



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**“MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE”**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
COMPLEJOS DE RUTENIO (II) ENANTIOPUROS  
Y DE COMPLEJOS DE IRIDIO (III) CON  
LIGANDOS CARBENO N-HETEROCÍCLICOS**

NURIA FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ

JULIO, 2014

# Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

## Universidad de Oviedo

*Trabajo Fin de Máster*

*Curso 2013-2014*

D<sup>a</sup>. **Nuria Fernández Fernández**, Graduada en Química, ha realizado la Memoria titulada “**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO (II) ENANTIOPUROS Y DE COMPLEJOS DE IRIDIO (III) CON LIGANDOS CARBENO N-HETEROCÍCLICOS**” bajo la dirección de la Profesora Dña. M<sup>a</sup> Pilar Gamasa Bandrés, Catedrática de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora certifica que la citada Memoria se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección y autoriza su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster del Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso 2013-2014.

Oviedo, Julio 2014

Fdo. Nuria Fernández Fernández

Fdo. M<sup>a</sup> Pilar Gamasa Bandrés

## ÍNDICE

<b>1. Introducción general.</b>	<b>1</b>
<b>2. Parte I.</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Introducción I.</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Discusión de resultados I.</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1. Síntesis de las sales ioduro de 3-metil-1-propenilimidazolio y ioduro de 1-bencil-3-propenilimidazolio.</b>	<b>12</b>
<b>2.2.2. Síntesis de carbenos <i>N</i>-heterocíclicos de plata (I).</b>	<b>14</b>
<b>2.2.3. Síntesis y caracterización de los complejos <math>[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]</math> (1, 2).</b>	<b>15</b>
<b>2.2.4. Síntesis y caracterización del complejo <math>[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{PF}_6]</math> (3).</b>	<b>19</b>
<b>2.2.5. Estudios de Reactividad</b>	<b>22</b>
<b>2.3. Parte Experimental I.</b>	<b>23</b>
<b>2.3.1. Condiciones generales de reacción y de preparación de los compuestos de partida.</b>	<b>24</b>
<b>2.3.2. Técnicas generales empleadas en la caracterización de los compuestos.</b>	<b>25</b>
<b>2.3.3. Síntesis de carbenos <i>N</i>-heterocíclicos de plata (I).</b>	<b>27</b>
<b>2.3.4. Síntesis y caracterización de los complejos <math>[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]</math> (1, 2).</b>	<b>28</b>
<b>2.3.5. Síntesis y caracterización del complejo <math>[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{PF}_6]</math> (3).</b>	<b>31</b>
<b>2.4. Bibliografía I.</b>	<b>33</b>

<b>3. Parte II.</b>	<b>36</b>
<b>3.1. Introducción II.</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Discusión de resultados II.</b>	<b>46</b>
<b>3.2.1. Síntesis y caracterización de los complejos <i>trans</i>-</b> <b>[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-<i>i</i>Pr-pybox)] (4a-8a).</b>	<b>49</b>
<b>3.2.2. Síntesis y caracterización de los complejos <i>trans</i>-</b> <b>[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-Ph-pybox)] (4b-6b).</b>	<b>53</b>
<b>3.3. Parte Experimental II.</b>	<b>56</b>
<b>3.3.1. Condiciones generales de reacción y de preparación de los</b> <b>compuestos de partida.</b>	<b>57</b>
<b>3.3.2. Síntesis y caracterización de los complejos <i>trans</i>-</b> <b>[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-<i>i</i>Pr-pybox)] (4a-8a).</b>	<b>58</b>
<b>3.3.3. Síntesis y caracterización de los complejos <i>trans</i>-</b> <b>[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-Ph-pybox)] (4b-6b).</b>	<b>62</b>
<b>3.4. Bibliografía II.</b>	<b>65</b>
<b>4. Conclusiones.</b>	<b>69</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

En todo el texto:

NHC	carbeno <i>N</i> -heterocíclico
Ph	fenilo
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butilo
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -propilo
Bz	bencilo
Bu	butilo
Et	etilo
Rdto	rendimiento
e.e.	exceso enantiomérico
2-Np	2-naftilo
TOF	<i>Turn Over Frequency</i>
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	partes por millón
$\Lambda_M$	conductividad molar
M	molar
Cp*	pentametilciclopentadienilo
t.a.	temperatura ambiente

En los espectros de infrarrojo (IR):

mf	muy fuerte
----	------------

En los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN):

m	multiplete
d	doblete
J	constante de acoplamiento
s	singulete
s.a.	singulete ancho
t	triplete
dd	doblete de dobletes
dt	doblete de tripletes
Hz	herzios

## **1. INTRODUCCIÓN GENERAL**

## 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El Trabajo de Fin de Máster que se presenta se enmarca dentro de dos líneas de investigación que se desarrollan en el grupo en el que se ha realizado este trabajo:

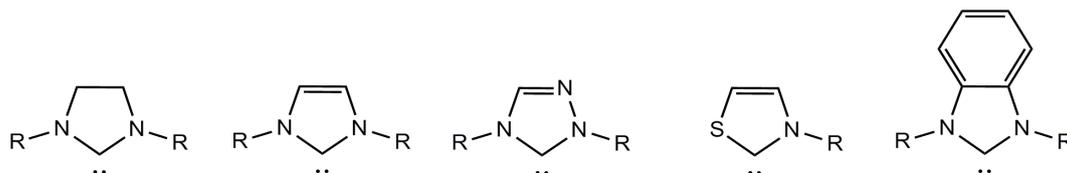
1. En la primera parte se aborda la síntesis y primeros ensayos de reactividad de complejos semisandwich pentametilciclopentadienilo de iridio (III) con un ligando carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con un grupo alqueno. Esta aportación se enmarca dentro de un trabajo más general centrado en la síntesis y estudio de reactividad de complejos de iridio (III) con ligandos bidentados que contienen también una función alqueno.
2. En la segunda parte se sintetizan complejos enantiopuros de rutenio (II) de fórmula general  $[\text{RuCl}_2(\text{L})(\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-R-pybox})]$  [R-pybox = (*S,S*)-*i*-Pr-pybox y (*R,R*)-Ph-pybox] que contienen un ligando monodentado *N*-dador (L). Esta parte del trabajo se engloba en una línea de investigación que está centrada en los estudios de síntesis y aplicaciones catalíticas de derivados enantiopuros de rutenio (II) y de osmio (II).

**2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RUTENIO (II)  
ENANTIOPUROS.**

## **2.1. INTRODUCCIÓN I**

## 2.1. INTRODUCCIÓN I

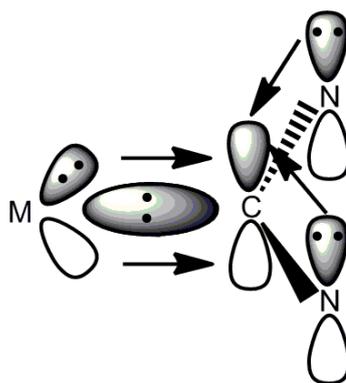
Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) son carbenos cíclicos que tienen al menos un sustituyente amino en posición  $\alpha$ . En la **Figura I.1** se recogen algunos ejemplos ilustrativos.



**Figura I.1.** Carbenos *N*-heterocíclicos.

Los primeros complejos metálicos con un ligando carbeno *N*-heterocíclico fueron preparados por Öfele<sup>1</sup> y Wanzlick<sup>2</sup> en el año 1968. En el año 1991, Arduengo aísla el primer carbeno libre<sup>3</sup>. El descubrimiento de que algunos carbenos podían aislarse y manejarlos fácilmente en atmósfera de nitrógeno originó un desarrollo importante en su química de coordinación.

Estos carbenos son ligandos neutros, dadores de dos electrones y con capacidad para enlazarse a metales duros y blandos, por lo que son ligandos más versátiles que las fosfinas<sup>4</sup>. Los carbenos *N*-heterocíclicos se coordinan con los centros metálicos mediante un enlace  $\sigma$  y, en menor extensión, mediante una  $\pi$ -retrodonación<sup>5</sup> (**Figura I.2**). Son especies nucleofílicas, ricas electrónicamente, en las que el centro carbénico se beneficia de la estabilización asociada tanto con el carácter  $\pi$ -dador como  $\sigma$ -aceptor de electrones de los átomos de nitrógeno. Son ligandos buenos  $\sigma$ -dadores lo que origina enlaces NHC-metal más fuertes que otros ligandos clásicos como las fosfinas, dando así lugar a complejos de metales de transición que, en general, son resistentes a la descomposición y pueden emplearse como precatalizadores<sup>5,6</sup>.



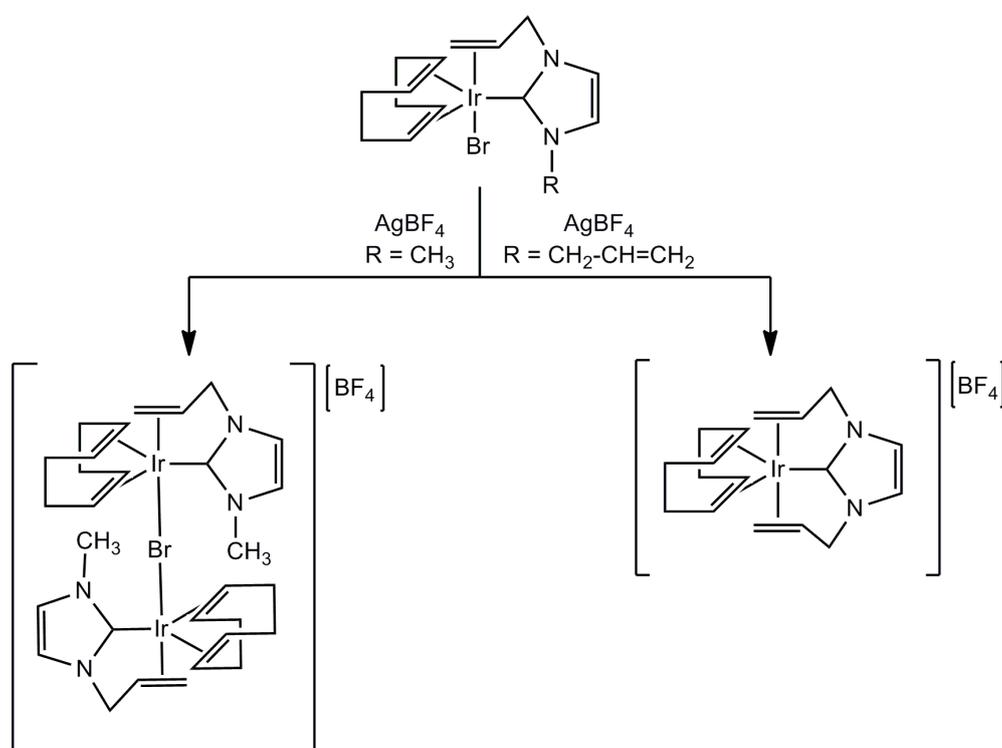
**Figura I.2.** Coordinación de carbenos *N*-heterocíclicos a los metales.

En la actualidad, los carbenos *N*-heterocíclicos son ligandos muy empleados en química organometálica como se refleja en sus numerosas aplicaciones en catálisis homogénea, ciencia de los materiales y medicina<sup>6</sup>. También son excelentes organocatalizadores nucleófilos<sup>6</sup>.

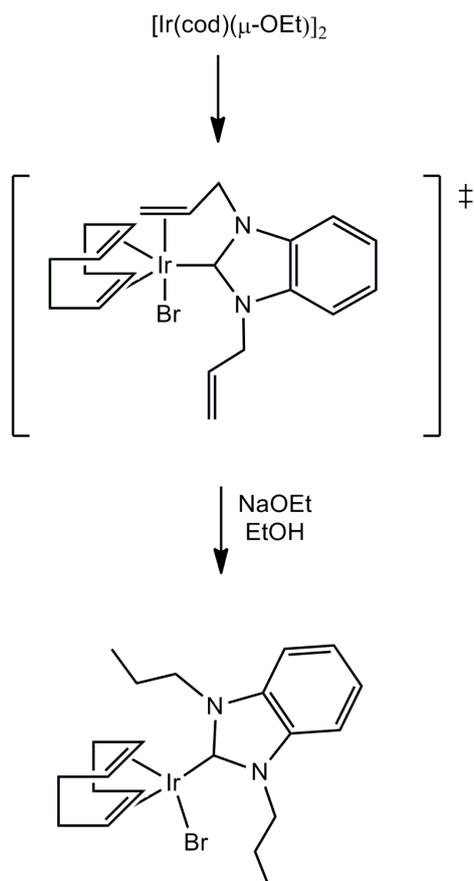
Dentro de las reacciones de catálisis homogénea<sup>5</sup>, cabe destacar los carbenos de rutenio en la reacción de metátesis de olefinas, los derivados de iridio en reacciones de hidrogenación y los de paladio en reacciones de acoplamiento C-C. También, unidos a diferentes metales de transición, tanto aislados como preparados *in situ*, intervienen en gran variedad de procesos catalíticos, como reacciones de hidrogenación de olefinas, reducción de cetonas por transferencia de hidrógeno, reacciones de polimerización, de isomerización, de oxidación, reacciones de ciclación, etc<sup>7</sup>...

Los carbenos *N*-heterocíclicos de metales del grupo 11 están siendo también ampliamente estudiados por sus características estructurales y sus aplicaciones en medicina (Ag, Au), nanomateriales (Ag), cristales líquidos (Ag), como sensores (Au) y en catálisis (Ag, Au, Cu)<sup>8,9</sup>.

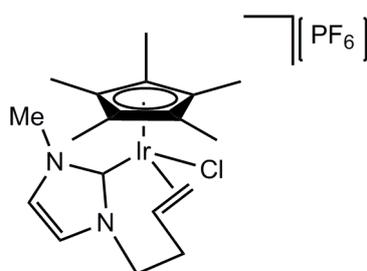
Los complejos organometálicos con ligandos carbeno *N*-heterocíclicos también participan en un amplio número de reacciones estequiométricas. La fácil accesibilidad de estos carbenos ha permitido preparar una amplia variedad de ligandos NHC con diferentes funcionalizaciones. En particular, los ligandos *N*-propenilimidazol-2-ilideno han permitido la síntesis de complejos con propiedades químicas y estructurales interesantes. En principio, los ligandos alquenilo-NHC pueden comportarse como ligandos hemilábiles con aplicaciones interesantes en catálisis homogénea. Dentro de la química estequiométrica se puede mantener esta hemilabilidad, o forzar una descoordinación irreversible del grupo alquenilo. Ejemplos representativos de estos complejos en iridio<sup>10,11,12</sup> se recogen en los **Esquemas I.1** y **I.2**. También el grupo de Peris ha sintetizado complejos alquenilo-NHC de iridio (III)<sup>13</sup>. En particular el complejo de la **Figura I.3** es altamente eficaz en la reacción de transferencia de hidrógeno a cetonas (> 99%).



