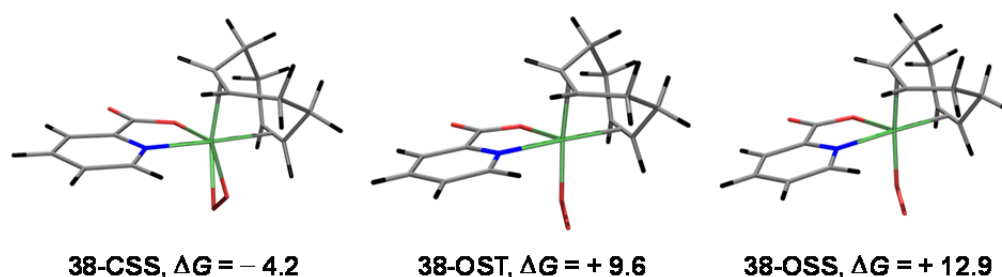


Figura 75. Estructuras modelizadas (DFT, TPSSh-D3/BS2) para $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) como CSS, OST y OSS. Los valores de ΔG relativos a $2 + \text{O}_2 (= 0)$ están dados en kcal mol^{-1} .

La especie diamagnética de capa cerrada (**38**-CSS) es la más estable de las tres, al igual que en el caso del complejo análogo de rodio (**1**), y además, es más estable que los productos de partida por separado (**2** + O₂) en 4.2 kcal mol⁻¹, lo que por otra parte posibilita su preparación.

En este contexto es interesante indicar que los complejos de iridio con un ligando peróxido son conocidos desde los trabajos pioneros de Vaska,^[92] con numerosos ejemplos en la bibliografía, si bien la mayor parte de ellos contienen fosfanos o difosfanos como coligandos.^[93] Por el contrario, aquellos que contienen olefinas o diolefinas son muy escasos. De hecho, junto con los caracterizados en disolución por Rohde y los que contienen los ligandos trípode Me₃tpa y Me₂bpaMe, ya comentados en la introducción, sólo se han descrito el etileno-complejo [IrCl(PPh₃)₂(C₂H₄)(O₂)],^[94] y el catiónico [Ir(cod)(phen)(O₂)]⁺ con la diolefina cod.^[95] En consecuencia, el complejo **38** representa uno de los pocos ejemplos de un peroxo-olefina-complejo de iridio completamente caracterizado, un tipo de compuestos cuya reactividad se encuentra prácticamente inexplorada y que se comentará en el siguiente apartado.

3.5.2. Síntesis y caracterización de [Ir(pic)(cod)(OOH)(OH)] (**39**)

La simple disolución del peróxido complejo **38** en agua da lugar a la formación de una disolución muy oscura (azul-marino/negra) que tras pasar por verde y naranja termina de color amarillo en unos 5-10 min a temperatura ambiente. Los datos de RMN del nuevo complejo formado indican que contiene un ligando picolinato y la diolefina cod intacta (figura 76).

[92] L. Vaska, *Science* **1963**, *140*, 809–810.

[93] Véase por ejemplo: a) H. Baumgarth, G. Meier, T. Braun, B. Braun-Cula, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4565–4572; b) M. Feller, E. Ben-Ari, Y. Diskin-Posner, R. Carmieli, L. Weiner, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4634–4637; c) C. Schiwiek, J. Meiners, M. Förster, C. Würtele, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15271–15275; d) A. V. Polukeev, O. F. Wendt, *Organometallics* **2015**, *34*, 4262–4271; e) H. Baumgarth, T. Braun, B. Braun, R. Laubenstein, R. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3157–3168; f) M. Hernández-Juárez, R. A. Toscano, F. Cortés-Guzmán, N. Zúñiga-Villarreal, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58046–58054.

[94] a) A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 203–208; b) H. van Gaal, H. G. A. M. Cuppers, A. van der Ent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1694–1695.

[95] a) D. J. A. de Waal, T. I. A. Gerber, W. J. Louw, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2002–2006; b) W. J. Louw, D. J. A. de Waal, T. I. A. Gerber, C. M. Demanet, R. G. Copperthwaite, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1667–1668; c) W. J. Louw, T. I. A. Gerber, D. J. A. de Waal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 760–761.

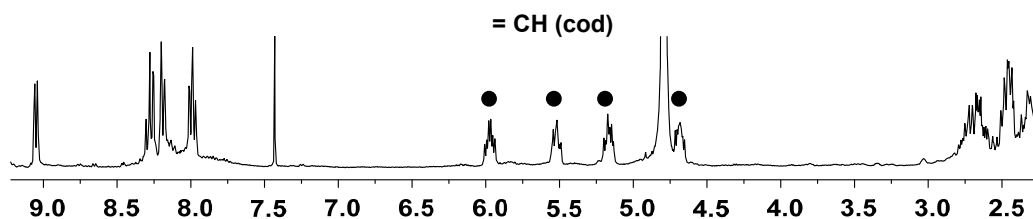
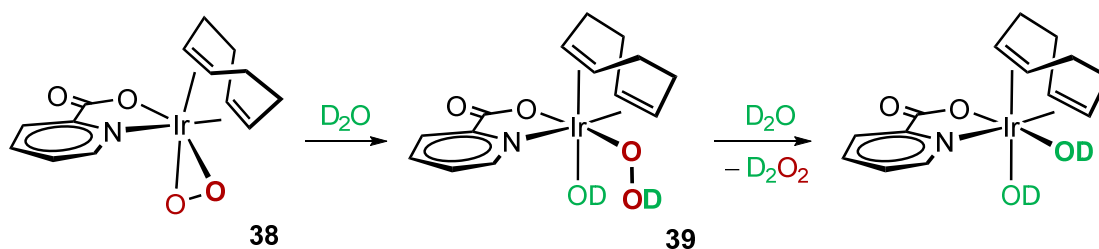


Figura 76. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) en D_2O tras 5-10 min de reacción.

Es fácil pensar que la reacción que tiene lugar se pueda relacionar con la protonación del ligando peróxido, lo cual podría dar lugar al complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) o bien a $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OH})_2]$ según se protonen uno o dos de los átomos de oxígeno del ligando peróxido (esquema 36). La elucidación entre ambos no es viable desde el espectro de la figura, ya que al llevarse a cabo la reacción en D_2O no es posible observar ni el ligando hidroperoxido ($-\text{OOD}$) ni el hidróxido ($-\text{OD}$). No obstante, la naturaleza neutra del complejo se verificó gracias a la medida de la conductividad en agua que dio un valor de $\Lambda_{\text{M}} = 23 \, \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ para una concentración de $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.



Esquema 36. Plausibles productos de la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) con agua.

A escala preparativa, la evaporación a sequedad de estas disoluciones de **38** en agua dio lugar a un sólido cuyo análisis elemental está más próximo a $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) que a $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OH})_2]$, si bien sería compatible con $39 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por lo que no es concluyente.

Mucho más informativa fue espectroscopia IR y, para una mejor identificación de las bandas, se prepararon los complejos isotópicamente marcados que se indican en la figura 77, obtenidos de las reacciones de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) y $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(^{18}\text{O}_2)]$ (**38***) con H_2O y H_2^{18}O en ambos casos. Los cuatro espectros IR registrados son prácticamente superponibles, y la mayor (aunque sutil) diferencia se encuentra en la región $950\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$. Como se aprecia en la figura, la absorción sobre 923 cm^{-1} en los complejos que provienen de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) se desplaza a 911 cm^{-1} en los

preparados a partir de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(^{18}\text{O}_2)]$ (**38***), por lo que debe de tratarse de una absorción relacionada con el ligando hidropéroxido y, en consecuencia, el sólido aislado es muy probablemente el hidropéroxido complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) y no el bis(hidroxo) derivado $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OH})_2]$.

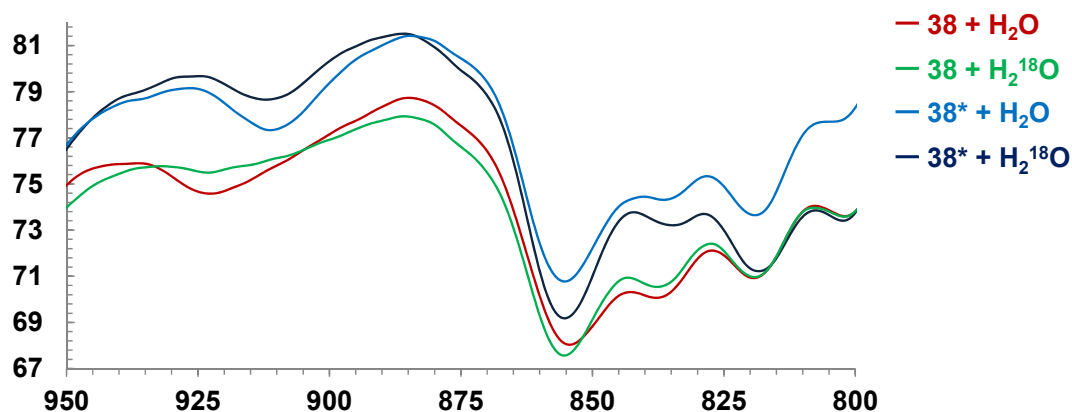


Figura 77. Región seleccionada de los espectros IR de los cuatro complejos indicados en la figura.

La naturaleza mononuclear del complejo **39** se determinó mediante medidas del coeficiente de difusión en agua que arrojó un valor de $5.277 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, muy similar al que presenta el compuesto catiónico $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (**[20a]**⁺, $5.320 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) soluble en agua, y medido en las mismas condiciones de concentración y temperatura.

Junto con las evidencias experimentales comentadas, esta propuesta ha quedado definitivamente confirmada gracias al estudio de la reacción mediante cálculos DFT (TPSSh-D3/BS2), cuyo perfil de reacción se muestra en la figura 78. Dado que la reacción tiene lugar en agua, y para una mejor modelización de los intermedios y estados de transición implicados, se ha utilizado un modelo de cuatro aguas próximas a los complejos y el resto en modo continuo.

El primer paso de la reacción consiste en la protonación del ligando peróxido y la coordinación del hidróxido resultante en la vacante de coordinación generada. Esta apertura del peróxido puede dar lugar a dos isómeros según que enlace Ir–O se rompa. De acuerdo con la figura, la ruptura del enlace Ir–O1 para dar el intermedio **I1a** tiene lugar a través de un estado de transición (**TS1a**) bastante más bajo que el encontrado (**TS1b**) para la formación del otro isómero, **I1b** con el ligando hidropéroxido en posición *trans* a uno de los dobles enlaces del cod. Una segunda protonación nos llevaría al bis(hidróxido) complejo **I2b** y agua oxigenada y sólo es viable desde el isómero **I1b**.

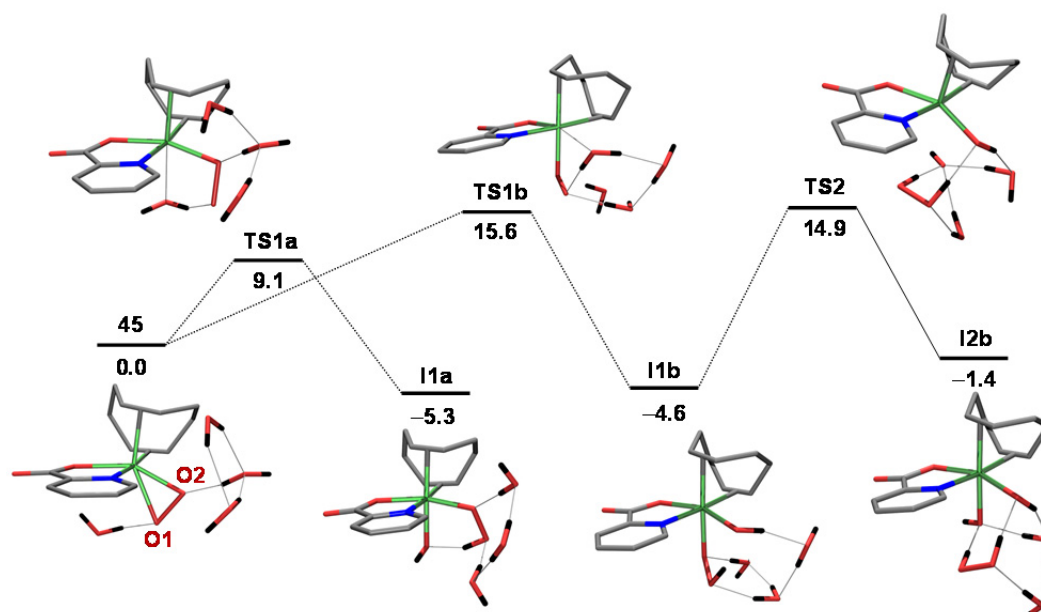


Figura 78. Perfil calculado (DFT, TPSSh-D3/BS2) de la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ con H_2O .

A la luz de este perfil de reacción, y teniendo en cuenta que la reacción tiene lugar en 5-10 min a temperatura ambiente, podemos concluir que el complejo observado en disolución se corresponde con **I1a**; es decir, con $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) que contiene el ligando hidropéroxido en posición *trans* al oxígeno del picolinato.

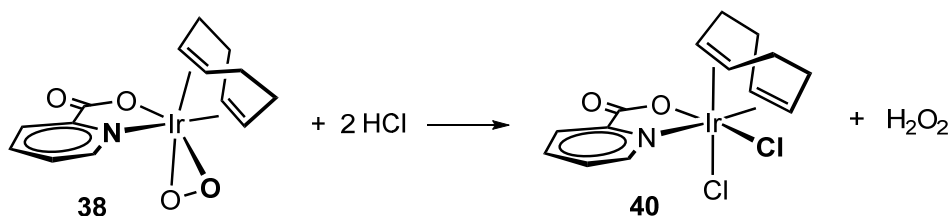
A su vez, los espectros HR-MS de los complejos $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) y $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(^{18}\text{O}^{18}\text{OH})(\text{OH})]$ (**39***, preparado por reacción de **38*** con H_2O) mostraron diversos picos relacionados con las pérdidas de los ligandos hidropéroxido y peróxido, así como derivados de reacciones laterales de dimerización, entre los cuales el correspondiente a la especie $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})\}_2(\mu\text{-OO})(\mu\text{-OH})]^+$ (**A**) fue el más significativo ya que se observó a 893.1530 (error[mDa] = -1.2) para **39** y cuatro unidades superior (897.1646, error error[mDa] = -4.4) para **39***, lo que definitivamente confirma que el ligando hidropéroxido se encuentra presente en el complejo **39**.

La preparación del hidropéroxido complejo **39** es en cierta medida remarcable ya que, en términos generales, los complejos metálicos con el ligando hidropéroxido aparecen en la bibliografía como especies francamente elusivas y consideradas con una baja estabilidad térmica. En particular, los complejos de iridio con el ligando hidropéroxido son francamente escasos, si bien han sido propuestos como intermedios en reacciones de inserción de oxígeno en enlaces Ir-H en el contexto de la

deshidrogenación de alcanos,^[96] en hidrogenación catalítica de oxígeno a agua,^[97] en la oxidación aeróbica de alcoholes,^[98] o en formación de peróxido de hidrógeno en la reacción del complejo *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN^tBu)(PⁱPr₃)₂] con cloruro de hidrógeno.^[99] De la misma manera, también han sido propuestos como intermediarios valiosos en estudios teóricos mediante DFT de reacciones importantes como la reducción de oxígeno a agua^[100] y la contraria, la oxidación de agua a oxígeno,^[101] así como en las reacciones de inserción de oxígeno en enlaces Ir–C^[102] o Ir–H.^[103] En este contexto es destacable que sólo un complejo con la unidad Ir–OOH haya sido caracterizado cristalográficamente.^[104] Además, aquellos que contienen los ligandos hidróxido e hidroperoxido simultáneamente son todavía más escasos, con sólo un puñado de ejemplos considerados en la literatura.^[105] En consecuencia, y en lo que nuestro conocimiento alcanza, el complejo **39** sería el primer compuesto de iridio con los ligandos hidróxido e hidroperoxido.

3.5.3. Reacciones de [Ir(pic)(cod)(O₂)] y de [Ir(pic)(cod)(OOH)(OH)] con HCl

La reacción del peróxido complejo [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) con un ácido más fuerte y coordinante como cloruro de hidrógeno en reacción molar 1:2 da lugar al dicloro-compuesto [Ir(pic)(cod)(Cl)₂] (**40**, esquema 37).



Esquema 37. Reacción del peroxo-complejo **38** con dos mol-equiv. de cloruro de hidrógeno.

- [96] K. E. Allen, D. M. Heinekey, A. S. Goldman, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2014**, *33*, 1337–1340.
 [97] Z. M. Heiden, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14303–14310.
 [98] B. Jiang, Y. Feng, E. A. Ison, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14462–14468.
 [99] H. Baumgarth, T. Braun, B. Braun, R. Laubenstein, R. Herrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3157–3168.
 [100] S. Chowdhury, F. Himo, N. Russo, E. Sicilia, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4178–4190.
 [101] S. Bandaru, N. J. English, J. M. D. MacElroy, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4060–4070.
 [102] T. M. Figg, J. R. Webb, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2332–2339.
 [103] J. M. Keith, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9499–9507.
 [104] T. S. Teets, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17796–17806.
 [105] [Rh]: véase ref. 36; [Mn]: P. N. Balasubramanian, E. S. Schmidt, T. C. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7865–7873; [Fe]: K. Tajima, S. Oka, T. Edo, S. Miyake, H. Mano, K. Mukai, H. Sakurai, K. Ishizu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1507–1508; [Pt]: H. Biining, J. Altman, H. Zorbas, W. Beck, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 269–279.

La reacción va acompañada de la formación de peróxido de hidrógeno (detectado mediante el sistema '*Quantofix peroxide*') por lo que la respuesta de **38** frente cloruro de hidrógeno es análoga a la mostrada por el peróxido^[99] *trans*-[Ir(4-C₅F₄N)(O₂)(CN^tBu)(PⁱPr₃)₂] a pesar de la marcada diferencia en el resto de ligandos que acompañan a la unidad 'Ir(III)O₂' en ambos peróxido complejos.

Los datos analíticos y espectroscópicos de **40** concuerdan con la formulación propuesta. Así, el espectro HR-MS permitió la detección del ión molecular [M+Na]⁺ con una abundancia relativa del 12 %. A su vez, su espectro de ¹H RMN (figura 79, abajo) es sencillo y muestra las señales correspondientes al ligando picolinato y la olefina 1,5-ciclooctadieno, mientras que el espectro selnOe –irradiando la señal correspondiente al protón H^{A6} – permitió localizar la señal correspondiente del protón olefínico H² próximo a él (figura 79, arriba). El resto de las señales se identificaron gracias al análisis de sus espectros ¹H, ¹H-cosy y ¹H, ¹³C-hsqc (véase parte experimental).

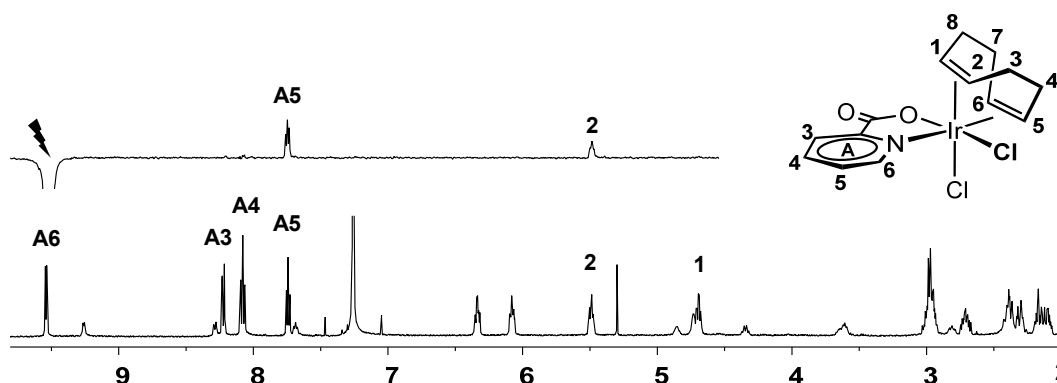


Figura 79. Espectro de ¹H RMN (abajo) y selnOe irradiando el protón H^{A6} (indicado con rayo, arriba) de [Ir(pic)(cod)(Cl)₂] (**40**) en CDCl₃.

La estructura propuesta se confirmó además gracias a un estudio estructural mediante difracción de rayos-X. La diolefina 1,5-ciclooctadieno se encuentra desordenada en dos posiciones con abundancias de de 60.9(9) % (mostrada en la figura 80) y 39.1(9)%. La tabla 14 muestra las distancias y ángulos de enlace más representativos para la especie de mayor abundancia.

En el complejo, el átomo de iridio se encuentra en un entorno de coordinación octaédrico unido a un ligando picolinato, los dos dobles enlaces de la diolefina cod y a dos ligandos cloruro en posición relativa *cis*. La distancia del iridio al punto medio de la olefina C1=C2 (Ct1) es ligeramente más corta que la correspondiente al punto medio de

la olefina C5=C6 (Ct2), lo cual probablemente refleja la mayor influencia *trans* del nitrógeno de la piridina respecto del ligando cloruro.

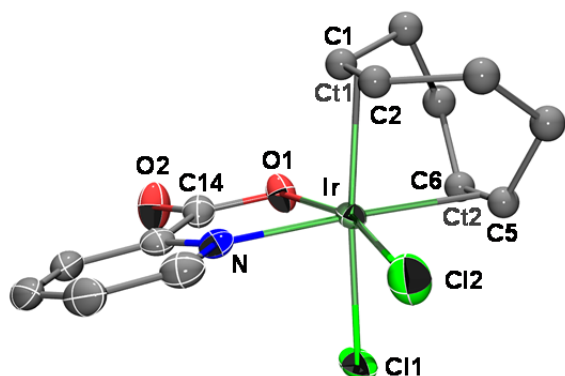


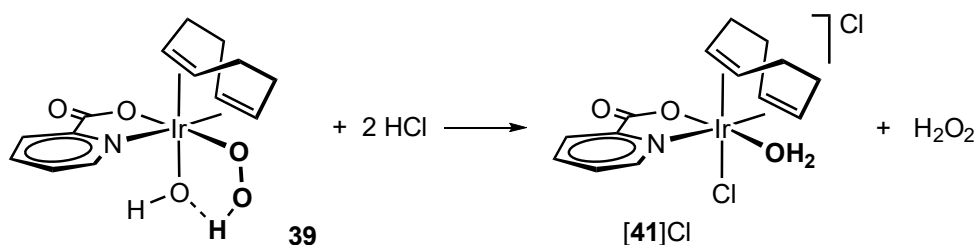
Figura 80. Estructura molecular de **40**.

Tabla 14. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **40**.

Ir–Cl1	2.345(1)	Cl1–Ir–Ct1	173.3(2)
Ir–Cl2	2.319(1)	Cl2–Ir–O1	164.2(2)
Ir–O1	2.065(4)	N–Ir–Ct2	174.9(2)
Ir–N	2.074(4)	Ct1–Ir–O1	94.1(2)
Ir–Ct1	2.122(12)	Ct1–Ir–N	98.6(2)
Ir–Ct2	2.135(12)	Ct1–Ir–Cl2	97.6(2)
C1–C2	1.384(5)	Ct1–Ir–Ct2	85.0(3)
C5–C6	1.393(5)	O1–Ir–N	79.4(2)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C1,C2 y C5,C6, respectivamente.

En el caso del hidropéroxido complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) su reacción con cloruro de hidrógeno en relación molar 1:2 está ligada a la protonación de ambos ligandos, hidropéroxido e hidróxido (dando lugar a peróxido de hidrógeno y agua, respectivamente) resultando en el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{Cl})(\text{OH}_2)]\text{Cl}$ (**[41]Cl**). A diferencia de la reacción llevada a cabo con **38**, sólo uno de los ligandos cloruro se encuentra unido a iridio (esquema 38).



Esquema 38. Reacción del hidropéroxido hidróxido complejo **39** con dos mol-equiv. de cloruro de hidrógeno.

El complejo **[41]Cl** se aisló como un sólido naranja microcristalino con buenos rendimientos tras la evaporación del disolvente y lavado con éter dietílico. Su estructura molecular se muestra en la figura 81 y la tabla 15 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

En el complejo, el iridio presenta un entorno de coordinación octaédrico unido a un ligando picolinato, las dos olefinas de 1,5-ciclooctadieno, un cloruro situado *trans* a uno de los dobles enlaces y una molécula de agua *trans* al oxígeno del picolinato. Por lo demás, las distancias y ángulos de enlace son muy similares a las del complejo neutro relacionado $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{Cl})_2]$ (**40**).

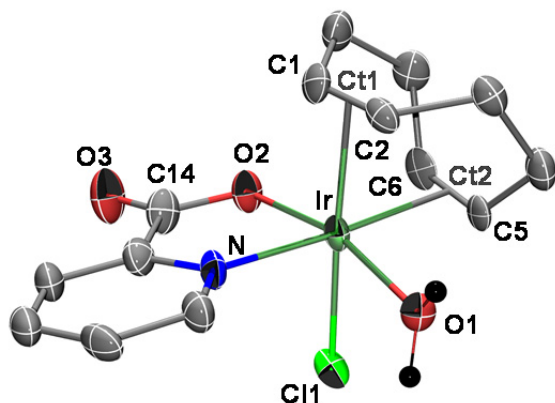


Figura 81. Estructura molecular del catión $[41]^+$.

Tabla 15. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de $[41]^+$.

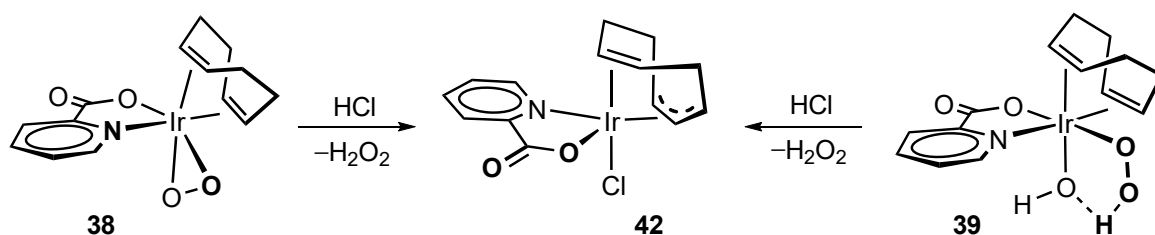
Ir-Cl	2.349()	Cl-Ir-Ct1	176.2()
Ir-O1	2.076()	O1-Ir-O2	165.7()
Ir-O2	2.027()	N-Ir-Ct2	175.0()
Ir-N	2.059()	Ct1-Ir-O2	94.6()
Ir-Ct1	2.122()	Ct1-Ir-N	94.2()
Ir-Ct2	2.126()	Ct1-Ir-O1	97.2()
C1-C2	1.341()	Ct1-Ir-Ct2	84.9()
C5-C6	1.355()	O2-Ir-N	80.6()

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C1, C2 y C5, C6, respectivamente.

Sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formulación encontrada en estado sólido, si bien la molécula de agua no pudo ser localizada en el espectro ^1H RMN. En particular, la medida de conductividad en metanol (5.0×10^{-4} M, $87 \Omega \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) confirmó su naturaleza catiónica, mientras que en el espectro HR-MS se detectó el pico a 480.0264 correspondiente a $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Na})\text{Cl}]^+$.

La estructura mostrada en la figura 81 revela además dos datos de interés. Por una parte, y bajo la perspectiva de que la protonación de los ligandos hidropéroxido y péroxido tiene lugar en la esfera de coordinación del metal, manifiesta que el agua es mejor ligando que el péroxido de hidrógeno, ya que permanece coordinada a iridio incluso en presencia de un anión cloruro. Es decir, la afinidad del fragmento catiónico 'Ir(pic)(cod)Cl' por el agua es superior a la del cloruro y la de éste superior a la del péroxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}_2$). Por otra parte, evidencia que la agrupación 'Ir(pic)(cod)Cl' no es adecuada para que tengan lugar ataques nucleofílicos de la molécula de agua coordinada a la diolefina.

Un resultado completamente diferente se obtuvo al llevar a cabo las reacciones de **38** y **39** con cloruro de hidrógeno en una relación molar 1:1 en diclorometano que resultó ser el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{Cl})]$ (**42**) (esquema 39).



Esquema 39. Preparación de **42** por reacciones de **38** o **39** con HCl (reacción molar 1:1) en diclorometano.

De nuevo, la reacción va asociada a la eliminación de peróxido de hidrógeno, si bien en este caso el segundo hidrógeno proviene del propio ligando 1,5-ciclooctadieno.

La estructura molecular de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{Cl})]$ (**42**) se muestra en la figura 82 y la tabla 16 muestra la distancias y ángulos de enlace más representativos. Tal y como se aprecia en la figura, la pérdida de un protón alílico de la diolefina 1,5-ciclooctadieno la transforma en el ligando aniónico $[\text{C}_8\text{H}_{11}]^-$ que queda coordinado al iridio a través del doble enlace ($\text{C1}=\text{C2}$) y de un grupo alilo formado por los carbonos C4 , C5 y C6 .

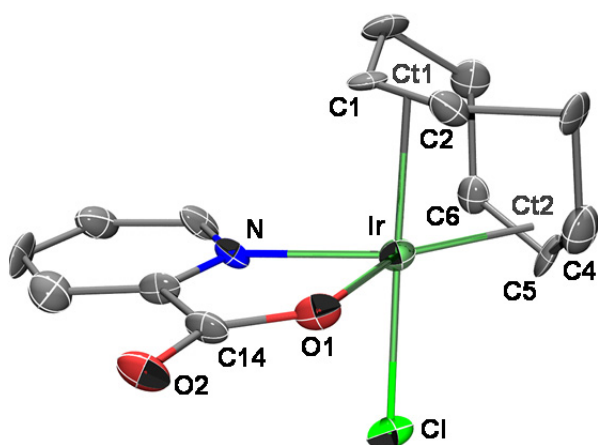


Figura 82. Estructura molecular de **42**.

Tabla 16. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **42**.

Ir–Cl	2.377(4)	Cl–Ir–Ct1	176.6(4)
Ir–O1	2.134(9)	O1–Ir–Ct2	142.1(5)
Ir–N	2.125(11)	N–Ir–Ct2	141.3(5)
Ir–Ct1	2.083(13)	Ct1–Ir–O1	89.8(5)
Ir–Ct2	1.911(16)	Ct1–Ir–N	97.7(5)
Ir–C1	2.181(12)	Ct1–Ir–Ct2	85.7(6)
Ir–C2	2.211(13)		
Ir–C4	2.270(16)	C1–C2	1.390(19)
Ir–C5	2.138(13)	C4–C5	1.401(20)
Ir–C6	2.149(12)	C5–C6	1.435(17)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C1,C2 y C4, C5,C6, respectivamente.

Junto con este grupo, el átomo de iridio completa su coordinación con los ligandos picolato y cloruro. Si se considera el punto medio del alilo, la geometría del centro metálico puede describirse en términos de una bipirámide trigonal con la olefina y el ligando cloruro en posiciones axiales. Con referencia al grupo alilo, las distancias de los carbonos C5 y C6 al iridio son más cortas que la correspondiente a C4 , lo que sugiere un cierto grado de localización del mismo hacia la forma ' $\text{C6}=\text{C5}-\text{C4}$ '.

Los datos de RMN del complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{Cl})]$ (**42**) están en concordancia con la presencia en disolución del estereoisómero encontrado en estado sólido. En particular, el espectro de RMN ^1H , ^1H -noesy muestra la proximidad espacial esperada entre el protón H^{A6} del ligando picolato con los hidrógenos H^6 y H^{8a} del fragmento ' C_8H_{11} ' (figura 83). A su vez, a partir del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc se localizaron los carbonos olefínicos C^1 y C^2 a $\delta = 97.1$ y 84.6 ppm, mientras que los que conforman el grupo alilo, C^4 , C^5 y C^6 resuenan a $\delta = 53.1$, 23.5 y 52.7 ppm. No deja de ser llamativo, el desplazamiento a alto campo del carbono central C^5 .

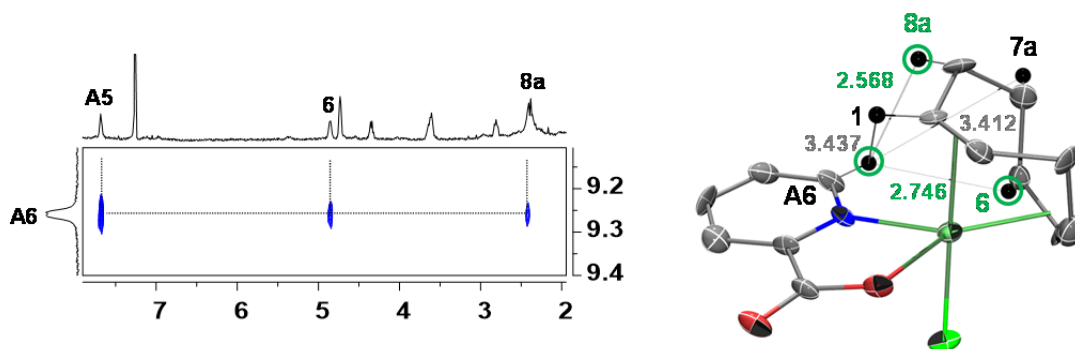


Figura 83. Región seleccionada del espectro de RMN ^1H , ^1H -noesy de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{C}_8\text{H}_{11})\text{Cl}]$ (**42**) en CDCl_3 .

En ambos casos, el seguimiento de las reacciones por RMN reveló la presencia de diversos intermedios de reacción que evolucionan lentamente (unos 10 días) al producto termodinámico de la misma, el complejo **42**. Sin embargo, dado que estos intermedios no pudieron ser caracterizados completamente, cualquier propuesta de tipo mecanicista quedaría en el ámbito especulativo. Una alternativa que tal vez pudiera simplificar el panorama pudiera derivarse del estudio de la reactividad de **38** y **39** frente a un ácido no coordinante como HBF_4 , resultados que se comentan a continuación.

3.5.4. Reacciones de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ y de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ con HBF_4

La primera prueba realizada fue la reacción de adición de ácido tetrafluorobórico a una disolución de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) en D_2O , que conduce a una especie mayoritaria (marcada en verde en la figura 84) trascurridas unas 18 h de reacción. Esta especie ha sido caracterizada como el complejo catiónico *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{DOC}_8\text{H}_{12})(\text{D}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ ($[\textbf{43}^{\text{D}}]\text{BF}_4$) de acuerdo con sus propiedades espectroscópicas (véase parte Experimental). La presencia de un fragmento C_8H_{12} *endo*-funcionalizado queda patente del desplazamiento químico de C^1 (unido directamente a iridio) a $\delta = 11.8$ ppm mientras que su disposición *endo* se dedujo de la proximidad de los protones H^8 y H^2 a través de experimentos selnOe . Si la reacción se lleva a cabo utilizando H_2O como disolvente, el espectro de HR-MS mostró un pico a 440.0845 (error[mD] = -1.3) correspondiente al catión $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]^+$ que pasa a ser dos unidades superior (442.0896 (error[mD] = -2.2) si la experiencia se reproduce utilizando $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(^{18}\text{O}^{18}\text{OH})(\text{OH})]$ (**39***) como precursor y H_2O como disolvente.

Otra clara evidencia de la que la especie mayoritaria en estas disoluciones es *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{DOC}_8\text{H}_{12})(\text{D}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ ($[\textbf{43}^{\text{D}}]\text{BF}_4$) es el hecho de que al añadir Kpic a la disolución

en D₂O se produce la lenta sustitución de las moléculas de agua para terminar en un espectro de ¹H RMN que fundamentalmente contiene *trans*-*O,O*-endo-[Ir(pic)₂(HO-C₈H₁₂)] (**16b**), junto con pequeñas cantidades del complejo relacionado *trans*-*O,O*-[Ir(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**17**) (relación entre ellos: 81:19).

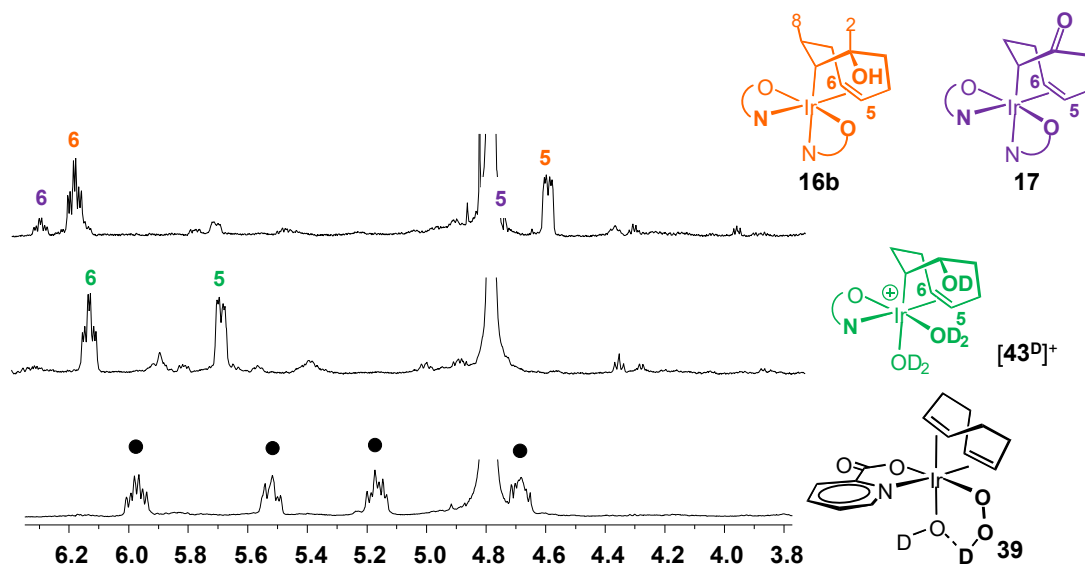


Figura 84. Región seleccionada de los espectros de ¹H RMN del complejo **39** en D₂O (abajo), transcurridas 18 h en presencia de HBF₄ (centro) y transcurridas 24 h después de añadir Kpic a la mezcla de reacción.

Para poder comparar la reactividad del peróxido complejo [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) con la del complejo **39**, se procedió a añadir una disolución de HBF₄ en D₂O a un tubo de RMN que contenía una muestra sólida de **38**. Si consideramos la diferencia en pK_a entre H₂O y HBF₄ es de esperar que al añadir ambos a vez, el complejo **38** reaccione antes con el ácido que con el agua, evitando la reacción lateral de **38** con agua que conduce a **39**. A diferencia del caso anterior, la reacción es casi inmediata dando lugar a un complejo mayoritario (en unos 5 min) que no evoluciona si se deja al menos 24 h en disolución.

Los datos más relevantes de este nuevo complejo son la ausencia del protón H² en su espectro de ¹H RMN (figura 84, abajo) y la presencia de un grupo cetónico a δ = 226.5 ppm, localizado a través del espectro ¹H,¹³C-hmhc (figura 85, arriba). En consecuencia, se trata del complejo cetónico catiónico [Ir(pic)(OC₈H₁₁)(D₂O)₂]BF₄ ([**44D**]⁺BF₄) mostrado en la figura. Al igual que en el caso anterior, si la reacción se lleva a cabo utilizando H₂O como disolvente, el espectro de HR-MS muestra un pico a 438.0665 (error[mD] = 1.1) correspondiente al catión [Ir(pic)(OC₈H₁₁)]⁺ que pasa a ser dos unidades superior (440.0739 (error[mD] = -2.1) si la experiencia se reproduce utilizando [Ir(pic)(cod)(¹⁸O₂)] (**38***) como precursor y H₂O como disolvente.

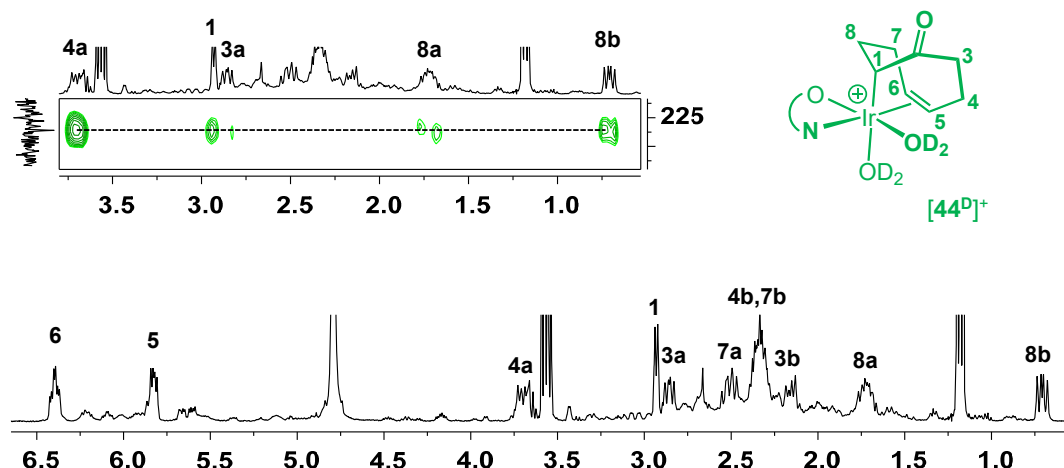
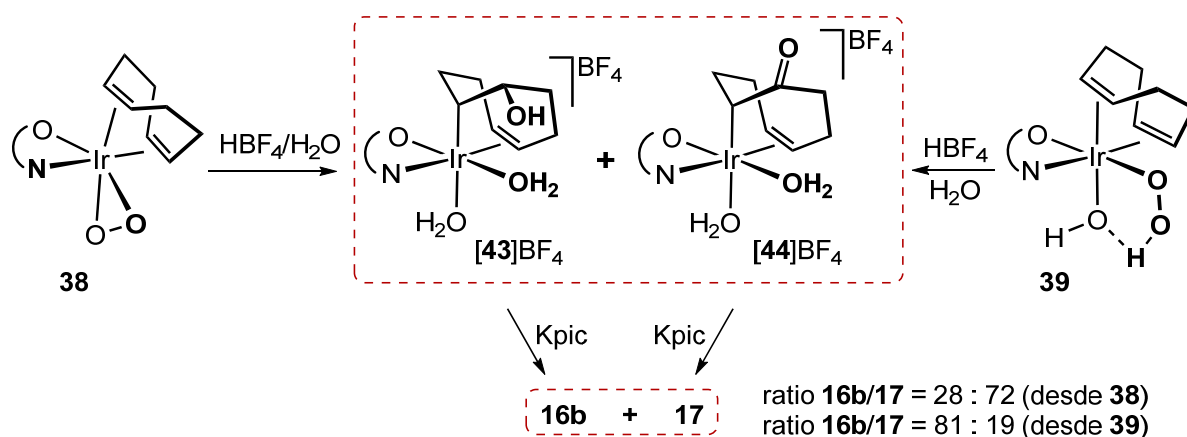


Figura 85. Regiones seleccionadas del espectro de ^1H RMN (abajo) y ^1H , ^{13}C -hmbc (arriba) de la mezcla de reacción resultante de añadir una solución de HBF_4 en agua a una muestra sólida del peróxido complejo **38**.

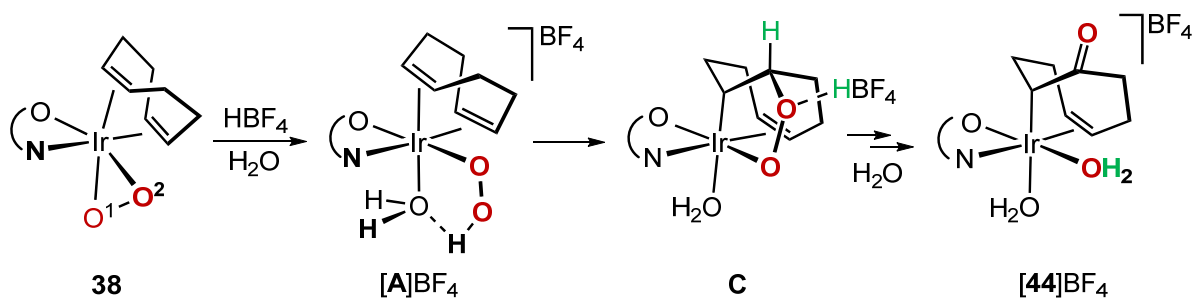
Además, la adición de Kpic a disoluciones de $[\mathbf{44}^{\text{D}}]\text{BF}_4$ en D_2O conduce a la coordinación del ligando picolinato para dar mayoritariamente el complejo *trans*- O,O - $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{OC}_8\text{H}_{11})]$ (**17**), junto con pequeñas cantidades del alcohol *trans*- O,O -endo- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**16b**) (relación entre ellos: 72:28). Estos resultados ponen de manifiesto la importancia del método operativo en la preparación de compuestos, que en nuestro caso consiste en añadir HBF_4 a una disolución de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) en agua (donde la especie reactiva es **39**) *versus* añadir una disolución de HBF_4 en agua a una muestra sólida de **38** (donde la especie reactiva es el propio **38**). El esquema 40 resume los resultados comentados hasta ahora.



Esquema 40. Productos de las reacciones de **38** y **39** con HBF_4 en agua.

La racionalización de estos resultados no es sencilla. No obstante, y a pesar de que cualquier propuesta mecanicista quedará a nivel de tentativa, hay algunos puntos que pueden considerarse. En el caso de la reacción del peróxido complejo **38** con $\text{HBF}_4/\text{H}_2\text{O}$ se podría considerar que la apertura del metalaciclo 'IrO₂' debida a la protonación de O¹

(como se muestra en la figura 78) va ligada en este caso a la coordinación de una molécula de agua, lo que conduciría al intermedio catiónico $[A]BF_4$ (esquema 41). Estas especies catiónicas son susceptibles de experimentar ataques nucleofílicos como se ha visto en los apartados 3.1 y 3.2, por lo que el intermedio $[A]BF_4$ podría evolucionar al 1-irida-2,3-dioxoleno **C** a través del ataque nucleofílico de hidropéroxido a la olefina. Sobre este tipo de compuestos, la transformación en la unidad oxociclooctenil presente en el complejo cetónico $[44]^+$ es conocida, habiendo sido propuesta por Rohde^[38b] en complejos de iridio relacionados, y experimentalmente demostrada por de Bruin^[48b] en complejos de iridio con etileno. En consecuencia, un mecanismo similar basado en la migración del hidrógeno verde al oxígeno asociada a la ruptura del enlace O–O conduciría a $[44]^+$.



Esquema 41. Transformación del peróxido **38** en el complejo cetónico $[44]BF_4$ por reacción con HBF_4/H_2O .

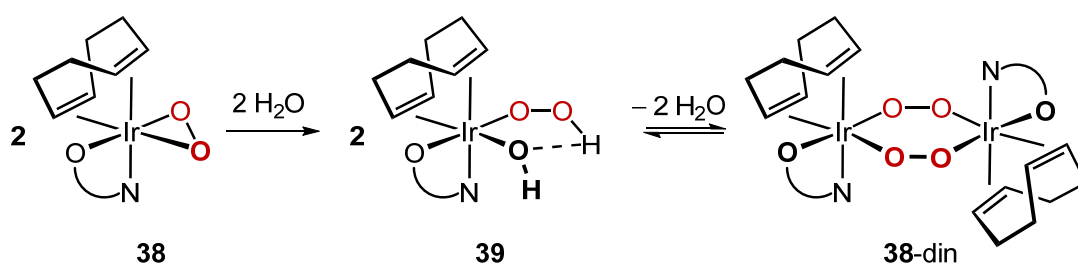
Desde una perspectiva conceptual, la ruptura del enlace O–O asociada a la eliminación de agua en la formación de $[44]^+$ se lleva a cabo mediante la participación de dos protones (uno proporcionado por el HBF_4 y el otro proveniente del propio cod) y de los dos electrones derivados de la formación del enlace C=O. El consumo de oxígeno correspondiente es de 1 mol de O_2 por mol de complejo y el destino del segundo átomo de oxígeno es una molécula de agua.

En el caso de adicionar HBF_4 a disoluciones del hidropéroxido-peróxido complejo **39** en agua, la protonación del ligando hidróxido conduciría a $[A]BF_4$, el cual evolucionaría a $[44]^+$ (esquema 41), si bien esta ruta es muy minoritaria en este caso (19 %, esquema 40).

Llegados a este punto, intentar idear un camino de reacción plausible que conduzca a $[43]BF_4$ sin considerar el intermedio $[A]BF_4$ no es evidente, y puede que tenga la solución en asignar al protón (del HBF_4 o del agua) un papel de catalizador y no de reactivo. Además, hay que tener en consideración que el complejo **39**, tal y como se ha

descrito, es el resultado cinético de la reacción de **38** con agua. En disolución acuosa, **39** evoluciona a complejos que contienen un fragmento C_8H_{12} funcionalizado en posición *endo*, y cuya insolubilidad en la mayor parte de los disolventes orgánicos ha impedido su completa caracterización. No obstante, si se sigue por espectroscopia de RMN la evolución de **39** en D_2O y cuando sus señales han desaparecido del espectro de 1H RMN, se añade 1 mol-equiv. de HBf_4 se observa la redisolución del sólido y formación de $[43]BF_4$. En consecuencia, no es descartable que el sólido insoluble que se forma en ausencia de ácido sea el 1-irida-2-oxetano complejo $\{[Ir(pic)(OC_8H_{12})]\}_2$ (**26**, o uno de sus isómeros, figura 53, p. 74) para el que una reacción con HBf_4 debería conducir a $[43]BF_4$ en concordancia con la reactividad descrita para 1-irida-2-oxetano complejos en el apartado 3.4.4. De nuevo, si el producto de partida para esta reacción es **39*** el resultado es $[43^*]BF_4$.

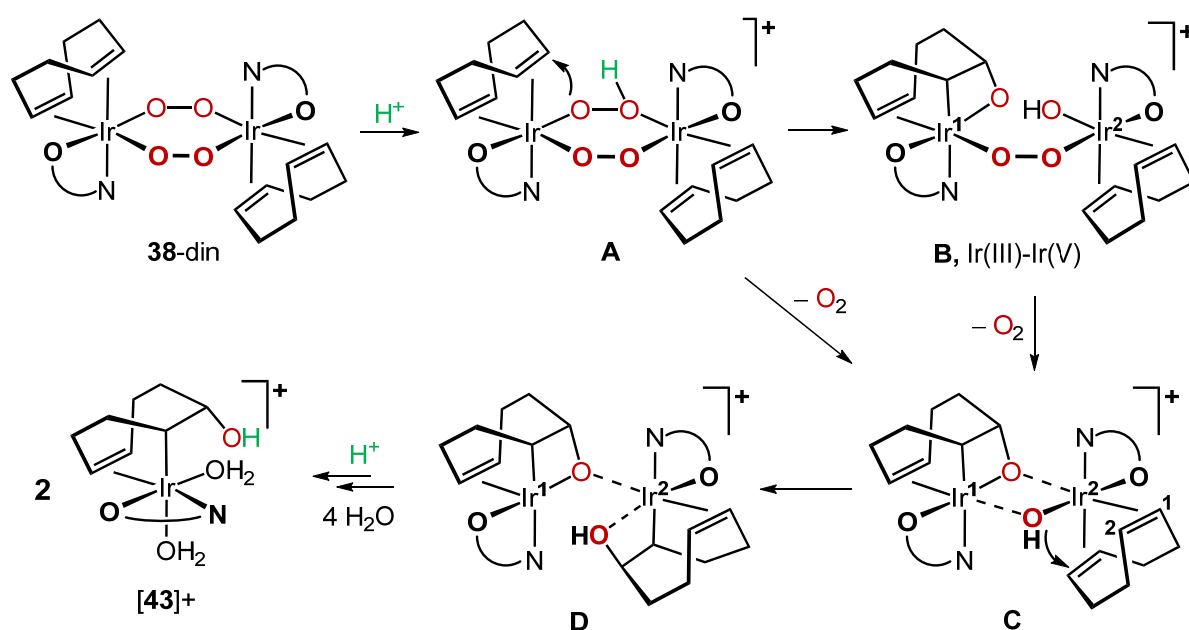
Bajo esta perspectiva, y aunque pendiente de verificación, se puede proponer la alternativa mostrada en el esquema 42, donde el complejo hidropéroxido-peróxido **39** no sería sino el intermedio cinético en la reacción de dimerización del peróxido mononuclear **38** en el dinuclear **38-din**. De hecho, un cálculo preliminar mediante DFT (B3LYP/BS1) indica que **38-din** es 12.3 y 5.1 kcal mol $^{-1}$ (por mol de iridio) más estable que **38** y **39**, respectivamente, por lo que al menos se trata de una reacción termodinámicamente favorecida desde ambos complejos.. En otras palabras, el papel del agua sería el de facilitar la apertura del metalaciclo 'IrO $_2$ ' necesaria para la formación del complejo dinuclear.



Esquema 42. Plausible participación de **39** en la transformación de **38** en **38-din**.

El efecto que un protón pudiera hacer sobre **38-din** sería el de dar lugar al intermedio catiónico **A** (esquema 43) en el que una de las diolefinas sería susceptible del ataque nucleofílico del hidróperóxido en una reacción que podría ir asociada a la ruptura del enlace O–O (asistida por el segundo centro metálico) para dar el intermedio **B**. Este intermedio puede describirse como un complejo de valencia mixta

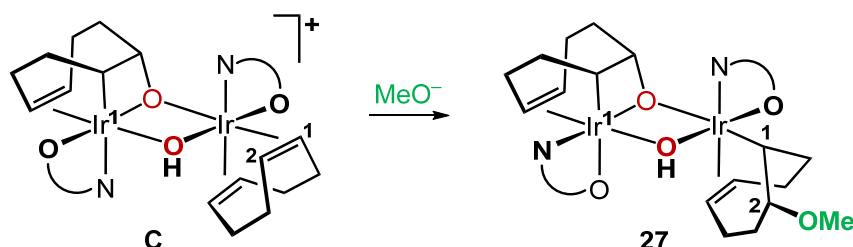
iridio(III)/iridio(V) que bien pudiera resolver el ‘problema’ de los dos electrones eliminando la molécula de dioxígeno intacta para dar el intermedio **C**. En este escenario, es fácil que incluso **B** no llegue a formarse y que **A** evolucione directamente **C**, un complejo más racional de iridio(III)/iridio(III). Además, es más que probable que en este paso (en el que la extrusión de O₂ genera una vacante de coordinación en ambos centros metálicos) tenga lugar la isomerización del grupo hidróxido para pasar a la posición puente entre los dos iridios, permitiendo además la unión del oxígeno del iridaoxetano al segundo átomo de iridio (Ir²). Puesto que **C** sigue siendo catiónico, la segunda olefina sería susceptible de un ataque nucleofílico, en este caso del ligando hidróxido, lo cual unido a la protonación del fragmento 1-irida-2-oxetano previamente formado disgregaría la entidad dinuclear en dos mononucleares. Finalmente, la formación del isómero observado, **[43]⁺**, requiere el paso del nitrógeno del picolinato a la posición *trans* a la olefina y la entrada de dos moléculas de agua en las posiciones indicadas.



Esquema 43. Plausible secuencia de reacciones para la formación de **[43]⁺** desde **38-din**.

Una ventaja de la secuencia que estamos comentando es que también da cuenta de la formación del complejo $[\text{Ir}_2(\text{pic})_2(\text{OH})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]$ (**27**, p. 77) sin más que considerar que al hacer la reacción en metanol, pueden formarse iones metóxido. Tal y como se muestra en el esquema 44, bastaría con que el metóxido atacara por la cara externa al carbono C² de la diolefina intacta en el intermedio **C**, que unido a la

isomerización del ligando picolinato^[106] unido a Ir^I, resulta en **27**, tal y como aparece en su estructura cristalina (p. 77). A pesar de que el complejo **27** se obtuvo con un rendimiento muy bajo, su caracterización estructural resulta sumamente importante ya que proporciona un apoyo estructural a la original propuesta indicada en el esquema 43.

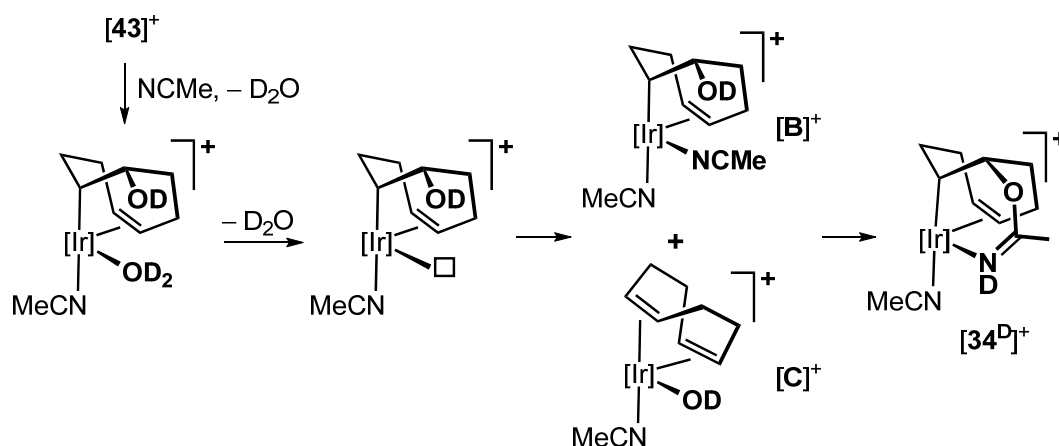


Esquema 44. Plausible camino de reacción para **27** por reacción del intermedio **C** con metóxido.

El origen de los iones metóxido que se requieren para la formación de **27** podría relacionarse con una reacción de alguna de las especies presentes en las aguas de cristalización de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{HOMe})]$ (**23**) (que es de donde se obtuvieron los monocristales de **27**) con metanol, y que al captar un protón, liberasen al medio de reacción los iones metóxido necesarios. Otro aspecto interesante de la secuencia de reacciones mostradas en el esquema 43 es que requiere un consumo de 0.5 moles de dióxígeno por mol de complejo, lo cual representa una diferencia notoria con el mostrado en el esquema 41, que requiere un consumo de un mol de dióxígeno.

Por otra parte, disoluciones de muestras aisladas de *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ (**[43]BF₄**) en acetonitrilo evolucionan limpiamente al complejo con el ligando acetamidato o imino-éster *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})\{\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{OC}_8\text{H}_{12}\}(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ (**[34]BF₄**), a través de los intermedios **[B]⁺** y **[C]⁺** (claramente observables en los espectros de ¹H RMN) (esquema 45), y que son los mismos que los detectados en la reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})]$ (**24**) con HBF₄ en acetonitrilo (esquema 32, p. 90). Como es fácil intuir, la reacción de reemplazo de la molécula de agua *trans* a C¹ es inmediata, y la disociación de la segunda molécula (algo más lenta) genera la vacante coordinación requerida para i) la incorporación de acetonitrilo que daría **[B]⁺** y para la reacción de eliminación-β de hidróxido que conduce a **[C]⁺**. Ambos complejos evolucionan limpiamente a **[34]⁺** como ya hemos comentado.

[106] De acuerdo con las estructuras modelizadas para el 1-irida-2-oxetano complejo $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (**26**) (p. 76), la configuración del picolinato en la que el N está *trans* al alcóxido y O está *trans* a C unido directamente a iridio es la termodinámicamente más estable.



Esquema 45. Plausible secuencia de reacciones para la transformación de [43]⁺ en [34^D]⁺. [Ir] = 'Ir(pic)'.

3.5.5. Reacciones de [Ir(pic)(cod)(O₂)] y de [Ir(pic)(cod)(OOH)(OH)] con HPic

Las reacciones de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) y de [Ir(pic)(cod)(OOH)(OH)] (**39**) con ácido picolínico reproducen razonablemente bien las comentadas anteriormente en las que el ácido picolínico se añadía se forma secuencial: primero el protón (como HBF₄) y luego el picolinato (como Kpic) (p. 109). Así, la adición de Hpic sólido a una disolución de **39** en D₂O da lugar a un crudo de reacción (figura 86) que fundamentalmente contiene el alcohol *trans-O,O-endo*-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**16b**, en naranja) y el complejo cetónico *trans-O,O*-[Ir(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**17**, en morado) con una relación entre ellos de 87:13, muy similar a la obtenida al llevar a cabo la adición de Hpic de forma secuencial (81:19, p. 109), y que constituyen el 69 % de la reacción global.

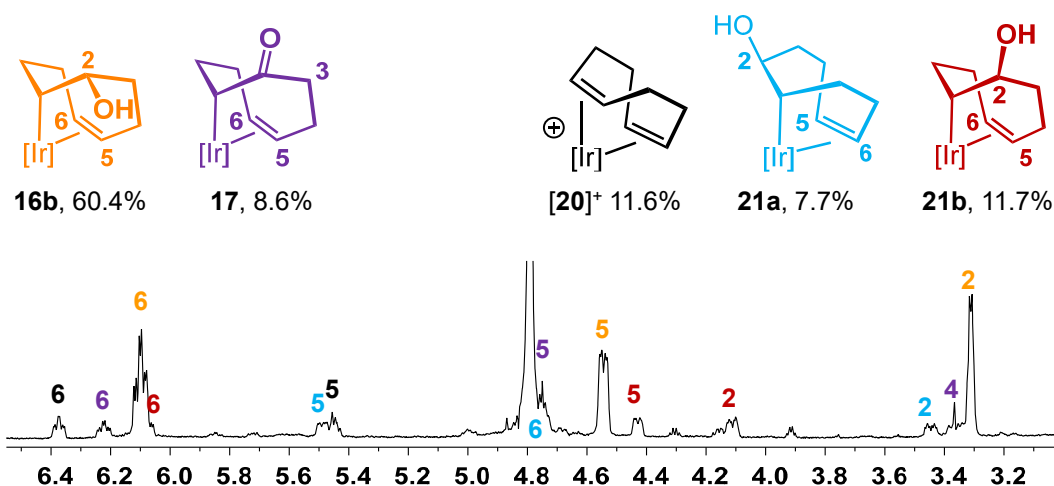
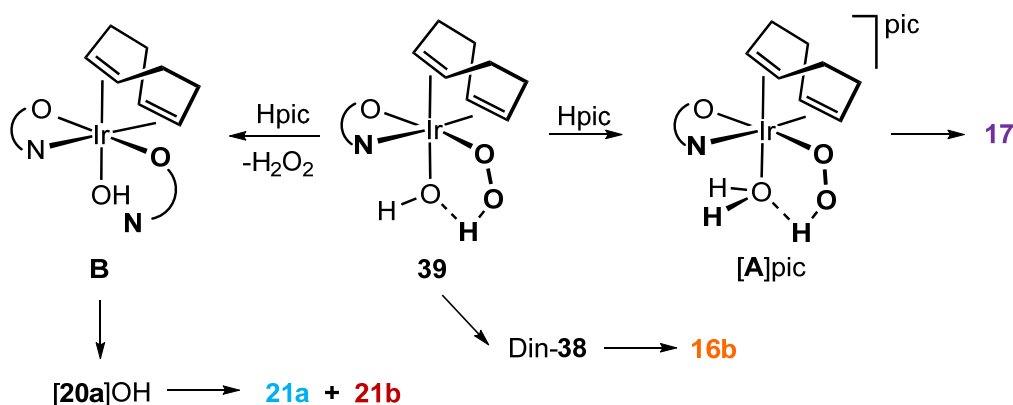


Figura 86. ¹H RMN correspondiente al crudo de la reacción de **39** con Hpic en D₂O.

