



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO DE LA CAPACIDAD COORDINANTE DE
LIGANTES MERCAPTOPYRIDÍNICOS EN
COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE IRIDIO”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

P R E S E N T A

ALBERTO ARISTEO DOMÍNGUEZ

DIRECTORES:

DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA
DR. JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ ÁVILA

CO-DIRECTOR:

Q. JOSÉ ROBERTO PIOQUINTO MENDOZA

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO ENERO DE 2011



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de Licenciatura en Química **Alberto Aristeo Domínguez**, quien presenta el trabajo de titulación “**Estudio de la capacidad coordinante de ligantes mercaptopiridínicos en complejos organometálicos de Iridio**” después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

| | | |
|-------------------|----------------------------------|--|
| PRESIDENTE: | Dra. Noemí Andrade López | |
| PRIMER VOCAL: | Dra. Verónica Salazar Pereda | |
| SEGUNDO VOCAL: | Dra. Rosa Ángeles Vázquez García | |
| TERCER VOCAL: | Dra. Gloria Sánchez Cabrera | |
| SECRETARIO: | Dra. Susana Rojas Lima | |
| PRIMER SUPLENTE: | Dr. Julián Cruz Borbolla | |
| SEGUNDO SUPLENTE: | Dr. José Antonio Rodríguez Ávila | |

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
 “Amor, Orden y Progreso”
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 12 de enero de 2011.

Dra. Claudia Coronel Olivares.
 Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
 DE HIDALGO**



**CENTRO DE INVESTIGACIONES
 QUÍMICAS**

Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo
 Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
 Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
 Tel: (771)7172000 ext. 2218 Fax. 6502
 E mail: ccoronel@uah.edu.mx





QUÍMICA
UAEH

DEDICATORIA

Mi tesis la dedico a toda mi familia con todo mi amor y cariño.

A ti Dios que me diste la oportunidad de vivir y de regalarme una familia maravillosa, por ayudarme a levantarme en mis fracasos, por aprender de ellos y principalmente por permitirme terminar mi carrera profesional gracias Dios Mío.

Para mi madre, por su comprensión y ayuda en momentos malos y menos malos. Me ha enseñado a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento. Me ha dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor y sin pedir nunca nada a cambio.

A mi Abuelo, por estar siempre en los momentos importantes de mi vida, por ser el ejemplo para salir adelante y por los consejos que han sido de gran ayuda para mi vida y crecimiento.

A mis hermanos Cynthia, Adrián y Ricardo, gracias por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho.

A mi recién sobrina Danna, es un regalo que Dios que ha mandado a nuestra familia para bendecirnos, cuando llega el nacimiento de un nuevo ser, es señal de que hay una nueva esperanza para continuar adelante.

Para Blanca Aurora, por su paciencia, por su comprensión, por su empeño, por su fuerza, por su amor, por ser tal y como es, porque la amo. Es la persona que más directamente ha sufrido las consecuencias del trabajo realizado.

A todos ellos, muchas gracias de todo corazón.

AGRADECIMIENTOS

Primero y como más importante, me gustaría agradecer sinceramente a mi director de Tesis, Dra. Verónica Salazar Pereda, por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección, por su esfuerzo y dedicación. Sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia y su motivación han sido fundamentales para mi formación, gracias por inculcar en mí un sentido de seriedad, responsabilidad, sin los cuales no podría tener una buena formación académica.

Gracias al Dr. José Antonio Rodríguez Ávila por otorgarme la beca con la cual me fue posible concluir esta tesis.

En especial deseo agradecer a mi Co-Director Q. José Roberto Pioquinto Mendoza, por toda la paciencia y su valioso tiempo, conocimientos que me sirvieron de gran ayuda, gracias por todo el apoyo.

Gracias a mis amigos y compañeros del laboratorio Félix, Arian, Mika, Lupita y Bere. Por hacer del laboratorio un lugar ameno. No voy a olvidar sus consejos, enseñanzas y ayuda durante el lapso de mi tesis.

Gracias a cada uno de los profesores que participaron en mi desarrollo profesional durante mi carrera, sin su ayuda y conocimientos no estaría en donde me encuentro ahora. A la Dra. Verónica, Dra. Gloria, Dra. Noemí, Dra. Susana, Dra. Rosa Ángeles, Dr. José Antonio y Dr. Julián, por aceptar ser parte del jurado para mi examen profesional y por sus valiosas aportaciones al trabajo.

“Hay hombres que luchan un día y son buenos. Hay otros que luchan un año y son mejores. Hay quienes luchan muchos años y son muy buenos. Pero hay los que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles.”

Bertolt Brecht

“Cada uno de nosotros está en la tierra para descubrir su propio camino, y jamás seremos felices si seguimos el de otro.”

James Van Praagh

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”.

Albert Einstein

La presente tesis fue dirigida por los Doctores Verónica Salazar Pereda y José Antonio Rodríguez Ávila y la Co-dirección del L. en Q. José Roberto Pioquinto Mendoza en el **Laboratorio 4** del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Parte de este trabajo se presentó en el 1er Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química.

“Estudio de la capacidad coordinante de ligantes piridínicos conteniendo a grupos tioles hacia complejos organometálicos de Iridio”

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco, a través de la división de Ciencias Básicas e Ingenierías y el Área de Química.

Cd. de México 27-29 de Octubre 2010.

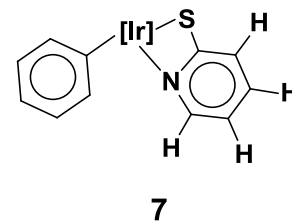
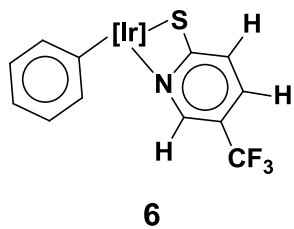
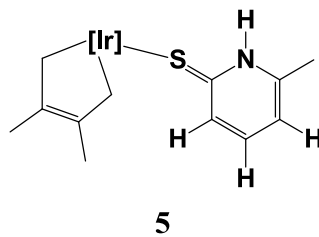
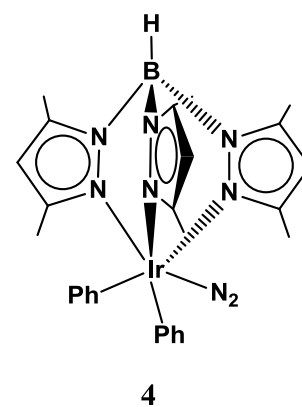
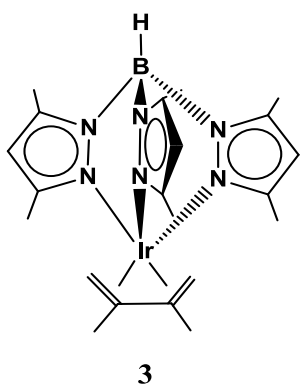
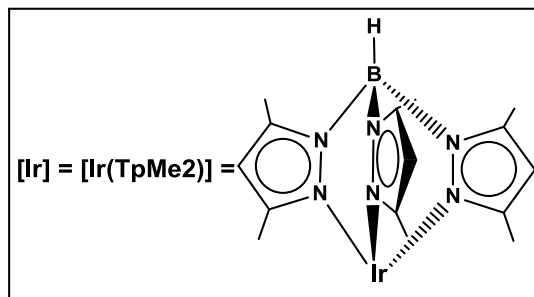
Esta tesis se realizó con el financiamiento del proyecto “Diseño y Validación de Sistemas Automatizados de Separación Magnética en Flujo” apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-REF: CB-2006/61310) y al proyecto CONACyT REF-84453.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1.- COMPLEJOS SINTETIZADOS. | 1 |
| 2.- ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIMBOLOS..... | 2 |
| 3.- RESUMEN. | 5 |
| 4.- GENERALIDADES. | 6 |
| 4.1 Ligantes tiolato..... | 6 |
| 4.2 Ligantes S—donadores..... | 8 |
| 4.3 Ligantes del tipo hidrottris(pirazolil)borato. | 10 |
| 4.4 Complejos tipo dieno. | 12 |
| 5.- ANTECEDENTES | 14 |
| 5.1 Reactividad del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ 3 | 14 |
| 5.2 Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{CMeCMe}=\text{CH}_2)]$ con el bis(trimetilsilil)acetileno (BTMSA). | 15 |
| 5.3 Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ 3 con difenilacetileno..... | 16 |
| 5.4 Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ 3 con acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD)..... | 16 |
| 5.5 Reactividad del dímero de Iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ 1 frente a 2,6-bis(oxazolin)piridina. | 17 |
| 5.6 Reactividad de mercaptopiridinas frente a complejos metálicos. | 20 |
| 5.7 Tautómeros de piridina..... | 22 |
| 5.8 Reactividad de complejos de rutenio y osmio frente a quinolina y la 8-metilquinolina. | 23 |
| 5.9 Complejos de Iridio con N_2 | 25 |
| 5.10 Síntesis y Reactividad del $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ 4 | 25 |
| 5.11 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ 4 frente a piridinas. | 26 |
| 6.- OBJETIVO GENERAL..... | 29 |
| 6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 29 |
| 7.- PARTE EXPERIMENTAL. | 30 |
| 7.1 Síntesis del hidrottris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio. | 31 |
| 7.2 Síntesis del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ 3 | 32 |
| 7.3 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ 3 | 33 |
| 7.4 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=(\text{Me})\text{C}-\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSCH}_3)]$ 5 | 34 |
| 7.5 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 6 | 36 |

| | |
|--|----|
| 7.6 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]$ 7 | 38 |
| 8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 40 |
| 8.1 Activación de la 6-metil-2-mercaptopiridina con el complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ 3 | 40 |
| 8.2 Caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=(\text{Me})\text{C}-\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSCH}_3)]$ 5 | 40 |
| 8.3 Espectroscopía de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CHCH}(\text{Me})=(\text{Me})\text{CH})(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSCH}_3)]$ 5 | 43 |
| 8.4 Espectroscopía de RMN de ^{13}C a 100 MHz en CDCl_3 para el complejo 5 | 45 |
| 8.5 Difracción de rayos X del complejo 5 | 47 |
| 8.6 Activación de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina con el complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ 4 | 48 |
| 8.7 Caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 6 | 49 |
| 8.8 Espectroscopía de RMN de ^1H a 500 MHz en CDCl_3 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 6 | 51 |
| 8.9 Espectroscopía de RMN de ^{13}C a 125 MHz en CDCl_3 para el complejo 6 | 53 |
| 8.10 Activación de la 2-mercaptopiridina con el complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ 4 | 56 |
| 8.11 Caracterización por IR del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]$ 7 | 56 |
| 8.12 Espectroscopía de RMN de ^1H a 500 MHz en CDCl_3 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]$ 7 | 58 |
| 8.13 Espectroscopía de RMN de ^{13}C a 100 MHz en CDCl_3 para el complejo 7 | 60 |
| 9.- CONCLUSIONES. | 64 |
| 10.- BIBLIOGRAFÍA. | 65 |

1.- COMPLEJOS SINTETIZADOS.



2.- ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIMBOLOS.

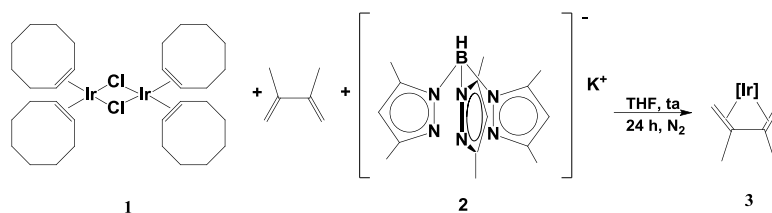
| | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Å | Angstrom, (1x10 ⁻⁸ cm) |
| Atm | Atmósfera |
| Ar | Aromático |
| BTMSA | Bis(trimetilsilil)acetileno |
| But | Butilo |
| Coe | Cicloocteno |
| CDCl ₃ | Cloroformo deuterado |
| CHTP | cicloheptatrieno |
| CH ₂ Cl ₂ | Diclorometano |
| Cp | Ciclopentadieno |
| Cq | Carbono cuaternario |
| °C | Grado Celsius |
| d | Doble |
| dd | Doble de doble |
| DMAD | Acetilen Dicarboxilato de Dimetilo. |
| dt | Doble de triple |
| dppe | 1,2-bis(difenilfosfino)etano |
| e ⁻ | electrones |
| g/mol | Gramos por mol |

| | |
|---------------------|--|
| HMBC | Heteronuclear Multiple Quantum Correlation por sus siglas en ingles. |
| Hpz | Hidropirazolil |
| Hz | Hertz |
| <i>i</i> -Pr-Pybox | 2,6-Bis[4'-(<i>S</i>)-isopropiloxazolin-2'-il]piridina |
| IR | Espectroscopía de infrarrojo |
| IR (f) | Espectroscopía de infrarrojo, banda fuerte |
| IR (m) | Espectroscopía de infrarrojo, banda mediana |
| IR (d) | Espectroscopía de infrarrojo, banda débil |
| <i>J</i> | Constante de Acoplamiento |
| KTpMe ₂ | Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio |
| L | Ligante |
| m | múltiple |
| Me | Metilo |
| mg | Miligramo |
| mmol | Milimol |
| MHz | Megahertz |
| mL | Mililitro |
| 2-S-py ⁻ | Anión de la 2-mercaptopiridina |
| Ph | Fenilo (C ₆ H ₅) |

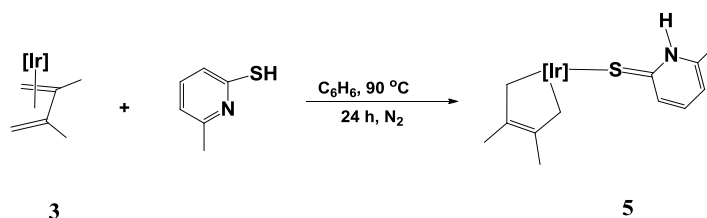
| | |
|-----------------------------------|---|
| ppm | Partes por millón |
| py | Piridina |
| pyS-Spy | Dimero de la 2-mercaptopiridina |
| pyS | piridintiolato |
| pz | Pirazolil |
| q | Cuádruple |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| RMN ^1H | Resonancia magnética nuclear de protón |
| RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ | Resonancia magnética nuclear de carbono trece |
| RMN $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ | Resonancia magnética nuclear de ^{13}C acoplado a protón |
| s | Simple |
| t | Triple |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TMS | Tetrametilsilano |
| Tp^{Me_2} | Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, [HB-(3,5-Mepz) $_3$] |
| Δ | Calentamiento / reflujo |

3.- RESUMEN.

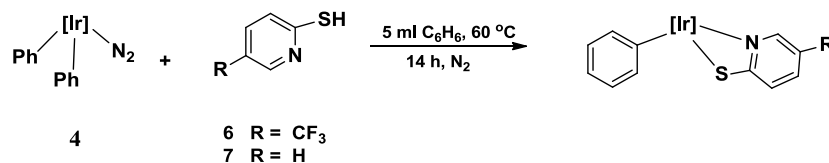
En este trabajo se describe la síntesis de los complejos organometálicos que contienen en su estructura al ligante $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ (**3**), y a los ligantes C_6H_5 - y N_2 (**4**). Estos complejos de partida se obtienen a partir de la reacción del dímico de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{-coe})_2]_2$ con el dieno correspondiente y la sal de KTP^{Me_2} .



Posteriormente se llevó a cabo la activación del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ **3**, con la 6-metil-2-mercaptopiridina, y con base al estudio realizado por RMN de ^1H y ^{13}C ha mostrado un cambio en el modo de coordinación del ligante dieno de $\eta^4:\pi^2$ a $\eta^2:\sigma^2$, cuyo estado de oxidación para el átomo de Ir es de (III), dando como resultado un complejo de composición $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2:\sigma^2-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2)(\text{MeC}_5\text{H}_3\text{NHS})]$ **5**.



Por último se llevó a cabo la activación del complejo de Ir(III) del tipo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4**, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina y la 2-mercaptopiridina. Estas reacciones con llevan a la generación de derivados con formación de enlaces Ir-S y Ir-N, incorporando así a los ligantes sulfurados.



4.- GENERALIDADES.

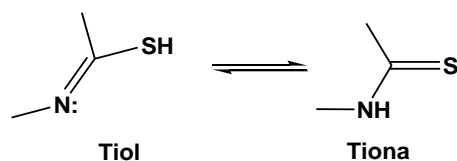
4.1 Ligantes tiolato.

Los aniones tiolato constituyen una clase importante de ligantes en química organometálica. En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de los complejos de metales de transición con este tipo de ligantes, debido al importante papel que desempeñan como especies intermediarias en diferentes procesos como la desulfuración de petróleo y la de compuestos organosulfurados en donde se presenta la formación y ruptura de enlaces C-S que son catalizadas en complejos de metales de transición.¹

Por otro lado, la versatilidad que tiene el átomo de azufre para la formación de puentes S-M-S ha dado lugar a la frecuente utilización de complejos homo y heterobimetálicos.¹ También se ha observado que los complejos tiolato tienen gran interés como especies modelo en el campo de la química bioinorgánica, ya que permiten proporcionar información sobre la estructura, el tipo de enlace y la actividad de ciertas moléculas de importancia biológica, como las nitrogenasas o las metalotioneinas.¹

Respecto a los llamados tiolatos asistidos, éstos se definen como ligantes en los que existe uno o varios heteroátomos adicionales al átomo de azufre y que pueden interactuar con el centro metálico. Recientemente se han reportado en la literatura numerosos estudios sobre los modos de interacción y la reactividad de complejos que contienen ligantes piridin y pirimidintiolatos.¹ Este tipo de ligantes son especialmente interesantes porque contienen grupos funcionales habituales en crudos petrolíferos, con capacidad de actuar como quelatos o formar puentes entre distintos centros metálicos, y en el caso de los derivados pirimidínicos sirven además como modelos bioquímicos ya que el grupo pirimidina es un constituyente de los ácidos nucleicos.

Existen en la literatura numerosos estudios relativos a los modos de interacción y la reactividad de complejos de metales de transición que contienen ligantes tiolatos asistidos. Este tipo de sistemas presentan tautomerismo tiol-tiona¹ (Esquema 1).



Esquema 1. Tautomerismo tiol-tiona.

El equilibrio entre los tautómeros en disolución puede modificarse mediante cambios en el pH. Por ejemplo, en medios fuertemente ácidos se formarán las especies totalmente protonadas (A), mientras que para valores del pH del tiol comprendidos entre 5 y 11 la desprotonación es posible en un amplio rango que permite obtener el anión tiolato correspondiente (B) con relativa facilidad (Figura 1).¹

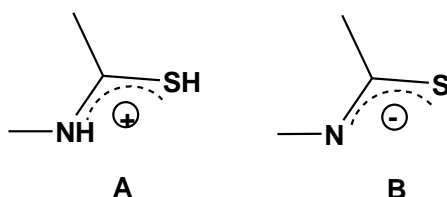


Figura 1. Especies resonantes tiol-tiona.

Dependiendo de las condiciones de reacción empleadas, estos ligantes se pueden coordinar a metales de transición, como moléculas neutras, o bien en los correspondientes aniones tiolato. En teoría, los ligantes neutros pueden coordinarse de cuatro formas monodentadas distintas: como tiona (I y II) y/o como tiol (III y IV), (Figura 2).¹

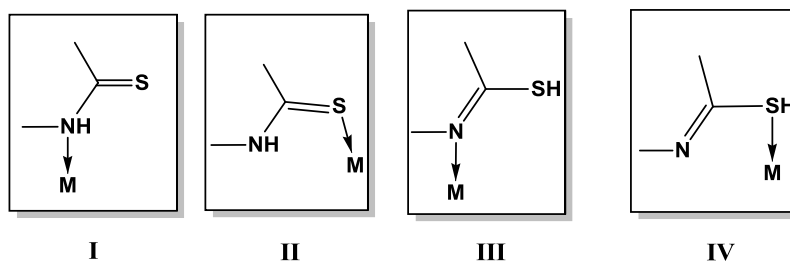


Figura 2. Modos de coordinación de los ligantes tiol y tionatos.

Por otra parte, el ligante en su forma aniónica puede coordinarse a un solo centro metálico de forma monodentada mediante el átomo de nitrógeno o mediante el átomo de azufre (V y VI) y

de forma bidentada mediante la utilización simultánea de ambos heteroátomos (VII), (Figura 3).¹

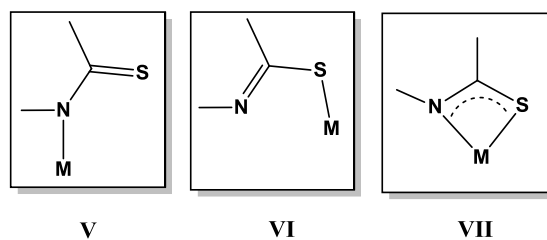


Figura 3. Modos de coordinación de ligantes aniónicos tiona-tiol.