**Esquema I.1.** Reacción de distintos carbenos de iridio con  $\text{AgBF}_4$ .



**Esquema I.2.** Transformación del grupo alqueniilo de un carbeno-NHC.



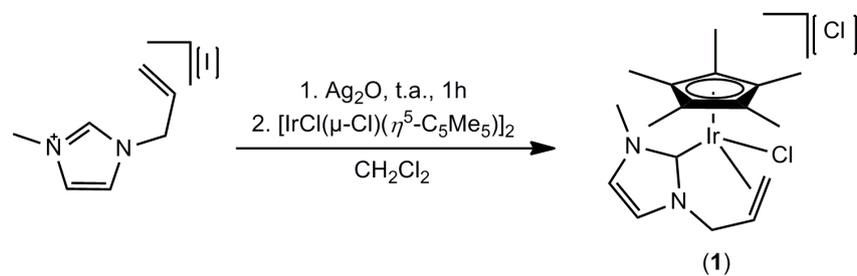
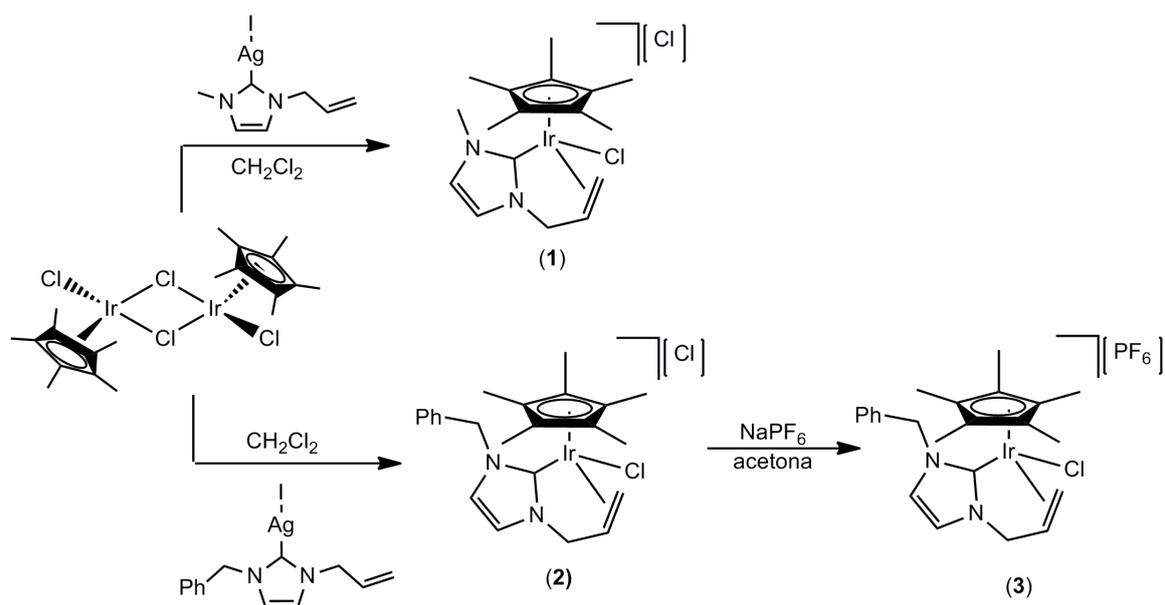
**Figura I.3.** Complejo empleado en la reacción de transferencia de hidrógeno a cetonas.

En esta memoria se aborda la síntesis de complejos catiónicos alqueniilo-NHC de iridio (III) (NHC = 3-metil-1-propenilimidazol-2-ilideno (**1**) y 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno (**2** y **3**)), así como los primeros ensayos de su reactividad.

## **2.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS I**

## 2.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS I

### ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES

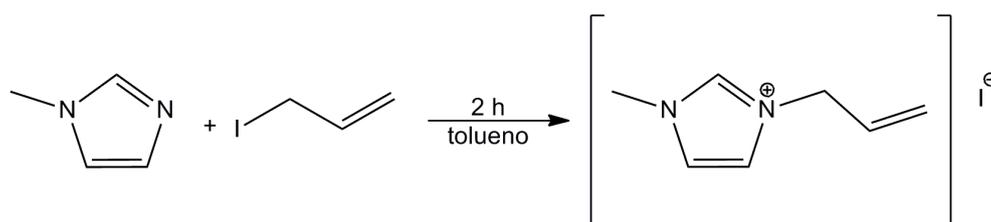


Todos los complejos descritos en la *Parte I* de esta *Memoria* se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear. Los espectros de RMN se describen con detalle para los complejos  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]$  (**2**) y  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{PF}_6]$  (**3**) (NHC = 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno). En la *Parte Experimental I* se encuentran recogidos los datos espectroscópicos de RMN para los complejos **1**, **2** y **3**, las absorciones más características de los espectros de masas y los valores de conductividad eléctrica de los complejos.

### 2.2.1. SÍNTESIS DE LAS SALES IODURO DE 3-METIL-1-PROPENILIMIDAZOLIO Y IODURO DE 1-BENCIL-3-PROPENILIMIDAZOLIO.

#### Síntesis de ioduro de 3-metil-1-propenilimidazolio.

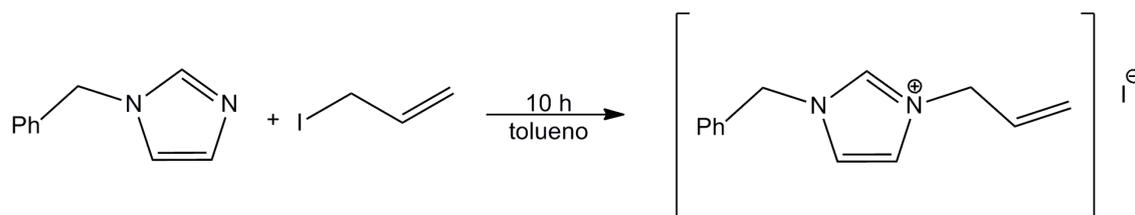
La reacción del *N*-metilimidazol con ioduro de alilo en tolueno a temperatura ambiente durante dos horas, da lugar a la sal de imidazolio correspondiente<sup>14</sup>, con un rendimiento del 74% (**Esquema I.3**).



**Esquema I.3.** Síntesis de ioduro de 3-metil-1-propenilimidazolio.

#### Síntesis de ioduro de 1-bencil-3-propenilimidazolio.

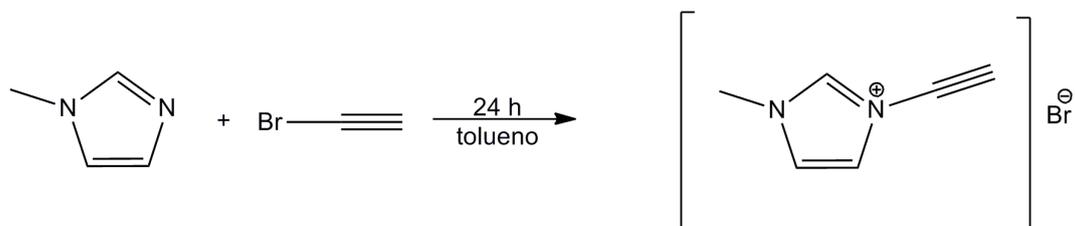
Siguiendo el mismo procedimiento, la reacción de *N*-bencilimidazol con ioduro de alilo en tolueno a temperatura ambiente durante diez horas da lugar a la sal de imidazolio correspondiente<sup>14</sup> con un rendimiento del 94% (**Esquema I.4**).



**Esquema I.4.** Síntesis de ioduro de 1-bencil-3-propenilimidazolio.

**Síntesis de bromuro de 3-metil-1-propargilimidazolio.**

Al igual que ocurría en los casos anteriores, la reacción del *N*-metilimidazol con bromuro de propargilo en tolueno a temperatura ambiente durante veinticuatro horas da lugar a la sal de imidazolio correspondiente<sup>14</sup>, (**Esquema I.5**).



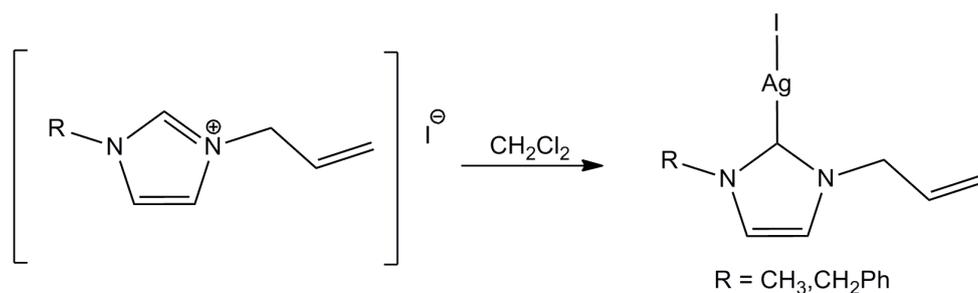
**Esquema I.5.** Síntesis de bromuro de 3-metil-1-propargilimidazolio.

### 2.2.2. SÍNTESIS DE CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS DE PLATA (I).

Los carbenos *N*-heterocíclicos de plata (I) se han sintetizado siguiendo una metodología similar a la descrita en la bibliografía<sup>13,15</sup>.

La reacción del yoduro de 3-metil-1-propenilimidazolio con la cantidad estequiométrica de Ag<sub>2</sub>O, durante una hora y media en diclorometano, genera el carbeno de plata (I) que precipita como un sólido blanco al añadir éter dietílico.

Análogamente, por reacción del yoduro de 1-bencil-3-propenilimidazolio con la cantidad estequiométrica de Ag<sub>2</sub>O, en diclorometano durante cuatro horas, se genera el correspondiente carbeno de plata que se aísla como un aceite rosa claro (**Esquema I.6**).



**Esquema I.6.** Síntesis de carbenos de Ag(I) *N*-heterocíclicos.

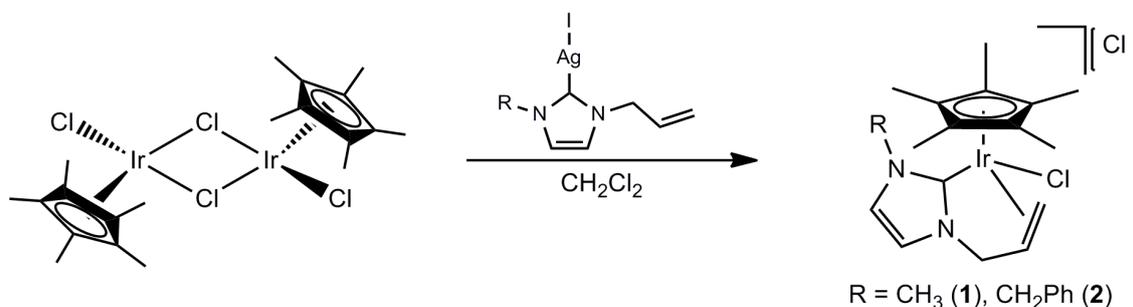
Se ha llevado a cabo la síntesis del carbeno de plata (I) derivado del bromuro de 3-metil-1-propargilimidazolio. Este compuesto se obtuvo, en todos los casos, como mezcla de dicho carbeno y la sal de imidazolio de partida, siendo imposible la separación de ambos compuestos.

En la preparación de los carbenos *N*-heterocíclicos de iridio que se describen a continuación (apartados 2.3.4 y 2.3.5 de la *Parte Experimental I*) se han empleado los carbenos de plata o bien mezclas *in situ* de las sales de imidazolio y Ag<sub>2</sub>O.

**2.2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]$  (NHC = 3-METIL-1-PROPENILIMIDAZOL-2-ILIDENO (1) Y 1-BENCIL-3-PROPENILIMIDAZOL-2-ILIDENO (2)).**

**Método A:** Preparación de los complejos **1** y **2**.

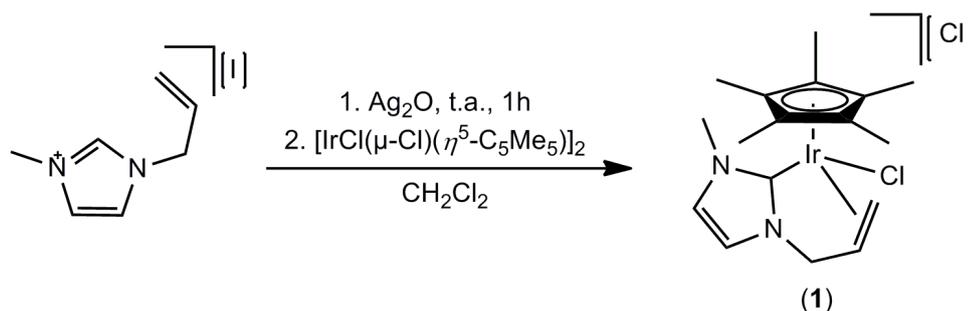
La reacción del dímero de iridio  $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$  con dos equivalentes del carbeno de plata correspondiente en diclorometano a temperatura ambiente conduce a la formación de los complejos  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]$  (NHC = 3-metil-1-propenilimidazol-2-ilideno (**1**) y 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno (**2**)) (Esquema I.7).



**Esquema I.7.** Reacción de síntesis de los complejos **1** y **2**.

**Método B:** Preparación del complejo **1**.

La reacción de la sal de imidazolio con Ag<sub>2</sub>O en diclorometano durante una hora y la posterior adición del complejo dímero  $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$  conduce a la formación del complejo  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]$  (NHC = 3-metil-1-propenilimidazol-2-ilideno (**1**)) (Esquema I.8).



**Esquema I.8.** Reacción de síntesis del complejo **1**.

Los complejos son sólidos amarillos estables en atmósfera de argón. Son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, metanol, acetona, tetrahidrofurano o nitrometano e insolubles en disolventes tales como éter dietílico, *n*-hexano, heptano y pentano.