Los otros tres complejos identificados y que constituyen el 31 % restante del crudo de la reacción son el complejo catiónico *trans-O,O*-[Ir(pic)₂(cod)]⁺ (**[20a]⁺**, en negro) y la

pareja de alcoholes *trans-O,O-exo*-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**21a** y **21b**, en azul y rojo, respectivamente). Estos tres compuestos se encuentran relacionados por la reacción del ataque nucleofílico del hidróxido al catión [**20a**]⁺ como se ha indicado en el punto 3.2 (p. 60) y, dado que no se observan si se adiciona Kpic una vez que alcohol catiónico [Ir(pic)(HOC₈H₁₂)(H₂O)₂]BF₄ ([**43**]BF₄) está formado, tienen que ser consecuencia de la participación del picolinato en un paso previo a la formación del enlace C–OH.

Los resultados hasta aquí comentados podrían quedar racionalizados como se muestra en el esquema 46. La protonación del ligando hidróxido en **39** daría el intermedio catiónico [A]pic responsable de la formación del complejo cetónico **17**, mientras que la protonación del ligando hidroperoxido (asociada a la extrusión de H₂O₂) conduciría al intermedio **B**, en el que la coordinación del nitrógeno del picolinato conduciría a [**20a**]OH responsable de la formación de los alcoholes *exo* **21**. Por último, el camino a través de **38**-din desde **39** conduciría al alcohol *endo* **16b**.



Esquema 46. Plausibles etapas en la reacción de **39** con Hpic en agua.

Si por el contrario, se añade una disolución de Hpic en agua a una muestra sólida de **38** (o bien se añade agua a una mezcla sólida de cantidades equimoleculares de **38** y Hpic) el resultado es algo diferente, siendo la reacción selectiva hacia los alcoholes *endo* (**16a-16c**) y el compuesto cetónico **17**, como refleja el espectro ¹H RMN correspondiente al crudo de la reacción que recoge la figura 87.

Junto con los complejos mayoritarios **16b** y **17**, la mezcla de reacción contiene dos especies minoritarias que se corresponden con los alcoholes *endo* **16a** y **16c**. La configuración *endo* de los mismos quedó patente de la proximidad de los protones H² y H⁸ observada en el espectro ¹H,¹H-noesy (véase parte Experimental). Adicionalmente, la

naturaleza de **16c** fue corroborada por un estudio estructural mediante difracción de rayos-X (véase Apéndice).

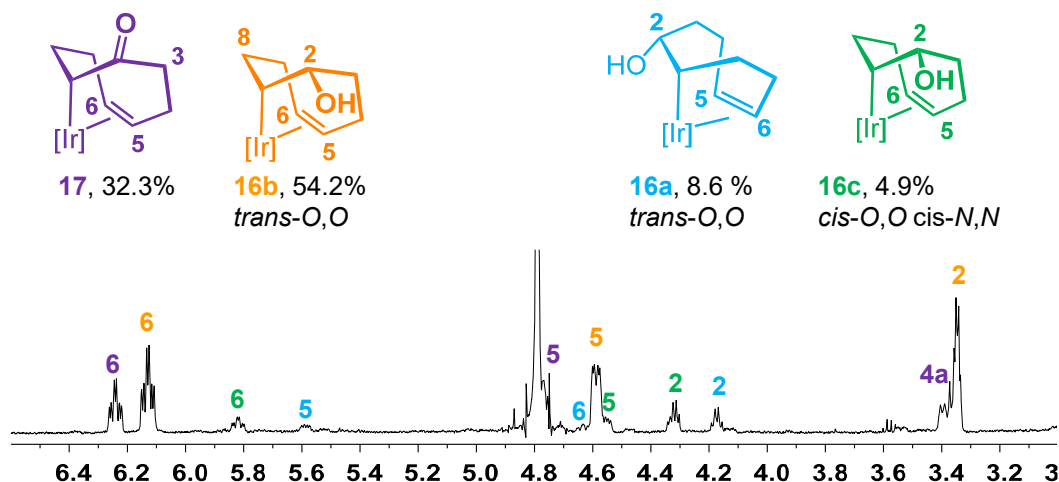
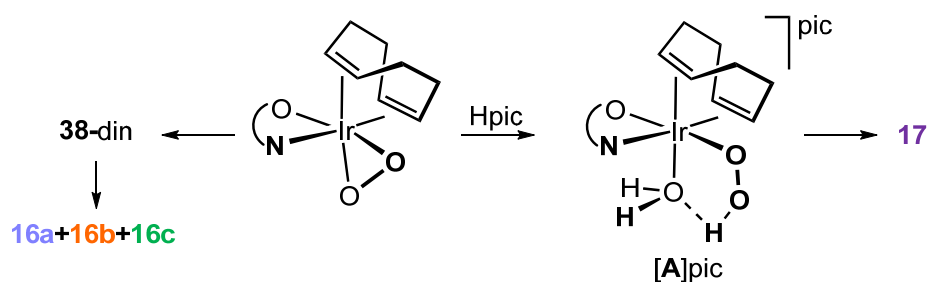


Figura 87. ^1H RMN correspondiente al crudo de la reacción de adicionar agua a una mezcla sólida de cantidades equimoleculares de **38** y Hpic.

Resulta interesante indicar que la ausencia de los complejos [**20a**]OH, **21a** y **21b** (derivados de la protonación del hidropéroxido en **39**) evidencian por una parte que la reacción inicial tiene lugar efectivamente entre el peróxido **38** y Hpic, sin que se produzca la reacción lateral con agua que conduce a **39** y por otra, que efectivamente el hidropéroxido-peróxido complejo **39** es el complejo clave para desviar la reacción hacia la cetona **17** y los alcoholes *exo* **21**.

El esquema 47 recoge las reacciones que tendrían lugar en este caso en el escenario general que tenemos contemplado. Por una parte, la protonación del ligando peróxido asociado a la coordinación de agua conduce de nuevo al catión [**A**]pic que sería el responsable de la formación de la cetona **17**. Por otra parte, el protón del ácido picolinico podría catalizar la reacción de conduce a **38**-din, de quien derivarían los alcoholes *endo* **16a-16c** dependiendo del modo en que se coordinase el picolinato en los dos fragmentos que se generan.



Esquema 47. Plausibles etapas en la reacción de **38** con Hpic en agua.

Las reacciones mostradas en el esquema 47 también permiten racionalizar los resultados obtenidos en la oxigenación del complejo de rodio $[\text{Rh}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**1**) con ácido picolínico en acetonitrilo que conducían fundamentalmente al alcohol *trans*-*O,O*-*endo*- $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**5**) (análogo a **16b**) y al complejo cetónico *trans*-*O,O*- $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{OC}_8\text{H}_{11})]$ (**7**, análogo a **17**) (esquema 8, p. 36). En este caso las medidas de consumo de oxígeno estaban de acuerdo con un camino bimolecular para el alcohol **5** y mononuclear para **7**. En consecuencia es muy posible la obtención de **5** y **7** sigan mecanismos similares a los que estamos comentando para los complejos de iridio **16** y **17**, respectivamente.

Por último, de las experiencias comentadas en este apartado y de las detalladas en el apartado 3.2 (p. 60) en las que se utiliza como producto de partida el complejo de iridio(I) $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**), hemos seleccionado las dos más representativas, ya que permiten extraer conclusiones importantes. La primera de ellas, que denominaremos ruta a, consistió en la exposición al aire de una suspensión de cantidades equimoleculares de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) y ácido picolínico en una mezcla HDA:D₂O (4:1) y la segunda, que denominaremos ruta b, es la que acabamos de comentar: adición de agua (en atmósfera de argón) a una mezcla sólida del peróxido complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) y ácido picolínico. Los productos obtenidos y su distribución se muestran en el histograma de la figura 88. En el mismo se ha intentado enfatizar en la configuración *endo* vs *exo* de los alcoholes obtenidos, sin entrar en los detalles relativos a la isomería *cis/trans* de los ligandos picolinato.

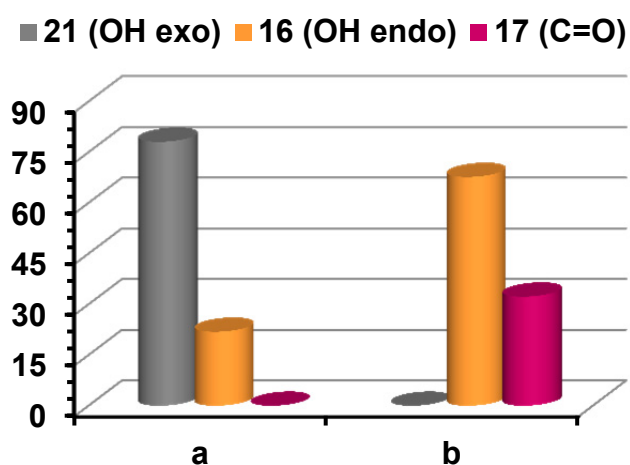


Figura 88. Distribución de productos en las reacciones de: a) **2**+Hpic con aire en HDA:H₂O (4:1) y b) Adición de agua a una mezcla sólida de **38**+Hpic bajo argón.

El primer aspecto interesante es la regioselectividad de la ruta a hacia los alcoholes *exo* (en gris) frente a la que muestra la ruta b hacia los alcoholes *endo* (en naranja). Se trata de un aspecto relevante sobre todo si tenemos en cuenta la larga controversia que ha existido (y existe) sobre la reactividad *syn/anti* en el contexto de la preparación de

las reacciones de hidroxilación a través de proceso Wacker y relacionados.^[107]

Desde una perspectiva mecanicista, la formación de **17** y los alcoholes *endo* **16** a través de la ruta b acaba de ser comentada, y en lo que respecta a la ruta a, la formación de un 22 % del alcohol *endo* **16b** sugiere que en estas condiciones participa un 22 % del peróxido **38**, ya que es el responsable de este complejo a través de la especie dinuclear **38**-din. En este sentido, la ausencia del complejo cetónico **17** (cuyo porcentaje esperado de acuerdo con la figura 86 sería de un 8.6 %) puede racionalizarse en términos de la baja capacidad coordinativa de la acetona y la menor proporción de agua en el medio de reacción, que dificultaría el acceso a intermedios catiónicos del tipo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{L})]^+(\text{L} = \text{H}_2\text{O}, [\text{A}]^+; \text{L} = \text{HDA})$.

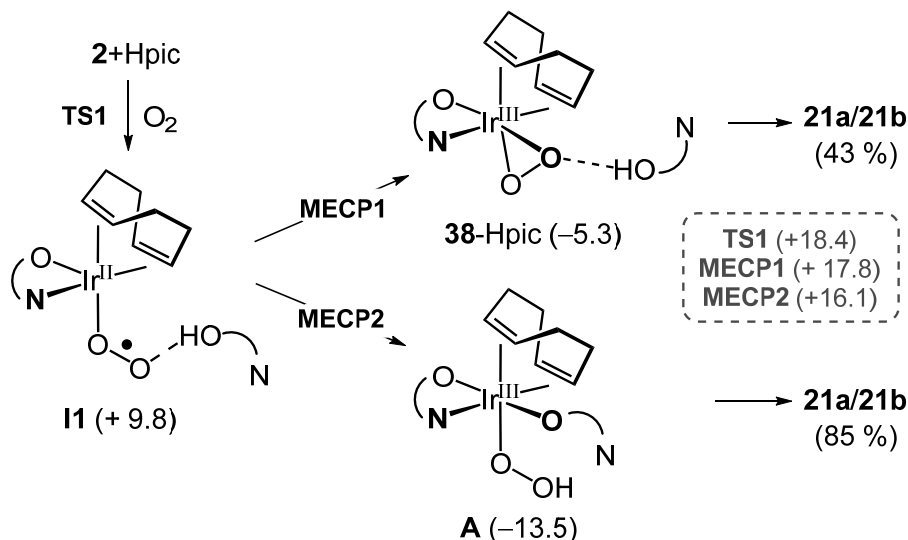
Por otra parte, la selectividad hacia los alcoholes *exo* **21** a través de la ruta a tiene que tener su origen en la participación de otra especie activa diferente del peróxido. En este sentido, parece razonable suponer que si el peróxido **38** (conjunción de $\text{Ir}^{\text{III}}\text{-}\{\text{O}_2\}^{2-}$) no es un intermedio en la ruta a, debe de serlo una especie previa a la formación del mismo, que tendría que ser su redoxómero superóxido (conjunción de $\text{Ir}^{\text{II}}\text{-}\{\text{O}_2\}^-$) a pesar de encontrarse $13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del peróxido (figura 75, p. 97).

En presencia de ácido picolínico, este superóxido podría seguir dos caminos alternativos. El primero sería su evolución al peróxido **38**, (esperada en ausencia de aditivos) y el segundo conduciría al intermedio **A** que contiene el ligando picolinato *O*-coordinado *trans* al oxígeno del otro picolinato y un ligando hidroperóxido *trans* a una de las olefinas (esquema 48). Los puntos de cruce para el cambio de spin (MECP) se encuentran a $+17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MECP1) y a $+16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MECP2), lo que efectivamente confirma que el superóxido **38**-OST puede, en determinadas condiciones, escaparse de caer en el ‘pozo de peróxido’ proporcionando caminos alternativos de reacción.

El hecho de que el intermedio **A** dirija la reactividad hacia los ataques nucleofílicos *anti* tiene su origen en la disposición *mer* de las dos olefinas del cod y el ligando hidroperóxido que dificulta en gran medida la formación de fragmentos oxigenados derivados del cod que requieren una coordinación *fac* y, en consecuencia, el camino

[107] a) A. Stirling, N. N. Nair, A. Lledós, G. Ujaque, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4940–4952; b) P. Kočovský, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 36–56.

prioritario de evolución de **A** es coordinar el átomo de nitrógeno del picolinato dando lugar al catión simétrico **[20a]⁺** y finalmente a **21a/21b**.



Esquema 48. Plausibles etapas en la reacción de **38** con **Hpic** en agua.

Por el contrario, la apertura del metalaciclo 'IrO₂' en el aducto **38-Hpic** puede llevarse a cabo para dar **A** o el isómero que contiene el ligando hidropéroxido *trans* al oxígeno del picolinato en el que están favorecidas las reacciones de acoplamiento C–O debido a la disposición *fac* de las dos diolefinas y el ligando hidropéroxido. No es de extrañar entonces el rendimiento en **21a/21b** disminuya en la ruta que implica el aducto **38-Hpic**. Además, la coordinación del nitrógeno asociada a la extrusión del ligando hidropéroxido desde este isómero de **A** nos lleva al pero catión asimétrico **[20c]⁺**. En consecuencia, podemos concluir que los isómeros *exo*-funcionalizados con una configuración *trans-O,O* de los ligandos picolinato provienen del superóxido mientras que si la configuración es *cis-O,O-cis-N,N* entonces provienen del peróxido.

Por otra parte, y teniendo en cuenta los resultados comentados en el punto 3.1, se ha llevado a cabo un estudio similar tanto de las reacciones de [Ir(pic)(cod)] (**2**) con **Hpic** como del peróxido complejo [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) con **Hpic** bajo diferentes métodos operativos pero utilizando en todos los casos metanol como disolvente. De todas las experiencias realizadas hemos seleccionado las que se muestran en la figura 89 como las más representativas y que son las siguientes:

Ruta a) Exposición al aire de una disolución de **2** y **Hpic** en CD₂Cl₂/CD₃OD (4/1)

Ruta b) Adición de una disolución de **Hpic** en CD₃OD a **38** (sólido)

Ruta c) Adición de Hpic (sólido) a una disolución de **38** en CD₃OD

Ruta d) Exposición a oxígeno (p = 1.26 bar) de una suspensión de **2** y Hpic en metanol

La ruta d se llevó a cabo en un reactor adecuado para la medida de consumo de oxígeno que resultó ser 0.86 moles de O₂ por mol de **2**.

La ruta a reproduce muy bien los resultados comentados en agua y presenta una excelente selectividad hacia los complejos **15a+15b** funcionalizados con un grupo metóxido en posición exo (89 %). El origen de esta regioselectividad estriba en que en estas condiciones el superóxido es la especie activa que gobierna la reacción y dado que se obtiene un 11 % del alcohol-*endo* **16b** que proviene del peróxido, podemos concluir que en estas condiciones de reacción la ratio superóxido/peróxido implicados es 89/11.

A través de la ruta b, que también utiliza el complejo de iridio(I) **2** como producto de partida, pero con dioxígeno puro a 1.26 bar de presión, la regioselectividad en **15a+15b** disminuye (68.3 %), estando asociada a la formación de la cetona (**17**), del isómero *cis-O,O-cis-N,N* exo-funcionalizado **15c** y un ligero aumento en la cantidad de **16b** (22.5 %). Dado que estos tres últimos provienen del peróxido, podemos concluir que un aumento en la presión de oxígeno está asociado a un aumento en la cantidad del peróxido formado, por lo que la ratio superóxido/peróxido implicados en este caso es 68.3/31.7.

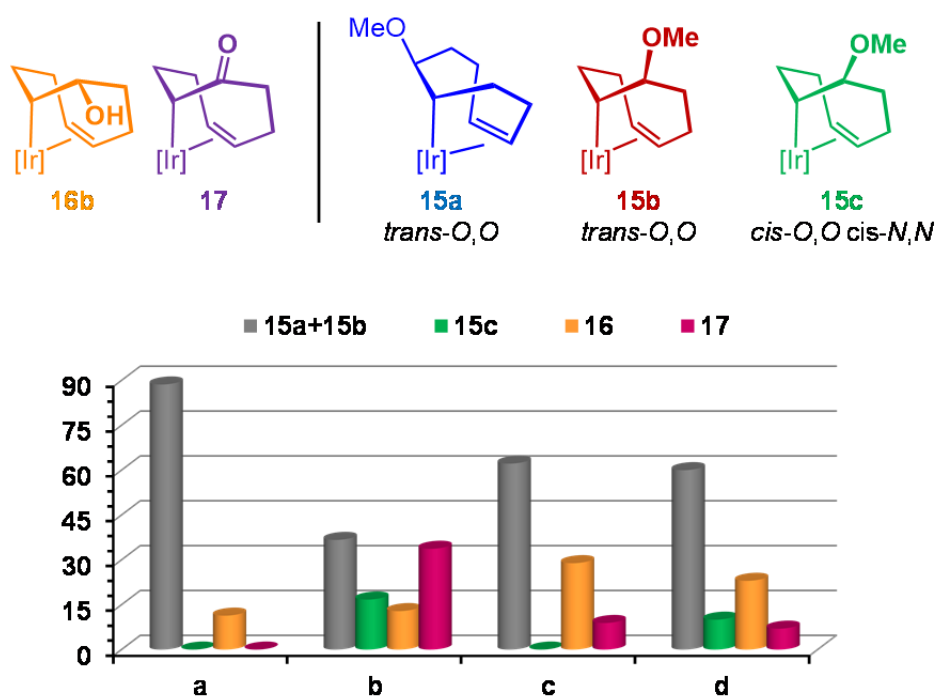


Figura 89. Distribución de productos de las reacciones de **2**+Hpic (rutas a y d) y de **38**+Hpic bajo argón (rutas b y c) con oxígeno en metanol en diferentes condiciones.

Dado que **15a-15c** y **17** requieren el consumo de 1 mol de oxígeno/mol de **2**, y que sólo **16b** proviene de un camino bimolecular (que requiere un consumo de 0.5 moles/mol de **2**), un sencillo cálculo indica que el consumo de oxígeno para esta distribución de productos sería de 0.88 moles de oxígeno/mol de **2**, valor que se ajusta razonablemente bien al experimentalmente encontrado (0.86)

La ruta b muestra la respuesta real del peróxido complejo **38**, en la que destaca el aumento considerable en la cantidad del complejo cetónico **17**, mientras que la ruta c, en la que muy probablemente el peróxido **38** quedará abierto por una reacción previa con el metanol, destaca la ausencia del isómero **15c**, lo cual está de acuerdo con todo lo que venimos comentando.

A través del estudio descrito en este apartado, además de dejar patente la participación de superóxido-complejos (a pesar de estar considerablemente más altos en energía que sus correspondientes peróxidos) en este tipo de reacciones, parece claro que la reactividad del peróxido hacia la formación de enlaces C–O requiere de su ‘preactivación’ a través de la reacción con un protón (esquemas 41 y 43). En consecuencia, se ha considerado la posibilidad de reactivarlo mediante reacciones de transferencia de hidrógeno (o abstracción de hidrógeno, HAA). Los resultados en este contexto se detallan en el siguiente apartado.

3.5.6. Reactividad de 38 en reacciones de transferencia de hidrógeno

Los primeros ensayos realizados en esta dirección, utilizando reactivos típicos para este tipo de reacciones como *p*-hidroquinona o 2,4,6-trimetilfenol (Me₃PhOH) fueron un tanto desalentadores ya que se obtuvieron mezclas complejas de difícil resolución. No obstante, si las reacciones se llevan a cabo en presencia de 4-metilpiridina (Mepy), el curso de las reacciones cambia considerablemente. Así, la reacción de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) con *p*-hidroquinona (relación molar 1:1) en C₆D₆ (para evitar cualquier tipo de reacción lateral con el disolvente) da lugar a un crudo de reacción que contiene el 1-irida-2-oxetano complejo [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (**25**) y, lo que es casi más importante *p*-quinona.

La figura 90 muestra algunos espectros seleccionados del seguimiento de esta reacción. Dado que el complejo [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) es muy poco soluble en C₆D₆ (figura 90, abajo) la mezcla de reacción se calentó a 80 °C. Transcurridas unas 2h

reacción, el espectro de ^1H RMN mostró las señales correspondientes a $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**25**) (que también es poco soluble en C_6D_6) y, de agua y *p*-quinona en cantidades estequiométricas.^[108]

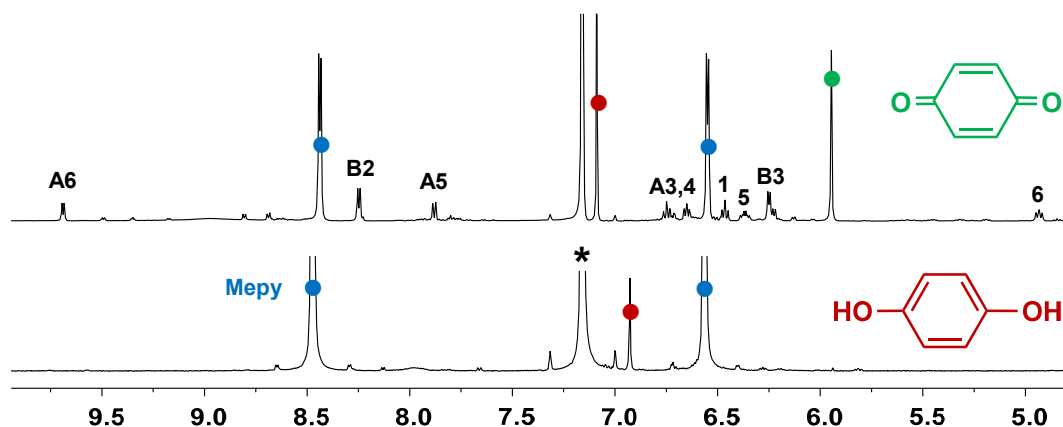


Figura 90. Regiones seleccionadas de los espectros de ^1H RMN correspondientes a: a) la mezcla de reacción entre **38** + Mepy (en azul) + 1,4-hidroquinona (en rojo) a temperatura ambiente, b) tras calentar 2h a 80 °C en C_6D_6 (*) (arriba). Para la numeración de los protones del complejo **25**, véase parte Experimental.

Si la reacción se lleva a cabo partiendo de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(^{18}\text{O}_2)]$ (**38***) el resultado es $[\text{Ir}(\text{pic})(^{18}\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**25***), como muestra la comparación de los espectros HR-MS de los complejos **25** y **25*** (figura 91).

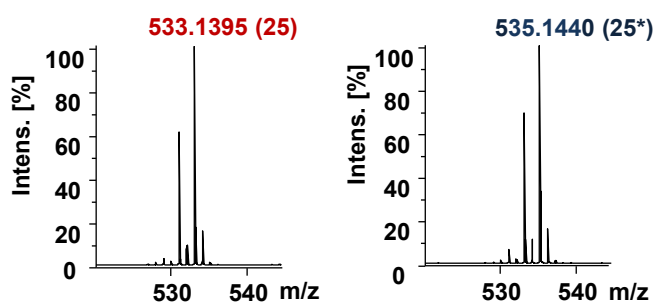
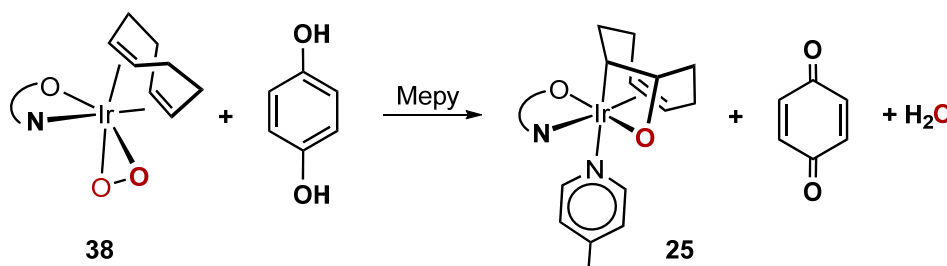


Figura 91. Espectros HR-MS de los sólidos obtenidos en las reacciones de **38**+Mepy (izda) y **38***+Mepy (dcha) en CD_2Cl_2 en presencia de *p*-hidroquinona.

Por lo tanto, y en estas condiciones, la reacción que tiene lugar es la mostrada en el esquema 49, ya que ha quedado demostrado que de la molécula de dioxígeno inicial, uno de los átomos de oxígeno se encuentra en la unidad 1-irida-2-oxetano (**25**) mientras que el segundo se elimina como agua.



Esquema 49. Transformación de **38** en **25** en presencia de 1,4-hidroquinona.

[108] El pequeño desplazamiento observado en la señal correspondiente a *p*-hidroquinona al pasar del espectro de abajo al de arriba se debe a su interacción con la Mepy que también se desplaza ligeramente.

Los dos protones y los dos electrones requeridos para la ruptura del enlace O–O son proporcionados por la reacción: *p*-hidroquinona \rightleftharpoons *p*-quinona + 2H⁺ + 2e⁻.

En un segundo ensayo, se utilizó como aditivo para la transferencia de un átomo de hidrógeno 2,4,6-Me₃PhOH, un conocido agente atrapador de radicales, y por su potencialidad en transferir un hidrógeno generando el radical Me₃PhO[•]. De nuevo, la reacción se llevó a cabo en C₆D₆, aunque se obtuvieron idénticos resultados en diclorometano.

El seguimiento de la reacción por espectroscopia de RMN (en CD₂Cl₂ donde tanto reactivos como productos son solubles) mostró la transformación prácticamente cuantitativa de **38** en **25** y, a modo ilustrativo, la figura 92 muestra una región del espectro de ¹H RMN al final de la reacción. En lo que respecta a la parte organometálica, el complejo **25** se obtuvo como el isómero termodinámico **25a** (etiquetado en negro) y el isómero **25e** (etiquetado en negro con ‘prima’) en proporción 4:1 (véase figura 52, p. 73).

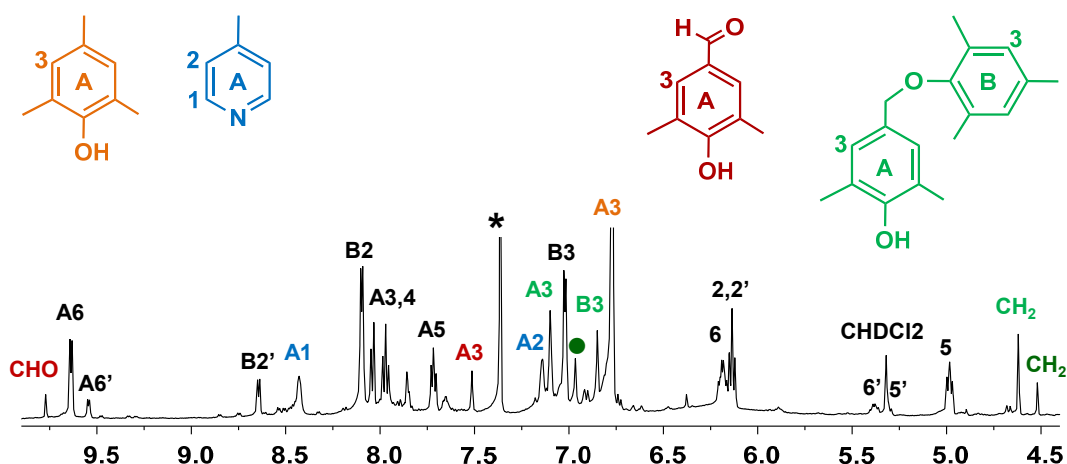
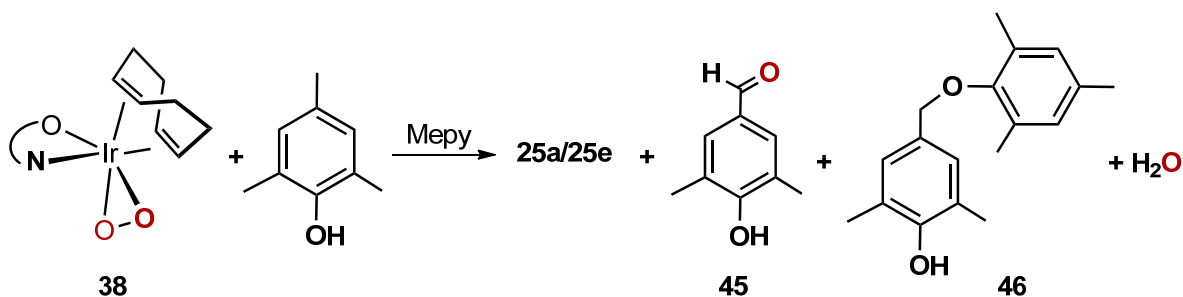


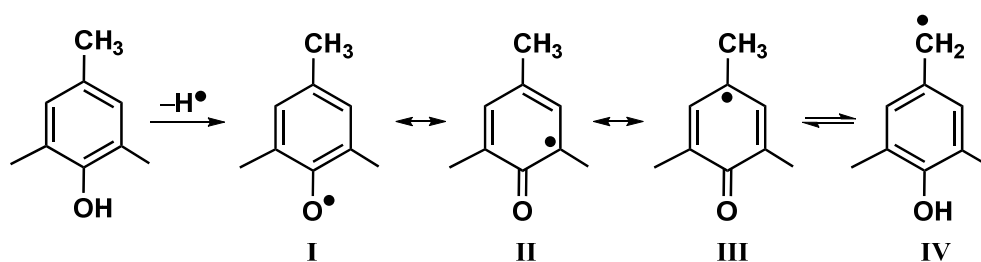
Figura 92. Región seleccionada del espectro ¹H RMN de la reacción entre **38**, Mepy y Me₃PhOH en CD₂Cl₂.

Los componentes orgánicos encontrados en la mezcla de reacción fueron: Me₃PhOH (en naranja), Mepy (en azul) (añadidos en exceso) y, más interesantemente, los productos 4-hidroxi-3,5-dimetilbenzaldehído (**45**, en rojo, 16%), el dímero 4-(mesitiloximetil)-2,6-dimetilfenol (**46**, en verde, 60%), agua (esquema 50) y un tercer compuesto (en verde oscuro, 24%) que no pudo ser completamente caracterizado, pero que muy probablemente se corresponda con el isómero de **46** en el que el enlace C–O se produce con el metilo en posición *orto*.



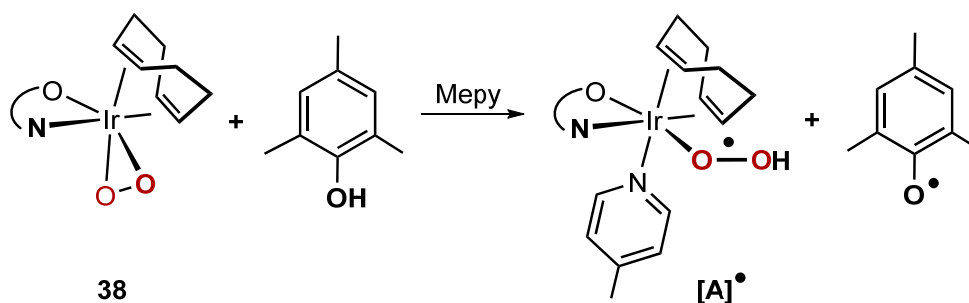
Esquema 50. Productos de la reacción entre **38**, Mepy y **Me₃PhOH** en **CD₂Cl₂**.

La presencia de los compuestos **45** y **46** en la mezcla de productos sugiere la participación de radicales **Me₃PhO[•]** en la misma. Además, hemos comprobado que no se producen radicales en la mezcla de **Me₃PhOH** y Mepy por RMN, aunque es posible la existencia de un equilibrio de transferencia de protones. En particular, el compuesto mayoritario **46**, procedería muy probablemente del acoplamiento de dos radicales **Me₃PhO[•]** vía las formas **I** y **IV** mostradas en el esquema esquema 51.



Esquema 51. Formas resonantes y prototropismo del radical **Me₃PhO[•]**.

Este resultado es además una clara indicación de que se produce la transferencia de un átomo de hidrógeno (o de un protón y un electrón) desde **Me₃PhOH** al peroxo-complejo **38**. Esta transferencia transformaría **38** en un hidroperóxido radicalario de iridio(II) que se estabilizaría por coordinación de Mepy para dar lugar al intermedio **[A][•]** mostrado en el esquema 52.



Esquema 52. Plausible reacción de transferencia de un hidrógeno de **Me₃PhOH** a **38**.

Por otra parte, dado que no hemos observado ninguna reacción de acoplamiento entre los radicales $[A]^{\bullet}$ y $\text{Me}_3\text{PhO}^{\bullet}$ pero sí la evolución de $\text{Me}_3\text{PhO}^{\bullet}$ de forma independiente, es razonable suponer que $[A]^{\bullet}$ evolucione también como un radical (*open-shell doublet*, OSD) de forma independiente. En consecuencia, y para corroborar esta posibilidad, se analizó la posible evolución de $[A]^{\bullet}$ mediante cálculos DFT (TPSSh-D3/BS2) (figura 93).

En la especie inicial, $[A]^{\bullet}$, el iridio presenta geometría próxima a la de una pirámide de base-cuadrada consecuencia de la separación hasta 2.484 Å del átomo de oxígeno del ligando picolinato *trans* al ligando hidropéroxido. Desde $[A]^{\bullet}$, la ruptura del enlace O–O tiene lugar con una pequeña barrera de activación determinada por TS1^{\bullet} , en el que la elongación del enlace O–O en el hidropéroxido está vinculado al acercamiento del oxígeno del picolinato *trans* a él. Ello conduce al intermedio $[B]^{\bullet}$ en el que el oxígeno del picolinato ha vuelto a su posición inicial, se ha producido la ruptura del enlace O–O, y el radical OH^{\bullet} resultante se encuentra estabilizado por dos enlaces de hidrógeno: uno con el oxígeno que se encuentra unido al iridio y otro con el protón *orto* de la piridina del ligando picolinato.

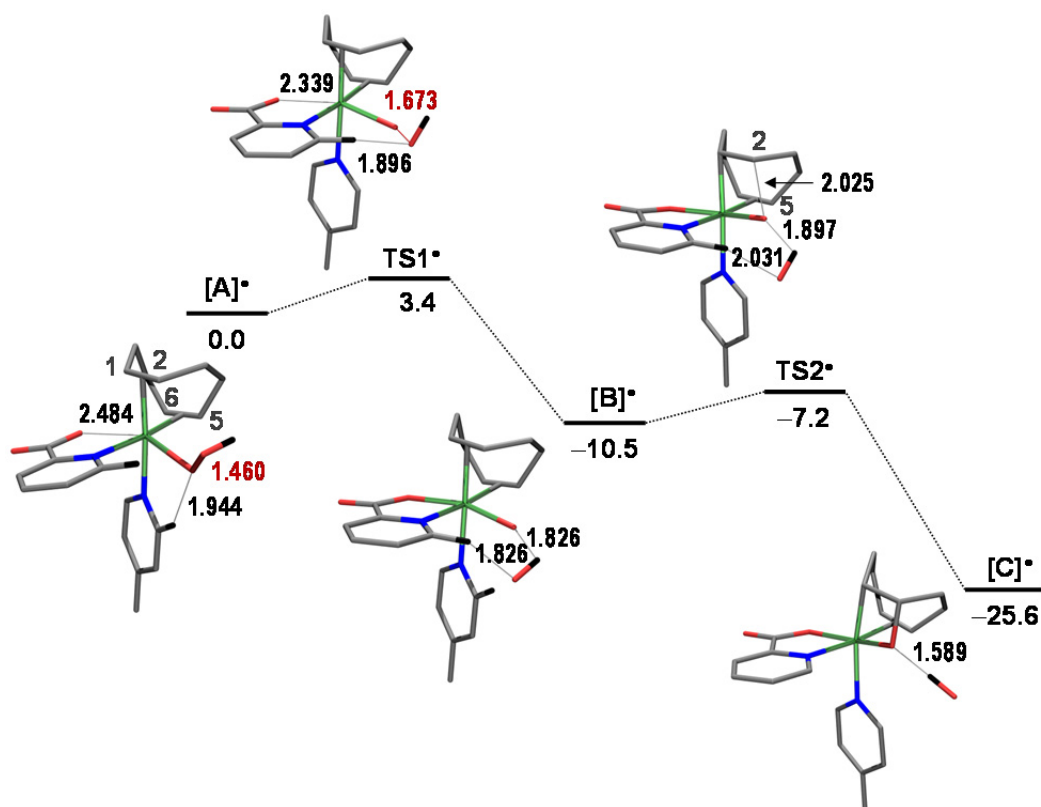
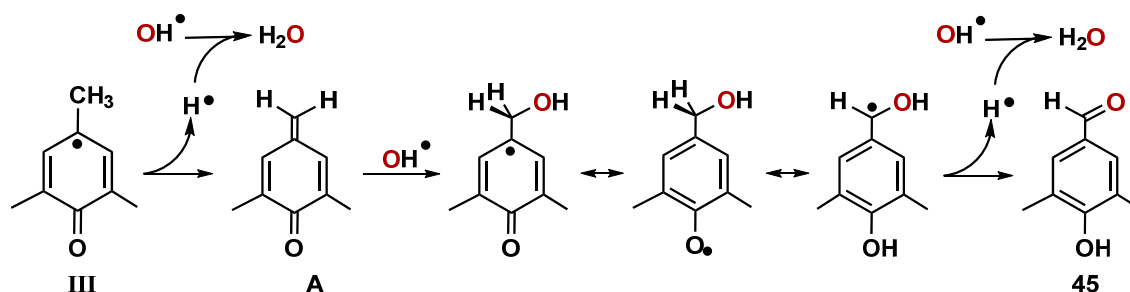


Figura 93. Perfil de reacción para la ruptura del enlace O–O y formación del enlace C–O promovido por el radical $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{Mepy})(\eta^1\text{-OOH})]^{\bullet}$ ($[A]^{\bullet}$).

Desde $[B]^{\bullet}$, la formación del enlace C–O tiene lugar de nuevo a través de una pequeña barrera de activación (vía $TS2^{\bullet}$) en la que el ligando oxo se aproxima a la olefina a la vez que el grupo OH^{\bullet} empieza a girar para terminar en la orientación adecuada para la formación de un enlace de hidrógeno con el oxígeno de una unidad 1-irida-2-oxetano que se encuentra ya formada en el intermedio $[C]^{\bullet}$. Desde el intermedio $[C]^{\bullet}$, la extrusión del radical OH^{\bullet} da lugar al 1-irida-2-oxetano **25**.

En este escenario, es de esperar que el radical OH^{\bullet} resultante abstraiga un hidrógeno para formar agua y que, además, sea el responsable de la formación del hidroxibenzaldehído (**45**) por ataque a la metilencetona **A** correspondiente (esquema 53).



Esquema 53. Formación de la Metilencetona **A** y reacción de acoplamiento con un radical OH^{\bullet} para formar el aldehído **45**.

En este contexto resulta interesante indicar que HAA (*hydrogen atom abstraction*) o en términos más generales, la vía PCET (*proton coupled electron transfer*) es una de las soluciones que ha encontrado la Naturaleza para la activación de especies de tipo M–O₂ en el intrincado camino que implica la ruptura de la molécula de oxígeno. En particular, la transformación de un superóxido-complejo en el correspondiente hidroperóxido vía la transferencia de un hidrógeno es una de las etapas clave en el funcionamiento de diversas oxidasas y oxigenasas de hierro^[109] –tales como ‘*isopenicillin N synthase*’, ‘*myo-inositol oxygenase*’ o ‘*2-hydroxyethyl phosphonate dioxygenase*’ y sus modelos funcionales^[110]– o de cobre^[111] –como ‘*peptidylglycine α -hydroxylating monooxygenase*’ o ‘*dopamine- β -monooxygenase*’–. Este tipo de activación es también operativa para otros

[109] a) E. Tamanaha, B. Zhang, Y. Guo, W.-C. Chang, E. W. Barr, G. Xing, J. St. Clair, S. Ye, F. Neese, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8862–8874; b) S. K. Nair, W. A. van der Donk, *Arch. Biochem. Biophys.* **2011**, *505*, 13–21; c) W. A. van der Donk, C. Krebs, J. M. Bollinger Jr., *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2010**, *20*, 673–683; d) J. M. Bollinger Jr., C. Krebs, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2007**, *11*, 151–158.

[110] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2415–2423.

[111] R. E. Cowley, L. Tian, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 12035–12040.

metales como cobalto, llevada a cabo por interacción del correspondiente superóxido con catecoles,^[112] o reactivos adecuados como TEMPOH.^[113] Sin embargo, la potencialidad de este tipo de activación en sistemas que contienen la forma reducida en un electrón del ligando superóxido (es decir, peróxido-complejos) se encuentra prácticamente sin explorar, por lo que los resultados aquí expuestos representan el primer ejemplo de la transformación de un peróxido complejo en un 1-irida-2-oxetano derivado.

[112] Véase por ejemplo: C. W. Anson, S. Ghosh, S. Hammes-Schiffer, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4186–4193 y referencias incluidas.

[113] C.-C. Wang, H.-C. Chang, Y.-C. Lai, H. Fang, C.-C. Li, H.-K. Hsu, Z.-Y. Li, T.-S. Lin, T.-S. Kuo, F. Neese, S. Ye, Y.-W. Chiang, M.-L. Tsai, W.-F. Liaw, W.-Z. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14186–14189.

Estudio de la reacción de oxidación del agua

INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en la presentación de esta Memoria la reacción de oxidación de agua (WO) representa el cuello de botella para el desarrollo de catalizadores eficientes en la reacción de desdoblamiento del agua en oxígeno e hidrógeno. La problemática relacionada con WO tiene su origen en que se trata de un proceso endergónico de 4 electrones y 4 protones, con un potencial de reducción estándar de 1,23 V, que requiere además, sobrepotenciales adicionales para superar la lenta cinética. No es de extrañar, que la mayor parte de los esfuerzos realizados en los últimos años, hayan ido encaminados a la búsqueda de sistemas catalíticos, que permitan la consecución de este proceso de manera eficiente.

En función de la forma en la que se aplica el potencial que requiere la reacción hablaremos de: i) *oxidación química*: la activación del catalizador se produce mediante la adición de un oxidante químico, como sales de Ce^{IV} (CAN), periodato (IO_4^-) o peroxotiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) entre otros; ii) *oxidación electrolítica*: el potencial aplicado proviene de un potencióstato a través de un electrodo y iii) *oxidación fotoquímica*: la reacción se inicia mediante la irradiación con luz de fotosensores adecuados, siendo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y derivados los fotosensores más comúnmente utilizados.

Cada una de las opciones anteriores posee pros y contras. Por ejemplo, la adición de *oxidantes químicos* permite una rápida evaluación de la actividad del sistema, sin embargo es energéticamente poco eficiente y suele presentar altos sobrepotenciales. Además, la no-inocencia de estos oxidantes puede interferir modificando el camino de reacción u oxidando indiscriminadamente al resto de componentes de la mezcla de reacción. Por el contrario, la *oxidación electrolítica* permite el control del sobrepotencial aplicado aunque a menudo los catalizadores no soportan las condiciones extremas de pH y altos potenciales a los que se ven sometidos, llevando a su degradación^[114] e incluso a su deposición en la superficie del electrodo en forma de nanopartículas o sólidos amorfos. Este hecho provoca una mayor controversia, cuando se observa que la actividad catalítica aumenta conforme avanza la reacción y el número de capas heterogéneas sobre el electrodo, lo que lleva a plantearse la verdadera naturaleza de las

[114] C. Spöri, J. T. H. Kwan, A. Bonakdarpour, D. P. Wilkinson, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 5994–6021.

especies catalíticamente activas.^[115] A su vez, el estudio mediante *fotocatálisis*^[116] no está exento de problemática. De hecho es la menos estudiada hasta la fecha a pesar de ser necesaria para diseñar dispositivos que operen con luz solar. La mayor dificultad reside en la baja estabilidad del fotosensor frente a especies oxigenadas altamente reactivas, entre ellas el oxígeno singlete,^[117] así como la vida media de su estado excitado. En este sentido, las investigaciones más recientes se centran en aumentar el abanico de fotocatalizadores^[118] estables que operen en un amplio espectro de longitudes de onda.

Catalizadores en Reacciones de Oxidación de agua.

La disminución de las barreras cinéticas mediante el uso de WOCs (*Water Oxidation Catalysts*) tuvo sus orígenes a finales del siglo pasado con el descubrimiento de los primeros catalizadores moleculares heterogéneos. Existen numerosas revisiones del tema, entre las que destacan las de Crabtree^[119] y Sala^[120] sobre catalizadores moleculares de metales de transición, así como las de Müller^[121] y Symes^[122] focalizadas en catalizadores heterogéneos de metales de transición abundantes. Intentaremos, por tanto, ceñirnos en la medida de lo posible a los resultados más relevantes o recientemente obtenidos, en especial aquellos relacionados con el presente capítulo.

El primer catalizador molecular, descrito por Meyer en 1982, fue de rutenio.^[123] Se trataba del complejo coloquialmente conocido como *blue dimer* (BD) de formulación $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{4+}$ (figura 94a). Existe una extensísima química alrededor de este metal dada la estabilidad de los polipiridil complejos de Ru, entre los que destacan los dicarboxilato complejos de Llobet y Sun^[124] (figura 94b) donde el complejo con

-
- [115] J. Li, R. Guüttlinger, R. Moré, F. Song, W. Wan, G. R. Patzke, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, DOI: 10.1039/c7cs00306d.
- [116] I. Corbucci, K. Ellingwood, L. Fagiolari, C. Zuccaccia, F. Elisei, P. L. Gentili, A. Macchioni, *Catalysis Today* **2017**, 290 10–18.
- [117] Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, *Chem. Rev.* **2017**, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00161.
- [118] a) C. Ga, J. Wang, H. Xu, Y. Xiong, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2799–2823; b) Y. Aratani, T. Suenobu, K. Ohkubo, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3473–3476; c) I. N. Mills, H. N. Kagalwala, S. Bernhard, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 10411–10419.
- [119] J. D. Blakemore, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12974–13005.
- [120] R. Bofill, J. García-Antón, L. Escriche, X. Sala, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **2015**, 152, 71–81.
- [121] B. M. Hunter, H. B. Gray, A. M. Müller, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 14120–14136;
- [122] I. Roger, M. A. Shipman, M. D. Symes, *Nature Rev.* **2017**, 1, 0003, 1–13.
- [123] S.W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4029–4030.
- [124] a) L. Duan, C. M. Araujo, M. S. G. Ahlquist, L. Sun, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, 109, 15584–15588; b) L. Duan, F. Bozoglian, S. Mandal, B. Stewart, T. Privalov, A. Llobet, L. Sun, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 418–423.

isoquinolina muestra una actividad catalítica comparable a la del PSII con $\text{TON} = 50000$ y $\text{TOF} = 18000 \text{ min}^{-1}$. También es reseñable el complejo dicarboxilato heptacoordinado derivado de la terpiridina (figura 94c) de Sala y Llobet,^[125] que de nuevo ofrece valores de $\text{TON} = 8000$ a $\text{pH} = 7.0$ y $\text{TON} = 50000$ a $\text{pH} = 10$ y la versión metalosupramolecular de Würthner con tres centros $\text{Ru}(\text{bda})$ ($\text{bda} = 2,2\text{-bipiridin-6,6'-dicarboxilato}$) que imita al PSII vía ataque nucleofílico del agua.^[126]

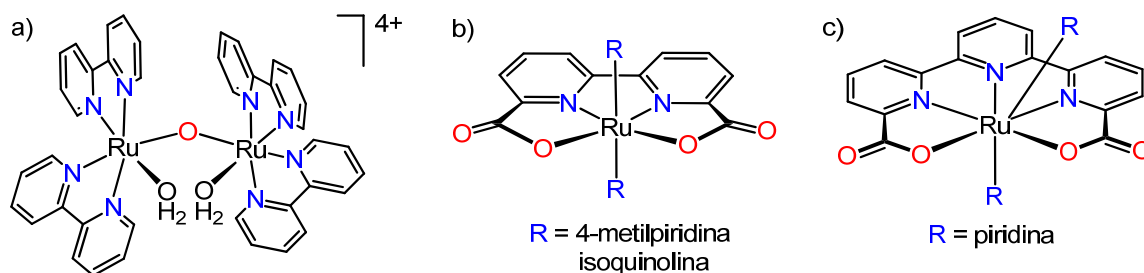


Figura 94. a) 'Blue Dimer' descrito por Meyer (1982); b) complejo de Sun y Llobet (2012); c) complejo de Sala y Llobet (2015).

Con respecto a iridio, metal objeto de nuestro estudio en este capítulo, comentaremos que su uso como precatalizador molecular en reacciones de oxidación de agua se ha visto envuelto en una gran controversia, debido a la discrepancia de opiniones entre los diferentes grupos de investigación con respecto a cuestiones mecanicistas, así como a la verdadera naturaleza del catalizador. La búsqueda de las especies activas ha llevado en los últimos ocho años a una pugna cuyo resumen se muestra a continuación. En 2008 Bernhard y colaboradores describieron los primeros catalizadores moleculares de iridio.^[127] Se trataba de aquo-compuestos ciclometalados derivados de 2-fenilpiridina $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (figura 95a). Supuestamente, el fuerte enlace Ir–C, los hacía, palabras textuales, *'excepcionalmente robustos ante las típicas condiciones de reacción'*. Al año siguiente, Crabtree publicó el uso de complejos semi-sandwich^[128] de Ir(III) con el ligando pentametilciclopentadienilo (Cp^*) y ligandos quelato del tipo 2-fenilpiridina ó 2-fenilpirimidina (figura 95b), obteniéndose buenos resultados catalíticos con Ce^{IV} . En este artículo aseguran que *'la formación de IrO_2 u otros materiales heterogéneos es improbable'* y que no son los responsables de la elevada

[125] R. Matheu, M. Z. Ertem, J. Benet-Buchholz, E. Coronado, V. S. Batista, X. Sala, A. Llobet **2015**, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 37, 10786–10795.

[126] M. Schulze, V. Kunz, P. D. Frischmann, F. Würthner, *Nature Chem.* **2016**, 8, 576–583.

[127] N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 210–217.

[128] J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incavito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8730–8731.

actividad catalítica. En 2010, tanto el grupo de Macchioni^[129] como el de Crabtree^[130] extendieron su investigación ampliando el número de complejos de tipo semi-sandwich catalíticamente activos con Ce^{IV} . Entre ellos destaca el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^{\text{Me5}})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, que resultó ser el más activo, por lo que *se llegó a la conclusión de que el fragmento 'Ir(Cp^{Me5})' era esencial para formar un catalizador robusto*. No obstante, y relacionado con este catalizador, los estudios cinéticos mostraron que a mayores concentraciones de complejo, las velocidades aumentaban considerablemente, sugiriendo que tal vez procesos de dimerización o polimerización del complejo podrían estar contribuyendo positivamente en la catálisis. Ese mismo año, tanto Albrecht y Bernhard^[131] como Hetterscheid^[132] describieron los primeros complejos con carbenos N-heterocíclicos coordinados a la unidad 'Ir(Cp^{Me5})', esperando que éstos favorecieran los altos estados de oxidación del metal y sirvieran como reservorio electrónico durante la reacción.

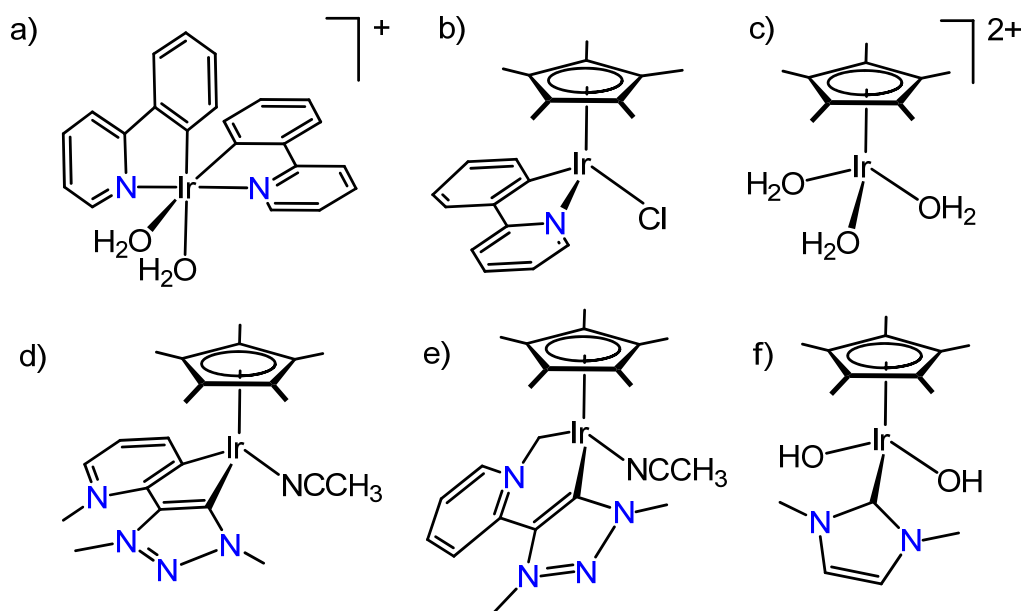


Figura 95. Catalizadores que evolucionan a especies heterogéneas según el estudio de Grotjahn: a) Catalizador de Bernhard $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (1982); b) $[\text{IrCl}(\text{ppy})_2]$ descrito por Crabtree (2009); c) $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ Catalizador con Cp^* más activo, Macchioni (2010); d) y e) carbeno complejos de Albrecht y Bernhard (2010); f) $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{OH})_2(\text{Me}_2\text{NHC})]$ de Hetterscheid (2011).

[129] A. Savini, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9218–9219.

[130] J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incavito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16017–16029.

[131] R. Lalrempuia, N. D. McDaniel, H. Müller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9765–9768.

[132] D. G. H. Hetterscheid, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2712–2714.

Finalmente, y a pesar de los buenos resultados con iridio, en 2011, se desató la polémica cuando un artículo de Grotjahn^[133] confirmó la formación de nanopartículas de IrO_x al añadir entre 5 y 15 equivalentes de Ce^{IV} a los catalizadores supuestamente moleculares publicados hasta entonces. Concretamente ninguno de los complejos representados en la figura 95 se comporta de un modo homogéneo.

Tras la reveladora publicación, se sucedieron numerosos trabajos destinados a elucidar la verdadera naturaleza de los catalizadores,^[134] haciendo especial hincapié en las transformaciones sufridas en los ligandos. Se observó que al tratar con CAN^[135] y H₂O₂^[136] algunos complejos con la unidad Ir(Cp^{Me5}), se producía la descoordinación y degradación oxidativa sobre el carbono cuaternario del ligando Cp^{Me5} generando ácido acético, ácido fórmico y ácido glicólico. Incluso se cristalizó un complejo con el ligando quelato 2-benzoilpiridina (bzpy) en el que el ligando Cp^{Me5} se encontraba oxidado.^[137] Además, a estos hechos hay que sumar la participación de CAN en la catálisis en la etapa de eliminación de la molécula de dioxígeno.^[138] Para mayor complejidad, se mostró que la transformación del catalizador también tenía lugar en catálisis electroquímicas, observándose la deposición de materiales heterogéneos sobre la superficie de los electrodos. Tal es el caso del material heterogéneo conocido como 'Blue Layer' o BL^[139] que se obtiene por la descomposición electroquímica de [Ir(Cp^{Me5})(H₂O)₃]²⁺ (figura 95c) o [(Cp^{Me5}Ir)_μ-(OH)₃(IrCp^{Me5})]OH. Este material es amorfo y contiene una cierta cantidad de carbono que necesariamente procede de la degradación del ligando Cp^{Me5}.^[140]

-
- [133] D. B. Grotjahn, D. B. Brown, J. K. Martin, D. C. Marelius, M.-C. Abadjian, H. N. Tran, G. Kalyuzhny, K. S. Vecchio, Z. G. Specht, S. A. Cortes-Llamas, V. Miranda-Soto, C. van Niekerk, C. E. Moore, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19024–19027.
- [134] a) T. J. Meyer, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 757–75; b) H. Junge, N. Marquet, A. Kammer, S. Denurra, M. Bauer, S. Wohlrab, F. Gärtner, M.-M. Pohl, A. Spannenberg, S. Gladiali, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12749–12758; c) U. Hintermair, S. M. Hashmi, M. Elimelech, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9785–9795; d) D. Hong, M. Murakami, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5708–5716.
- [135] A. Savini, P. Belanzoni, G. Bellachioma, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3360–3374.
- [136] C. Zuccaccia, G. Bellachioma, S. Bolaño, L. Rocchigiani, A. Savini, A. Macchioni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, **2012**, 1462–1468.
- [137] C. Zuccaccia, G. Bellachioma, O. Bortolini, A. Bicci, A. Savini, A. Macchioni, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3446–3456.
- [138] A. Bucci, G. Menendez Rodriguez, G. Bellachioma, C. Zuccaccia, A. Poater, L. Cavallo, A. Macchioni, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4559–4563.
- [139] J. D. Blakemore, N. D. Schley, G. W. Olack, C. D. Incarvito, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 94–98.
- [140] J. D. Blakemore, M. W. Mara, M. N. Kushner-Lenhoff, N. D. Schley, S. J. Konezny, I. Rivalta, C. F. A. Negre, R. C. Soeneberger, O. Kokhan, J. Huang, A. Stickrath, L. A. Tran, M. L. Parr, L. X. Chen, D. M. Tiede, V. S. Batista, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1860–1871.

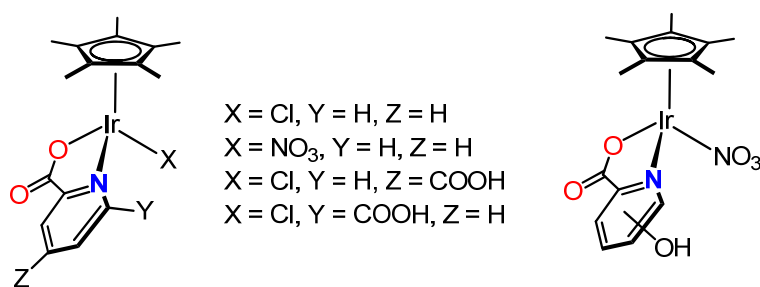


Figura 96. Picolinato complejos de Ir^{III}

Las investigaciones se encaminaron entonces hacia la búsqueda de catalizadores con ligandos suficientemente robustos y estables frente a condiciones drásticas de reacción, como ligandos

bidentados fuertemente dadores,^[141] (figura 96), que ayudarían además a estabilizar los intermedios de reacción de Ir^{IV} e Ir^V propuestos^[142] en los ciclos catalíticos. Concretamente, con el complejo [Ir(Cp^{Me5})(pic)(NO₃)] se obtuvieron muy buenos valores de TOF iniciales (TOF_{IN} = 287 min⁻¹).^[143] Al introducir un grupo hidroxilo en el anillo piridínico en posiciones *orto*-, *meta*- o *para*-, es posible modular la actividad del catalizador en función de los valores de pH. De este modo se han obtenido valores record de TOF = 458 min⁻¹ y TON superiores a 14500 al oxidar con IO₄⁻. Se cree que el grupo Cp^{Me5} se degrada mientras que el ligando carboxilato permanece coordinado, siendo el responsable de la elevada actividad catalítica.^[144]

Siguiendo en la misma línea, el ligando 2-(2'-piridil)-2-propanoato (pyalk) (figura 97) es capaz de estabilizar complejos de IrCp^{Me5} en altos estados de oxidación sin degradarse gracias a su fuerte carácter σ -dador π -dador, por lo que es un excelente candidato como ligando en reacciones de WO^[145] y oxidación de enlaces C-H.^[146]

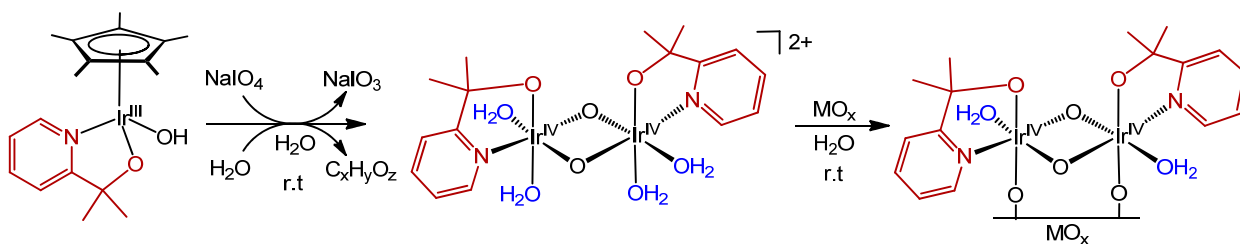


Figura 97. Oxidación catalítica de agua con [Cp*Ir^{III}(pyalk)OH] y IO₄⁻. Deposición electroquímica sobre el electrodo de intermedios de reacción.