Recientemente se ha confirmado que el ligante aniónico piridintiolato (pyS) puede actuar como ligante puente entre centros metálicos adyacentes enlazándose por los dos heteroátomos simultáneamente (VIII) y (X), o sólo a través del átomo de azufre (IX).¹ Incluso se ha descrito algún ejemplo en el que el ligante actúa de puente entre tres centros metálicos (XI) (Figura 4).¹

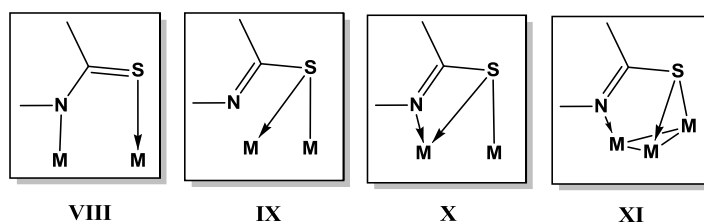
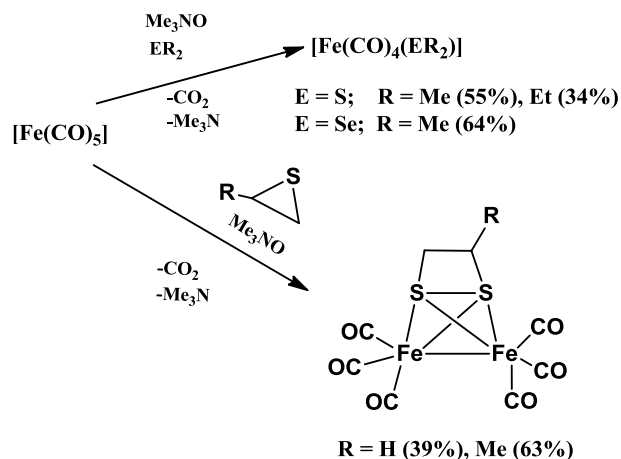


Figura 4. Modos de coordinación de los ligantes aniónicos piridintiolato.

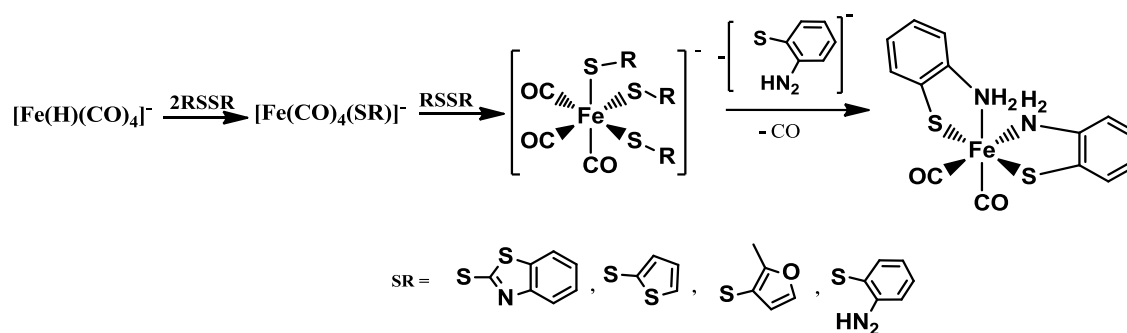
4.2 Ligantes S—donadores.

En la última década se ha observado un gran interés en complejos de pentacarbonilhierro con ligantes sulfuro, tiolato y tioles. Esto se debe al descubrimiento de que el centro activo en hidrogenasas posee centros dinucleares con estos ligantes, así como el cianuro y ligantes nitrogenados donadores. Por ejemplo se conoce la reactividad del complejo de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ con dialquilsulfuros en presencia del óxido de la N-trimetilamina cuya reacción conduce a la monosustitución de éste complejo para formar el $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SR}_2)]$, sin embargo cuando esta reacción se lleva a cabo en presencia de tioéteres cíclicos forma complejos dinucleares de hierro², como el que se muestra en el Esquema 2.¹



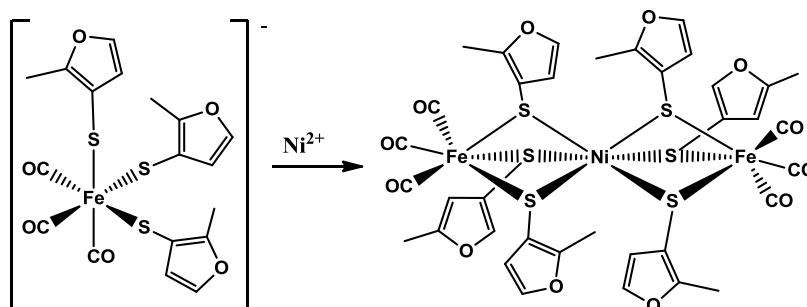
Esquema 2. Reactividad del complejo de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Se ha observado que cuando el hidruro tetracarbonilhierro $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_4]^-$ reacciona con disulfuro genera el complejo $[\text{fac-Fe}(\text{CO})_3(\text{SR})_3]$ (Esquema 3). La reacción procede a través de la formación de un complejo como intermediario $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SR})]^-$ cuando reacciona el intermediario con disulfuro nuevamente y si el grupo R es $\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-NH}_2$, la reacción procede con la eliminación de un ligante tiol y un grupo carbonilo generando al complejo de tipo $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$, donde el ligante tiolato se quelata al centro metálico por los heteroátomos N y S.³

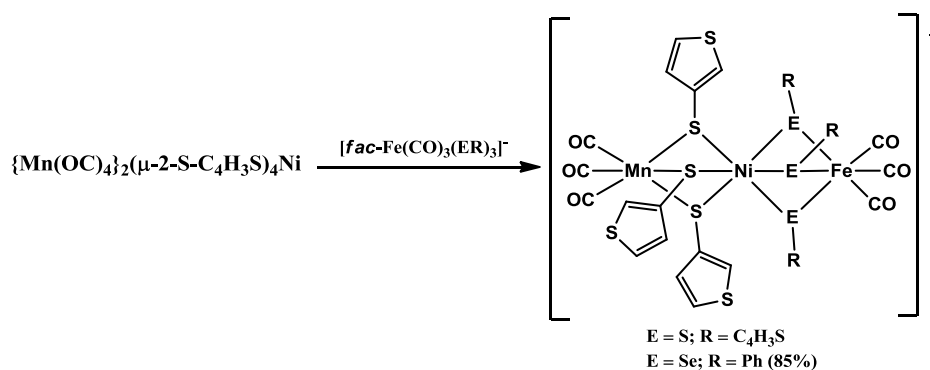


Esquema 3. Reacción del complejo $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_4]^-$ con disulfuros.

Diversos complejos bimetalicos se han preparado a partir de especies mononucleares de hierro con ligantes tiolato y carbonilo, (Esquemas 4, 5).⁴



Esquema 4. Complejo bimetalico de hierro sintetizado a partir de una especie mononuclear hierro con ligantes carbonilo y tiolato.



Esquema 5. Complejo heterometalico sintetizado a partir de un complejo de hierro con el complejo trimetalico de manganeso-hierro con ligantes tiolato y carbonilo.

4.3 Ligantes del tipo hidrottris(pirazolil)borato.

Los ligantes del tipo hidrottris(pirazolil)borato son conocidos como escorpionatos y fueron adoptados por Trofimenko⁵, quien consideró que estos ligantes aniónicos tridentados al coordinarse a un centro metálico se parecen a un escorpión, donde dos de los anillos de pirazol se unen al metal como las tenazas del escorpión y el tercer anillo de pirazol se asemeja a la cola del escorpión (Figura 5).

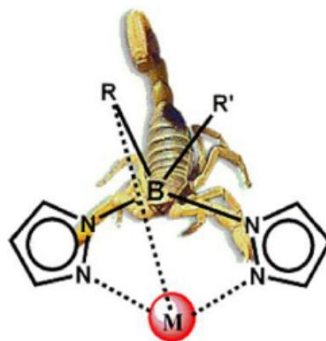


Figura 5. Escorpionato enlazado al metal.

Los ligantes hidrottris(pirazolil)borato⁶⁻⁸ ($Tp' = Tp^H, Tp^{Me_2}$) ampliamente utilizados en las últimas décadas, se consideran análogos a los de tipo ciclopentadienilo, aunque los ángulos de cono⁹ de los primeros son mayores Tp^{Me_2} , 224°; Tp^H , 184°; Cp^* 142°; Cp , 110°⁶⁻¹⁰ (Figura 6). Sin embargo, al considerar algunas características particulares entre estos ligantes se encuentran notables diferencias.

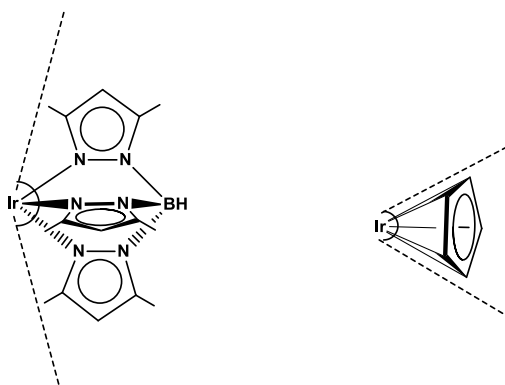


Figura 6. Ángulo de cono de los ligantes Tp^{Me_2} y Cp .

Así, los ligantes del tipo Tp' tienden a estabilizar la coordinación (pseudo)octaédrica¹¹⁻¹³ debido a que la mayor basicidad y la dureza del ligante nitrogenado confiere una acentuada estabilidad a los estados de oxidación altos de los metales que contienen Tp' respecto a los de Cp' , lo que hace posible algunas reacciones de interés con los complejos $[M(Tp^{Me_2})(C_2H_4)_2]$ ($M = Rh, Ir$).¹⁴⁻¹⁸

En la figura 7 se representa la forma de coordinación más común para los ligantes Cp' y Tp' en sus formas más simples. Hay que señalar que los compuestos que se estudian en este trabajo son complejos de iridio (d^8 , estado de oxidación I y d^6 en estado de oxidación III),

debido a que los ligantes Tp' tienen una mayor tendencia que los Cp' a adoptar una coordinación η^2 , con la consecuente deficiencia electrónica en el metal. Esta característica, cuya causa debe de ser una combinación de efectos electrónicos y estéricos, da origen a comportamientos fluxionales y químicos ausentes en los compuestos de Cp o Cp^* .⁸

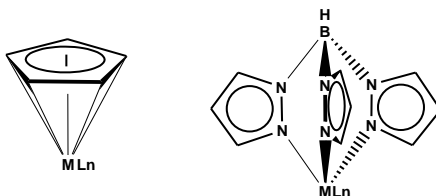


Figura 7. Modos de coordinación comunes para los ligantes Cp' y Tp' en sus formas más simples.

Los ligantes Tp' suelen formar complejos uniéndose al metal a través de dos o tres de los anillos de pirazolil, aunque se han descrito algunos ejemplos en la bibliografía en los que sólo uno de los anillos se encuentra unido al metal (Figura 8).¹⁹

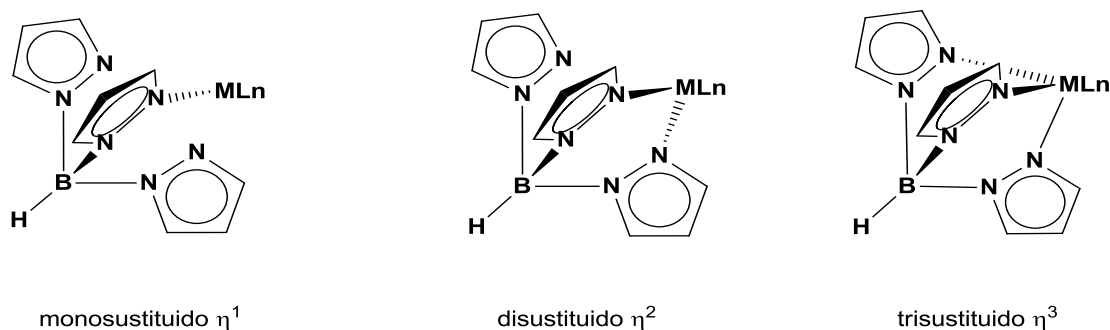


Figura 8. Tipos de coordinación de los escorpionatos de boro.

4.4 Complejos tipo dieno.

Los complejos metálicos que contienen el ligante tipo dieno, han sido de gran interés, ya que este tipo de ligantes se coordina a los centros metálicos de tres formas diferentes según sea el requerimiento de densidad electrónica que tenga metal al que se enlaza. Un ejemplo clásico de este tipo de dienos, es el butadieno,^{20a, b} el cual presenta un modo de coordinación $\eta^4:\pi^2$ como se ilustra en la especie **A** en la Figura 9. Del mismo modo, este tipo de ligantes presenta otra forma de enlazarse la cual se describe como una especie $\eta^4:\sigma^2, \pi$ y es representada como la

especie **B**, se ha encontrado que este modo de coordinación está presente en compuestos conteniendo metales de transición muy electropositivos y de la serie de los actínidos. Este modo de coordinación, el hidrocarburo exhibe un carácter considerable σ^2 -diil, pero solo es una interacción de enlace adicional entre el enlace doble y el centro metálico. Otro modo de coordinación de ligantes tipo dienos es la especie **C**, la cual se puede tomar como una variante de la especie **B**, esta forma de coordinación frecuentemente se ha usado para explicar el comportamiento fluxional en RMN y otras propiedades de compuestos con bajo estado de oxidación con geometría **B**.

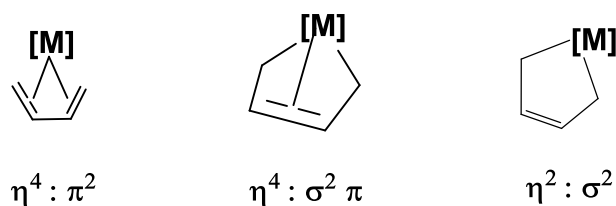
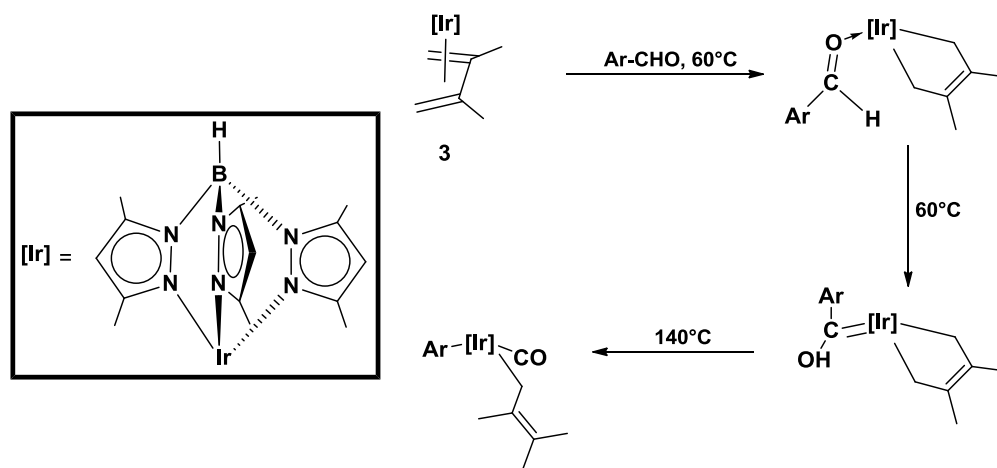


Figura 9. Modos de coordinación del butadieno.

5.- ANTECEDENTES

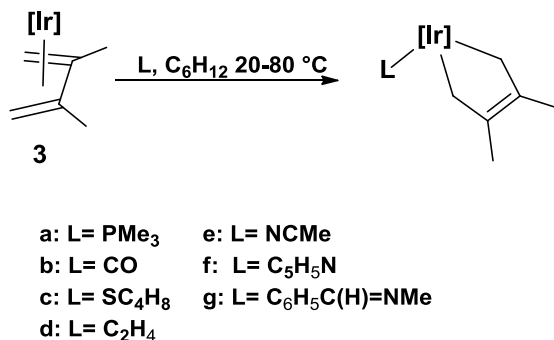
5.1 Reactividad del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$.

Carmona y colaboradores²¹ han llevado a cabo trabajos para establecer el mecanismo de la descarbonilación de aldehídos. Este se efectúa a partir del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$, dicho proceso transcurre a través de distintas etapas;²¹ de las cuales se aislaron y caracterizaron las especies que actúan como intermediarios, (Esquema 6).



Esquema 6. Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$.

Paneque y colaboradores²² estudiaron reacciones que involucran activaciones C—H y C—C de complejos dieno, particularmente el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ fue estudiado cuando se hace reaccionar con bases de Lewis en ciclohexano en donde se observó que el dieno cambia el modo de coordinación dando lugar a la coordinación de la correspondiente base de Lewis obteniendo como producto el complejo de tipo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^2:\sigma^2\text{-CH}_2(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)(\text{L})]$, en esta reacción se generan especies de Ir(III) de 18 e⁻ que se muestran en el Esquema 7.



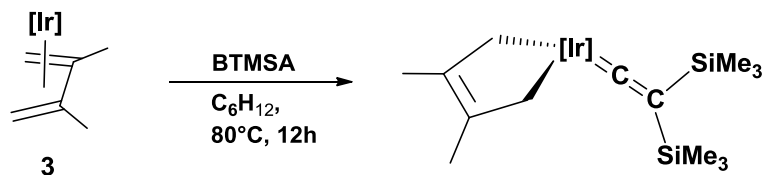
Esquema 7. Reacción general del complejo de $[Ir(Tp^{Me2})(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$ con diferentes bases de Lewis.

Para estos sistemas se ha observado que dependiendo del tipo de base de Lewis y la proporción utilizada de base (> de 10 equivalentes) y a temperatura ambiente causa la formación de aductos de una manera más rápida, sin embargo, han observado que cuando se utiliza *N*-bencilidenmetilamina, se lleva a cabo una disminución en su velocidad de formación con respecto a las demás (Esquema 7), por lo que en este caso requirió de un calentamiento más prolongado y una temperatura de alrededor de 60-80 °C.

Experimentos realizados bajo un estricto control cinético (se trató al complejo de Ir dieno con una mezcla de bases bajo las mismas condiciones de reacción) permitió encontrar el siguiente orden de reactividad:²⁰ CO > PMe₃ > C₅H₅N > SC₄H₈ > MeCN > C₂H₄ > MeC(O)H > ArC(O)H > C₆H₅C(H)=NMe. Esta reacción es general para otros complejos de iridio butadieno tales como: $Tp^{Me2}Ir(CH_2=C(R)C(R')=CH_2)$ (R = R' = Me; R = H, R' = Me; R = R' = H).

5.2 Reacción del complejo $[Ir(Tp^{Me2})(CH_2=CMeCMe=CH_2)]$ con el bis(trimetilsilil)acetileno (BTMSA).

Por otro lado se ha observado que para sistemas que parten del complejo $[Ir(Tp^{Me2})(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$ en presencia del alquino BTMSA, en ciclohexano a 80 °C se forma un nuevo complejo de tipo vinilideno, que se ilustra en el Esquema 8.²³

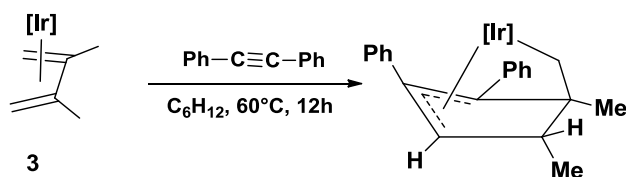


Esquema 8. Reacción del complejo del tipo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-(\text{Me})\text{C}=\text{CH}_2)]$ con BTMSA.

Para que ocurra esta transformación se requiere de una reorganización electrónica del complejo de partida, el cual cambia su modo de coordinación de $\eta^4:\pi^2$ a $\eta^2:\sigma^2$ y por lo tanto, el estado de oxidación del centro metálico cambia de Ir(I) a Ir(III), mientras que en el alquino se lleva a cabo una migración del grupo trimetilsilil de un átomo de carbono a otro adyacente.

5.3 Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con difenilacetileno.

Así mismo cuando se trata al complejo del tipo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con difenilacetileno $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ se forma una especie de tipo alfílica que se muestra en el Esquema 9.²⁴

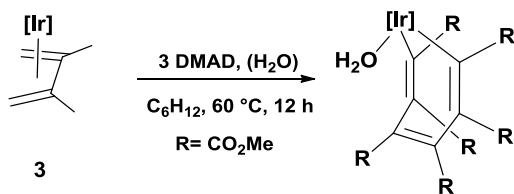


Esquema 9. Formación del compuesto alfílica a partir del butadieno y el ligante alquino.

Esta reacción se lleva a cabo con difenilacetenos sustituidos en posición *para* con grupos metilo y metoxilo, obteniéndose especies análogas a la anterior, lo cual indica que el acoplamiento observado es general para este tipo de alquinos disustituidos.