Estos compuestos se han caracterizado analítica y espectroscópicamente mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , espectroscopía de masas y conductividad eléctrica. Los datos se recogen, de manera detallada, en la *Parte Experimental I*.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para los complejos **1** y **2** muestra las señales características del ligando pentametilciclopentadienilo y del carbeno correspondiente. Como ejemplo, el complejo **2**, presenta a 1.92 ppm un singulete que corresponde con la señal de los metilos del ligando pentametilciclopentadienilo. Se observan también las señales del grupo alilo del carbeno. Así, a 3.86 ppm aparece la señal debida a los dos hidrógenos del  $\text{CH}_2$  terminal del grupo alilo. Las señales a 4.87 (dd) y 4.18 (d) ppm son debidas a los protones del  $\text{CH}_2$  unido al nitrógeno y el CH de este grupo ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) resuena a 5.36 ppm. Para el sustituyente bencilo del carbeno, los protones  $\text{CH}_2$  aparecen a 5.48 y 5.04 ppm como dos dobletes ( $J_{\text{HH}} = 14.0$  Hz). Los protones CH del imidazol aparecen como un multiplete a 7.40 ppm (junto con los protones del fenilo) y un

singulete a 6.76 ppm. En el compuesto **1** se observa el mismo pattern de señales para el grupo Cp\* y el carbeno. En particular, el grupo metilo unido al N del imidazol aparece como un singulete a 3.77 ppm. El rasgo más importante que muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , aparece al comparar dichos espectros con los de la sal de imidazolio correspondiente. Al coordinarse, las señales del imidazol, aparecen a desplazamientos químicos más bajos que en el caso de la sal de imidazolio<sup>13</sup>. Por otro lado, si lo comparamos con el carbeno de plata correspondiente (espectro recogido en la *Parte Experimental I*), en el que el doble enlace del grupo alilo no aparece coordinado al metal, los desplazamientos de los protones de este doble enlace resuenan a campos más bajos (6.03 ppm el  $\text{CH}=\text{CH}_2$  y 5.30 y 5.26 ppm los dos protones  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

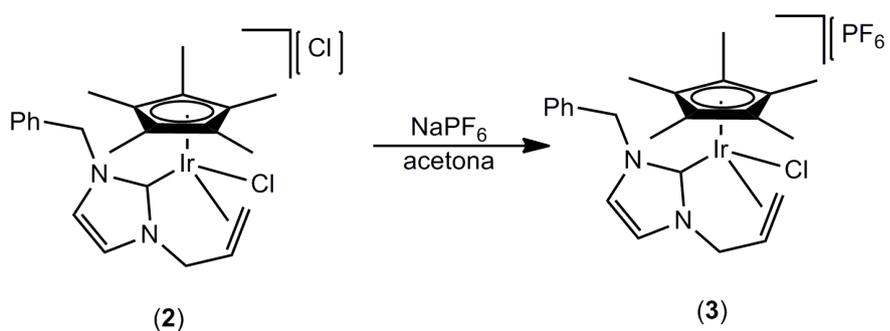
En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se pueden ver las señales esperables para el ligando pentametilciclopentadienilo y para el carbeno 3-metil-1-propenilimidazol-2-ilideno (**1**) y 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno (**2**). Así, para el compuesto **2**, a 102.0 y 8.9 ppm aparecen las señales correspondientes a los metilos del ligando pentametilciclopentadienilo y a los carbonos cuaternarios, respectivamente. El  $\text{NCH}_2$  del grupo alilo resuena a 48.2 ppm y el  $\text{CH}_2$  del grupo bencilo se puede ver a 51.9 ppm. Los carbonos del doble enlace del grupo alilo aparecen a 56.1 ppm ( $\text{CH}_2$ ) y 73.9 ppm ( $\text{CH}$ ). Los carbonos del fenilo resuenan en la zona de aromáticos entre 128 y 135 ppm (134.9, 129.2, 129.1, 129.0, 128.7 y 128.6 ppm). Los dos  $\text{CH}$  del grupo imidazol ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) aparecen como dos singuletes a 123.1 y 120.9 ppm. Para el complejo **1** se puede ver la señal del grupo metilo a 36.3 ppm. Por último, el carbono carbénico aparece a 145.5 ppm para el complejo **1** y a 145.6 ppm para el complejo **2**; este desplazamiento es adecuado con lo descrito en la bibliografía para este tipo de carbenos<sup>13</sup>.

Los valores de la conductividad molar para una disolución  $3 \cdot 10^{-4}$  M en nitrometano ( $\Lambda_M = 39$  (**1**),  $26$  (**2**)  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) son más bajos de lo esperado para un electrolito 1:1<sup>16</sup>. Estos valores indican, probablemente, una cierta coordinación del ion cloruro al centro metálico, existiendo, posiblemente, un equilibrio entre ambas especies en disolución.

Ambos complejos se han caracterizado también por espectroscopía de masas de electrospray. En los dos casos, se obtiene la especie  $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{NHC})]^+$  con una abundancia del 100%.

**2.2.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{PF}_6]$  (NHC = 1-BENCIL-3-PROPENILIMIDAZOL-2-ILIDENO (3)).**

La reacción del complejo  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]$  (NHC = 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno (2)) con  $\text{NaPF}_6$  en acetona a temperatura ambiente da lugar a la formación del complejo catiónico  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{PF}_6]$  (NHC = 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno (3)) (**Esquema I.9**).



**Esquema I.9.** Reacción de síntesis del complejo 3.

El complejo es un sólido amarillo estable al aire. Es soluble en disolventes orgánicos como diclorometano, metanol, acetona, tetrahidrofurano o nitrometano e insoluble en disolventes tales como éter dietílico, *n*-hexano, heptano y pentano.

Este compuesto se ha caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , espectroscopía de masas, espectroscopía de infrarrojo y medida de la conductividad eléctrica. Los datos se recogen, de manera detallada, en la *Parte Experimental I*.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto 3, la señal del pentametilciclopentadienilo aparece a 1.88 ppm. Igual que ocurría en los compuestos 1 y 2, se puede ver que las señales del imidazol al coordinarse al metal, aparecen a desplazamientos químicos más bajos que cuando lo encontramos como la sal de

imidazolio<sup>13</sup>. El espectro presenta también las señales del grupo alilo del carbeno. A 3.88 ppm resuena el CH<sub>2</sub> terminal del doble enlace, mientras que los dos protones del CH<sub>2</sub> que une dicho doble enlace y el nitrógeno del imidazol (CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>) resuenan a 4.57 y 4.01 ppm. A 5.00 ppm se puede ver un multiplete correspondiente al CH del doble enlace y a uno de los dos protones del CH<sub>2</sub> del bencilo. Las demás señales de dicho grupo bencilo aparecen a 5.44 ppm (el otro protón del CH<sub>2</sub>) y a 7.32 ppm los hidrógenos del fenilo. Los dos CH del imidazol resuenan a 7.16 y 6.77 ppm. Entre el compuesto **2** y el compuesto **3**, las diferencias en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H son apreciables tanto en cuanto a desplazamientos químicos de las señales, como en cuanto al patrón de resonancia que siguen los compuestos.

El espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} muestra las señales esperadas tanto para el ligando carbeno, como para el ligando Cp\*. Para el ligando pentametilciclopentadienilo, se puede ver la señal de los metilos a 8.5 ppm y la de los carbonos cuaternarios a 102.7 ppm. En cuanto al ligando carbeno, las señales del alilo aparecen a 47.5 ppm (el CH<sub>2</sub> que une el doble enlace al imidazol), a 56.0 ppm se encuentra la señal del CH<sub>2</sub> del doble enlace y a 72.5 ppm la del CH de dicho doble enlace. En cuanto al sustituyente bencilo, el CH<sub>2</sub> aparece a 52.6 ppm y los distintos carbonos del fenilo resuenan en la zona de aromáticos, a 129.5, 129.2, 129.1, 128.9, y 128.8 ppm los CH y a 134.6 el C<sup>ipso</sup>. El carbono carbénico resuena a 145.8 ppm, este desplazamiento es acorde con lo descrito en la bibliografía para este tipo de carbenos<sup>13</sup>.

El valor de la conductividad molar para una disolución 3·10<sup>-4</sup> M en nitrometano ( $\Lambda_M = 117 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) es conforme al valor esperado para electrolitos 1:1<sup>16</sup>.

El complejo **3** se ha caracterizado por espectroscopía de masas de electrospray. Su espectro muestra el ion molecular con una abundancia del 100%.

El espectro de infrarrojo del compuesto **3** muestra una banda muy fuerte a 839  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del  $\text{PF}_6^{-17}$ .

### 2.2.5. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD.

Como se describió en la *Introducción I*, los derivados de iridio (III) con un grupo carbeno alilo *N*-heterocíclico coordinado al metal, presentan cierta semejanza con los complejos con una fosfina alílica hemilábil coordinada al iridio (III). En nuestro grupo, se ha estudiado la reactividad de este tipo de complejos con fosfinas alílicas en la esfera de coordinación llegando a resultados satisfactorios<sup>18</sup>. De manera paralela, se ha buscado desarrollar una reactividad derivada de los complejos presentes en la *Parte I* de esta *Memoria*. Para ello, se han estudiado algunas reacciones del complejo **1** y su derivado  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{PF}_6]$  (NHC = 3-metil-1-propenilimidazol-2-ilideno) ya descrito<sup>13</sup>.

Se han probado como reactivos ligandos neutros (CO, PPh<sub>3</sub>) con los que se podría producir la apertura del anillo pasando a una coordinación del carbeno  $\kappa\text{-C}$  y ligandos aniónicos (KSCN, LiC $\equiv$ CPh) que favorecerían la pérdida del cloro presente en la esfera de coordinación. En ninguno de los casos se ha conseguido llegar al producto buscado ya que empleando cantidades estequiométricas no se produce transformación del precursor y el exceso de reactivo ha llevado a productos de descomposición.

También se ha estudiado la reactividad del complejo  $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{PF}_6]$  (NHC = 3-metil-1-propenilimidazol-2-ilideno) en presencia de superhidruro (LiBHEt<sub>3</sub>) con el fin de preparar el derivado neutro correspondiente por ataque del hidruro al doble enlace del grupo alilo. Si en esta reacción se emplean cantidades estequiométricas de superhidruro, se recupera el complejo de partida y con exceso de LiBHEt<sub>3</sub>, se produce la descomposición del complejo, como ocurría en los casos anteriores.

En la actualidad, se siguen realizando estudios en este ámbito.

### **2.3. PARTE EXPERIMENTAL I**

## 2.3. PARTE EXPERIMENTAL I

### 2.3.1. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y DE PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

Todas las reacciones descritas en este trabajo se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de argón seco, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

Los disolventes tolueno, hexano y éter dietílico se han purificado bajo atmósfera de argón, utilizando un sistema de destilado y secado SPS (Solvent Purification System de Scharlab). Otros disolventes se han destilado utilizando metóxido de magnesio (metanol), hidruro de calcio (diclorometano) y sulfato de calcio (acetona) como agentes deshidratantes, según métodos descritos en la bibliografía<sup>19</sup>.

El complejo precursor  $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]^{20}$  así como los imidazoles 3-metil-1-propenilimidazol<sup>13,15</sup> y 1-bencil-3-propenilimidazol<sup>13,15</sup> se han preparado según métodos descritos en la bibliografía. El resto de los reactivos son comerciales y se han utilizado sin posterior purificación.

### 2.3.2. TÉCNICAS GENERALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos descritos en este trabajo se han caracterizado empleando las siguientes técnicas:

- **Espectroscopía de Infrarrojo (IR)**

Los espectros de infrarrojo se han realizado utilizando un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 1720-XFT. Los valores de las vibraciones se expresan en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), siendo el error en la determinación de las posiciones de las absorciones del orden de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

Todos ellos se han llevado a cabo en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de las bandas de absorción se indica entre paréntesis de acuerdo con la siguiente secuencia: mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil.

- **Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han realizado en espectrómetros BRUKER AV-300 y DPX-300 [a 300.13 MHz ( $^1\text{H}$ )] y BRUKER AV-400 [a 400.13 MHz ( $^1\text{H}$ ) ó 100.61 MHz ( $^{13}\text{C}$ )] empleando tubos de 5 mm de diámetro y la señal de deuterio del disolvente como ajuste interno.

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm). Se ha empleado como referencia interna tetrametilsilano para los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hz.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  se han realizado con desacoplamiento total de protón ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ). Para la asignación de señales de los espectros de algunos de los compuestos

descritos en el presente trabajo se han realizado experimentos de RMN bidimensionales (HSQC).

Se han utilizado acetona, cloroformo y diclorometano como disolventes deuterados, manteniéndose las disoluciones en atmósfera de argón.

- **Espectrometría de masas (ESI)**

Los espectros de masas de electrospray se han obtenido en un espectrómetro MICROTOF-Q de Bruker en la Universidad de Sevilla, operando en modo positivo y usando disoluciones de metanol; y en un espectrómetro LC-MS de triple cuadrupolo en la unidad de Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo, utilizando mezclas acetonitrilo/agua 50/50 con un 0.1% de ácido fórmico.

- **Análisis elemental de C, H y N**

Los análisis elementales de C, H y N para los compuestos aquí descritos se han realizado en un microanalizador LECO CHNS-Truspec en la Universidad de Sevilla.

- **Medidas de conductividad**

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo a 20 °C con un conductímetro Jenway PCM3 Crison EC-meter Basic 30+ con disoluciones en acetona de concentración aproximada  $3 \cdot 10^{-4}$  M.

### 2.3.3. SÍNTESIS DE CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS DE PLATA (I).

#### Iodo 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno plata (I).

La reacción del ioduro de 1-bencil-3-propenilimidazolio en presencia de la cantidad estequiométrica de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en diclorometano genera el correspondiente carbeno de plata que es aislado como un aceite.

---

#### Ag-1

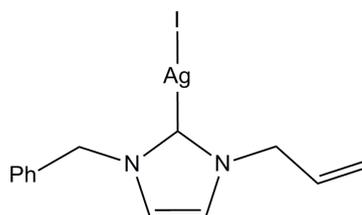
---

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{AgN}_2\text{I}$

**Peso molecular:** 512.21 g/mol.

**Rendimiento:** 74 %.

**Color:** rosa claro.



**$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 400.13 MHz):** 7.40-7.31 (m, 6H, Ph), 7.04 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H, CH imidazol), 7.01 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H, CH imidazol), 6.03 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.36-5.31 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 5.30 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$ ), 5.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 17.6$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$ ), 4.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 100.61 MHz):** 184.3 (s, C-Ir), 133.4 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 129.5, 128.9, 128.2, 128.1, 127.9, 127.3 (6s, Ph), 121.3, 121.2 (2s, CH imidazol), 118.8 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 55.4 (s,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 54.0 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) ppm.