- [141] A. Savini, A. Bucci, G. Bellachioma, S. Giancola, F. Palomba, L. Rocchigiani, A. Rossi, M. Suriani, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 771, 24–32.
- [142] J. Graeupner, T. P. Brewster, J. D. Blakemore, N. D. Schley, J. M. Thomsen, G. W. Brudvig, N. Hazari, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2012**, 31, 7158–7164.
- [143] A. Bucci, A. Savini, L. Rocchigiani, C. Zuccaccia, S. Rizzato, A. Albinati, A. Llobet, A. Macchioni, *Organometallics* **2012**, 31, 8071–8074.
- [144] G. Menendez Rodriguez, A. Bucci, R. Hutchinson, G. Bellachioma, C. Zuccaccia, S. Giovagnoli, H. Idriss, A. Macchioni, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 105–110.
- [145] T. K. Michaelos, D. Y. Shopov, S. B. Sinha, L. S. Sharninghausen, K. J. Fisher, H. M. C. Lant, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 952–959.
- [146] E. V. Sackville, G. Kociok-Köhn, U. Hintermair, *Organometallics* **2017**, 36, 3578–3588.

Concretamente el complejo $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp}^{\text{Me5}})(\text{pyalk})\text{OH}]$ en presencia de IO_4^- y agua da lugar a unas disoluciones azules muy activas en WO que contienen una mezcla de isómeros dinucleares^[147] de formulación $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{--O--Ir}^{\text{IV}}$ (figura 97). Alternativamente, la deposición de la disolución azul en electrodos^[148] de óxidos metálicos proporciona un material altamente activo y estable electroquímicamente que registra unos valores de TOF de 474 min^{-1} y TON superiores a 10^6 trabajando a 520 mV de sobrepotencial.

Finalmente, hay que destacar el aumento del número de técnicas utilizadas en la detección de intermedios de reacción o nanopartículas tras la controversia catalizador molecular vs. catalizador heterogéneo tales como EQCN (*Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance*) como un nuevo método para probar la deposición de óxidos metálicos provenientes de los catalizadores moleculares,^[149] OLEMS (*On-line electrochemical mass spectrometry*)^[150], XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), STEM (*Scanning Transmisión Electron Microscopy*) y XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) entre otras.

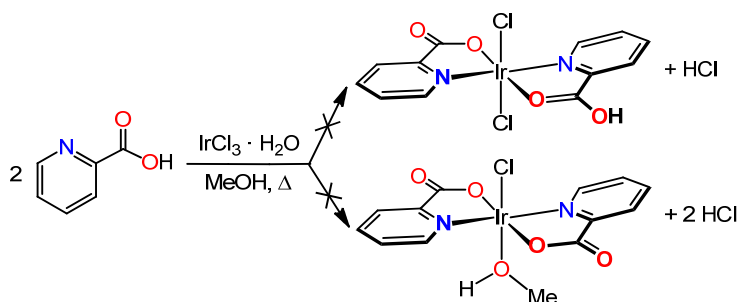
Sabiendo que el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^{\text{Me5}})(\text{pic})(\text{NO}_3)]$ era el catalizador molecular de iridio más activo^[151] cuando se planteó la realización de este proyecto y que durante el transcurso de la reacción se pierde el ligando Cp^{Me5} , decidimos sintetizar picolinato complejos estables sin la unidad Cp^{Me5} y llevar a cabo un estudio de oxidación electroquímica. A continuación se muestran los resultados obtenidos más relevantes.

-
- [147] a) U. Hintermair, S. W. Sheehan, A. R. Parent, D. H. Ess, D. T. Richens, P. H. Vaccaro, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10837–10851; b) L. S. Sharninghausen, S. B. Sinha, D. Y. Shopov, B. Choi, B. Q. Mercado, X. Roy, D. Balcells, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15917–15926.
- [148] S. W. Sheehan, J. M. Thomsen, U. Hintermair, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, C. A. Schmuttenmaer, *Nat. Commun.* **2015**, *6*:6469, DOI: 10.1038/ncomms7469.
- [149] a) N. D. Schley, J. D. Blakemore, N. K. Subbaiyan, C. D. Incarvito, F. D'Souza, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10473–10481; b) D. A. Buttry, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1355–1379.
- [150] a) A. H. Wonders, T. H. M. Housmans, V. Rosca, M. T. M. Koper, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 1215–1221; b) K. G. Kottrup, D. G. H. Hetterscheid, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2643–2646.
- [151] A. Bucci, A. Savini, L. Rocchigiani, C. Zuccaccia, S. Rizzato, A. Albinati, A. Llobet, A. Macchioni, *Organometallics* **2012**, *31*, 8071–8074.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis y caracterización de $[\text{IrCl}_3(\text{pic})(\text{HOME})]^-$ (**[47]**)

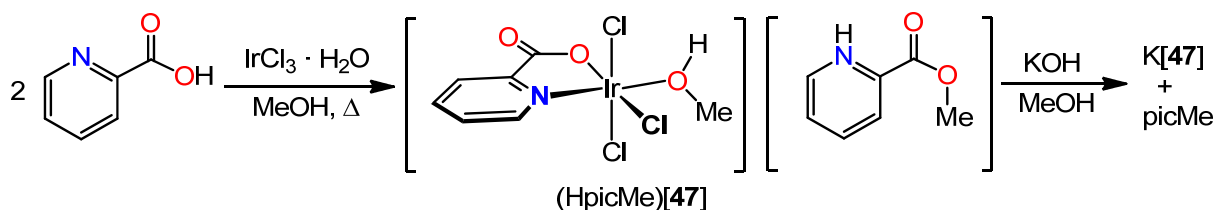
Con el objeto de preparar complejos de iridio(III) con el ligando picolinato se ensayaron dos rutas sintéticas distintas. La primera de ellas está basada en el método descrito por Bhattacharya^[66] para la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{pic})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Dicha preparación consiste en el calentamiento a reflujo de IrCl_3 con la cantidad estequiométrica de Hpic en una disolución de acetato de sodio en ácido acético glacial. Con este método se obtuvieron mezclas de difícil identificación, por lo que se ensayó una segunda vía consistente en la adición estequiométrica de dos moles de ácido picolínico a una disolución de $[\text{IrCl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en MeOH. Con esta reacción esperábamos conseguir complejos neutros de Ir^{III} como los mostrados en el esquema 54, en cualquiera de sus formas isoméricas. La pérdida de dos ligandos cloro en forma de HCl habilitaría una vacante coordinativa que sería ocupada por una molécula de MeOH, mientras que la eliminación de un mol de HCl, llevaría a un complejo con dos ligandos cloro que, alternativamente y en caso de requerirse, podrían abstraerse, en un segundo paso, mediante la adición de sales de plata.



Esquema 54. Posibles complejos esperados de la reacción de IrCl_3 con Hpic en MeOH.

Sin embargo, calentando a reflujo durante dos días una mezcla de $[\text{IrCl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ con dos equivalentes de Hpic y utilizando MeOH como disolvente se obtuvo la inesperada formación del complejo de formulación $\text{HpicMe}[\text{IrCl}_3(\text{pic})(\text{HOME})]$ (HpicMe [**47**]), que se aísla como un sólido microcristalino de color naranja (esquema 55). El producto obtenido es un complejo aniónico de iridio(III) en cuya esfera de coordinación se encuentran coordinados un ligando picolinato, tres ligandos cloro y una molécula de metanol. El segundo equivalente de Hpic, que no entra a formar parte del entorno de coordinación del centro metálico, sufre un proceso de esterificación, dando lugar a un

ligando metilpicolinato protonado que actúa como catión. Este tipo de esterificaciones son comunes al calentar ácidos carboxílicos junto con ácidos fuertes como H_2SO_4 o HCl . Es importante destacar que no existe un gran número de complejos organometálicos aniónicos de Ir(III) ,^[152] aunque en la actualidad se está produciendo un aumento en la síntesis de los mismos, debido a su mayor estabilidad y sus buenas propiedades fotoluminiscentes, lo que los convierte en excelentes candidatos para formar dispositivos LECs o 'light-emitting electrochemical cells'.^[153]



Esquema 55. Síntesis del anión [47]⁻.

La diferente naturaleza de los ligandos picolinato queda claramente reflejada en el espectro ^1H RMN (figura 98), donde se observan dos anillos piridínicos inequivalentes en relación 1:1, así como dos singletes que integran por tres protones cada uno a $\delta = 4.11$ y 3.76 ppm, asignados a HpicMe y HOMe coordinado respectivamente. La diferencia de 0.35 ppm entre el desplazamiento químico de ambas señales metílicas nos advirtió, desde un primer momento, de la posible coordinación de una molécula de metanol al centro metálico, y de la formación de un grupo éster o un grupo alcóxido. De hecho, gracias al espectro bidimensional $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -hmbc, que correlaciona protones con carbonos a dos o más enlaces, se determinó la presencia de un grupo éster (figura 99) al hallarse la señal de correlación entre HpicMe y un carbono a $\delta = 162.6$ ppm, desplazamiento típico de grupos $\text{C}=\text{O}$.

- [152] a) R. D. Simpson, W. J. Marshall, A. A. Farischon, D. C. Roe, V. V. Grushin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4171–4173; b) N. D. Triantafyllou, B. C. Gates, *Langmuir* **1999**, 15, 2595–2598; c) S. M. Whittemore, J. Gallucci, J. P. Stambuli, *Organometallics* **2011**, 30, 5273–5277; c) A. A. Del Paggio, R. A. Andersen, E. L. Muetterties, *Organometallics* **1987**, 6, 1260–1267. d) M. P. Garcia, M. V. Jimenez, L. A. Oro, F. J. Lahoz, M. C. Tiripicchio, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1993**, 12, 4660–4663; e) M. Kinauer, M. G. Scheibel, J. Abbeneth, F. W. Heinemann, P. Stollberg, C. Wurtele, S. Schneider, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4506–4513. f) K. Fujita, R. Kawahara, T. Aikawa, R. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9057–9060.
- [153] a) D. Ma, T. Tsuboi, Y. Qiu, L. Duan, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1603253; b) E. Matteucci, A. Baschieri, A. Mazzanti, L. Sambri, J. Ávila, A. Pertegás, H. J. Bolink, F. Monti, E. Leoni, N. Armaroli, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 10584–10595.

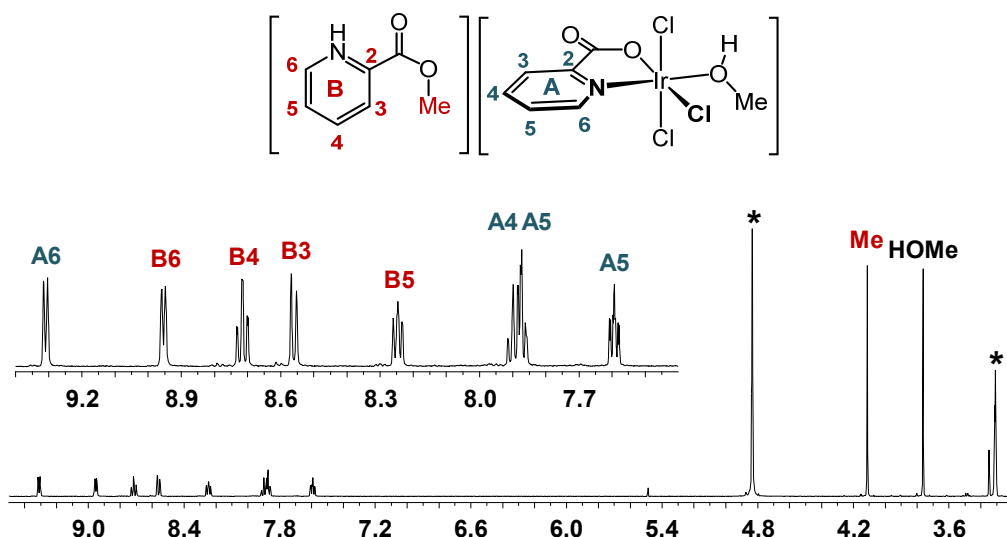


Figura 98. ^1H RMN de HpicMe[47] en CD_3OD a 25 °C. El asterisco (*) denota metanol.

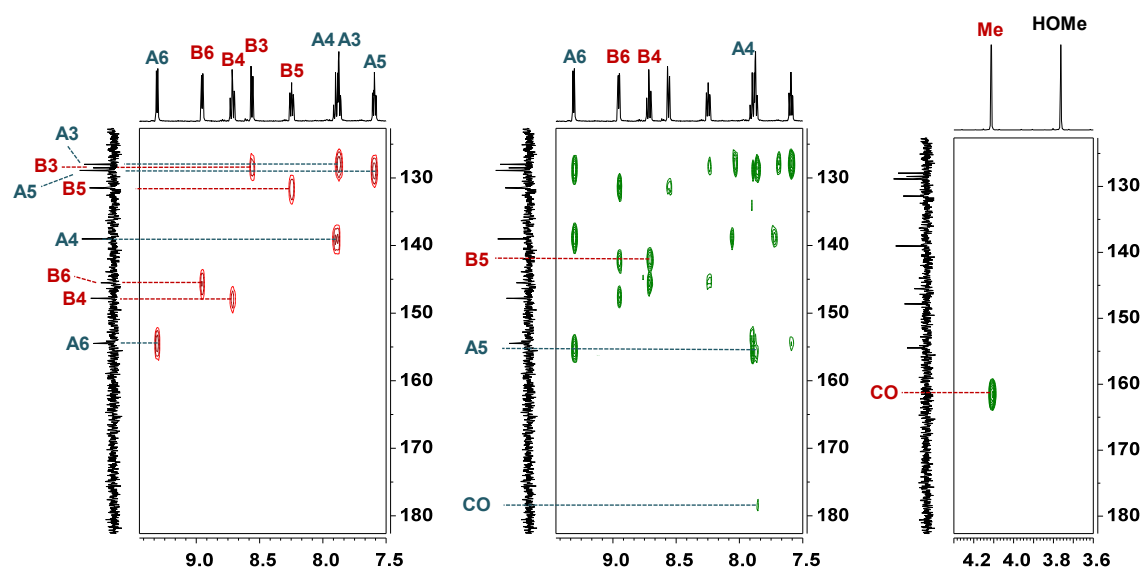


Figura 99. Regiones seleccionadas de ^1H , ^{13}C -hsqc (en rojo) y ^1H , ^{13}C -hmbc (en verde) de HpicMe[47], en CD_3OD a 25 °C.

Mediante la difusión lenta en metanol/éter dietílico de disoluciones de HpicMe[47] se obtuvieron monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos-X que confirmaron la estructura propuesta en disolución. La figura 100 muestra la estructura molecular del complejo, mientras que la tabla 17 recoge las distancias y ángulos más representativos.

Como se puede observar, el entorno de coordinación del centro metálico es un octaedro casi perfecto, donde los ejes se desvían levemente de la linealidad con ángulos en torno a 176–178 °. En el isómero obtenido Cl1 se dispone *trans* a Cl2, siendo en

ambos casos las distancias Ir–Cl1 e Ir–Cl2 muy parecidas, mientras que la distancia Ir–Cl3 es ligeramente superior debido probablemente a una mayor influencia *trans* de O1. Del mismo modo la fuerte coordinación de N1 a Ir se ve reflejada en una elongación de la distancia Ir–O3.

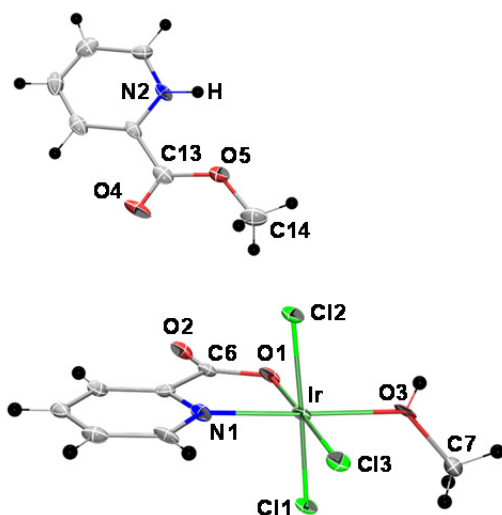


Figura 100. Estructura molecular de HpicMe[47].

Tabla 17. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de HpicMe[47].

Ir–Cl1	2.235(2)	Cl1–Ir–Cl2	176.51(7)
Ir–Cl2	2.257(2)	N1–Ir–O3	176.2(2)
Ir–Cl3	2.369(2)	O1–Ir–Cl3	178.5(1)
Ir–N1	2.098(4)	O1–C6–O2	127.9(6)
Ir–O1	2.078(6)	C13–O5–C14	125.0(6)
Ir–O3	2.212(3)	O4–C13–O5	122.5(7)
C6–O2	1.25(1)	Ir–O3–C7	129.6(4)
C6–O1	1.382(7)		
C7–O3	1.542(8)		
C13–O4	1.11(1)		
C13–O5	1.390(8)		
C14–O5	1.50(1)		

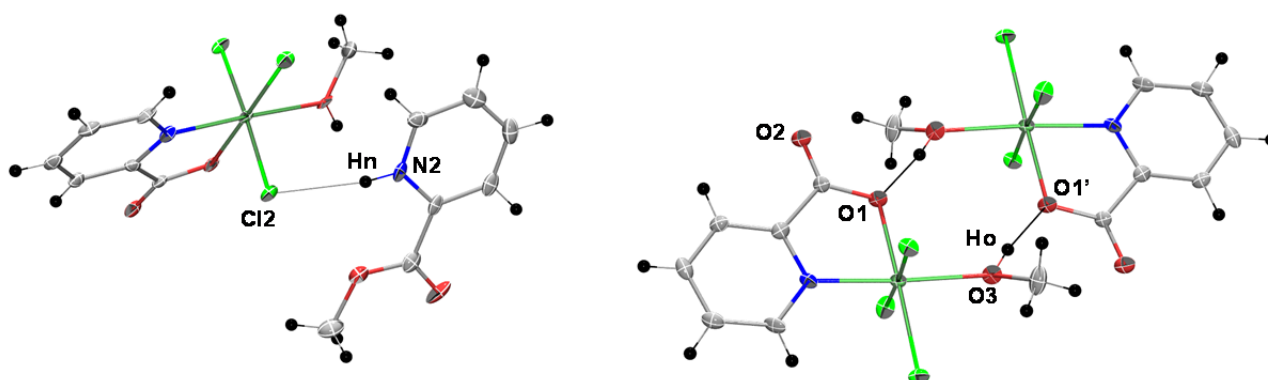


Figura 101. Estructuras moleculares de HpicMe[47] que muestran las interacciones intermoleculares. A la izquierda se refleja la interacción débil de Cl2 con el protón Hn del catione (HpicMe)⁺ (d(Cl2–Hn) = 2.36 Å) mientras que a la derecha se recogen dos puentes de hidrógeno fuertes entre el Ho del metanol y los oxígenos O1 de dos aniones [IrCl3(pic)(HOME)][–] adyacentes (d(O1'–Ho) = 1.66 Å).

La adición de KOH a disoluciones del complejo HpicMe[47] en MeOH, produce el intercambio del catione (HpicMe)⁺ por un ion K⁺ (esquema 55) para dar K[47]. La figura 102 recoge el seguimiento de la reacción por espectroscopia de ¹H RMN.

El espectro a) muestra las señales de una disolución de 10.0 mg del complejo HpicMe[47] en 0.4 mL de MeOD. Tras la adición de 1 equivalente de una disolución de KOH en MeOH, precipita en el medio de reacción, un sólido naranja completamente

insoluble, permaneciendo únicamente en disolución el compuesto neutro picMe (espectro b), cuyas señales se identificaron por comparación con las del ligando picMe comercial (espectro c).

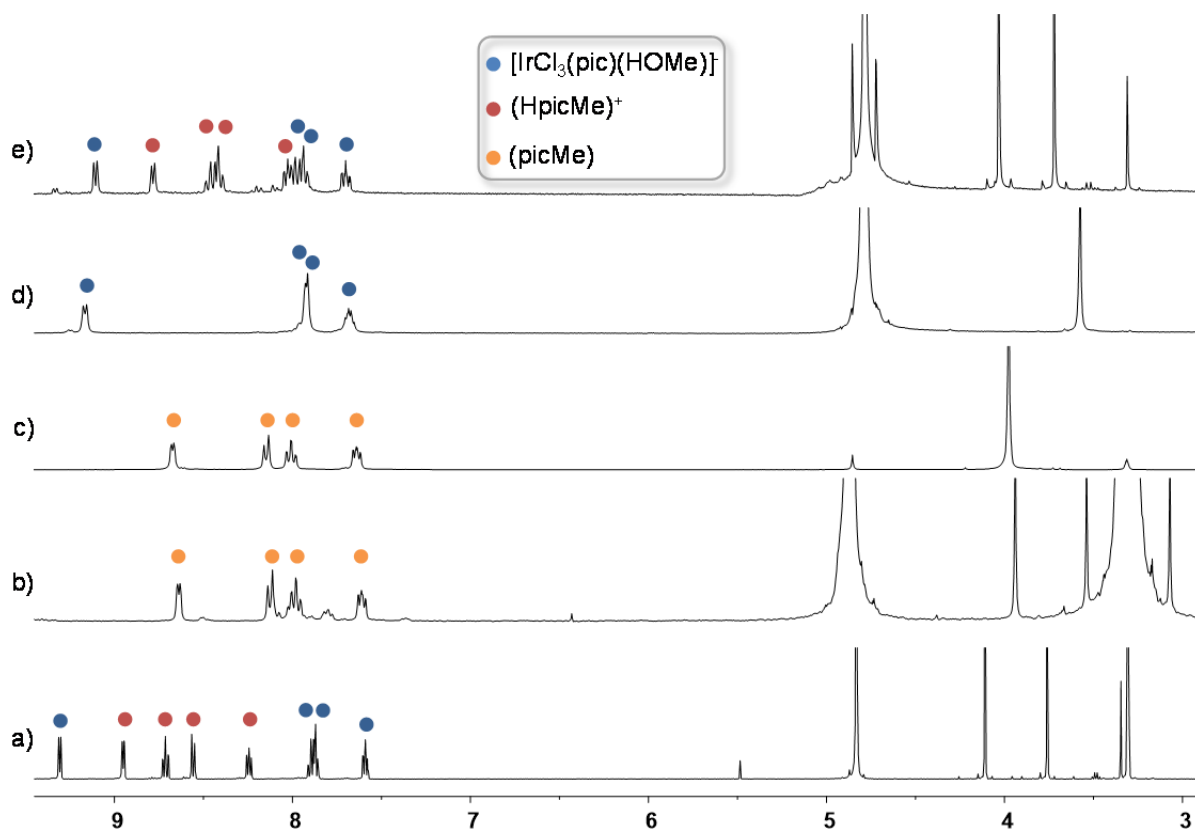


Figura 102. ^1H RMN a 25 $^\circ\text{C}$ de a) HpicMe[47] en MeOD; b) HpicMe[47] en MeOD + 1 eq.KOH; c) picMe comercial en MeOD; d) K[47] aislado de la reacción y medido en D_2O ; e) HpicMe[47] en D_2O .

Una vez aislado el sólido naranja K[47] se registró su espectro de ^1H RMN en D_2O (espectro d) mostrando tan solo las 4 señales del ligando picolinato coordinado a iridio. Puesto que este espectro se obtiene en D_2O y no en MeOD, el espectro e) recoge a modo comparativo, el protón en D_2O del complejo HpicMe[47], donde se observa claramente que las señales marcadas en azul son coincidentes.

La síntesis del complejo K[47] no es casual, ya que nos permitirá estudiar la posible influencia del catión en la actividad catalítica de [47] $^-$.

2. Oxidación electroquímica de agua

Ya hemos comentado en la introducción de este capítulo algunos de los inconvenientes derivados del uso de oxidantes químicos en reacciones de oxidación de agua, por lo que los dos complejos sintetizados se probaron electroquímicamente en WO. De este modo se pueden mejorar las condiciones de reacción y evitar efectos laterales provocados por la inestabilidad de los oxidantes, siempre y cuando, el material que se utilice como electrodo sea estable bajo esas condiciones de trabajo. Además, la inmovilización del catalizador sobre la superficie del electrodo, permite estudiar la estabilidad e identidad de las especies catalíticamente activas, mediante la aplicación de técnicas electroquímicas simultaneas a la reacción de oxidación.

Para llevar a cabo este procedimiento es necesario depositar el catalizador a estudiar sobre la superficie del electrodo, el cual será incorporado posteriormente en una celda electrolítica de tres electrodos. Para ello se prepararon disoluciones de los complejos HpicMe[47] y K[47] de concentración $M = 8\text{mM}$. Tras tomar $5\ \mu\text{l}$ de cada una de ellas, depositarlos sobre ambos electrodos de grafito pirolítico y llevar a sequedad las gotas, obtuvimos nuestros dos electrodos modificados de trabajo, donde se encuentran depositados los catalizadores.

El siguiente paso consiste en establecer un rango de pH adecuado que recoja las mejores condiciones de reacción, por lo que es preciso realizar un estudio electroquímico a diferentes pHs. Las figuras 103 y 104 muestran las distintas medidas de voltametría cíclica realizadas a pH 1, 6 y 12 con el complejo HpicMe[47]. Como se puede observar en las dos primeras gráficas, a pH 12 y 6 (figura 104) tan apenas se registra intensidad de corriente ($<0.1\text{mA}$) en la zona de potencial esperada para la oxidación de agua (en torno a 1.6 V). Sin embargo, a $\text{pH} = 1$ (figura 104) se registran curvas de oxidación de mayor intensidad, indicando que a este valor de pH se obtendrán las mejores condiciones de trabajo.

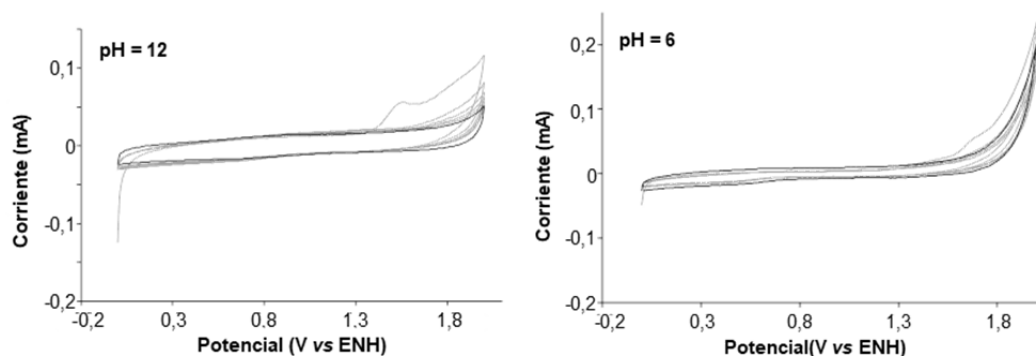


Figura 103. Voltametrías cíclicas de HpicMe[47] en una disolución electrolítica básica de NaOH y pH = 12.3 (izda), y en una disolución electrolítica neutra de LiClO₄ y pH = 6.2 (dcha). La velocidad de barrido es de 50 mV/s.

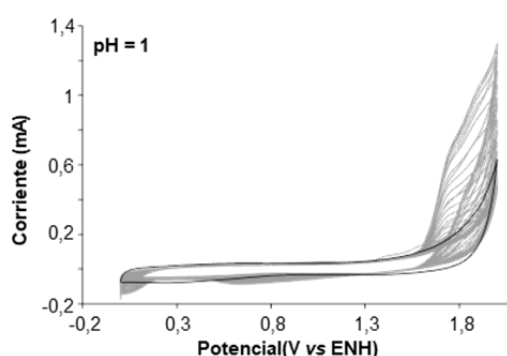


Figura 104. Voltametría cíclica de HpicMe[47] en una disolución electrolítica ácida 0.1 M de HClO₄ y pH = 1. La velocidad de barrido es de 50 mV/s.

Merece la pena ahora, estudiar un poco más a fondo, la voltametría cíclica del complejo HpicMe[47] a pH = 1. Para ello nos vamos a fijar en la figura 105, que muestra de manera ordenada y desglosado en tres gráficas, el registro de la reacción y sus diferentes scans.

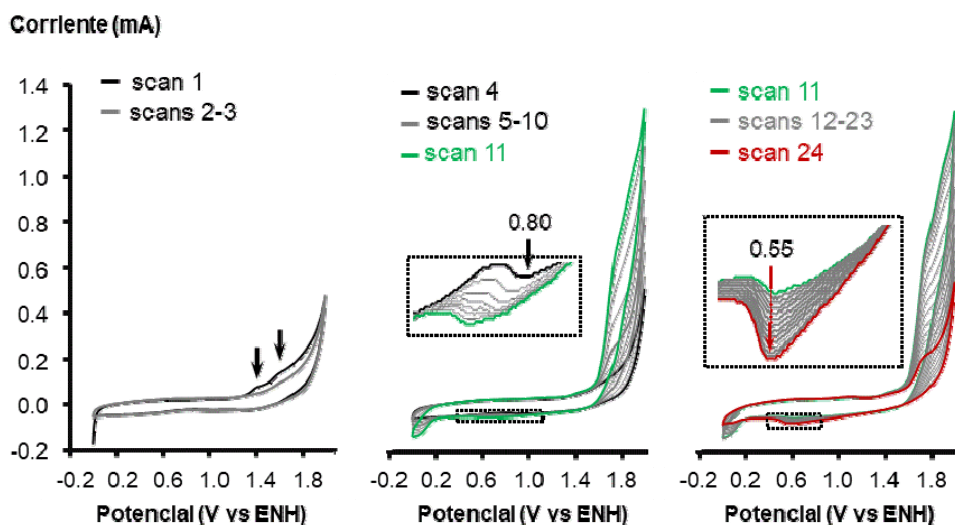


Figura 105. Voltametría cíclica del complejo HpicMe[47] a pH 1.

La figura 105 (izda) muestra los tres primeros ciclos. Curiosamente en el primer scan se observan dos ondas irreversibles de oxidación (marcadas con dos flechas) que no vuelven a reproducirse en las siguientes vueltas, lo que sugiere una posible modificación química del complejo. Además, tras tres scans aplicando un potencial entre 0 y 2 V (vs ENH) se observa como comienza a aumentar la intensidad de la curva correspondiente a la oxidación del agua, lo que implica un inminente cambio en el material depositado sobre el electrodo, de tal manera que ya es capaz de oxidar el agua. En este punto, se puede ver claramente la formación de pequeñas burbujas sobre la superficie del electrodo, que incrementan su número conforme aumentan los ciclos y la intensidad de la curva de oxidación (figura 105, centro).

La onda catalítica que hemos asignado a la oxidación del agua y que comienza a 1.6 V, va acompañada de una curva de reducción de menor intensidad a 0.1 V, que debe referirse al proceso de reducción de oxígeno. Tras los 10 primeros scans, en los que se produce un aumento progresivo de la actividad catalítica, se alcanza la máxima actividad (scan 11, curva verde). A partir de este momento la curva de oxidación comienza a descender considerablemente (figura 105, dcha) llegando a producirse la desactivación del catalizador en el scan 24 (curva roja).

Adicionalmente, se observa a partir del cuarto scan, una segunda curva de reducción, que comienza a 0.8 V y que se desplaza a potenciales más bajos durante el transcurso de las medidas, estabilizándose finalmente tras 24 scans a 0.55 V, como se puede observar en la ampliación (en rojo) de la figura 105, dcha.

Estos hechos demuestran que la especie catalítica está experimentando un cambio gradual de las propiedades electrónicas a lo largo de la serie de voltamogramas y apuntan a la formación y crecimiento de nanopartículas de óxido de iridio^[154] más que a un catalizador molecular que esté sufriendo modificaciones electrónicas, ya que para este último sistema, uno esperaría encontrar diferentes curvas redox en vez de una pareja redox que se va desplazando en el eje de abscisas conforme las partículas aumentan de tamaño.

No hay que olvidar que en el transcurso de la reacción nuestro catalizador se encuentra en unas condiciones de pH muy ácidas, por lo que hay que descartar que el

[154] N. Mirbagheri, J. Chevallier, J. Kibsgaard, F. Besenbacher, E. E. Ferapontova, *Chem. Phys. Chem.*, **2014**, *15*, 2844–2850.

cambio producido en su estructura sea debido a la inestabilidad del mismo en disolución. La figura 106 muestra los espectros de ^1H RMN del complejo $\text{HpicMe}[\mathbf{47}]$ a pH ácido (abajo) y pH neutro (arriba). Se observa claramente como la variación del pH no produce cambios significativos en las señales correspondientes al complejo aniónico $[\mathbf{47}]^-$ ya que las señales en ambos espectros del ligando picolinato coordinado (azul) son superponibles. Del mismo modo, el singlete que se encuentra a 3.7 ppm y que se corresponde con una molécula de metanol coordinada al metal, no sufre desplazamientos hacia valores donde se encontraría el metanol libre, por lo que podemos concluir que permanece coordinado a iridio. Por el contrario el catión $(\text{HpicMe})^+$ (rojo) que contiene un protón ácido, se ve más afectado a $\text{pH} = 1$, produciéndose un leve desplazamiento de sus señales a bajo campo, debido probablemente, a las interacciones con el medio.

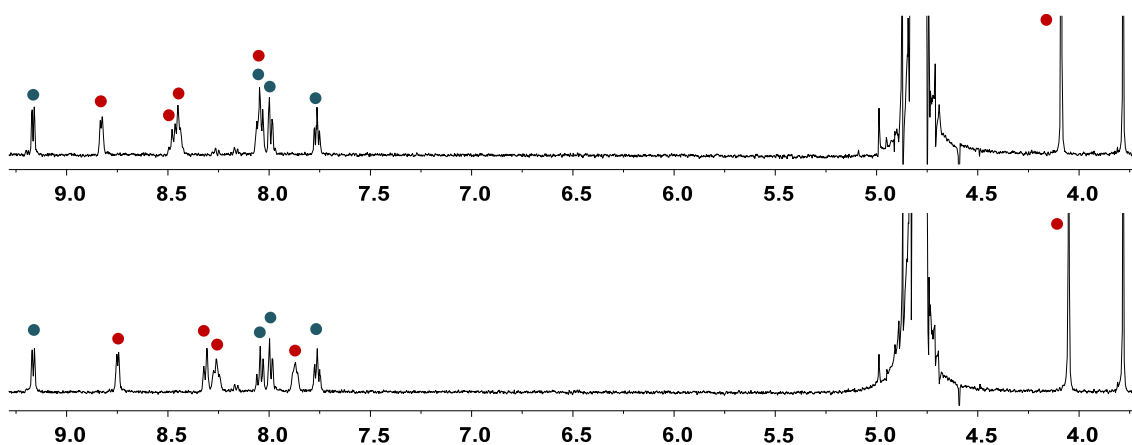


Figura 106. Espectros de ^1H RMN correspondientes a $\text{HpicMe}[\mathbf{47}]$ en D_2O a 25°C , a $\text{pH} = 7$ (abajo) y a $\text{pH} = 1$ (arriba). En azul se indican las señales asignadas a $[\mathbf{47}]^-$ y en rojo las correspondientes a $(\text{HpicMe})^+$.

A pesar de que los indicios apuntan a que la especie catalíticamente activa se encuentra relacionada con una posible modificación sobre el complejo organometálico $[\mathbf{47}]^-$, existe una pequeña posibilidad de que catión HpicMe^+ sea el responsable de la oxidación de agua, o en su defecto, que ejerza algún tipo de influencia sobre la actividad catalítica del complejo. Para resolver estas cuestiones, se realizaron los pertinentes ensayos con el complejo análogo $\text{K}[\mathbf{47}]$. Efectivamente, y tras estudiar el comportamiento de $\text{K}[\mathbf{47}]$ en condiciones electroquímicas, podemos asegurar que el intercambio del catión $(\text{HpicMe})^+$ por K^+ no produce ningún cambio significativo, y que por lo tanto a $\text{pH} = 1$, es el complejo aniónico el que sufre la modificación para dar las especies catalíticamente activas en reacciones de oxidación electroquímica de agua (figuras 107 y 108).

La figura 107 recoge los espectros de ^1H RMN en D_2O de $\text{K}[47]$ a pH ácido y pH neutro. Las señales del ligando picolinato, marcadas en azul, no sufren ninguna variación tras el cambio de pH, al igual que sucedía para el complejo $\text{HpicMe}[47]$.

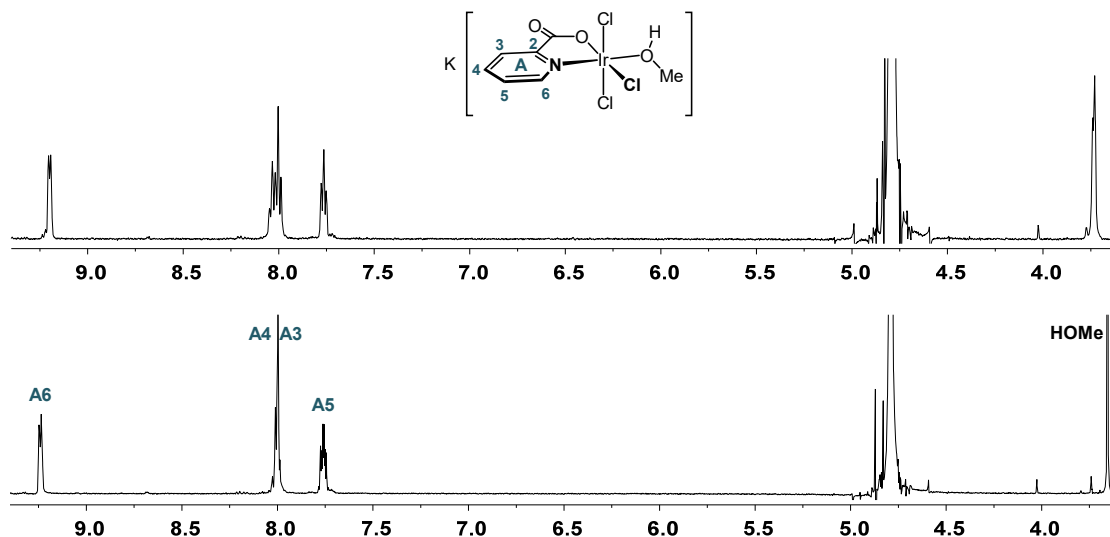


Figura 107. Espectros coincidentes de ^1H RMN del complejo $\text{K}[47]$ en D_2O a 25°C , a pH = 7 (abajo) y pH = 1 (arriba) registrados para descartar la descomposición de $\text{K}[47]$ en disoluciones ácidas.

Del mismo modo, las voltametrías cíclicas del complejo con el catión potasio (figura 108) son prácticamente idénticas a las recogidas con el complejo $\text{HpicMe}[47]$, por lo que a partir de ahora continuaremos nuestro estudio con el compuesto $\text{HpicMe}[47]$.

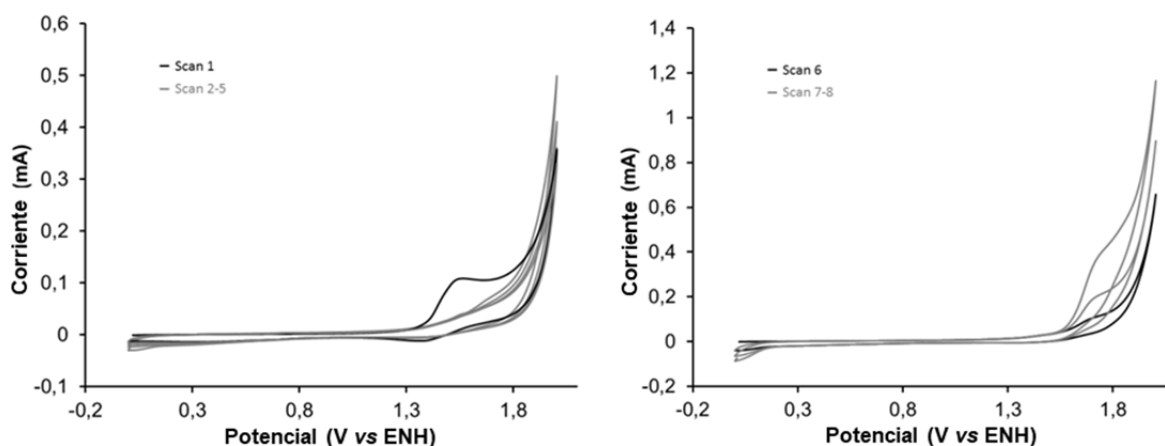


Figura 108. Voltametrías cíclicas a pH = 1 del complejo $\text{K}[47]$. Activación del catalizador (scans 1-5, izda) y máximo de actividad catalítica (scans 6-8 dcha). Ambos voltamogramas son similares a los registrados con el complejo $\text{HpicMe}[47]$.

Un análisis por cronoamperometría mostró que las velocidades de inducción son fuertemente dependientes del potencial aplicado. En la figura 109 se observa cómo la catálisis comienza rápidamente cuando el potencial aplicado es de 2.0 V (línea continua negra), requiriendo tan solo un periodo de inducción de 32 s. Por el contrario, cuando el

potencial aplicado es 1.9 V (línea continua gris) son necesarios 82 s para comenzar la reacción. Finalmente el tiempo se incrementa considerablemente (línea discontinua) cuando aplicamos un potencial de 1.8 V. Este hecho parece lógico, si consideramos que las transformaciones a las que se ve sometido el catalizador son debidas al potencial electroquímico aplicado. De este modo es posible alcanzar en menor tiempo las especies catalíticamente activas aplicando una corriente mayor.

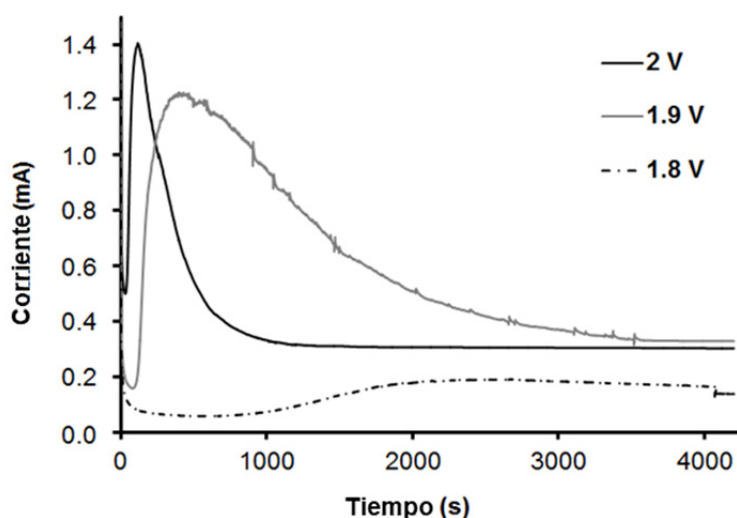


Figura 109. Cronoamperogramas del complejo HpicMe[47] a 2, 1.9 y 1.8 V (vs ENH).

El perfil para la gráfica de densidad de corriente vs tiempo también se estudió manteniendo el catalizador en disolución, es decir, sin depositarlo previamente en la superficie del electrodo, sin embargo el resultado es prácticamente el mismo al obtenido con el catalizador depositado (figura 110, abajo). Por otro lado, y al contrario de lo que suele suceder en otros procesos de activación de complejos moleculares de iridio,^{[155],[156]} no se observa ningún depósito de material heterogéneo en la superficie del electrodo. En la parte superior de la figura 110, se muestra el seguimiento simultáneo de la reacción con una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM), donde claramente se observa que no hay aumento en la masa del electrodo, es decir, cuando se opera con el catalizador en disolución no hay evidencias de la deposición de óxido metálico. No obstante, es posible que esto se deba que a cuando el complejo se encuentra en disolución, se produce un aumento del periodo de activación

[155] D. G. H. Hetterscheid, C. J. M. Van der Ham, O. Diaz-Morales, M. W. G. M. Verhoeven, A. Longo, D. Banerjee, J. W. Niemantsverdriet, M. C. Feiters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 10931–10940.

[156] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455–4483.

del catalizador, no dando tiempo a formarse la cantidad suficiente de óxido de iridio como para ser detectada.

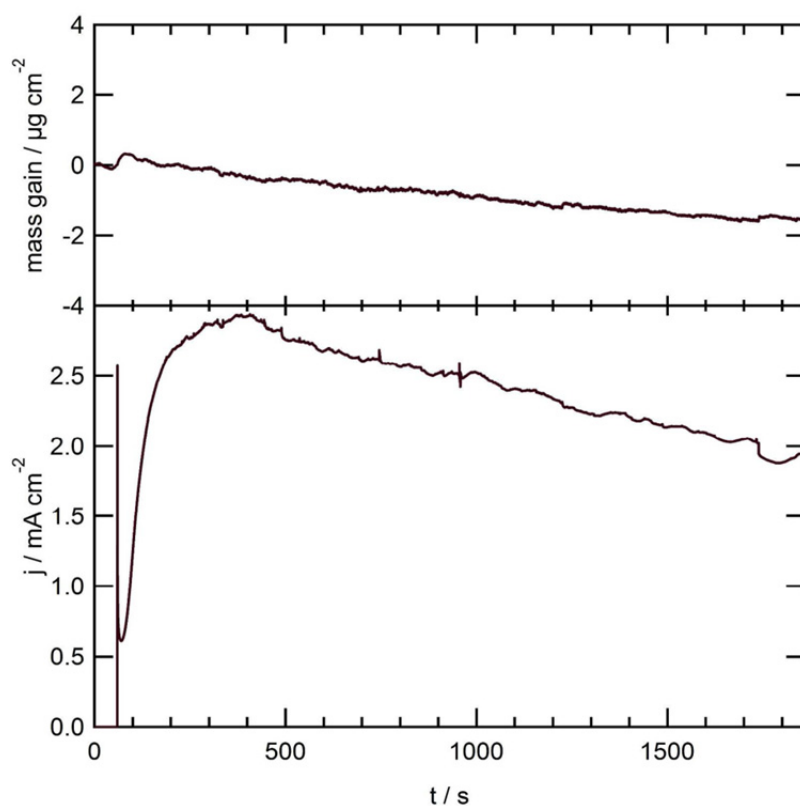


Figura 110. Cronoamperometría en combinación con EQCM de una disolución 1mM de HpicMe[47] en una disolución electrolítica 0.1 M de HClO_4 . En la parte superior se muestra la masa ganada registrada mediante EQCM, mientras que la parte inferior muestra la corriente observada. En los primeros 60 segundos el electrodo se mantuvo a 1.2 V vs ENH, seguido de 1800 segundos de amperometría a 2.0 V vs ENH. El electrodo de trabajo de oro se oxidó a 1.7 V vs ENH en una disolución 0.1 M de HClO_4 antes de ser usado.

A pesar de que los voltamogramas iniciales indican una transformación y un periodo de activación en el complejo metálico, las medidas con EQCM en disolución no resultan determinantes como para confirmar o desmentir la formación de sólidos amorfos sobre nuestro electrodo de trabajo modificado, por lo que es necesaria la combinación de otras técnicas electroquímicas que permitan la completa elucidación de las verdaderas especies activas. Mediante la técnica de OLEMS, es posible identificar la naturaleza de los gases que se producen durante la reacción en la superficie del electrodo al aplicar un determinado potencial. De este modo podemos observar la formación de diferentes gases a lo largo del tiempo y relacionarlo con el perfil de la corriente aplicada^[157]. Estudios previos habían mostrado que, en el caso particular de complejos de hierro con cyclam, (cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) la formación de oxígeno comienza

[157] A. H. Wonders, T. H. M. Housmans, V. Rosca, M. T. M. Koper, *J. Appl. Electrochem.*, **2006**, 36, 1215–1221.

nada más aplicar el potencial. Esto sugiere que, o bien la especie activa se forma instantáneamente, o resulta ser el propio complejo molecular de hierro^[158]. En el caso particular de nuestro complejo HpicMe[47] se observa, tras un tiempo de demora considerable (85 s), la curva de formación de O₂, (figura 111, verde) de masa molecular $m/z = 32$. La cantidad de picos observados en verde durante la cronoamperometría, no deben de tenerse en cuenta, ya que se deben a distorsiones en la medida provocadas por la formación de burbujas en la superficie del electrodo.

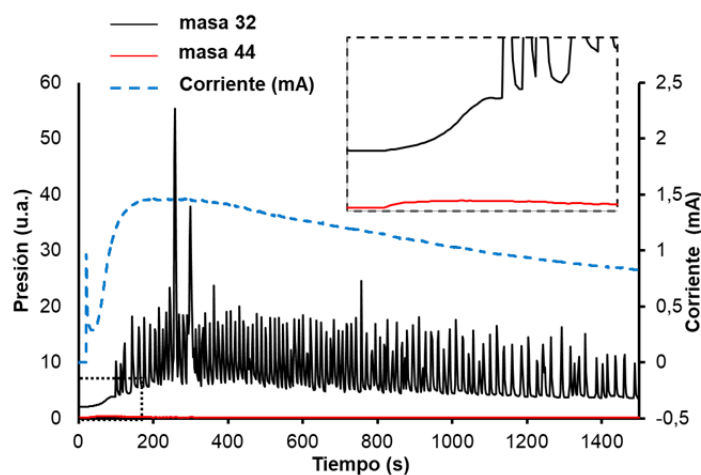


Figura 111. Cronoamperometría a 1.9 V vs ENH en combinación con OLEMS en presencia del complejo HpicMe[47] en 0.1 M de HClO₄. La corriente viene representada por una curva negra, la traza $m/z = 32$ representa la formación de O₂ (verde), y a traza $m/z = 44$ corresponde a CO₂ formado (rojo).

La respuesta de las masas está de acuerdo con el perfil de la corriente durante la cronoamperometría y sugiere que la reacción de oxidación de agua es el proceso oxidativo predominante por encima de los demás. No obstante, y puesto que el CO₂ es un potencial producto de degradación del ácido picolínico, se monitorizó la traza correspondiente a $m/z = 44$ (figura 111, rojo). Observando los primeros segundos de la reacción (recuadro ampliado) podemos ver como justo tras la aplicación de la corriente se produce la degradación masiva de los ligandos orgánicos, cuya oxidación deriva en la aparición de CO₂. En este caso es importante remarcar que el electrodo de grafito pirolítico también produce CO₂ bajo condiciones oxidantes, sin embargo en las condiciones que se está trabajando (1.9 V vs ENH) esta cantidad es prácticamente inapreciable en comparación con el CO₂ que se desprende por la descomposición del complejo metálico (figura 112). De los datos se deduce que, el complejo de iridio sufre un cambio transformándose en otra nueva especie que ya no contiene el ligando

[158] K. G. Kottrup, D. G. H. Hetterscheid, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 2643–2646.

picolinato, y que sí es capaz de oxidar el agua. Es a partir de ese momento cuando empieza a detectarse la formación de oxígeno, y nunca antes de la degradación del catalizador con la consiguiente emisión de CO₂. Además, de acuerdo con lo observado en los voltamogramas iniciales (figura 105, izda.) parece que la oxidación de los fragmentos orgánicos ocurre instantáneamente, durante el primer scan de las voltametrías cíclicas.

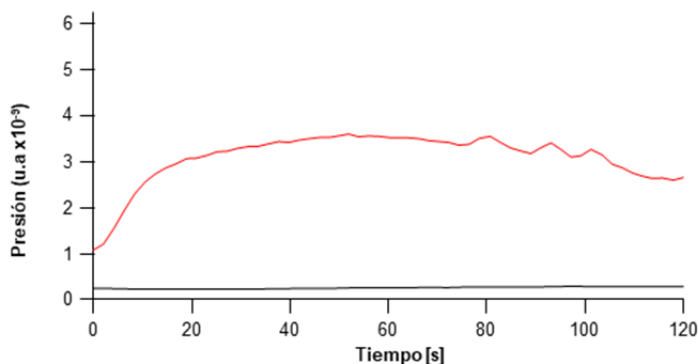


Figura 112. curva correspondiente a la formación de CO₂ obtenida por OLEMS durante la medida de amperometría del complejo HpicMe[47] (en rojo), y blanco medido en ausencia del complejo (en negro).

Finalmente, para identificar las especies que se encuentran en las diferentes etapas de la reacción, recurrimos a la técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Aunque las señales correspondientes a carbono y oxígeno no resultan informativas, si lo son las relativas a iridio y nitrógeno (figura 113). En la parte inferior a la izquierda se recogen los datos de XPS para nitrógeno, en los que se puede observar como una señal de BE a 400.5 eV desaparece conforme avanza la reacción. En la parte baja a la derecha se encuentran los datos de XPS correspondientes a iridio, que muestran un BE de 61.4 eV cuando no se aplica potencial (línea azul), lo que está de acuerdo con típicos valores de iridio en estado de oxidación III.^[156] Sin embargo, tras un pequeño tiempo de electrólisis (línea verde) la señal de iridio se desplaza ligeramente hasta alcanzar una energía BE de 62.0 eV, valor intermedio entre los encontrados para especies moleculares de iridio (IV) (62.4 – 62.2)^{[156],[159]} y óxido de iridio (III) (~61.8).^{[156],[160]} Por último tras 300 s de amperimetría (línea negra), el máximo de la señal parece aproximarse un poco más a 61.8 eV, confirmando la formación de partículas de óxido de iridio.

[159] a) U. Hintermair, S. W. Sheehan, A. R. Parent, D. H. Ess, D. T. Richens, P. H. Vaccaro, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. A. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10837–10857; b) S. W. Sheehan, J. M. Thomsen, U. Hintermair, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, C. A. Schmuttenmaer, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6469.

[160] a) J. Augustynski, M. Koudelka, J. Sanchez, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1984**, 160, 233–246; b) S. Le Vot, L. Roue, D. Belanger, *Electrochim. Acta* **2012**, 59, 49–56.

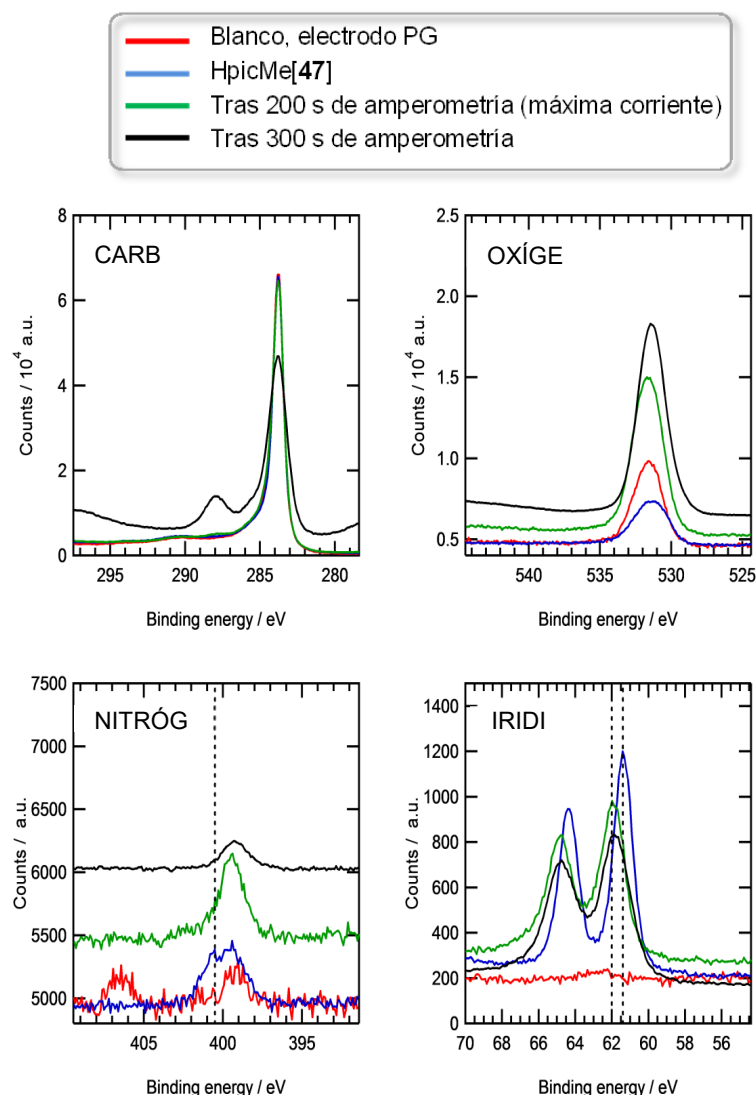


Figura 113. Medidas de XPS en diferentes estadios de la reacción. Medida de carbono (parte superior izquierda), medida de oxígeno (superior derecha), medida de nitrógeno (inferior izquierda) y medida de iridio (inferior derecha). Las señales a 400.5 eV del nitrógeno de la piridina y 61.4 y 62.0 eV del iridio aparecen remarcadas con una línea vertical discontinua.

Puesto que la oxidación de agua se debe a la aparición de partículas de óxido de iridio, parece extraño que no se observe actividad catalítica al llevar a cabo las voltametrías cíclicas a pH = 6 y pH = 12 (figura 108), ya que se sabe que el óxido de iridio es activo en WO bajo esas condiciones.^[161] El efecto del pH debe ir por tanto asociado a las reacciones de modificación del catalizador bajo condiciones oxidantes. Es importante recordar que el anión $[47]^-$ es estable en disolución acuosa a pH 1 por lo que la activación del catalizador no se debe a un proceso de hidrólisis sobre el ligando sino al efecto de la corriente eléctrica en el mismo. Nos planteamos entonces, ensayar reacciones de oxidación de agua en condiciones neutras y básicas, utilizando un

[161] C. C. L. McCrory, S. H. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16977–16987.

electrodo modificado donde el catalizador depositado había sido previamente activado electroquímicamente mediante la aplicación de un potencial a pH = 1. De este modo, es posible observar actividad catalítica a pH neutro y básico (figura 114 izda y dcha respectivamente), aunque en estas condiciones, se produce más rápidamente la desactivación de las especies catalíticamente activas, comportamiento que está de acuerdo con lo descrito en la bibliografía.^[161]

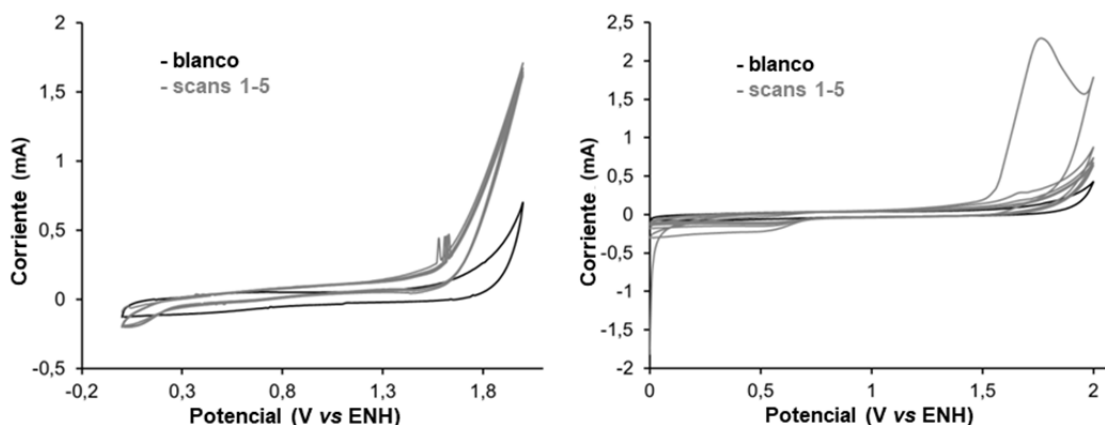


Figura 114. Voltamogramas de oxidación de agua con HpicMe[47] depositado sobre un electrodo de grafito pirrolítico pre-activado a pH = 1 y después probado a pH = 6.4 (izda) y pH = 12.5 (dcha).

Recopilando los datos obtenidos podemos concluir que mientras para el caso de rutenio los ligandos piridina y bipyridina son muy robustos en reacciones de oxidación de agua, en el caso del anión [47]⁻ el ligando picolinato no lo es y se pierde en condiciones oxidantes, a pesar encontrarse en la esfera de coordinación del metal saturando carga. Esto pone de manifiesto que la estabilidad de los complejos depende de las condiciones de reacción que son aplicadas. A diferencia de lo que ocurre en el caso de [Ir(Cp^{*})(OH₂)₃]²⁺ en el que el óxido de iridio se deposita instantáneamente en forma de capas azules,^[139] en nuestro caso particular parece haber un tiempo de retraso considerable entre la oxidación del ligando y el desprendimiento de oxígeno. Aparentemente, el óxido de iridio no se forma instantáneamente a pesar de que el único signo de degradación del ligando se observa en el primer scan de las voltametrías cíclicas, que comienza ligeramente por encima del potencial de equilibrio del agua. Esto podría deberse a una lenta disociación de los átomos de cloro o de los ligandos orgánicos parcialmente oxidados, provocando un retraso en la actividad. Además, el aumento progresivo de la actividad catalítica conforme avanza la reacción y la posterior desactivación tras el scan 11, podría indicar la existencia de un tamaño crítico de partícula, que una vez sobrepasado produciría la desactivación del material.

Es importante destacar que, aunque el complejo $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{pic})(\text{NO}_3)]$ ha sido descrito como uno de los catalizadores de iridio más potentes en la oxidación de agua hasta la fecha^[143], no se observó actividad catalítica en el caso de $[\mathbf{47}]^-$. Consecuentemente, parece evidente que ambos complejos no evolucionan a las mismas especies activas. Esto sugiere que el ligando Cp^* ejerce de alguna manera su influencia en la química de $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{pic})(\text{NO}_3)]$ bajo condiciones oxidantes, y puede apuntar también a la involucración del ligando cloruro en la química de $[\mathbf{47}]^-$.

Finalmente queremos remarcar la importancia de identificar la verdadera naturaleza de las especies activas para poder entender los sistemas catalíticos y producir mejoras en los mismos. Hemos demostrado que discernir entre si el oxígeno se forma inmediatamente o si va precedido de la degradación de ligando, es una cuestión determinante para comprender la reacción de oxidación en sistemas que en principio pueden considerarse moleculares. En este sentido, el uso combinado de técnicas como OLEMS, EQCM o XPS establece un fácil protocolo para la identificación de especies moleculares o heterogéneas.

Conclusiones

Un análisis global del trabajo de investigación presentado en esta Memoria permite establecer las siguientes conclusiones:

- Los complejos de rodio(I) e iridio(I) $[M(pic)(cod)]$ ($M = Rh$, **1**; Ir , **2**) con los ligandos picolinato (*pic*) y 1,5-ciclooctadieno (*cod*) son muy adecuados para llevar a cabo oxifuncionalizaciones de la diolefina por reacción con oxígeno. Los productos de estas reacciones dependen en gran medida de las condiciones de reacción, siendo el disolvente, la presión de oxígeno, la temperatura, la incorporación de aditivos o incluso la presencia trazas de ácido, factores condicionantes del resultado final.
- Los sistemas $[M(pic)(cod)]/Hpic$ presentan un comportamiento de tipo 'oxidasa' en sus reacciones con oxígeno y disolventes próticos. En el caso de iridio y utilizando alcoholes como disolventes (metanol, etanol o *iso*-propanol), los productos son los complejos *exo*- $[Ir(pic)_2(ROC_8H_{12})]$ ($R = Me$, **15**; Et , **18**; iPr , **19**) en una novedosa reacción de alcoxilación de una diolefina coordinada a iridio. En la misma línea, las reacciones del sistema de iridio **2**/*Hpic* con oxígeno en acetona-agua da el alcohol *exo*- $[Ir(pic)_2(HOC_8H_{12})]$ (**21**), consecuencia de una reacción de hidroxilación de uno de los dobles enlaces de la olefina. En todos los casos las reacciones son regioselectivas hacia los isómeros en los que el grupo alcóxido o hidróxido se encuentra en una disposición *exo* y la proporción de los isómeros que se obtienen (**a-c**) se encuentra controlada por la temperatura.
- Los complejos **15**, **18-19** así como **21** son los productos cinéticos de la reacción y evolucionan a los termodinámicos *trans-O,O*- $[Ir(pic)_2(C_8H_{11})]$ (**22a/22b**), con un fragmento 2,5-ciclooctadien-1-il, a través de una curiosa reacción en la que se produce la extrusión de una molécula de metanol.
- Este tipo de reacciones van un paso más allá si se utiliza el sistema análogo de rodio (**1**/*Hpic*) en alcoholes, de tal manera que los productos de la misma son directamente los éteres alílicos 1-alcoxi-2,5-ciclooctadieno ROC_8H_{11} ($R = Me$, **11**; Et , **13**; iPr , **14**), muy probablemente a través de una reacción de eliminación- β de hidrógeno. Estos éteres alílicos pueden obtenerse de forma enantiopura si se utiliza como precursor el sistema $[Rh(pro)(cod)]/Hpro$ con el ligando L-prolinato (*pro*).