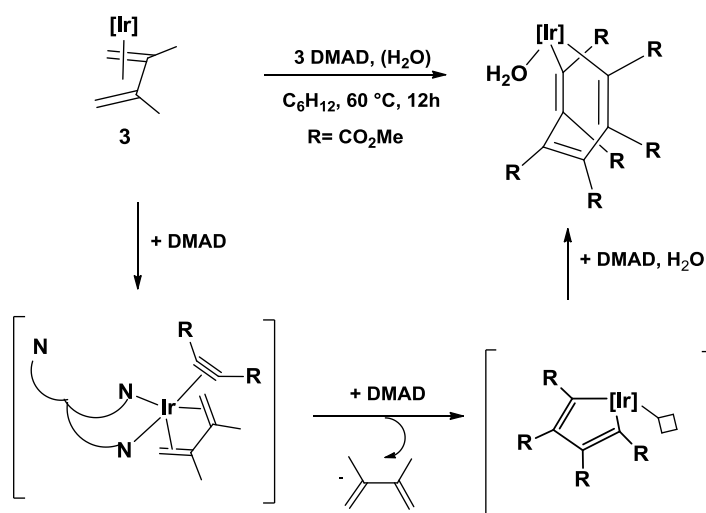
5.4 Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD).

También se conoce la reactividad del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con alquinos como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD), que en exceso genera especies del tipo iridacicloheptatrieno como se ilustra en el Esquema 10.²³



Esquema 10. Formación de un iridacicloheptatrieno.

Se ha demostrado que esta especie es estable al aire, ya sea en estado sólido o en solución siempre y cuando no se someta a un tratamiento térmico. Rendón y colaboradores²³ propusieron un mecanismo de reacción el cual se describe a detalle en el Esquema 11.



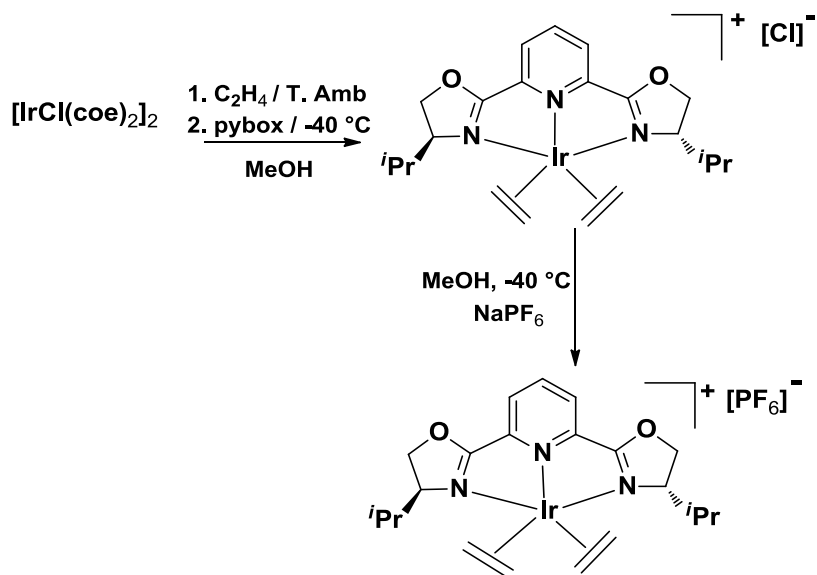
Esquema 11. Mecanismo propuesto para la formación del iridacicloheptatrieno.

En este esquema se aprecia inicialmente la coordinación de un equivalente del alquino, lo cual origina momentáneamente la descoordinación de un anillo pirazolil, generando un intermediario de Ir (I), enseguida se muestra la coordinación de otra molécula de DMAD la cual produce el desplazamiento del ligante dieno y la formación de una especie de transición de tipo metalaciclopentadieno. Finalmente la entrada de un tercer equivalente de DMAD conduce a la formación del producto observado (Esquema 11).²³

5.5 Reactividad del dímero de Iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ frente a 2,6-bis(oxazolin)piridina.

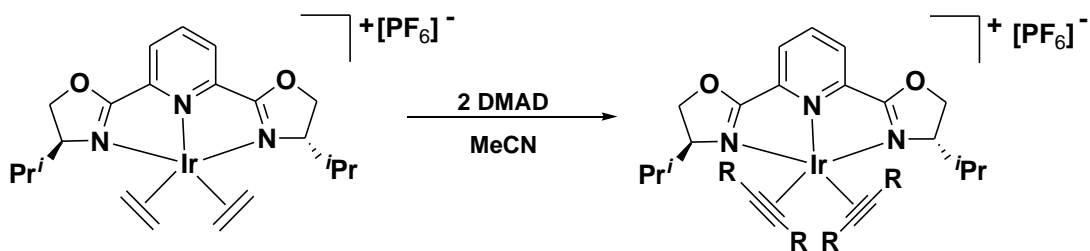
Estudios adicionales sobre la química del iridio a partir del complejo dimérico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$, muestran una alta reactividad frente a diferentes especies orgánicas, es por ello que Gamasa y colaboradores²⁵ hicieron reaccionar al dímero de iridio en metanol bajo

atmósfera de etileno a baja temperatura, posteriormente adicionaron 2 equivalentes de 2,6-bis[4'-(*S*)-isopropiloxazolin-2'-il]piridina (*i*-Pr-Pybox), mediante el intercambio aniónico con NaPF₆ generando el complejo de tipo [Ir(η^2 -C₂H₄)₂{ κ^3 -N,N,N-(*S,S*)-*i*-Pr-pybox}]⁺[PF₆]⁻ que se muestra en el Esquema 12.



Esquema 12. Reactividad del dímero de iridio.

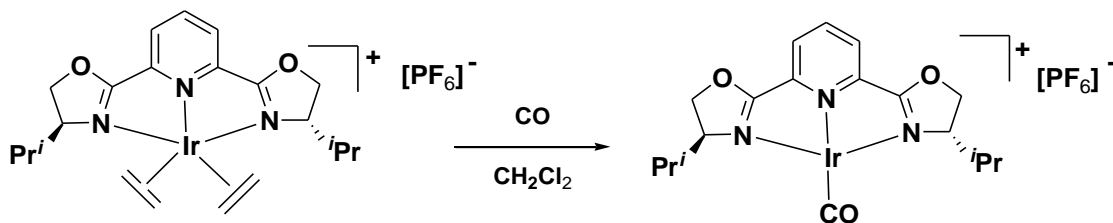
Este complejo presenta una alta reactividad frente a sustratos como DMAD. La reacción del complejo [Ir(η^2 -C₂H₄)₂{ κ^3 -N,N,N-(*S,S*)-*i*-Pr-Pibox}]⁺[PF₆]⁻ con 2 equivalentes de DMAD en acetonitrilo genera el desplazamiento de los ligandos etileno como se ilustra en el Esquema 13.²⁵



Esquema 13. Desplazamiento del ligante etileno.

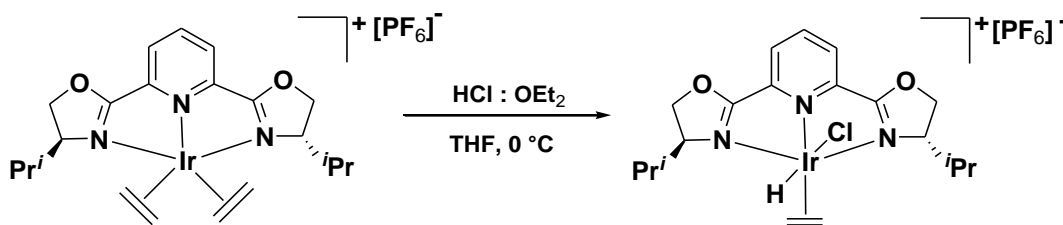
El complejo de [Ir(η^2 -C₂H₄)₂{ κ^3 -N,N,N-(*S,S*)-*i*-Pr-Pibox}]⁺[PF₆]⁻ presenta una gran reactividad frente a diferentes sustratos. La reacción de este complejo con monóxido de

carbono en diclorometano conduce a la formación del complejo de Ir(I) que se muestra en el Esquema 14.²⁵



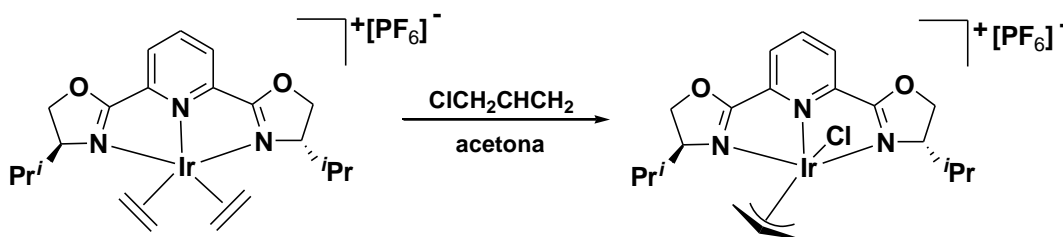
Esquema 14. Adición de CO al complejo de iridio *i*-Pr-pybox.

El tratamiento del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\{\kappa^3\text{-N,N,N-(S,S)-i-Pr-Pibox}\}]^+[\text{PF}_6]^-$ con una solución de HCl : Et₂O en tetrahidrofurano (THF) a 0 °C generó una nueva especie de Ir(III), la cual presenta un ligante tipo hidruro; esta especie se ilustra en el Esquema 15.²⁵



Esquema 15. Adición de HCl al complejo de iridio *i*-Pr-pybox.

Otro tipo de reactividad que presenta el complejo de iridio *i*-Pr-pybox es a partir de la reacción con cloruro de alilo en acetona a baja temperatura generando una nueva especie de Ir(III), en donde se puede observar la presencia de un ligante cloro unido directamente al centro metálico que se muestra en el Esquema 16.²⁵

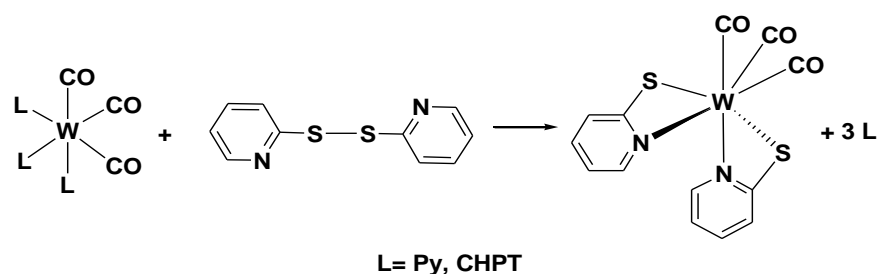


Esquema 16. Adición Oxidativa al complejo de iridio *i*-Pr-pybox.

5.6 Reactividad de mercaptopiridinas frente a complejos metálicos.

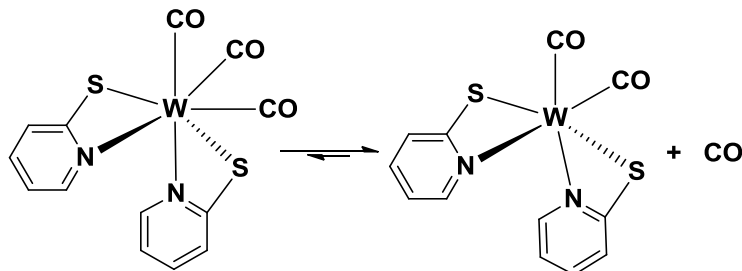
El estudio de complejos que contienen piridinas sustituidas presentan una gran reactividad en la química de coordinación y organometálica, pero esta reactividad se ve influenciada por el tipo de sustituyente que posea, es por ello que en algunos casos en lugar de generar aductos de nitrógeno o carbenos puede comportarse como un ligante quelatante.

Con base a lo anterior, Sukcharoenphon²⁶ y colaboradores demostraron que el uso de otros ligantes análogos de piridinas, como la 2-mercaptopiridina se comporta como ligantes quelatantes frente a complejos de tungsteno, para lo cual hicieron reaccionar al complejo de tungsteno del tipo $[W(L)_3(CO)_3]$ (donde $L = Py$ ó $1/3$ CHPT: CHPT= cicloheptatrieno) con PyS-SPy generando un nuevo complejo del tipo $[W(k^2-pyS)_2(CO)_3]$ que se ilustra en el Esquema 17.



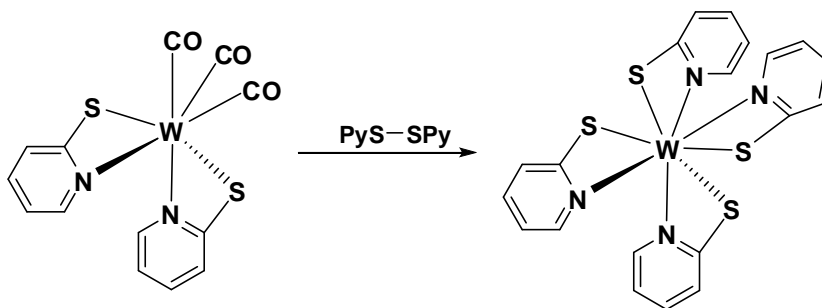
Esquema 17. Formación del complejo $[W(k^2-pyS)_2(CO)_3]$.

Este nuevo complejo presenta un número de coordinación de 7, pero debido al equilibrio que presenta en solución con el complejo de tipo $[W(k^2-pyS)_2(CO)_2]$, indica que la formación del complejo con número de coordinación 7 es poco estable, este se muestra en el Esquema 18.²⁶



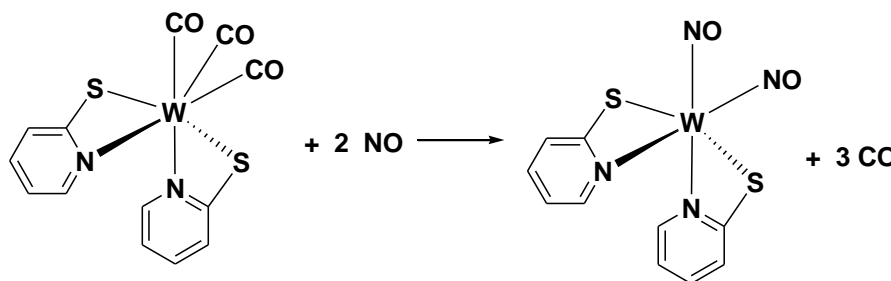
Esquema 18. Equilibrio del complejo $[W(k^2-pyS)_2(CO)_3]$.

La síntesis de este complejo presenta una gran reactividad debido a que en su estructura hay ligantes carbonilo, considerados como ligantes lábiles. Sukcharoenphon²⁶ y colaboradores estudiaron la reactividad del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$ frente a 2 equivalentes del ligante PyS-SPy generando un derivado de tungsteno (IV), como se muestra en el Esquema 19.²⁶



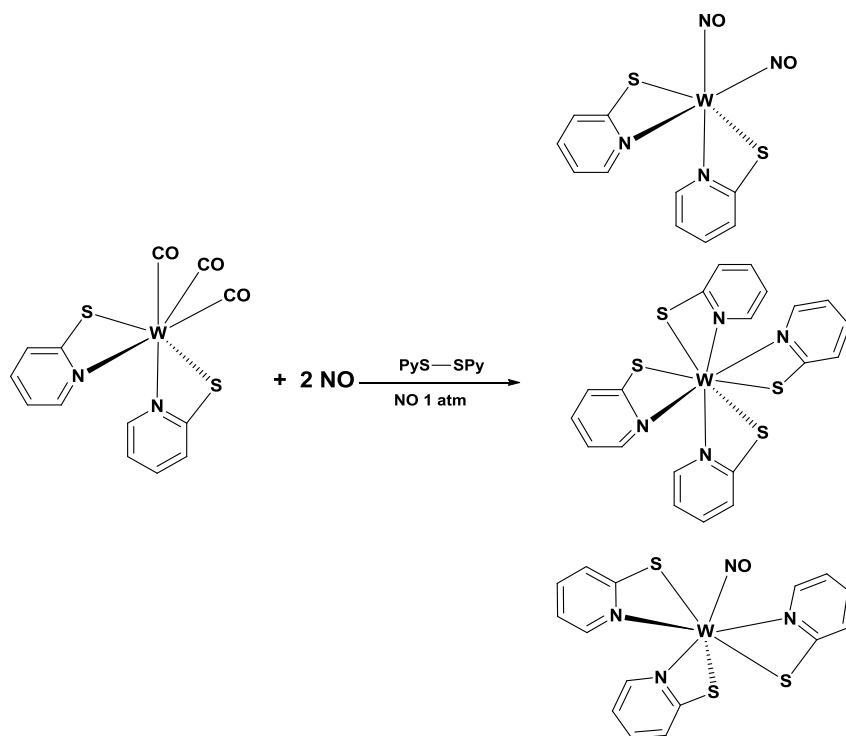
Esquema 19. Adición de 2 equivalentes del ligante PyS-SPy al $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$.

Con base a lo anterior, el estudio minucioso de la síntesis del complejo de tipo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$, ha demostrado una gran afinidad por el óxido nitroso (NO) para generar el complejo bisnitrosilo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{NO})_2]$ correspondiente que se muestra en el Esquema 20.²⁶



Esquema 20. Reactividad del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$ frente a óxido nitroso.

También se demostró que el complejo de tungsteno $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$ frente a NO y PyS-SPy genera un nuevo complejo de tungsteno del tipo $[W(k^2\text{-pyS})_3(\text{NO})]$, en este caso se reporta como una síntesis con bajo rendimiento, debido a que la reacción procede vía la formación de 3 complejos del tipo: $[W(k^2\text{-pyS})_4]$, $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_2]$ y $[W(k^2\text{-pyS})_3(\text{NO})]$ y que se ilustran en el Esquema 21.²⁶



Esquema 21. Formación del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_3(\text{NO})]$.

5.7 Tautómeros de piridina.

Las moléculas de piridina presentan una serie de tautómeros²⁴ los cuales han sido investigados por métodos computacionales, estas estructuras presentan un elevado poder coordinante en la química organometálica (Figura 10).

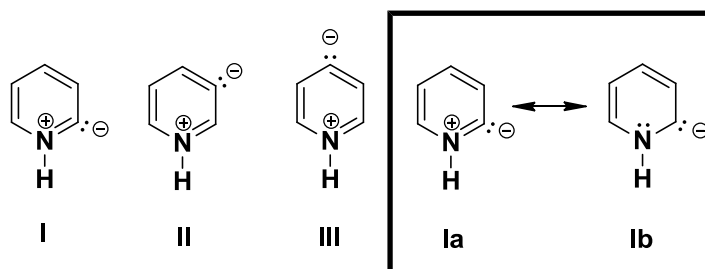
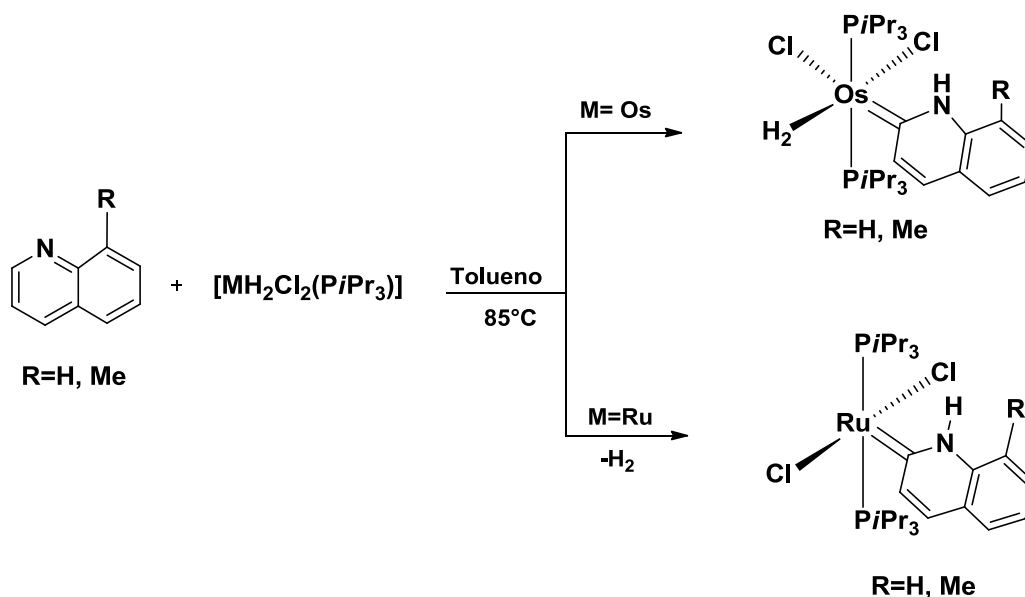


Figura 10. Tautómeros de la piridina.