### 2.3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\kappa^3\text{-C,C,C-NHC})][\text{Cl}]$ (NHC = 3-METIL-1-PROPENILIMIDAZOL-2-ILIDENO (1) y 1-BENCIL-3-PROPENILIMIDAZOL-2-ILIDENO (2)).

Método A: Preparación de los complejos **1** y **2**.

Sobre una disolución del complejo dinuclear  $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$  (0.040 g, 0.050 mmol) en diclorometano (10 mL) se añade el carbeno de plata correspondiente (0.036 g (**1**), 0.043 g (**2**), 0.100 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. Posteriormente, la suspensión se filtra sobre tierra de diatomeas y la disolución resultante se concentra a presión reducida hasta aproximadamente 1 mL. La adición de éter dietílico (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con éter dietílico (2 x 10 mL) y se seca a vacío.

Método B: Preparación del complejo **1**.

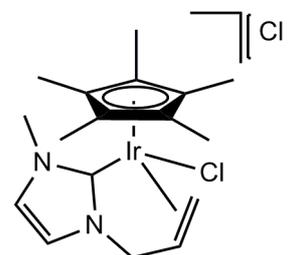
Sobre una disolución de la sal de imidazol (0.025 g, 0.100 mmol) en diclorometano (10 mL) se añade el  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.116 g, 0.050 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante una hora. Pasado este tiempo, a la suspensión resultante se le añade el complejo dinuclear  $[\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$  (0.040 g, 0.050 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 20 horas. Posteriormente, la suspensión se filtra sobre tierra de diatomeas y la disolución resultante se concentra a presión reducida hasta aproximadamente 1 mL. La adición de éter dietílico (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con éter dietílico (2 x 10 mL) y se seca a vacío.

1

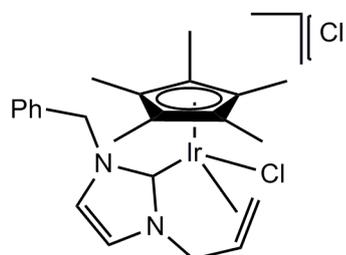
**Fórmula Molecular:**  $C_{17}H_{25}Cl_2N_2Ir$ **Peso molecular:** 520.51 g/mol.**Rendimiento:** 86 %.**Color:** amarillo.**Conductividad molar ( $CH_3NO_2$ ):** 38 S  $cm^2 mol^{-1}$ .**EM (ESI):**  $m/z = 485.2 [IrCp^*Cl(NHC)]^+$  (100%).

**$^1H$  RMN ( $CD_2Cl_2$ , t.a., 400.13 MHz):** 7.42 (s, 1H, CH imidazol), 7.12 (s, 1H, CH imidazol), 5.20 (m, 1H,  $NCH_2CH=CH_2$ ), 4.80 (dd,  $^2J_{HH} = 13.2$  Hz,  $^3J_{HH} = 6.4$  Hz, 1H,  $NCHHCH=CH_2$ ), 4.13 (d,  $^2J_{HH} = 13.2$  Hz, 1H,  $NCHHCH=CH_2$ ), 3.82 (m, 2H,  $NCH_2CH=CH_2$ ), 3.77 (s, 3H,  $NCH_3$ ), 1.92 (s, 15H,  $C_5(CH_3)_5$ ) ppm.

**$^{13}C\{^1H\}$  RMN ( $CD_2Cl_2$ , t.a., 100.61 MHz):** 145.5 (s, C-Ir), 125.0, 120.5 (2s, CH imidazol), 101.9 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ), 73.5 (s,  $NCH_2CH=CH_2$ ), 55.7 (s,  $NCH_2CH=CH_2$ ), 48.1 (s,  $NCH_2CH=CH_2$ ), 36.3 (s,  $NCH_3$ ), 8.7 (s,  $C_5(CH_3)_5$ ) ppm.



2

**Fórmula Molecular:**  $C_{23}H_{29}Cl_2N_2Ir$ **Peso molecular:** 596.13 g/mol.**Rendimiento:** 50 %.**Color:** amarillo.**Conductividad molar ( $CH_3NO_2$ ):** 26 S  $cm^2 mol^{-1}$ .**EM (ESI):**  $m/z = 561.20 [IrCp^*Cl(NHC)]^+$  (100%).

**$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 400.13 MHz):** 7.40 (m, 6H, Ph, CH imidazol), 6.76 (s, 1H, CH imidazol), 5.48 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 14.2$  Hz, 1H, NCHHPH), 5.36 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.04 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 14.2$  Hz, 1H, NCHHPH), 4.87 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 13.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H, NCHHCH= $\text{CH}_2$ ), 4.18 (m, 1H, NCHHCH= $\text{CH}_2$ ), 3.86 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1.92 (s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 100.61 MHz):** 145.6 (s, C-Ir), 134.9 (s,  $\text{C}^{\text{ipso}}$  Ph), 129.2, 129.1, 129.0, 128.7, 128.6 (5s, Ph), 123.1, 120.9 (2s, CH imidazol), 102.0 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 73.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 56.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 51.9 (s,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 48.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 8.9 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) ppm.

**2.3.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO [Ir( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cl( $\kappa^3$ -C,C,C-NHC)][PF<sub>6</sub>] (NHC = 1-BENCIL-3-PROPENILIMIDAZOL-2-ILIDENO (3)).**

Sobre una disolución del complejo **2** (0.030 g, 0.050 mmol) en acetona (3 mL) se añade NaPF<sub>6</sub> (0.025g, 0.150 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente. La disolución amarilla se oscurece. Tras dos horas de reacción se evapora el disolvente y el residuo se extrae con diclorometano (20 mL). La disolución se concentra a presión reducida hasta aproximadamente 1 mL. La adición de éter dietílico (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido. La disolución sobrenadante se decanta y el sólido se lava con éter dietílico (2 x 10 mL) y se seca a vacío.

---

**3**

---

**Fórmula Molecular:** C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PIr

**Peso molecular:** 706.13 g/mol.

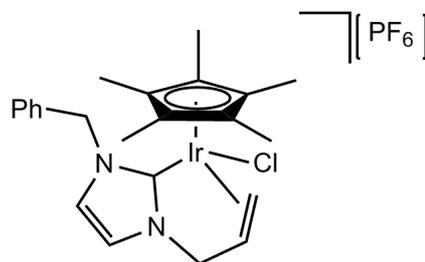
**Rendimiento:** 68 %.

**Color:** amarillo.

**Conductividad molar (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):** 117 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**EM (ESI):**  $m/z = 561.30$  [IrCp\*Cl(NHC)]<sup>+</sup> (100%).

**<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 400.13 MHz):** 7.32 (m, 5H, Ph), 7.16 (s, 1H, CH imidazol), 6.77 (s, 1H, CH imidazol), 5.44 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.4 Hz, 1H, NCHHPh), 5.00 (m, 2H, NCHHPh, NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.57 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 1H, NCHHCH=CH<sub>2</sub>), 4.01 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.2 Hz, 1H, NCHHCH=CH<sub>2</sub>), 3.88 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.88 (s, 15H, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) ppm.



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , t.a., 100.61 MHz): 145.8 (s, C-Ir), 134.6 (s,  $\text{C}^{ipso}$  Ph), 129.5, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8 (5s, Ph), 123.4, 117.6 (2s, CH imidazol), 102.7 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ), 72.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 56.0 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 52.6 (s,  $\text{NCH}_2\text{Ph}$ ), 47.5 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 8.5 (s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ) ppm.

**IR (KBr):** 839 (mf),  $\nu(\text{PF}_6^-)$   $\text{cm}^{-1}$ .

## **2.4. BIBLIOGRAFÍA I**

## 2.4. BIBLIOGRAFÍA I

1. K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42-P43.
2. H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141-142.
3. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
4. W. A. Herrmann, C. Kocher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162-2187.
5. H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
6. L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. Cesar, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705 y referencias incluidas.
7. S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
8. K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859-3884.
9. J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561-3598.
10. A. Zanardi, E. Peris, J. A. Mata, *New. J. Chem.*, **2008**, *32*, 120-126.
11. F. E. Hahn, B. Heidrich, T. Pape, A. Hepp, M. Martin, E. Sola, L. O. Oro, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4840-4846.
12. F. E. Hahn, C. Holtgrewe, T. Pape, M. Martin, E. Sola, L. A. Oro, *Organometallics* **2005**, *24*, 2203-2209.
13. R. Corberán, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 3492-3498.
14. W. Chen, F. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *673*, 5-12.
15. M. K. Samantaray, V. Katiyar, K. Pang, H. Nanavati, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1672-1682.

16. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81-122.
17. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, K. Nakamoto, Part B, 6<sup>th</sup> ed. **2009**.
18. I. Sánchez Sordo, *Trabajo fin de master “Síntesis y reactividad de complejos pentametilciclopentadienilo de iridio(III) con fosfinas hemilábiles”*, Universidad de Oviedo, **2013**.
19. *Purification of Laboratory Chemicals*, D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, 5<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann, **2003**.
20. C. White, A. Yate, P. Maitlis, *Inorg. Synth.*, **1992**, 29, 228-230.

**3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE IRIDIO (III) CON  
LIGANDOS CARBENO *N*-HETEROCÍCLICOS.**

### **3.1. INTRODUCCIÓN II**

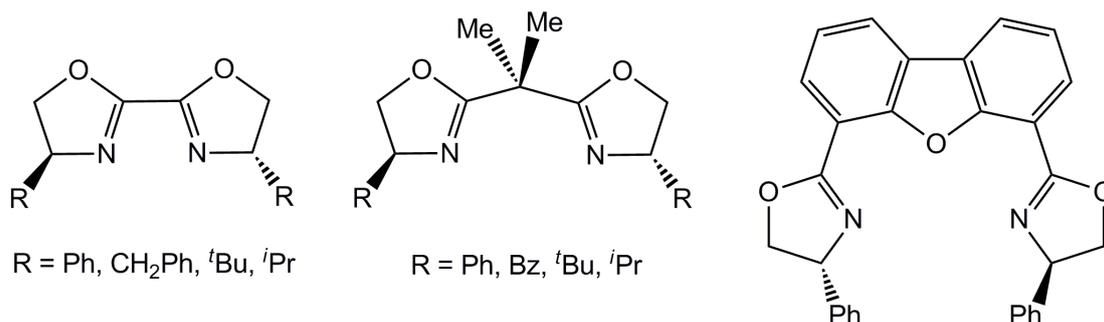
### 3.1. INTRODUCCIÓN II

La síntesis asimétrica de moléculas orgánicas mediante procesos de catálisis ha adquirido especial importancia en los últimos años dada la gran demanda de especies enantioméricamente puras en campos como la medicina o la biología.

Actualmente, la catálisis asimétrica asistida por complejos de metales de transición con ligandos ópticamente activos es una de las principales herramientas en la síntesis de productos enantiopuros<sup>1,2</sup>.

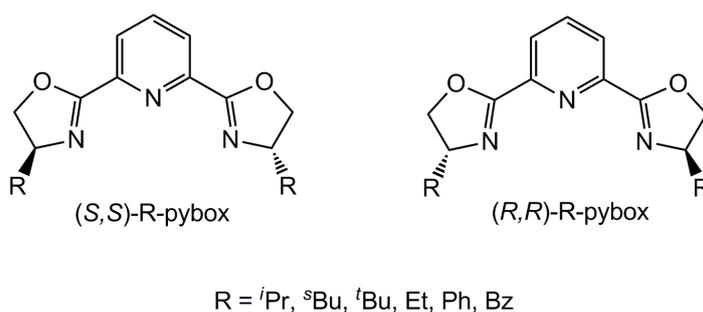
En las reacciones enantioselectivas catalizadas por complejos metálicos, la fuente de información asimétrica reside, en la mayoría de los casos, en un ligando enantiopuro que permanece coordinado al centro metálico en la especie catalítica activa. Por lo tanto, el ligando auxiliar utilizado tiene gran interés ya que puede proporcionar entornos electrónicos y estereoquímicos diferentes, alrededor del centro metálico, que controlen la estereoselectividad y enantioselectividad del proceso catalítico.

En la última década se ha comprobado que los ligandos *N*-dadores proporcionan muchas ventajas en este ámbito, lo que ha hecho que la síntesis de este tipo de ligandos se haya desarrollado notablemente<sup>3</sup>. Dentro de este amplio grupo de ligandos, destacan los de tipo bis(oxazolona)<sup>4</sup>, éstos presentan diversas estructuras lo que puede generar complejos con comportamientos muy diferentes (**Figura II.1**).



**Figura II.1.** Ejemplos de ligandos bis(oxazolina).

Nishiyama y col. sintetizaron los primeros ligandos bis(oxazolina) con un anillo piridina como grupo espaciador<sup>5</sup>. De este modo, un ligando bidentado pasa a ser tridentado gracias al átomo de nitrógeno de la piridina. Estos ligandos 2,6-bis(oxazolin-2'-il)piridina (pybox) son muy utilizados como auxiliares quirales en una amplia variedad de complejos. Su quiralidad se basa, generalmente, en la sustitución del carbono 4' de los anillos oxazolina, situando los dos centros quirales muy próximos al metal. Además esta configuración estructural muestra la presencia de un eje de simetría C<sub>2</sub>.



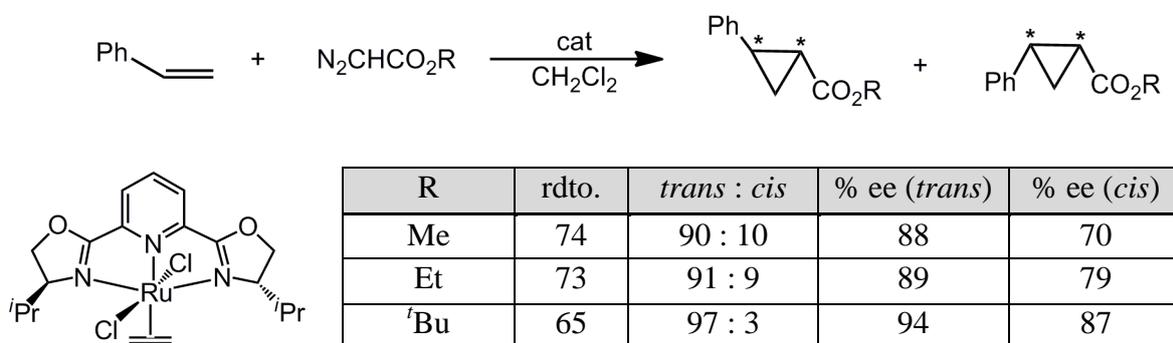
**Figura II.2.** Ejemplos de ligandos tipo pybox.