- Este tipo de reactividad de tipo 'oxidasa' implica la participación de complejos catiónicos del tipo $[M(pic)_2(cod)]^+$ ($M = Rh, Ir$), que son los intermedios clave que experimentan el ataque nucleofílico del alcóxido (o del hidróxido), y que ha sido aislado y completamente caracterizado en el caso de iridio. De hecho, este catión reacciona con NaOMe o con HONMe₄ para dar de forma cuantitativa los complejos metóxido (**15**) e hidróxido (**21**). Además, estos cationes son también los responsables de los equilibrios de isomerización **15a** \rightleftharpoons **15b** y **21a** \rightleftharpoons **21b** y de procesos de deuteración del grupo metoxido por intercambio de $-OCH_3$ con $-OCD_3$ (y viceversa) con el disolvente adecuado. Estas reacciones de intercambio siguen una cinética de *pseudo*-primer orden, en la que la etapa limitante de la velocidad es la ruptura del enlace C-OMe.
- La baja tendencia del ligando picolinato quelato a disociarse en los complejos octaédricos d⁶-Ir(pic)₂L₂ dificulta en gran medida el acceso a especies pentacoordinadas, lo que produce la ausencia de isomerización de las configuraciones *cis-O,O-cis-N,N* (tipo **c**) en las *trans-O,O* (tipo **a/b**) tanto en los complejos catiónicos como en los alcóxido o hidróxido.
- Desde una perspectiva mecanicista los responsables del comportamiento tipo 'oxidasa' de los sistemas **1**/Hpic y **2**/Hpic son los superóxidos $[M^{II}(pic)(cod)(O_2)]$, a pesar de encontrarse más altos en energía que los correspondientes peróxidos de capa cerrada $[M^{III}(pic)(cod)(O_2)]$. Gracias a complejos cálculos DFT para el sistema **2**/Hpic ha sido posible encontrar no sólo el mínimo de energía para el punto de cruce que transforma el superóxido en el peróxido sino un segundo mínimo (más bajo en energía que el anterior) para el cruce del superóxido al hidroperóxido diamagnético $[Ir(pic)(cod)(OOH)(k-O-pic)]$. A este intermedio calculado se accede mediante la transferencia simultánea de un protón (del Hpic externo al ligando superóxido) y de un electrón (del ligando superóxido al iridio), es decir, se trata de una reacción de tipo PCET sin precedentes en iridio.
- En ausencia de Hpic y a baja temperatura, la reacción de $[Ir(pic)(cod)]$ con oxígeno en metanol da lugar al 1-irida-2-oxetano $[Ir(pic)(OC_8H_{12})(HOMe)]$ (**23**) en el que la labilización del enlace *trans* al σ -C-Ir favorece la disociación

de metanol y las reacciones de reemplazo del mismo por otros ligandos como acetonitrilo o 4-metilpiridina.

- El 1-irida-2-oxetano **23** es el isómero cinético de la reacción y evoluciona a los isómeros termodinámicos, cuya naturaleza depende del disolvente empleado. En un disolvente no-dador, como diclorometano, **23** se transforma en el complejo dinuclear $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (**26**), mientras que en dimetilsulfóxido (dmsO) experimenta una reorganización del fragmento oxigenado OC_8H_{12} al oxabicyclononadiilo que presenta el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{dmsO})]$ (**28**). En acetonitrilo, el isómero termodinámico es el alquil-hidroxi-alil derivado *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{11})(\text{NCMe})]$ (**29**), resultado de la migración de un hidrógeno alílico al oxígeno. En este caso, la isomerización se acelera considerablemente mediante catálisis ácida (con ácido acético).
- El átomo de oxígeno en los 1-irida-2-oxetano complejos $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{L})]$ es rico en densidad electrónica y reacciona frente a electrófilos. En el caso de las reacciones con ácidos como el propio ácido picolínico, acetilacetona o cloruro de hidrógeno los productos de las reacciones son los complejos *trans-O,O-endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**16b**), *trans-O,O-endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{acac})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**31**) y *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{Cl})(\text{L})]$ (L = MeCN, **32**; Mepy, **33**), respectivamente, en los que la protonación del oxígeno va unida a la apertura del metalacido de cuatro eslabones y coordinación del anión del ácido.
- A diferencia del punto anterior, si disminuye la capacidad coordinante del ácido empleado, como es el caso de HBF_4 o HTf, y se utiliza acetonitrilo como disolvente, los productos de reacción son los complejos *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})\{\text{HN}=\text{C}(\text{Me})\text{OC}_8\text{H}_{12}\}(\text{L})]\text{BF}_4$ (L = MeCN, **34**BF₄; Mepy, **35**BF₄), resultado de la protonación del oxígeno del fragmento 1-irida-2-oxetano y de una reacción de acoplamiento con acetonitrilo para formar una unidad acetamidato. En esta reacción participan al menos dos intermedios de reacción: el complejo protonado con dos ligandos acetonitrilo *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})_2]^+$ y el hidróxido-complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OH})(\text{cod})(\text{NCMe})]^+$ que contiene la diolefina cod intacta. Éste último

sería consecuencia de una reacción de eliminación- β de hidróxido, las cuales son prácticamente desconocidas en la química de rodio/iridio.

- Otros electrófilos diferentes del protón también reaccionan con el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})]$ (**24**) en un tipo de reactividad asociada a la formación de enlaces O–C. Tal es el caso de las reacciones con triflato de metilo o bromuro de bencilo que dan lugar a *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})_2]\text{Tf}$ (**[36]Tf**) y *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{PhCH}_2\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{NCMe})(\text{Br})]$ (**37**), respectivamente.
- Una extrapolación más general de la reactividad asociada al metalociclo de cuatro eslabones presente en los 1-irida-2-oxetano-complejos nos permite concluir que los productos que proceden de ellos tienen el grupo funcional incorporado a la diolefina en una configuración *endo*. En contraste, los ataques nucleofílicos a la olefina conducen a estereoquímicas *exo*.
- Además, la obtención del 1-irida-2-oxetano-complejo marcado isotópicamente $[\text{Ir}(\text{pic})(^{18}\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{Mepy})]$ (**24**) al llevar a cabo la reacción con ^{18}O -oxígeno nos permite concluir que el complejo **2** muestra ahora un comportamiento de tipo ‘*oxigenasa*’.
- En este escenario, el complejo de rodio(I) **1** resultó ser mucho menos reactivo y solo fue posible la preparación de los complejos *trans-O,O-endo*- $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{HOC}_8\text{H}_{12})]$ (**5**) y *trans-O,O-* $[\text{Rh}(\text{pic})_2(\text{OC}_8\text{H}_{11})]$ (**7**) al llevar a cabo las reacciones de **1** con oxígeno en acetonitrilo y en presencia de ácido picolínico. Tanto **5** como **7** se obtuvieron isotópicamente marcados al utilizar $^{18}\text{O}_2$, por lo que el comportamiento de **1** en estas condiciones es también de tipo ‘*oxigenasa*’.
- Si la reacción de oxigenación de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})]$ (**2**) se lleva a cabo en disolventes no-próticos como acetonitrilo y en presencia de pequeñas cantidades de Mepy el producto de la reacción es $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**), que representa uno de los pocos ejemplos de un complejo de iridio que contiene simultáneamente los ligandos peróxido y olefina completamente caracterizado.

- La simple disolución del peróxido complejo **38** en agua da lugar al hidroperóxido-hidróxido complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) en una reacción asociada a la protonación del peróxido y coordinación del grupo hidróxido resultante. De los dos isómeros posibles para **39**, en función del átomo de oxígeno que se protona, el que contiene el ligando hidroperóxido *trans* al oxígeno del picolinato es el más estable termodinámicamente y, además, el que procede del control cinético. El aislamiento del hidroperóxido complejo **39** es remarcable ya que, en términos generales, los complejos con el ligando hidroperóxido aparecen en la bibliografía como especies francamente elusivas y consideradas de una baja estabilidad térmica.
- Ambos complejos **38** y **39** reaccionan con cloruro de hidrógeno (ratio 1:2) dando lugar a $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{Cl})_2]$ (**40**) y $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{Cl})(\text{OH}_2)]\text{Cl}$ (**[41]Cl**). Si se reduce la ratio a 1:1, tanto **38** como **39** dan lugar al alil-complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{C}_8\text{H}_{11})(\text{Cl})]$ (**42**). La obtención de **40**, **[41]Cl** y **42** va unida a la eliminación del peróxido como peróxido de hidrógeno si bien en el primer caso los dos átomos de hidrógeno provienen del ácido mientras que en el segundo uno proviene del HCl y el otro del propio cod.
- En el caso de utilizar un ácido no-coordinante como HBF_4 , y agua como disolvente el complejo $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)]$ (**38**) da lugar al catión con un grupo cetónico $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (**[44]⁺**) y agua, mientras que $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{OOH})(\text{OH})]$ (**39**) conduce al catión con un grupo hidróxido *endo*- $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{HOC}_8\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (**[43]⁺**).
- Desde una perspectiva conceptual, la ruptura del enlace O–O asociada a la eliminación de agua en la formación de **[44]⁺** se lleva a cabo mediante la participación de dos protones (uno proporcionado por el HBF_4 y el otro proveniente del propio cod) y de los dos electrones derivados de la formación del grupo carbonilo. Por el contrario, es muy posible que en el caso de la formación del alcohol **[43]⁺** el papel del protón del ácido sea el de catalizar la reacción de dimerización de **38** a $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{O}_2)\}_2]$ iniciando un camino bimolecular para la ruptura de la molécula de oxígeno asociado a la eliminación del segundo átomo de oxígeno como oxígeno. En este sentido, la cristalización del complejo dinuclear $[\text{Ir}_2(\text{pic})_2(\text{OH})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]$

(27) soporta esta alternativa. En cualquier caso, la reactividad del complejo peróxido **38** hacia la formación de enlaces C–O requiere de su ‘preactivación’ a través de la reacción con un protón.

- Adicionalmente, esta preactivación puede llevarse también a cabo mediante la utilización de reactivos adecuados para la transferencia formal de un átomo de hidrógeno como son 2,4,6-trimetilfenol o *p*-hidroquinona. En este escenario, la especie activa para la formación del enlace C–O en presencia de 4-metilpiridina es un hidroperóxido paramagnético de iridio(II), $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{Mepy})(\eta^1\text{-OOH})]^\bullet$, cuya evolución hacia el complejo diamagnético 1-irida-2-oxetano **25** está asociada a la eliminación de un radical hidróxido. Este radical es el responsable de la formación de 4-hidroxi-3,5-dimetilbenzaldehído en las reacciones con Me_3PhOH y de agua en las reacciones con *p*-hidroquinona que, a su vez, se transforma en *p*-quinona.
- Por último, del estudio realizado con el complejo aniónico $[\text{IrCl}_3(\text{pic})(\text{HOMe})]^-$ [**47**]⁻ como catalizador para la reacción de oxidación de agua por vía electroquímica podemos concluir que el verdadero catalizador es IrO_x , depositado en forma de partículas sobre la superficie del electrodo, y existiendo además un tamaño de partícula crítico que una vez sobrepasado es completamente inactivo.

Experimental

Materiales y métodos

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de argón utilizando técnicas de Schlenk, tanto a escala preparativa como para la preparación de las muestras de RMN. Los disolventes se utilizaron directamente, secos y bajo atmósfera de argón, del sistema purificador de disolventes (SPS) modelo MB-SPS-800 de MBRAUN. El acetonitrilo se adquirió anhidro y libre de impurezas electroactivas de Sigma-Aldrich. Los disolventes deuterados se manipularon en la caja seca (MBraun, MB Labstar) previo secado con tamiz molecular activado (3 Å). Los compuestos organometálicos de partida $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$,^[162] $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{Me}_2\text{cod})\}_2]$,^[163] $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})\}_2]$,^[164] $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$,^[165] $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Me}_2\text{cod})\}_2]$,^[166] $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})\}_2]$,^[164] $[\text{Rh}(\text{pro})(\text{cod})]$ ^[61] se prepararon siguiendo los métodos descritos en la bibliografía. Otros reactivos utilizados como ácido picolínico, cod, Me_2cod , se adquirieron de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin posterior purificación.

Las reacciones de oxigenación se llevaron a cabo con ^{16}O Premier (99.995 %) distribuido por Carburos Metálicos ($\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}$; $\text{CO}+\text{CO}_2 < 0.1 \text{ ppm}$) y ^{18}O (97 %) de Sigma-Aldrich.

Análisis Elemental

La determinación del porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras sólidas se realizaron con un microanalizador Perkin-Elmer, modelo 2400.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de muestras sólidas se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 100 FT-IR en el rango comprendido entre $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ equipado con ATR (Attenuated Total Reflectance).

[162] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 88–90.

[163] T. V. Zinevich, A. V. Safronov, E. V. Vorontsov, P. V. Petrovskii, I. T. Chizhevsky, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, 50, 1702–1704.

[164] R. Usón, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 126–129.

[165] A. Van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 91–92.

[166] A. V. Safronov, T. V. Zinevich, F. M. Dolgushin, E. V. Vorontsov, O. L. Tok, I. T. Chizhevsky, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 111–123.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{19}F y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se han realizado en los espectrómetros Bruker AV-500 (500.13 MHz), AV-400 (400.13 MHz), Bruker AV-300 (300.13 MHz) y Varian Gemini 2000 (300.08 MHz). Los desplazamientos químicos están expresados en ppm y referenciados respecto de la señal de SiMe_4 (mediante la señal residual del disolvente) (^1H , ^{13}C) y CFCl_3 (^{19}F). Los experimentos bidimensionales $1\text{H}, 1\text{H}$ -cosy, $1\text{H}, 1\text{H}$ -noesy, $1\text{H}, 1\text{H}$ -tocsy y los heteronucleares $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -hsqc, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -hmbc, así como los experimentos nOe selectivos (selnOe) y tocsy selectivos (seltocsy) se realizaron utilizando los programas estándar de Bruker.

Los experimentos de DOSY se llevaron a cabo utilizando el experimento de difusión RMN de eco de espín con gradientes (PFGSE) y fueron analizados con el software desarrollado por Bruker en un espectrómetro de RMN AV400. La relación entre la variación de la intensidad (integral) de una señal seleccionada en el espectro de ^1H RMN (I) y la fuerza del gradiente (G) es una función exponencial que sigue la ecuación: $\ln(I/I_0) = -\gamma^2 \delta^2 G^2 (\Delta - \delta/3) D$, (γ = radio giromagnético de protón; δ = duración del pulso; G = fuerza del gradiente, Δ = separación entre gradientes; D = coeficiente de difusión).^[167] Antes de cada experimento DOSY se optimizaron los valores de δ (delta pequeña) y Δ (delta grande) para cada muestra utilizando la secuencia 1D para experimentos de difusión (stebpgp1s1d, δ (2 x P30) and Δ (d20), software de Bruker). Los valores seleccionados produjeron una reducción de la señal considerable pero integrable. Después, se llevó a cabo el experimento DOSY (secuencia stebpgp1s) con los valores optimizados de δ y Δ , variando G a lo largo de 12 a 16 espectros. Los datos obtenidos se analizaron con el software de Bruker, que proporciona directamente el coeficiente de difusión (D). La calidad de los datos fue probada mediante la representación de $\ln(I)$ respecto a G^2 , obteniéndose un buen ajuste para dar una línea recta en todos los casos estudiados. Los radios hidrodinámicos (r_H) se calcularon utilizando la ecuación de Stokes–Einstein: $r_H = (kT)/(6\pi\eta D)$ (donde T es la temperatura absoluta, k es la constante de Boltzmann, η es la viscosidad del disolvente y D es el coeficiente de difusión).

[167] P. S. Pregosin, P. G. A. Kumar, I. Fernandez, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2977-2998.

Espectrometría de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro Esquire 3000 plus Bruker HPLC para ESI⁺ utilizando acetonitrilo o metanol como disolvente y los de tipo MALDI se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker MicroFlex utilizando DCTB (1,1-diciano-4-^tbutilfenil-3-metilbutadieno) como matriz. Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) se registraron en un espectrómetro Bruker Microtof-Q (ESI⁺).

En determinadas ocasiones, los espectros de masas se realizaron mediante cromatografía de gases-masas (CG-MS) utilizando el cromatógrafo de gases Agilent 6890N acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973. El sistema cromatográfico usa una columna Zebron HT-5 (30m x 0.25mm x 0.25um) de Phenomenex. El detector funciona en modo impacto electrónico (70eV). Parámetros del horno: temperatura inicial 45 °C durante 4 min, que se incrementa hasta 280 °C mediante una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹. La temperatura de inyección fue 250 °C en modo Split.

Dicroísmo Circular

Se ha utilizado el dicrógrafo Jasco-710 y se han registrado los espectros de dicroísmo circular de disoluciones 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ en metanol, con una celdilla de 1 cm de longitud.

Voltametría cíclica

Estos experimentos se realizaron en la Universidad de Leiden utilizando en una celda electroquímica usando un montaje de tres electrodos a temperatura ambiente. El material de vidrio se lavó antes de comenzar los experimentos hirviéndolo en agua Mili-Q (ultrafiltrada y desmineralizada, resistividad > 18.2 MΩ cm) para eliminar la posible contaminación orgánica. Cuando el material de vidrio no se encuentra en uso se guarda con agua Mili-Q. Las disoluciones electrolíticas se prepararon con productos químicos de alta calidad, HClO₄ (VWR, Normatom), LiClO₄ (Merck, Emsure) y NaOH (Sigma-Aldrich, trazas de metales). Para eliminar el oxígeno en disolución se purga con argón (grado de pureza 5.0) durante 30 min, y se mantiene argón fluyendo por la superficie durante los experimentos.

El contra-electrodo usado es un cable de oro y como electrodo de referencia se utiliza un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) en la misma disolución electrolítica. El electrodo de trabajo es un electrodo de grafito pirolítico “casero” (PGE, ϕ = 4.8 mm). La celda y el electrodo de referencia se encuentran unidos por un capilar de Luggin.

Antes y después de las medidas el electrodo de trabajo se pule con lija de alúmina. El potencial de los experimentos se controla usando un potenciostato Ivium operado por el software IviumSoft. En todos los casos se utilizaron 5 µl de una disolución 8 mM de los complejos a estudiar depositado sobre la superficie del electrodo y secado a vacío.

Online Electrochemical Mass Spectrometry (OLEMS)

OLEMS se utiliza para detectar los productos volátiles formados durante las reacciones de generación de oxígeno. Estos productos se recogen utilizando una pequeña punta próxima al electrodo. Esta punta es de 0.5 mm de diámetro de un cilindro poroso de Teflón con un tamaño promedio de poro de 10–14 µm en un soporte Kel-F. Esta punta está conectada a un espectrómetro de masas con un capilar PEEK. Esta punta se limpia con una disolución de K₂Cr₂O₇ (0.2 M) en H₂SO₄ (2M) y enjuagado con agua ultrapura antes de ser usado.

Medidas de consumo de oxígeno

Las medidas de consumo de oxígeno se realizaron utilizando el dispositivo Man on the Moon X201 kit para reacciones a baja presión. Este dispositivo permite registrar el consumo de un gas a presión constante en función del tiempo, gracias a pulmón de oxígeno que, conectado al reactor, actúa como un reservorio de gas manteniendo constante la presión conforme avanza la reacción.

Difracción de Rayos-X

Las tomas de datos por difracción de rayos-X y la resolución de las estructuras fueron realizadas por el Dr. López. Los datos de difracción de rayos-X se recogieron con un difractómetro Bruker Smart Apex CCD o bien un difractómetro Apex-DUO ambos equipados con un monocromador de grafito y radiación de Mo K α (λ = 0.71073 Å) usando ω scans (0.3°). La corrección de absorción se llevó a cabo por el método multi-scan utilizando el programa SADABS (Bruker). Una selección de los datos cristalográficos de los complejos determinados se encuentra en el Apéndice 1. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y refinados por mínimos cuadrados en F^2 con los programas SHELX97 y SHELX2013^[168] integrado en el paquete WINGX.^[169]

[168] a) G. M. Sheldrick, SHELXL-2013. Program for the refinement of crystal structures; University of Göttingen: Germany, 2013; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

[169] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.

Estudios teóricos

Los cálculos teóricos realizados por el Prof. Lledós (UAB) se llevaron a cabo con el paquete de programas Gaussian 09,^[170] mediante el procedimiento DFT (*Density Functional Theory*). La exploración de las superficies de energía de potencial se llevó a cabo con el funcional híbrido meta-GGA TPSSH^[171] incorporando la corrección de dispersión D3 de Grimme.^[172] Las optimizaciones geométricas se realizaron en disolución: diclorometano ($\epsilon = 8.93$), usando el modelo continuo SMD^[173] y el conjunto de bases BS1, que utiliza el conjunto de bases triple- ζ 6-311G(d,p) para los átomos de O, N, C e H, el '*effective core potential*' LANL2 para los electrones internos del iridio y LANL2TZ(f) para los electrones más externos.^[174]

La naturaleza de los puntos estacionarios se verificó gracias a los cálculos de frecuencias. Además, en el caso de los estados de transición se verificó que efectivamente conectan los reactantes con los productos a través de las coordenadas de reacción intrínsecas (*intrinsic reaction coordinate*, IRC).

Todas las energías en disolución se corrigieron por cálculos *single-point* con el conjunto de bases Basis Set 2 (BS2), utilizando bases 6-311++G(d,p) para los átomos de O, N, C e H. Los valores de la energía de Gibbs (ΔG) en diclorometano se calcularon a 298.15 K mediante la suma de las energías obtenidas en disolución con BS2 y la corrección entrópica resultante de BS1. Además, se aplicó una corrección adicional de 1.9 kcal mol⁻¹ para el paso de oxígeno desde el estado estándar (fase gaseosa, 1 atm) a disolución (1 M).^[175]

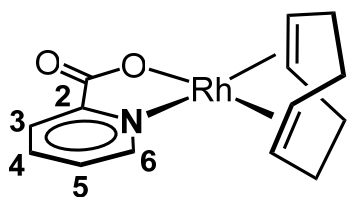
-
- [170] Gaussian 09 (Revision D.01): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2011.
- [171] a) V. N. Staroverova, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137. b) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverova, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 146401.
- [172] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [173] S. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [174] a) D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586; b) K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052; c) L. E. Roy, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1029–1031.
- [175] J. H. Jensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 12441–12451.

Los cálculos teóricos realizados por Dr. López (UZ) se llevaron a cabo con el paquete de programas Gaussian 09,^[170] utilizando los funcionales híbridos B3LYP.^[176] Las geometrías de los complejos se optimizaron también con el conjunto de bases BS1, es decir, los conjuntos de funciones de base LanL2TZ(f) para los metales de transición y 6-311G(d,p) para el resto de los átomos. Así mismo, se incorporó la corrección de dispersión D3 de Grimme,^[172] y se realizaron los correspondientes cálculos de frecuencia y de tipo IRC.

[176] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

Síntesis y caracterización de los complejos

[Rh(pic)(cod)] (1). La adición de ácido picolínico (508.5 mg, 4.130 mmol) a una disolución de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})\}_2]$ (1000.0 mg, 2.065 mmol) en diclorometano (20 mL) provoca un inmediato cambio de color de amarillo a amarillo oscuro. La disolución resultante se agitó durante 30 min y se concentró hasta un volumen de 5 mL. La adición de hexano (10 mL) produjo la precipitación de un sólido amarillo que se filtró y lavó con hexano (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 1307.3 mg (95 %).

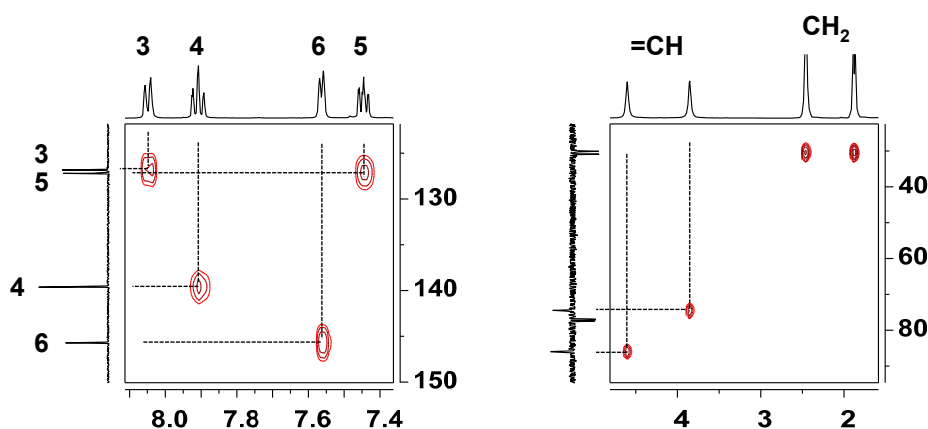


^1H RMN (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8.05 (d, $J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 1H; H^3), 7.91 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.7, 1.6 Hz, 1H; H^4), 7.57 (d, $J(\text{H,H})$ = 5.4 Hz, 1H; H^6), 7.45 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.2, 5.4, 1.5 Hz, 1H; H^5), 4.60 (br s, 2H; =CH), 3.85 (br s, 2H; =CH), 2.46 (m, 4H; CH_2^{exo}), 1.88 (m, 4H; $\text{CH}_2^{\text{endo}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (75.4 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 172.3 (C=O), 153.9 (C^2), 145.7 (C^6), 139.6 (C^4), 127.2 (C^5), 126.8 (C^3), 86.0 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 13 Hz; =CH), 74.5 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 15 Hz; =CH), 30.9 (CH_2), 30.1 (CH_2).

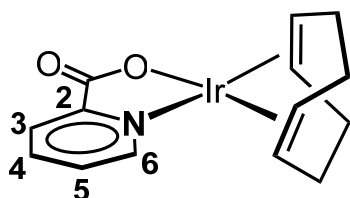
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 356.0123 (100 %) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calc. para $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 356.0128, error[mDa] = 0.5).

Anal. calc. (%) para $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Rh}$ (333.16): C 50.47, H 4.84, N 4.20; encontrado: C 50.21, H 4.71, N 4.11.



Regiones seleccionadas del espectro ^1H , ^{13}C -hsqc RMN de **1** en CDCl_3 .

[Ir(pic)(cod)] (2). El complejo **2** de color rojo intenso se preparó por un método similar al descrito para el análogo complejo [Rh(pic)(cod)] (**1**), utilizando en su lugar [$\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})\}_2$] (1000.0 mg, 1.509 mmol) y ácido picolínico (371.5 mg, 3.017 mmol). Rendimiento: 1250.3 mg (98 %).

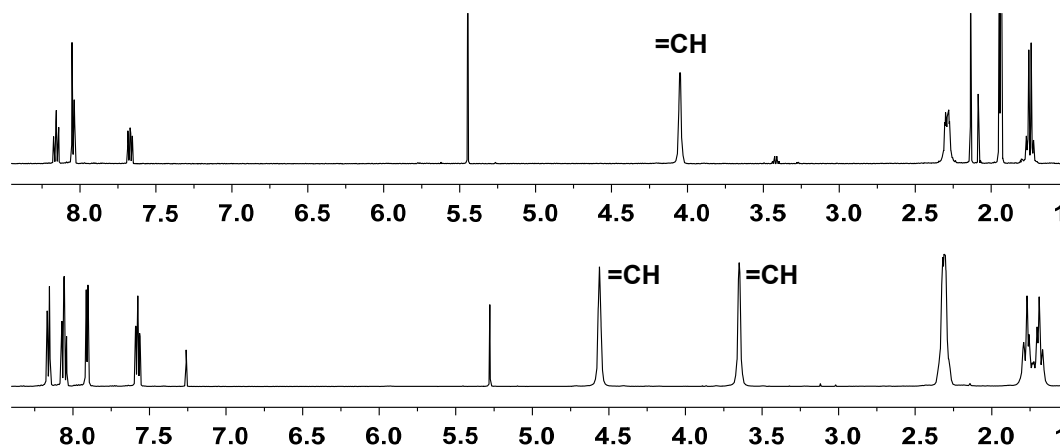


^1H RMN (500.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8.16 (dd, $J(\text{H,H})$ = 7.8, 2.0 Hz, 1H; H^3), 8.06 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.7, 1.5 Hz, 1H; H^4), 7.91 (dd, $J(\text{H,H})$ = 5.4, 2.0 Hz, 1H; H^6), 7.58 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.3, 5.4, 1.5 Hz, 1H; H^5), 4.56 (br s, 2H; =CH), 3.65 (br s, 2H; =CH), 2.31 (m, 4H; CH_2^{exo}), 1.77 (td, $J(\text{H,H})$ = 9.3, 8.3, 3.2 Hz, 2H; $\text{CH}_2^{\text{endo}}$), 1.69 (td, $J(\text{H,H})$ = 9.3, 8.3, 3.2 Hz, 2H; $\text{CH}_2^{\text{endo}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (125.7 Hz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 175.3 (C=O), 152.7 (C^2), 146.2 (C^6), 140.6 (C^4), 128.0 (C^5), 127.4 (C^3), 72.3 (=CH), 58.0 (=CH), 31.8 (CH_2), 31.1 (CH_2).

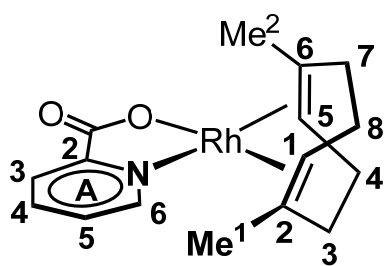
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 446.0706 (100 %) [$M+\text{Na}$]⁺ (calc. para [$M+\text{Na}$]⁺: 446.0703, error[mDa] = -0.3).

Anal. calc. (%) para $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{IrNO}_2$ (422.50): C 39.80, H 3.82, N 3.32; encontrado: C 39.59, H 3.72, N 3.21.



Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 (abajo) y CD_3CN (arriba) de **2**.

[Rh(pic)(Me₂cod)] (3). A una disolución de [Rh(μ-Cl)(Me₂cod)]₂ (100.0 mg, 0.182 mmol) en metanol (5 mL) se le añadió ácido picolínico (44.8 mg, 0.364 mmol) y KO^tBu (40.8 mg, 0.364 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante tres horas y se llevó a sequedad. El residuo se disolvió en CH₂Cl₂ y se filtró sobre kieselguhr para eliminar el KCl formado. La disolución naranja así obtenida se concentró hasta un volumen aproximado de 2 mL y se cristalizó con hexano (7 mL). El sólido se filtró, se lavó con hexano frío (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 125.6 mg (96 %).



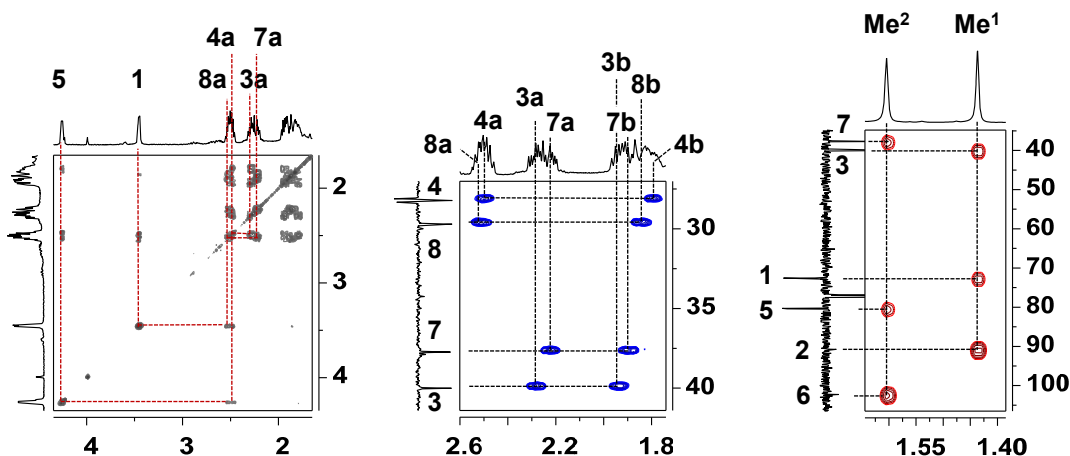
¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.26 (d, *J*(H,H) = 5.4 Hz, 1H; H^{A6}), 8.14 (d, *J*(H,H) = 7.2 Hz, 1H; H^{A3}), 7.91 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.6 Hz, 1H; H^{A4}), 7.47 (ddd, *J*(H,H) = 7.3, 5.5, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 4.26 (br d, *J*(H,H) = 6.7 Hz, 1H; H⁵), 3.45 (d, *J*(H,H) = 6.7 Hz, 1H; H¹), 2.52 (m, 1H; H^{8a}), 2.48 (m, 1H; H^{4a}), 2.28 (m, 2H; H^{3a,7a}),

1.92 (m, 2H; H^{3b,7b}), 1.82 (m, 2H; H^{8b,4b}), 1.60 (s, 3H; Me²), 1.44 (s, 3H; Me¹).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 Hz, CDCl₃, 25 °C): δ = 174.8 (C=O), 154.7 (C^{A2}), 147.6 (C^{A6}), 139.3 (C^{A4}), 126.8 (C^{A3}), 126.6 (C^{A5}), 102.3 (d, *J*(C,Rh) = 14 Hz; C⁶), 90.8 (d, *J*(C,Rh) = 15 Hz; C²), 80.4 (d, *J*(C,Rh) = 12 Hz; C⁵), 72.6 (d, *J*(C,Rh) = 14 Hz; C¹), 40.0 (C³), 37.3 (C⁷), 29.7 (C⁸), 28.3 (Me¹), 28.2 (C⁴), 28.1 (Me²).

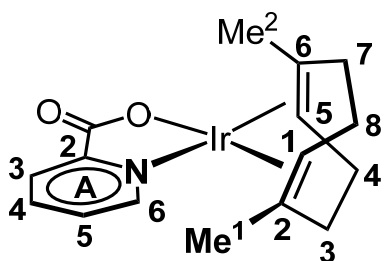
HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 362.0622 (4 %) [*M*+H]⁺ (calc. para [*M*+H]⁺: 362.0621, error[mDa] = -0.1).

Anal. calc. (%) para C₁₆H₂₀NO₂Rh (361.24): C 53.20, H 5.58, N 3.88; encontrado: C 52.98, H 5.53, N 3.95.



Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹H-cosy (izda), ¹H, ¹³C-hsqc (centro) y ¹H, ¹³C-hmbc (dcha) de **3** en CDCl₃.

[Ir(pic)(Me₂cod)] (4). El complejo **4** se preparó por un método similar al descrito para el complejo análogo [Rh(pic)(Me₂cod)] (**3**), partiendo de [{Ir(μ-Cl)(Me₂cod)}₂] (100 mg, 0.140 mmol), ácido picolínico (34.5 mg, 0.280 mmol) y KO^tBu (31.4 mg, 0.280 mmol). Rendimiento: 118.2 mg (95 %).



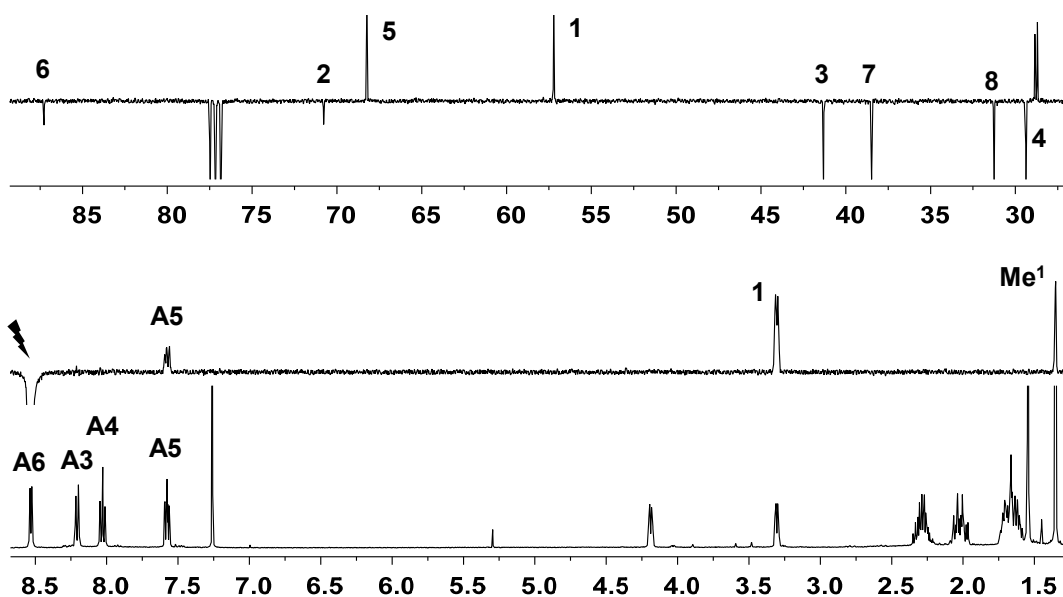
¹H RMN (400.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.53 (d, *J*(H,H) = 4.9 Hz, 1H; H^{A6}), 8.21 (ddd, *J*(H,H) = 7.8, 1.6, 0.7 Hz, 1H; H^{A3}), 8.03 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.5 Hz, 1H; H^{A4}), 7.58 (ddd, *J*(H,H) = 7.3, 5.6, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 4.19 (m, 1H; H⁵), 3.30 (dd, *J*(H,H) = 7.1, 2.4 Hz, 1H; H¹), 2.31 (m, 1H; H^{8a}), 2.26 (m, 1H; H^{4a}), 2.04 (m, 1H; H^{3a}), 2.00 (m, 1H;

H^{7a}), 1.72 (m, 1H; H^{8b}), 1.69 (m, 1H; H^{4b}), 1.65 (m, 1H; H^{3b}), 1.62 (m, 1H; H^{7b}), 1.55 (s, 3H; Me²), 1.35 (s, 3H; Me¹).

¹³C{¹H}-apt RMN(100.6 Hz, CDCl₃, 25 °C): δ = 174.5(C=O), 153.3 (C^{A2}), 147.5 (C^{A6}), 139.9 (C^{A4}), 127.2 (C^{A3} y C^{A5}), 87.1 (C⁶), 70.6 (C²), 68.1 (C⁵), 57.1 (C¹), 41.2 (C³), 38.3 (C⁷), 31.1 (C⁸), 29.2 (C⁴), 28.7 (Me²), 28.5 (Me¹).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 452.1239 (48 %) [*M*+H]⁺ (calc. para [*M*+H]⁺: 452.1196, error[mDa] = -4.3).

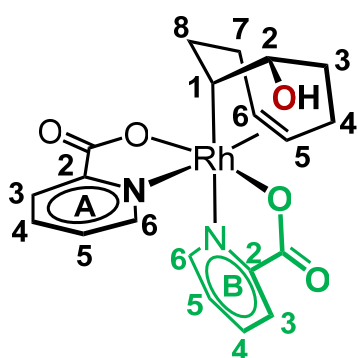
Anal. calc. (%) para C₁₆H₂₀NO₂Ir (450.55): C 42.65, H 4.47, N 3.11; encontrado: C 43.08, H 4.25, N 3.38.



Espectros de RMN ¹H (abajo), ¹H-selOe irradiando el protón H^{A6} (indicado con un rayo, centro) y ¹³C{¹H}-apt (arriba) de **4** en CDCl₃.

trans-O,O'-endo-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (5). *Método A:* Una disolución de [Rh(pic)(cod)] (1) (100.0 mg, 0.300 mmol) y ácido picolínico (36.9 mg, 0.300 mmol) en acetonitrilo (7 mL) se agitó en atmósfera de oxígeno (shaker) durante 20 horas obteniéndose una disolución^[177] de color amarillo-pálido, en la cual comienza a precipitar un sólido amarillo al concentrar hasta un volumen aproximado de 2-3 mL y se terminó de precipitar con éter dietílico (8 mL). El sólido microcristalino se separó por decantación y se secó a vacío. Rendimiento: 122.8 mg (87 %).

Método B: Una disolución de [Rh(pic)(cod)] (1) (100.0 mg, 0.300 mmol) y ácido picolínico (36.9 mg, 0.300 mmol) en diclorometano (5 mL) se agitó en atmósfera de oxígeno (shaker) durante cuatro días, dando una suspensión amarillenta que tras ser centrifugada se separó en un sólido blanco y una disolución amarilla pálida. El sólido blanco fue posteriormente caracterizado como [Rh(pic)₃] (6), mientras que la disolución amarilla pálida, se concentró hasta un volumen aproximado de 2 mL. La adición de una capa de éter dietílico (7 mL) produjo la precipitación de un sólido amarillo que se filtró, se lavó con éter dietílico (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 56.7 mg (40 %).



¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.62 (d, *J*(H,H) = 6.4 Hz, 1H; H^{A6}), 8.61 (d, *J*(H,H) = 6.0 Hz, 1H; H^{B6}), 8.25 (d, *J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H; H^{B3}), 8.09 (dd, *J*(H,H) = 7.6, 0.8 Hz, 1H; H^{A3}), 7.97 (ddd, *J*(H,H) = 9.1, 7.7, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 7.97 (d, *J*(H,H) = 9.5, 7.7, 1.6 Hz, 1H; H^{B4}), 7.60 (ddd, *J*(H,H) = 7.2, 5.7, 1.4 Hz, 1H; H^{A5}), 7.55 (ddd, *J*(H,H) = 7.6, 5.1, 1.3 Hz, 1H; H^{B5}), 6.17 (td, *J*(H,H) = 9.3,

3.4 Hz, 1H; H⁶), 4.50 (d, *J*(H,H) = 11.9 Hz, 1H; OH), 4.47 (m, 1H; H⁵), 3.36 (dd, *J*(H,H) = 11.8, 3.0 Hz, 1H; H²), 2.88 (br s, 1H; H¹), 2.49 (m, 1H; H^{7a}), 2.42 (m, 1H; H^{4a}), 2.33 (m, 2H; H^{8a} y H^{7b}), 2.24 (m, 2H; H^{3a}, H^{4b}), 1.95 (br d, 1H; H^{3b}), 1.01 (m, 1H; H^{8b}).

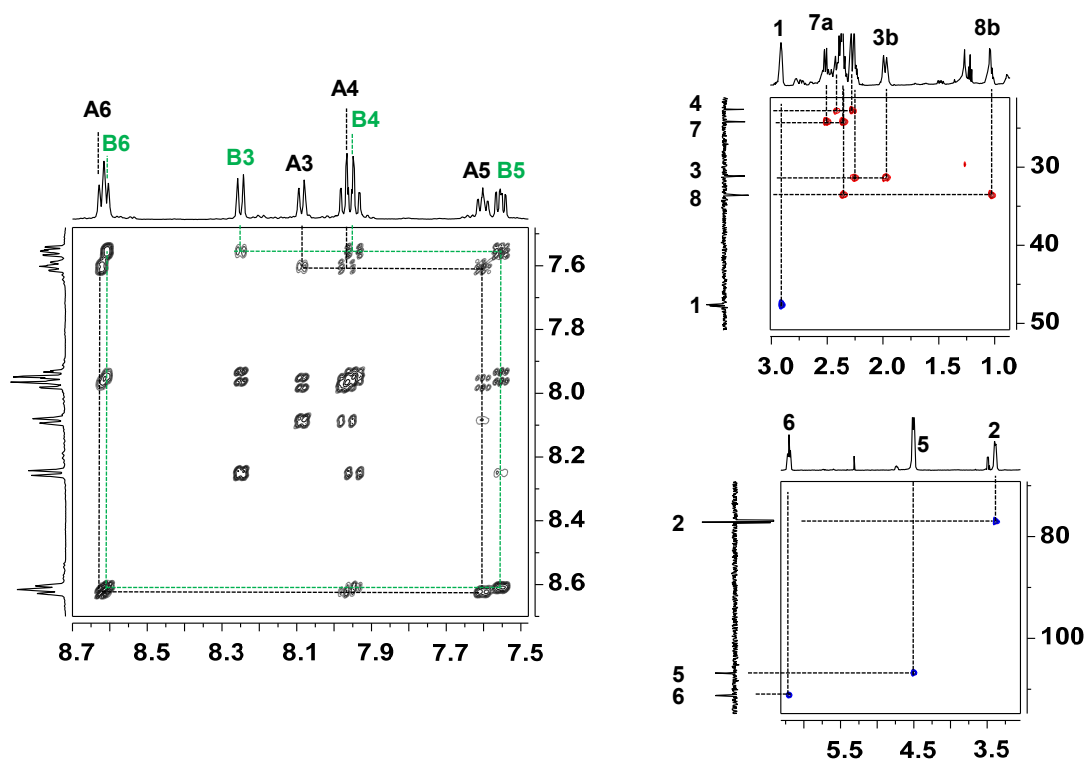
¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 173.3, 171.1 (C=O), 149.5, 148.6 (C^{A2}, C^{B2}), 147.1 (C^{B6}), 146.5 (C^{A6}), 139.4, 139.3 (C^{A4} y C^{B4}), 128.8 (C^{A5}), 128.3 (C^{B5}), 128.0 (C^{A3}), 127.6 (C^{B3}), 111.4 (d, *J*(C,Rh) = 7 Hz, C⁶), 107.0 (d, *J*(C,Rh) = 6 Hz, C⁵), 77.3 (C²), 47.8 (d, *J*(C,Rh) = 21 Hz, C¹), 33.7 (C⁸), 31.2 (C³), 24.3 (C⁷), 22.7 (C⁴).

IR (ATR): ν(O-H)/cm⁻¹ 3444 (s).

[177] En un experimento independiente llevado a cabo en un tubo de RMN se confirmó que el sólido en la suspensión es, en este caso, el propio complejo 5.

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 495.0354 (30 %) [$M+Na$]⁺ (calc. para [$M+Na$]⁺: 495.0398, error[mDa] = 4.4).

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₁N₂O₅Rh (472.29): C 50.86, H 4.48, N 5.93; encontrado: C 50.56, H 4.58, N 5.96.



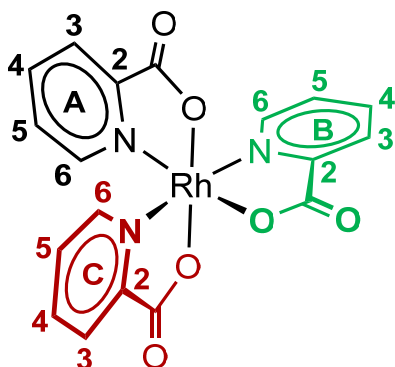
Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹H-cosy (izda) y ¹H, ¹³C-hsqa (dcha) de **5** en CDCl₃.

trans-O,O-endo*-[Rh(pic)₂(H¹⁸OC₈H₁₂)] (**5). El complejo **5*** se preparó siguiendo el método A, anteriormente descrito para el complejo **5**, partiendo de [Rh(pic)(cod)] (**1**) (100.0 mg, 0.300 mmol) y utilizando ¹⁸O₂ en lugar de ¹⁶O₂. Rendimiento: 107.0 mg (73 %).**

IR (ATR): ν(O-H)/cm⁻¹ 3435 (s).

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 497.0427 (100 %) [$M+Na$]⁺ (calc. para [$M+Na$]⁺: 497.0439, error[mDa] = 1.2).

[Rh(pic)₃] (6). El complejo **6** se obtuvo como subproducto de la preparación de **5** en diclorometano (Método B). Rendimiento: 45.9 mg (33 %)

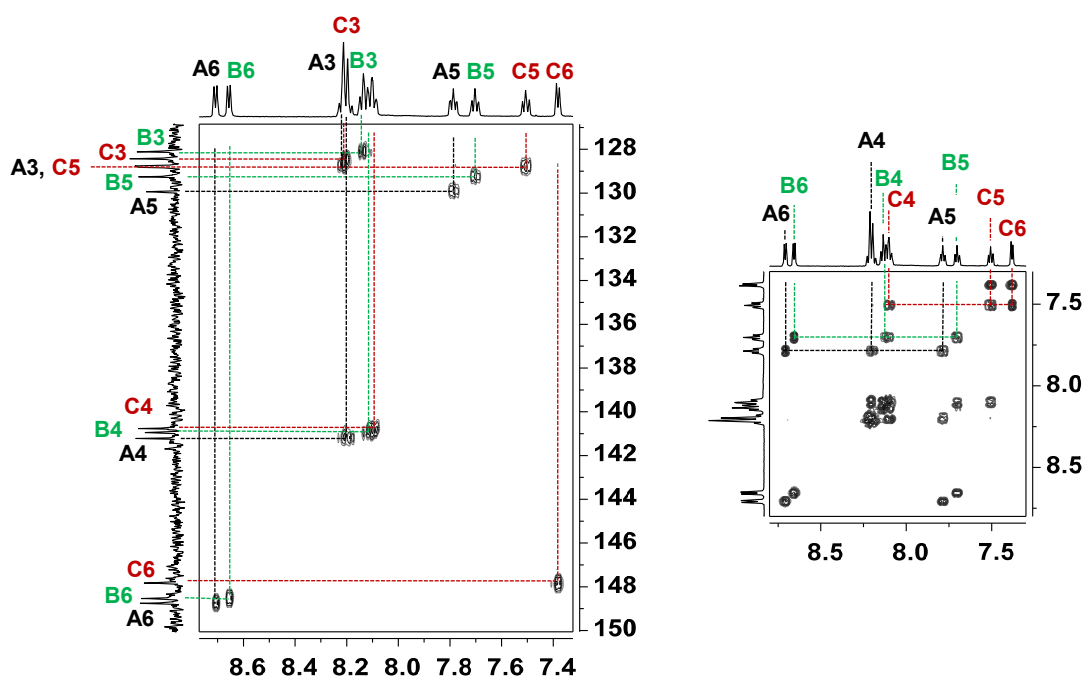


¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.71 (d, *J*(H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{A6}), 8.66 (d, *J*(H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{B6}), 8.21 (m, 3H; H^{A3}, H^{A4} y H^{C3}), 8.14 (d, *J*(H,H) = 7.2 Hz, 1H; H^{B3}), 8.10 (m, 2H; H^{B4} y H^{C4}), 7.79 (ddd, *J*(H,H) = 7.4, 5.6, 2.1 Hz, 1H; H^{A5}), 7.70 (ddd, *J*(H,H) = 7.4, 5.5, 1.8 Hz, 1H; H^{B5}), 7.51 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.5, 1.6 Hz, 1H; H^{C5}), 7.38 (d, *J*(H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{C6}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 148.8 (C^{A6}), 148.5 (C^{B6}), 147.8 (C^{C6}), 141.2 (C^{A4}), 140.9 (C^{B4}), 140.8 (C^{C4}), 129.9 (C^{A5}), 129.3 (C^{B5}), 128.8 (C^{A3}), 128.7 (C^{C5}), 128.4 (C^{C3}), 128.1 (C^{B3}).

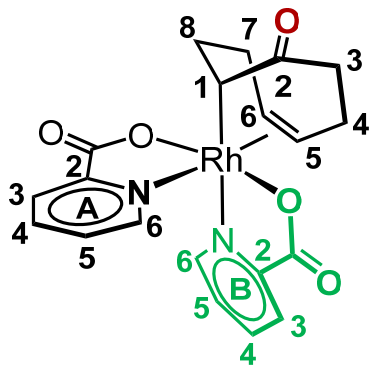
HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 491.9673 (100 %) [*M*+Na]⁺ (calc. para [*M*+Na]⁺: 491.9673, error[mDa] = 0).

Anal. calc. (%) para C₁₈H₁₂N₃O₆Rh (469.21): C 46.08, H 2.58, N 8.96; encontrado: C 45.86, H 2.75, N 8.98.



Espectros de RMN ¹H, ¹³C-hsqc (izda) y ¹H, ¹H-cosy (dcha) de **6** en CDCl₃.

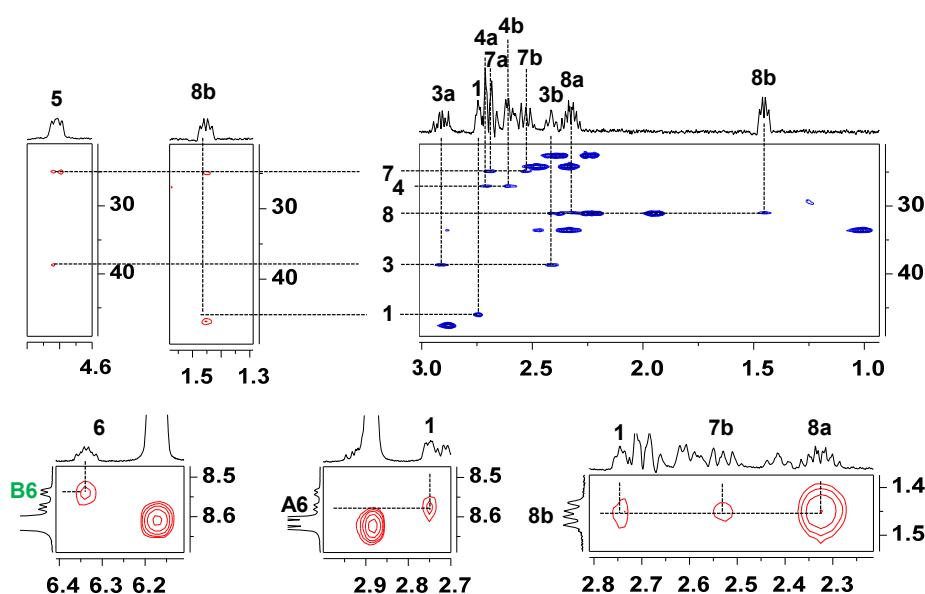
***trans*-O,O-[Rh(pic)₂(OC₈H₁₁)] (7).** El complejo **7** se obtuvo como subproducto muy minoritario en las reacciones que conducen al complejo [Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (**5**) y fue caracterizado *'in situ'* de acuerdo con sus datos espectroscópicos. No obstante el mayor porcentaje de producto observado por RMN en la mezcla de reacción (21 %) se obtuvo operando a P_{O2} = 9.5 bar y T = 25 grados.



¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.58 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.54 (d, *J*(H,H) = 4.7 Hz, 1H; H^{B6}), 8.20 (d, *J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H; H^{B3}), 8.07 (m, 1H; H^{A3}), 7.99 (m, 1H; H^{A4}), 7.94 (m, 1H; H^{B4}), 7.64 (m, 1H; H^{A5}), 7.56 (m, 1H; H^{B5}), 6.34 (dq, *J*(H,H) = 8.9, 5.0 Hz, 1H; H⁶), 4.71 (t, *J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H; H⁵), 2.94 (m, 1H; H^{3a}), 2.76 (m, 1H; H¹), 2.75 (m, 1H; H^{4a}), 2.72 (m, 1H; H^{7a}), 2.64 (m, 1H; H^{4b}), 2.55 (m, 1H; H^{7b}), 2.44 (m, 1H; H^{3b}), 2.35 (m, 1H; H^{8a}), 1.48 (dd, *J*(H,H) = 14.7, 8.7 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ = 215.7 (C²), 146.7 (C^{B6}), 146.2 (C^{A6}), 129.3 (C^{A5}), 128.6 (C^{B5}), 127.7 (C^{A4} y C^{B4}), 127.6 (C^{A3}), 127.5 (C^{B3}), 113.7 (d, *J*(C,Rh) = 6.4 Hz, C⁶), 108.9 (d, *J*(C,Rh) = 5.3 Hz, C⁵), 38.6 (C³), 45.9 (d, *J*(C,Rh) = 19.4 Hz, C¹), 31.0 (C⁸), 27.0 (C⁴), 24.9 (C⁷).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 493.0164 (6 %) [M+Na]⁺ (calc. para [M+Na]⁺: 493.0241, error[mDa] = 7.7).

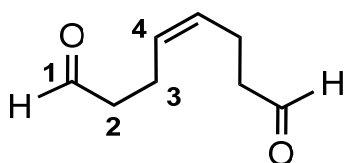


Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹H-noesy (abajo) y ¹H, ¹³C-hsqc (azul) y ¹H, ¹³C-hmbc (rojo) (arriba) correspondientes al complejo **7** en CDCl₃.

***trans*-O,O-[Rh(pic)₂(¹⁸OC₈H₁₁)] (7*)**. El espectro HR-MS del complejo 7* se obtuvo de la disolución del bruto de reacción que conduce a 5*.

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 495.0296 (25 %) [*M*+Na]⁺ (calc. para [*M*+Na]⁺: 495.0283, error[mDa] = -1.3).

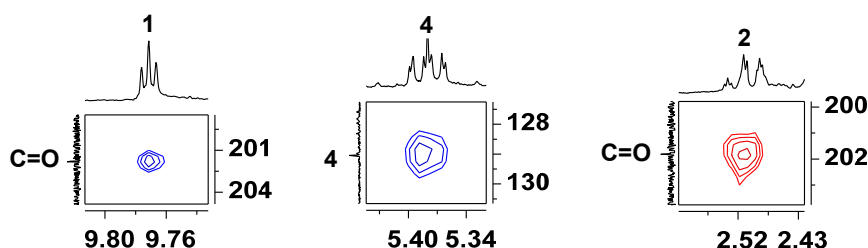
4-octenodial (8). El dialdehído se caracterizó *'in situ'* de las disoluciones que contienen el bruto de la reacción de preparación de 5 por el método B.



¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.77 (t, *J*(H,H) = 1.4 Hz, 2H; H¹), 5.38 (ddd, *J*(H,H) = 5.6, 4.4, 1.1, 2H; H⁴), 2.51 (m, 4H; H²), 2.39 (m, 4H; H³).

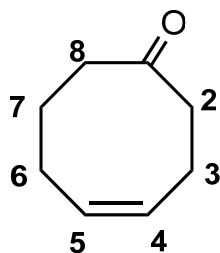
¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C), señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc, δ = 201.8 (C¹), 129.1 (C⁴), 43.7 (C²), 20.2 (C³).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 140.0750 (12 %) [*M*]⁺ (calc. para [*M*]⁺: 140.0832, error[mDa] = 8.2).



Dos regiones del espectro de RMN ¹H,¹³C-hsqc (azul) y región del espectro ¹H,¹³C-hmbc (rojo) de 4-octenodial (8) en CDCl₃.

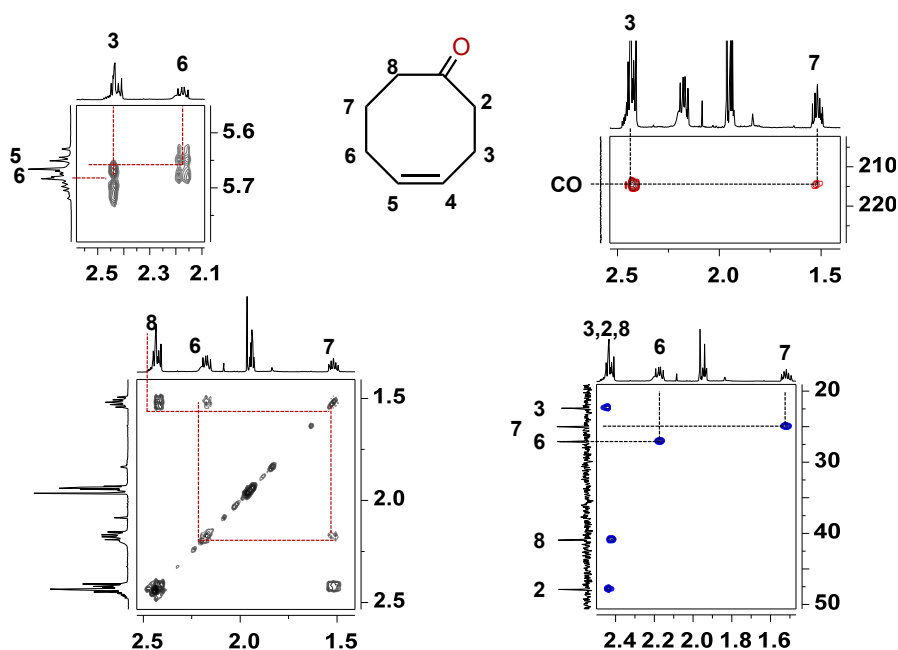
Reacción de *trans*-*O,O*-endo-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (5) con Hpic en acetonitrilo. Un tubo Wilmad de RMN se cargó con [Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (5) (20.0 mg, 0.042 mmol) y ácido picolínico (5.2 mg, 0.042 mmol). Tras añadir 0.5 mL de CD₃CN, la mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 15 horas. El análisis de la misma mostró la conversión prácticamente cuantitativa de los productos de partida en [Rh(pic)₃] (6) y 4-ciclooctenona (9).



4-ciclooctenona (9): ¹H RMN (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 5.67 (m, 2H; H⁴ y H⁵), 2.43 (m, 6H; H², H³ y H⁸), 2.17 (m, 2H; H⁶), 1.52 (m, 2H, H⁷).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₃CN, 25 °C), señales obtenidas de los espectros ¹H,¹³C-hsqc y ¹H,¹³C- hmbc: δ = 214.6 (C=O), 118.3 (C⁴ y C⁵), 47.9 (C²), 40.9 (C⁸), 27.1 (C⁶), 25.0 (C⁷), 22.4 (C³).

GC-MS: 123.1 (18 %) [M]⁺

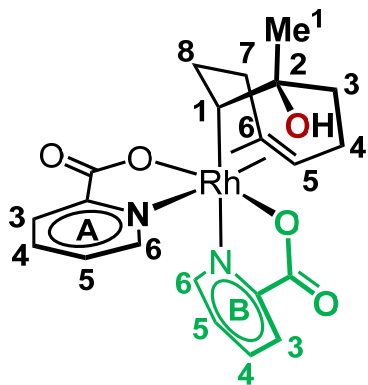


Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H,¹H-cosy (en gris, izda), ¹H,¹³C-hsqc (azul, abajo, dcha) y ¹H,¹³C-hmbc (rojo, arriba, izda) del compuesto 9 en CD₃CN.