Las piridinas sustituidas se pueden coordinar a metales de transición, dependiendo de la posición del sustituyente. Si éste se encuentra en la posición 3 o 4 se formará un aducto organometálico k^1 por el átomo de nitrógeno (M-N); pero si el sustituyente se encuentra en la posición 2 se favorecerá mayoritariamente la formación de un complejo carbénico (M=C-N). Diversos estudios^{27a, b} se han llevado a cabo sobre sistemas del tipo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{X})(\text{Y})]$ (en donde X y Y son ligantes aniónicos) y han resultado ser electrónicamente y estéricamente compatibles para estabilizar a ligantes tipo carbeno, por lo que a esta afinidad se le atribuye la isomerización de aldehídos aromáticos a ligantes tipo hidroxycarbeno.²¹

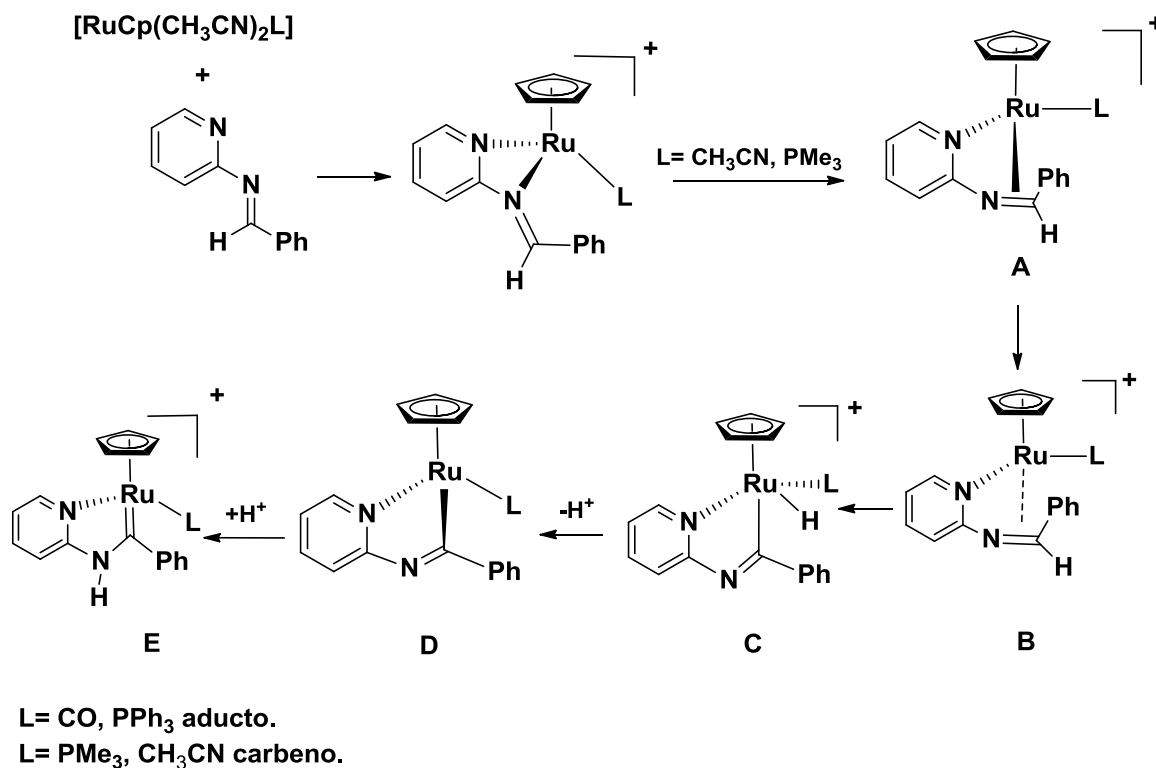
5.8 Reactividad de complejos de rutenio y osmio frente a quinolina y la 8-metilquinolina.

Esteruelas y colaboradores²⁸ estudiaron la reacción del complejo de $[\text{Os}(\text{Cl}_2)(\text{H}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ con la quinolina y la 8-metilquinolina (2 equivalentes en ambos casos), para obtener complejos carbénicos mostrados en el Esquema 22,²⁸ asimismo estudiaron la reactividad con el complejo de $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)(\text{H}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ en donde observaron la formación de un compuesto carbénico pero que a diferencia del complejo de osmio, el complejo de rutenio pierde el ligante dihidrógeno generando la especie carbénica que se muestra a continuación.



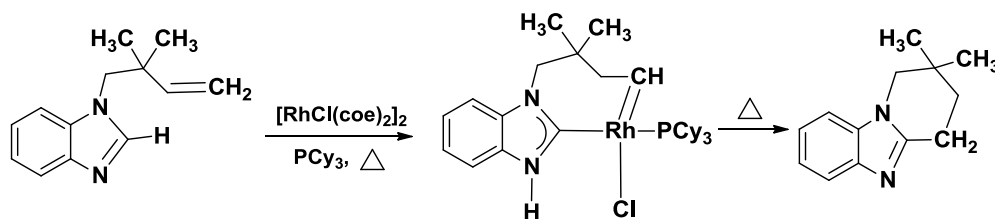
Esquema 22. Formación de carbenos a partir de complejos de rutenio y osmio.

El grupo de Kirchner²⁹ estudió la reacción del complejo de $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{PMe}_3$) (Esquema 23) en donde se puede observar que el efecto quelato de la amina es quien rige la reactividad para después generar la especie carbénica, cabe mencionar que la reacción depende del ligante L, ya que si L es CO o PPh_3 se forma el aducto de nitrógeno, si L es PMe_3 o CH_3CN la reacción procede vía los intermediarios A y B para generar la activación C–H del complejo C en el cual subsecuentemente se da una desprotonación-protonación para generar el complejo E. El complejo es un carbeno heterocíclico metálico que presenta una alta estabilidad originada por la tautomerización de benzaldiminas a aminocarbenos.



Esquema 23. Mecanismo propuesto para la reacción de Kirchner.

Bergman³⁰ mostró que los carbenos mostrados en el Esquema 24 son intermediarios en reacciones de acoplamiento C–C, que son catalizadas por complejos de Rh con imidazoles y heterociclos similares en presencia de una variedad de olefinas.



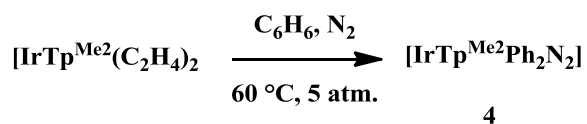
Esquema 24. Síntesis de imidazoles a partir del complejo $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{coe})_2]_2$.

5.9 Complejos de Iridio con N_2 .

Aunque se conocen muchos complejos de N_2 de los metales de transición, los complejos de iridio son muy escasos y sólo se han descrito algunos derivados de Ir (III) los cuales presentan una baja estabilidad térmica.³¹

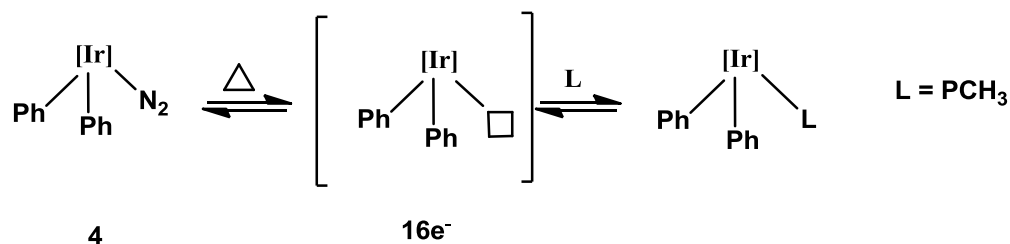
5.10 Síntesis y Reactividad del $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4**.

La síntesis del derivado difenildinitrógeno de Ir(III) que contiene dos grupos fenilo coordinados al metal $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4**, se lleva a cabo cuando el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ se calienta en benceno a 60°C en atmósfera de nitrógeno, obteniéndose como producto al complejo **4** (Esquema 25).



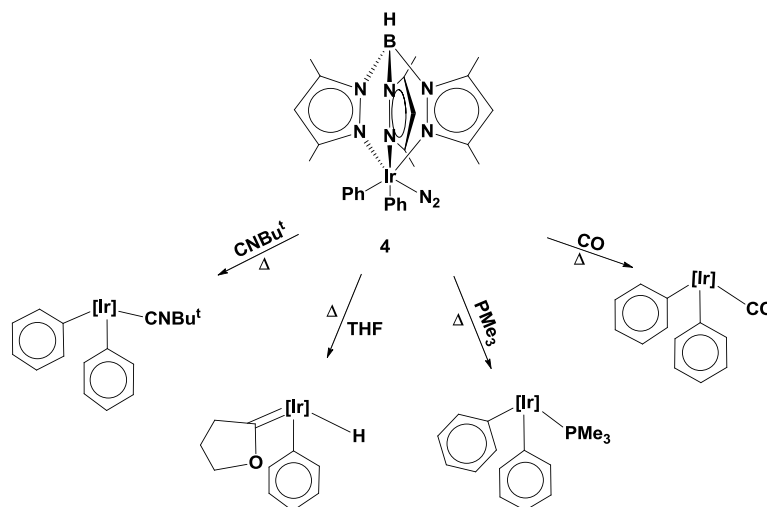
Esquema 25. Síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrPh}_2\text{N}_2]$ **4**.

El complejo **4** reacciona fácilmente con diferentes bases de Lewis debido a que el nitrógeno es una molécula lábil favoreciendo la formación de productos en los cuales se incorporan las diferentes bases de Lewis. Estos procesos transcurren a través de la formación de la especie activa de $16e^-$ Ir-difenilo, que resulta de la activación térmica a 60°C del complejo de difenilo dinitrógeno de partida, Esquema 26.³¹



Esquema 26. Formación de la especie activa de $16e^-$ Ir-difenilo **4**.

A continuación se presenta el esquema general de reactividad del complejo **4** con diferentes compuestos orgánicos se describe en el Esquema 27.³¹

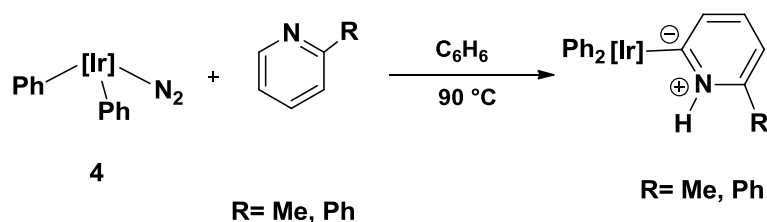


Esquema 27. Reactividad del complejo **4** con diferentes bases de Lewis.

En el complejo **4**, el átomo de nitrógeno es lábil y se desplaza con mucha facilidad dejando una vacante de coordinación y por lo tanto puede ser desplazada por moléculas donadoras de electrones.

5.11 Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4** frente a piridinas.

Carmona y colaboradores³² han realizado estudios en los cuales se ha demostrado que los complejos de tipo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4** reaccionan con piridinas sustituidas en la posición 2 generando como producto un complejo de tipo Iridio carbeno N-heterociclo.³³ Los estudios involucran a la 2-metilpiridina y 2-fenilpiridina, las reacciones se realizaron en benceno a 90°C para dar los respectivos carbenos que se muestran en el Esquema 28.



Esquema 28. Formación de complejos carbénicos de Ir(III).

Los carbenos son fácilmente purificados por cromatografía de silica-gel y se caracterizaron completamente mediante espectroscopía IR y RMN.

En la RMN de ^1H aparecen señales alrededor de 13 y 10 ppm atribuidas al hidrógeno enlazado al nitrógeno de la piridina.³³ Las estructuras de los carbenos correspondientes han sido determinadas por cristalografía de rayos X (figura 11), donde se puede apreciar al átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno de la piridina.

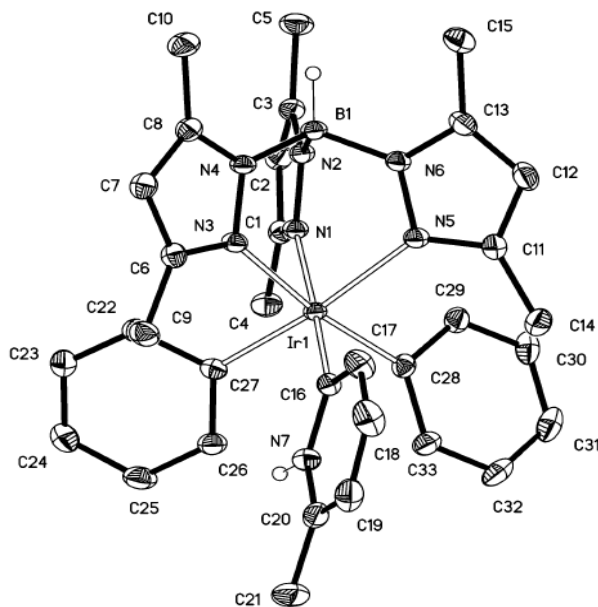
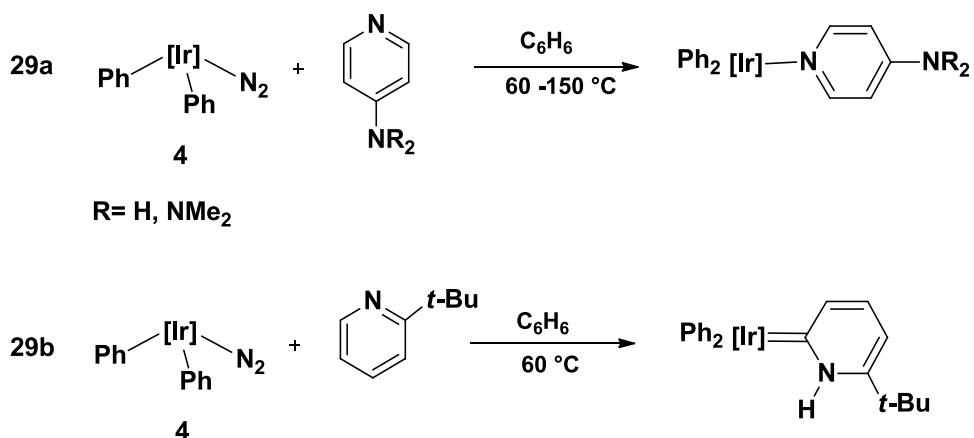


Figura 11. Representación ORTEP del complejo con el metilo en la posición 2.

La reacción del compuesto $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4** con la piridina y la 4-(dimetilamino)piridina, a una temperatura entre 60-150 °C generan el aducto de nitrógeno correspondiente como se muestra en el Esquema 29a. Por otro lado, se ha observado que la reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4** con la 2-(*terc*-butil)piridina en condiciones de reacción más suaves (60 °C) se obtiene el carbeno 2-(*terc*-butil)piridina³² Esquema 29b.



Esquema 29. Reactividad del complejo [Ir(Tp^{Me2})(Ph₂)(N₂)] **4** con a) piridina y 4-dimetilaminopiridina y b) 2-(*terc*-butil)piridina.

En estas reacciones se puede apreciar que las piridinas sustituidas en la posición 2 sufren tautomerización para formar una especie carbénica, mientras que las piridinas sustituidas en la posición 4 se observa la formación de la especie coordinada a través del átomo de nitrógeno, por lo cual se puede decir que hay dos factores de que influyen para la tautomerización de carbenos metálicos que son: la disminución en la basicidad de Lewis³⁴ en el átomo de nitrógeno de las piridinas sustituidas en la posición 2 y el incremento del volumen del sustituyente, por lo cual ocurre la desestabilización del aducto ocasionada por la tensión estérica que se genera.

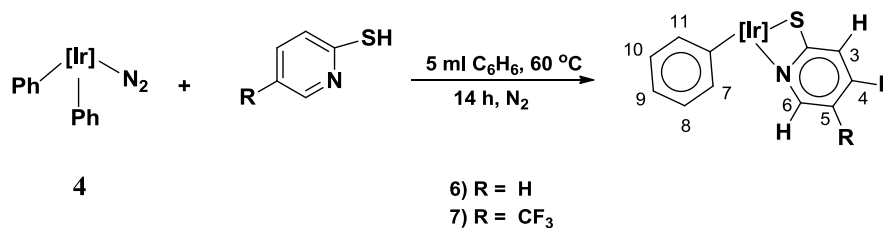
Con base en los antecedentes mostrados a continuación se presentan los resultados obtenidos de la reacción de los complejos de iridio del tipo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$ **3** y $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph})_2(\text{N}_2)]$ **4**; con posterior activación de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, 2-mercaptipiridina y la 6-metil-2-mercaptopiridina. Durante el curso de esta investigación se ha confirmado la formación de enlaces Ir-S e Ir-N como especies fundamentales en el sistema objeto de estudio.

6.- OBJETIVO GENERAL

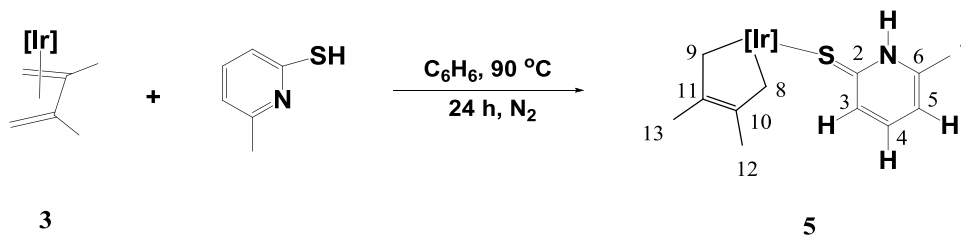
Contribuir al desarrollo de la síntesis de nuevos complejos organometálicos de Iridio con excelente capacidad coordinante mediante la aportación de nueva metodología que permita diseñar y sintetizar complejos estables de Ir(III) que contengan ligantes mercaptopiridínicos.

6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Sintetizar nuevos complejos de iridio provenientes de la reacción de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph})_2(\text{N}_2)]$ **4**, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina y la 2-mercaptopiridina.



2. Sintetizar un nuevo complejo de iridio proveniente de la reacción del $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$ **3**, con la 6-metil-2-mercaptopiridina.

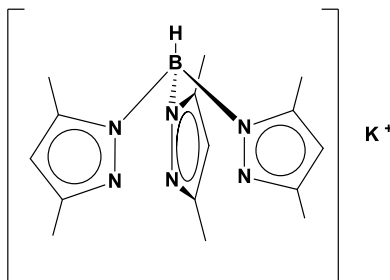


7.- PARTE EXPERIMENTAL.

Los análisis espectroscópicos de los nuevos compuestos incluidos en este trabajo se realizaron en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y el Departamento de Química Inorgánica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer system 2000 FT-IR en matriz de KBr. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se registraron en espectrómetros Bruker modelo DRX-500 y Jeol 400 MHz, en CDCl_3 como disolvente. La mayoría de las asignaciones de ^1H y ^{13}C se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos de acoplamiento $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ - gated, COSY, HETCOR ^1H - ^{13}C normal y largo alcance).

Todos los experimentos para la obtención de los nuevos complejos de iridio, se han realizado utilizando las técnicas convencionales Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración con conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con nitrógeno). Algunos de los disolventes y reactivos utilizados se secaron, destilaron y degasificaron antes de utilizarse siguiendo procedimientos convencionales.

7.1 Síntesis del hidrottris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio.



A un matraz balón de tres bocas provisto de un refrigerante, termómetro y una llave conectada a un sistema de nitrógeno, se agregaron KBH_4 (16 g, 0.29 mol) y un exceso de 3,5-dimetilpirazol (120 g, 1.46 mol) y se calentó a $190\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 6 horas aprox. En este tiempo las paredes del matraz y del condensador se calentaron mediante una pistola de calentamiento con intervalos de 10 min. Terminado el tiempo de reacción se agregaron 150 mL de tolueno caliente recién destilado. La suspensión se filtró con un embudo de placa porosa. El sólido se lavó con hexano y se secó a vacío.

Datos Espectroscópicos y Analíticos.

Sólido blanco

Rendimiento: 142.0 g, 80%

Fórmula molecular: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{BK}$

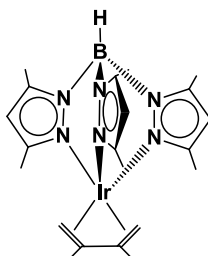
Peso molecular: 336.28 g/mol.

IR (KBr) cm^{-1} : δ (BH) 2438(f).

^1H RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm): 5.71, 5.58 (s, 2:1, CH_{pz}), 2.15, 2.09, 1.79 (s, 4:1:1, 3 H cada, $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm): -5.5 (d, BH_{pz})

7.2 Síntesis del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ 3.



Se suspenden a temperatura ambiente, (0.50 g, 0.56 mmol) del compuesto $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Coe})_2\}_2]$ en 30 mL de THF (previamente desoxigenado y seco), se adiciona (1mL, 10 mmol) de dimetilbutadieno, dejando en agitación durante 3 horas. La disolución toma un color amarillo claro, con la aparición de un precipitado blanco. Transcurrido el tiempo de reacción se agrega una disolución de 380 mg de KTp^{Me_2} (tris(3,5-dimetilpirazolil)borato de potasio) en 30 mL de THF, la mezcla se agita durante 5 horas más. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo se extrajo con una mezcla de éter de petróleo (30 mL) y éter etílico (50 mL). Se centrifuga, se concentra a vacío y se enfría a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Propiedades Físicas

Sólido amarillo.

P.M. 571.5 g/mol

Fórmula Molecular $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{BIr}$

Rendimiento: 90%

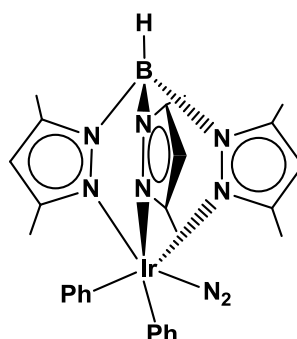
Datos Espectroscópicos

IR (KBr) δ (cm^{-1}): (B-H) 2525 (m); (C=N) 1550 (f), (C=C) 3005, C-H 2865 (d).