Se han sintetizado un gran número de complejos con ligandos pybox y distintos metales de transición. Generalmente, en estos complejos el ligando actúa de forma tridentada coordinándose al centro metálico a través de los tres átomos de nitrógeno. Los complejos con estos ligandos son mayoritariamente hexacoordinados de geometría

octaédrica (rutenio (II), rodio (III)...) aunque también se conocen ejemplos de derivados pentacoordinados (cobre (II), hierro (II), iridio (I)), tetracoordinados (paladio (II)), heptacoordinados (escandio (III)) o con índices de coordinación superiores<sup>6</sup>.

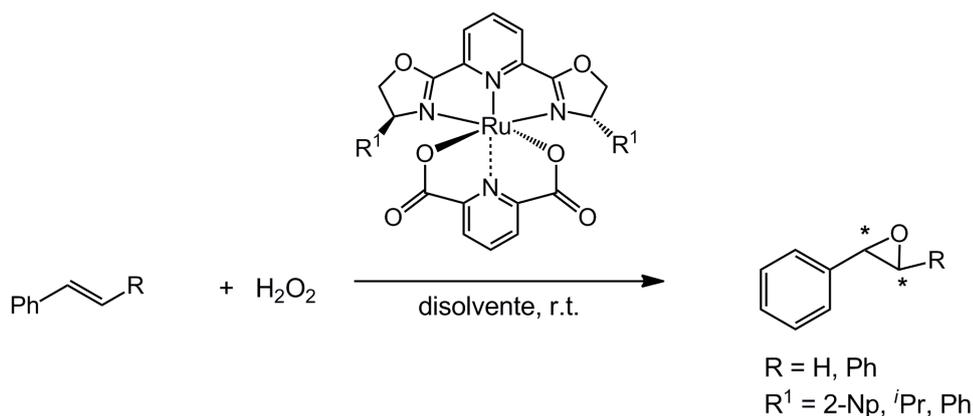
A continuación se presenta una revisión, no exhaustiva, que recoge algunos de los complejos de rutenio con ligandos tipo pybox enantiopuros descritos así como los procesos catalíticos en los que estos complejos se han utilizado.

Los primeros complejos de rutenio con ligandos de tipo pybox [RuCl<sub>2</sub>(L){(*S,S*)-<sup>*i*</sup>Pr-pybox}] (L = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CN<sup>*t*</sup>Bu, CO) fueron descritos por Nishiyama y col. En particular, el complejo [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>){(*S,S*)-<sup>*i*</sup>Pr-pybox}] actúa como catalizador en la reacción de ciclopropanación asimétrica de olefinas con diazoacetatos, obteniéndose altas selectividades *trans:cis* y enantioselectividades<sup>7</sup> (**Esquema II.1**).



**Esquema II.1.** Reacción de ciclopropanación asimétrica de olefinas.

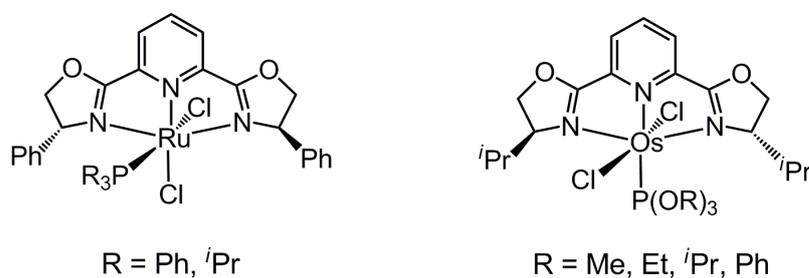
Complejos de rutenio(II) con el ligando 2,6-dicarboxil(piridina) y una gran variedad de ligandos pybox catalizan la epoxidación asimétrica de olefinas<sup>8</sup> empleando distintos agentes oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, <sup>*t*</sup>BuOOH). Un ejemplo ilustrativo se recoge en el **Esquema II.2**.



### Esquema II.2. Reacción de epoxidación de alquenos.

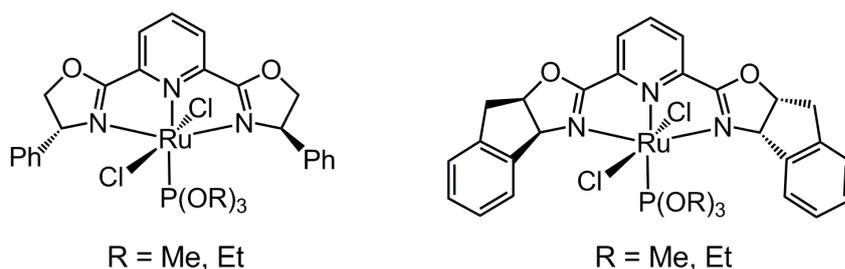
En nuestro grupo de investigación se han descrito las primeras reacciones catalíticas de transferencia asimétrica de hidrógeno a cetonas empleando ligandos enantiopuros tipo pybox<sup>9</sup>. Este tipo de reacciones se han llevado a cabo tanto empleando complejos de rutenio (II)<sup>9,10</sup>, como a partir de complejos de osmio (II)<sup>11</sup>.

Así, los complejos de rutenio *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>){(*R,R*)-Ph-pybox}] (R = Ph, <sup>i</sup>Pr) catalizan la reducción de un amplio número de cetonas aromáticas con altos TOF y excesos enantioméricos de hasta el 95%. En el caso del osmio los mejores catalizadores son los derivados *trans*-[OsCl<sub>2</sub>{P(OR)<sub>3</sub>}{(*S,S*)-<sup>i</sup>Pr-pybox}] (R = Me, Et, <sup>i</sup>Pr, Ph) con los que se alcanzan conversiones completas y excesos enantioméricos de hasta el 94%.



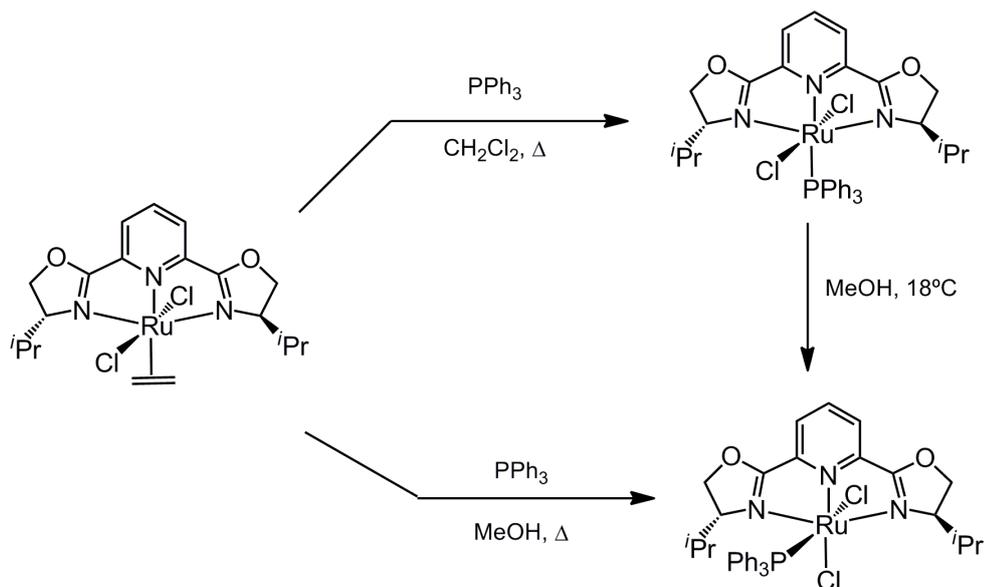
**Figura II.3.** Complejos de Ru(II) y Os(II) empleados en transferencia asimétrica de hidrógeno a cetonas.

Por otra parte los complejos  $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{(R,R)\text{-Ph-pybox}\}]$  ( $R = \text{Me, Et}$ ) y  $[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{(R,S,R,S)\text{-indenil-pybox}\}]$  ( $R = \text{Me, Et}$ ) catalizan la hidrogenación de gran variedad de iminas obteniéndose las correspondientes aminas con conversiones totales y excesos enantioméricos de hasta el 99%<sup>12</sup> (**Figura II.4**).



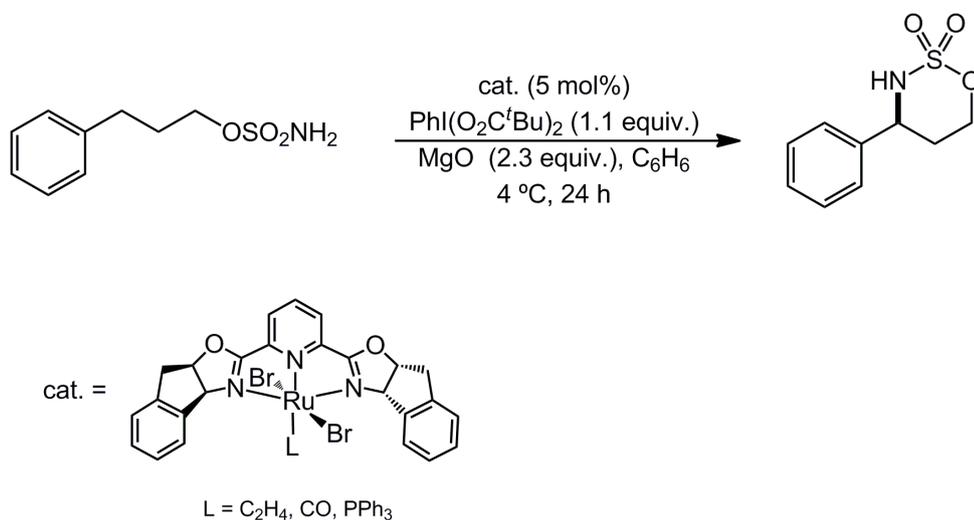
**Figura II.4.** Catalizadores empleados en hidrogenación de iminas.

El disolvente juega un papel importante en la síntesis de los complejos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(R\text{-pybox})]$  y *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(R\text{-pybox})]$  [ $R = (S,S)\text{-}^i\text{Pr-pybox}$ ,  $(R,R)\text{-Ph-pybox}$ ;  $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ ] utilizados en los procesos de catálisis anteriormente comentados. En la reacción de los complejos precursores *trans*- $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(R\text{-pybox})]$  [ $R\text{-pybox} = (S,S)\text{-}^i\text{Pr-pybox}$ ,  $(R,R)\text{-Ph-pybox}$ ] y fosfinas voluminosas ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ ) el empleo de diclorometano o metanol como disolvente condiciona el estereoisómero que se obtiene. Por otra parte, la agitación del complejo *trans* en metanol, permite llegar al compuesto *cis*<sup>9,13</sup>. Un ejemplo ilustrativo se expone en el **Esquema II.3**.



**Esquema II.3.** Obtención de los estereoisómeros *cis* o *trans*.

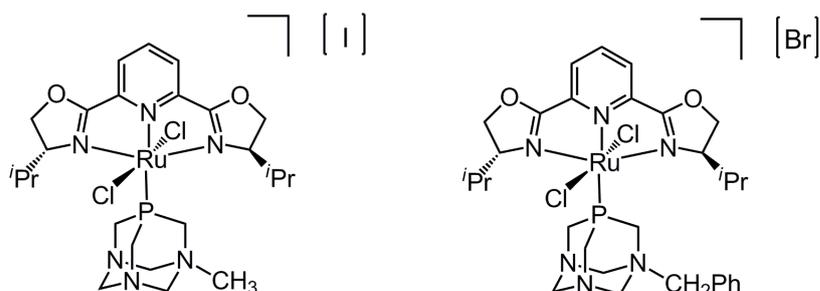
Recientemente, se ha desarrollado un nuevo protocolo eficaz de aminación asimétrica de enlaces C-H bencílicos a través del uso de un catalizador catiónico de rutenio-pybox (**Esquema II.4**)<sup>14</sup>.



**Esquema II.4.** Aminación asimétrica de enlaces C-H.

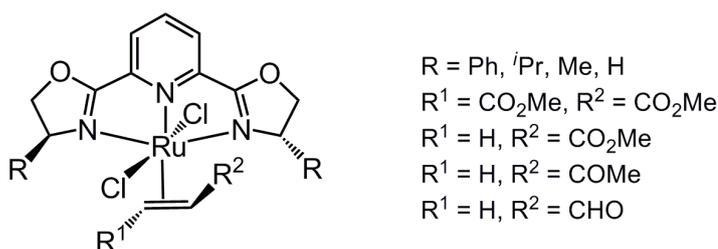
A partir de los complejos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(R-pybox)] (R = (*S,S*)-*i*-Pr-pybox, (*R,R*)-Ph-pybox) se han preparado también algunos complejos de rutenio(II)-

pybox solubles en agua  $trans$ -[RuCl<sub>2</sub>(R-pybox)(PTA)] y  $trans$ -[RuCl<sub>2</sub>(R-pybox)(1-R-PTA)]<sup>+</sup> que contienen los ligandos 1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano (PTA) o (1-R-PTA) (R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Ph) y se ha ensayado la actividad antimicrobiana y la capacidad antitumoral de los mismos<sup>15</sup> (**Figura II.5**).



**Figura II.5.** Complejos de rutenio(II)-pybox con ligandos 1-R-PTA.

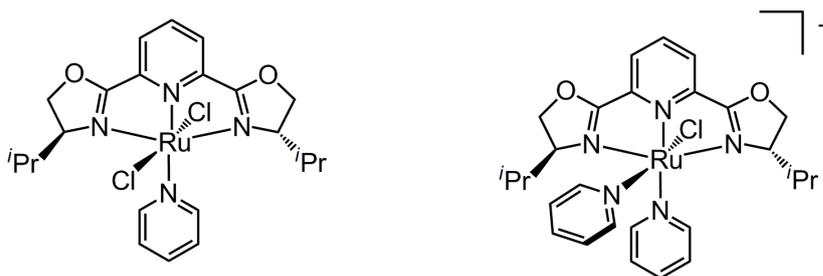
También se han estudiado procesos estequiométricos como la coordinación de compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados a fragmentos de rutenio(II)-pybox (**Figura II.6**). El fragmento rutenio-pybox fija la disposición  $trans$  en las olefinas coordinadas. El ataque de un carbanión sobre el grupo carbonilo de la olefina se produce preferentemente por una de las caras<sup>16</sup>.