4-ciclooctenona (¹⁸OC₈H₁₂, 9*). El compuesto 9* marcado isotópicamente se preparó siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en la preparación de 9, aunque partiendo del producto isotópicamente marcado 5* (20.0 mg, 0.042 mmol) y ácido picolínico (5.2 mg, 0.042 mmol).

GC-MS: 125.0 (13 %) [M]⁺.

trans-O,O-endo-[Rh(pic)₂(HOMe₂C₈H₁₀)] (10). Una disolución de [Rh(pic)(Me₂cod)] (100.0 mg, 0.276 mmol) y ácido picolínico (34.1 mg, 0.276 mmol) en 5 mL de acetonitrilo se mantuvo en agitación durante 20 horas bajo atmósfera de oxígeno, tiempo tras el cual se concentró hasta un volumen aproximado de 1-2 mL. La adición de éter dietílico (8 mL) produjo la precipitación de un sólido amarillo que se decantó, lavó con éter dietílico (2 x 5 mL) y secó a vacío. Rendimiento: 119.8 mg (85 %).



¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.54 (m, 1H; H^{A6}), 8.54 (m, 1H; H^{B6}), 8.20 (d, J (H,H) = 7.7 Hz, 1H; H^{A3}), 8.06 (dd, J (H,H) = 7.7, 0.9 Hz, 1H; H^{B3}), 7.93 (m, 1H; H^{B4}), 7.54 (m, 1H; H^{A5}), 7.93 (m, 1H; H^{A4}), 7.54 (m, 1H; H^{B5}), 5.00 (brs, 1H; OH), 4.20 (brs, 1H; H⁵), 2.47 (m, 1H; H¹), 2.44 (m, 1H; H^{4a}), 2.38 (m, 1H; H^{7a}), 2.34 (m, 1H; H^{8a}), 2.17 (m, 1H; H^{4b}), 2.15 (m, 1H; H^{7b}), 2.13 (m, 1H; H^{3a}), 1.85 (s, 3H; Me²), 1.67 (m, 1H; H^{3b}), 1.22

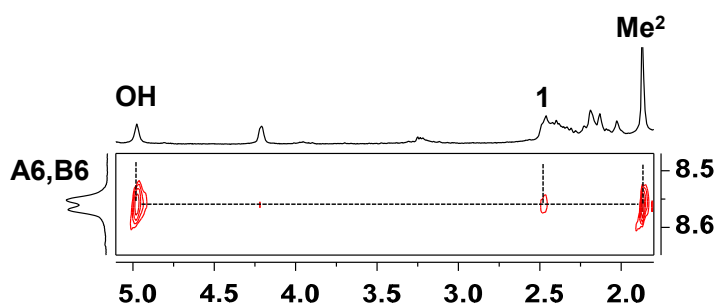
(m, 3H; Me¹), 1.04 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 147.4 (C^{A6}), 146.7 (C^{B6}), 139.1 (C^{A4}), 139.1 (C^{B4}), 129.2 (d, J (Rh,C) = 6.1 Hz, C⁶), 128.9 (C^{A5}), 128.1 (C^{B5}), 127.9 (C^{B3}), 127.0 (C^{A3}), 100.1 (d, J (Rh,C) = 6.8 Hz, C⁵), 52.6 (d, J (Rh,C) = 20.5 Hz, C¹), 37.0 (C³), 34.4 (C⁸), 31.1 (C⁴), 29.0 (Me²), 28.9 (Me¹), 24.0 (C⁷).

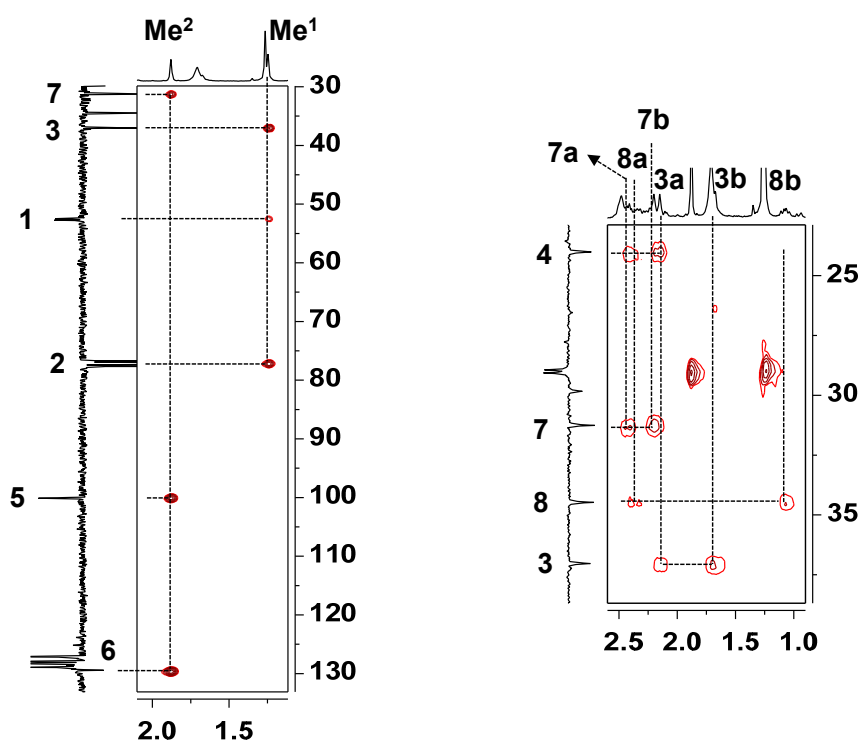
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 523.0711 (100 %) [M +Na]⁺ (calc. para [M +Na]⁺: 523.0710, error[mDa] = -0.1).

Anal. calc. (%) para C₂₂H₂₅N₂O₅Rh (500.35): C 52.81, H 5.04, N 5.60; encontrado: C 53.10, H 4.98, N 5.32.

IR (ATR): ν (O-H)/cm⁻¹ 3399 (s).

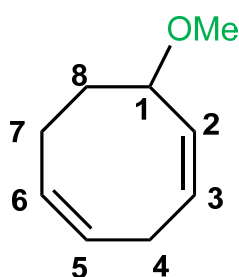


Región seleccionada del espectro de RMN y ¹H,¹H-noesy de **10** en CDCl₃.



Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹³C-hmbc (izda), ¹H, ¹³C-hsqc (dcha) de **10** en CDCl₃.

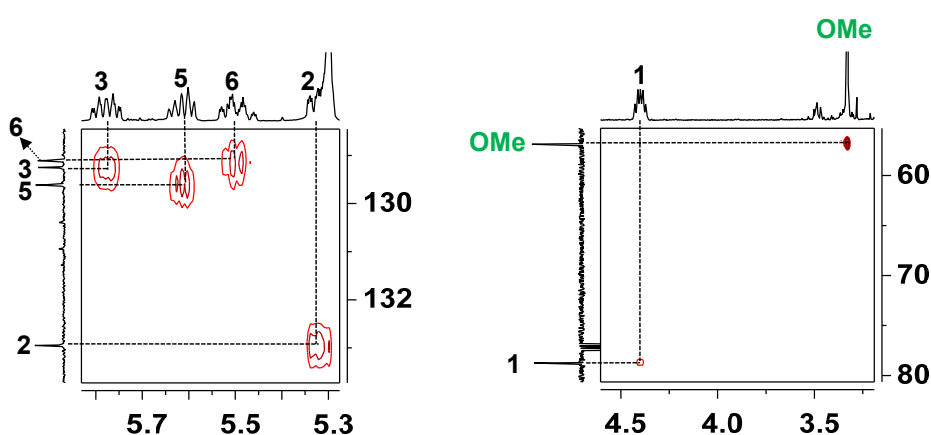
1-metoxi-2,5-ciclooctadieno (11): La exposición a una atmósfera de oxígeno durante 4 días a temperatura ambiente de una disolución que contiene [Rh(pic)(cod)] (200.0 mg, 0.600 mmol) y ácido picolínico (73.9 mg, 0.600 mmol) en 10 mL de metanol conduce a la formación de una suspensión que fue filtrada sobre kieselguhr con el fin de eliminar parte de los compuestos inorgánicos. La disolución ya filtrada fue entonces llevada a sequedad y el residuo redisoluto en la mínima cantidad diclorometano para ser cromatografiado con una columna de sílica gel utilizando diclorometano como eluyente. La evaporación del disolvente de la fracción así obtenida, dio lugar a un aceite incoloro que se secó a vacío. Rendimiento: 50.2 mg (61 %).



^1H RMN (500.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 5.78 (dddd, $J(\text{H,H})$ = 11.3, 6.4, 4.7, 1.7 Hz, 1H; H^3), 5.61 (m, 1H; H^5), 5.49 (m, 1H; H^6), 5.32 (dddd, $J(\text{H,H})$ = 11.7, 6.8, 2.3, 1.3 Hz, 1H; H^2), 4.40 (dt, $J(\text{H,H})$ = 11.5, 6.1 Hz, 1H; H^1), 3.33 (s, 3H; OMe), 2.85 (m, 2H, $\text{H}^{4a,4b}$), 2.58 (m, 1H; H^{7a}), 2.02 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 17.2, 7.7, 4.0 Hz, 1H; H^{7b}), 1.87 (tt, $J(\text{H,H})$ = 12.6, 4.9 Hz, 1H; H^{8a}), 1.34 (dddd, $J(\text{H,H})$ = 12.5, 10.9, 5.0, 3.6 Hz, 1H; H^{8b}).

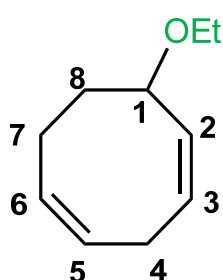
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (125.7 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 132.9 (C^2), 129.6 (C^5), 129.2 (C^3), 129.1 (C^6), 78.1 (C^1), 56.9 (OMe), 29.8 (C^4), 29.2 (C^8), 23.4 (C^7).

HR-MS (ESI $^+$, m/z , %): 139.1135 (3 %) [M] $^+$ (calc. para [M] $^+$: 139.1117, error[mDa] = -1.8).



Regiones seleccionadas del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de **11** en CDCl_3 .

1-etoxi-2,5-ciclooctadieno (13): La exposición a una atmósfera de oxígeno durante 4 días a temperatura ambiente de una disolución que contiene [Rh(pic)(cod)] (200.0 mg, 0.600 mmol) y ácido picolínico (73.9 mg, 0.600 mmol) en 10 mL de etanol conduce a la formación de una suspensión que fue filtrada sobre kieselguhr con el fin de eliminar parte de los compuestos inorgánicos. La disolución ya filtrada fue entonces llevada a sequedad y el residuo redisoluto en la mínima cantidad diclorometano para ser cromatografiado con una columna de sílica gel utilizando diclorometano como eluyente. La evaporación del disolvente de la fracción así obtenida, dio lugar a un aceite incoloro que se secó a vacío. Rendimiento: 45.3 mg (50 %).

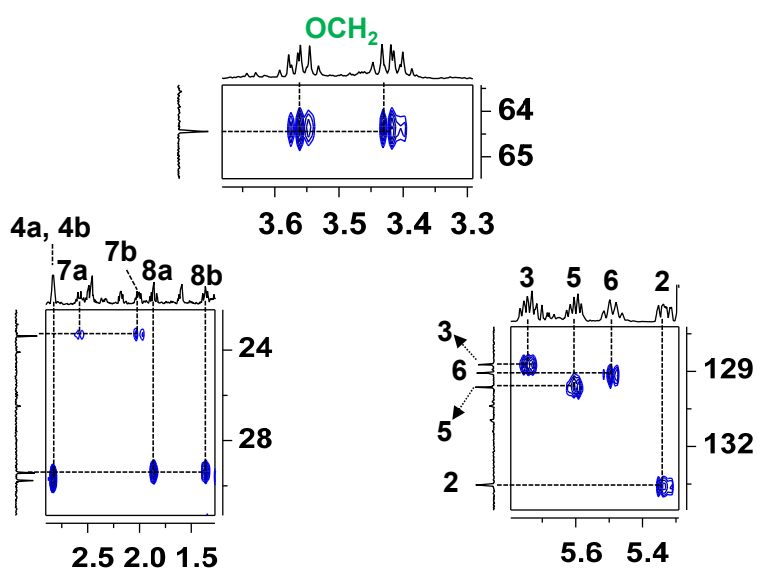


^1H RMN (500.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 5.74 (m, 1H; H^3), 5.61 (m, 1H; H^5), 5.49 (dd, $J(\text{H},\text{H})$ = 18.3, 9.2 Hz, 1H; H^6), 5.33 (ddd, $J(\text{H},\text{H})$ = 9.0, 6.8, 1.8 Hz, 1H; H^2), 4.50 (dt, $J(\text{H},\text{H})$ = 12.0, 6.1 Hz, 1H; H^1), 3.56 (m, 1H; OCH_2CH_3), 3.42 (m, 1H; OCH_2CH_3), 2.83 (bs, 2H; $\text{H}^{4a,4b}$), 2.58 (m, 1H; H^{7a}), 2.01 (ddd, $J(\text{H},\text{H})$ = 17.2, 7.7, 3.9 Hz,

1H; H^{7b}), 1.86 (m, 1H; H^{8a}), 1.36 (m, 1H; H^{8b}), 1.19 (t, $J(\text{H},\text{H})$ = 7.0 Hz, 3H; OCH_2CH_3).

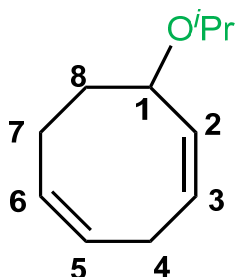
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (125.7 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 133.6 (C^2), 129.7 (C^5), 129.1 (C^6), 128.8 (C^3), 76.8 (C^1), 64.5 (OCH_2CH_3), 29.8 (C^4), 29.4 (C^8), 23.4 (C^7), 15.7 (OCH_2CH_3).

HR-MS (ESI^+ , m/z , %): 153.1266 (3 %) [$M+\text{H}$] $^+$ (calc. para [$M+\text{H}$] $^+$: 153.1274, error[mDa] = 0.8).



Regiones seleccionadas del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de **13** en CDCl_3 .

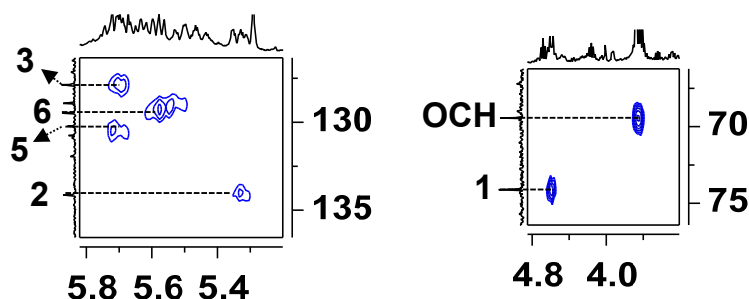
1-isopropoxi-2,5-ciclooctadieno (14). La exposición a una atmósfera de oxígeno durante 4 días a temperatura ambiente de una disolución que contiene [Rh(pic)(cod)] (200.0 mg, 0.600 mmol) y ácido picolínico (73.9 mg, 0.600 mmol) en 10 mL de isopropanol conduce a la formación de una suspensión que fue filtrada sobre kieselguhr con el fin de eliminar parte de los compuestos inorgánicos. La disolución ya filtrada fue entonces llevada a sequedad y el residuo redisolto en la mínima cantidad diclorometano para ser cromatografiado con una columna de sílica gel utilizando diclorometano como eluyente. La evaporación del disolvente de la fracción así obtenida, dio lugar a un aceite incoloro que se secó a vacío. Rendimiento: 59.9 mg (40%).



^1H RMN (500.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 5.70 (m, 1H; H^3), 5.59 (m, 1H; H^5), 5.48 (m, 1H; H^6), 5.33 (m, 1H; H^2), 4.59 (dt, $J(\text{H,H})$ = 11.1, 5.7 Hz, 1H; H^1), 3.65 (m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.83 (m, 2H; $\text{H}^{4a,4b}$), 2.56 (m, 1H; H^{7a}), 1.98 (m, 1H; H^{7b}), 1.79 (m, 1H; H^{8a}), 1.36 (m, 1H; H^{8b}), 1.15 (d, $J(\text{H,H})$ = 6.2 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, $J(\text{H,H})$ = 6.1 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

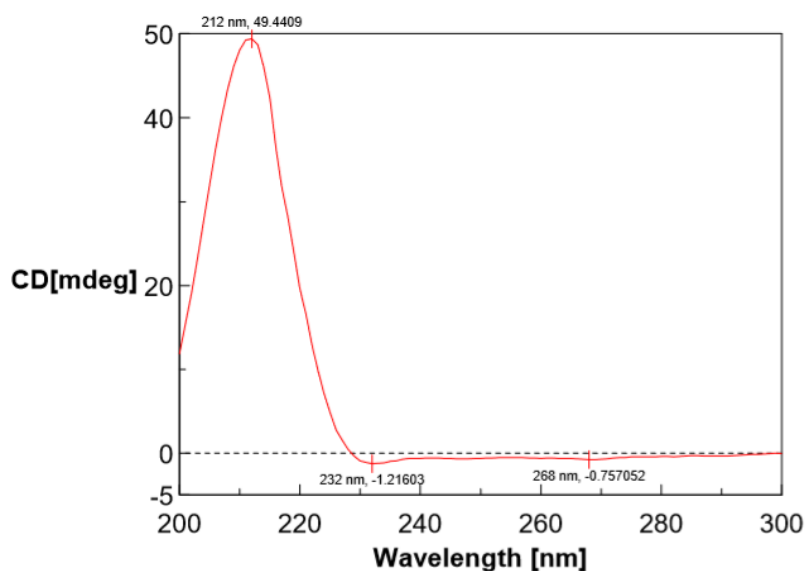
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (125.7 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 134.3 (C^2), 129.7 (C^5), 129.1 (C^6), 128.1 (C^3), 74.3 (C^1), 69.6 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 30.1 (C^8), 29.8 (C^4), 23.44 (C^7), 22.1 y 22.0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

HR-MS (ESI^+ , m/z , %): 167.1427 (1 %) [$M+\text{H}$] $^+$ (calc. para [$M+\text{H}$] $^+$: 167.1430, error[mDa] = 0.3).



Dos regiones seleccionadas del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de **14** en CDCl_3 .

Reacción de [Rh(pro)(cod)] (12) con Hpro en metanol. Una mezcla de [Rh(pro)(cod)] (200 mg, 0.615 mmol) y Hpro (70.8 mg, 0.615 mmol) se disolvió en 5 mL de metanol se dejó reaccionando bajo atmósfera de O₂ durante 4 días. Transcurrido ese tiempo la mezcla de reacción se llevó a sequedad y se extrajo el producto orgánico **11** con lavados de pentano (3 x 3 mL). La evaporación del pentano condujo a la obtención de un aceite incoloro. Su espectro de ¹H RMN resultó ser superponible al espectro de **11**.



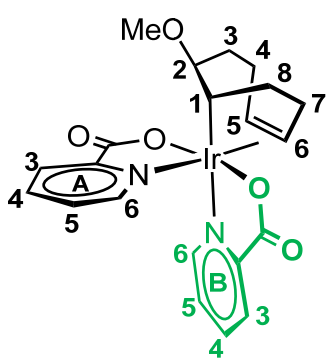
Espectro de dicroísmo circular de **11** obtenido a partir del sistema [Rh(pro)(cod)]/Hpro en MeOH

***trans*-O,O-*exo*-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)] (15a/15b).** Con el objeto de mantener los reactivos, [Ir(pic)(cod)] (**2**) y Hpic en disolución, se adicionó una disolución de Hpic (58.3 mg, 0.473 mmol) en metanol (1 mL) sobre una disolución del complejo **2** (200.0 mg, 0.473 mmol) en diclorometano (4 mL). La disolución roja resultante se expuso a atmósfera de O₂ durante 1h 30min dando lugar a una disolución amarilla, que se concentró hasta un volumen de 1-2 mL. La adición de éter dietílico (10 mL) dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo que se decantó y se secó a vacío. Rendimiento: 217.8 mg (80 %). El isómero **15a** se obtuvo como monocristales mediante la difusión lenta de éter dietílico en una disolución de **15a/15b** en metanol.

MS (MALDI⁺, TT, *m/z*, %): 576.1 (100 %) [*M*]⁺ (calc. para [*M*]⁺: 576.1).

Anal. calc. (%) para C₂₁H₂₃N₂O₅Ir (575.63): C 43.82, H 4.03, N 4.87; encontrado: C 43.85, H 4.18, N 4.97.

Datos espectroscópicos correspondientes a **15a**: ¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ =

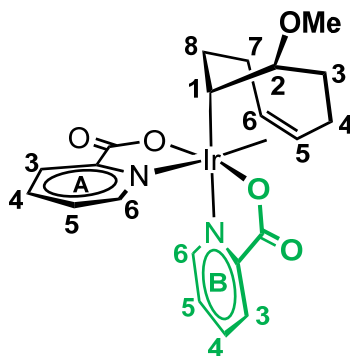


8.84 (ddd, *J*(H,H) = 5.6, 1.5, 0.8 Hz, 1H; H^{A6}), 8.55 (ddd, *J*(H,H) = 5.2, 1.6, 0.8 Hz, 1H; H^{B6}), 8.13 (ddd, *J*(H,H) = 7.8, 1.4, 0.8 Hz, 1H; H^{B3}), 8.09 (ddd, *J*(H,H) = 7.8, 1.6, 0.8 Hz, 1H; H^{A3}), 7.98 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 7.92 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.6 Hz, 1H; H^{B4}), 7.67 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.6, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 7.60 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.2, 1.4 Hz, 1H; H^{B5}), 5.27 (dd, *J*(H,H) = 9.2, 3.2 Hz, 1H; H⁵), 4.58 (td, *J*(H,H) = 9.0, 2.6 Hz, 1H; H⁶), 3.04 (s, 3H;

OMe), 2.94 (ddd, *J*(H,H) = 11.7, 5.0, 3.1 Hz, 1H; H²), 2.93 (dd, *J*(H,H) = 4.8, 2.9 Hz, 1H; H^{4a}), 2.61 (t, *J*(H,H) = 4.1 Hz, 1H; H¹), 2.53 (ddt, *J*(H,H) = 16.8, 14.1, 5.3 Hz, 1H; H^{4b}), 2.29 (m, 2H; H^{7a}, H^{7b}), 2.25 (dd, *J*(H,H) = 6.7, 4.8 Hz, 1H; H^{8a}), 1.94 (dq, *J*(H,H) = 8.6, 2.7 Hz, 1H; H^{3a}), 1.84 (tdd, *J*(H,H) = 13.8, 11.4, 4.9 Hz, 1H; H^{3b}), 1.59 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 146.6 (C^{B6}), 144.5 (C^{A6}), 139.0 (C^{B4}), 138.9 (C^{A4}), 129.5 (C^{A5}), 129.1 (C^{B5}), 127.9 (C^{A3}), 127.8 (C^{B3}), 95.5 (C⁶), 89.0 (C⁵), 81.4 (C²), 55.8 (OMe), 32.9 (C⁸), 28.5 (C³), 26.3 (C⁷), 25.5 (C⁴), 16.6 (C¹).

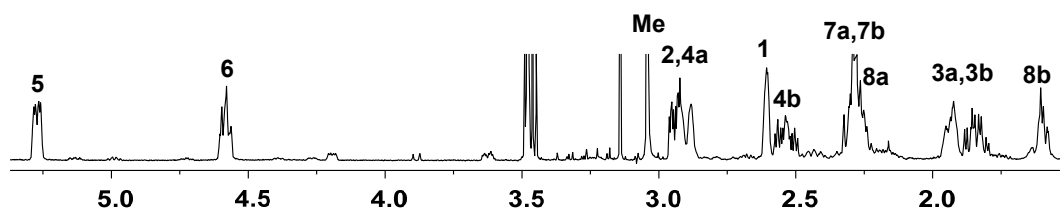
Datos espectroscópicos correspondientes a **15b**: ¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.86 (ddd, *J*(H,H) = 5.7, 1.5, 0.8 Hz, 1H; H^{A6}), 8.46 (ddd, *J*(H,H) = 5.2, 1.6, 0.8 Hz, 1H; H^{B6}), 8.18 (ddd, *J*(H,H) = 7.8, 1.4, 0.8 Hz, 1H; H^{B3}), 8.15 (ddd, *J*(H,H) = 7.9, 1.7, 0.8 Hz, 1H; H^{A3}), 7.99 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.5 Hz,



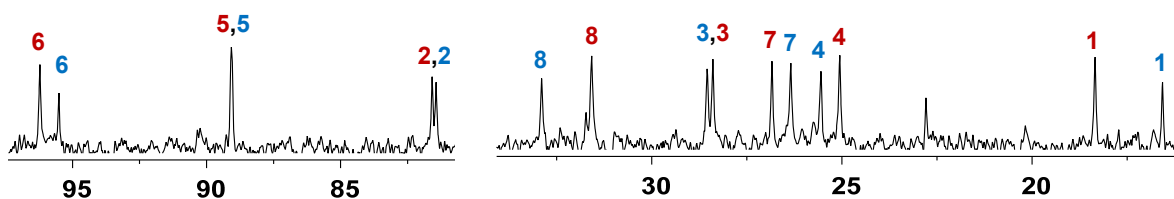
1H; H^{A4}), 7.92 (td, $J(\text{H,H}) = 7.7, 1.6$ Hz, 1H; H^{B4}), 7.64 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.5, 5.6, 1.6$ Hz, 1H; H^{A5}), 7.54 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.7, 5.2, 1.4$ Hz, 1H; H^{B5}), 5.96 (ddd, $J(\text{H,H}) = 9.3, 8.2, 3.3$ Hz, 1H; H⁶), 4.19 (dd, $J(\text{H,H}) = 9.2, 4.4$ Hz, 1H; H⁵), 3.62 (ddd, $J(\text{H,H}) = 11.6, 4.3, 2.8$ Hz, 1H; H²), 3.14 (s, 3H; OMe), 2.93 (dd, $J(\text{H,H}) = 4.8, 2.9$ Hz, 1H; H^{4a}), 2.44 (dd, $J(\text{H,H}) = 21.9, 11.4$ Hz, 1H; H^{7a}), 2.26 (br s, 1H; H¹), 2.16 (m, 2H; H^{4b}, H^{7b}), 1.94 (dq, $J(\text{H,H}) = 8.6, 2.7$ Hz, 1H; H^{3a}), 1.84 (tdd, $J(\text{H,H}) = 13.8,$

11.4, 4.9 Hz, 1H; H^{3b}), 1.76 (ddt, $J(\text{H,H}) = 12.0, 7.2, 3.7$ Hz, 1H; H^{8a}), 1.30 (dd, $J(\text{H,H}) = 13.9, 9.1$ Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (75.4 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta = 146.8$ (C^{B6}), 144.2 (C^{A6}), 139.0 (C^{B4}), 138.9 (C^{A4}), 129.2 (C^{A5}), 128.7 (C^{B5}), 128.6 (C^{A3}), 128.3 (C^{B3}), 96.2 (C⁶), 89.1 (C⁵), 81.6 (C²), 55.8 (OMe), 31.6 (C⁸), 28.4 (C³), 26.8 (C⁷), 25.1 (C⁴), 18.3 (C¹).



Región seleccionada del espectro de ¹H RMN de **15a** en CDCl₃.



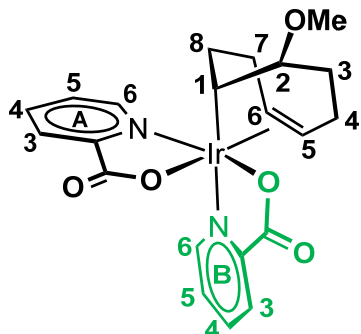
Regiones seleccionadas del espectro ¹³C{¹H} NMR de **15a/15b** en CDCl₃.

Reacción de [Ir(pic)(cod)] (2)/Hpic con O₂ a -78 °C. La exposición a oxígeno (P = 1 bar) de una disolución de [Ir(pic)(cod)] (2) (150.0 mg, 0.350 mmol) y Hpic (43.7 mg, 0.350 mmol) en 5 mL de una mezcla diclorometano-metanol (4:1) a -78 °C produjo un cambio de color de rojo a amarillo en unas 2 horas. Se permitió entonces que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente manteniéndose en reposo durante 24 horas más, tiempo tras el cual se llevó a sequedad obteniéndose un residuo amarillo. El lavado de dicho residuo con 3 mL de metanol permitió la separación del complejo **15c** debido a su baja solubilidad en este disolvente. El sólido así obtenido se separó por decantación y se secó a vacío. Rendimiento: 45 mg (22 %). Por otra parte, la adición de éter dietílico (10 mL) a las aguas de lavado anteriores dio lugar a la precipitación de los isómeros **15a/15b** anteriormente descritos. Rendimiento: 152.0 mg (62 %). Por último, la evaporación a sequedad de este segundo decantado permitió la obtención de una muestra muy enriquecida en el complejo *trans-O,O*-[Ir(pic)₂(OC₈H₁₁)] (**17**), que se caracterizó 'in situ'. Rendimiento: 7 % (por ¹H NMR).

***cis-O,O-cis-N,N-exo-Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)* (**15c**).**

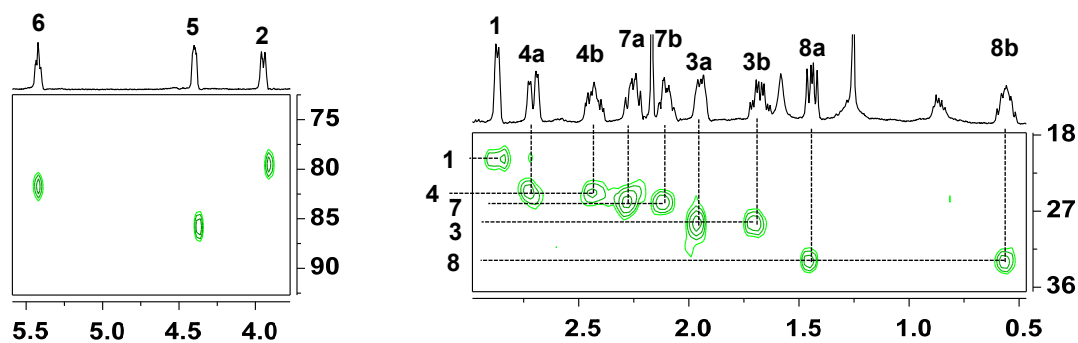
¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.14 (d, *J*(H,H) = 5.6 Hz, 1H; H^{A6}), 8.26 (d, *J*(H,H) = 6.9 Hz, 1H; H^{B3}), 8.17 (m, 2H; H^{A4}, H^{A3}), 7.94 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.6 Hz, 1H; H^{B4}), 7.79 (td, *J*(H,H) = 5.8, 3.6 Hz, 1H; H^{A5}), 7.61 (d, *J*(H,H) = 5.0 Hz, 1H; H^{B6}), 7.38 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.2, 1.3 Hz, 1H; H^{B5}), 5.42 (td, *J*(H,H) = 8.9, 3.4 Hz, 1H; H⁶), 4.40 (dd, *J*(H,H) = 8.3, 4.1 Hz, 1H; H⁵), 3.95 (dt, *J*(H,H) = 11.8, 4.1 Hz, 1H; H²), 3.26 (s, 3H; OMe), 2.87 (d, *J*(H,H) = 7.5 Hz, 1H; H¹); 2.71 (dd, *J*(H,H) = 16.7, 5.6 Hz, 1H; H^{4a}), 2.43 (ddt, *J*(H,H) = 16.6, 13.6, 5.7 Hz, 1H; H^{4b}), 2.25 (dt, *J*(H,H) = 13.6, 11.1 Hz, 1H; H^{7a}), 2.10 (tdd, *J*(H,H) = 11.9, 7.3, 5.2 Hz, 1H; H^{7b}), 1.95 (dt, *J*(H,H) = 11.3, 5.6 Hz, 1H; H^{3a}), 1.68 (qd, *J*(H,H) = 13.3, 5.8 Hz, 1H; H^{3b}), 1.44 (dd, *J*(H,H) = 14.4, 8.8 Hz, 1H; H^{8a}), 0.56 (dq, *J*(H,H) = 16.4, 11.0, 9.9 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 150.4 (C^{A6}), 145.9 (C^{B6}), 139.6 (C^{A4}), 139.2 (C^{B4}), 129.5 (C^{A5}), 129.3 (C^{A3}), 128.5 (C^{B3}), 128.1 (C^{B5}), 85.9 (C⁵), 81.7 (C⁶), 79.5 (C²), 55.8 (OMe), 32.9 (C⁸), 28.4 (C³), 25.9 (C⁷), 24.7 (C⁴), 20.9(C¹).



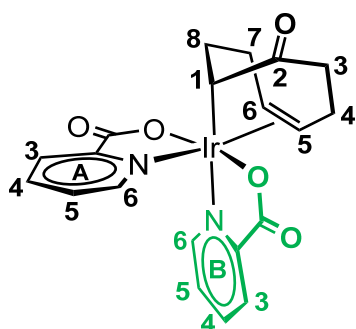
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 543.1070 (100 %) [$M-OCH_3$]⁺ (calc. para [$M-OCH_3$]⁺: 543.1023, error[mDa] = -4.7).

Anal. calc. (%) para C₂₁H₂₃N₂O₅Ir (575.63): C 43.82, H 4.03, N 4.87; encontrado: C 43.85, H 4.18, N 4.97.



Dos regiones seleccionadas del espectro de RMN ¹H, ¹³C-hsqc de **15c** en CDCl₃.

***trans*-O,O-[Ir(pic)₂(OC₈H₁₁)] (17).** A una disolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₁)(H₂O)₂]BF₄ (44) (50 mg, 0.110 mmol) en 2 mL de H₂O se le añadieron 17.7 mg de Kpic (0.110 mmol). La disolución amarilla resultante se llevó a sequedad y el residuo obtenido fue redisoluto en 4 mL de CH₂Cl₂ y filtrado sobre kieselgurh. La concentración de la disolución hasta un volumen de 2 mL y posterior adición de éter dietílico produjo la precipitación de un sólido amarillo que se lavó con éter dietílico (3 x 3mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 46.2 mg (75 %).

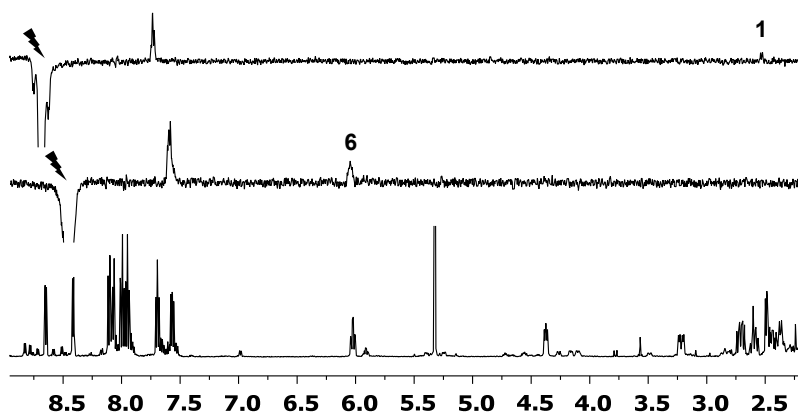


¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.64 (ddd, *J*(H,H) = 5.7, 1.5, 0.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.41 (ddd, *J*(H,H) = 5.3, 1.5, 0.8 Hz, 1H; H^{B6}), 8.10 (ddd, *J*(H,H) = 7.8, 1.4, 0.8 Hz, 1H; H^{B3}), 8.07 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 1.6, 0.8 Hz, 1H; H^{A3}), 7.99 (td, *J*(H,H) = 7.6, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 7.95 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.5 Hz, 1H; H^{B4}), 7.69 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.6, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 7.56 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.3, 1.4 Hz, 1H; H^{B5}), 6.02 (m, 1H; H⁶), 4.37 (m, 1H; H⁵),

3.22 (dd, *J*(H,H) = 16.3, 7.2 Hz, 1H; H^{4a}), 2.71 (ddd, *J*(H,H) = 13.6, 11.7, 7.3 Hz, 1H; H^{3a}), 2.59 (dddd, *J*(H,H) = 13.6, 10.8, 8.4, 1.9 Hz, 1H; H^{7a}), 2.49 (dd, *J*(H,H) = 5.6, 1.6 Hz, 1H; H¹), 2.43 (m, 1H; H^{4b}), 2.37 (m, 1H; H^{7b}), 2.17 (m, 1H; H^{3b}), 1.91 (dddd, *J*(H,H) = 14.8, 11.4, 8.2, 7.0 Hz, 1H; H^{8a}), 1.21 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C); δ = 216.6 (C²), 147.2 (C^{B6}), 145.0 (C^{A6}), 140.0 (C^{A4} y C^{B4}), 130.1 (C^{A5}), 129.4 (C^{B5}), 128.8 (C^{B3}), 128.6 (C^{A3}), 97.3 (C⁶), 90.2 (C⁵), 38.6 (C³), 32.9 (C⁸), 31.3 (C¹), 28.1 (C⁴), 26.7 (C⁷).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 599.0615 (100 %) [*M*+*K*]⁺ (calc. para [*M*+*K*]⁺: 599.0553, error[mDa] = -6.2).



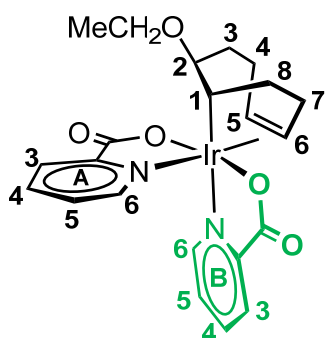
Región seleccionada del espectro de ¹H RMN (abajo) y espectros selnOe irradiando los protones H^{B6} (centro) y H^{A6} (arriba), indicados con un rayo, de 17 en CD₂Cl₂.

exo-[Ir(pic)₂(EtOC₈H₁₂)] (18a-18c). La exposición a una atmósfera de oxígeno (P = 1 bar) de una suspensión de [Ir(pic)(C₈H₁₂)] (**2**) (200 mg, 0.473 mmol) y ácido picolínico (58.3 mg, 0.473 mmol) en etanol (5 mL) produjo un cambio inmediato de color de rojo a amarillo. La disolución resultante se concentró hasta un volumen de 2 mL provocando la precipitación de un sólido amarillo que se separó por decantación. El sólido así obtenido correspondiente a **18c**, se secó vacío. Rendimiento: 27.9 mg (10 %). La adición de éter dietílico (10 mL) a las aguas de cristalización anteriores provocó la precipitación de un segundo sólido, correspondiente a **18a/18b**, que se filtró, se lavó con éter dietílico (2 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 209 mg (75%).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %) de **18a-18c**: 613.1310 (5 %) [*M*+*Na*]⁺ (calc. para [*M*+*Na*]⁺: 613.1286, error[mDa] = -2.5)

Anal. calc. (%) para C₂₂H₂₅N₂O₅Ir (589.66): C 44.81, H 4.27, N 4.75; encontrado para **18a/18b**: C 44.62, H 4.29, N 4.72; para **18c**: C 44.55, H 4.15, N 4.63.

Datos espectroscópicos correspondientes a **18a**: ¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ

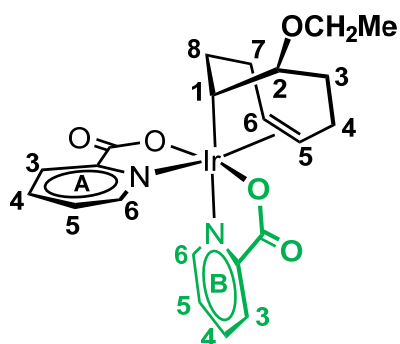


= 8.82 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.42 (d, *J*(H,H) = 5.0 Hz, 1H; H^{B6}), 8.10 (m, 1H; H^{B3}), 8.08 (m, 1H; H^{A3}), 7.98 (m, 1H; H^{A4}), 7.91 (m, 1H; H^{B4}), 7.65 (ddd, *J*(H,H) = 7.3, 5.8, 1.4 Hz, 1H; H^{A5}), 7.53 (ddd, *J*(H,H) = 7.4, 5.4, 1.4 Hz, 1H; H^{B5}), 5.91 (td, *J*(H,H) = 9.1, 3.5 Hz, 1H; H⁶), 4.17 (dd, *J*(H,H) = 9.4, 4.6 Hz, 1H; H⁵), 3.63 (m, 1H; H²), 3.26 (q, *J*(H,H) = 7.0 Hz, 2H; OCH₂Me), 2.86 (m, 1H; H^{4a}), 2.35 (m, 1H; H^{7a}), 2.13 (m, 1H; H¹), 2.15 (m, 2H; H^{7b} y

H^{4b}), 1.83 (m, 2H; H^{3a} y H^{3b}), 1.67 (m, 1H; H^{8a}), 1.30 (m, 1H; H^{8b}), 1.00 (t, *J*(H,H) = 7.0 Hz, 3H; OCH₂Me).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 147.3 (C^{B6}), 144.5 (C^{A6}), 139.3 (C^{B4} y C^{A4}), 129.5 (C^{A5}), 129.0 (C^{B5}), 128.7 (C^{A3}), 128.4 (C^{B3}), 95.9 (C⁶), 89.0 (C⁵), 80.1 (C²), 63.4 (OCH₂Me), 32.0 (C⁸), 29.7 (C³), 27.3 (C⁷), 25.5 (C⁴), 18.9 (C¹), 16.2 (OCH₂Me).

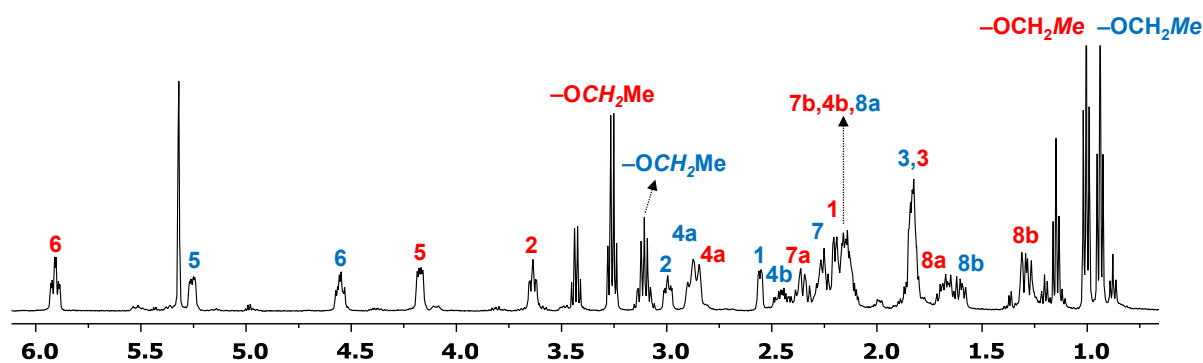
Datos espectroscópicos correspondientes a **18b**: ^1H RMN (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ



= 8.79 (d, $J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{A}6}$), 8.51 (d, $J(\text{H,H}) = 4.7$ Hz, 1H; $\text{H}^{\text{B}6}$), 8.06 (m, 1H; $\text{H}^{\text{B}3}$), 8.02 (m, 1H; $\text{H}^{\text{A}3}$), 7.98 (m, 1H; $\text{H}^{\text{A}4}$), 7.91 (m, 1H; $\text{H}^{\text{B}4}$), 7.68 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.5$, 5.6, 1.8 Hz, 1H; $\text{H}^{\text{A}5}$), 7.59 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.2$, 5.2, 1.4 Hz, 1H; $\text{H}^{\text{B}5}$), 5.26 (m, 1H; H^5), 4.55 (td, $J(\text{H,H}) = 8.5$, 4.1 Hz, 1H; H^6), 3.10 (m, 2H; OCH_2Me), 2.99 (ddd, $J(\text{H,H}) = 9.9$, 6.2, 2.9 Hz, 1H; H^2), 2.89 (m, 1H; H^{4a}), 2.56 (dd, $J(\text{H,H}) =$

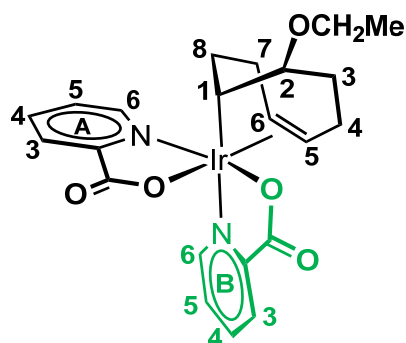
7.0, 2.9 Hz, 1H; H^1), 2.45 (m, 1H; H^{4b}), 2.26 (m, 2H; H^{7a} y H^{7b}), 2.15 (m, 1H; H^{8a}), 1.83 (m, 2H; H^{3a} y H^{3b}), 1.60 (m, 1H; H^{8b}), 0.94 (t, $J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3H; OCH_2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (125.7 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 147.0$ ($\text{C}^{\text{B}6}$), 144.8 ($\text{C}^{\text{A}6}$), 139.3 ($\text{C}^{\text{B}4}$ y $\text{C}^{\text{A}4}$), 129.9 ($\text{C}^{\text{A}5}$), 129.4 ($\text{C}^{\text{B}5}$), 128.0 ($\text{C}^{\text{A}3}$), 127.9 ($\text{C}^{\text{B}3}$), 95.2 (C^6), 89.0 (C^5), 79.8 (C^2), 63.4 (OCH_2Me), 33.4 (C^8), 30.0 (C^3), 26.8 (C^7), 26.1 (C^4), 16.8 (C^1), 16.1 (OCH_2Me).



Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de **18a/18b** en CD_2Cl_2 .

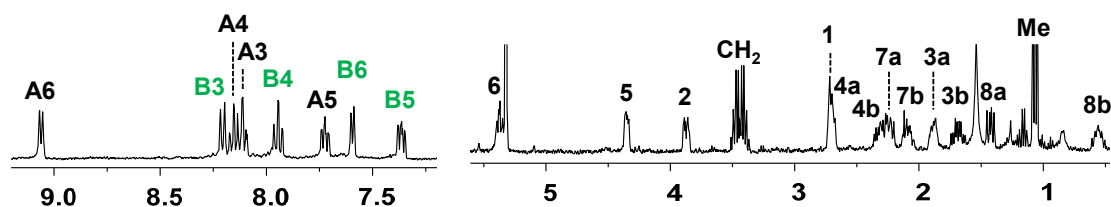
Datos espectroscópicos correspondientes a **18c**: ^1H RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ



= 9.06 (dd, $J(\text{H,H}) = 6.0, 1.3$ Hz, 1H; H^{A6}), 8.21 (dt, $J(\text{H,H})$
= 7.8, 1.1 Hz, 1H; H^{B3}), 8.16 (dd, $J(\text{H,H}) = 7.6, 1.3$ Hz, 1H;
 H^{A4}), 8.11 (td, $J(\text{H,H}) = 7.9, 1.7$ Hz, 1H; H^{A3}), 7.94 (td,
 $J(\text{H,H}) = 7.7, 1.6$ Hz, 1H; H^{B4}), 7.72 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.6, 5.9,$
2.0 Hz, 1H; H^{A5}), 7.59 (dt, $J(\text{H,H}) = 5.1, 1.2$ Hz, 1H; H^{B6}),
7.36 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.7, 5.3, 1.4$ Hz, 1H; H^{B5}), 5.38 (td,
 $J(\text{H,H}) = 8.6, 3.5$ Hz, 1H; H^{C6}), 4.35 (dd, $J(\text{H,H}) = 8.3, 4.9$ Hz,

1H; H^{C5}), 3.87 (dt, $J(\text{H,H}) = 11.8, 4.1$ Hz, 1H; H^{C2}), 3.44 (m, 2H, OCH_2Me), 2.72 (br s, 1H; H^{C1}),
2.70 (m, 1H; H^{A4a}), 2.32 (ddd, $J(\text{H,H}) = 19.0, 8.1, 3.2$ Hz, 1H; H^{A4b}), 2.24 (dd, $J(\text{H,H}) = 18.8,$
7.8 Hz, 1H; H^{C7a}), 2.08 (ddt, $J(\text{H,H}) = 13.3, 9.1, 5.1$ Hz, 1H; H^{C7b}), 1.88 (m, 1H; H^{C3a}), 1.68 (qd,
 $J(\text{H,H}) = 13.8, 5.8$ Hz, 1H; H^{C3b}), 1.42 (dd, $J(\text{H,H}) = 14.2, 8.8$ Hz, 1H; H^{C8a}), 1.07 (t, $J(\text{H,H}) =$
7.0 Hz, 3H; OCH_2Me), 0.56 (m, 1H; H^{C8b}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) señales obtenidas del espectro $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -hsqc: δ =
149.9 (C^{A6}), 146.1 (C^{B6}), 139.6 (C^{A4}), 136.4 (C^{B4}), 129.6 (C^{A3}), 129.6 (C^{A5}), 128.5 (C^{B3}),
128.4 (C^{B5}), 85.6 (C^{C5}), 81.6 (C^{C6}), 78.4 (C^{C2}), 63.2 (OCH_2Me), 33.5 (C^{C8}), 29.4 (C^{C3}), 26.4 (C^{C7}),
25.1 (C^{C4}), 22.0 (C^{C1}), 15.9 (OCH_2Me).



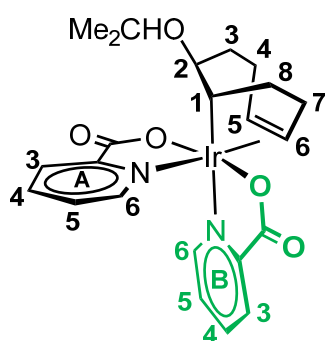
Regiones seleccionadas del espectro de ^1H RMN de **18c** en CD_2Cl_2 .

exo-[Ir(pic)₂(*i*PrOC₈H₁₂)] (19a-19c). Se prepararon de forma similar a **18a-18c** partiendo de [Ir(pic)(C₈H₁₂)] (**2**) (100 mg, 0.237 mmol) y ácido picolínico (29.1 mg, 0.237 mmol), pero utilizando isopropanol (5 mL) como disolvente. Rendimiento: 14 mg (10 %, **19c**), 100 mg (70 %, **19a/19b**).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 627.1456 (10 %) [*M*+*Na*]⁺ (calc. para [*M*+*Na*]⁺: 627.1442, error[mDa] = -1.7).

Anal. calc. (%) para C₂₃H₂₇N₂O₅Ir (603.69): C 45.76, H 4.51, N 4.64; encontrado para **19a/19b**: C 45.93, H 4.65, N 4.55; para **19c**: C 46.06, H 4.94, N 4.56.

Datos espectroscópicos correspondientes a **19a**: ¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ

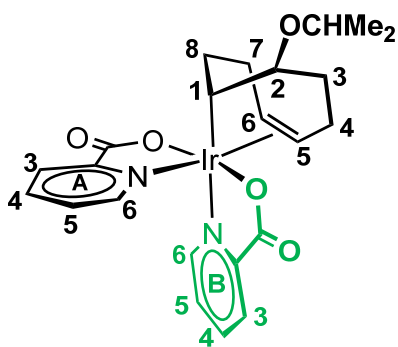


= 8.82 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.42 (d, *J*(H,H) = 5.0 Hz, 1H; H^{B6}), 8.10 (m, 1H; H^{B3}), 8.09 (m, 1H; H^{A3}), 8.00 (m, 1H; H^{A4}), 7.91 (m, 1H; H^{B4}), 7.65 (m, 1H; H^{A5}), 7.54 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.2, 1.4 Hz, 1H; H^{B5}), 5.90 (td, *J*(H,H) = 8.8, 2.6 Hz, 1H; H⁶), 4.16 (dd, *J*(H,H) = 9.3, 4.5 Hz, 1H; H⁵), 3.71 (dt, *J*(H,H) = 11.6, 3.8 Hz, 1H; H²), 3.39 (sept, *J*(H,H) = 6.1 Hz, 1H; OCHMe₂), 2.85 (m, 1H; H^{4a}), 2.38 (m, 1H; H^{7a}), 2.21 (m,

1H; H^{7b}), 2.14 (m, 2H; H¹ y H^{4b}), 1.86 (m, 1H; H^{3a}), 1.73 (m, 1H; H^{3b}), 1.64 (m, 1H; H^{8a}), 1.31 (m, 1H; H^{8b}), 0.99 (d, *J*(H,H) = 6.1, 3H; OCHMe₂), 0.90 (d, *J*(H,H) = 6.1, 3H; OCHMe₂).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 146.6 (C^{B6}), 143.8 (C^{A6}), 138.8 (C^{B4}), 138.7 (C^{A4}), 128.9 (C^{A5}), 128.4 (C^{B5}), 128.1 (C^{A3}), 127.7 (C^{B3}), 95.2 (C⁶), 88.5 (C⁵), 76.7 (C²), 68.0 (OCHMe₂), 31.3 (C⁸), 29.9 (C³), 26.7 (C⁷), 24.9 (C⁴), 23.1 (OCHMe₂), 22.6 (OCHMe₂), 19.4 (C¹).

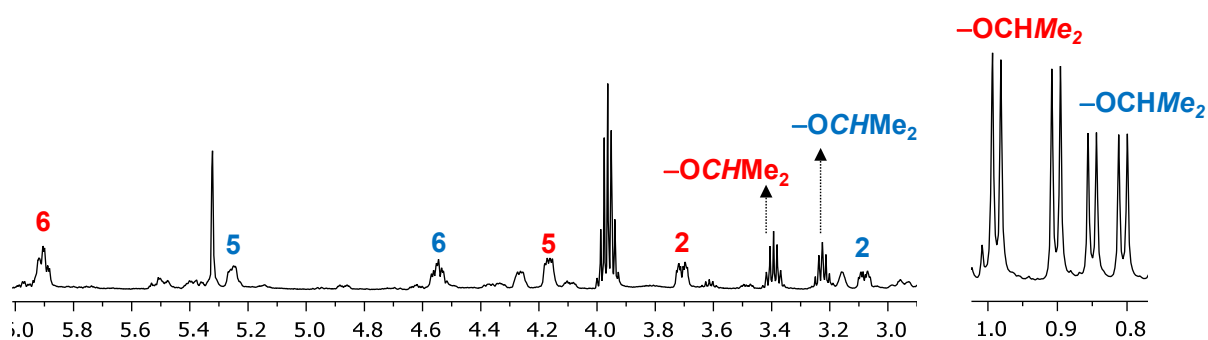
Datos espectroscópicos correspondientes a **19b**: ¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ



= 8.79 (d, *J*(H,H) = 5.6 Hz, 1H; H^{A6}), 8.52 (ddd, *J*(H,H) = 5.3, 1.7, 0.9 Hz, 1H; H^{B6}), 8.10 (m, 1H; H^{A3}), 8.07 (m, 1H; H^{B3}), 8.02 (m, 1H; H^{A4}), 7.95 (m, 1H; H^{B4}), 7.69 (m, 1H; H^{A5}), 7.60 (ddd, *J*(H,H) = 7.6, 5.2, 1.3 Hz, 1H; H^{B5}), 5.25 (m, 1H; H⁵), 4.55 (td, *J*(H,H) = 8.6, 3.6 Hz, 1H; H⁶), 3.22 (sept, *J*(H,H) = 6.1 Hz, 1H; OCHMe₂), 3.08 (dt, *J*(H,H) = 11.8, 4.1 Hz, 1H; H²), 2.89 (m, 1H; H^{4a}), 2.49 (m, 1H; H^{4b}),

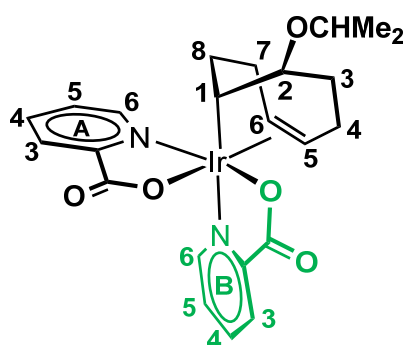
2.45 (m, 1H; H¹), 2.25 (m, 2H; H^{7a} y H^{7b}), 2.12 (m, 1H; H^{8a}), 1.85 (m, 1H; H^{3a}), 1.72 (m, 1H; H^{3b}), 1.61 (m, 1H; H^{8b}), 0.85 (d, $J(\text{H,H}) = 6.1$, 3H; OCHMe₂), 0.80 (d, $J(\text{H,H}) = 6.1$, 3H; OCHMe₂).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 146.4$ (C^{B6}), 144.1 (C^{A6}), 138.7 (C^{A4}), 138.7 (C^{B4}), 129.3 (C^{A5}), 128.8 (C^{B5}), 128.1 (C^{B3}), 127.3 (C^{A3}), 94.5 (C⁶), 88.4 (C⁵), 76.2 (C²), 67.7 (OCHMe₂), 32.8 (C⁸), 30.2 (C³), 26.2 (C⁷), 25.6 (C⁴), 22.8 (OCHMe₂), 22.3 (OCHMe₂), 17.3 (C¹).



Regiones seleccionadas del espectro de ¹H RMN de **19a/19b** en CD₂Cl₂.

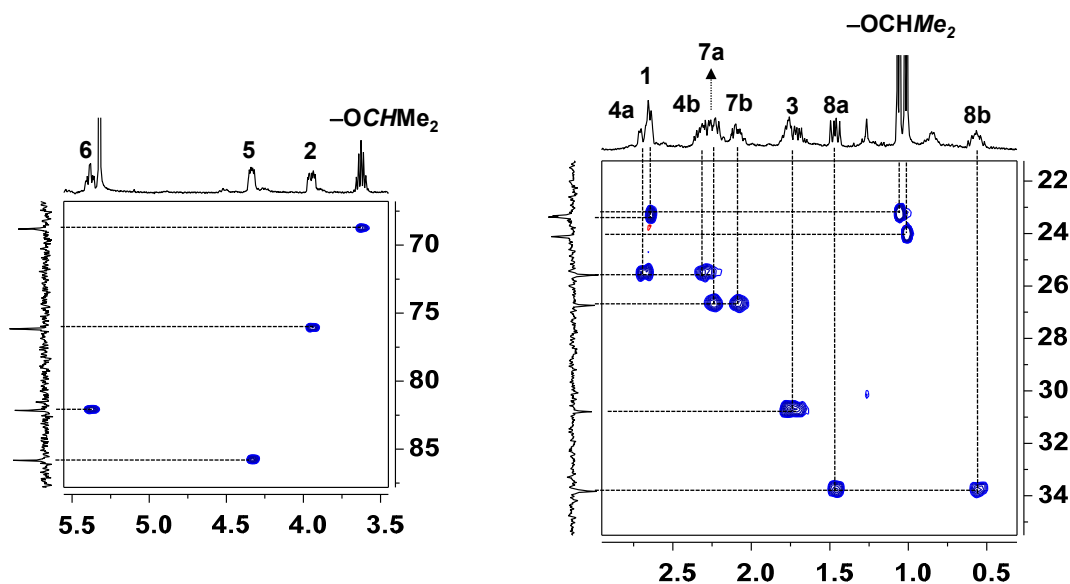
Datos espectroscópicos correspondientes a **19c**: ^1H RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ



= 9.08 (d, $J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 1H; H^{A6}), 8.20 (dt, $J(\text{H,H}) = 7.7$, 1.1 Hz, 1H; H^{B3}), 8.16 (m, 1H; H^{A4}), 8.10 (m, 1H; H^{A3}), 7.94 (td, $J(\text{H,H}) = 7.7$, 1.6 Hz, 1H; H^{B4}), 7.73 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.7$, 5.9, 2.0 Hz, 1H; H^{A5}), 7.59 (dt, $J(\text{H,H}) = 5.1$ 1.2 Hz, 1H; H^{B6}), 7.37 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.7$, 5.2, 1.4 Hz, 1H; H^{B5}), 5.38 (td, $J(\text{H,H}) = 8.6$, 3.5 Hz, 1H; H^{6}), 4.33 (dd, $J(\text{H,H}) = 9.1$, 4.6 Hz, 1H; H^{5}), 3.95 (dq, $J(\text{H,H}) = 11.2$, 2.9 Hz, 1H; H^{2}),

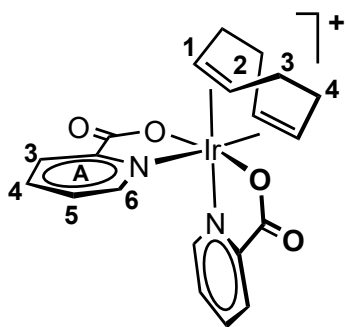
3.63 (sept, $J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1H; OCHMe_2), 2.68 (m, 1H; H^{4a}), 2.67 (m, 1H; H^{1}), 2.31 (m, 1H; H^{4b}), 2.22 (m, 1H; H^{7a}), 2.09 (m, 1H; H^{7b}), 1.77 (m, 1H; H^{3a}), 1.71 (m, 1H; H^{3b}), 1.47 (dd, $J(\text{H,H}) = 14.2$, 8.8 Hz, 1H; H^{8a}), 1.06 (d, $J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 3H; OCHMe_2), 1.02 (d, $J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 3H; OCHMe_2), 0.57 (m, 1H; H^{8b}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) señales obtenidas del espectro ^1H , ^{13}C -hsqc: δ = 150.3 (C^{A6}), 146.2 (C^{B3}), 139.7 (C^{A4}), 139.6 (C^{B5}), 129.8 (C^{A3}), 129.8 (C^{A5}), 128.6 (C^{B6}), 128.4 (C^{B4}), 85.8 (C^{5}), 82.0 (C^{6}), 76.0 (C^{2}), 68.7 (OCHMe_2), 33.7 (C^{8}), 30.7 (C^{3}), 26.6 (C^{7}), 25.5 (C^{4}), 24.1 (OCHMe_2), 23.3 (C^{1}), 23.2 (OCHMe_2).



Dos regiones seleccionadas del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de **19c** en CD_2Cl_2 .

***trans*-O,O-[Ir(pic)₂(cod)]BF₄ ([20a]BF₄).** La adición de HBF₄ (81.5 μ L, 0.61 mmol) a una disolución de *exo*-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)] (**15a/15b**) (350.0 mg, 0.61 mmol) en diclorometano (5 mL) produjo un cambio inmediato de color amarillo intenso a amarillo pálido, asociado a la precipitación de un sólido del mismo color. La suspensión resultante se decantó y el sólido se lavó con diclorometano (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 276.2 mg (98 %).