^1H RMN (C_6D_6 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 5.55 (s, 1 H cada, 3 CH_{pz}), 2.87 (d, 1 H, $J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz, $\text{CH}_{2\text{A}}$), 2.20 (s, 3 H cada, 2 $\text{CH}_{3\text{dieno}}$), 2.21 (s, 3 H cada, 2 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.10 (s, 3 H cada, 4 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 0.52 (d, 1 H, $J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, $\text{CH}_{2\text{B}}$).

^{13}C - ^1H RMN (CDCl_3 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 142.0 (6 C_{qpz}), 107.2 ($^1J_{\text{CH}} = 174$ Hz, 3 CH_{pz}), 86.8 (2 C_{qdieno}), 21.1 ($^1J_{\text{CH}} = 128.8$ Hz, 2 $\text{CH}_{3\text{dieno}}$), 15.1, 12.6 ($^1J_{\text{CH}} = 129.4$, 6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 14.8 (2 $\text{CH}_{2\text{dieno}}$).

7.3 Síntesis del complejo [Ir(TpMe²)(Ph₂)(N₂)].



Una disolución del complejo [Ir(TpMe²)(Ph₂)(N₂)] (350 mg, 0.55 mmol) en 5 mL de benceno se calentó a 60 °C en un tubo con presión de N₂ a 5 atm, con agitación, durante 5 h. Después del calentamiento se obtuvo una disolución de color amarillo. Terminado el tiempo de reacción el disolvente en exceso se eliminó bajo presión reducida. El residuo se trató con 15 mL de éter de petróleo, obteniendo un sólido de color amarillo el cual se filtra que por enfriamiento a temperatura de -20°C produjo 0.15 g del producto.

Propiedades físicas

Sólido amarillo

P.M. 671.6 g/mol

Fórmula Molecular C₂₇H₃₂N₈BIr

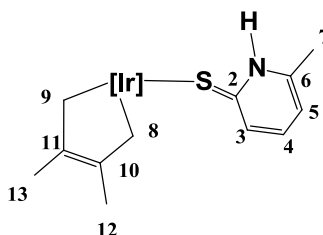
Rendimiento: 90 %

Datos espectroscópicos

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C) δ (ppm): 8.32, 7.31, 7.03, 6.79, 6.57 (dt, td, tt, td, dt. 1 H cada, ³J_{H-H} = 1.3 Hz, CH_{Ph}), 5.51, 5.47 (s, 2:1, CH_{pz}), 2.13, 2.09, 1.56, 1.14 (s, 3 H cada, CH_{3pz}).

¹³C-¹H RMN (C₆D₆, 25 °C) δ (ppm): 152.7, 151.1, 143.5, 143.1 (6 C, C_{qpz}), 139.3, 135.2, 126.7, 126.6 (4 C, CH_{Ph}), 130.2 (C_{qPh}), 108.4, 107.3, (s, 2:1, CH_{pz}), 15.8, 12.7, 12.5, 12.0 (CH_{3pz}).

7.4 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{C}-\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSCCH}_3)]$ 5.



En un matraz Schlenk se colocaron (300 mg, 0.52 mmol) del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ en 2 mL de benceno (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (68 mg, 0.52 mmol) de 6-metil-2-mercaptopiridina. La solución se agitó durante 24 h a 90 °C. El disolvente se evaporó a presión reducida, el sólido obtenido de color rojo, fue purificado por filtración en éter etílico/pentano. La recristalización se llevó a cabo en CH_2Cl_2 /pentano a temperatura ambiente formando 133.0 mg con un rendimiento del 37.0 %.

Propiedades Físicas

Sólido rojo: 696.7 g/mol

Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{BIrS}$

Rendimiento: 37.0 %

Datos Espectroscópicos

RMN ^1H a 400 MHz en CDCl_3 , 25 °C δ (ppm): 10.28 ppm (s, 1 H, NH); 7.27 ppm (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 12.0$ Hz, H-3); 6.87 ppm (dd, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 12, 8.0$ Hz, H-4); 6.02 ppm (d, 1 H, $^3J = 8.0$ Hz, H-5); 5.69, 5.65 ppm (1:2, CH_{pz}); 2.94, 2.76 ppm (d, 2 H cada, $^3J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz, $\text{H}_{\text{CH-8,9}}$); 2.39, 2.34, 2.20, 2.05 ppm (s, 2:1:2:1, $\text{CH}_{3\text{pz}}$); 1.73 ppm (s, CH_3 -12,13); 1.21 ppm (s, 3 H, CH_3 -7).

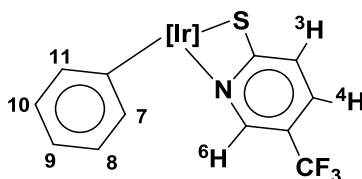
^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 221.5 (Cq-2); 175.8 (Cq-6); 153.5, 152.3, 143.5, 143.0 (2:1:2:1 Cq_{pz}); 145.8 (CH-4); 140.2 (Cq-10,11); 134.9 (CH-3); 125.9 (CH-5); 108.4, 106.9 (1:2, CH_{pz}); 30.91 (C-7); 19.2 (CH_3 -12,13); 13.5, 12.9, 10.9 (3:2:1, $\text{CH}_{3\text{pz}}$); 6.09 (C-8,9).

IR (KBr): cm^{-1} = 2926.2 y 2843.5 (CH_3); 2512.8 (BH); 2347.4 (armónicos de CH piridina); 3243.1 (NH); 1524 (C=N); 694.2 ($\text{C}=\text{C}_{\text{butenodiilo}}$).

Análisis Elemental Calculado para (Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{BSIr}$): % C = 46.54, H = 5.64, N = 14.07.

Análisis Elemental Encontrado para (Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{BSIr}$): % C = 45.99, H = 5.34, N = 13.95.

7.5 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 6.



En un matraz Schlenk se colocaron (100 mg, 0.148 mmol) del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ en 5 mL de benceno (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (26.5 mg, 0.148 mmol) de 5-tifluorometil-2-mercaptopiridina. La suspensión se agitó durante 14 h a 60 °C. El disolvente se evaporó a presión reducida, después se agregó dietil-éter (5 mL) agitando vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo fue purificado por cromatografía en columna sobre sílica gel utilizando como eluyente pentano/éter etílico 80/20. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico/pentano a temperatura ambiente formando 83.2 mg con un 75.0 % de rendimiento.

Propiedades Físicas

Sólido amarillo: 744.2 g/mol

Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

Rendimiento: 75.0 %

Datos Espectroscópicos

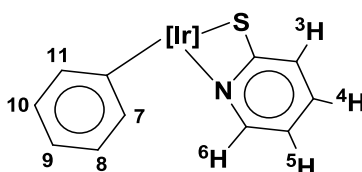
^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 8.03 (s, H-6); 7.55 (d, $^3J = 10.30$ Hz, H-4); 6.96, 5.91 (d, $^3J = 8.28$ Hz, H-7,11); 6.97 (t, $^3J = 7.74$ Hz, H-9); 6.90 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.70$ Hz, H-3); 6.77, 6.60 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.86$, 7.0 Hz, H-8,10); 5.79, 5.75, 5.71 (s, 3 H cada, 1:1:1, CH_{pz}); 2.48, 2.47, 2.43, 1.70, 1.52, 1.36 (s, 3 H cada, 1:1:1:1:1:1, $\text{CH}_{3\text{pz}}$)

^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 193.2 (C_{qd}); 153.0, 152.5, 151.03, 144.1, 143.9, 143.7 (C_{qp}); 139.6, 133.3 ($\text{CH}_{\text{Ph-7,11}}$); 131.1 (C-4); 128.5 (C_{qCF_3}); 127.6 (C-3); 126.9 ($\text{C}_{\text{qPh-Ir}}$); 126.0, 122.2 ($\text{CH}_{\text{Ph-8,10}}$); 125.1 ($\text{CH}_{\text{Ph-9}}$); 119.6 (C_{qCF_3}); 108.4, 107.8, 107.5 (CH_{pz}); 14.5, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8, 11.9 ($\text{CH}_{3\text{pz}}$).

IR (KBr): $\nu = 3053$ ($\text{CH}_{3\text{pz}}$); 2528 (BH); 2347.4 (armónicos de CH piridina); 3053 (C-C aromáticos); 1210 (C-N piridina); 1323 (CF_3) cm^{-1} .

Análisis calculado: % C = 43.55; H = 4.06; B = 1.45; F = 7.65; Ir = 25.81; N = 13.17; S = 4.31

7.6 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]$ 7.



En un matraz Schlenk se colocaron (100 mg, 0.148 mmol) del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ en 5 mL de benceno (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (16.5 mg, 0.148 mmol) de la 2-mercaptopiridina. La suspensión se agitó durante 14 h a 60 °C. El disolvente se evaporó a presión reducida, después se agregó dietil-éter (5 mL) agitando vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo fue purificado por cromatografía en columna sobre sílica gel utilizando como eluyente pentano/éter etílico 80/20. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico/pentano a temperatura ambiente formando 80.6 mg con un 80.0 % de rendimiento.

Propiedades Físicas

Sólido amarillo: 676.2 g/mol

Formula molecular: $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{BIrN}_7\text{S}$

Rendimiento: 80.0 %

Datos Espectroscópicos

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 7.67 (d, $^3J = 5.54$ Hz, H-6); 7.30 (t, $^3J = 7.20, 7.23$ Hz, H-4); 6.95, 5.87 (d, $^3J = 7.80$ Hz, H-7,11); 6.86 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.14$ Hz, H-9); 6.70 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.23$ Hz, H-3); 6.65, 6.49 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2, 7.15$ Hz, H-8,10); 6.54 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.68, 6.80$ Hz, H-5); 2.37, 2.36, 2.32, 1.59, 1.44, 1.26 (s, $\text{CH}_{3\text{pz}}$); 5.65, 5.67, 5.59 (s, 3 H cada, 1:1:1, CH_{pz}).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 187.5 ($\text{C}_{\text{q}2}$); 152.9, 152.5, 151.0, 143.8, 143.6, 143.4 (C_{qpz}); 149.1 ($J_{\text{C-H}} = 175.2$ Hz, C-6); 139.7 ($^1J_{\text{C-H}} = 155.7$ Hz, C-7,11); 134.5 ($^1J_{\text{C-H}} = 169.9$ Hz, C-4); 133.8 ($^1J_{\text{C-H}} = 155.3$ Hz, C-7,11); 128.0 ($^1J_{\text{C-H}} = 168.5$ Hz, C-3); 125.6, 121.7 ($^1J_{\text{C-H}} = 152.6$ Hz, C-8,10); 124.9 ($^1J_{\text{C-H}} = 153.6$ Hz, C-9); 115.4 ($^1J_{\text{C-H}} = 168.9$ Hz, C-5); 108.2, 107.5, 107.4 ($^1J_{\text{C-H}} = 173.9$ Hz, CH_{pz}); 14.5, 13.9, 12.9, 12.9, 12.8, 11.8 ($^1J_{\text{C-H}} = 123.5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

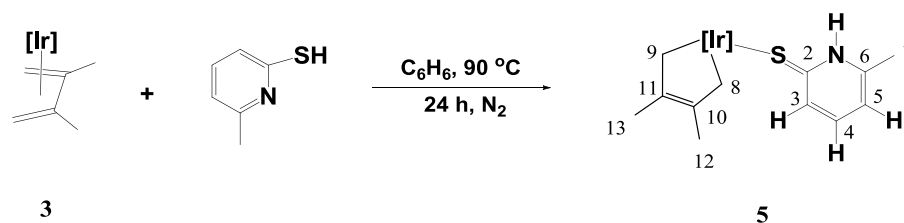
IR (KBr): $\nu = 2920$ ($\text{CH}_{3\text{pz}}$); 2525 (BH); 2012 (armónicos de CH piridina); 3039 (C-C aromáticos); 1211 (C-N piridina) cm^{-1} .

Análisis calculado: % C = 46.15; H = 4.62; B = 1.60; Ir = 28.41; N = 14.49; S = 4.74

8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

8.1 Activación de la 6-metil-2-mercaptopiridina con el complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ **3**.

La reacción del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ **3**, con la 6-metil-2-mercaptopiridina en benceno a 90 °C bajo atmósfera de N_2 condujo a la formación del complejo **5** con un rendimiento del 37 % (Esquema 30).

Esquema 30. Síntesis del complejo **5**.

El complejo **5** se obtuvo como un sólido de color rojo, se purificó en éter etílico/pentano(20/80). Los estudios espectroscópicos de IR, RMN ^1H y ^{13}C del complejo de **5**, permitieron proponer la estructura, que se muestra en el Esquema 30, y que se discute a continuación. Como se ha mencionado en los antecedentes de este trabajo, el complejo organometálico **3** puede presentar un cambio en el modo de coordinación^{20a, b} de η^4 : π^2 a η^2 : σ^2 para el centro metálico de (I) a (III).

8.2 Caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=(\text{Me})\text{C}-\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSC}_3)]$ **5**.

En el espectro de IR del complejo **5** (Figura 14) se observó la banda característica de vibración para el N-H de la mercaptopiridina en 3243 cm^{-1} , en 2512 cm^{-1} se mostró la banda de vibración para el B-H del ligante trispirazoliborato,¹ estas frecuencias son características para este tipo de complejos. Las bandas que se observaron en 2926 y 2843 cm^{-1} se asignaron a los grupos CH_3 y CH de pirazol y al CH_3 del ligante butenodiilo. En 2347 cm^{-1} , se observaron los C-H armónicos de piridina, en 1206 y 1578 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones del enlace N-C y $\text{C}=\text{N}_{\text{pz}}$. La banda en 1616 cm^{-1} se asignó al grupo $\text{C}=\text{C}$. Por último, la banda que se observó en 695 cm^{-1} se asignó al grupo $\text{C}=\text{C}$ del ligante butenodiilo. Las asignaciones de las frecuencias de vibración de enlace $\text{C}=\text{S}$ y N-H, se hicieron por comparación con datos de IR

(tabla1) de compuestos tiona (figura 12) ya reportadas,³⁶ en donde se pudo observar que las frecuencias de vibración de en lace C=S y N-H son parecidas a las ya reportadas para este tipo de compuestos.

| Tabla 1. Datos de IR en cm^{-1} | | |
|--|------|------|
| Compuesto | C=S | N-H |
| a | 1190 | 3238 |
| b | 1034 | 3108 |
| 5 | 1039 | 3243 |

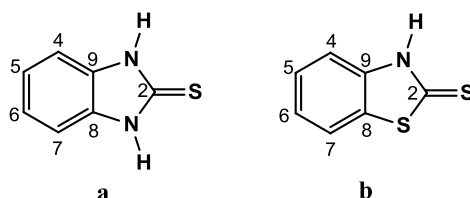


Figura 12. Tionas tomadas como referencia para comparar datos de IR.

Con base al estudio realizado y a los datos espectroscópicos obtenidos por RMN de ^1H , ^{13}C y difracción de rayos X. Se deduce que el complejo **5** en disolución se encuentra como un complejo estable de $18 e^-$, en donde el protón se ubica en la base de nitrógeno, y esto es debido al tautomerismo que sufre el ligante orgánico coordinado al átomo de iridio. Cabe mencionar que este equilibrio tautomérico ya ha sido estudiado por métodos termodinámicos y a partir de la determinación de constantes de acidez³⁶ en compuestos tiol-tiona (**a** y **b**) figura 12. Por tanto nuestro sistema de estudio también se encuentra presente este equilibrio tautomérico tiol-tiona (figura 13), en donde el protón móvil intercambia su posición de un heteroátomo exocíclico a un heteroátomo endocíclico, en donde el equilibrio se desplaza prioritariamente hacia la forma tiona.³⁶

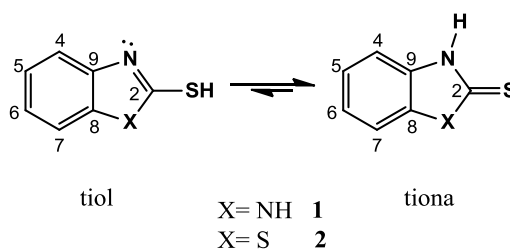


Figura 13. Equilibrio tautomérico tiol-tiona

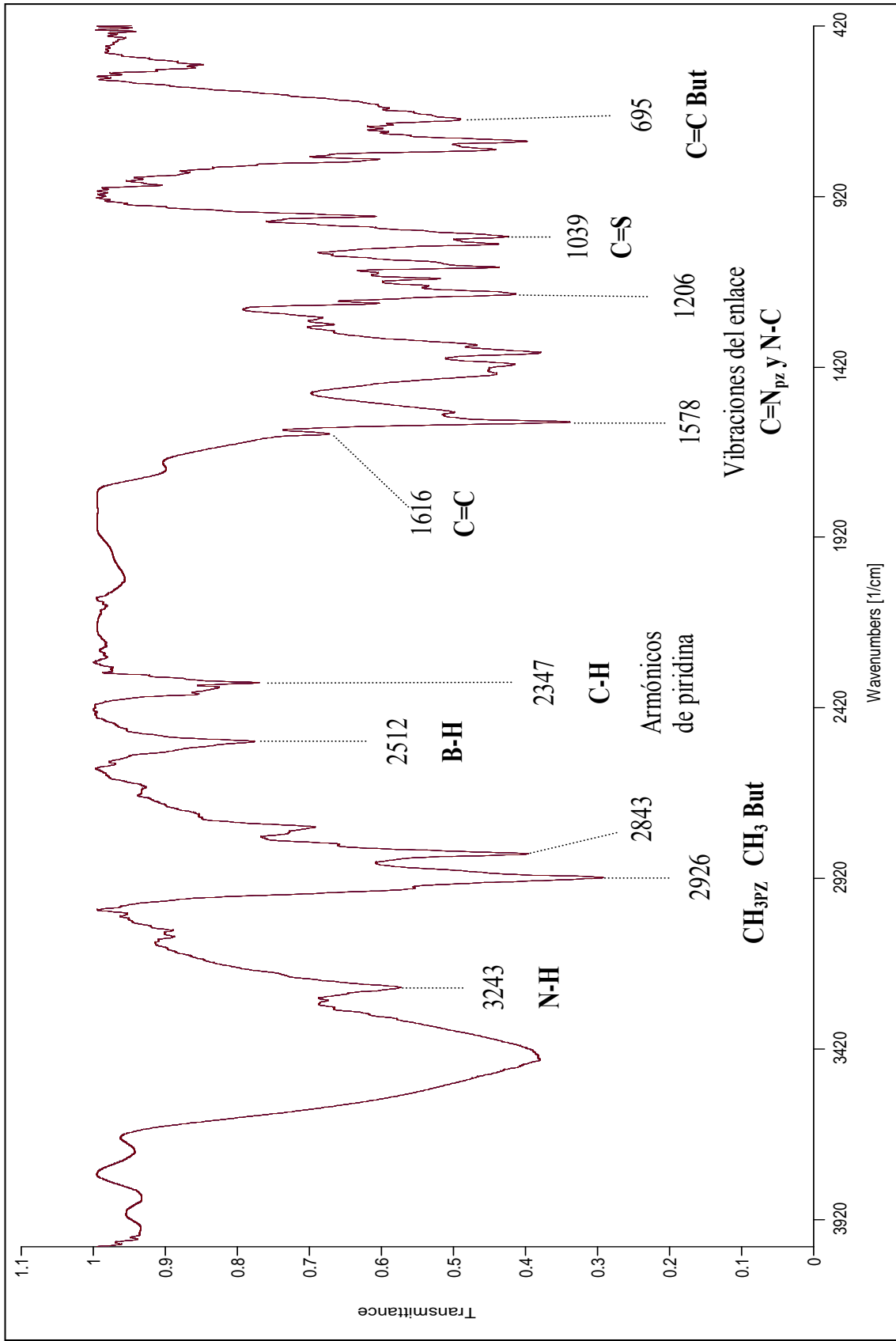


Figura 14. Espectro de IR del complejo 5.

8.3 Espectroscopía de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CHCH}(\text{Me})=(\text{Me})\text{CH})(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSCH}_3)]$ **5**.

La elucidación del complejo **5** se realizó por RMN ^1H (figura 15). En 10.28 ppm se observó una señal simple que se asignó al protón del NH. En 7.27 ppm se observó una señal doble con una ($^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz) la cual se asignó al H-3. En 6.87 se observó una señal doble de doble con una ($^3J_{\text{H-H}} = 6.9, 6.9$ Hz) la cual se asignó al H-4, a continuación la señal doble que se observó en 6.02 ppm con una ($^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz) que se le asignó al H-5. Por último en 1.21 ppm se observó una señal simple que se asignó a CH_3 -7.