**Figura II.6.** Posición  $trans$  de la olefina coordinada al metal

La selección enantiofacial de una olefina sustituida se aprecia también en la síntesis de complejos rutenio-pybox empleando  $trans$ -cicloocteno racémico<sup>17</sup>.

Se han descrito complejos de rutenio-pybox con uno o dos ligandos piridina (**Figura II.7**) o con bipyridina. También se han preparado los acuo-complejos derivados de estas especies que por oxidación electroquímica originan especies oxo inestables de rutenio(IV). Estos oxoderivados se han empleado en transferencia enantioselectiva de oxígeno a sulfuros proquirales<sup>18</sup>.



**Figura II.7.** Complejos de rutenio(II)-pybox con ligandos piridina.

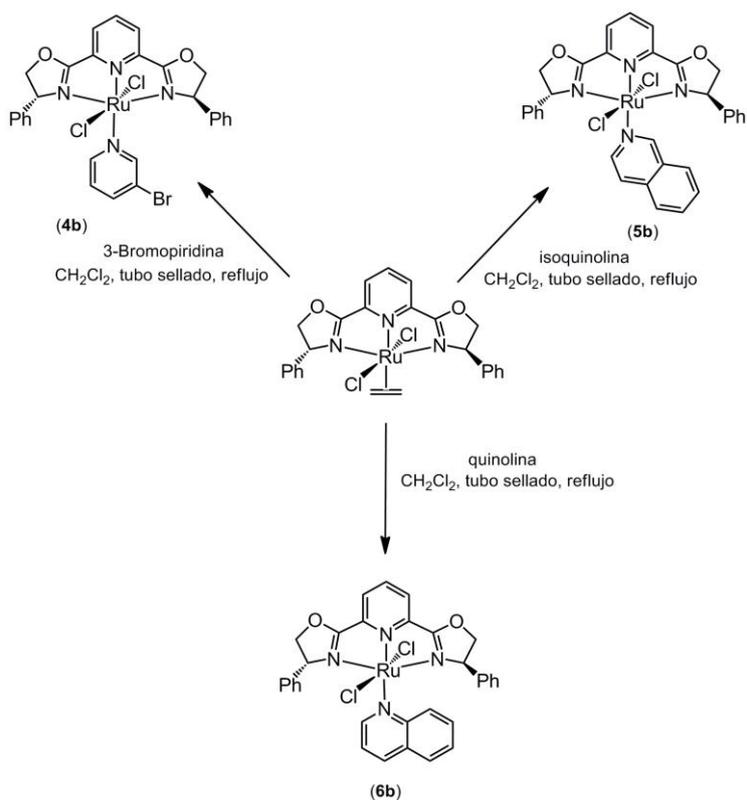
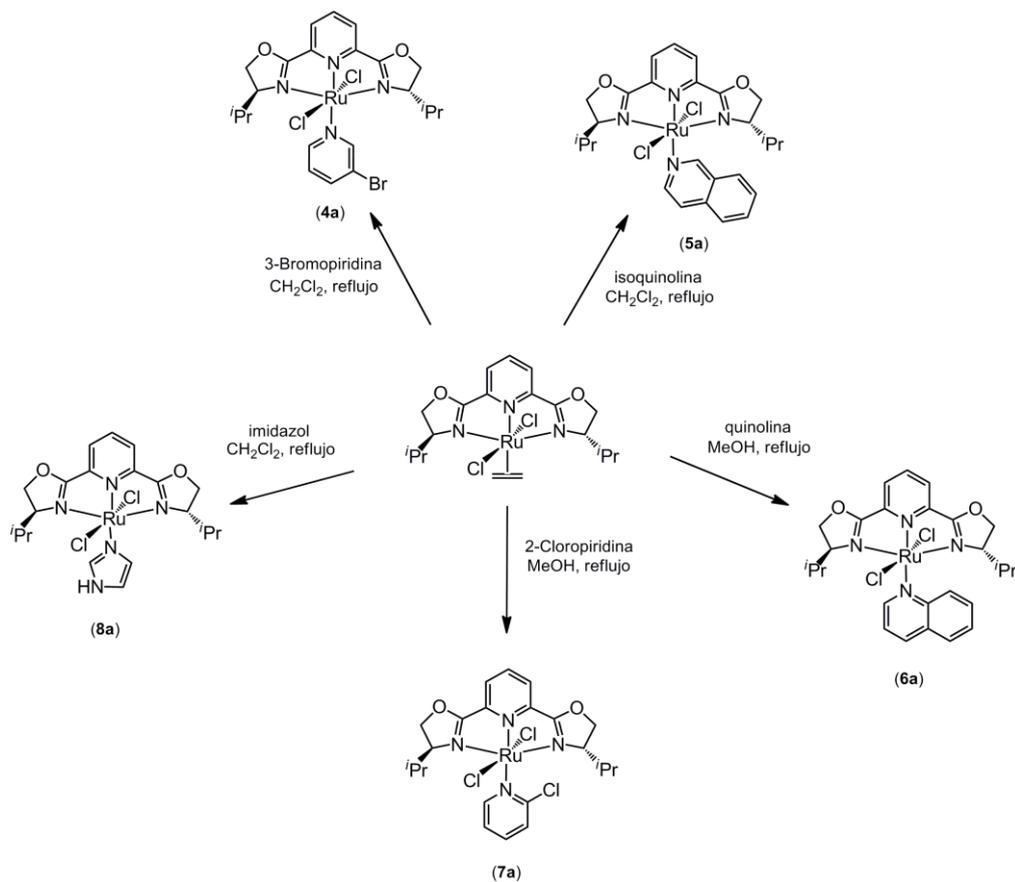
Complejos similares a los descritos en la **Figura II.7** pueden tener aplicaciones catalíticas interesantes en la reacción de transferencia asimétrica de hidrógeno a cetonas, siendo este uno de los métodos más importantes para la obtención de alcoholes secundarios enantioméricamente puros<sup>19</sup>.

En este trabajo se propone como objetivo la síntesis de nuevos complejos de rutenio (II) con los ligandos (*S,S*)-*i*-Pr-pybox y (*R,R*)-Ph-pybox y distintos ligandos *N*-dadores ( $L = 3$ -bromopiridina, isoquinolina, quinolina, 2-cloropiridina, imidazol) a partir de los complejos precursores  $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{R-pybox})]$  ( $\text{R-pybox} = (\text{S,S})\text{-}i\text{-Pr-pybox}, (\text{R,R})\text{-Ph-pybox}$ ). Los complejos que se preparen se ensayarán en un trabajo posterior como catalizadores en reacciones de transferencia asimétrica de hidrógeno a cetonas e iminas.

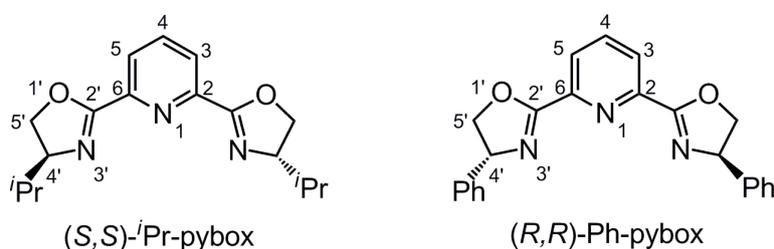
### **3.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS II**

### 3.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS II

#### ESQUEMA GENERAL DE REACCIONES



En la *Parte II* de esta *Memoria* se han utilizado dos ligandos quirales 2,6-bis(4'-(*S*)-isopropiloxazolin-2'-il)piridina ((*S,S*)-*i*Pr-pybox) y 2,6-bis(4'-(*R*)-feniloxazolin-2'-il)piridina ((*R,R*)-Ph-pybox) (**Figura II.8**), preparados según el método descrito en la bibliografía<sup>5</sup>. Se usan los términos “*i*Pr-pybox” y “Ph-pybox” para referirse a estos ligandos. El tipo de coordinación  $\kappa^3-N,N,N$ , encontrada en los complejos presentados en esta *Memoria*, se omite en la mayor parte de los casos para facilitar la lectura. Para la discusión de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  los átomos del ligando se enumeran de la forma presentada en la **Figura II.8**.

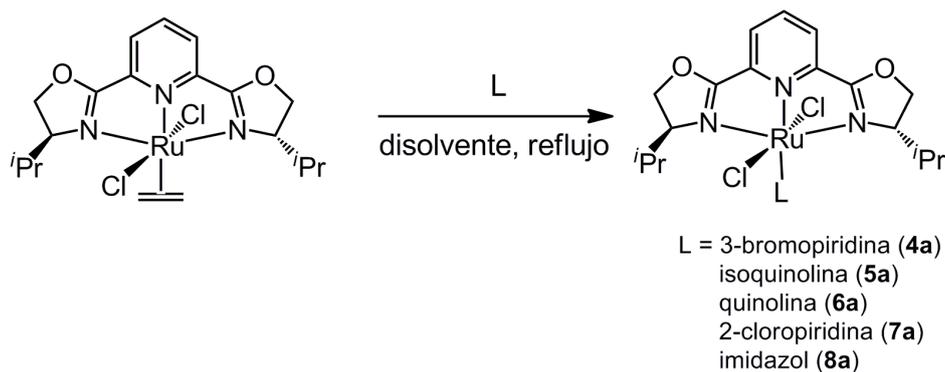


**Figura II.8.** *i*Pr-pybox y Ph-pybox.

Todos los complejos descritos en la *parte II* de esta *Memoria* se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear. Los espectros de RMN se describen con detalle para los complejos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(3-bromopiridina)( $\kappa^3-N,N,N$ -*i*Pr-pybox)] (**4a**) y *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(3-bromopiridina)( $\kappa^3-N,N,N$ -Ph-pybox)] (**4b**). Para el resto de complejos incluidos en esta *Memoria* sólo se discutirán los aspectos más relevantes de dichos espectros. En la *Parte Experimental II* se encuentran recogidos los datos espectroscópicos de RMN para cada nuevo derivado, los picos más característicos de los espectros de masas (electrospray) y/o los datos de análisis elemental de C, H y N.

**3.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-<sup>i</sup>Pr-pybox)] (L = 3-BROMOPIRIDINA (4a), ISOQUINOLINA (5a), QUINOLINA (6a), 2-CLOROPIRIDINA (7a), IMIDAZOL (8a)).**

La reacción del complejo de rutenio *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-<sup>i</sup>Pr-pybox)] con 1.5 equivalentes del ligando *N*-dador en diclorometano a reflujo (complejos (4a), (5a) y (8a)), o metanol a reflujo (complejos (6a) y (7a)), favorece la sustitución de la molécula de etileno y la coordinación del ligando L originando de forma estereoselectiva los complejos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-<sup>i</sup>Pr-pybox)] (L = 3-bromopiridina (4a), isoquinolina (5a), quinolina (6a), 2-cloropiridina (7a), imidazol (8a)) con altos rendimientos.



**Esquema II.5.** Síntesis de los complejos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(<sup>i</sup>Pr-pybox)] (L = *N*-dador).

Los complejos son sólidos oscuros estables al aire. Son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, metanol, acetona, cloroformo e insolubles en disolventes tales como éter dietílico, *n*-hexano, heptano y pentano.

Estos compuestos se han caracterizado espectroscópicamente mediante resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y espectroscopía de masas. Los datos se recogen, de manera detallada, en la *Parte Experimental II*.

Todos los productos, salvo el complejo **6a**, presentan espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  cuyo patrón se corresponde con los isómeros *trans* con simetría  $C_2$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **4a-8a** aparecen las señales características del ligando  $^i\text{Pr}$ -pybox, así como de los correspondientes ligandos auxiliares *N*-dadores (ver *Parte Experimental II*). En concreto, para el complejo **4a**, los cuatro restos metilo de los isopropilos del ligando pybox aparecen como dos dobletes a 0.83 y 0.74 ppm, con una  $J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz. Los protones  $\text{CHMe}_2$ , resuenan como un multiplete a 1.70 ppm. Las señales de los protones  $\text{CH}^i\text{Pr}$  de los anillos oxazolina se pueden ver a 4.25 ppm como un multiplete. Los protones  $\text{OCH}_2$  de estos anillos aparecen a 4.89 y 4.79 ppm generando dos multipletes. Las señales correspondientes a los H del anillo piridina del ligando pybox se observan en la zona de aromáticos como dos multipletes a 7.71 ( $\text{H}^{3,5}$ ) y 7.58 ( $\text{H}^4$ ) ppm. Las señales correspondientes a los cuatro protones del ligando 3-bromopiridina resuenan como cuatro multipletes a 9.96, 9.77, 8.02 y 7.28 ppm. Los espectros de protón de los complejos **5a**, **7a** y **8a** presentan el mismo pattern de señales que el complejo **4a**. En los espectros de **7a** y **8a** se observan señales más anchas que no se resuelven incluso realizando los espectros de  $^1\text{H}$  a baja temperatura (233 K). En el caso del compuesto **6a**, se observa un multiplete a 7.72 ppm correspondiente a los protones  $\text{H}^{3,5}$  de la piridina. La señal del  $\text{H}^4$  de dicho grupo se encuentra solapada con los hidrógenos de la quinolina a 7.76-7.54 ppm (multiplete). En el espectro aparecen también dos señales para los protones  $\text{CH}^i\text{Pr}$  a 4.54 y 4.40 ppm, tres señales multiplete para los protones  $\text{OCH}_2$  (4.92, 4.83 y 4.74 ppm) y cuatro señales para los restos metilo de los isopropilos a 0.73, 0.66, 0.58 y 0.41 ppm. El desdoblamiento de estas señales puede ser debido a los impedimentos estéricos generados por el ligando auxiliar, que reducen la simetría de la molécula. El desdoblamiento de algunas señales en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del

complejo **6a** podría indicar una disposición *cis* de los dos ligandos Cl<sup>-</sup> aunque en los complejos en los que se da esta situación<sup>13</sup> se observa, generalmente, la inequivalencia de los carbonos C<sup>2,6</sup> y C<sup>3,5</sup> del anillo piridina, pero también los de los átomos de carbono de los dos anillos oxazolina. La resolución de la estructura del complejo **6a** por difracción de rayos X de monocristal será interesante para confirmar el estereoisómero que se ha obtenido.