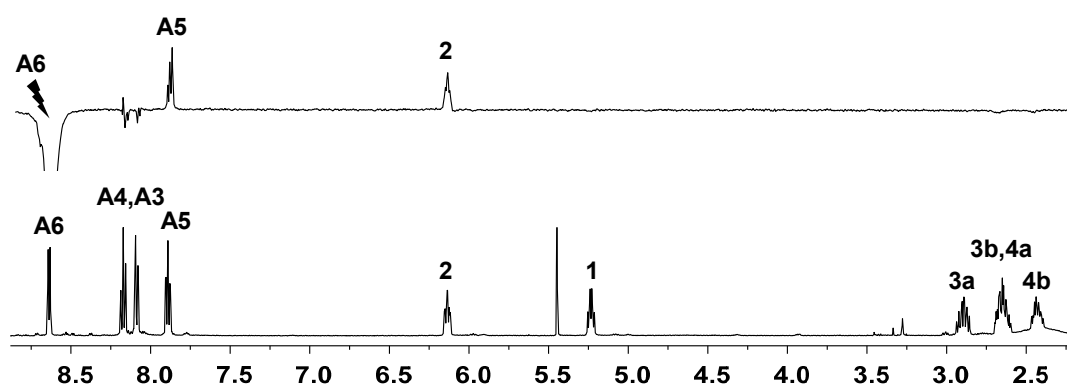
¹H RMN (300.13 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 8.64 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 5.8, 1.4, 0.6 Hz, 2H; H^{A6}), 8.17 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.7, 1.4 Hz, 2H; H^{A4}), 8.09 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.8, 1.8, 0.7 Hz, 2H; H^{A3}), 7.89 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.6, 5.7, 1.7 Hz, 2H; H^{A5}), 6.14 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.6, 2.8 Hz, 2H; H²), 5.23 (dddd, $J(\text{H,H})$ = 8.7, 7.6, 4.9, 1.1 Hz, 2H; H¹), 2.89 (m, 2H; H^{3a}), 2.65 (m, 4H; H^{3b}, H^{4a}), 2.43 (m, 2H; H^{4b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (75.4 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 146.5 (C^{A6}), 143.7 (C^{A4}), 132.2 (C^{A5}), 130.3 (C^{A3}), 109.5 (C²), 107.7 (C¹), 30.7 (C³), 28.9 (C⁴).

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 545.1066 (100 %) [M]⁺ (calc. para [M]⁺: 545.1047, error[mDa] = -1.9).

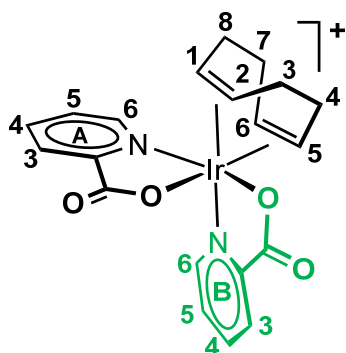
Conductividad molar (CH₃CN, 5·10⁻⁴ M): 120 Ω cm² mol⁻¹.

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₀IrBF₄N₂O₄ (631.40): C 38.04, H 3.19, N 4.44; encontrado: C 37.95, H 3.01, N 4.43.



¹H RMN (abajo) y seltOe irradiando la señal correspondiente a H^{A6} (arriba) de [20a]⁺ en CD₃CN.

cis-O,O-cis-N,N-[Ir(pic)₂(cod)]BF₄ ([20c]BF₄). El complejo [20c]BF₄ se preparó de forma similar a la anteriormente descrita para [20a]BF₄ partiendo de **15c** (100.0 mg, 0.17 mmol) y HBF₄ (23.3 μL, 0.174 mmol). Rendimiento: 106.6 mg (97 %).



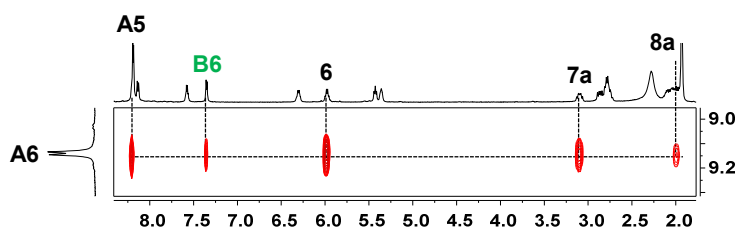
¹H RMN (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 9.15 (d, *J*(H,H) = 5.9 Hz, 1H; H^{A6}), 8.51 (t, *J*(H,H) = 7.6 Hz, 1H; H^{A4}), 8.20 (m, 3H; H^{A5}, H^{B3}, H^{B4}), 8.14 (dd, *J*(H,H) = 7.8, 1.9 Hz, 1H; H^{A3}), 7.58 (h, *J*(H,H) = 3.8 Hz, 1H; H^{B5}), 7.36 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{B6}), 6.31 (q, *J*(H,H) = 7.6 Hz, 1H; H²), 5.99 (q, *J*(H,H) = 8.2 Hz, 1H; H⁶), 5.44 (t, *J*(H,H) = 7.5 Hz, 1H; H¹), 5.37 (t, *J*(H,H) = 6.9 Hz, 1H; H⁵), 3.10 (dt, *J*(H,H) = 14.4, 9.1 Hz, 1H; H^{7a}), 2.88 (dd, *J*(H,H) = 16.3, 9.1 Hz, 1H; H^{8a}), 2.79 (m, 3H; H^{4a}, H^{4b}, H^{3a}), 2.11 (m, 1H; H^{7b}), 2.05 (m, 1H; H^{3b}), 1.99 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 153.2 (C^{A6}), 148.2 (C^{B6}), 144.6 (C^{A4}), 143.8 (C^{B4}), 134.0 (C^{A5}), 132.1 (C^{B5}), 131.9 (C^{A3}), 130.4 (C^{B3}), 112.0 (C²), 110.3 (C¹), 108.0 (C⁵), 93.9 (C⁶), 31.3 (C⁴), 31.1 (C⁸), 28.4 (C⁷), 27.7 (C³).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 545.1104 (100 %) [*M*]⁺ (calc. para [*M*]⁺: 545.1047, error[mDa] = - 5.7).

Conductividad molar (CH₃CN, 5·10⁻⁴ M): 125 Ω cm² mol⁻¹.

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₀BF₄IrN₂O₄ (631.40): C 38.04, H 3.19, N 4.44; encontrado: C 38.15, H 3.36, N 4.43.

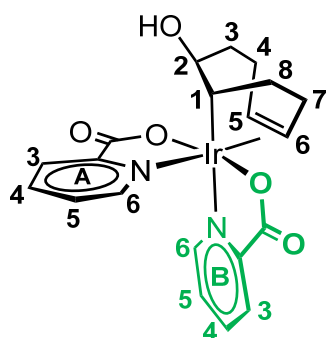


Región seleccionada del espectro ¹H, ¹H-noesy de [20c]⁺ en CD₃CN.

Reacción de *trans*-O,O-[Ir(pic)₂(cod)]BF₄ [20a]BF₄ con NaOMe. A una disolución de *trans*-O,O-[Ir(pic)₂(cod)]BF₄ [20a]BF₄ (50 mg, 0.079 mmol) en 3 mL de metanol se le añadió NaOMe (4.28 mg, 0.079 mmol) produciendo un cambio de color de incoloro a amarillo tras 30 min de agitación. Su monitorización por ¹H RMN indicó que esta reacción conduce de nuevo a los complejos **15a/15b**.

***trans*-O,O-*exo*-[Ir(pic)₂(OHC₈H₁₂)] (21a/21b).** La adición de NMe₄OH·5H₂O (28.7 mg, 0.158 mmol) a una disolución de *trans*-O,O-[Ir(pic)₂(cod)]BF₄ ([20a]BF₄) (100.0 mg, 0.158 mmol) en CH₃CN (3 mL) provocó un inmediato cambio de color de amarillo pálido a amarillo intenso. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 2 horas y la adición de éter dietílico (15 mL) causó la precipitación de un sólido de color amarillo, que se decantó, se lavó con éter dietílico (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 74.1 mg (85 %). De la recristalización de disoluciones de **21a/21b** en acetonitrilo/éter dietílico 1/4 se obtuvieron muestras cristalinas de **21b** aptas para su estudio por difracción de Rayos-X. Además, de las aguas de cristalización se obtuvieron muestras enriquecidas en **21a**.

Datos espectroscópicos correspondientes a **21a**: ¹H RMN (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ

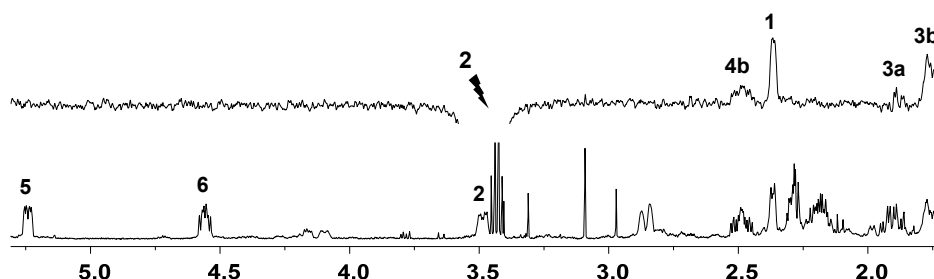


= 8.78 (ddd, $J(\text{H,H}) = 5.7, 1.5, 0.8$ Hz, 1H; H^{A6}), 8.51 (ddd, $J(\text{H,H}) = 5.3, 1.6, 0.8$ Hz, 1H; H^{B6}), 8.05 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.8, 1.4, 0.9$ Hz, 1H; H^{B3}), 8.02 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.8, 1.7, 0.7$ Hz, 1H; H^{A3}), 7.97 (td, $J(\text{H,H}) = 7.6, 1.4$ Hz, 1H; H^{A4}), 7.91 (td, $J(\text{H,H}) = 7.7, 1.6$ Hz, 1H; H^{B4}), 7.67 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.4, 5.6, 1.7$ Hz, 1H; H^{A5}), 7.59 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.7, 5.3, 1.4$ Hz, 1H; H^{B5}), 5.24 (m, 1H; H⁵), 4.56 (td, $J(\text{H,H}) = 8.6, 5.0$ Hz, 1H; H⁶), 3.49 (m, 1H; H²), 2.87

(m, 1H; H^{4a}), 2.49 (ddt, $J(\text{H,H}) = 16.9, 14.0, 5.2$ Hz, 1H; H^{4b}), 2.36 (m, 1H, H¹), 2.28 (m, 2H; H^{7a}, H^{7b}), 2.19 (m, 1H; H^{8a}), 1.91 (m, 1H; H^{3a}), 1.76 (m, 1H; H^{3b}), 1.64 (m, 1H; H^{8b}).

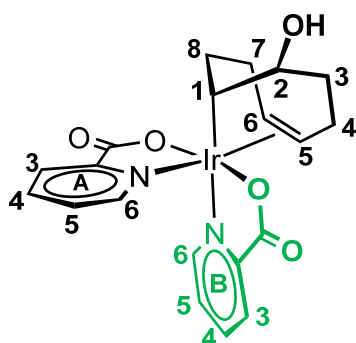
¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 147.0 (C^{B6}), 144.7 (C^{A6}), 139.4 (C^{B4}), 139.3 (C^{A4}), 129.9 (C^{A5}), 129.5 (C^{B5}), 128.2 (C^{A3}), 127.9 (C^{B3}), 94.8 (C⁶), 89.3 (C⁵), 72.0 (C²), 32.8 (C³), 32.6 (C⁸), 26.8 (C⁷), 26.0 (C⁴), 20.5 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 585.0954 (91 %) [$M+\text{Na}$]⁺ (calc. para [$M+\text{Na}$]⁺: 585.0973, error[mDa] = 1.9).



Región seleccionada del espectro de ¹H RMN (abajo) y selnOe irradiando la señal correspondiente al protón H² (indicado con un rayo) de **21a** en CD₂Cl₂, mostrando la proximidad entre H² y H^{4b} que confirma la configuración *endo* de H² (y por lo tanto, *exo* para el grupo OH).

Datos espectroscópicos correspondientes a **21b**: ^1H RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ



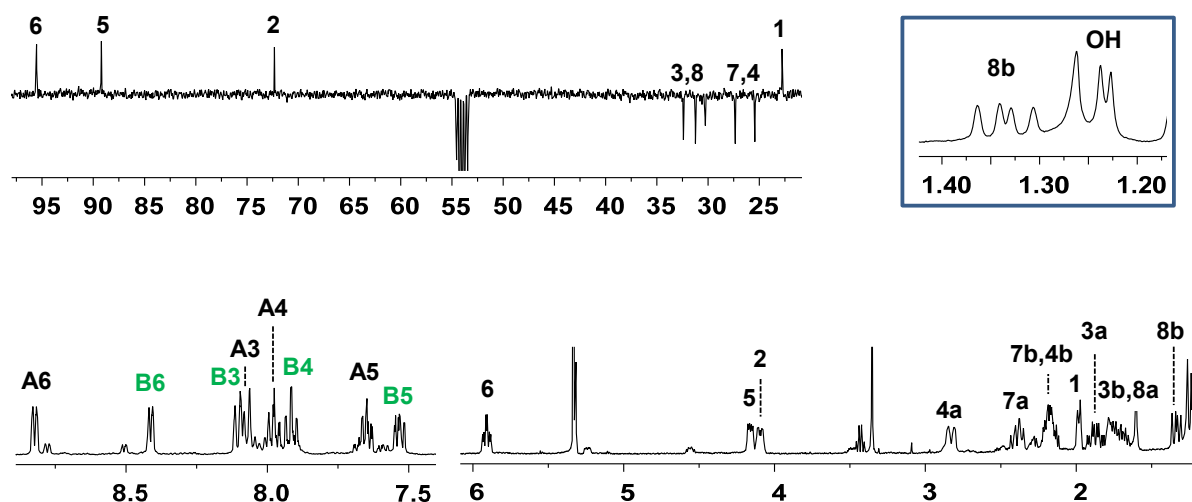
= 8.82 (ddd, $J(\text{H,H}) = 5.7, 1.5, 0.8$ Hz, 1H; H^{A6}), 8.41 (ddd, $J(\text{H,H}) = 5.2, 1.6, 0.9$ Hz, 1H; H^{B6}), 8.11 (dt, $J(\text{H,H}) = 7.8, 1.2$ Hz, 1H; H^{B3}), 8.07 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.8, 1.6, 0.7$ Hz, 1H; H^{A3}), 7.98 (td, $J(\text{H,H}) = 7.7, 1.5$ Hz, 1H; H^{A4}), 7.92 (td, $J(\text{H,H}) = 7.7, 1.6$ Hz, 1H; H^{B4}), 7.65 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.4, 5.6, 1.6$ Hz, 1H; H^{A5}), 7.53 (ddd, $J(\text{H,H}) = 7.7, 5.2, 1.4$ Hz, 1H; H^{B5}), 5.91 (m, 1H; H^{6}), 4.16 (dd, $J(\text{H,H}) = 9.3, 4.5$ Hz, 1H; H^{5}), 4.10 (dq,

$J(\text{H,H}) = 11.1, 3.6$ Hz, 1H; H^{2}), 2.83 (m, 1H; H^{4a}), 2.39 (m, 1H; H^{7a}), 2.20 (m, 1H; H^{7b}), 2.14 (m, 1H; H^{4b}), 1.98 (d, $J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 1H; H^{1}), 1.87 (tdd, $J(\text{H,H}) = 13.5, 11.8, 5.1$ Hz, 1H; H^{3a}), 1.77 (m, 1H; H^{3b}), 1.71 (m, 1H; H^{8a}), 1.34 (dd, $J(\text{H,H}) = 13.8, 9.1$ Hz, 1H; H^{8b}), 1.23 (d, $J(\text{H,H}) = 4.2$ Hz, 1H; OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 147.3$ (C^{B6}), 144.7 (C^{A6}), 139.4 (C^{A4}), 139.3 (C^{B4}), 129.6 (C^{A5}), 129.1 (C^{B5}), 128.7 (C^{B3}), 128.5 (C^{A3}), 95.5 (C^{6}), 88.2 (C^{5}), 72.3 (C^{2}), 32.4 (C^{3}), 31.2 (C^{8}), 27.3 (C^{7}), 25.4 (C^{4}), 22.8 (C^{1}).

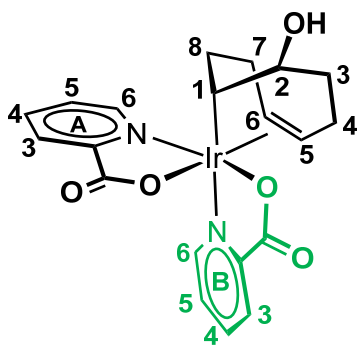
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 585.0958 (84 %) [$M+\text{Na}$]⁺ (calc. para [$M+\text{Na}$]⁺: 585.0973, error[mDa] = 1.5).

Anal. calc. (%) para $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{IrN}_2\text{O}_5$ (561.61): C 42.77, H 3.77, N 4.99; encontrado: C 43.20, H 3.77, N 5.24



Regiones seleccionadas de los espectros de ^1H RMN (abajo) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt de **21b** en CD_2Cl_2 . El inset contiene una ampliación del espectro de ^1H RMN mostrando la señal correspondiente al grupo OH.

cis-O,O-cis-N,N-exo-[Ir(pic)₂(OHC₈H₁₂)] (21c). La adición de NMe₄OH·5H₂O (28.7 mg, 0.158 mmol) a una disolución de *cis-O,O-cis-N,N*-[Ir(pic)₂(cod)]BF₄ ([**20c**]BF₄) (60 mg, 0.094 mmol) en CH₃CN(4 mL) provocó un inmediato cambio de color de amarillo claro a naranja. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 2 horas. La adición de éter dietílico (10mL) causó la precipitación de un sólido de color amarillo, que se decantó, se lavó con éter dietílico (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 47.2 mg (89 %).



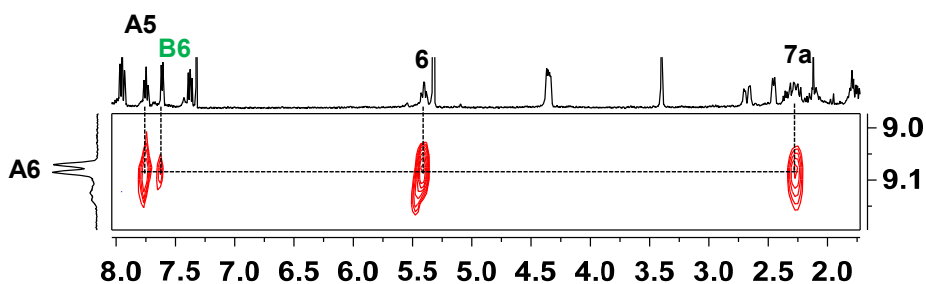
¹H RMN (400.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9.08 (d, *J*(H,H) = 5.9 Hz, 1H; H^{A6}), 8.20 (dt, *J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H; H^{B3}), 8.16 (td, *J*(H,H) = 7.6, Hz, 1H; H^{A4}), 8.10 (dd, *J*(H,H) = 7.7, 1.9, 1H; H^{A3}), 7.95 (td, *J*(H,H) = 7.8, 1.5 Hz, 1H; H^{B4}), 7.75 (td, *J*(H,H) = 6.0, 3.0 Hz, 1H; H^{A5}), 7.61 (d, *J*(H,H) = 5.3 Hz, 1H; H^{B6}), 7.37 (ddd, *J*(H,H) = 7.6, 5.2, 1.4 Hz, 1H; H^{B5}), 5.40 (td, *J*(H,H) = 8.7, 3.5 Hz 1H; H⁶), 4.35 (m, 2H; H⁵ y H²), 2.68 (dd, *J*(H,H) = 15.6,

5.4 Hz, 1H; H^{4a}), 2.45 (d, *J*(H,H) = 7.0 Hz, 1H; H¹), 2.34 (m, 1H; H^{4b}), 2.25 (m, 1H, H^{7a}), 2.11 (m, 1H; H^{7b}), 1.79 (m, 1H; H^{3a}), 1.73 (m, 1H; H^{3b}), 1.50 (dd, *J*(H,H) = 14.3, 8.8, 1H; H^{8a}), 0.56 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 150.4 (C^{A6}), 146.5 (C^{B6}), 140.0 (C^{A4}), 139.7 (C^{B4}), 130.0 (C^{A3}), 129.9 (C^{A5}), 128.7 (C^{B3}), 128.6 (C^{B5}), 86.0 (C⁵), 82.1 (C⁶), 70.7 (C²), 33.2 (C⁸), 31.8 (C³), 26.8 (C⁷), 26.7 (C¹), 25.5 (C⁴).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 585.0914 (54 %) [*M*+Na]⁺ (calc. para [*M*+Na]⁺: 585.0973, error[mDa] = 5.9).

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₁IrN₂O₅ (561.61): C 42.77, H 3.77, N 4.99; encontrado: C 43.01, H 3.98, N 4.85.



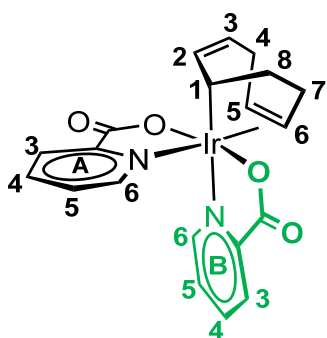
Región seleccionada del espectro ¹H,¹H-noesy de **21c** en CD₂Cl₂.

***trans-O,O*-[Ir(pic)₂(C₈H₁₁)] (22a/22b).** Una disolución de *trans-O,O-exo*-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)] (**15a/15b**) (100.0 mg, 0.174 mmol) en 5 mL de CH₃CN, se calentó a 80 °C durante 48 horas no produciéndose cambio de color aparente. La disolución amarilla se concentró hasta un volumen de 1-2 mL, se precipitó con dietiléter (7 mL), se lavó con dietiléter (2 x 5 mL) y se secó a vacío obteniéndose un sólido de color amarillo que resultó ser una mezcla de dos isómeros. Rendimiento: 89.4 mg (94 %)

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 545.1068 (100 %) [*M*+H]⁺ (calc. para [*M*+H]⁺: 545.1047, error[mDa] = -2.1).

Anal. calc. (%) para C₂₀H₁₉IrN₂O₄•(543.59): C 44.19, H 3.52, N 5.15; encontrado: C 44.28, H 3.48, N 5.29

Datos espectroscópicos correspondientes a **22a**: ¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.73

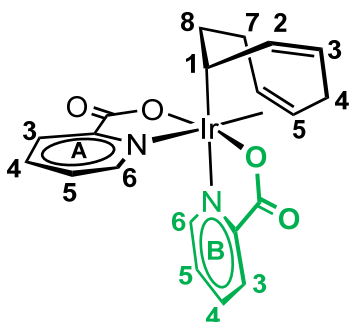


(dq, *J*(H,H) = 5.7, 1.2 Hz, 1H; H^{A6}), 8.62 (ddd, *J* = 5.3, 1.6, 0.8 Hz, 1H; H^{B6}), 8.06 (m, 1H; H^{B3}), 7.98 (dd, *J*(H,H) = 5.5, 1.1 Hz, 1H; H^{A3}), 7.97 (m, 1H; H^{A4}), 7.92 (tt, *J*(H,H) = 7.7, 1.7 Hz, 1H; H^{B4}), 7.66 (ddd, *J*(H,H) = 7.2, 5.7, 2.1 Hz, 1H; H^{A5}), 7.6 (m, 1H; H^{B5}), 5.53 (m, 1H; H³), 5.49 (m, 1H; H⁵), 5.36 (ddt, *J*(H,H) = 13.2, 7.0, 2.3 Hz, 1H; H²), 4.95 (dddd, *J*(H,H) = 9.0, 7.7, 6.2, 1.2 Hz, 1H; H⁶), 2.71 (dddd, *J*(H,H) = 19.5, 6.4, 3.7, 2.7 Hz, 1H;

H^{4a}), 2.51 (tdd, *J*(H,H) = 12.0, 7.3, 4.9 Hz, 1H; H^{8a}), 2.39 (m, 1H; H¹), 2.21 (m, 1H; H^{4b}), 2.16 (m, 1H; H^{7a}), 1.90 (tt, *J*(H,H) = 12.2, 6.4 Hz, 1H; H^{7b}), 1.24 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 174.3 (C^{B=O}), 173.2 (C^{A=O}), 146.5 (C^{B6}), 144.1 (C^{A6}), 138.7 (C^{B4} y C^{A4}), 135.4 (C²), 129.0 (C^{A5}), 128.9 (C^{B5}), 127.8 (C^{B3}), 127.4 (C^{A3}), 125.1 (C³), 99.0 (C⁶), 86.0 (C⁵), 40.5 (C⁸), 29.1 (C⁴), 23.9 (C⁷), 17.9 (C¹).

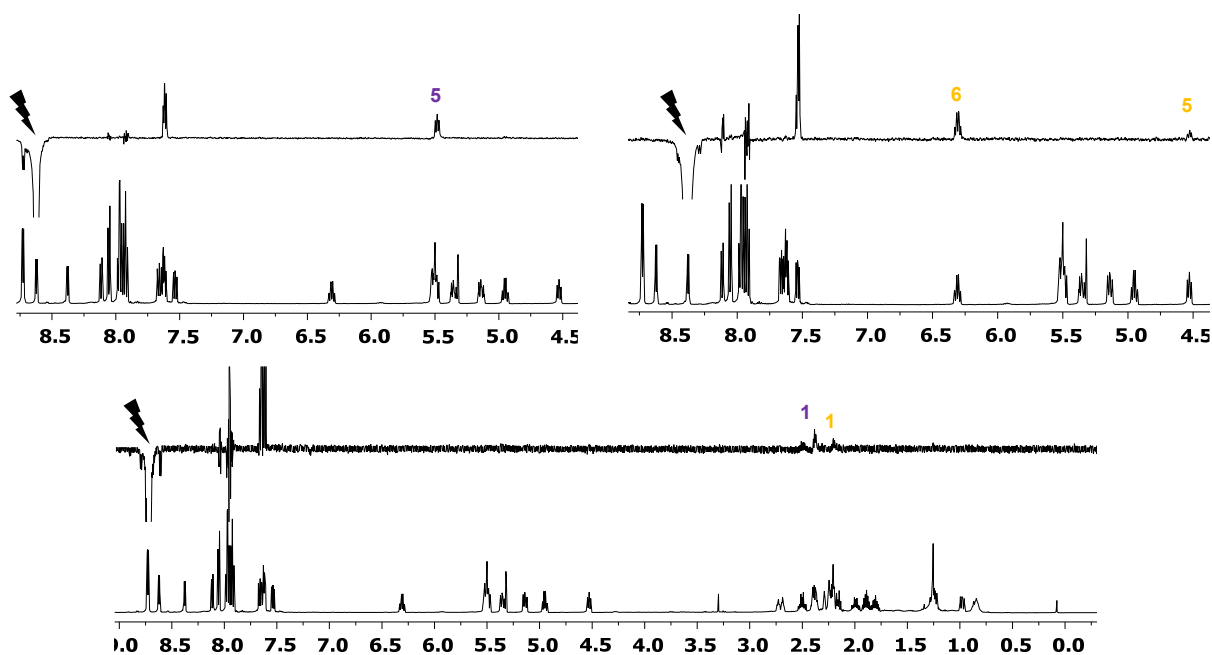
Datos espectroscópicos correspondientes a **22b**: ¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ



= 8.73 (dq, *J*(H,H) = 5.7, 1.2 Hz, 1H; H^{A6}), 8.38 (ddd, *J*(H,H) = 5.3, 1.6, 0.8 Hz, 1H; H^{B6}), 8.12 (ddd, *J*(H,H) = 7.8, 1.4, 0.8 Hz, 1H; H^{B3}), 8.06 (m, 1H; H^{A3}), 7.97 (m, 1H; H^{A4}), 7.92 (tt, *J*(H,H) = 7.7, 1.7 Hz, 1H; H^{B4}), 7.63 (m, 1H; H^{A5}), 7.53 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.2, 1.4 Hz, 1H; H^{B5}), 6.31 (dddd, *J*(H,H) = 9.1, 7.8, 6.2, 1.2 Hz, 1H; H⁶), 5.53 (m, 1H; H³), 5.14 (ddt, *J*(H,H) = 10.8, 7.2, 2.4

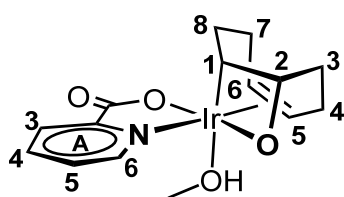
Hz, 1H; H²), 4.53 (m, 1H; H⁵), 2.39 (m, 1H; H^{4a}), 2.21 (m, 1H; H^{4b}), 2.23 (m, 1H; H^{7a}), 2.21 (m, 1H; H¹), 2.00 (tdd, $J(\text{H,H}) = 12.2, 7.6, 5.2$ Hz, 1H; H^{8a}), 1.81 (tt, $J(\text{H,H}) = 12.1, 6.6$ Hz, 1H; H^{7b}), 0.98 (ddd, $J(\text{H,H}) = 12.1, 6.8, 1.4$ Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 174.7$ (C^{B=O}), 173.9 (C^{A=O}), 147.2 (C^{B6}), 144.8 (C^{A6}), 139.4 (C^{A4}), 139.3 (C^{B4}), 135.9 (C²), 129.5 (C^{A5}), 128.9 (C^{B5}), 128.5 (C^{B3}), 127.4 (C^{A3}), 125.7 (C³), 101.4 (C⁶), 86.7 (C⁵), 40.4 (C⁸), 29.2 (C⁴), 25.2 (C⁷), 17.6 (C¹).



Regiones seleccionadas del espectro de ¹H RMN (abajo) y selnOe irradiando la señal correspondiente al protón H^{B6} (indicado con un rayo de **22a** (arriba izq), al protón H^{B6} de **22b** (arriba dcha) y a los protones H^{A6} de **22a** y **22b** (abajo, parte superior) en CD₂Cl₂, mostrando la disposición espacial de los ligandos picolinato en ambos complejos.

[Ir(pic)(OC₈H₁₂)(HOMe)] (23). Una suspensión de 500.0 mg (1.183 mmol) de [Ir(pic)(cod)] (2) en 5 mL de metanol se agitó vigorosamente durante 3 horas a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo atmósfera de O₂. La suspensión roja inicial se fue tornando gradualmente verde-oscuro para luego aclararse hasta adquirir un color naranja-arcilla. La adición de 10 mL de dietiléter a la suspensión resultante a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ provocó la cristalización del complejo **23**, el cual se separó por decantación, se lavó con éter dietílico (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 278.3 mg (50 %).

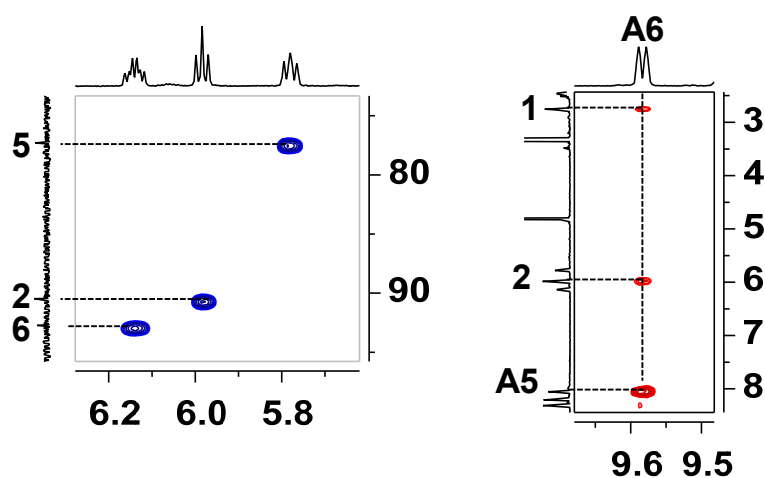


¹H RMN (500.13 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ = 9.58 (d, $J(\text{H,H})$ = 5.6 Hz, 1H; H^{A6}) 8.32 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.7, 1.5 Hz, 1H; H^{A4}), 8.20 (d, $J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 1H; H^{A3}), 8.05 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.2, 5.4, 1.5 Hz, 1H; H^{A5}), 6.14 (td, $J(\text{H,H})$ = 8.7, 4.9 Hz, 1H; H⁶), 5.98 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 1H; H²), 5.78 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 1H; H⁵), 2.75 (t, $J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 1H; H¹), 2.50 (m; 1H; H^{7a}), 2.44 (m, 1H; H^{4a}), 2.36 (m, 1H; H^{4b}), 1.95 (m, 1H; H^{3a}), 1.91 (m, 1H; H^{7b}), 1.64 (m, 1H; H^{8a}), 1.58 (m, 1H; H^{3b}), 0.44 (dd, $J(\text{H,H})$ = 14.3, 8.6 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ = 151.1 (C^{A2}), 145.5 (C^{A6}), 141.5 (C^{A4}), 129.9 (C^{A3}), 128.4 (C^{A5}), 94.1 (C⁶), 92.0 (C²), 78.7 (C⁵), 36.6 (C⁸), 27.6 (C⁷), 26.9 (C³), 21.2 (C⁴), 0.3 (C¹).

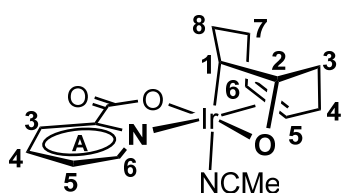
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 440.0855 (50 %) [$M-\text{CH}_3\text{O}$]⁺ (calc. para [$M-\text{CH}_3\text{O}$]⁺: 440.0832, error[mDa] = -2.3).

Anal. calc. (%) para C₁₅H₂₀IrNO₄ (470.5): C 38.29, H 4.28, N 2.98; encontrado: C 37.91, H 4.63, N 2.76.



Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹H-noesy (dcha) y ¹H, ¹³C-hsqc (izda) de **23** en CD₃OD.

[Ir(pic)(OC₈H₁₂)(NCMe)] (24). La disolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(HOMe)] (**23**, 150.0 mg, 0.319 mmol) en acetonitrilo (5 mL) dio lugar al inmediato reemplazo de metanol por acetonitrilo. La disolución amarilla resultante se concentró hasta un volumen de unos 2 mL y la adición de éter dietílico (10 mL) provocó la precipitación de **24** como un sólido de color amarillo. El sólido así obtenido se separó por decantación, se lavó con éter dietílico (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 145.3 mg (98 %).



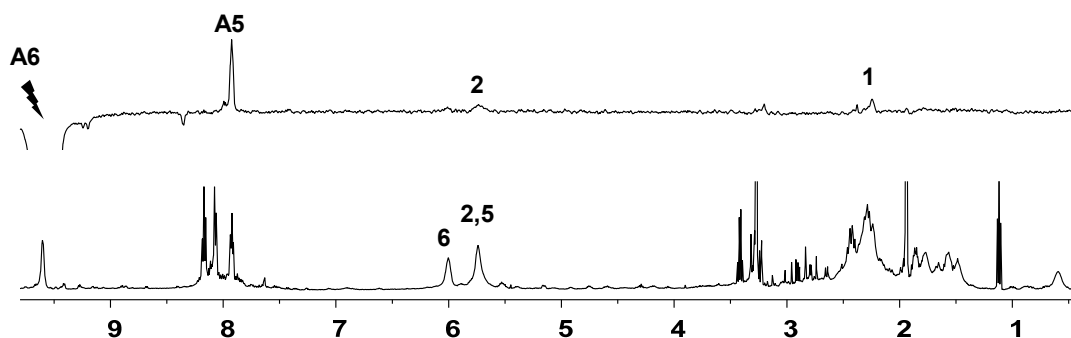
¹H RMN (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 9.63 (m, 1H; H^{A6}) 8.20 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.6, 1.5 Hz, 1H; H^{A4}), 8.10 (d, $J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 1H; H^{A3}), 7.95 (m, 1H; H^{A5}), 6.04 (br s, 1H; H^B), 5.77 (br s, 2H; H² y H⁵), 2.46 (m, 1H; H^{7a}), 2.32 (m, 2H; H^{4a} y H^{4b}), 2.27

(m; 1H; H¹), 1.89 (m, 1H; H^{7b}), 1.80 (m, 1H; H^{3a}), 1.60 (m, 1H; H^{8a}), 1.52 (m, 1H; H^{3b}), 0.63 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₃CN, 25 °C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 144.2 (C^{A6}), 139.5 (C^{A4}), 127.9 (C^{A5}), 126.6 (C^{A3}), 91.4 (C⁶), 89.5 (C²), 76.7 (C⁵), 34.9 (C⁸), 26.9 (C⁷), 25.7 (C³), 19.9 (C⁴), 0.9 (C¹).

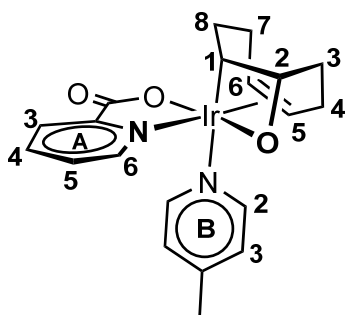
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 440.0853 (60 %) [M -CH₃CN]⁺ (calc. para [M -CH₃CN]⁺: 440.0832, error[mDa] = -2.1).

Anal. calc. (%) para C₁₆H₁₉IrN₂O₃ (479.6): C 40.07, H 3.99, N 5.84; encontrado: C 40.06, H 4.48, N 5.52.



Espectro de ¹H RMN (abajo) y selnOe irradiando el protón H^{A6} (indicado con un rayo, arriba) de **24** en CD₃CN.

[Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (25). Una disolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(HOMe)] (150.0 mg, 0.319 mmol) y 4-metilpiridina (30.9 μ L, 0.319 mmol) en 5 mL de CH₃CN se agitó durante 15 min bajo atmósfera de argón. La disolución obtenida se concentró hasta un volumen de 2-3 mL y se precipitó con dietiléter (10 mL). El sólido resultante se separó por decantación, se lavó con dietiléter (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 151.0 mg (89 %).



¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9.69 (m, 1H; H^{A6}), 8.09 (d, J (H,H) = 5.8 Hz, 2H; H^{B2}), 8.02 (m, 1H; H^{A3}), 7.96 (td, J (H,H) = 7.6, 1.5 Hz, 1H; H^{A4}), 7.73 (ddd, J (H,H) = 7.3, 5.5, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 7.08 (d, J (H,H) = 5.8 Hz, 2H; H^{B3}), 6.08 (tdd, J (H,H) = 8.7, 4.7, 1.3 Hz, 1H; H⁶), 5.97 (t, J (H,H) = 7.4 Hz, 1H; H²), 4.79 (t, J (H,H) = 7.6 Hz, 1H; H⁵), 2.61 (td, J (H,H) = 12.3,

8.8 Hz, 1H; H^{7a}), 2.32 (m, 1H; H¹), 2.27 (s, 3H; Me), 2.21 (m, 1H; H^{4a}), 2.14 (m, 1H; H^{4b}), 1.92 (m, 1H; H^{7b}), 1.85 (m, 1H; H^{3a}), 1.80 (m, 1H; H^{8a}), 1.57 (ddd, J (H,H) = 14.1, 10.9, 8.2 Hz, 1H; H^{3b}), 0.93 (dd, J (H,H) = 13.9, 8.4 Hz, 1H; H^{8b}).

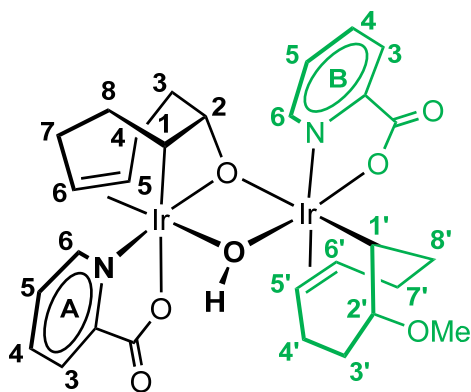
¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 173.8 (C=O), 150.1 (C^{A2}), 149.2 (C^{B4}), 147.8 (C^{B2}), 144.0 (C^{A6}), 139.0 (C^{A4}), 128.2 (C^{A5}), 127.4 (C^{A3}), 126.8 (C^{B3}), 93.4 (C⁶), 89.7 (C²), 77.1 (C⁵), 36.1 (C⁸), 28.8 (C⁷), 26.4 (C³), 21.3 (Me) 20.9 (C⁴), 0.4 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 533.1415 (100 %) [$M+H$]⁺ (calc. para [$M+H$]⁺: 533.1411, error[mDa] = -0.4).

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₃IrN₂O₃ (531.6): C 45.18, H 4.36, N 5.27; encontrado: C 46.06, H 4.58, N 5.02.

[{Ir(pic)(OC₈H₁₂)}₂] (26). Una suspensión de Ir(pic)(cod) (200 mg, 0.473 mmol) en 5 mL de metanol se agitó bajo atmósfera de oxígeno durante 3 horas a -40 °C, tiempo tras el cual la suspensión, inicialmente roja, se tornó naranja. Tras evaporar a vacío todo el disolvente el residuo sólido se redisolvió en diclorometano (5 mL), se filtró sobre kieselguhr y se dejó evaporar lentamente al aire hasta obtener un sólido amarillo microcristalino. Rendimiento: 120.1 mg (57 %).

[Ir₂(pic)₂(OH)(OC₈H₁₂)(MeOC₈H₁₂)] (27). De las aguas de cristalización de **23** se obtiene tras un día en reposo a temperatura ambiente, un sólido amarillo insoluble en metanol que se decantó, se lavó con metanol (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 32.0 mg (3 %).



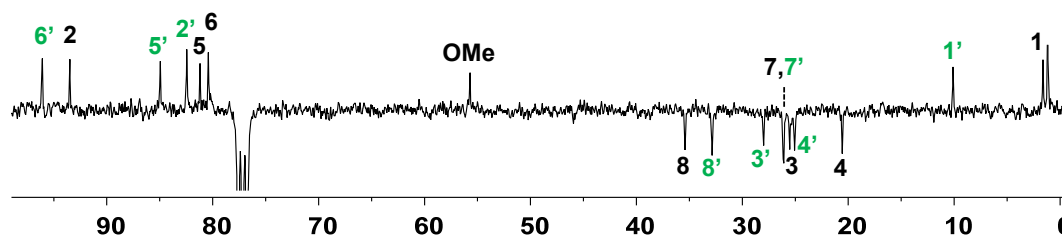
¹H RMN (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.55 (d, *J*(H,H) = 5.6 Hz, 1H ;H^{B6}) 8.81 (d, *J*(H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{A6}), 8.24 (d, *J*(H,H) = 7.9 Hz, 1H; H^{B3}), 8.20 (d, *J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H; H^{A3}), 8.12 (t, *J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H; H^{B4}), 8.00 (t, *J*(H,H) = 7.6 Hz, 1H; H^{A4}), 7.81 (t, *J*(H,H) = 6.7 Hz, 1H; H^{B5}), 7.52 (t, *J*(H,H) = 6.7 Hz, 1H; H^{A5}), 6.21 (m, 1H; H⁵), 6.13 (m, 1H; H⁶), 5.92 (t, *J*(H,H) = 7.5 Hz, 1H; H⁵), 5.85 (t, *J*(H,H) = 7.0 Hz, 1H;

H²), 4.26 (m; 1H; H⁶), 3.18 (m, 2H; H^{4a'} y H¹), 2.96 (s, 3H; OMe), 2.47 (m, 1H; H²), 2.32 (m, 1H; H^{7a'}), 2.14 (m, 1H; H^{7a}), 2.04 (m, 2H; H^{4a}, H^{8a}), 2.03 (m, 1H; H^{7b'}), 1.99 (m, 1H; H^{4b'}), 1.92 (m, 1H; H^{3a'}), 1.85 (m, 1H; H^{3b'}), 1.80 (m, 1H; H^{3a}), 1.74 (m, 1H; H^{4b}), 1.63 (m, 1H; H¹), 1.46 (m, 1H; H^{7b}), 1.39 (m, 1H; H^{8a'}), 1.25 (m, 1H; H^{3b}), 0.92 (s, 1H; OH), 0.73 (m, 1H; H^{8b'}), 0.64 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (75.4 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 152.3 (C^{A6}), 144.3 (C^{B6}), 138.9 (C^{A4}), 138.1 (C^{B4}), 128.6 (C^{B3}), 128.5 (C^{A3}), 128.1 (C^{A5}), 127.9 (C^{B5}), 96.1 (C⁶), 93.5 (C²), 84.9 (C⁵), 82.4 (C^{2'}), 81.2 (C⁵), 80.4 (C⁶), 55.7 (OMe), 35.4 (C⁸), 32.9 (C^{8'}), 28.0 (C^{3'}), 26.2 (C⁷), 26.1 (C^{7'}), 25.5 (C³), 25.1 (C⁴), 20.6 (C⁴), 10.1 (C¹), 1.6 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 909.1824 (40 %) [*M*+H]⁺ (calc. para [*M*+H]⁺: 909.1831, error[mDa] = 0.7).

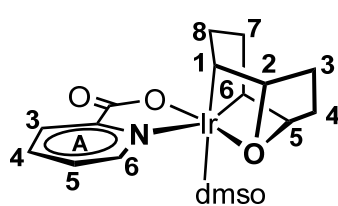
Anal. calc. (%) para C₂₉H₃₆Ir₂N₂O₇ (909.04): C 38.32, H 3.99, N 3.08; encontrado: C 38.62, H 4.21, N 2.98.



Región seleccionada del espectro de RMN ¹³C{¹H}-apt de **27** en CDCl₃.

[Ir(pic)(OC₈H₁₂)(dmsO-d₆)] (28). El seguimiento de la evolución de una disolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(HOMe)] (**23**, 15.0 mg, 0.032 mmol) en dmsO-d₆ (0.5 mL) por espectroscopia de RMN reveló la paulatina transformación de **23** en el complejo **28**. Esta transformación, cuantitativa por RMN, se completó en 4 horas y el complejo **28** se caracterizó 'in situ', debido a la dificultad que entraña su cristalización.

De manera análoga, disoluciones de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (**25**, 20 mg, 0.038 mmol) en dmsO-d₆ (0.5 mL) se transforman cuantitativamente en el complejo **28** y Mepy (libre) tras 24 horas en disolución a temperatura ambiente.

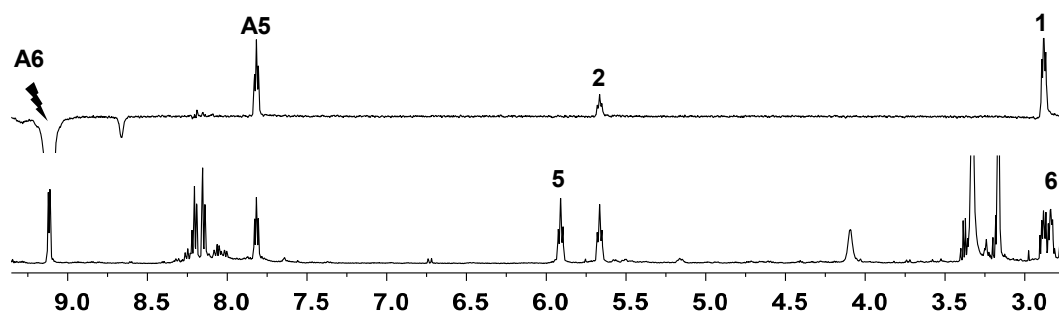


¹H RMN (500.13 MHz, dmsO-d₆, 25 °C): δ = 9.12 (d, $J(\text{H,H})$ = 4.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.21 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.6, 1.5 Hz, 1H; H^{A4}), 8.15 (dd, $J(\text{H,H})$ = 7.8, 1.5 Hz, 1H; H^{A3}), 7.82 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.2, 5.2, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 5.91 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 1H; H⁵), 5.67 (t,

$J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 1H; H²), 2.89 (m, 1H; H¹), 2.83 (m, 1H; H⁶), 1.95 (m, 2H; H^{3a}, H^{4a}), 1.82 (m, 1H; H^{8a}), 1.79 (m, 1H; H^{7a}), 1.57 (m, 2H; H^{3b}, H^{4b}), 1.26 (m, 1H; H^{7b}), 1.22 (m, 1H; H^{8b}).

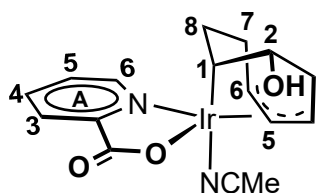
¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, dmsO-d₆, 25 °C): δ = 172.6 (CO), 152.2 (C^{A2}), 150.3 (C^{A6}), 139.1 (C^{A4}), 128.3 (C^{A5}), 127.2 (C^{A3}), 107.1 (C⁵), 105.4 (C²), 30.9 (C⁸), 29.9 (C⁷), 28.5 (C³), 28.0 (C⁴), 8.8 (C⁶), 7.0 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 546.1201 (60 %) [$M+\text{Na}$]⁺ (calc. para [$M+\text{Na}$]⁺: 546.1166, error[mDa] = -3.5).



Regiones seleccionadas del espectro de ¹H RMN (abajo) y selnOe irradiando el protón H^{A6} (indicado con un rayo, arriba) de **28** en dmsO-d₆.

endo-[Ir(pic)(HOC₈H₁₁)(NCMe)] (29). Una mezcla de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(NCMe)] (**24**, 100.0 mg, 0.209 mmol) y ácido trifluoroacético (1.3 μ L, 0.021 mmol) en MeCN (5 mL) se mantuvo en agitación durante 6 horas a temperatura ambiente. La disolución amarilla resultante se concentró hasta un volumen de 1-2 mL, se precipitó con éter dietílico (7 mL), se lavó con éter diétilico (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 83.2 mg (83 %)



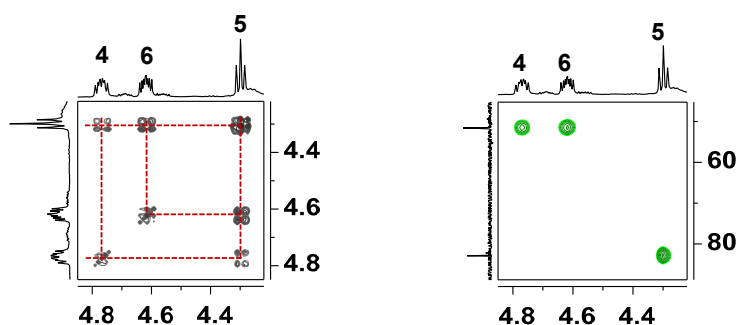
¹H RMN (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 9.28 (ddd, J (H,H) = 5.4, 1.5, 0.9 Hz 1H; H^{A6}), 8.17 (d, J (H,H) = 7.9 Hz, 1H; H^{A3}), 8.11 (td, J (H,H) = 7.7, 1.5, 1H; H^{A4}), 7.65 (ddd, J (H,H) = 7.5, 5.4, 1.6, 1H; H^{A5}), 4.77 (ddd, J (H,H) = 8.9, 7.2, 4.7 Hz, 1H; H⁴),

4.62 (ddd, J (H,H) = 9.4, 6.9, 4.1 Hz, 1H; H⁶), 4.30 (t, J (H,H) = 7.1 Hz, 1H; H⁵), 4.19 (d, J (H,H) = 10.1 Hz, 1H; OH), 3.03 (br s, 1H; H²), 1.90 (m, 1H; H^{7a}), 1.80 (dd, J (H,H) = 14.7, 8.3 Hz, 1H; H^{3a}), 1.49 (m, 2H; H^{8a} y H¹), 1.00 (m, 2H; H^{3b} y H^{7b}), 0.71 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₃CN, 25°C) señales obtenidas del espectro ¹H, ¹³C-hsqc: δ = 153.5 (C^{A6}), 138.5 (C^{A4}), 128.3 (C^{A5}), 127.0 (C^{A3}), 88.5 (C²), 81.9 (C⁵), 50.6 (C⁴ y C⁶), 38.1 (C⁸), 36.2 (C¹), 35.2 (C³), 25.9 (C⁷).

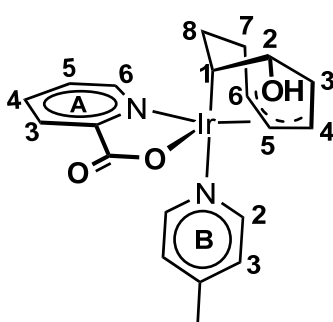
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 462.0650 (100 %) [M +Na-CH₃CN]⁺ (calc. para [M +Na-CH₃CN]⁺: 462.0652, error[mDa] = 0.2).

Anal. calc. (%) para C₁₆H₁₉IrN₂O₃ (479.55): C 40.07, H 3.99, N 5.84; encontrado: C 39.98, H 3.97, N 5.80.



Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹H-cosy (izda) y ¹H, ¹³C-hsqc (dcha) de **29** en CD₃CN.

***endo*-[Ir(pic)(HOC₈H₁₁)(Mepy)] (30).** El complejo **30** se preparó de forma análoga a la anteriormente descrita para **29** partiendo de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (**25**, 100.0 mg, 0.188 mmol), ácido trifílico (1.7 μ L, 0.019 mmol) y utilizando diclorometano (5 mL) como disolvente. Rendimiento: 89.8 mg (89 %).



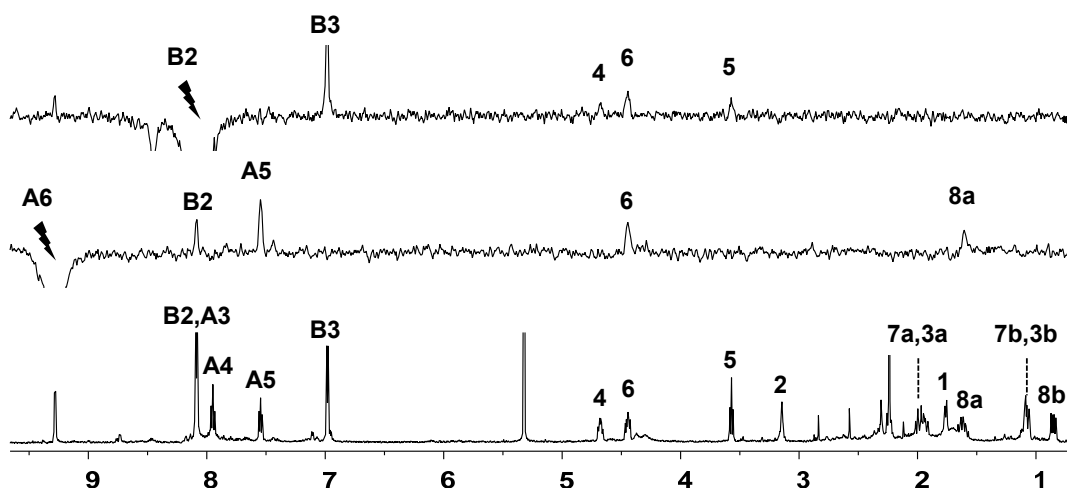
¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9.28 (d, J (H,H) = 5.6, 1H; H^{A6}), 8.09 (m, 3H; H^{A3}, H^{B2}), 7.95 (td, J (H,H) = 7.7, 1.6, 1H; H^{A4}), 7.55 (ddd, J (H,H) = 7.3, 5.4, 1.5, 1H; H^{A5}), 6.89 (d, J (H,H) = 5.7, 2H; H^{B3}), 4.68 (m, 1H; H⁴), 4.45 (ddd, J (H,H) = 9.2, 6.9, 4.0, 1H; H⁶), 3.57 (t, J (H,H) = 7.0 Hz, 1H; H⁵), 3.14 (br s, 1H; H²), 2.24 (s, 3H; Me), 1.98 (m, 1H; H^{7a}), 1.94 (m, 1H; H^{3a}),

1.76 (d, J (H,H) = 7.9, 1H; H¹), 1.61 (m, 1H; H^{8a}), 1.11 (m, 1H; H^{7b}), 1.07 (m, 1H; H^{3b}), 0.85 (dd, J (H,H) = 13.4, 7.1 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 152.7 (C^{A6}), 149.9 (C^{B2}), 138.3 (C^{A4}), 128.6 (C^{A5}), 127.9 (C^{A3}), 127.1 (C^{B3}), 89.2 (C²), 83.4 (C⁵), 51.3 (C⁴), 50.7 (C⁶), 39.1 (C⁸), 36.5 (C³), 35.2 (C¹), 27.1 (C⁷), 21.2 (Me).

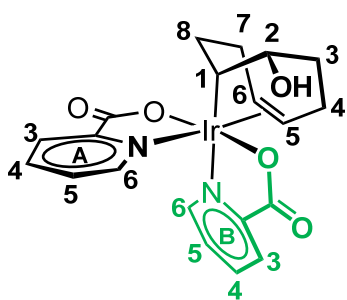
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 533.1471 (23 %) [$M+H$]⁺ (calc. para [$M+H$]⁺: 533.1416, error[mDa] = -5.5).

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₃IrN₂O₃ (531.62): C 45.18, H 4.36, N 5.27; encontrado: C 44.98, H 4.31, N 5.26.



Espectros de ¹H RMN (abajo) y selnOe irradiando los protones H^{A6} (centro) y H^{B2} (arriba), indicados con un rayo, de **30** en CD₂Cl₂.

trans-O,O'-endo-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (16b). A una suspensión de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(HOME)] (**23**, 200.0 mg, 0.425 mmol) en metanol (5 mL) se le añadió ácido picolínico (52.3 mg, 0.425 mmol). La mezcla resultante se agitó durante 15 min dando lugar a una disolución amarilla. La adición de éter etílico (15 mL) provocó la cristalización de **16b** como un sólido amarillo que se lavó con éter etílico (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 221.7 mg (94 %).



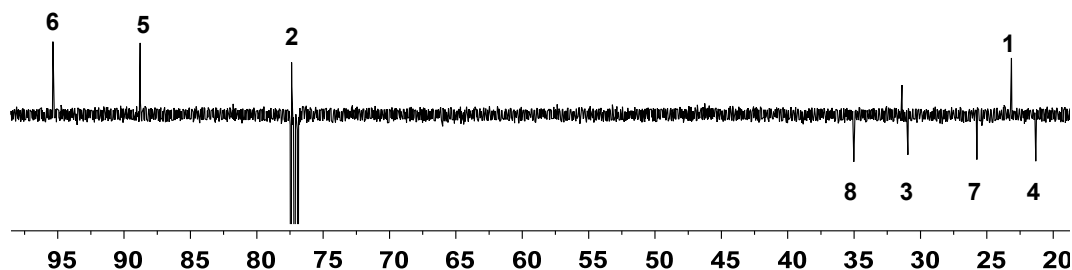
¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.81 (d, *J*(H,H) = 5.8 Hz, 1H; H^{A6}), 8.54 (d, *J*(H,H) = 5.2 Hz, 1H; H^{B6}), 8.22 (d, *J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H; H^{B3}), 8.13 (d, *J*(H,H) = 7.9 Hz, 1H; H^{A3}), 7.96 (m, 2H; H^{A4}, H^{B4}), 7.66 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.7, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 7.58 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.3, 1.3 Hz, 1H; H^{B5}), 5.96 (td, *J*(H,H) = 8.9, 3.1 Hz, 1H; H⁶), 4.27 (m, 1H; H⁵), 3.90 (d, *J*(H,H) = 12.2

Hz, 1H; OH), 3.24 (m, 1H; H²), 2.71 (m, 1H; H^{4a}), 2.45 (m, 1H; H^{7a}), 2.30 (m, 1H; H^{4b}), 2.25 (m, 1H; H^{7b}), 2.16 (m, 1H; H¹), 2.09 (m, 1H; H^{3a}), 1.98 (m, 1H; H^{8a}), 1.90 (m, 1H; H^{3b}), 0.76 (dd, *J*(H,H) = 8.9, 13.8 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 174.4 y 169.7 (CO), 147.4 (C^{A2} y C^{B2}), 146.8 (C^{B6}), 144.6 (C^{A6}), 139.1 (C^{B4}), 138.9 (C^{A4}), 129.5 (C^{A5}), 128.9 (C^{B5}), 128.5 (C^{B3} y C^{A3}), 95.4 (C⁶), 88.8 (C⁵), 77.4 (C²), 35.0 (C⁸), 30.9 (C³), 25.7 (C⁷), 23.1 (C¹), 21.3 (C⁴).

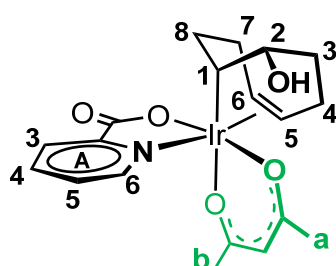
HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 585.0987 (100 %) [*M*+Na]⁺ (calc. para [*M*+Na]⁺: 585.0973, error[mDa] = 1.4).

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₁Ir N₂O₅ (561.60): C 42.77, H 3.77, N 4.99; encontrado: C 43.20, H 3.77, N 5.24.



Región seleccionada del espectro ¹³C{¹H}-apt RMN de **16b** en CDCl₃.

trans-O,O'-endo-[Ir(pic)(acac)(HOC₈H₁₂)] (31). La adición de acetilacetona (Hacac, 10.9 μ L, 0.106 mmol) a una suspensión de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(NCMe)] (**24**, 50.0 mg, 0.106 mmol) en acetonitrilo (5 mL) produjo una suspensión amarilla clara tras 6 horas de reacción. La adición de éter dietílico (15 mL) completó la cristalización de **31** que se filtró, se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 49.7 mg (87 %).

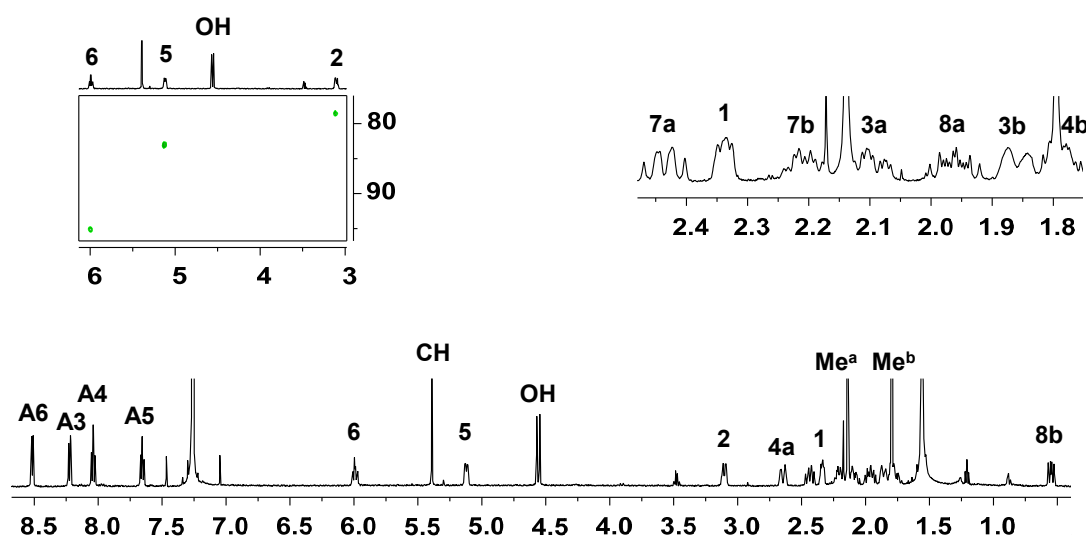


¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 8.52 (d, J (H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{A6}), 8.22 (d, J (H,H) = 7.6 Hz, 1H; H^{A3}), 8.04 (td, J (H,H) = 7.7, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 7.65 (ddd, J (H,H) = 7.4, 5.7, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 5.99 (td, J (H,H) = 9.0, 3.2, 1H; H⁶), 5.39 (s, 1H; CH), 5.12 (m, 1H; H⁵), 4.55 (d, J (H,H) = 11.5, 1H; OH), 3.10 (m, 1H; H²), 2.64 (m, 1H; H^{4a}), 2.44 (m, 1H; H^{7a}), 2.34 (m, 1H; H¹), 2.20 (m, 1H; H^{7b}), 2.14 (s, 3H; Me^a), 2.10 (m, 1H; H^{3a}), 1.96 (m, 1H; H^{8a}), 1.86 (m, 1H; H^{3b}), 1.80 (s, 3H; Me^b), 1.78 (m, 1H; H^{4b}), 0.55 (dd, J (H,H) = 13.7, 9.0 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 143.0 (C^{A6}), 138.7 (C^{A4}), 128.6 (C^{A5}), 128.4 (C^{A3}), 101.8 (CH), 95.2 (C⁶), 83.1 (C⁵), 78.6 (C²), 36.6 (C⁸), 31.6 (C³), 28.9 (Me^b), 27.4 (Me^a), 24.5 (C⁷), 21.6 (C⁴), 14.2 (C¹).