Las señales características para los anillos de pirazol se asignaron de la siguiente forma: Debido al plano de simetría que presenta la molécula, los CH de pirazol se mostraron en 5.69 y 5.65 ppm con intensidades relativas 1:2 respectivamente. Los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se asignaron a las señales que se encontraron en 2.39, 2.34, 2.20 y 2.05 ppm con intensidades 2:1:2:1 respectivamente.

Por último, la asignación correspondiente al ligante η^2 - σ^2 butenodiilo, el sistema AB de los CH_2 -Ir se observaron en 2.94 y 2.76 ppm con constantes de acoplamiento ($^3J_{\text{H-H}} = 13$ Hz), y los metilos del butenodiilo se observaron en 1.73 ppm.

La asignación del grupo N-H se hizo por comparación con los datos de RMN ^1H de las Tionas³⁶ mencionadas anteriormente (figura 12), los cuales se muestran en la tabla 2.

| Compuesto | N-H |
|-----------|-------|
| a | 11.7 |
| b | 13.8 |
| 5 | 10.28 |

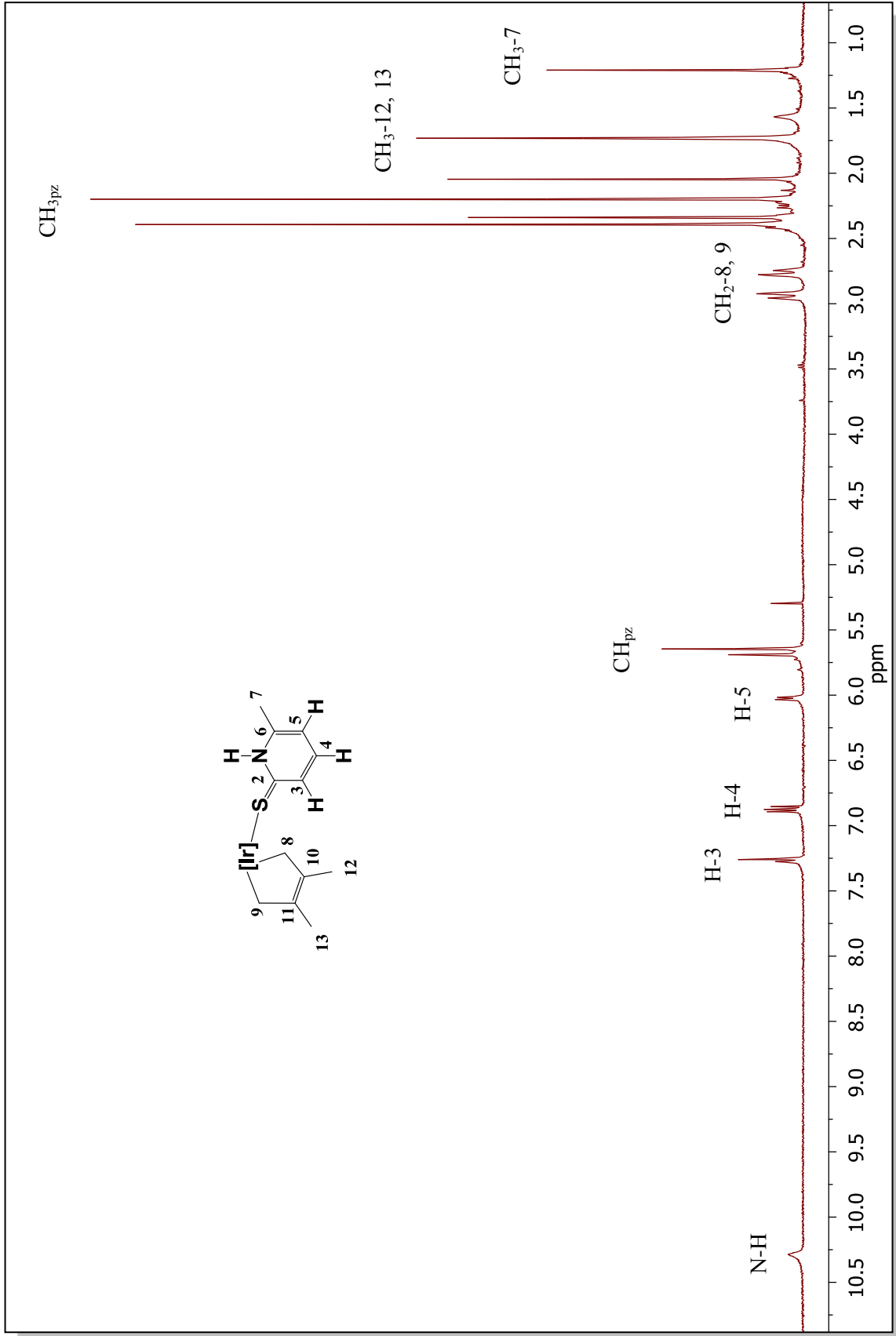


Figura 15. Espectro de RMN ^1H a 400 MHz en CDCl_3 para el complejo **5**.

8.4 Espectroscopía de RMN de ^{13}C a 100 MHz en CDCl_3 para el complejo **5**.

En el espectro de RMN de ^{13}C del complejo **5** (figura 16), se observaron las señales correspondientes al ligante coordinado al centro metálico. En 221.5 y 175.8 ppm se observó las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios etiquetados como Cq-2 y Cq-6. Por otro lado la señal que se encontró en 145.8 ppm corresponde al carbono asignado como C-4, seguido por la señal en 134.9 ppm se asignó al carbono etiquetado como C-3, así mismo, en 125.9 ppm se observó la señal correspondiente al C-5, y por último la señal en 30.9 ppm se asignó al CH_3 etiquetado como C-7.

Referente al ligante Tp^{Me_2} este se asignó de la siguiente forma: Las señales en 153.5, 152.3, 143.5, 143.0 ppm se asignaron a los carbonos cuaternarios de los tres anillos de pz. Otra señal que se observó es la de los carbonos cuaternarios del $\eta^2 : \sigma^2$ butenodiilo en 140.2 ppm. En 108.4, 106.9 ppm se observaron las señales correspondientes a los C-H de los anillos de pirazol. La señal 19.2 ppm se asignó a los dos metilos del butenodiilo. En 6.09 se observó la señal de los CH_2 del butenodiilo. Por último, las señales para los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se observaron en 13.5, 12.9 y 10.9 ppm con intensidades relativas 3:2:1 respectivamente. Cabe mencionar que para la asignación de este complejo se realizó por comparación con otros sistemas que forman metalaciclos análogos.³⁵

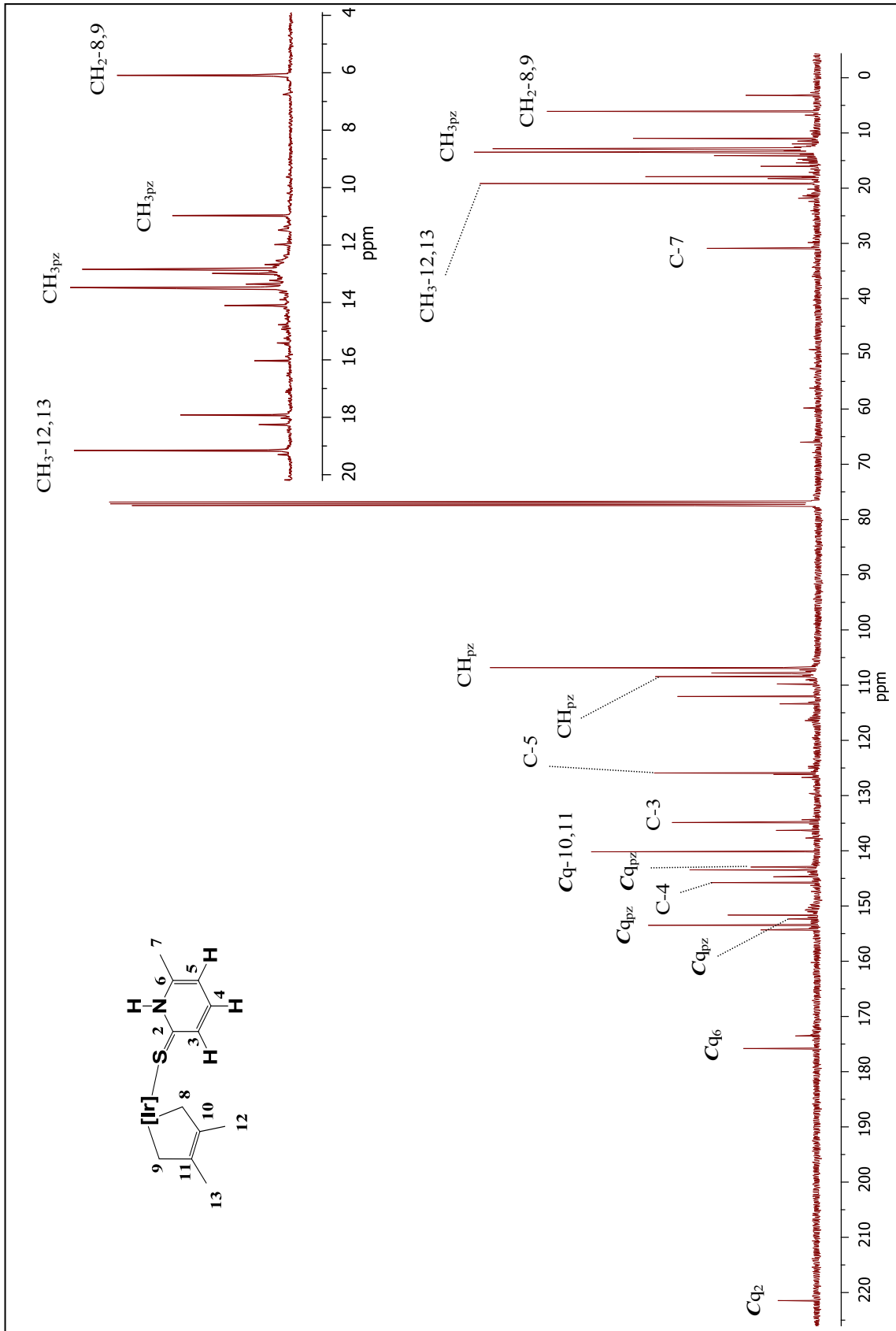


Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C a 100MHz en CDCl_3 para el complejo **5**.

8.5 Difracción de rayos X del complejo 5.

La estructura molecular del complejo **5** se hizo por difracción de rayos X. En la figura 17, se muestra la figura ORTEP de dicho complejo.

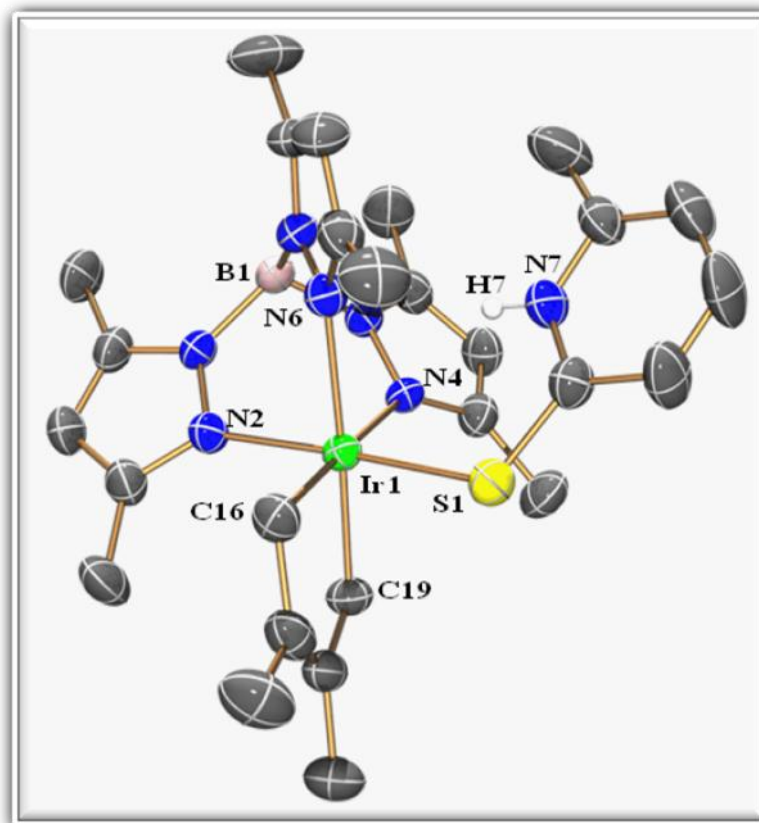


Figura 17. Estructura de rayos X del compuesto **5**.

En la estructura se puede apreciar que la geometría local en el átomo de iridio es octaédrica distorsionada. Este hecho se debe al ángulo que forman los átomos C(16)-Ir(1)-C(19) con un valor de 82.42° , siendo menor con respecto al ángulo que presentaría un octaedro normal con valor de 90° . La razón de esta distorsión se debe a la formación del ciclo de cinco miembros formado por el dieno y el átomo de iridio. La distancia Ir-S es de 2.30 \AA . Por otra parte, la distancia de enlace Ir-N(6) de 2.21 \AA , es mayor que la distancia de los enlaces Ir(1)-N(2) e Ir(1)-N(4) con valores de 2.097 y 2.203 \AA respectivamente. Esto es el reflejo de la alta influencia del ligando mercaptopiridínico.

Las distancias y ángulos de enlace seleccionados de este complejo se muestran en la tabla 3.

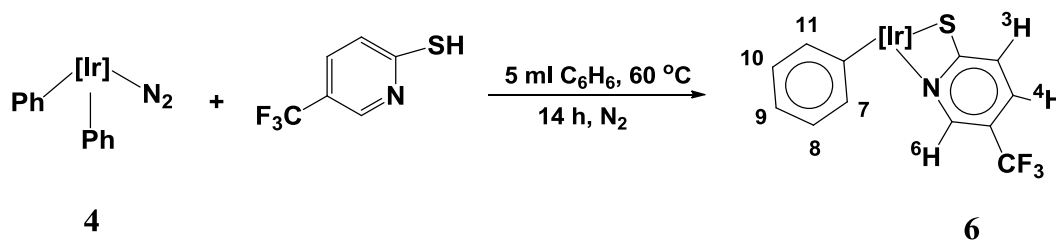
Tabla 3: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados del complejo 5.

| Longitud de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|------------------------|------------|-----------------------|------------|
| Ir(1)-C(19) | 2.066(3) | N(2)-Ir(1)-S(1) | 176.43(8) |
| Ir(1)-C(16) | 2.083(3) | C(19)-Ir(1)-N(6) | 177.20(12) |
| Ir(1)-N(2) | 2.097(3) | C(16)-Ir(1)-N(4) | 177.25(12) |
| Ir(1)-N(4) | 2.203(3) | C(16)-Ir(1)-C(19) | 82.42(12) |
| Ir(1)-N(6) | 2.214(3) | N(6)-Ir(1)-S(1) | 95.88(8) |
| Ir(1)-S(1) | 2.3081(10) | N(6)-Ir(1)-N(2) | 85.60(11) |
| N(7)-H(7) | 0.860 | N(6)-Ir(1)-N(4) | 86.58(10) |

Con base a los datos obtenidos se puede deducir que la coordinación octaédrica es la que prefiere el centro metálico de iridio, siendo ésta una característica que presentan los complejos con ligantes trispirazoliborato. Así mismo se deduce que se trata de una molécula cuyo estado de oxidación para el metal es de (III), por tanto es una especie estable de 18 electrones.

8.6 Activación de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina con el complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ 4.

La reacción del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ 4, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en benceno a 60 °C bajo atmósfera de N_2 condujo a la formación del complejo 6 con un rendimiento de 75 % (Esquema 31).



Esquema 31. Síntesis del complejo 6.

El sólido obtenido de color amarillo, fue purificado por cromatografía en sílica gel, en una mezcla pentano/éter etílico 80/20. Los estudios espectroscópicos de IR, RMN ^1H y ^{13}C del

complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ permitieron proponer la estructura para **6** mostrada en el Esquema 31, que se discute a continuación.

8.7 Caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ **6**.

En el espectro de IR del complejo **6** (Figura 18) se observó la banda característica de vibración para el B-H en 2528 cm^{-1} , estas frecuencias son características para este tipo de complejos. En 1323 cm^{-1} se apreció la banda de vibración para el CF_3 . Las bandas que se observaron en 3053 cm^{-1} se asignaron a los grupos CH_3 de pirazol. En 2347.4 cm^{-1} se observó a los C-H armónicos de piridina, en 1548 y 1210 cm^{-1} se observaron las vibraciones del enlace C=C y C-N respectivamente. La banda en 1627 cm^{-1} se asignó al grupo C=N de pirazol. En 2040 se observó la banda correspondiente al C-H de fenilo.

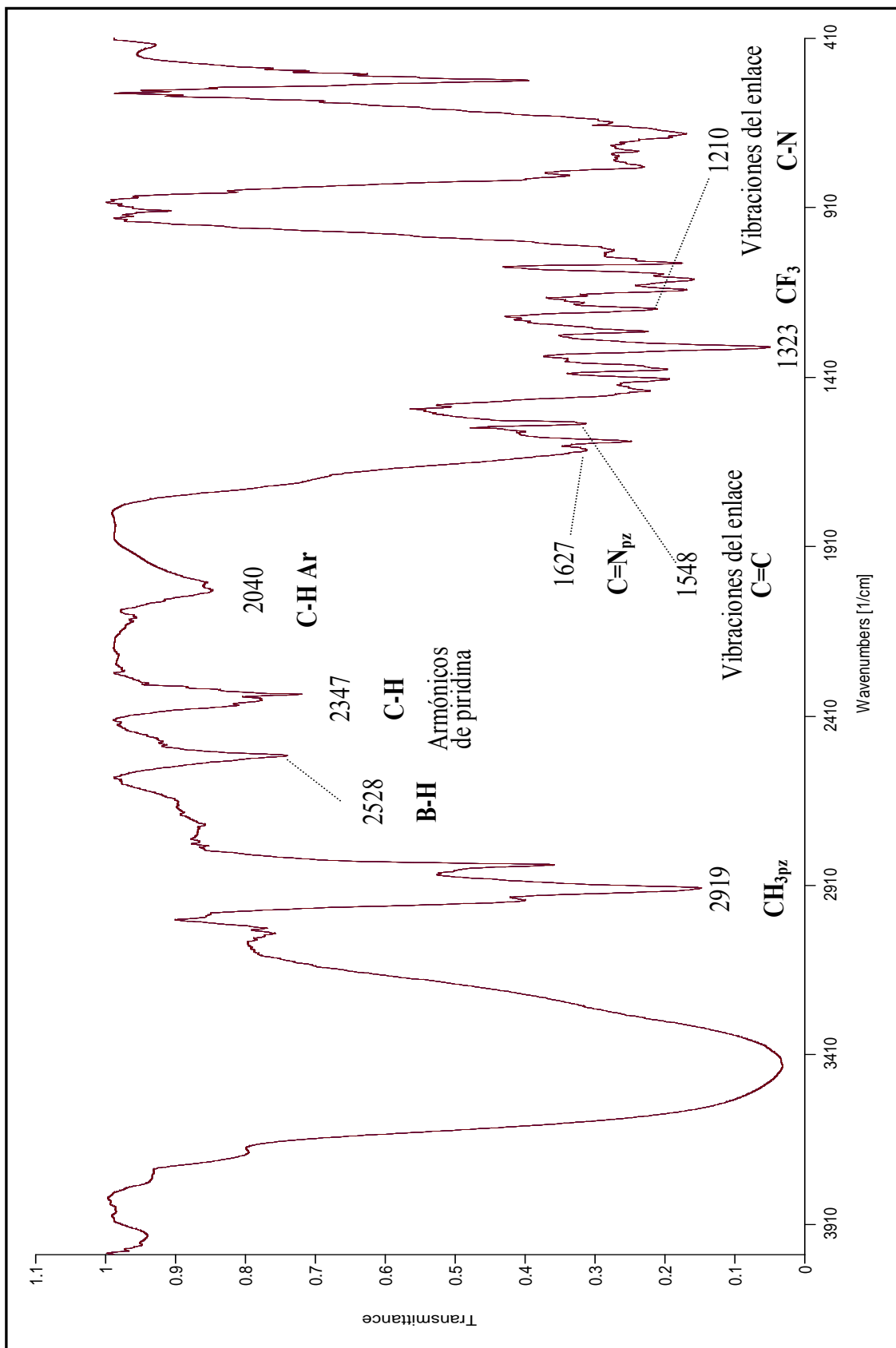


Figura 18. Espectro de IR del complejo 6.

8.8 Espectroscopía de RMN de ^1H a 500 MHz en CDCl_3 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ **6**.

La elucidación del complejo **6** se realizó por resonancia magnética nuclear. El espectro de RMN ^1H del complejo **6** (figura 19) muestra una serie de señales que se asignaron a los hidrógenos del ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.