En los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se pueden ver también las señales que ponen de manifiesto la presencia de los ligandos coordinados al centro metálico. Para el complejo **4a** aparecen dos singuletes a 19.3 y 15.5 ppm correspondientes a los cuatro metilos de los isopropilos. Los CH unidos a estos, se observan como un singulete a 29.9 ppm. Los CH<sup>i</sup>Pr de los anillos oxazolina aparecen como un único singulete a 68.9 ppm y los OCH<sub>2</sub> de estos anillos resuenan a 71.5 ppm. En la zona de los aromáticos se encuentran tanto las señales correspondientes a la piridina del ligando pybox, a 123.0 ppm (C<sup>3,5</sup>), 128.4 ppm (C<sup>4</sup>) y 151.6 ppm siendo esta la señal correspondiente a los carbonos cuaternarios C<sup>2,6</sup>, como las debidas al ligando 3-bromopiridina (157.0, 154.3, 138.5, 124.5 y 119.9 ppm). La señal situada a campos más bajos corresponde a los carbonos cuaternarios OCN y aparece a 166.1 ppm. En los compuestos **5a**, **7a** y **8a** observamos el mismo pattern de señales para el ligando pybox que en el complejo **4a**, lo que está de acuerdo con la presencia del eje de simetría C<sub>2</sub>. En el complejo **6a** se observan cuatro señales singulete para los carbonos OCN, OCH<sub>2</sub>, CH<sup>i</sup>Pr y CHMe<sub>2</sub> mientras que presenta dos señales singulete para los C<sup>2,6</sup> (152.6, 150.5 ppm) y otras dos señales para los carbonos C<sup>3,5</sup> del anillo piridina (123.6, 123.3 ppm). En el caso del compuesto **7a** algunas señales no se pueden distinguir del ruido de fondo y no se ha conseguido obtener un espectro mejor cambiando el disolvente o realizando el espectro a baja temperatura.

Los valores de la conductividad molar para una disolución  $3 \cdot 10^{-4}$  M en acetona ( $\Lambda_M = 3$  (**4a**), 0 (**5a**), 10 (**6a**), 2 (**7a**), 14 (**8a**) S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) se encuentran dentro del rango habitual para especies neutras<sup>20</sup>.

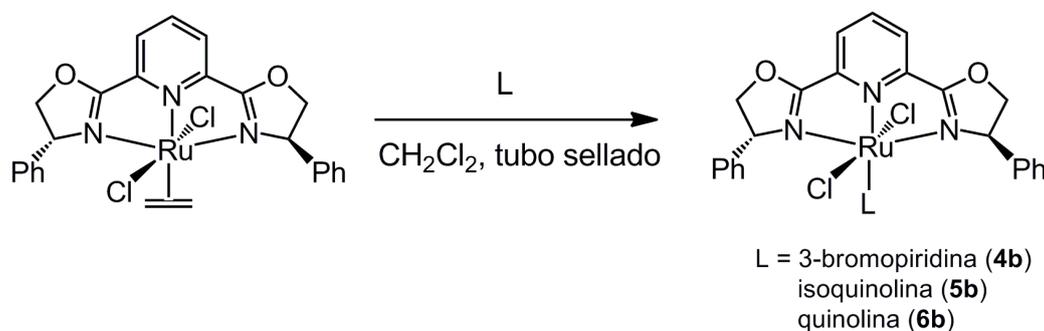
Los complejos **4a-8a** se han caracterizado por espectroscopía de masas de electrospray. En los complejos **4a**, **5a**, **6a** y **8a** se obtiene el ion molecular con una abundancia del 100%. Sin embargo, para el compuesto **7a** se observa como señal mayoritaria  $m/z = 553.1$  que corresponde a  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl})(^i\text{Pr-pybox})-\text{Cl}]^+$  con una abundancia del 59%.

El análisis elemental de C, H y N de estos compuestos se ha realizado en varias ocasiones y en todos los casos se han obtenido resultados erróneos posiblemente debido a una mala combustión de los mismos.

Se han obtenido cristales del complejo **4a** aunque estos cristales están pendientes de resolución por difracción de rayos X de monocristal.

**3.2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-Ph-pybox)] (L = 3-BROMOPIRIDINA (4b), ISOQUINOLINA (5b), QUINOLINA (6b)).**

La reacción del complejo de rutenio *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-Ph-pybox)] con el correspondiente ligando *N*-dador (1:1.5) en diclorometano en un tubo sellado, sumergido en un baño a 55 °C, produce la sustitución de la molécula de etileno y la coordinación del ligando L originando los complejos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-Ph-pybox)] (L= 3-bromopiridina (4b), isoquinolina (5b), quinolina (6b)).



**Esquema II.6.** Síntesis de los complejos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(Ph-pybox)] (L = *N*-dador).

Los complejos son sólidos morado oscuro estables al aire. Son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, metanol, acetona, cloroformo e insolubles en disolventes tales como éter dietílico, *n*-hexano, heptano y pentano.

Estos compuestos se han caracterizado analítica y espectroscópicamente mediante resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, espectroscopía de masas y análisis elemental de C, H y N. Los datos se recogen, de manera detallada, en la *Parte Experimental II*.

Los complejos presentan espectros de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} cuyo patrón se corresponde, en general, con los isómeros *trans* con simetría C<sub>2</sub>. Sin embargo, en

algunos casos se observa el desdoblamiento de algunas señales, como en el caso del complejo **5b**.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se pueden ver las señales características del ligando Ph-pybox y de los correspondientes ligandos auxiliares *N*-dadores. Los resultados se recogen en la *Parte Experimental II*. Como ejemplo, en el espectro de  $^1\text{H}$  del complejo **4b** los protones de los  $\text{OCH}_2$  de los anillos oxazolina del ligando pybox resuenan como dos multipletes a 5.29 y 4.55 ppm. Los CH de estos anillos unidos a los fenilos, resuenan a 5.17 ppm generando un multiplete y los anillos fenilo aparecen a 6.94 ppm. Las señales correspondientes a los protones de la piridina se observan como un doblete a 7.80 ppm para los  $\text{H}^{3,5}$  y un triplete a 7.61 ppm para el  $\text{H}^4$  ( $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz). Finalmente, las señales correspondientes al ligando auxiliar (3-bromopiridina), aparecen en la zona de aromáticos a 8.97, 8.93, 7.38 y 6.45 ppm. En el caso del complejo **5b** las señales de los CH de las oxazolinas aparecen desdoblados como dos multipletes a 5.38-5.21 (solapado con dos hidrógenos de  $\text{OCH}_2$ ) y a 5.14 ppm. El desdoblamiento de estas señales puede ser debido a los impedimentos estéricos generados por el ligando auxiliar, que reducen la simetría de la molécula. El resto de señales de este complejo, así como las señales del derivado **6b**, presentan el mismo pattern que en el complejo **4b**.

Para los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **4b**, **5b** y **6b** se observan las señales correspondientes al ligando Ph-pybox, así como aquellas propias de los ligandos auxiliares, mostrando, en general, la presencia del eje de simetría  $\text{C}_2$ . Para el compuesto **4b** las señales correspondientes a los carbonos  $\text{CHPh}$  de las oxazolinas aparecen a 69.1 ppm. Los carbonos  $\text{OCH}_2$  de estos anillos resuenan a 78.4 ppm. Las señales correspondientes a los anillos fenilo, a la piridina del ligando Ph-pybox y al ligando *N*-dador (3-bromopiridina) aparecen en la zona de aromáticos entre

122 y 156 ppm. En particular, las señales de la piridina se observan a 152.0 ppm ( $C^{2,6}$ ), 128.3 ( $C^4$ ) y 123.3 ( $C^{3,5}$ ) ppm. A campos más bajos, 167.9 ppm, se encuentra la señal correspondiente al OCN. En el caso de los complejos **5b** y **6b** las señales muestran un pattern de señales similar, sin embargo, para el complejo **5b**, se puede apreciar un desdoblamiento en las señales correspondientes a los carbonos  $C^{2,6}$  (152.6 y 152.1 ppm),  $C^{3,5}$  (123.4 y 123.3 ppm) de la piridina y a los  $OCH_2$  de los anillos oxazolina (78.5, 78.4 ppm) del ligando pybox.

Los valores de la conductividad molar para una disolución  $3 \cdot 10^{-4}$  M en acetona ( $\Lambda_M = 3$  (**4b**), 1 (**5b**), 1 (**6b**)  $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ) confirman el carácter neutro de los complejos<sup>20</sup>.

Los complejos **4b-6b** se han caracterizado por espectroscopía de masas de electrospray. En los complejos **4b** y **5b** se obtiene el ion molecular con una abundancia del 100% y del 85%, respectivamente. Sin embargo, para el compuesto **6b** se observa como señal mayoritaria  $m/z = 635.10$  que corresponde a la especie  $[RuCl_2(C_9H_7N)(Ph-pybox)-Cl]^+$  con una abundancia del 100%; además con una abundancia del 59% aparece una señal  $m/z = 676.10$  correspondiente a  $[RuCl_2(C_9H_7N)(Ph-pybox)-Cl+NCMe]^+$ .

El análisis elemental de C, H y N de los complejos **4b** y **5b** confirma la estequiometría propuesta.

### **3.3. PARTE EXPERIMENTAL II**

### 3.3. PARTE EXPERIMENTAL II

#### 3.3.1. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN Y DE PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PARTIDA

Las condiciones generales de reacción se recogen en la *Parte Experimental I* (pag 24).

Los complejos precursores *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(<sup>i</sup>Pr-pybox)]<sup>7</sup> y *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(Ph-pybox)]<sup>21</sup> se han preparado según métodos descritos en la bibliografía. El resto de los reactivos son comerciales y se han utilizado sin posterior purificación.

**3.3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-<sup>i</sup>Pr-pybox)] (L = 3-BROMOPIRIDINA (4a), ISOQUINOLINA (5a), QUINOLINA (6a), 2-CLOROPIRIDINA (7a), IMIDAZOL (8a)).**

Sobre una disolución del complejo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-<sup>i</sup>Pr-pybox)] (0.030 g, 0.06 mmol) en 10 mL de diclorometano (metanol en el caso de los complejos (6a) y (7a)) se añade el ligando L (0.09 mmol). La mezcla de reacción se agita a reflujo durante cuatro horas y media. Transcurrido dicho tiempo, la disolución se lleva a sequedad. La posterior adición de éter dietílico (aproximadamente 10-15 mL) provoca la precipitación de un sólido oscuro. Finalmente, el líquido sobrenadante se decanta y el sólido se seca a presión reducida.

---

**4a**

---

**Fórmula Molecular:** C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrRu

**Peso molecular:** 631.36 g/mol.

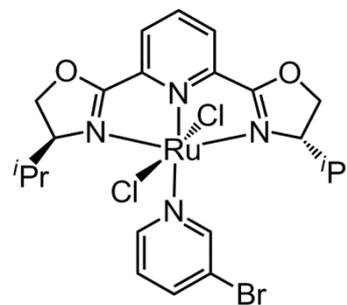
**Rendimiento:** 87 %.

**Color:** morado oscuro.

**EM (ESI):**  $m/z = 631.97$  [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr)(<sup>i</sup>Pr-pybox)]<sup>+</sup> (100%).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 300.13 MHz):** 9.96 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 9.77 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 8.02 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 7.71 (m, 2H, H<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.58 (m, 1H, H<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.28 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 4.89 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.79 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.25 (m, 2H, CH<sup>i</sup>Pr), 1.70 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 0.83 (d, J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 0.74 (d, J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 100.61 MHz):** 166.1 (s, OCN), 157.0, 154.3 (2s, CH C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 151.6 (s, C<sup>2,6</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 138.5 (s, CH C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 128.4 (s, C<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 124.5



(s, CH C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 123.0 (s, C<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 119.9 (s, C<sup>ipso</sup> C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 71.5 (s, OCH<sub>2</sub>), 68.9 (s, CH<sup>i</sup>Pr), 29.9 (s, CHMe<sub>2</sub>), 19.3, 15.5 (2s, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

---

**5a**


---

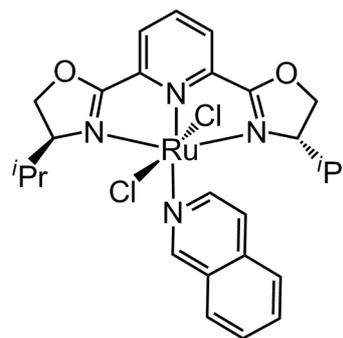
**Fórmula Molecular:** C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 602.52 g/mol.

**Rendimiento:** 98 %.

**Color:** morado oscuro.

**EM (ESI):**  $m/z = 602.08$  [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)(<sup>i</sup>Pr-pybox)]<sup>+</sup> (100%).



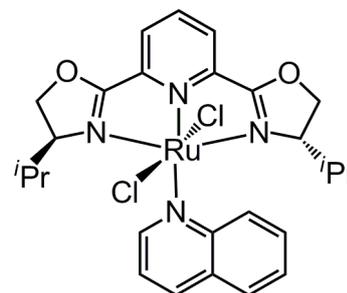
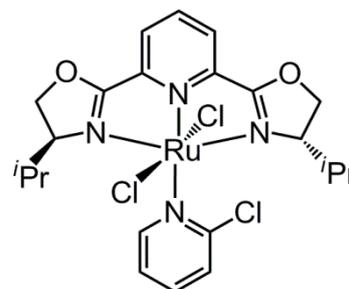
**<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t.a., 300.13 MHz):** 10.48 (s, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 9.69 (d, J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 8.16 (d, J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 8.04 (m, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 7.91-7.57 (m, 6H, H<sup>3,4,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 4.92 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.81 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (m, 2H, CH<sup>i</sup>Pr), 1.66 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 0.72 (d, J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>), 0.65 (d, J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 100.61 MHz):** 166.1 (s, OCN), 159.0 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 151.8 (s, C<sup>2,6</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 148.1 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 143.3, 135.2 (2s, C C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 131.2 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 128.9, 127.8, 127.7, 126.5 (4s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, C<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 122.8 (s, C<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 120.4 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 71.4 (s, OCH<sub>2</sub>), 69.1 (s, CH<sup>i</sup>Pr), 29.7 (s, CHMe<sub>2</sub>), 19.3, 15.4 (2s, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

**6a****Fórmula Molecular:** C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ru**Peso molecular:** 602.52 g/mol.**Rendimiento:** 93 %.**Color:** morado oscuro.**EM (ESI):**  $m/z = 602.08$  [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)(<sup>i</sup>Pr-pybox)]<sup>+</sup> (100%).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 400.13 MHz):** 10.19 (d, J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 9.52 (d, J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 8.39 (d, J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 7.96 (d, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 7.85-7.78 (m, 2H), 7.66-7.54 (m, 2H) (H<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 7.72 (d, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 4.92 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.83 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 4.74 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 1H, CH<sup>i</sup>Pr), 4.40 (s, 1H, CH<sup>i</sup>Pr), 1.23 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 0.73 (s, 3H, CHMe<sub>2</sub>), 0.66 (s, 3H, CHMe<sub>2</sub>), 0.58 (s, 3H, CHMe<sub>2</sub>), 0.41 (s, 3H, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 100.61 MHz):** 166.2 (s, OCN), 159.5 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 152.6, 150.5 (2s, C<sup>2,6</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 137.6, 131.9 (2s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 129.5, 128.6, 128.4, 127.1 (4s, C<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 123.6, 123.3 (2s, C<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 120.3 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 71.0 (s, OCH<sub>2</sub>), 68.1 (s, CH<sup>i</sup>Pr), 29.3 (s, CHMe<sub>2</sub>), 19.7, 15.3 (2s, CHMe<sub>2</sub>) ppm.