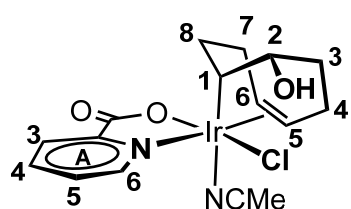
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 562.1154 (100 %) [M +Na]⁺ (calc. para [M +Na]⁺: 562.1177, error[mDa] = 2.3).

Anal. calc. (%) para C₁₉H₂₄IrNO₅ (538.61): C 42.37, H 4.49, N 2.60; encontrado: C 42.12, H 4.56, N 2.65.



¹H RMN (abajo), ampliación del mismo (arriba, dcha) y región seleccionada del espectro ¹H,¹³C-hsqc (arriba, izda) de **31** en CDCl₃.

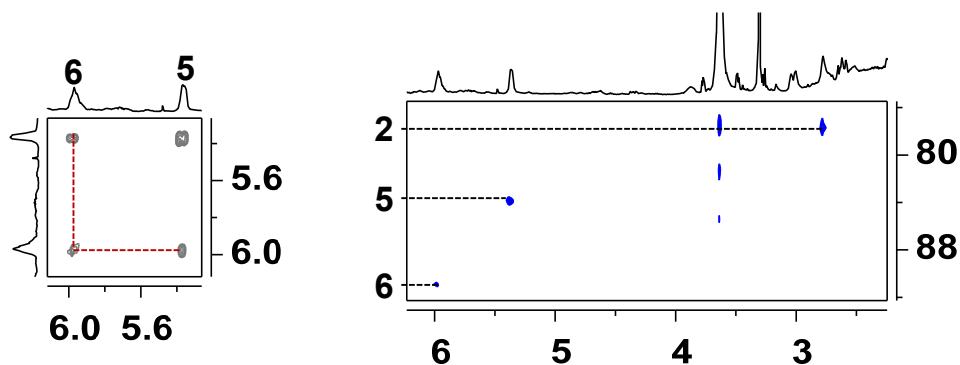
endo-[Ir(pic)(HOC₈H₁₂)(Cl)(NCMe)] (32). La adición de cloruro de hidrógeno en dioxano (4M, 52.5 μ L, 0.213 mmol) a una disolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(HOMe)] (**23**, 100.0 mg, 0.213 mmol) en MeCN (5 mL) produjo un inmediato cambio de color de amarillo intenso a amarillo pálido. Tras 30 min de reacción, la disolución resultante se llevó a sequedad y el residuo se lavó con éter dietílico (2 x 3 mL) y se secó a vacío.



¹H RMN (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 9.75 (d, J (H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.13 (m, 1H; H^{A4}), 8.06 (m, 1H; H^{A3}), 7.82 (m, 1H; H^{A5}), 5.93 (m, 1H; H⁶), 5.33 (m, 1H; H⁵), 2.99 (m, 1H; H^{4a}), 2.75 (m, 1H; H²), 2.58 (m, 1H; H^{4b}), 2.20 (m, 2H; H^{7a}, H^{7b}), 2.08 (m, 1H; H^{3a}), 1.81 (m, 2H; H¹ y H^{8a}), 1.66 (m, 1H; H^{3b}), 0.23 (dd, J (H,H) = 12.2, 8.8 Hz, 1H; H^{8b}).

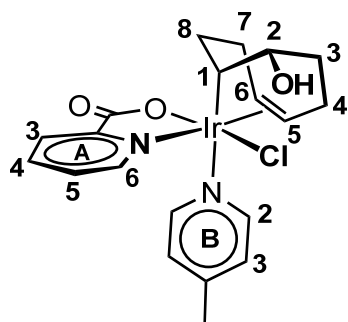
¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₃CN, 25 °C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 146.7 (C^{A6}), 139.4 (C^{A4}), 128.8 (C^{A5}), 127.7 (C^{A3}), 90.9 (C⁶), 83.9 (C⁵), 77.8 (C²), 35.1 (C⁸), 31.4 (C³), 29.4 (C⁷), 21.7 (C⁴), 17.6 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 462.0587 (9 %) [M -Cl-CH₃CN+Na]⁺ (calc. para [M -Cl-CH₃CN+Na]⁺: 462.0652, error[mDa] = 6.5).



Regiones seleccionadas del espectro de RMN ¹H,¹³C-hsqc (azul, dcha) y del espectro de RMN ¹H,¹H-cosy (izda) correspondiente al complejo **32** en CD₃CN.

***endo*-[Ir(pic)(HOC₈H₁₂)(Cl)(Mepy)] (33).** A una disolución de [Ir(pic)(HOC₈H₁₂)(Cl)(NCMe)] (**32**, 50.0 mg, 0.097 mmol) en 1 mL MeCN se le añadió 4-metilpiridina (9.4 μ L, 0.097 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 30 min. La adición de éter dietílico (2 mL) causó la cristalización de **33** como un sólido de color amarillo, que se filtró, se lavó con éter dietílico (2 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 53.5 mg (97 %).



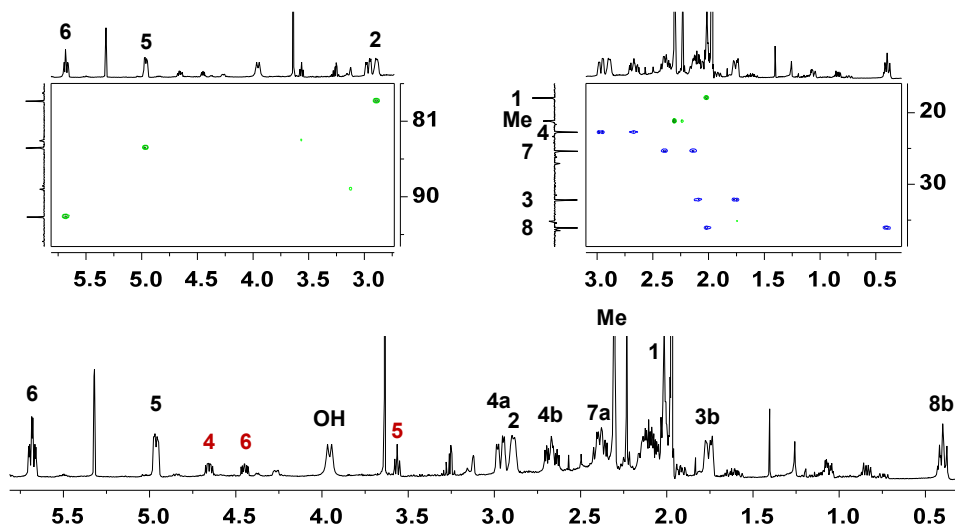
¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9.86 (ddd, J (H,H) = 5.8, 1.4, 0.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.54 (m, 2H; H^{B2}) 8.00 (m, 1H; H^{A3}), 7.96 (m, 1H; H^{A4}), 7.68 (ddd, J (H,H) = 7.5, 5.8, 1.9 Hz 1H; H^{A5}), 7.14 (m, 2H; H^{B3}), 5.68 (td, J (H,H) = 8.5, 2.3 Hz, 1H; H⁶), 4.96 (m, 1H; H⁵), 3.96 (d, J (H,H) = 12.1 Hz, 1H; OH), 2.96 (dd, J (H,H) = 16.9, 6.0 Hz, 1H; H^{4a}), 2.89 (d, J (H,H) = 9.4 Hz, 1H;

H²), 2.67 (m, 1H; H^{4b}), 2.38 (m, 1H; H^{7a}), 2.30 (s, 3H; Me), 2.14 (m, 1H; H^{7b}), 2.07 (m, 1H; H^{3a}), 2.02 (m, 1H; H^{8a}), 1.97 (m, 1H; H¹), 1.75 (m, 1H; H^{3b}), 0.40 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 148.3 (C^{B2}), 146.8 (C^{A6}), 139.0 (C^{A4}), 129.2 (C^{A5}), 128.5 (C^{A3}), 126.6 (C^{B3}), 92.4 (C⁶), 84.2 (C⁵), 78.6 (C²), 36.1 (C⁸), 32.2 (C³), 25.4 (C⁷), 22.7 (C⁴), 24.2 (Me), 18.0 (C¹).

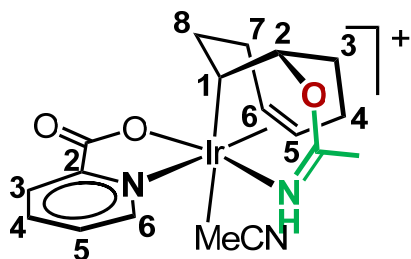
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 498.0431 (5 %) [M -Mepy+Na]⁺ (calc. para [M -Mepy+Na]⁺: 498.0410, error[mDa] = -2.1).

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₄ClIrN₂O₃ (568.1): C 42.28, H 4.26, N 4.93; encontrado: C 42.65, H 4.63, N 4.76.



Regiones seleccionadas de los espectros de ¹H RMN (abajo) y ¹H, ¹³C-hsqc (arriba) de **33** en CD₂Cl₂. Trazas del complejo alílico **30** se han indicado en rojo.

endo-[Ir(pic){HN=C(Me)OC₈H₁₂}(NCMe)]BF₄ ([34]BF₄). A una disolución de 25.0 mg (0.053 mmol) de [Ir(pic)(C₈H₁₂O)(CH₃OH)] en 5 mL de CH₃CN se añadieron 4.6 µl (0.053 mmol) de ácido tetrafluorobórico provocando un cambio de color de la disolución de amarillo a prácticamente incoloro. Tras 5 horas de agitación la adición de éter dietílico produjo la precipitación de un sólido amarillo claro que se lavó con éter dietílico y se secó a vacío. Rendimiento: 23.2 mg (84 %).



¹H RMN (500.13 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 9.17 (br s, 1H; NH), 8.42 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.21 (td, *J*(H,H) = 7.6, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 8.15 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 1.7, 0.8 Hz, 1H; H^{A3}), 7.84 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.7, 1.8 Hz, 1H; H^{A5}), 5.89 (td, *J*(H,H) = 9.4, 3.1 Hz, 1H; H⁶), 5.15 (dd, *J*(H,H) = 9.4, 5.1 Hz, 1H; H⁵), 3.64 (dt, *J*(H,H) = 9.4, 3.1 Hz, 1H; H²), 2.77 (m, 1H; H^{4a}), 2.42 (m, 1H;

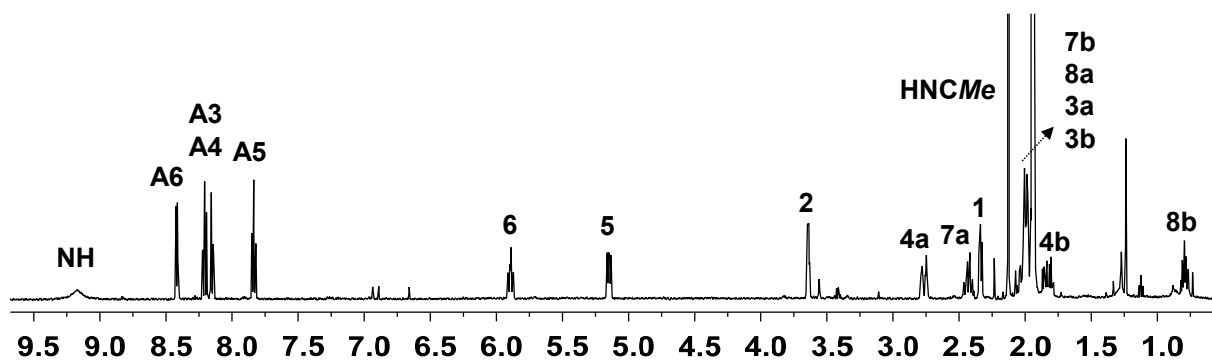
H^{7a}), 2.34 (t, *J*(H,H) = 6.1 Hz, 1H; H¹), 2.00 (m, 4H; H^{3a}, H^{3b}, H^{7b}, H^{8a}), 1.82 (m, 1H; H^{4b}), 0.79 (m, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 175.2 (C=N), 146.5 (C^{A6}), 141.4 (C^{A4}), 130.6 (C^{A5}), 129.6 (C^{A3}), 95.9 (C⁶), 84.6 (C⁵), 82.9 (C²), 34.4 (C⁸), 32.2 (C³), 25.1 (C⁷), 22.9 (C⁴), 14.9 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 481.1098 (100 %) [*M*-CH₃CN]⁺ (calc. para [*M*-CH₃CN]⁺: 481.1066, error[mDa] = -3.2).

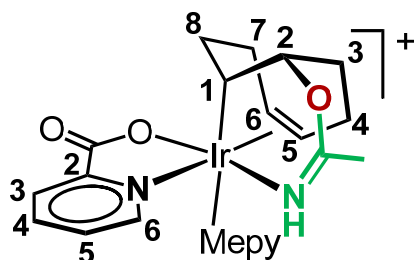
Anal. calc. (%) para C₁₈H₂₃BF₄IrN₃O₃ (608.41): C 35.53, H 3.81, N 6.91; encontrado: C 36.08, H 4.21, N 6.96.

Conductividad molar (CH₃CN, 5·10⁻⁴ M): 125 Ω cm² mol⁻¹



Espectro de ¹H RMN de [34]⁺ en CD₃CN

endo-[Ir(pic){HN=C(Me)OC₈H₁₂}(Mepy)]BF₄ ([35]BF₄). El complejo [35]BF₄ se preparó de forma análoga a la anteriormente descrita para [34]BF₄ partiendo de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (**25**, 25.0 mg, 0.047 mmol), ácido tetrafluorobórico (4.6 µL, 0.047 mmol) y utilizando acetonitrilo (5 mL) como disolvente. Rendimiento: 28.6 mg (97 %). Alternativamente [35]BF₄ se puede preparar añadiendo a una disolución de 25.0 mg (0.048 mmol) de **34** en 5 mL de CH₃CN 4.6 µL (0.048 mmol) de 4-metilpiridina.:



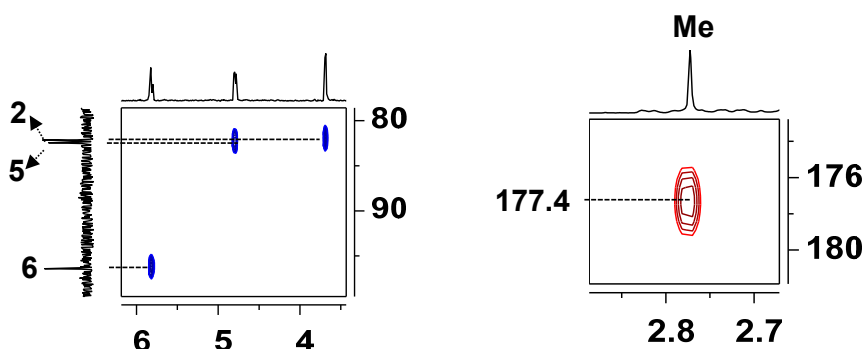
¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.11 (br s, 1H; NH), 8.77 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.23 (m, 2H; H^{B2}), 8.14 (dd, *J*(H,H) = 7.8, 1.6 Hz, 1H; H^{A3}), 8.05 (td, *J*(H,H) = 7.6, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 7.85 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.7, 1.7 Hz, 1H; H^{A5}), 7.25 (m, 2H; H^{B3}), 5.82 (dt, *J*(H,H) = 9.1, 3.8 Hz, 1H; H⁶), 4.79 (dd, *J*(H,H) = 9.5, 4.7 Hz, 1H; H⁵), 3.69 (dt, *J*(H,H) = 5.9, 3.2 Hz, 1H; H²), 2.82 (m,

1H; H^{4a}), 2.77 (s, 3H; CH₃CNH), 2.72 (m, 1H; H^{7a}), 2.48 (m, 1H; H¹), 2.32 (s, 3H; CH₃py), 2.28 (m, 1H; H^{8a}), 2.07 (m, 1H; H^{3a}), 2.03 (m, 2H; H^{3b} y H^{7b}), 1.89 (m, 1H; H^{4b}), 0.91 (dd, *J*(H,H) = 14.2, 8.8 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 177.4 (C=N), 151.6 (C^{B4}), 148.1 (C^{B2}), 147.8 (C^{A2}), 146.1 (C^{A6}), 139.8 (C^{A4}), 130.4 (C^{A5}), 129.0 (C^{A3}), 127.7 (C^{B3}), 96.4 (C⁶), 82.5 (C⁵), 82.1 (C²), 34.5 (C⁸), 32.0 (C³), 24.5 (C⁷), 23.4 (CH₃CNH), 22.9 (C⁴), 21.0 (CH₃py), 13.1 (C¹).

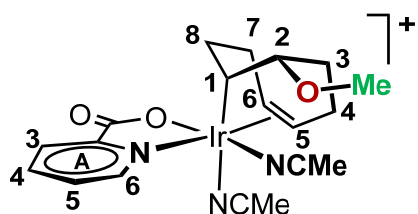
HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 574.1675 (1 %) [*M*]⁺ (calc. para [*M*]⁺: 574.1677, error[mDa] = 0.2).

Conductividad molar (CH₃CN, 5·10⁻⁴ M): 132 Ω cm² mol⁻¹



Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹³C-hsqc (izda) y ¹H, ¹³C-hmbc (dcha) de [35]⁺ en CDCl₃.

endo-[Ir(pic)(MeOC₈H₁₂)(NCMe)₂]Tf ([36]⁺Tf). A una disolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(NCMe)] (60 mg, 0.112 mmol) en acetonitrilo (5 mL) se le añadió un mol de MeTf (12.8 μ L, 0.112 mmol). La disolución amarilla se mantuvo en agitación durante 30 minutos. Posteriormente se concentró hasta un volumen de 2 mL, se precipitó con dietiléter (7 mL), se lavó con dietiléter (2 x 5 mL) y se secó a vacío obteniéndose un sólido de color amarillo. Rendimiento: 59.8 (78%)



¹H RMN (400.13 MHz CD₃CN, 25 °C): δ = 9.05 (d, J (H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.26 (td, J (H,H) = 7.7, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 8.14 (ddd, J (H,H) = 7.8, 1.7, 0.4 Hz, 1H; H^{A3}), 7.9 (ddd, J (H,H) = 7.5, 5.7, 1.7 Hz, 1H; H^{A5}), 6.01 (m, 1H; H⁶), 5.52

(dd, J (H,H) = 9.5, 4.6 Hz, 1H; H⁵), 3.11 (s, 3H; CH₃O), 2.95 (m, 1H; H^{4a}), 2.88 (s, 3H; NCMe), 2.43 (q, J (H,H) = 3.5 Hz, 1H; H²), 2.35 (m, 1H; H^{4b}), 2.32 (m, 1H; H^{7a}), 2.23 (m, 1H; H¹), 2.16 (m, 1H; H^{7b}), 1.96 (m, 2H; H^{3a}, H^{3b}), 1.89 (m, 1H; H^{8a}), 0.40 (dd, J (H,H) = 13.8, 9.1 Hz, 1H; H^{8b}).

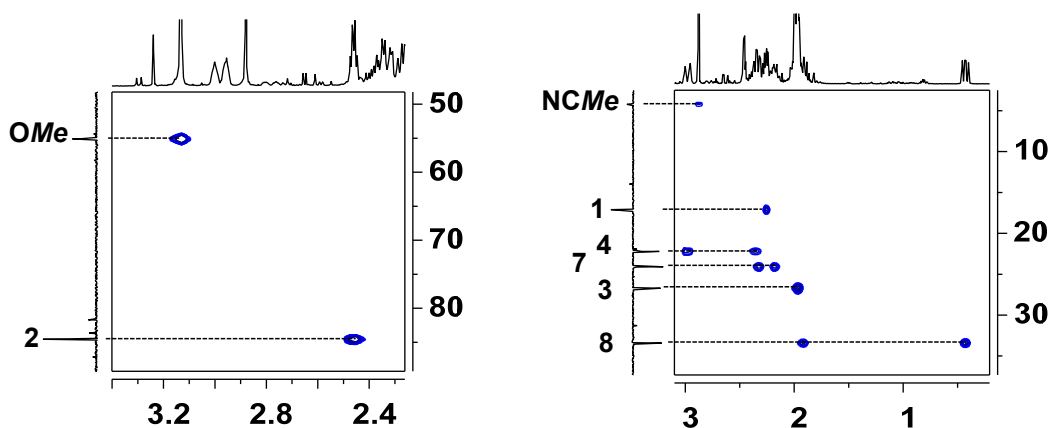
¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 173.2 (C=O), 147.7 (C^{A6}), 147.5 (C^{A2}), 140.6 (C^{A4}), 129.8 (C^{A5}), 128.5 (C^{A3}), 122.0 (NCMe), 98.0 (C⁶), 90.4 (C⁵), 84.5 (C²), 55.1 (OCH₃), 33.4 (C⁸), 26.7 (C³), 24.1 (C⁷), 22.2 (C⁴), 17.1 (C¹), 4.2 (NCMe).

¹⁹F RMN (300.13 MHz CD₃CN, 25 °C): δ = -79.08 (s, 3F; CF₃).

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 495.1289. (16 %) [M -CH₃CN]⁺ (calc. para [M -CH₃CN]⁺: 495.1255, error[mDa] = -3.4).

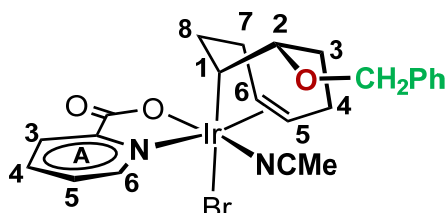
Conductividad molar (CH₃CN, 5·10⁻⁴ M): 133 Ω cm² mol⁻¹.

Anal. calc. (%) para C₂₀H₂₅F₃IrN₃O₅S (668.71): C 35.92, H 3.77, N 6.28 S 4.80; encontrado: C 36.40, H 3.98, N 6.30, S 4.96.



Dos regiones seleccionadas del espectro ¹H, ¹³C-hsqc de [36]⁺ en CD₃CN.

***endo*-[Ir(pic)(PhCH₂OC₈H₁₂)(NCMe)(Br)] (37).** A una disolución de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(NCMe)] (60 mg, 0.112 mmol) en 5 mL de acetonitrilo se le añadió BrCH₂Ph (13.3 µl, 0.112 mmol). Tras cinco horas de agitación precipitó un sólido amarillo pálido que se decantó, se lavó con éter (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 60.48 (83 %)



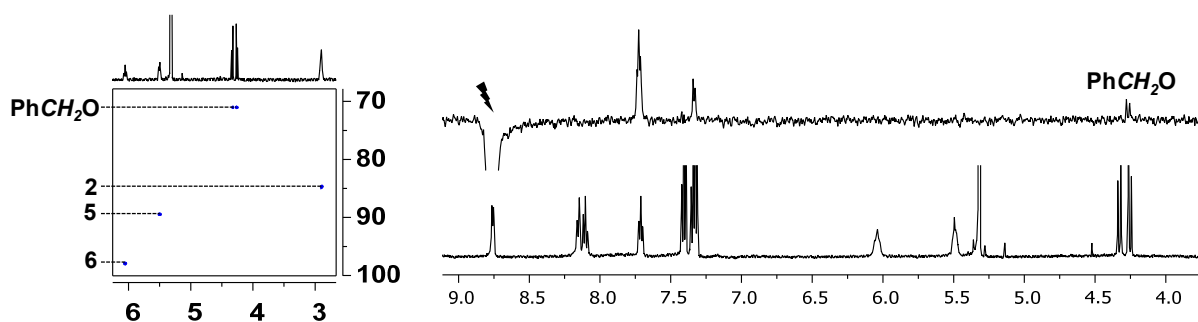
¹H RMN (500.13 MHz CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.75 (d, *J*(H,H) = 5.6 Hz, 1H; H^{A6}), 8.16 (dd, *J*(H,H) = 8.0, 1.5 Hz, 1H; H^{A3}), 8.10 (td, *J*(H,H) = 7.6, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 7.71 (ddd, *J*(H,H) = 7.4, 5.6, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 7.41 (m, 2H;

H^o Ph), 7.33 (m, 3H; H^{m,p} Ph), 6.05 (td, *J*(H,H) = 10.1, 9.4, 3.3 Hz, 1H; H⁶), 5.50 (m, 1H; H⁵), 4.33 (d, *J*(H,H) = 10.6 Hz, 1H; CH₂O), 4.26 (d, *J*(H,H) = 10.7 Hz, 1H; CH₂O), 2.90 (m, 2H, H² y H^{4a}), 2.44 (m, 1H; H^{7a}), 2.40 (m, 1H; H¹), 2.27 (m, 1H; H^{4b}), 2.14 (m, 1H; H^{7b}), 2.10 (m, 1H; H^{8a}), 2.06 (m, 2H; H^{3a} y H^{3b}), 0.39 (dd, *J*(H,H) = 13.3, 8.7 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 146.2 (C^{A6}), 139.2 (C^{A4}), 129.0 (C^m Ph), 128.9 (C^{A5}), 128.8 (C^{A3}), 128.2 (C^{o,p} Ph), 97.9 (C⁶), 89.4 (C⁵), 84.7 (C²), 71.0 (CH₂O), 34.5 (C⁸), 27.9 (C³), 25.6 (C⁷), 23.0 (C⁴), 22.5 (C¹).

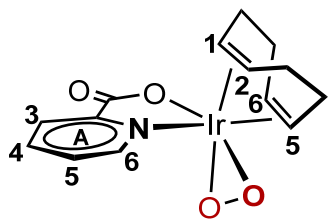
HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 530.1354 (74 %) [*M*-MeCN-Br]⁺ (calc. para [*M*-MeCN-Br]⁺: 530.1302, error[mDa] = -5.2).

Anal. calc. (%) para C₂₃H₂₆BrIrN₂O₃ (650.58): C 42.46, H 4.03, N 4.31; encontrado: C 42.23, H 4.05, N 4.27.



Regiones seleccionadas de los espectros de ¹H RMN (abajo dcha), selnOe irradiando el protón H^{A6} (arriba dcha) y ¹H,¹³C-hsqc (izda) de **37** en CD₂Cl₂.

[Ir(pic)(cod)(O₂)] (38). Una disolución de 1000.0 mg (2.367 mmol) de [Ir(pic)(cod)] (2) y 68.8 μ L de 4-metilpiridina (0.710 mmol) en 10 mL de benceno (o tolueno) se agitó bajo atmósfera de O₂ a temperatura ambiente durante 2 horas. La suspensión, inicialmente roja, se transformó en una suspensión marrón claro bebido a la presencia de un nuevo sólido beige claro que se filtró, se lavó tres veces con 5 mL benceno y otras tres con 5 mL de pentano y se secó a vacío. Rendimiento: 845.5 mg (79 %).



¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, -40°C): δ = 8.60 (d, J (H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{A6}), 8.04 (m, 2H; H^{A3}, H^{A4}), 7.70 (td, J (H,H) = 6.2, 2.6 Hz, 1H; H^{A5}), 5.93 (t, J (H,H) = 7.5 Hz, 1H; H⁶), 5.10 (dd, J (H,H) = 9.3, 4.4 Hz, 1H; H²), 4.60 (q, J (H,H) = 8.0 Hz, 1H; H⁵), 3.73 (td, J (H,H) = 8.4, 5.1 Hz, 1H; H¹), 2.98 (dd, J (H,H) = 13.1,

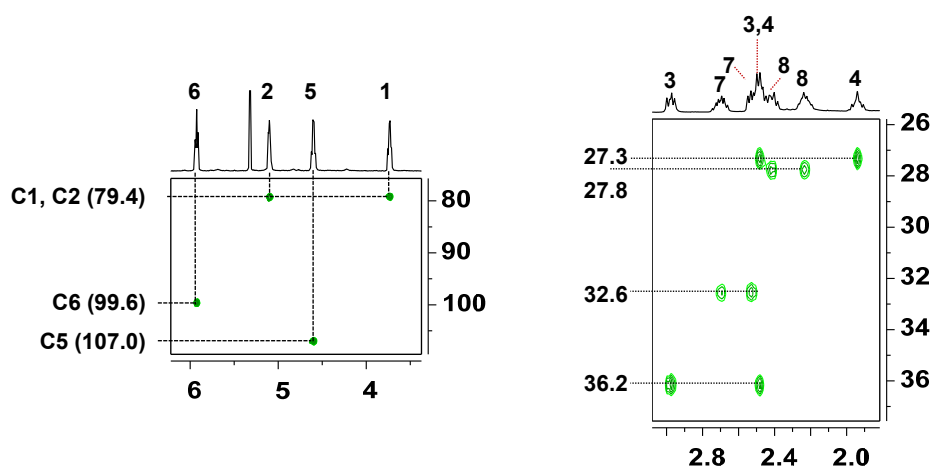
8.1 Hz, 1H; H^{3a}), 2.70 (ddt, J (H,H) = 16.4, 10.1, 4.8 Hz, 1H, H^{7a}), 2.52 (m, 1H; H^{7b}), 2.48 (m, 2H; H^{3b}, H^{4a}), 2.42 (dt, J (H,H) = 18.8, 6.5 Hz, 1H; H^{8a}), 2.23 (dtd, J (H,H) = 14.1, 8.7, 4.9 Hz, 1H; H^{8b}), 1.95 (td, J (H,H) = 17.0, 16.6, 7.7 Hz, 1H; H^{4b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, -40°C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hs qc: δ = 146.0 (C^{A6}), 140.5 (C^{A4}), 129.0 (C^{A5}), 127.3 (C^{A3}), 107.0 (C⁵), 99.6 (C⁶), 79.4 (C¹, C²), 36.2 (C³), 32.6 (C⁷), 27.8 (C⁸), 27.3 (C⁴).

IR (ATR): ν (O-O)/cm⁻¹ 863 (s).

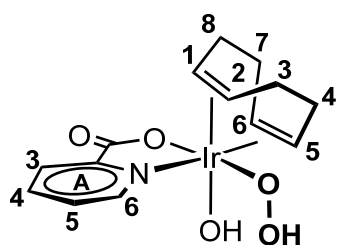
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 478.0615 (100 %) [M +Na]⁺ (calc. para [M +Na]⁺: 478.0601, error[mDa] = -1.4).

Anal. calc. (%) para C₁₄H₁₆IrNO₄ (454.50): C 37.00, H 3.55, N 3.08; encontrado: C 36.58, H 3.58, N 3.53.



Regiones seleccionadas del espectro de RMN ¹H, ¹³C-hs qc de 38 en CD₂Cl₂ a -40 °C.

[Ir(pic)(cod)(OOH)(OH)] (39). La adición de agua (3 mL) a [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**, 100.0 mg, 0.220 mmol) provocó la inmediata formación de una suspensión de color muy oscuro (azul-marino/negro) que evolucionó hacia verde, marrón, naranja y finalmente amarillo pálido en unos 10 min a temperatura ambiente. La disolución así obtenida se evaporó a sequedad y se secó a vacío. Rendimiento: 92.1 mg (88 %).



¹H RMN (500.13 MHz, D₂O, 25°C): δ = 9.07 (d, $J(\text{H,H})$ = 5.6 Hz, 1H; H^{A6}), 8.30 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.8, 1.5 Hz, 1H; H^{A4}), 8.22 (dd, $J(\text{H,H})$ = 8.0, 1.6 Hz, 1H; H^{A3}), 8.01 (m, 1H; H^{A5}), 6.00 (td, $J(\text{H,H})$ = 8.2, 4.3 Hz, 1H; H⁶), 5.55 (td, $J(\text{H,H})$ = 8.1, 7.6, 3.1 Hz, 1H; H⁵), 5.19 (td, $J(\text{H,H})$ = 8.0, 4.0 Hz, 1H; H²), 4.71 (td, $J(\text{H,H})$ = 8.1, 7.7, 3.3 Hz, 1H; H¹), 2.77 (m, 1H; H^{7a}), 2.71 (m, 1H; H^{4a}), 2.65 (m, 1H; H^{3a}), 2.84 (m, 3H; H^{4b,8a,8b}), 2.37 (m, 1H; H^{7b}), 2.32 (m, 1H; H^{3b}).

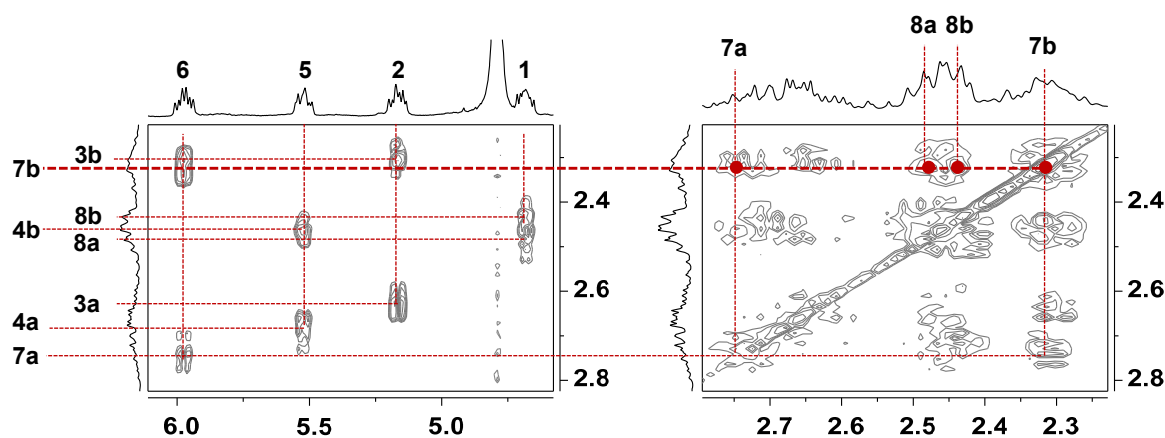
¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, D₂O, 25°C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 144.5 (C^{A6}), 141.7 (C^{A4}), 129.6 (C^{A5}), 128.4 (C^{A3}), 103.3 (C⁶), 102.0 (C⁵), 97.2 (C¹), 96.5 (C²), 29.5 (C⁸), 29.1 (C³), 28.7 (C⁷), 28.3 (C⁴).

IR (ATR): $\nu(\text{OOH})/\text{cm}^{-1}$ 923 (s).

Conductividad molar (H₂O, 5.0x10⁻⁴ M): 23 $\Omega \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 440.0821 (88 %) [$M\text{-OOH}$]⁺ (calc. para [$M\text{-OOH}$]⁺: 440.0832, error[mDa] = 1.1).

Anal. calc. (%) para C₁₄H₁₈IrNO₅ (472.51): C 35.59, H 3.84, N 2.96; encontrado: C 35.47, H 4.09, N 3.37.



Regiones seleccionadas del espectro ¹H,¹H-cosy de **39** en D₂O.

[Ir(pic)(cod)(¹⁸O₂)] (38*). El complejo isotópicamente marcado se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **38** partiendo de [Ir(pic)(cod)] (200.0 mg, 0.473 mmol), 4-metilpiridina (13.7 µL, 0.142 mmol) y ¹⁸O₂.

IR (ATR): ν (O-O)/cm⁻¹ 815 (s).

HR-MS, *m/z* (%): 482.0627 (9), [*M*⁺+Na] (calc. para [*M*⁺+Na]: 482.0601, error[mDa] = -2.6).

[Ir(pic)(cod)(¹⁸O¹⁸OH)(OH)] (39*1). Se preparó de forma similar al complejo **39** partiendo del complejo marcado isotópicamente **38*** (15.0 mg, 0.033 mmol).

IR (ATR): ν(OOH)/cm⁻¹ 911 (s).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 897.1646 (xx %) [{Ir(pic)(cod)}₂(μ-¹⁸O¹⁸O)(μ-OH)]⁺ (calc. para [{Ir(pic)(cod)}₂(μ-¹⁸O¹⁸O)(μ-OH)]⁺: 897.1602, error[mDa] = -4.4).

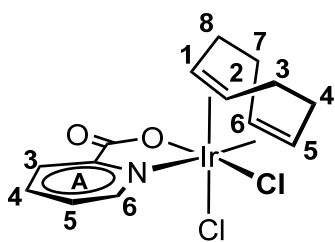
[Ir(pic)(cod)(OOH)(¹⁸OH)] (39*2). Se preparó de forma similar al complejo **39** partiendo del complejo **38** (15.0 mg, 0.033 mmol), pero utilizando en este caso agua marcada isotópicamente H₂¹⁸O como disolvente.

IR (ATR): ν(OOH)/cm⁻¹ 923 (s).

[Ir(pic)(cod)(¹⁸O¹⁸OH)(¹⁸OH)] (39*3). Se preparó de forma similar al complejo **39** partiendo del complejo **38*** (15.0 mg, 0.033 mmol), utilizando en este caso agua marcada isotópicamente H₂¹⁸O como disolvente.

IR (ATR): ν(OOH)/cm⁻¹ 911 (s).

[Ir(pic)(cod)(Cl)₂] (40). La adición de cloruro de hidrógeno en dioxano (4 M, 0.11 mL, 0.440 mmol) a una disolución de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) (100 mg, 0.220 mmol) en CH₂Cl₂ (5 mL) provocó un cambio de color anaranjado a amarillo claro. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora y se concentró hasta un volumen aproximado de 2 mL. La adición de hexano (5 mL) completó la precipitación de **40** como un sólido de color amarillo que se decantó y se secó a vacío. Rendimiento: 81.8 mg (76 %).



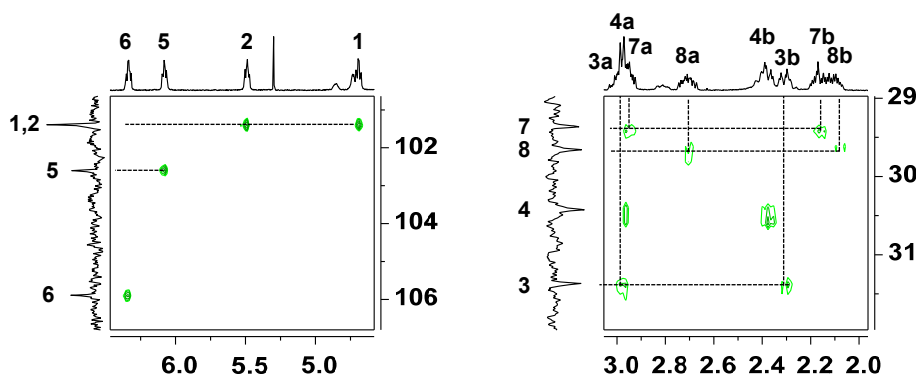
¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 9.54 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 5.8, 1.3, 0.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.22 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.8, 1.6, 0.7 Hz, 1H; H^{A3}), 8.08 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.7, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 7.74 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 7.5, 5.7, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 6.34 (td, $J(\text{H,H})$ = 8.2, 3.8 Hz, 1H; H⁶), 6.08 (td, $J(\text{H,H})$ = 7.9, 3.4 Hz, 1H; H⁵), 5.49 (td, J = 8.6, 7.9, 3.2 Hz, 1H; H²),

4.69 (td, $J(\text{H,H})$ = 8.1, 3.6 Hz, 1H; H¹), 2.97 (m, 3H; H^{3a}, H^{4a}, H^{7a}), 2.71 (dddd, $J(\text{H,H})$ = 13.0, 10.9, 7.3, 4.8 Hz, 1H; H^{8a}), 2.37 (dd, $J(\text{H,H})$ = 13.0, 3.9 Hz, 1H; H^{4b}), 2.31 (dd, $J(\text{H,H})$ = 12.6, 4.0 Hz, 1H; H^{3b}), 2.17 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 14.0, 8.8, 4.3 Hz, 1H; H^{7b}), 2.10 (dtd, $J(\text{H,H})$ = 13.6, 8.8, 8.3, 4.4 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25°C) δ = 146.7 (C^{A6}), 140.7 (C^{A4}), 128.9 (C^{A3}), 128.8 (C^{A5}), 105.9 (C⁶), 102.6 (C⁵), 101.4 (C¹, C²), 31.4 (C³), 30.4 (C⁴), 29.7 (C⁸), 29.4 (C⁷).

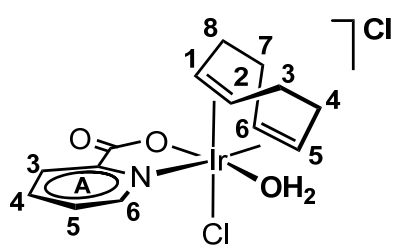
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 516.0145 (12 %) [$M+\text{Na}$]⁺ (calc. para [$M+\text{Na}$]⁺: 516.0065, error[mDa] = -8.0).

Anal. calc. (%) para C₁₄H₁₆Cl₂IrNO₂ $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂ (535.9): C 32.50, H 3.20, N 2.61; encontrado: C 32.04, H 3.47, N 3.05.



Regiones seleccionadas del espectro de RMN ¹H, ¹³C-hsqc de **40** en CDCl₃.

[Ir(pic)(cod)(Cl)(OH₂)]Cl ([41]Cl). Una mezcla de cloruro de hidrógeno en dioxano (4 M, 0.05 mL, 0.212 mmol) y [Ir(pic)(cod)(OOH)(OH)] (**39**) (50 mg, 0.106 mmol) en 2 mL de H₂O se agitó durante 1 hora y posteriormente se llevó a sequedad. El residuo se lavó con hexano 3 x 3 mL y se secó a vacío obteniéndose un sólido amarillo. Rendimiento: 49.3 mg (91 %)



¹H RMN (500.13 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ = 8.77 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.36 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.3 Hz, 1H; H^{A4}), 8.25 (d, *J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H; H^{A3}), 8.05 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.7, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 6.45 (td, *J*(H,H) = 8.3, 4.7 Hz, 1H; H⁵), 6.11 (m, 1H; H⁶), 6.02 (td, *J*(H,H) = 7.8, 4.7 Hz, 1H; H¹),

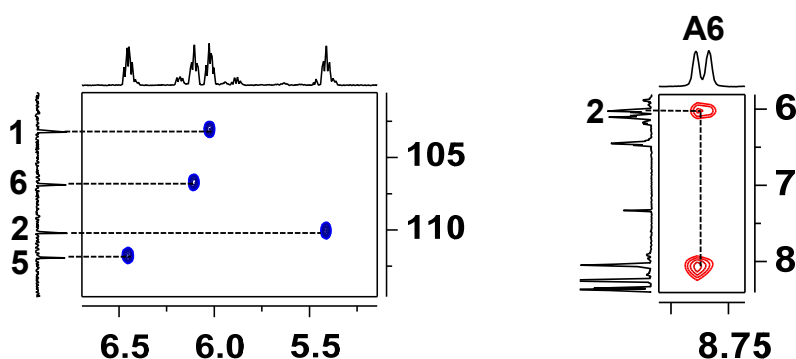
5.41 (td, *J*(H,H) = 7.9, 3.1 Hz, 1H; H²), 2.83 (m, 1H; H^{4a}), 2.78 (m, 1H; H^{7a}), 2.72 (m, 1H; H^{8a}), 2.63 (m, 1H; H^{7b}), 2.61 (m, 1H; H^{3a}), 2.53 (m, 1H; H^{3b}), 2.44 (m, 1H; H^{8b}), 2.39 (m, 1H; H^{4b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ = 147.1 (C^{A6}), 143.5 (C^{A4}), 131.3 (C^{A5}), 130.0 (C^{A3}), 111.9 (C⁵), 110.2 (C²), 106.9 (C⁶), 103.3 (C¹), 30.8 (C³), 30.4 (C⁷, C⁸), 29.9 (C⁴).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 480.0264 (100 %) [*M* – H₂O – H + Na]⁺ (calc. para % [*M* – H₂O – H + Na]⁺: 480.0305, error[mDa] = 4.1).

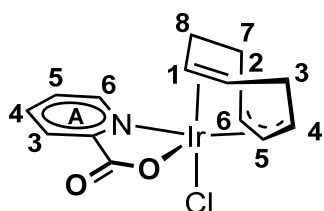
Conductividad molar (CH₃OH, 5.0x10⁻⁴ M): 87 Ω mol⁻¹ cm⁻¹.

Anal. calc. (%) para C₁₄H₁₈Cl₂IrNO₃ (511.42): C 32.88, H 3.55, N 2.74; encontrado: C 32.96, H 3.90, N 2.95.



Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H, ¹H-noesy (dcha) y ¹H, ¹³C-hsqc (izda) de [41]⁺ en MeOD.

[Ir(pic)(C₈H₁₁)(Cl)] (42). Una mezcla de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) (100 mg, 0.220 mmol) y cloruro de hidrógeno en dioxano (4 M, 0.05 mL, 0.220 mmol) en 5 mL de CH₂Cl₂ se dejó agitando por un periodo de 24 horas, tiempo tras el cual se produjo un cambio de color de anaranjado a amarillo. La disolución resultante se concentró hasta un volumen de 2 mL. La posterior adición de éter dietílico (7 mL) provocó la cristalización de **42** como un sólido de color amarillo, que se filtró, se lavó con éter dietílico (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 71.37 mg (71 %).

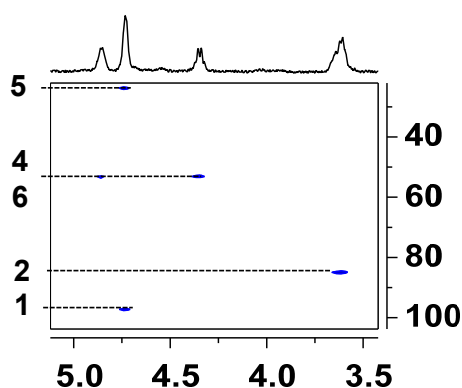


¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 9.26 (d, J (H,H) = 4.2 Hz 1H; H^{A6}), 8.29 (d, J (H,H) = 7.6 Hz, 1H; H^{A3}), 8.08 (t, J (H,H) = 8.0, 1H; H^{A4}), 7.68 (m, 1H; H^{A5}), 4.85 (m, 1H; H⁶), 4.74 (m, 1H; H¹), 4.73 (m, 1H; H⁵), 4.35 (m, 1H; H⁴), 3.65 (m, 1H; H^{3a}), 3.61 (m, 1H; H²), 2.81 (m, 1H; H^{3b}), 2.38 (m, 3H; H^{7a}, H^{8a} y H^{8b}), 1.37 (m, 1H; H^{7b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CDCl₃, 25°C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 151.7 (C^{A6}), 139.7 (C^{A4}), 128.4 (C^{A5}), 127.8 (C^{A3}), 97.1 (C¹), 84.6 (C²), 53.1 (C⁴), 52.7 (C⁶), 30.3 (C⁸), 28.8 (C⁷), 23.5 (C⁵), 20.9 (C³).

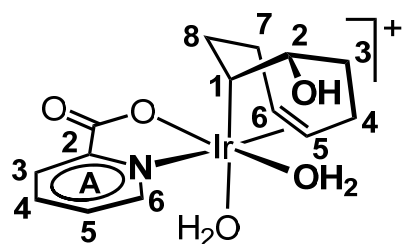
HR-MS (ESI⁺, m/z , %): 480.0297 (25 %) [M +Na]⁺ (calc. para [M +Na]⁺: 480.0305, error[mDa] = 0.8).

Anal. calc. (%) para C₁₄H₁₅ClIrNO₂ (456.94): C 36.80, H 3.31, N 3.07; encontrado: C 37.43, H 3.73, N 2.62



Región seleccionada del espectro de RMN ¹H, ¹³C-hsqc de **42** en CDCl₃.

endo-[Ir(pic)(OHC₈H₁₂)(H₂O)₂]BF₄ ([43]BF₄). A una disolución de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (38) (60.0 mg, 0.132 mmol) en 1 mL de H₂O se le añadió HBF₄ (17.7 µL, 0.132 mmol) produciéndose un cambio de color en la disolución de amarillo intenso a amarillo pálido. Tras 18 horas de agitación la disolución se llevó a sequedad y el residuo amarillo obtenido se lavó éter dietílico y se secó a vacío. Rendimiento: 63.09 mg (85 %).



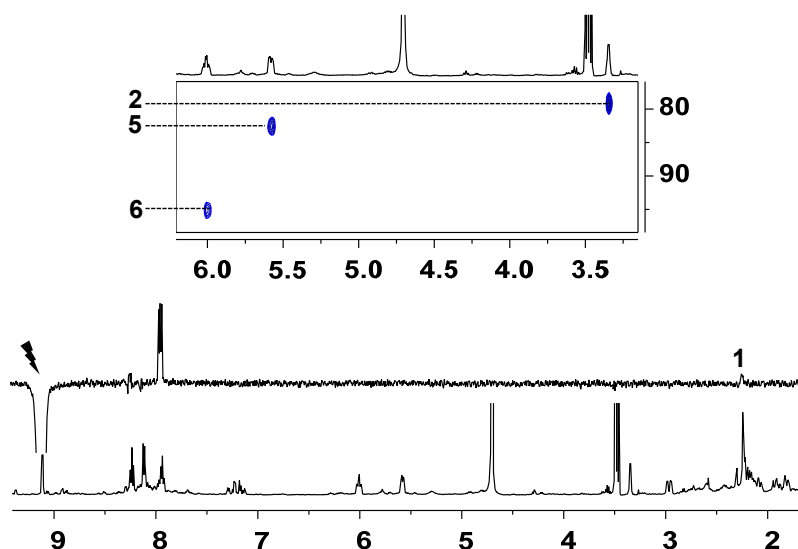
¹H RMN (500.13 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 9.20 (d, *J*(H,H) = 5.6 Hz, 1H; H^{A6}), 8.32 (td, *J*(H,H) = 7.7, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 8.20 (d, *J*(H,H) = 6.8 Hz, 1H; H^{A3}), 8.02 (ddd, *J*(H,H) = 7.5, 5.6, 1.5 Hz, 1H; H^{A5}), 6.10 (td, *J*(H,H) = 9.0, 3.9 Hz, 1H; H⁶), 5.67 (dd, *J*(H,H) = 9.9, 4.0 Hz, 1H; H⁵), 3.43 (q, *J*(H,H) = 3.4 Hz, 1H; H²), 3.05 (dd, *J*(H,H) =

17.2, 5.5 Hz, 1H; H^{4a}), 2.33 (m, 1H; H¹), 2.31 (m, 2H; H^{7a} y H^{7b}), 2.18 (m, 1H; H^{3a}), 2.00 (m, 1H; H^{4b}), 1.90 (m, 1H; H^{3b}), 1.71 (m, 1H; H^{8a}), 0.39 (dd, *J*(H,H) = 14.2, 8.6 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, D₂O, 25 °C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 144.3 (C^{A6}), 140.9 (C^{A4}), 130.1 (C^{A5}), 128.3 (C^{A3}), 95.1 (C⁶), 82.6 (C⁵), 79.1 (C²), 34.9 (C⁸), 29.10 (C³), 23.7 (C⁷), 20.6 (C⁴), 11.8 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 440.0845 (100 %) [*M*-2H₂O]⁺ (calc. para [*M*-2H₂O]⁺: 440.0832, error[mDa] = -1.3).

Anal. calc. (%) para C₁₄H₂₁BF₄IrNO₅ (562.3): C 29.90, H 3.76, N 2.49; encontrado: C 29.56, H 3.91, N 2.42.



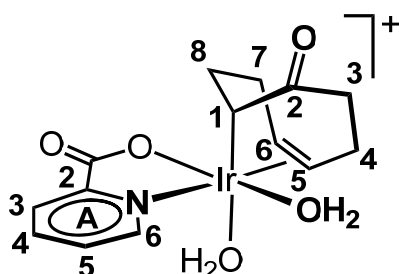
Regiones seleccionadas de los espectros de RMN ¹H,¹³C-hsqc (arriba), ¹H RMN (abajo) y ¹H-selOe irradiando el protón H^{A6} (indicado con un rayo, centro) correspondiente al complejo [43]⁺ en D₂O.

endo-[Ir(pic)(¹⁸OHC₈H₁₂)(H₂O)₂]BF₄ ([43*]BF₄). Se preparó de forma similar a la descrita para el complejo ([43]BF₄) pero utilizando como producto de partida el complejo isotópicamente marcado **39*** (15.0 mg, 0.032 mmol).

HR-MS, *m/z* (%): 442.0896 (85 %), [*M*-2H₂O]⁺ (calc. para [*M*-2H₂O]⁺: 442.0874, error[mDa] = -2.2).

Reacción de [Ir(pic)(OHC₈H₁₂)(H₂O)₂]BF₄ ([43]BF₄) con Kpic. A un tubo de RMN que contenía el complejo ([43]BF₄) (20.0 mg, 0.035 mmol) en 0.5 mL de D₂O se le añadió la cantidad estequiométrica de Kpic (5.7 mg, 0.035 mmol) para producir el remplazo de dos moléculas de agua por un ligando picolato. La mezcla de reacción se monitorizó por ¹H RMN hasta su total transformación en el complejo **16b** tras 24 horas de reacción.

[Ir(pic)(OC₈H₁₁)(H₂O)₂]BF₄ ([44]BF₄). Al añadir una disolución de HBF₄ (55 µL, 0.220 mmol) en 2 mL de D₂O sobre [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**). (100 mg, 0.220 mmol) en estado sólido se obtiene, tras 30 min de agitación, una disolución amarilla. La evaporación del disolvente hasta sequedad condujo a la obtención de un sólido amarillo que se lavó con éter dietílico (3 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 101.08 mg (82 %).

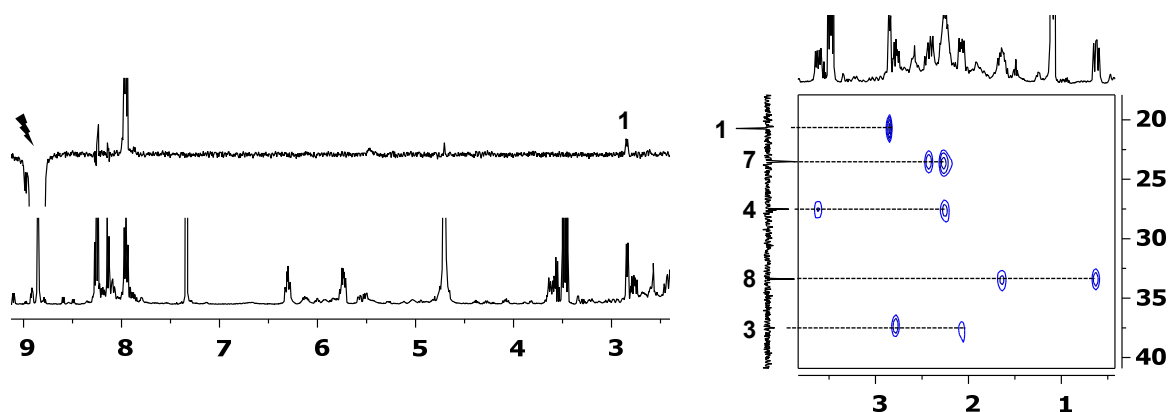


¹H RMN (400.13 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 8.94 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.35 (td, *J*(H,H) = 7.8, 1.4 Hz, 1H; H^{A4}), 8.23 (ddd, *J*(H,H) = 7.8, 1.6, 0.7 Hz, 1H; H^{A3}), 8.05 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.7, 1.6 Hz, 1H; H^{A5}), 6.40 (td, *J*(H,H) = 9.0, 4.0 Hz, 1H; H⁶), 5.83 (dd, *J*(H,H) = 9.6, 5.3 Hz, 1H; H⁵), 3.70 (dd, *J*(H,H) = 16.6, 8.1 Hz, 1H; H^{4a}), 2.93 (d, *J*(H,H) =

5.8 Hz, 1H; H¹), 2.86 (m, 1H; H^{3a}), 2.51 (m, 1H; H^{7a}), 2.37 (m, 1H; H^{7b}), 2.33 (m, 1H; H^{4b}), 2.16 (dd, *J*(H,H) = 14.6, 8.0 Hz, 1H; H^{3b}), 1.73 (m, 1H; H^{8a}), 0.71 (dd, *J*(H,H) = 14.7, 9.0 Hz, 1H; H^{8b}).

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 226.5 (C²), 145.6 (C^{A6}), 141.3 (C^{A4}), 130.7 (C^{A5}), 128.8 (C^{A3}), 100.5 (C⁶), 88.7 (C⁵), 37.3 (C³), 33.4 (C⁸), 27.6 (C⁴), 23.8 (C⁷), 20.7 (C¹).

HR-MS (ESI⁺, *m/z*, %): 438.0665 (30 %) [*M*-2H₂O]⁺ (calc. para [*M*-2H₂O]⁺: 438.0676, error[mDa] = 1.1).



Región seleccionada del espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc (azul) (dcha), espectro de RMN ^1H (abajo izda), ^1H -selnOe irradiando el protón H^{A6} (indicado con un rayo, arriba izda) correspondiente al complejo $[\mathbf{44}]^+$ en D_2O .

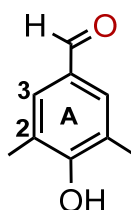
$[\text{Ir}(\text{pic})(^{18}\text{OC}_8\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{44}^*]\text{BF}_4$). Se preparó de forma similar a la descrita para el complejo ($[\mathbf{44}]\text{BF}_4$) pero partiendo del complejo marcado isotópicamente $\mathbf{38}^*$ (20.0 mg, 0.044 mmol).

HR-MS, m/z (%): 440.0739 (87 %), $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ (calc. para $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^+$: 440.0718, error[mDa] = -2.1).

Reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{11})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{44}]\text{BF}_4$) con Kpic. A un tubo de RMN que contenía el complejo ($[\mathbf{44}]\text{BF}_4$) (20.0 mg, 0.036 mmol) en 0.5 mL de D_2O se le añadió la cantidad necesaria de Kpic (5.7 mg, 0.036 mmol) para producir el remplazo de dos moléculas de agua por un ligando picolinato. La mezcla de reacción se monitorizó por ^1H RMN hasta su total transformación en el complejo **17** tras 24 horas de reacción.

Reacción de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OHC}_8\text{H}_{12})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{43}]\text{BF}_4$) en acetonitrilo. En un tubo de RMN se disolvió el complejo ($[\mathbf{43}]\text{BF}_4$) (20.0 mg, 0.035 mmol) en 0.5 mL de CD_3CN . La evolución de la disolución se monitorizó mediante espectroscopia de ^1H RMN observando la formación de dos nuevos complejos: el primero de ellos muestra 4 señales en la región típica de los protones olefínicos ($\text{HC}=\text{CH}$) por lo que parece que mantiene las olefinas intactas, mientras que el segundo compuesto se encuentra “atacado” al mostrar señales a alto campo. Finalmente tras 4 horas de reacción la mezcla evolucionó a la formación del complejo con acetonitrilo insertado $[\mathbf{34}]^+$.

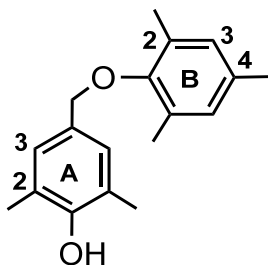
4-hidroxi-3,5-dimetilbenzaldehído (45). Se añadió Mepy (3.2 μ L, 0.033 mmol) a un tubo de RMN que contenía [Ir(pic)(cod)(O₂)] (**38**) (15.0 mg, 0.033 mmol) y Me₃PhOH (9.0 mg, 0.033 mmol) en CD₂Cl₂ (0.5 mL). El seguimiento de la reacción por espectroscopia de ¹H NMR reflejó la formación de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (**25**), 4-((mesitiloxy)metil)-2,6-dimetilfenol (**45**), y 4-hidroxi-3,5-dimetilbenzaldehído (**46**). La reacción terminó en 4 horas a temperatura ambiente. La adición de pentano (1 mL) produjo la precipitación del complejo **25**. El filtrado se separó del sólido, se evaporó hasta un volumen de 0.5 mL y se cromatografió con sílica utilizando diclorometano como eluyente, obteniéndose diferentes fracciones enriquecidas en **45** y **46**.



¹H RMN (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9.79 (s, 1H; COH), 7.53 (s, 2H; H^{A3}), 5.39 (br s, 1H; OH), 2.30 (br s, 6H; Me^{A2}).
¹³C{¹H} RMN (75.4 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) señales obtenidas del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 191.6 (HC=O), 131.0 (C^{A3}), 20.7 (Me).

HR-MS, *m/z* (%): 173.0581 (100 %), [*M*+Na]⁺ (calc. para [*M*+Na]: 173.0573, error[mDa] = -0.8).

4-((mesitiloxy)metil)-2,6-dimetilfenol (46).

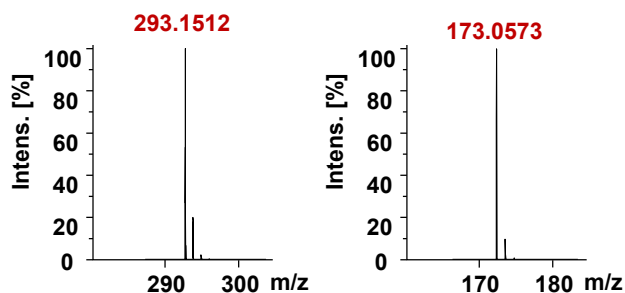


¹H RMN (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.09 (br s, 2H; H^{A3}), 6.83 (qq, *J*(H,H) = 1.5, 0.8 Hz, 2H; H^{B3}), 4.79 (s, 1H; OH), 4.60 (s, 2H; CH₂), 2.26 (br s, 6H; Me^{B2}), 2.25 (br s, 6H; Me^{A2}), 2.23 (br s, 3H; Me^{B4}).

¹³C{¹H} RMN (125.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) señales obtenidas del

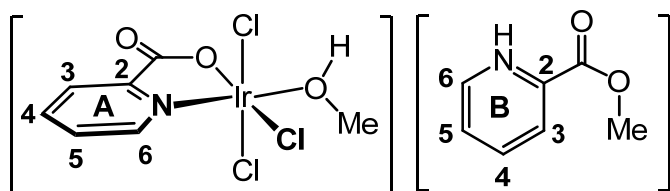
espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 128.9 (C^{A3}), 129.5 (C^{B3}), 74.3 (CH₂), 16.2 (Me^{B2}, Me^{A2}, Me^{B4}).

HR-MS, *m/z* (%): 293.1503 (100 %), [*M*+Na]⁺ (calc. para [*M*+Na]: 293.1512, error[mDa] = 0.9).