En 8.03 ppm se observó una señal simple la cual se asignó al protón del H-6. En 7.55 ppm se observó una señal doble con una $^3J_{\text{H-H}} = 10.30$ Hz la cual se asignó al H-4. En 6.96 ppm se observó una señal doble con constante de acoplamiento de ($^3J_{\text{H-H}} = 8.28$ Hz), la cual se asignó a H-7. A continuación la señal triple que se observó en 6.97 ppm con una ($^3J_{\text{H-H}} = 7.74$ Hz) que se le asignó al H-9. En 6.90 ppm se observó una señal doble con una ($^3J = 8.70$ Hz), la cual se asignó a H-3. En 6.77 ppm se observó una señal triple con una constante de ($^3J = 6.86$ Hz), la cual se asignó a H-10, en 6.60 ppm se observó una señales triple con una ($^3J = 7.0$ Hz) que se asignó a H-8. En 5.91 ppm se observó una señal doble con constante de acoplamiento de ($^3J_{\text{H-H}} = 7.86$ Hz), la cual se asignó a H-11.

Las señales características para los anillos de pirazol se asignaron de la siguiente forma: en 5.79, 5.75, 5.71 ppm se observaron tres señales simples que corresponden a los CH_{pz} con intensidades relativas 1:1:1 respectivamente. Las señales para los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se observaron en 2.48, 2.48, 2.47, 2.43 1.70, 1.52 y 1.36 ppm con intensidades 1:1:1:1:1:1 respectivamente.

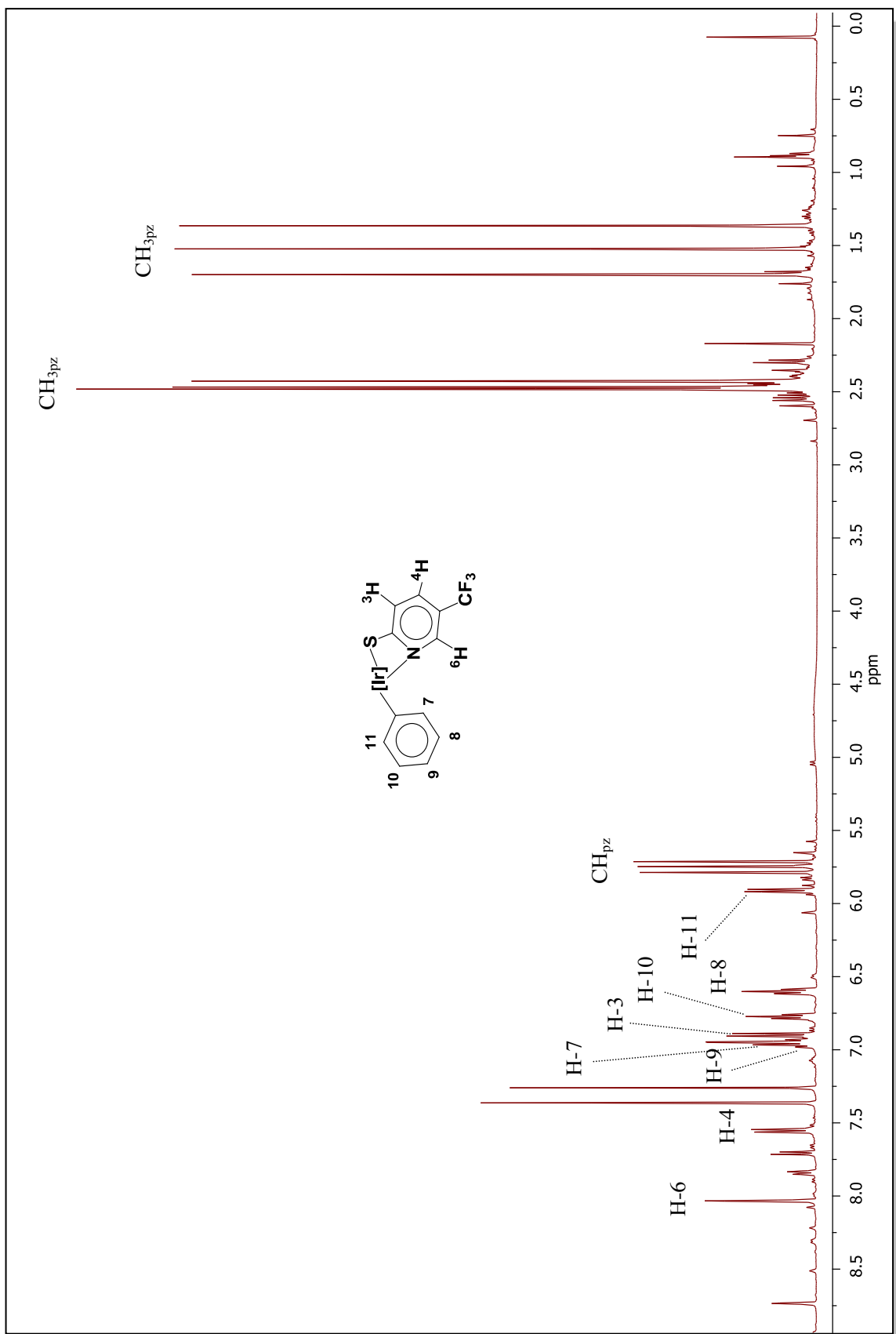


Figura 19. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz en CDCl_3 para el complejo **6**.

8.9 Espectroscopía de RMN de ^{13}C a 125 MHz en CDCl_3 para el complejo 6.

El espectro de RMN de ^{13}C del complejo 6 (figura 20) se asignó con la ayuda del espectro de correlación a dos y tres enlaces HMQC (figura 21). En 193.20 ppm se asigna al carbono cuaternario etiquetado como Cq-2. Las señales que se encuentran en 139.6 y 133.3 ppm se asignó a C-11 y C-7 respectivamente, la señal en 131.1 ppm se asigna al CH etiquetado como C-4, en 128.5 ppm se observa la señal correspondiente al CF_3 , la señal en 127.6 ppm se asigna al CH etiquetado como C-3. La señal que se observa en 126.9 ppm se corresponde al $\text{Cq}_{\text{Ph-Ir}}$. La señal en 126.0 ppm se asignó al carbono etiquetado como C-8 y en 122.2 ppm se asignó al carbono etiquetado como C-10. En 125.1 ppm se asignó al carbono etiquetado como C-9. La señal en 119.6 se asignó al carbono Cq_{CF_3} .

Las señales correspondientes a los $\text{CH}_{3\text{Pz}}$ se asignaron con ayuda del diagrama de correlación HMQC (Figura 21). Las señales en 14.5, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8 y 11.9 ppm se correlacionan a tres enlaces con las señales en 5.79, 5.75, 5.71 ppm debido a los hidrógenos de los CH_{Pz} . Las señales en 108.4, 107.8 y 107.5 ppm se asignaron a los carbonos de CH_{Pz} ya que mostraron una correlación a tres enlaces con las señales en 14.5, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8 y 11.9 ppm debido a los hidrógenos de CH_3 de pirazol. Así mismo, las señales entre 152.5, 151.03, 144.1, 143.9 y 143.7 ppm fueron asignadas a los carbonos cuaternarios de pirazol, pues se correlacionan a dos enlaces con las señales en 14.5, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8 y 11.9 ppm debido a los grupo metilo de pirazol y a dos enlaces con las señales de los hidrógenos del CH_{Pz} .

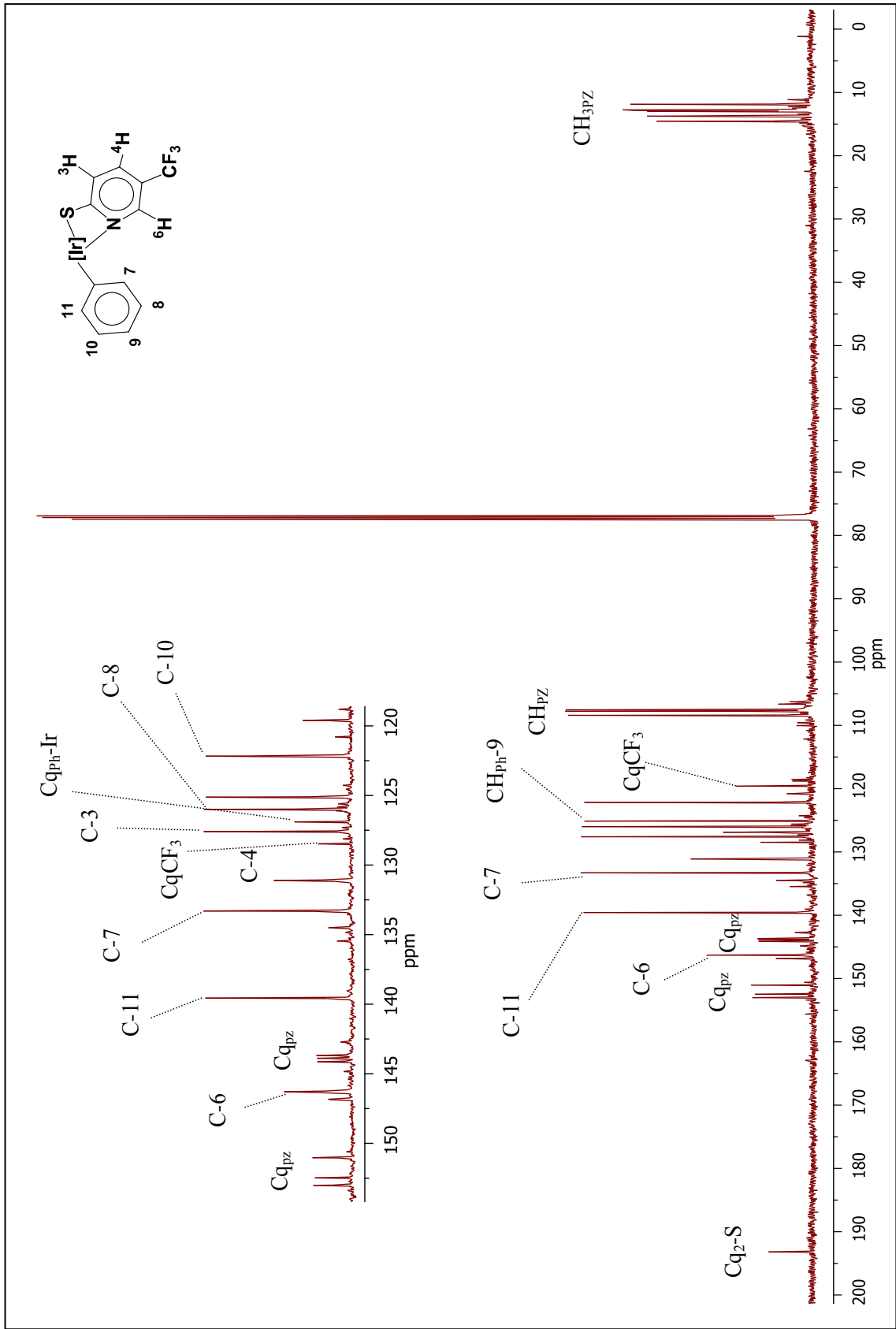


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C a 125 MHz en CDCl_3 para el complejo **6**.

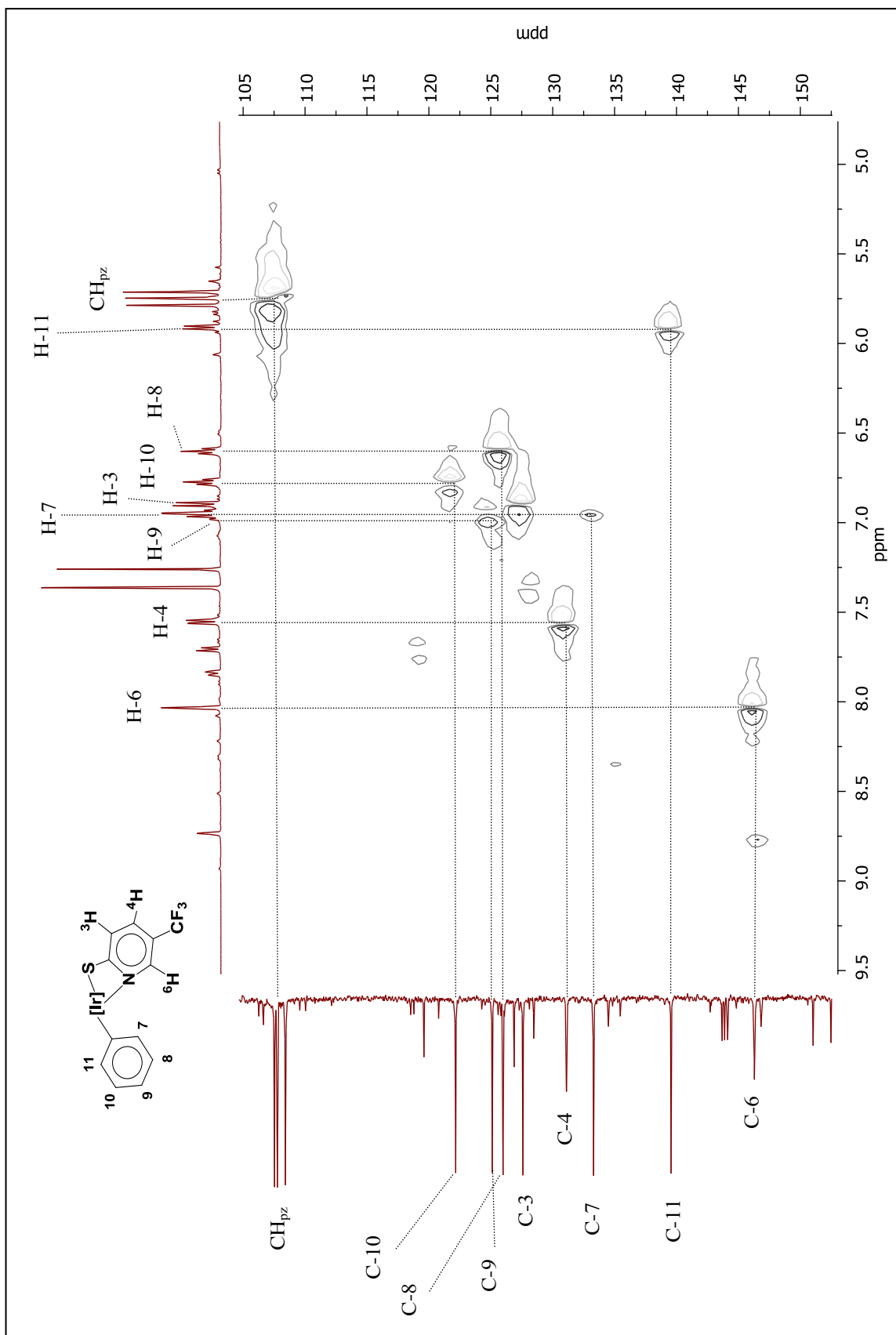
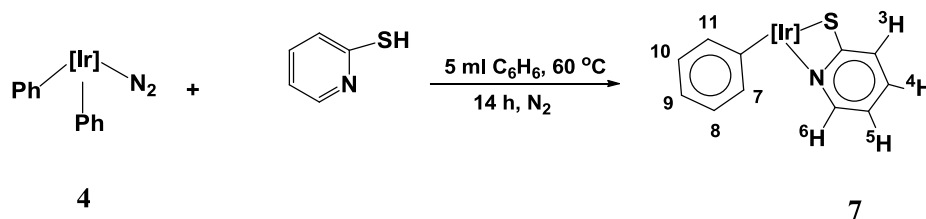


Figura 21. Diagrama de correlación HMQC para **6**.

8.10 Activación de la 2-mercaptopiridina con el complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4**.

La reacción del complejo de $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$ **4**, con la 2-mercaptopiridina en benceno a 60 °C bajo atmósfera de N_2 condujo a la formación del complejo **7** con un rendimiento de 80 % (Esquema 32).



Esquema 32.- Síntesis del complejo **7**.

El sólido obtenido de color amarillo, fue purificado por cromatografía de sílica gel con una mezcla pentano/éter etílico 80/20. Los estudios espectroscópicos de IR, RMN ^1H y ^{13}C del producto obtenido permitieron proponer la estructura que se muestra en el Esquema 32, y que se discute a continuación.

8.11 Caracterización por IR del complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]$ **7**.

En el espectro de IR del complejo **7** (Figura 22) se puede observar la banda de vibración en 2525 cm^{-1} que asignó para el B-H del ligante trispirazolilborato,¹ estas frecuencias son características para este tipo de complejos. La banda que se observó en 2920 cm^{-1} se asignó a los grupos CH_3 de pirazol. En 2346 cm^{-1} se observó a los C-H armónicos de piridina. En 2040 se observó a los armónicos de fenilo, en 1548 y 1211 cm^{-1} se observaron las vibraciones del enlace C=C y C-N. La banda en 1627 cm^{-1} se asignó al grupo C=N de pirazol.

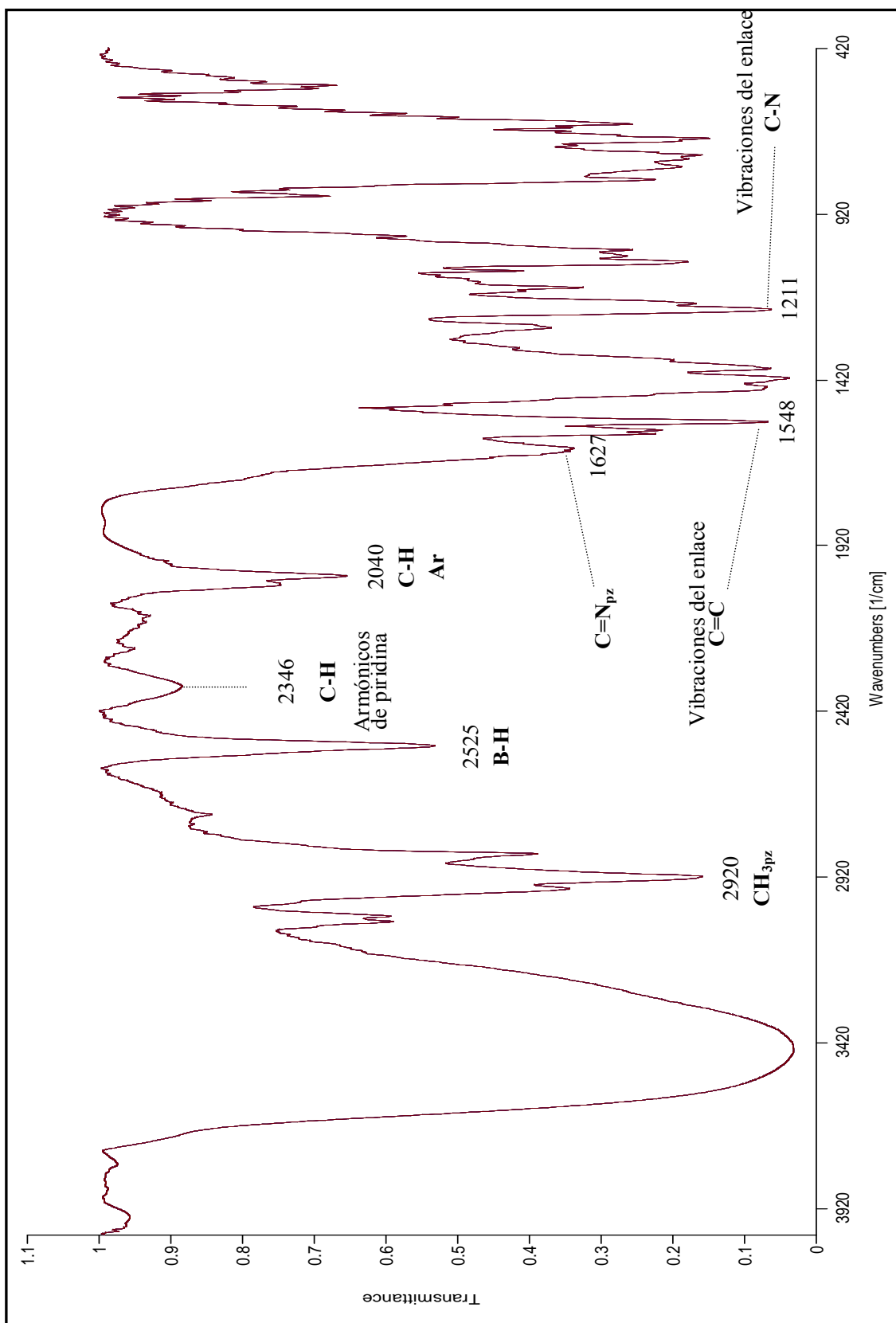


Figura 22. Espectro de IR del complejo 7.

8.12 Espectroscopía de RMN de ^1H a 500 MHz en CDCl_3 para el complejo $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\eta^1\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]$ **7**.