**7a****Fórmula Molecular:** C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ru**Peso molecular:** 586.9 g/mol.**Rendimiento:** 46 %.**Color:** granate oscuro.**EM (ESI):**  $m/z = 553.1$  [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCl)(<sup>i</sup>Pr-pybox)-Cl]<sup>+</sup> (59%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , t.a., 300.13 MHz): 8.42 (m, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$ ), 8.10 (m, 2H,  $\text{H}^{3,5}$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 7.68-7.29 (m, 4H,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$ ,  $\text{H}^4$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 4.79 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.40 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.14 (m, 2H,  $\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 1.60 (m, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.97 (m, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.56 (m, 6H,  $\text{CHMe}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , t.a., 100.61 MHz): 150.3, 140.3, 139.1, 137.1 (4s, CH  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$ ), 125.0 (s,  $\text{C}^4$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 122.7 (s,  $\text{C}^{3,5}$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 73.4 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 72.5 (s,  $\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 35.5 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 22.6, 14.7 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ) ppm.

---

## 8a

---

**Fórmula Molecular:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2\text{Ru}$

**Peso molecular:** 541.44 g/mol.

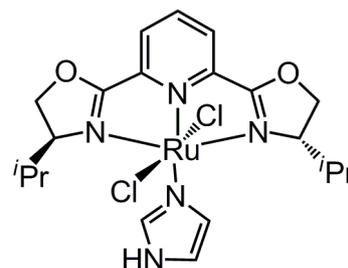
**Rendimiento:** 82 %.

**Color:** morado oscuro.

**EM (ESI):**  $m/z = 541.06$  [ $\text{RuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(^i\text{Pr-pybox})$ ] $^+$  (100%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , t.a., 400.13 MHz): 10.4 (s, 1H, NH), 8.14 (s, 1H,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ), 7.88 (m, 2H,  $\text{H}^{3,5}$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 7.67 (m, 1H,  $\text{H}^4$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 7.11 (s.a, 1H,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ), 6.83 (s.a, 1H,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ), 5.52 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.94 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.70 (m, 2H,  $\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 1.40 (m, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.75 (s.a, 12H,  $\text{CHMe}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , t.a., 100.61 MHz): 165.1 (s, OCN), 151.7 (s,  $\text{C}^{2,6}$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 138.5, 135.4 (2s, NCH), 129.0 (s,  $\text{C}^4$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 121.7 (s,  $\text{C}^{3,5}$   $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ), 115.3 (s, NCHN), 69,8 (s,  $\text{OCH}_2$ ), 67.2 (s,  $\text{CH}^i\text{Pr}$ ), 31.0 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 19.5, 16.9 (2s,  $\text{CHMe}_2$ ) ppm.



### 3.3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-Ph-pybox)] (L = 3-BROMOPIRIDINA (4b), ISOQUINOLINA (5b), QUINOLINA (6b)).

Sobre una disolución del complejo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(κ<sup>3</sup>-N,N,N-Ph-pybox)] (0.030 g, 0.053 mmol) en 10 mL de diclorometano se añade el ligando L (0.079 mmol). La mezcla de reacción se agita durante cinco horas y media en un tubo sellado, sumergido en un baño a 55°C. Transcurrido dicho tiempo, la disolución se lleva a sequedad. La posterior adición de éter dietílico (aproximadamente 10-15 mL) provoca la precipitación de un sólido oscuro. Finalmente, el líquido sobrenadante se decanta y el sólido se seca a presión reducida.

---

#### 4b

---

**Fórmula Molecular:** C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrRu

**Peso molecular:** 699.39 g/mol.

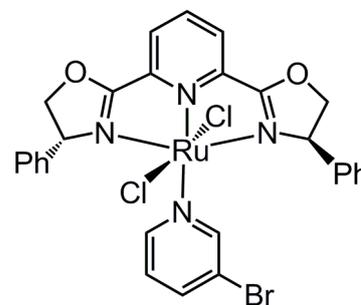
**Rendimiento:** 62 %.

**Color:** morado oscuro.

**EM (ESI):**  $m/z = 700.00$  [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr)(Ph-pybox)]<sup>+</sup> (100%).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 400.13 MHz):** 8.97 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 8.93 (d, J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 7.80 (d, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.61 (t, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, H<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.38 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 6.94 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.45 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 5.29 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.17 (m, 2H, CHPh), 4.55 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 100.61 MHz):** 167.9 (s, OCN), 155.7 (s, CH C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 153.6 (s, C<sup>ipso</sup> C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 153.4 (s, CH C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 152.0 (s, C<sup>2,6</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 137.4 (C<sup>ipso</sup>



Ph), 137.1 (s, CH C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 128.3 (s, C<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, Ph), 123.3 (s, C<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 122.8 (s, CH C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr), 78.4 (s, OCH<sub>2</sub>), 69.1 (s, CHPh) ppm.

**Análisis elemental (%): Calculado (C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrRu·0.5 Et<sub>2</sub>O): C: 48.93; H: 3.83; N: 7.61. Encontrado: C: 48.49; H: 3.93; N: 7.63.**

## 5b

**Fórmula Molecular:** C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ru

**Peso molecular:** 670.55 g/mol.

**Rendimiento:** 58 %.

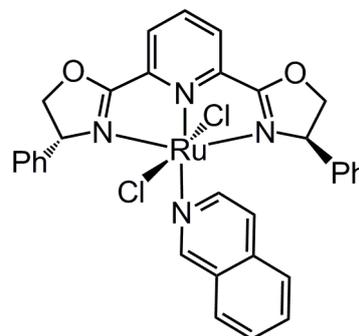
**Color:** morado oscuro.

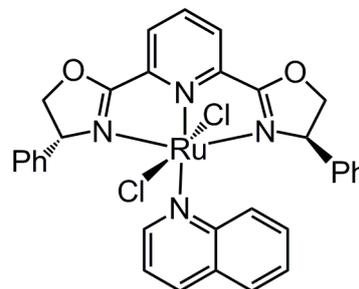
**EM (ESI):**  $m/z = 670.10$  [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)(Ph-pybox)]<sup>+</sup> (85%).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 400.13 MHz):** 9.31 (m, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 8.58 (m, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 7.99 (d, J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 2H, H<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.83 (m, 3H, H<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, Ph), 7.73-7.59 (m, 13H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, Ph), 5.38-5.21 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>, CHPh), 5.14 (m, 1H, CHPh), 4.56 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 100.61 MHz):** 168.0 (s, OCN), 158.6 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 152.6, 152.1 (2s, C<sup>2,6</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 147.5, 137.6 (2s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 134.3, 130.4 (2s, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 128.2, 128.1, 128.0, 127.8, 127.6, 127.5 (6s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, C<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, Ph), 126.2, 125.6 (2s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 123.4, 123.3 (2s, C<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 118.6 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 78.5, 78.4 (2s, OCH<sub>2</sub>), 69.1 (s, CHPh) ppm.

**Análisis elemental (%): Calculado (C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrRu): C: 57.32; H: 3.91; N: 8.36. Encontrado: C: 57.33; H: 3.92; N: 7.98.**



**6b****Fórmula Molecular:** C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ru**Peso molecular:** 670.55 g/mol.**Rendimiento:** 43 %.**Color:** morado oscuro.**EM (ESI):**  $m/z = 635.10$  [RuCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)(Ph-pybox)-Cl]<sup>+</sup> (100%); 676.10[RuCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)(Ph-pybox)-Cl+NCMe]<sup>+</sup> (59%).

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 400.13 MHz):** 9.55 (d, J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 9.39 (d, J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 7.84 (m, 2H, H<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 7.73 (d, J<sub>HH</sub> = 5.4 Hz, 1H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 7.65-7.56 (m, 2H), 7.48-7.34 (m, 2H) (H<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 6.80 (m, 11H, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N, Ph), 5.44 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (m, 2H, CHPh) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, t.a., 100.61 MHz):** 168.3 (s, OCN), 159.0 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 152.9 (s, C<sup>2,6</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 137.0 (s, C C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 136.1, 132.0, 129.5 (3s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 128.9 (s, C<sup>4</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 128.6 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 128.4, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 126.6 (6s, Ph), 126.2 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 123.9 (s, C<sup>3,5</sup> C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), 121.1 (s, C C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 119.6 (s, CH C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N), 77.9 (s, OCH<sub>2</sub>), 73.5 (s, CHPh), 70.0 (s, OCH<sub>2</sub>) ppm.

#### **3.4. BIBLIOGRAFÍA II**

### 3.4. BIBLIOGRAFÍA II

1. (a) *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252 (5-7), 471–809: revisiones sobre catálisis enantioselectiva; (b) *Fundamentals of Asymmetric Catalysis*, P. J. Walsh, M. C. Kozlowski; University Science Books: Sausalito, CA. **2008**; (c) P. J. Walsh, H. Li, C. A. de Parrodi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2503; (d) *New Frontiers in Asymmetric Catalysis*, K. Mikami and M. Lautens (Eds.), Wiley Hoboken, NJ **2007**; (d) *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima, Wiley: NY, **2000**; (e) *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), Springer, New York, **1999**; (f) *Chirality in Industry*, A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby (Eds.), Wiley **1997**; (g) *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, R. Noyori, Wiley, New York **1994**.
2. *Nobel Lectures en Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**: K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2024; R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008; W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1998.
3. F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2159-2231.
4. Revisiones recientes: (a) S. O'Reilly, P. J. Guiry, *Synthesis* **2014**, 46, 722–739; (b) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 284-437; (c) G. C. Hargaden, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2505–2550; (d) R. Rasappan, D. Laventine, O. Reiser, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 702–714; (e) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3561–3651; (f) H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4151–4202.
5. (a) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, 8, 846-848; (b) H. Nishiyama, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, 10, 500-508.

6. G. Desimoni, G. Faita, P. Quadrelli, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119-3154.
7. H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223-2224.
8. (a) M. K. Tse, S. Bhor, M. Klawonn, G. Anilkumar, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Döbler, W. Mägerlein, H. Hugl, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1875-1888; (b) S. Bohr, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Döbler, W. Mägerlein, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 263-267.
9. D. Cuervo, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 425-432.
10. D. Cuervo, E. Menéndez-Pedregal, J. Díez, M. P. Gamasa, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1861-1867.
11. E. Vega, E. Lastra, M. P. Gamasa, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6193-6198.
12. Patente: “Síntesis enantioselectiva de aminas quirales mediante hidrogenación catalítica asimétrica con complejos de rutenio” (P201330121). A. Pizzano, M. P. Gamasa, E. Lastra, E. Menéndez-Pedregal, M. Vaquero, **2013**.
13. V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, L. Iglesias, S. García-Granda, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2874-2879.
14. E. Milczek, N. Boudet, S. Blakey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6825-6828.
15. E. Menéndez-Pedregal, J. Díez, A. Manteca, J. Sánchez, A. C. Bento, R. García-Navas, F. Mollinedo, M. P. Gamasa, E. Lastra, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13955-13967.
16. Y. Motoyama, O. Kurihara, T. Naitoh, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2000**, *19*, 1025-1034.
17. H. Nishiyama, T. Naitoh, Y. Motoyama, K. Aoki, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3509-3513.
18. X. Hua, M. Shang, A. G. Lappin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3735-3740.

19. Revisiones: (a) N. Pannetier, J. B. Sortais, J. T. Issenhuth, L. Barloy, C. Sirlin, A. Holuigue, L. Lefort, L. Panella, J. G. de Vries, M. Pfeffer, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2844-2852; (b) C. Wang, X. Wu, J. Xiao, *Chem. Asian. J.* **2008**, 3, 1750-1770; (c) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1300-1308; (d) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226-236; (e) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237-248.
20. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81-122.
21. H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 1247-1262.

#### **4. CONCLUSIONES**

#### 4. CONCLUSIONES

- Se ha abordado la síntesis de complejos catiónicos de iridio (III) empleando distintos carbenos *N*-heterocíclicos funcionalizados. Estos complejos presentan los ligandos carbeno (3-metil-1-propenilimidazol-2-ilideno y 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno) coordinados  $\kappa^3 C,C,C$  al centro metálico (complejos **1** y **2**).
- El intercambio del contraanion cloruro por  $PF_6^-$  en el complejo **2** ha permitido preparar el complejo  $[Ir(\eta^5-C_5Me_5)Cl(\kappa^3-C,C,C-NHC)][PF_6]$  (NHC = 1-bencil-3-propenilimidazol-2-ilideno) (**3**) más estable.
- Estos complejos de iridio (III) se han caracterizado por resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y de  $^{13}C\{^1H\}$  y por espectrometría de masas de electrospray.
- Se han sintetizado y caracterizado nuevos complejos neutros de rutenio (II)  $[RuCl_2(L)(\kappa^3-N,N,N-^iPr-pybox)]$  con el ligando enantiopuro (*S,S*)-*i*Pr-pybox y distintos ligandos *N*-dadores como 3-bromopiridina (**4a**), isoquinolina (**5a**), quinolina (**6a**), 2-cloropiridina (**7a**) e imidazol (**8a**).
- Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de nuevos complejos neutros de rutenio (II)  $[RuCl_2(L)(\kappa^3-N,N,N-Ph-pybox)]$  con el ligando enantiopuro (*R,R*)-Ph-pybox y distintos ligandos *N*-dadores como 3-bromopiridina (**4b**), isoquinolina (**5b**) y quinolina (**6b**).
- Los complejos **4a-8a** y **4b-6b** se han caracterizado por resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y de  $^{13}C\{^1H\}$ , por espectrometría de masas de electrospray y/o análisis elemental de C, H, N.