Espectros de masas correspondientes a los productos **45** (dcha) y **46** (izda).

HpicMe[IrCl₃(pic)(CH₃OH)] (HpicMe[47]). Una mezcla de ácido picolínico (311.1 mg, 2.527 mmol) y IrCl₃·H₂O (400.0 mg, 1.263 mmol) en 10 mL de metanol se mantuvo a reflujo durante dos días. La disolución roja resultante se filtró para eliminar posibles impurezas y se concentró hasta un volumen de 4 mL. La adición de 15 mL de dietil eter produjo la precipitación de un sólido naranja que se lavó con dietil eter (3 x 3mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 528.2 mg (73%).



¹H RMN (500.13 MHz, CD₃OD, 25 °C):

δ = 9.31 (d, *J*(H,H) = 5.7 Hz, 1H; H^{A6}), 8.95 (d, *J*(H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{B6}), 8.72 (td, *J*(H,H) = 7.9, 1.5 Hz, 1H; H^{B4}), 8.56 (d, *J*(H,H) = 7.9 Hz, 1H; H^{B3}), 8.25 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.6, 1.1 Hz, 1H;

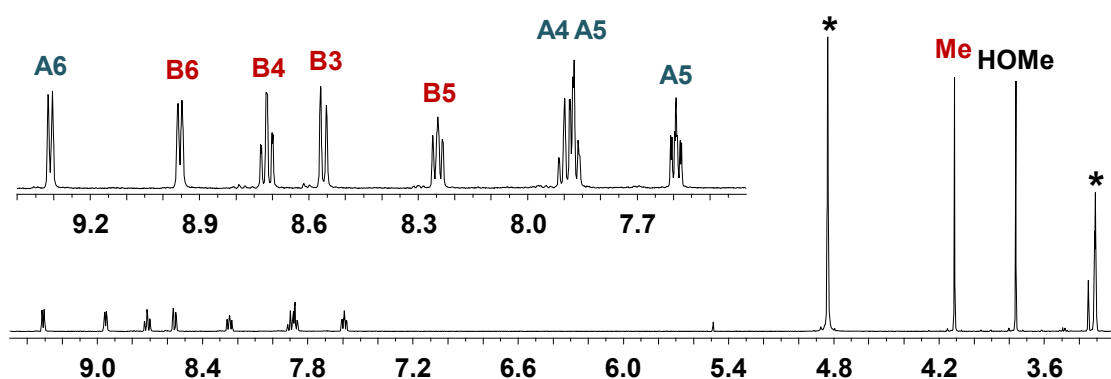
H^{B5}), 7.88 (m, 2H; H^{A4} y H^{A3}), 7.59 (ddd, *J*(H,H) = 7.7, 5.8, 2.0 Hz, 1H; H^{A5}), 4.11 (s, 3H; HpicMe), 3.76 (s, 3H; HOMe).

¹³C{¹H}-apt RMN (125.7 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ = 178.8 (CO^A), 161.6 (CO^B), 155.7 (C^{A2}), 154.5 (C^{A6}), 147.8 (C^{B4}), 145.5 (C^{B6}), 139.0 (C^{A4}), 131.5 (C^{B5}), 128.9 (C^{A5}), 128.5 (C^{B3}), 128.0 (C^{A3}), 55.6 (HOMe), 54.7 (HpicMe).

IR (ATR): ν (CO₂Me) = 1747 cm⁻¹ and ν (CO₂) = 1650 cm⁻¹.

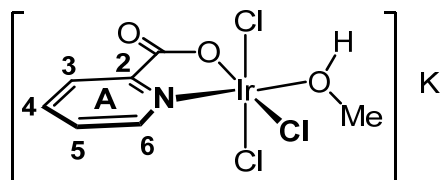
HR-MS (ESI⁻, *m/z*, %): 419.9080 (100 %) [*M*-CH₃OH]⁻ (calc. para [*M*-CH₃OH]⁻: 419.8912, error[mDa] = -16.8).

Anal. calc. (%) para C₁₄H₁₆Cl₃IrN₂O₅ (590.8): C 28.46, H 2.73, N 4.74; encontrado: C 28.49, H 2.74, N 5.02.



Espectro ¹H de HpicMe[47] en CD₃OD, el asterisco indica metanol.

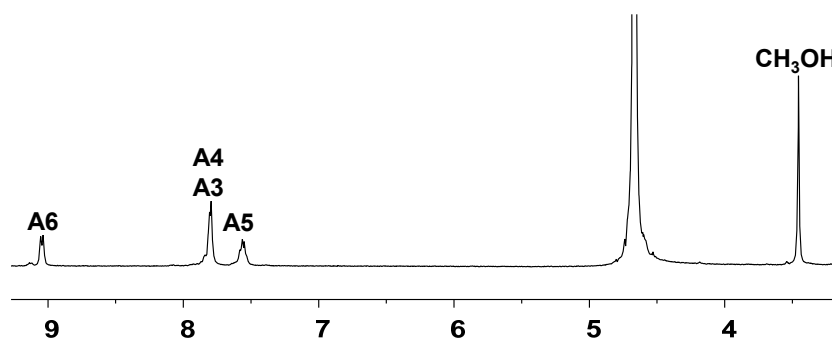
K[IrCl₃(pic)(CH₃OH)] (K[47]): A una disolución de HpicMe[IrCl₃(pic)(CH₃OH)] (100.0 mg, 0.169 mmol) en 5 mL de metanol se le añadió 0.36 mL (0.169 mmol) de una disolución de KOH en metanol (0.471 N). Tras 10 min de agitación comenzó a precipitar un sólido naranja que se decantó y se lavó con dietiléter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 70.6 mg (85%).



¹H RMN (500.13 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 9.16 (d, J (H,H) = 5.5 Hz, 1H; H^{A6}), 7.94 (m, 2H; H^{A4} y H^{A3}), 7.70 (m, 1H; H^{A5}), 3.61 (s, 3H; H_{OMe}).

IR (ATR): ν (CO₂) = 1664 cm⁻¹

HR-MS (ESI⁻, m/z , %): 419.9102 (63 %) [M -CH₃OH]⁻ (calc. para [M -CH₃OH]⁻: 419.8912, error[mDa] = -1.9).

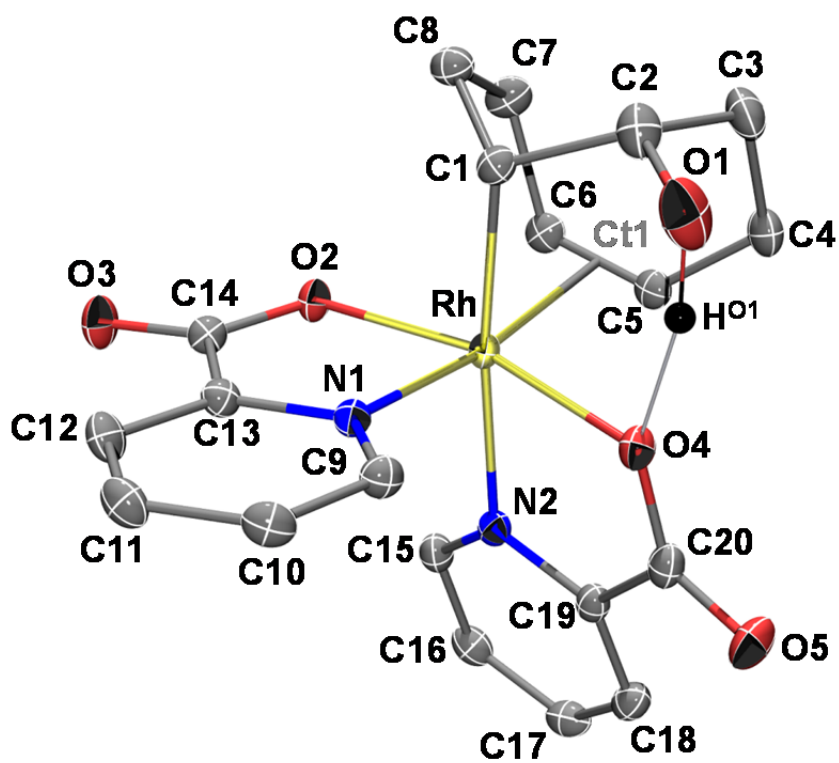


Espectro ¹H de K[47] en D₂O.

APÉNDICE

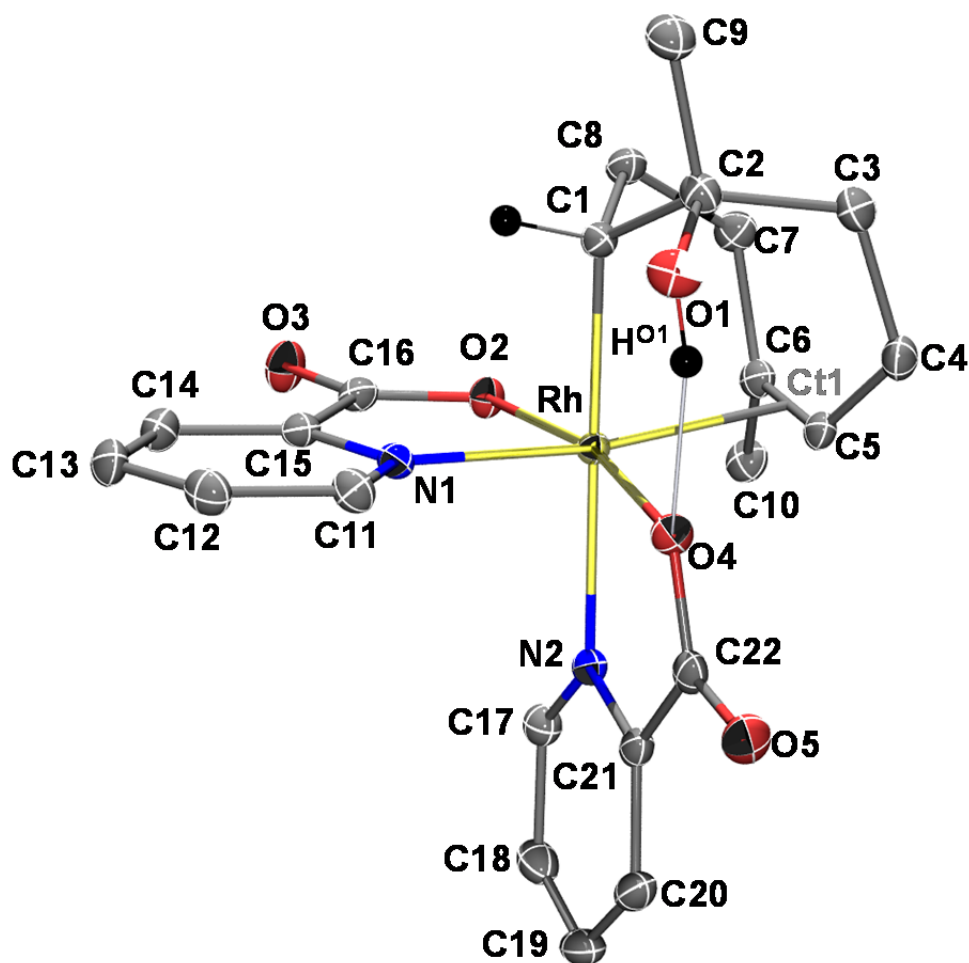
Datos cristalográficos de *trans*-O,O-endo-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (5)

local name	ctb161as
formula	C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O ₅ Rh
formula weight	472.30
color	amarillo
crystal system	Ortorrómbico
space group	P2(1)2(1)2(1)
a[Å]	9.3413(4)
b[Å]	13.6335(6)
c[Å]	14.1633(6)
V[Å ³]	1803.76(13)
Z	4
F(000)	960
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.739
μ (mm ⁻¹)	0.983
crystal size[mm]	0.27 x 0.24 x 0.18 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.073 - 28.675
collected reflns.	21886
unique reflns. (Rint)	4344 (0.0215)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	4321
parameters/restraints	271/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0183
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0472
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.784/-0.304
goodness of fit	1.074

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *trans-O,O'-endo-[Rh(pic)₂(HOC₈H₁₂)]* (5)

Datos cristalográficos de *trans-O,O*-endo-[Rh(pic)₂(HOMe₂C₈H₁₀)]•C₂H₃N (10•C₂H₃N)

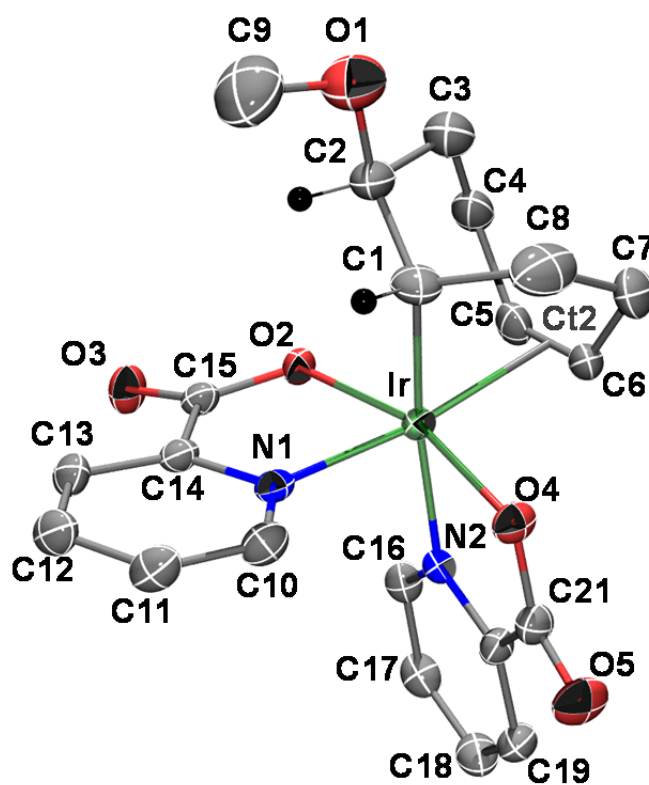
local name	ctb169as
formula	C ₂₂ H ₂₅ N ₂ O ₅ Rh•C ₂ H ₃ N
formula weight	541.40
color	amarillo
crystal system	Monoclínico
space group	P2(1)/n
a[Å]	8.9351(4)
b[Å]	26.1071(11)
c[Å]	9.6567(4)
β [°]	94.377(1)
V[Å ³]	2246.04(17)
Z	4
F(000)	1112
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.601
μ (mm ⁻¹)	0.802
crystal size[mm]	0.23 x 0.22 x 0.11 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.254 - 28.731
collected reflns.	27273
unique reflns. (Rint)	5429 (0.0234)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	5047
parameters/restraints	319/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0221
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0569
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.694/-0.468
goodness of fit	1.051

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *trans-O,O'-endo*-[Rh(pic)₂(HOMe₂C₈H₁₀)] (10)

Datos cristalográficos de *trans-O,O-exo*-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)]•0.125(C₆H₁₄) (15a•0.125(C₆H₁₄))

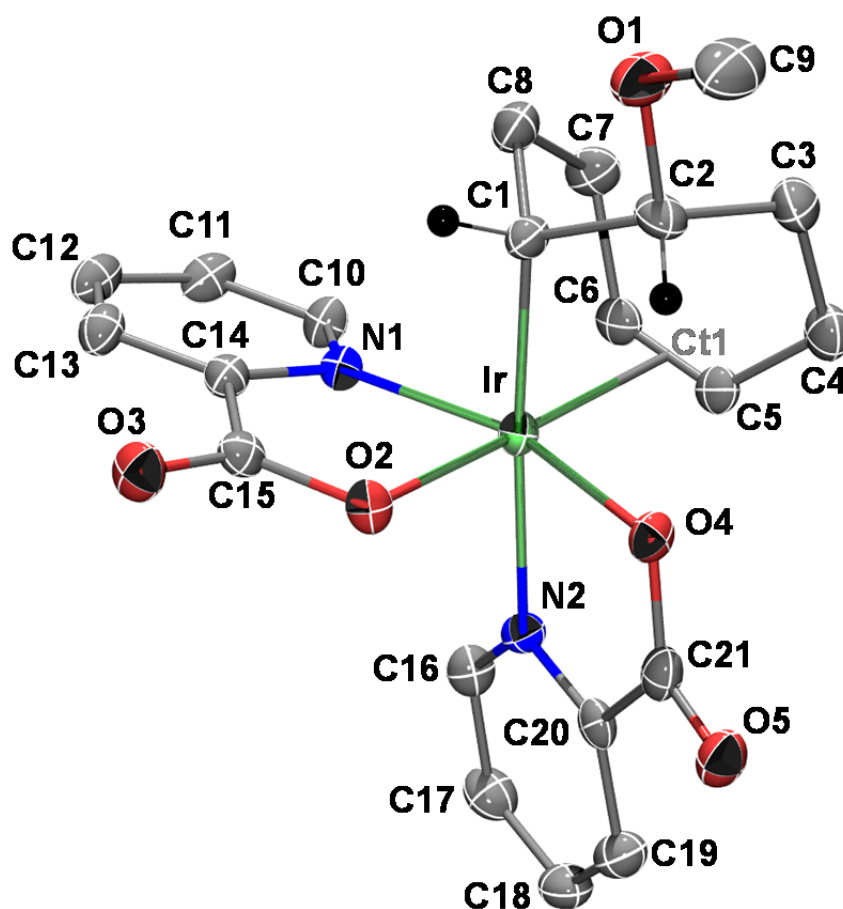
local name	jal26as
formula	C ₂₁ H ₂₃ IrN ₂ O ₅ •0.125(C ₆ H ₁₄)
formula weight	586.38
color	amarillo pálido
crystal system	Triclínico
space group	P-1
a[Å]	11.6334(18)
b[Å]	13.999(2)
c[Å]	14.501(2)
α[°]	114.440(2)
β[°]	90.746(2)
γ[°]	91.748(2)
V[Å ³]	2148.1(6)
Z	4
F(000)	1145
ρ _{calcd} [g cm ⁻³]	1.813
μ (mm ⁻¹)	6.251
crystal size[mm]	0.24 x 0.16 x 0.05 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.302 - 26.995
collected reflns.	19640
unique reflns. (Rint)	9012 (0.0285)
reflns. with I>2σ(I)	7498
parameters/restraints	526/42
R ₁ (on F, I>2σ(I))	0.0288
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0744
max./min. Δρ [e Å ⁻³]	2.521/-1.371
goodness of fit	1.061

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *trans-O,O'-exo-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)]* (15a)



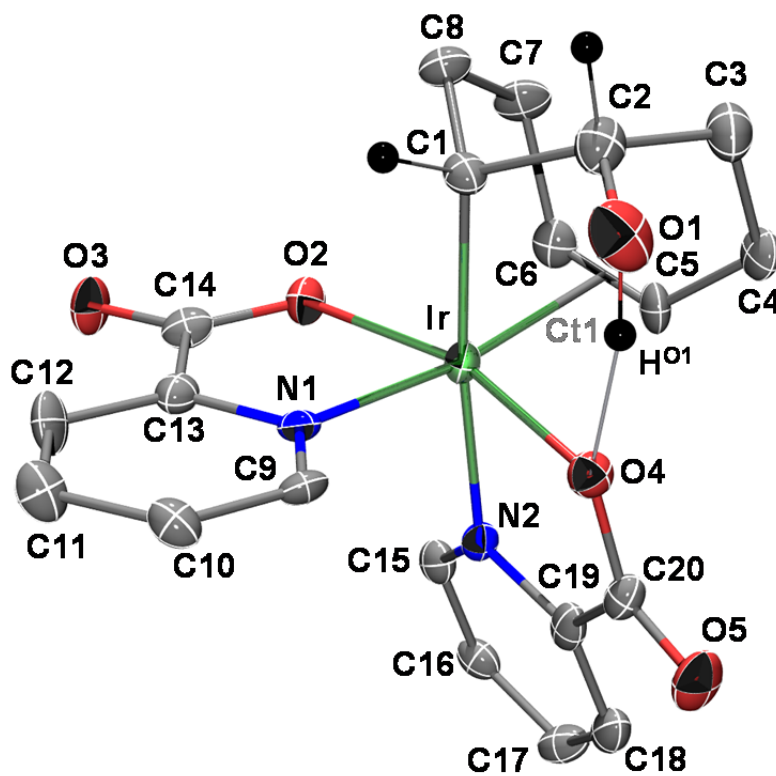
Datos cristalográficos de *cis-O,O-cis-N,N-exo*-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)] (15c)

local name	ctb-132
formula	C ₂₁ H ₂₃ N ₂ O ₅ Ir
formula weight	575.61
color	amarillo pálido
crystal system	Ortorrómico
space group	P2(1)2(1)2(1)
a[Å]	7.7261(5)
b[Å]	15.7168(11)
c[Å]	15.9008(11)
V[Å ³]	1930.8(2)
Z	4
F(000)	1120
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.980
μ (mm ⁻¹)	6.952
crystal size[mm]	0.14 x 0.11 x 0.05 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.562 - 28.462
collected reflns.	23269
unique reflns. (Rint)	4600 (0.0407)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	4447
parameters/restraints	264/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0211
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0440
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.593/-0.377
goodness of fit	1.132

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *cis-O,O-cis-N,N-exo*-[Ir(pic)₂(MeOC₈H₁₂)] (15c)

Datos cristalográficos de *trans*-*O,O*-endo-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (16b)

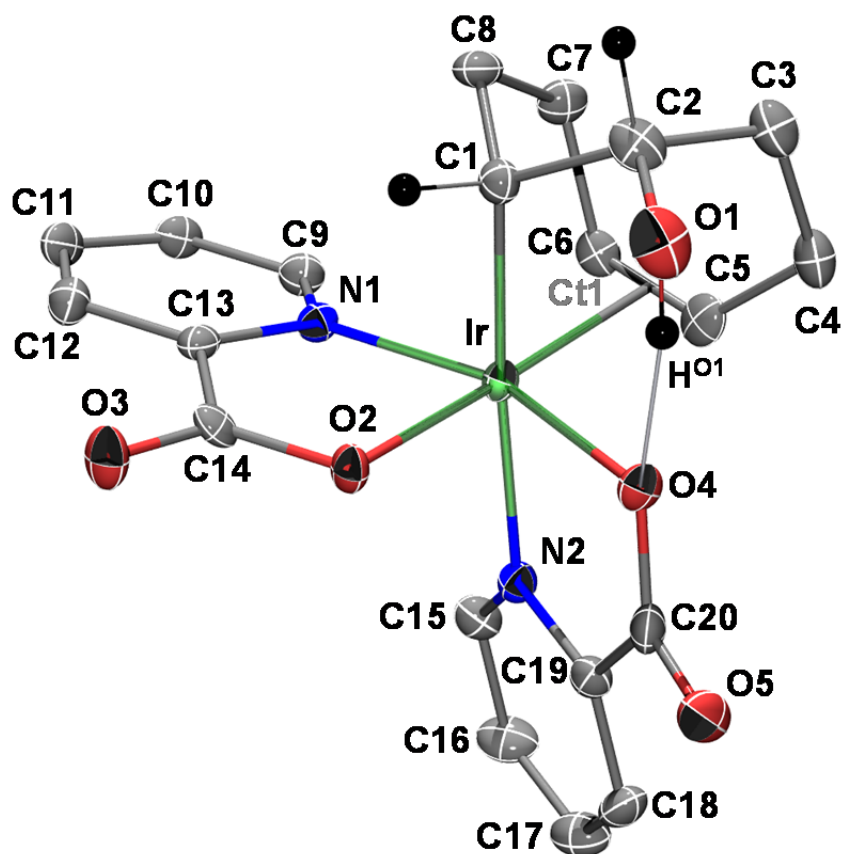
local name	ctb162as
formula	C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O ₅ Ir
formula weight	561.59
color	amarillo
crystal system	Ortorrómbico
space group	P2(1)2(1)2(1)
a[Å]	9.3555(11)
b[Å]	13.6467(15)
c[Å]	14.1874(16)
V[Å ³]	1811.3(4)
Z	4
F(000)	1088
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.059
μ (mm ⁻¹)	7.408
crystal size[mm]	0.11 x 0.08 x 0.06 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.071 - 26.993
collected reflns.	10641
unique reflns. (Rint)	3923 (0.0404)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3668
parameters/restraints	254/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0290
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0572
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.054/-0.799
goodness of fit	1.026

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *trans-O,O'-endo-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)]* (16b)

Datos cristalográficos de *cis-O,O-cis-N,N-endo*-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (16c)

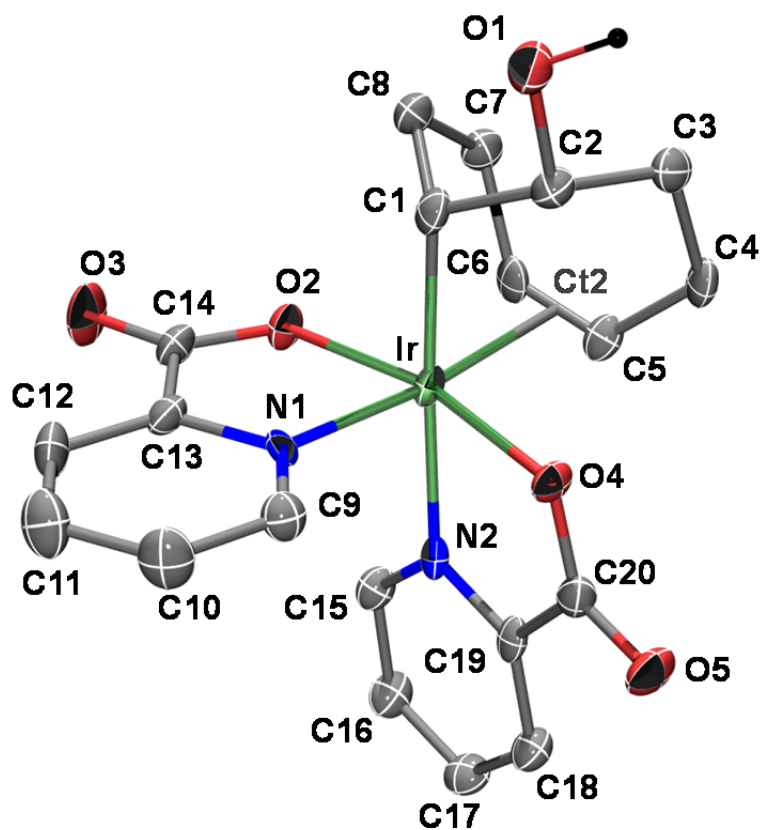
local name	ctc18as
formula	C ₂₀ H ₂₁ N ₂ O ₅ Ir
formula weight	561.59
color	amarillo
crystal system	Monoclínico
space group	P2(1)/n
a[Å]	8.0887(6)
b[Å]	15.0226(11)
c[Å]	15.1082(11)
β [°]	101.0067(9)
V[Å ³]	1802.1(2)
Z	4
F(000)	1088
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.070
μ (mm ⁻¹)	7.446
crystal size[mm]	0.11 x 0.08 x 0.06 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	1.930 - 28.605
collected reflns.	13920
unique reflns. (Rint)	4244 (0.0370)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3557
parameters/restraints	253/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0284
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0582
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.216/-0.976
goodness of fit	1.029

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *cis-O,O-cis-N,N-endo-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)]*
(16c)



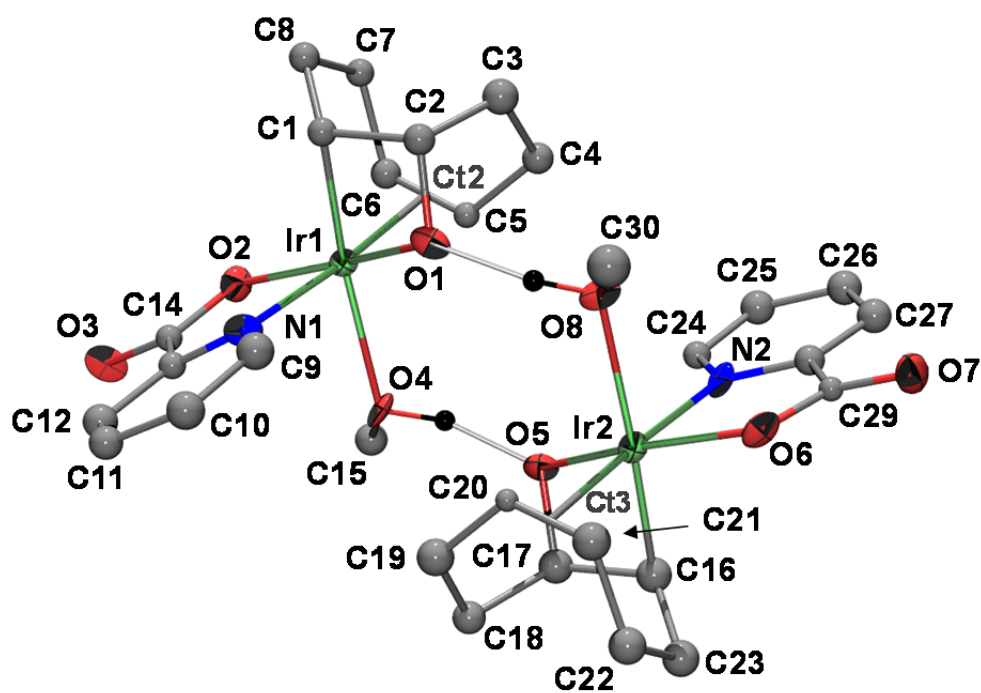
Datos cristalográficos de *trans*-O,O-*exo*-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)]•1.5(CH₂Cl₂) (21b•1.5(CH₂Cl₂))

local name	ctc62as
formula	C ₂₀ H ₂₁ IrN ₂ O ₅ •1.5(CH ₂ Cl ₂)
formula weight	688.98
color	naranja
crystal system	Triclínico
space group	P -1
a[Å]	10.6617(19)
b[Å]	10.8053(19)
c[Å]	11.382(2)
α[°]	65.970(2)
β[°]	85.468(2)
γ[°]	81.130(2)
V[Å ³]	1183.1(4)
Z	2
F(000)	670
ρ _{calcd} [g cm ⁻³]	1.934
μ (mm ⁻¹)	6.018
crystal size[mm]	0.23 x 0.14 x 0.11
temperature [K]	110(2)
θ limits [°]	1.959 - 26.578
collected reflns.	13324
unique reflns. (Rint)	4892 (0.0552)
reflns. with I>2σ(I)	4119
parameters/restraints	307/3
R ₁ (on F, I>2σ(I))	0.0366
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0838
max./min. Δρ [e Å ⁻³]	2.582/-1.766
goodness of fit	1.016

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *trans*-*O,O*-*exo*-[Ir(pic)₂(HOC₈H₁₂)] (21b)

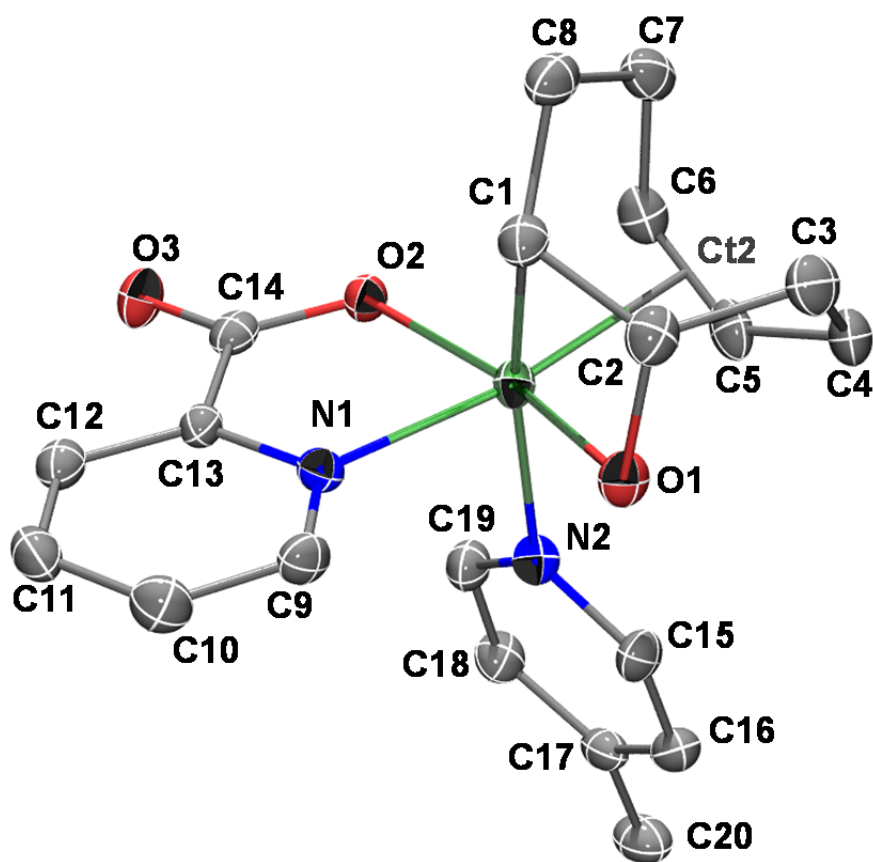
Datos cristalográficos de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(HOMe)] (23)

local name	ctc24b_51
formula	C ₁₅ H ₂₀ IrNO ₄
formula weight	470.52
color	ámbar
crystal system	Monocínico
space group	P2(1)/c
a[Å]	21.8458(18)
b[Å]	8.0812(7)
c[Å]	17.6006(14)
β [°]	105.587(1)
V[Å ³]	2992.9(4)
Z	8
F(000)	1808
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.088
μ (mm ⁻¹)	8.937
crystal size[mm]	0.12 x 0.06 x 0.04 mm
temperature [K]	143(2)
θ limits [°]	2.337 - 25.362
collected reflns.	6578
unique reflns. (Rint)	5435 (0.1202)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	4333
parameters/restraints	230/60
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0805
wR ₂ (on F ² , all data)	0.1624
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	3.312/-1.791
goodness of fit	1.166

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{HOME})]$ (23)

Datos cristalográficos de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (25)

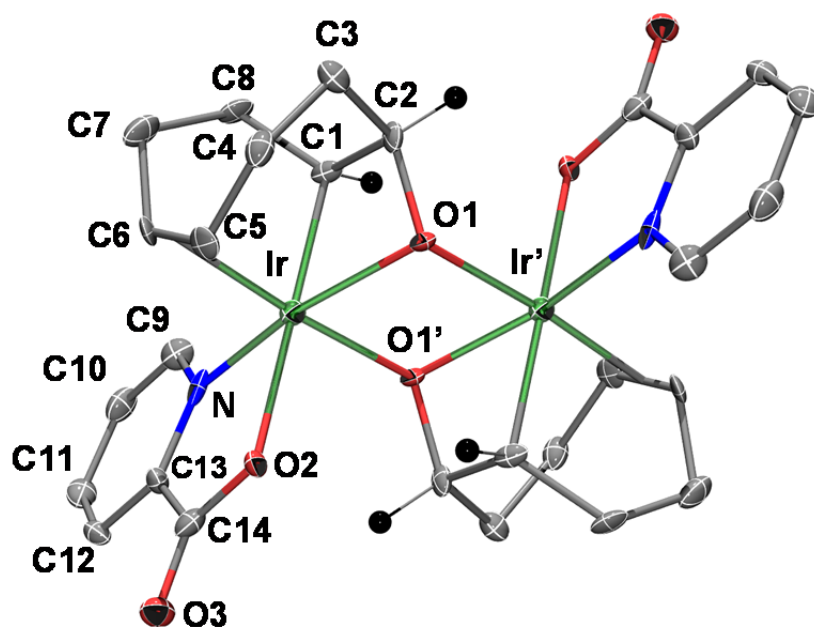
local name	ctc33as
formula	C ₂₀ H ₂₃ IrN ₂ O ₃
formula weight	531.60
color	amarillo
crystal system	Monoclínico
space group	C2/c
a[Å]	29.611(3)
b[Å]	7.7039(8)
c[Å]	18.2042(19)
β [°]	119.678(1)
V[Å ³]	3607.9(7)
Z	8
F(000)	2064
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.957
μ (mm ⁻¹)	7.424
crystal size[mm]	0.15 x 0.15 x 0.07 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	1.583 - 26.999
collected reflns.	19533
unique reflns. (Rint)	3932 (0.0444)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3424
parameters/restraints	236/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0305
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0578
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.140/-1.643
goodness of fit	1.134

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de [Ir(pic)(OC₈H₁₂)(Mepy)] (25)

Datos cristalográficos de $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2] \cdot 4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ($26 \cdot 4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$)

local name	ctc50as
formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
formula weight	1216.66
color	amarillo
crystal system	Triclínico
space group	P-1
a[Å]	9.200(2)
b[Å]	9.429(3)
c[Å]	11.490(3)
α [°]	89.877(4)
β [°]	71.129(3)
γ [°]	89.868(4)
$V[\text{Å}^3]$	943.1(4)
Z	1
$F(000)$	584
$\rho_{\text{calcd}} [\text{g cm}^{-3}]$	2.142
$\mu (\text{mm}^{-1})$	7.661
crystal size[mm]	0.09 × 0.05 × 0.05
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	1.873 - 26.435
collected reflns.	7505
unique reflns. (Rint)	3838 (0.0453)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3641
parameters/restraints	227/0
R_1 (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0369
wR_2 (on F^2 , all data)	0.0609
max./min. $\Delta\rho$ [e Å^{-3}]	1.667/-1.439
goodness of fit	1.016

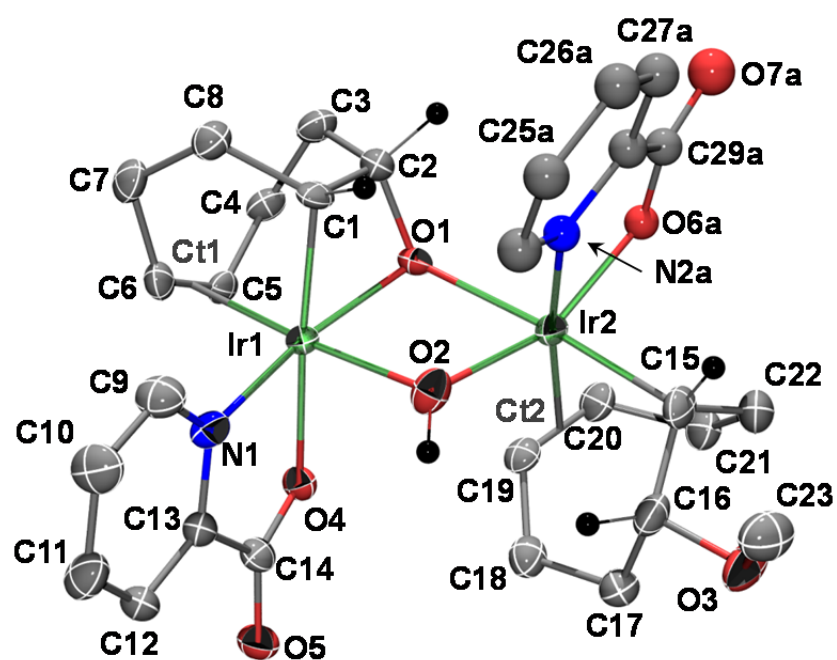
Estructura (ORTEP a nivel 50%) de $[\{\text{Ir}(\text{pic})(\text{OC}_8\text{H}_{12})\}_2]$ (26)



**Datos cristalográficos de $[\text{Ir}_2(\text{pic})_2(\text{OH})(\text{OC}_8\text{H}_{12})(\text{MeOC}_8\text{H}_{12})]\cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})\cdot 0.58(\text{H}_2\text{O})$
($27\cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})\cdot 0.58(\text{H}_2\text{O})$)**

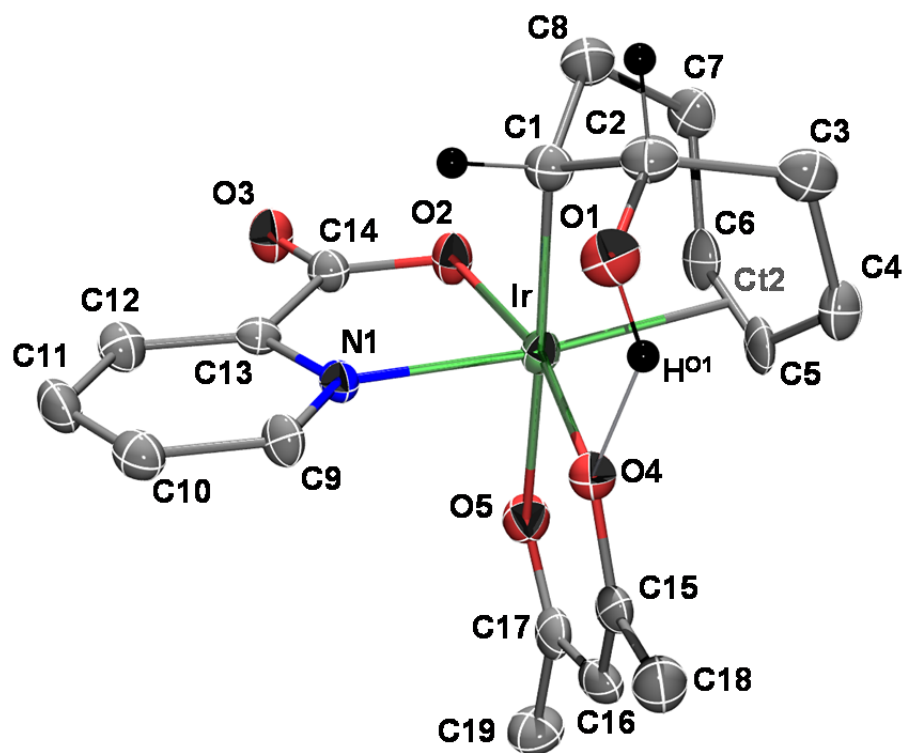
local name	ctc14
formula	$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_7\cdot 2(\text{CH}_3\text{OH})\cdot 0.58(\text{H}_2\text{O})$
formula weight	983.37
color	amarillo-naranja
crystal system	Monoclínico
space group	P2(1)/n
a[Å]	10.2629(10)
b[Å]	16.2748(16)
c[Å]	19.0676(18)
β [°]	97.874(1)
V[Å ³]	3154.8(5)
Z	4
F(000)	1903
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.070
μ (mm ⁻¹)	8.487
crystal size[mm]	0.31 x 0.05 x 0.04 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	1.652 - 26.000
collected reflns.	23770
unique reflns. (Rint)	6196 (0.0419)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	5178
parameters/restraints	347/4
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0398
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0776
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.840/-1.293
goodness of fit	1.117

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de [Ir₂(pic)₂(OH)(OC₈H₁₂)(MeOC₈H₁₂)] (27)



Datos cristalográficos de *trans-O,O-endo*-[Ir(pic)(acac)(HOC₈H₁₂)]•CH₂Cl₂ (31•CH₂Cl₂)

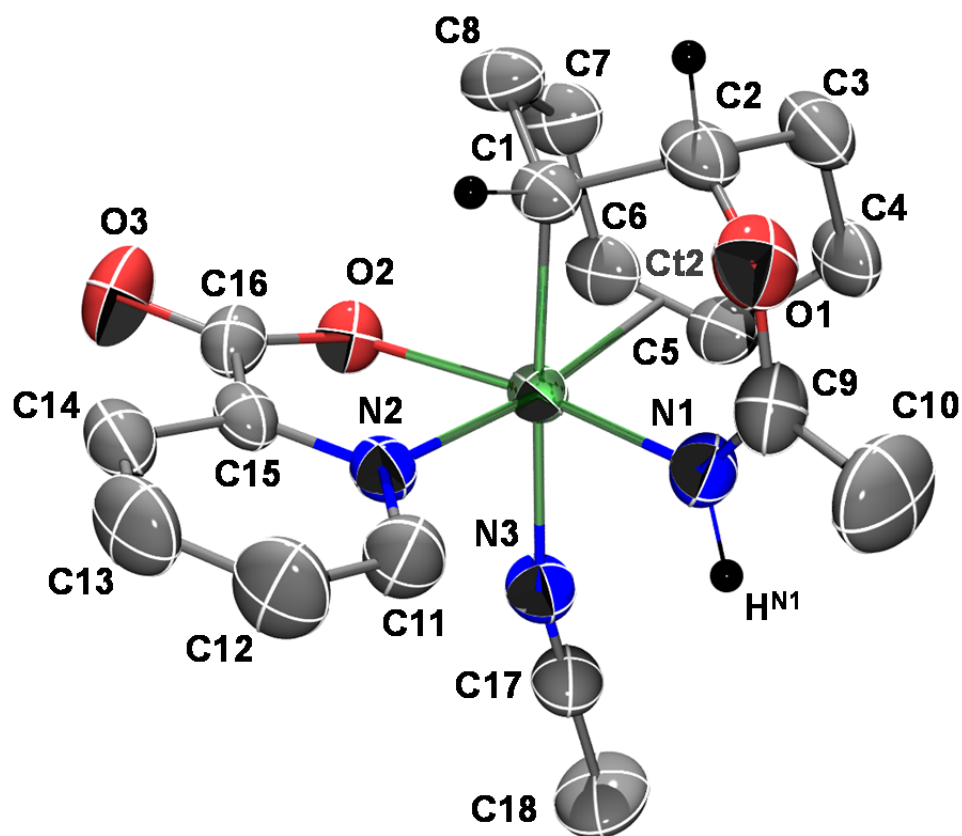
local name	ctc30as
formula	C ₁₉ H ₂₄ IrNO ₅ •CH ₂ Cl ₂
formula weight	623.52
color	naranja
crystal system	Triclínico
space group	P-1
a[Å]	9.1963(12)
b[Å]	9.5999(13)
c[Å]	13.3776(18)
α [°]	76.3739(14)
β [°]	75.0497(15)
γ [°]	75.9414(15)
V[Å ³]	1087.9(3)
Z	2
F(000)	608
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.903
μ (mm ⁻¹)	6.413
crystal size[mm]	0.17 x 0.11 x 0.09 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.337 - 26.990
collected reflns.	12204
unique reflns. (Rint)	4694 (0.0436)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	4191
parameters/restraints	279/13
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0392
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0958
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	2.254/-1.762
goodness of fit	1.102

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *trans-O,O'-endo-[Ir(pic)(acac)(HOC₈H₁₂)]* (31)

Datos cristalográficos de *endo*-[Ir(pic){HN=C(Me)OC₈H₁₂}(NCMe)]Tf ([34]Tf)

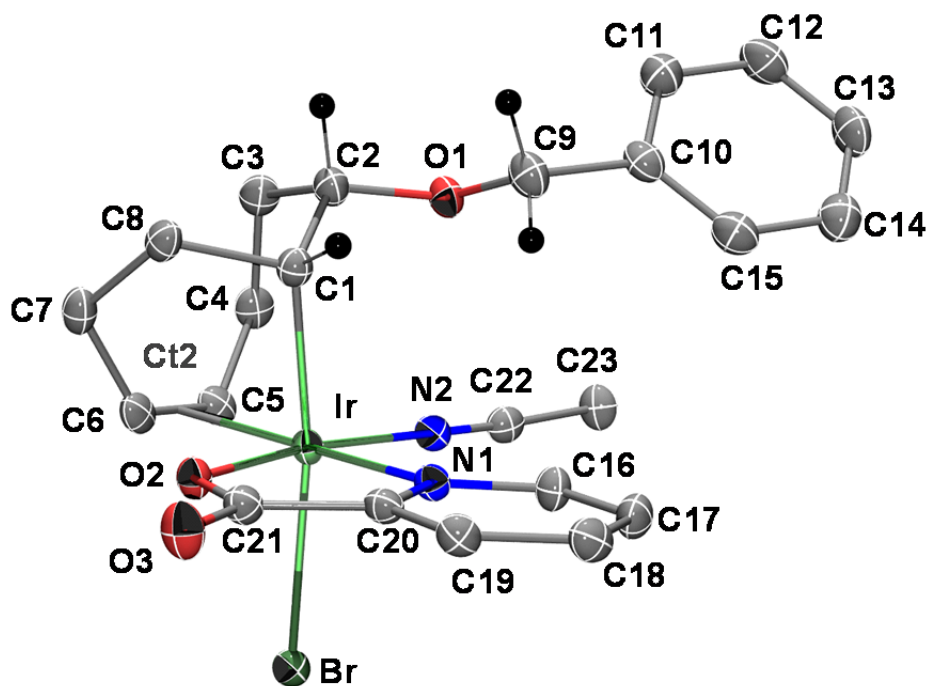
local name	ctc28as
formula	[C ₁₈ H ₂₃ IrN ₃ O ₃] ⁺ [CF ₃ O ₃ S] ⁻
formula weight	670.66
color	incoloro
crystal system	Monoclínico
space group	P2(1)/n
a[Å]	8.1018(4)
b[Å]	11.4602(6)
c[Å]	24.9246(14)
β[°]	95.772(1)
V[Å ³]	2302.5(2)
Z	4
F(000)	1304
ρ _{calcd} [g cm ⁻³]	1.935
μ (mm ⁻¹)	5.954
crystal size[mm]	0.20 x 0.07 x 0.06 mm
temperature [K]	296(2)
θ limits [°]	2.420 - 28.000
collected reflns.	27513
unique reflns. (Rint)	5475 (0.0362)
reflns. with I>2σ(I)	4398
parameters/restraints	280/68
R ₁ (on F, I>2σ(I))	0.0351
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0950
max./min. Δρ [e Å ⁻³]	1.005/-1.539
goodness of fit	1.022

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *endo*-[Ir(pic){HN=C(Me)OC₈H₁₂}(NCMe)]⁺ ([34]⁺)



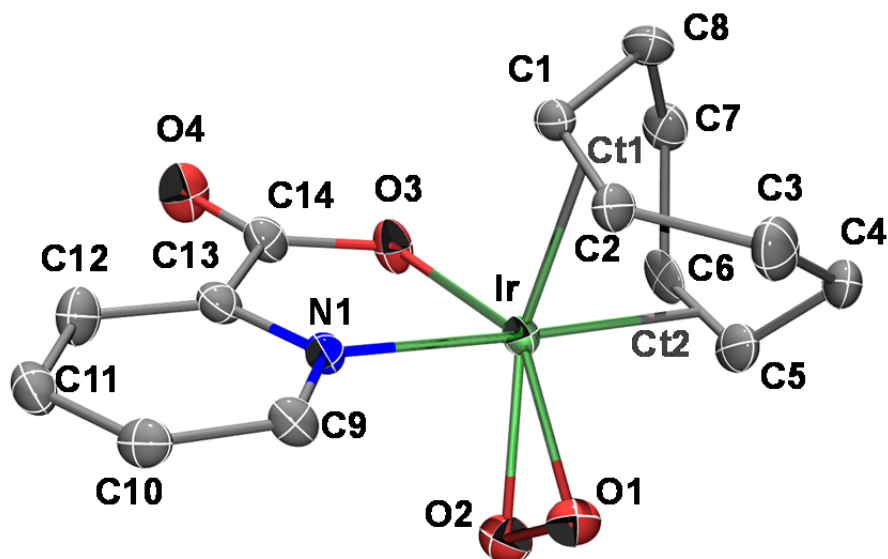
Datos cristalográficos de *endo*-[Ir(pic)(PhCH₂OC₈H₁₂)(NCMe)(Br)] (37)

local name	ctc51as
formula	C ₂₃ H ₂₆ BrIrN ₂ O ₃
formula weight	650.57
color	naranja
crystal system	Monoclínico
space group	P2 ₁ /c
a[Å]	11.3696(5)
b[Å]	10.7358(5)
c[Å]	18.1451(8)
β [°]	102.857(1)
V[Å ³]	2159.29(17)
Z	4
F(000)	1256
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.001
μ (mm ⁻¹)	8.061
crystal size[mm]	0.20 × 0.15 × 0.07
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	1.837-28.684
collected reflns.	25928
unique reflns. (Rint)	5250 (0.0275)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	4800
parameters/restraints	272/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0200
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0471
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.586/-0.672
goodness of fit	1.067

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de *endo*-[Ir(pic)(PhCH₂OC₈H₁₂)(NCMe)(Br)] (37)

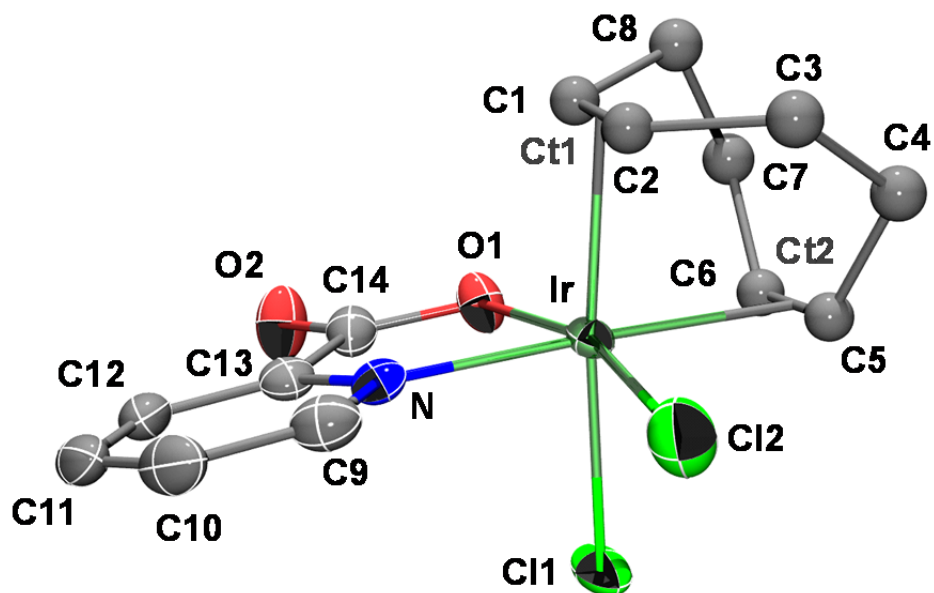
Datos cristalográficos de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (38)

local name	ctc26as
formula	C ₁₄ H ₁₆ IrNO ₄ •0.5(C ₆ H ₆)
formula weight	493.53
color	amarillo
crystal system	Tricínico
space group	P-1
a[Å]	7.4135(5)
b[Å]	8.1723(5)
c[Å]	13.5358(9)
α [°]	92.7785(8)
β [°]	105.6531(7)
γ [°]	103.2715(8)
V[Å ³]	763.22(9)
Z	2
F(000)	474
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.148
μ (mm ⁻¹)	8.767
crystal size[mm]	0.17 x 0.06 x 0.015 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.579 - 27.997
collected reflns.	6668
unique reflns. (Rint)	3188 (0.0282)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	2957
parameters/restraints	208/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0262
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0557
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.211/-1.105
goodness of fit	1.063

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de [Ir(pic)(cod)(O₂)] (38)

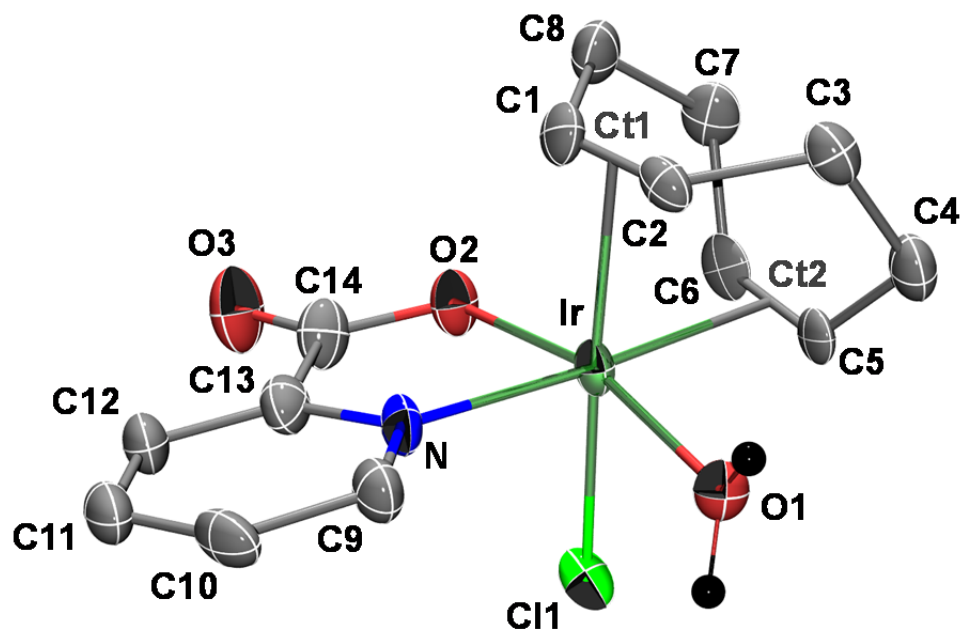
Datos cristalográficos de [Ir(pic)(cod)(Cl)₂]•CH₂Cl₂ (40•CH₂Cl₂)

local name	jal60as
formula	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ IrNO ₂ •CH ₂ Cl ₂
formula weight	578.30
color	amarillo-naranja
crystal system	Monoclínico
space group	P2(1)/n
a[Å]	7.9185(9)
b[Å]	12.2599(14)
c[Å]	18.008(2)
β [°]	90.008(2)
V[Å ³]	1748.3(3)
Z	4
F(000)	1104
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.197
μ (mm ⁻¹)	8.255
crystal size[mm]	0.20 x 0.08 x 0.08 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	1.131 - 27.995
collected reflns.	18636
unique reflns. (Rint)	4201 (0.0358)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	4065
parameters/restraints	188/24
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0242
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0579
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.341/-0.908
goodness of fit	1.054

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de [Ir(pic)(cod)(Cl)₂] (40)

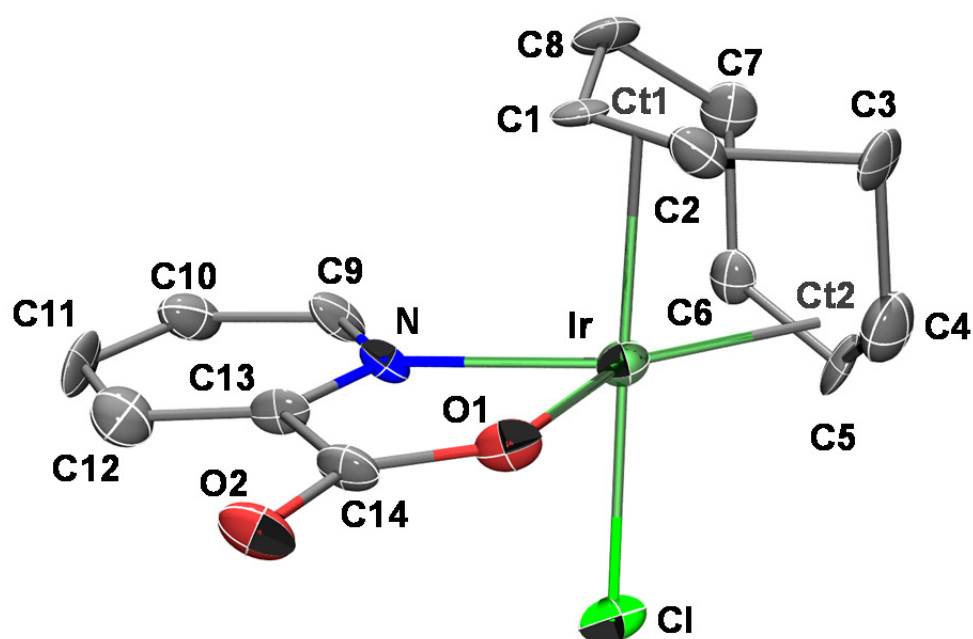
Datos cristalográficos de [Ir(pic)(cod)(Cl)(OH₂)]Cl•H₂O ([41]Cl•H₂O)

local name	ctc31as
formula	[C ₁₄ H ₁₈ ClIrNO ₃] ⁺ Cl ⁻ •H ₂ O
formula weight	529.41
color	naranja
crystal system	Triclínico
space group	P-1
a[Å]	7.3985(11)
b[Å]	9.8073(15)
c[Å]	13.262(2)
α[°]	87.277(2)
β[°]	77.718(2)
γ[°]	74.154(2)
V[Å ³]	904.5(2)
Z	2
F(000)	508
ρ _{calcd} [g cm ⁻³]	1.944
μ (mm ⁻¹)	7.691
crystal size[mm]	0.16 x 0.08 x 0.06 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.159 - 26.364
collected reflns.	9884
unique reflns. (Rint)	3649 (0.0530)
reflns. with I>2σ(I)	3128
parameters/restraints	207/1
R ₁ (on F, I>2σ(I))	0.0449
wR ₂ (on F ² , all data)	0.1227
max./min. Δρ [e Å ⁻³]	2.763/-1.811
goodness of fit	1.067

Estructura (ORTEP a nivel 50%) del catión $[\text{Ir}(\text{pic})(\text{cod})(\text{Cl})(\text{OH}_2)]^+$ ([41]⁺)

Datos cristalográficos de [Ir(pic)(C₈H₁₁)(Cl)] (42)

local name	ctc41as
formula	C ₁₄ H ₁₅ ClIrNO ₂
formula weight	456.92
color	naranja
crystal system	Ortorrómico
space group	P2(1)2(1)2(1)
a[Å]	8.0197(11)
b[Å]	12.5963(17)
c[Å]	12.7156(17)
V[Å ³]	1284.5(3)
Z	4
F(000)	864
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	2.363
μ (mm ⁻¹)	10.598
crystal size[mm]	0.10 x 0.02 x 0.01 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.276 - 27.939
collected reflns.	11393
unique reflns. (Rint)	3002 (0.0597)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	2727
parameters/restraints	172/6
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0425
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0821
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.646/-2.212
goodness of fit	1.136

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de [Ir(pic)(C₈H₁₁)(Cl)] (42)

Datos cristalográficos de complejo HpicMe[IrCl₃(pic)(HOMe)] (HpicMe[47])

local name	jal61as
formula	[C ₇ H ₈ NO ₂] ⁺ [C ₇ H ₈ Cl ₃ IrNO ₃] ⁻
formula weight	590.84
color	naranja
crystal system	Triclínico
space group	P-1
a[Å]	9.1361(19)
b[Å]	10.454(2)
c[Å]	10.987(2)
α[°]	109.018(3)
β[°]	100.334(3)
γ[°]	109.417(3)
V[Å ³]	885.7(3)
Z	2
F(000)	564
ρ _{calcd} [g cm ⁻³]	2.216
μ (mm ⁻¹)	8.018
crystal size[mm]	0.15 x 0.12 x 0.03 mm
temperature [K]	100(2)
θ limits [°]	2.071 - 28.992
collected reflns.	9221
unique reflns. (Rint)	4206 (0.0425)
reflns. with I>2σ(I)	3420
parameters/restraints	229/0
R ₁ (on F, I>2σ(I))	0.0371
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0750
max./min. Δρ [e Å ⁻³]	1.447/-1.462
goodness of fit	1.045

Estructura (ORTEP a nivel 50%) de HpicMe[IrCl₃(pic)(HOMe)] (HpicMe[47])