La elucidación del complejo **7** se realizó por Resonancia Magnética Nuclear en una y dos dimensiones. En el espectro de RMN ^1H del complejo **7** (figura 23) se observó una serie de señales que se asignaron a los hidrógenos del ligante coordinado al centro metálico. En 7.67 ppm se observó una señal doble la cual se asignó al protón etiquetado como H-6 con una ($^3J = 5.54$ Hz). En 7.30 ppm se observó una señal triple con una constante de acoplamiento ($^3J_{\text{H-H}} = 7.22$ Hz), la cual se asignó al protón etiquetado como H-4. En 6.95 ppm se observó una señal doble con una constante de acoplamiento ($^3J_{\text{H-H}} = 7.80$ Hz), la cual se asignó a H-7. A continuación la señal triple que se observó en 6.86 ppm con una ($^3J_{\text{H-H}} = 8.14$ Hz) se le asignó al protón etiquetado como H-9. En 6.70 ppm se observa una señal doble con una ($^3J = 8.23$ Hz) que se asigna al H-3. En 6.65 ppm se observó una señal triple con una constante de acoplamiento de ($^3J = 7.15$ Hz), esta se asignó al protón etiquetado como H-10. Así mismo la señal triple que se observó en 6.54 ppm con constante de ($^3J_{\text{H-H}} = 6.74$ Hz,) se asignó al protón etiquetado como H-5. En 6.49 ppm se observó una señal triple con una constante de acoplamiento de ($^3J = 6.90$ Hz) la cual se asignó a H-8. En 5.87 ppm se observó una señal doble con una ($^3J_{\text{H-H}} = 7.84$ Hz), esta se asignó al protón etiquetado como H-11. Las señales características para los anillos de pirazol se asignaron de la siguiente forma: en 5.65, 5.67, 5.59 ppm se observaron tres señales simples que corresponden a los CH_{pz} con intensidades relativas 1:1:1 respectivamente. Los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se asignaron a las señales que se encontraron en 2.37, 2.36, 2.32, 1.59, 1.44 y 1.26 ppm con intensidades 1:1:1:1:1:1 respectivamente.

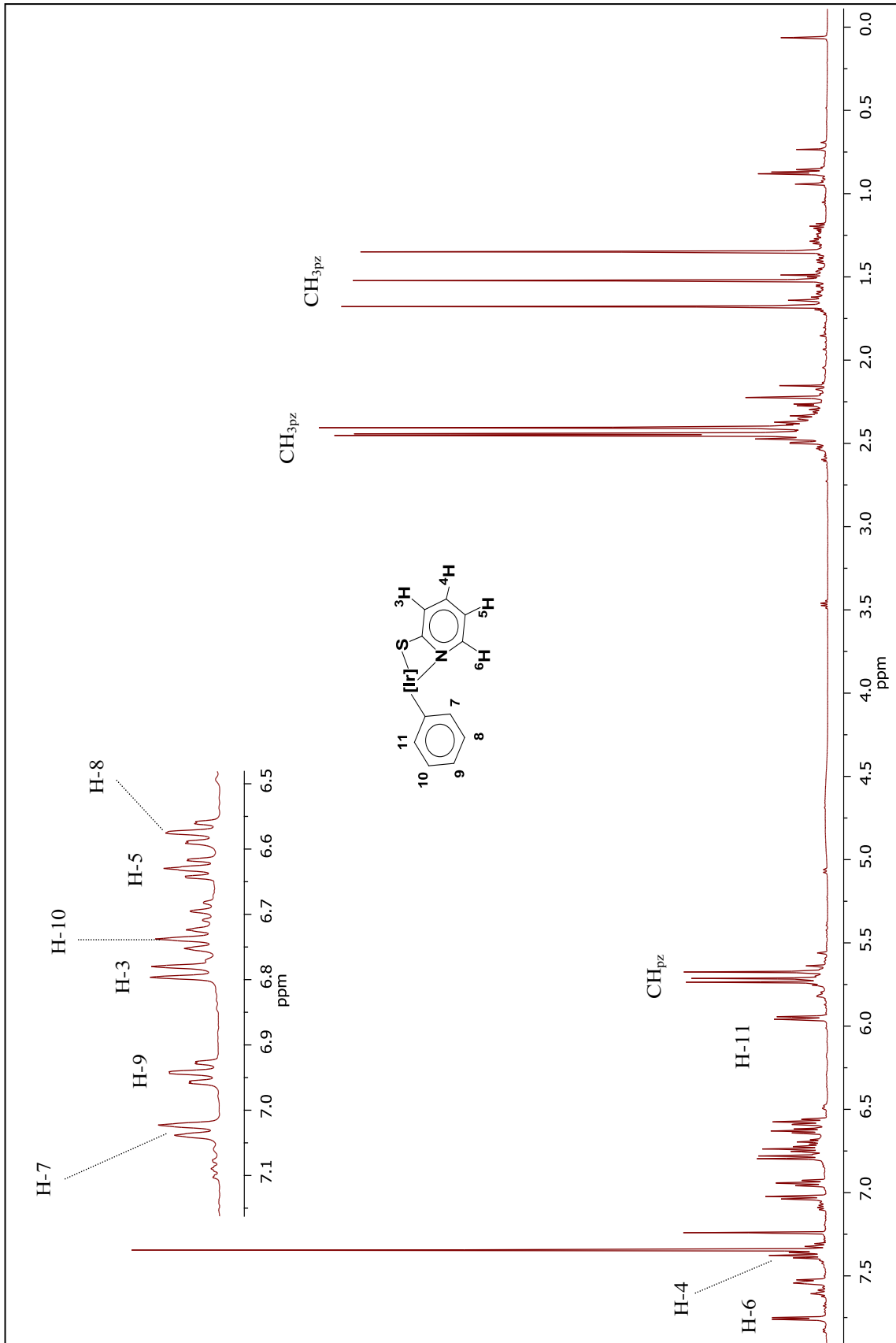


Figura 23. Espectro de RMN ^1H a 500 MHz en CDCl_3 para el complejo 7.

8.13 Espectroscopía de RMN de ^{13}C a 100 MHz en CDCl_3 para el complejo 7.

El espectro de RMN de ^{13}C del complejo 7 (figura 24) se asignó con la ayuda del espectro de correlación HMQC (figura 25).

En 187.5 ppm se asigna al carbono cuaternario etiquetado como C_q-2. La señal que se encuentra en 149.1 ppm con una se asignó al C-6. Las señales en 139.7 y 133.80 ppm se asignaron a los carbonos etiquetados como C-11 y C-7 respectivamente. La señal que se encuentra en 134.5 ppm se asignó al C-4, la señal en 128.0 ppm se asigna al CH etiquetado como C-3. Las señales en 125.6 ppm y 121.7 ppm se asignaron a los carbonos etiquetados como C-8 y C-10. La señal en 124.9 ppm se asignó a C-9. La señal que se encontró en 115.4, se asignó al carbono etiquetado como C-5.

Las señales correspondientes a los $\text{CH}_{3\text{Pz}}$ se asignaron con ayuda del diagrama de correlación HMQC (Figura 25). Las señales en 14.5, 13.9, 12.9, 12.8, 12.8 y 11.8 ppm se correlacionan a tres enlaces con las señales en 5.6, 5.7, 5.6 ppm debido a los hidrógenos de los CH_{Pz} . Las señales en 108.2, 107.5 y 107.4 ppm se asignaron a los carbonos de CH_{Pz} ya que mostraron una correlación a tres enlaces con las señales en 14.5, 13.9, 12.9, 12.9, 12.8 y 11.8 ppm debido a los hidrógenos de CH_3 de pirazol. Así mismo, las señales entre 152.9, 152.5, 151.0, 143.8, 143.6 y 143.4 ppm fueron asignadas a los carbonos cuaternarios de pirazol, pues se correlacionan a dos enlaces con las señales en 14.5, 13.9, 12.9, 12.9, 12.8 y 11.8 ppm debido a los metilos de pirazol y a dos enlaces con las señales de los hidrógenos del CH_{Pz} .

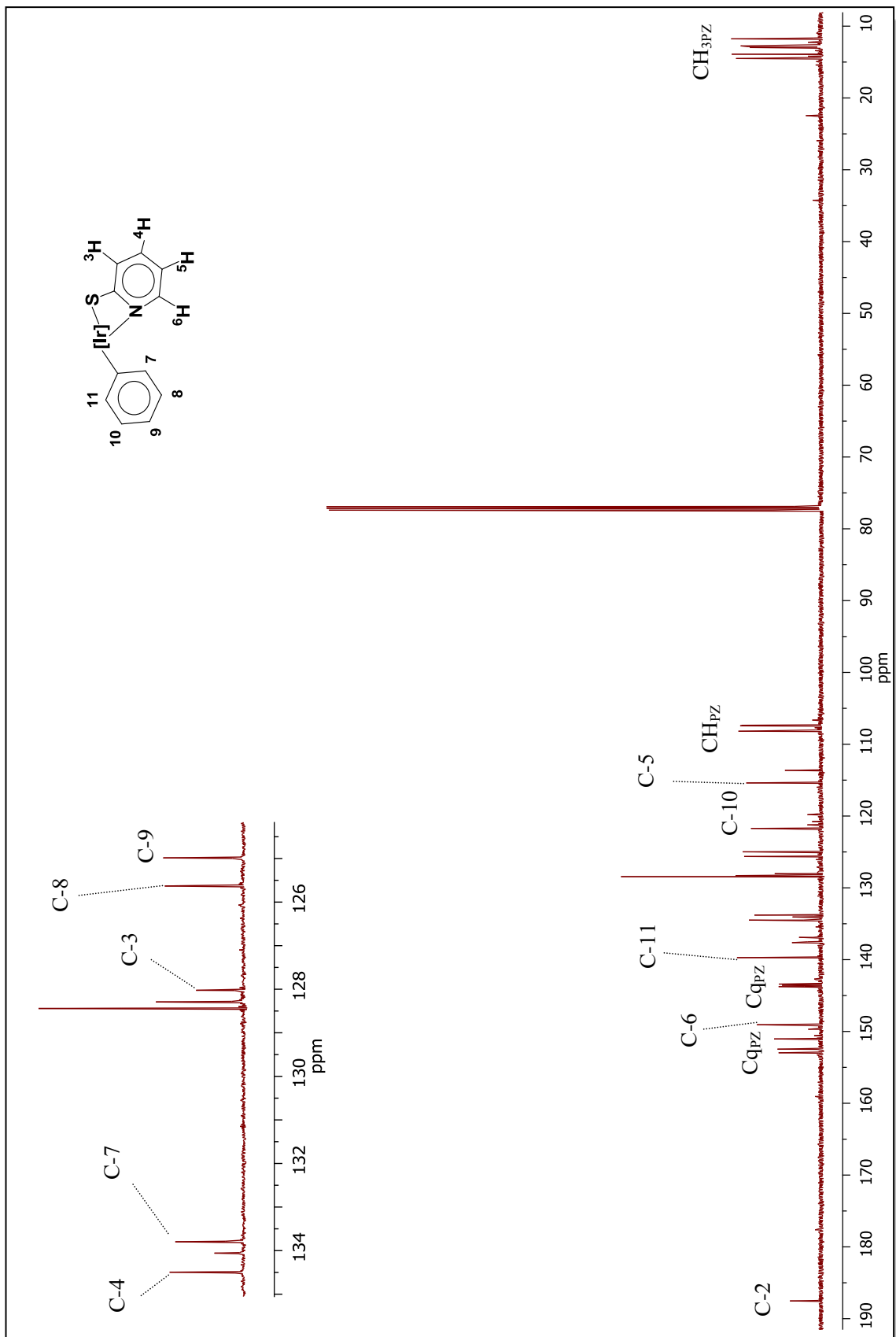


Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C a 125 MHz en CDCl_3 para el complejo 7.

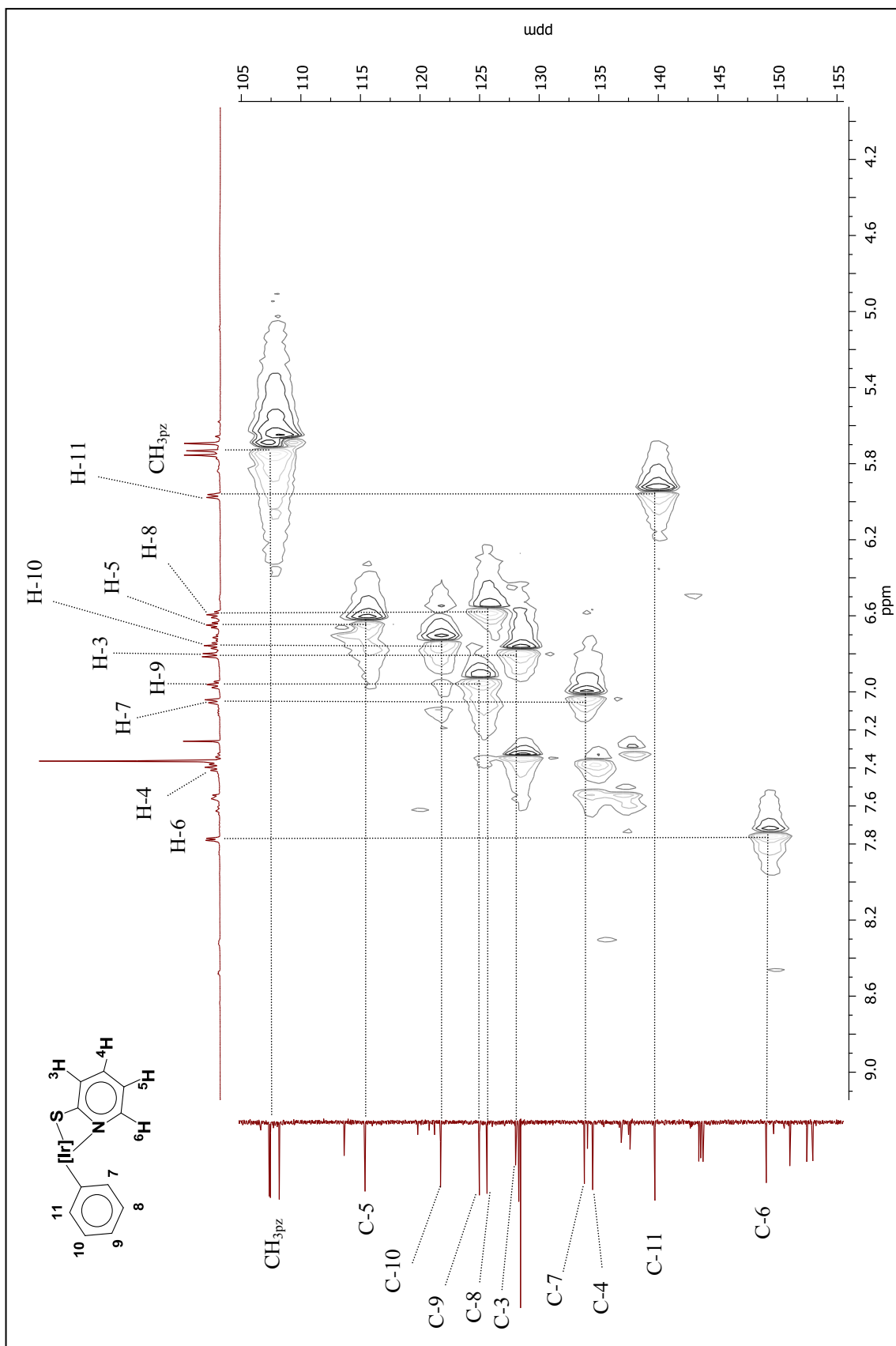
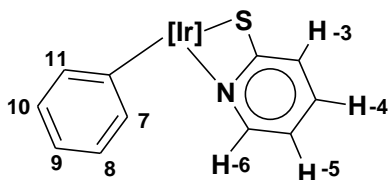


Figura 25. Diagrama de correlación HMOC para 7.

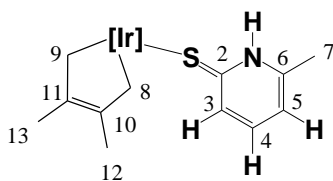
9.- CONCLUSIONES.

- Se sintetizaron tres nuevos complejos de Iridio **5**, **6** y **7** a partir los correspondientes complejos de iridio de partida el $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$ y el $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{Ph}_2)(\text{N}_2)]$. En el primer caso se demostró que el complejo de iridio 2,3-dimetilbutadieno con la 6-metil-2-mercaptopiridina experimenta un cambio en el modo de coordinación de $\eta^4:\pi^2$ a $\eta^2:\sigma^2$ y que se deduce por resonancia.
- Con base a los datos espectroscópicos de ^1H y ^{13}C de correlación HMQC, proponemos que el complejo **7** cumple con la estructura la **A** y esto se debe a la interacción que existe a larga distancia entre H-7 con H-6 y que se muestra a continuación.



A

- Mediante la difracción de rayos X se observa que el complejo **5** presentó una simetría octaédrica estable que cumple con la regla de los 18 e- en donde el estado de oxidación del iridio es (III). En donde el protón se encuentra en el átomo de nitrógeno.



5

- Además se confirma la coordinación de la mercaptopiridina a través del átomo de azufre y el átomo de nitrógeno en los complejos **6** y **7**.

10.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Tesis Doctorales, *Nuevos Complejos Organometálicos De Titanio Y Circonio En Estado De Oxidación IV*. María José Ruiz García. Universidad de Castilla–La Mancha. Ediciones Universidad de Castilla – La Mancha, España, **1998**.
- 2.- Zhang, Q.-Q.; Dickson, R. S.; Fallon, G. D.; Mayadunne, R. J. *Organomet. Chem.* **2001**, 627, 201–205.
- 3.- Liaw, W. F.; Lee, J. H.; Gau, H. B.; Chen, C. H.; Lee, G.-H. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 322, 99–105.
- 4.- Verhagen, J. A. W.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Bouwman, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3968–3974.
- 5.- Trofimenko, S. Scorpionates. *The Coordination Chemistry of Polyoxazolylborate Ligands*, University of Delaware Newark, Imperial College Press, USA, **1999**.
- 6.- Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.
- 7.- Parkin, G. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 291.
- 8.- Byers, P. K.; Canty, A. J.; Honeyman, R. T. *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 1.
- 9.- Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 131.
- 10.- Davies, C. E.; Gardiner, Y. M.; Creen, J.; Green, M. L. H.; Hazel, N. J.; Gregenik, P. D.; Mtetwa, V. S. B.; Prout K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 4, 669-683.
- 11.- Curtis, M. D.; Shiu, K. B.; Butler, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1550.
- 12.- Curtis, M. D.; Shui, K. B.; Butler, W. M.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3335.
- 13.- Reger, D. L.; Huff, M. F.; Rheingold, A. L.; Haggerty, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 579.
- 14.- Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1, 8-9.
- 15.- Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 791.
- 16.- Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C. ; Pérez, P. J.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7288.
- 17.- Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Eur. J. Chem.*, **1997**, 3, 860.
- 18.- Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed, Engl.* **1995**, 34, 231.

- 19.- Gutiérrez, E.; Monge, A.; Hudson, S. A.; Nicasio, M. C.; Paneque, M.; Carmona, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 17, 2651-2652.
- 20.- a) Yasuda, H.; Nakamura, A.; *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723.
b) Mashima, K.; Kaidzu, M.; Nakayama, Y.; Nakamura, A.; *Organometallics* **1997**, 16, 1345.
- 21.- Gutierrez, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 248.
- 22.- Paneque, M.; Poveda, M., L. and Salazar, V.; *Organometallics*, **2000**, 19, 3120-3126.
- 23.- Tesis Doctoral, *Reactividad de alquinos frente a complejos de Ir y Tp^{Me_2}* . Nuria Rendón Márquez. Universidad de Sevilla, España, **2005**.
- 24.- Dyson, P.; Hammick, D, L. *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724.
- 25.- Díez, J.; Gamasa, M., P.; Gimeno, J. and Paredes, P.; *Organometallics*, **2005**, 24, 1799-1802.
- 26.- Sukcharoenphon, K.; Capps, K., B.; Abbound, K., A. and Hoff, C., D.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2402-2408.
- 27.- a) Carmona, E.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 21, 4022.
b) Carmona, E.; Paneque, M.; Santos, L. L.; Salazar, V. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1729.
- 28.- Esteruelas, M.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13044-13045.
- 29.- Standfest-Hauser, C. M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics*, **2002**, 21, 4891-4893.
- 30.- Wiedemann, S. H.; Lewis, J. C.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2452-2462.
- 31.- Tesis Doctoral, *Contribución a la Química Organometálica de los Elementos Níquel, Paladio e Iridio*. M. Carmen Nicasio Jaramillo. Universidad de Sevilla, España, **1993**.
- 32.- Alvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13060 – 13061.
- 33.- Carmona, E.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Perez, P. J.; Poveda, M. L.; *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225.

- 34.- Brown, H. C. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1242.
- 35.- Tesis Doctoral. *Estudios de la reactividad de complejos de iridio que contienen el ligando TpMe2 frente a sustratos orgánicos: Activación de aldehídos y tiofenos.* Verónica Salazar Pereda. Universidad de Sevilla, España, **1999**.
- 36.- Tesis de Licenciatura. *Síntesis y reactividad de benzoderivados-2-tiona y benzoderivados-2-metilmercapto con el BH₃-THF.* Erendira Aguilar Cruz. Universidad Veracruzana, México, **1996**.