



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

“SÍNTESIS DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS
DE IRIDIO Y ESTUDIOS DE REACTIVIDAD CON LA
5-TRIFLUOROMETIL-2-MERCAPTOPIRIDINA.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A

SARAY BACA TÉLLEZ

DIRECTOR:

DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA

CO-DIRECTOR:

Q. JOSÉ ROBERTO PIOQUINTO MENDOZA

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., DICIEMBRE 2012



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 medio le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química **Saray Baca Téllez**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de complejos organometálicos de iridio y estudios de reactividad con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina**" 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: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal

PRIMER VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda

SEGUNDO VOCAL: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

TERCER VOCAL: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

SECRETARIO: Dra. Noemí Andrade López

PRIMER SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel

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

ATENTAMENTE

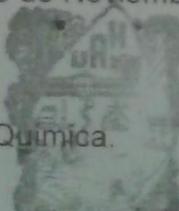
"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 29 de Noviembre de 2012.

M. en C. Araceli Sierra Zenteno.
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad Universitaria,
Colonia Carbón, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. 01 771 7172000 exts 2230, 2231, Fax 2109
as Sierra@uach.edu.mx





QUÍMICA

UAEH

Dedicatorias

A **Dios** por la vida que me ha permitido disfrutar.

A la persona más importante en mi vida

Mi Madre
su ejemplo, entrega y amor han hecho de mí
la persona que soy.

A los que fortalecieron mi carácter,
me brindaron una perspectiva de la vida mucho más amplia
y me han enseñado a ser más cautelosa pero sin dejar de ser auténtica,

Mi Familia.

Ser quién soy; eso es algo que nunca habría sido posible sin ustedes en mi vida.

Los sonidos más bellos que los seres pueden escuchar salen de las madres, del cielo y del hogar.

W. G. Brown

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante este tiempo de investigación Dios hizo cruzar mi camino al suyo, para permitirme la realización de este trabajo.

En especial a la **Dra. Verónica Salazar Perada**, por todo el apoyo brindado en la realización de esta tesis, por la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y sus valiosas aportaciones a mi formación como química; gracias por su paciencia, apoyo y confianza.

A mi co-director de tesis y amigo **José Roberto Pioquinto Mendoza** por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Su disponibilidad y paciencia que ha enriquecido el trabajo realizado, sin duda alguna ha sido un placer conocer personas a las cuales les apasiona tanto la Química.

A mi madre **Leticia Téllez López**, a la cual me debo humana y profesionalmente, sin ella yo no estaría donde estoy ahora. Su apoyo me fortalece y guía por el largo camino de la vida.

A mis abuelos **José Luis Téllez López** (Papá Luis) y **Martina López Ruiz** (Nina), por hacerme ver su orgullo en sus miradas y así darme la fuerza necesaria.

A mis tíos: **Guillermina, Cristina, Rosario y Ana María** por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. No bastarían las palabras para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en los momentos difíciles.

A mis primos: **Alma, Gaby, Omar y Beto**, por ser parte de mi vida y siempre verme como su hermana.

A las pequeñas luces de mi vida **Fernanda y Ximena** gracias por sus sonrisas, amor y por hacerme tan feliz.

A **Fernando, Carlos y Obet**, por su apoyo incondicional, por toda la ayuda que me han brindado para salir adelante.

Quisiera también dar las gracias a todas las personas con quien he compartido gratos momentos de mi vida y me han brindado su amistad.

A mis amigos de la Licenciatura con los cuales compartí momentos de alegría, angustia, diversión, pero sobre todo porque saber que detrás de un fin en común (la Química), la amistad prevalecerá por siempre; **Aldo, Angélica, Cristian, Giovanni, Jonathan, Jovan, Karen y Rafa**, muchas gracias

A **Pao, Yari, Gaby y Deya**, que de una u otra manera estuvieron pendientes a lo largo de este proceso y de mi vida, brindándome su apoyo y amistad incondicional.

A **Mika, Félix Emilio, Lupita**, le agradezco sus siempre atentas y rápidas respuestas a las diferentes inquietudes surgidas durante el desarrollo de este trabajo, así como hacer amena la estancia en el laboratorio con sus ocurrencias, además de su valiosa amistad que me otorgan.

A mis **Sinodales** por su amable aceptación, por el tiempo y recomendaciones vertidas en este trabajo de investigación.

A todos muchas gracias, espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional.

“La gloria del mundo es transitoria, y no es ella la que nos da la dimensión de nuestra vida, sino la elección que hacemos de seguir nuestra Leyenda Personal, tener fe en nuestras utopías y luchar por nuestros sueños”

Paulo Coelho

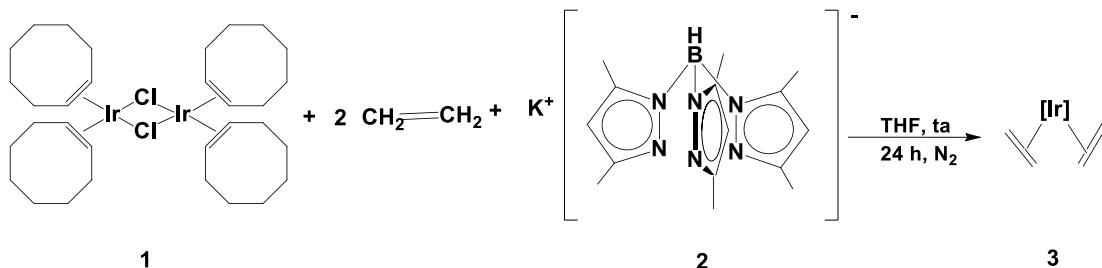
La presente tesis fue dirigida por la Doctora Verónica Salazar Pereda con la co-dirección del Químico José Roberto Pioquinto Mendoza en el Laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Proyecto de investigación (CONACyT No. de Ref. 025424).

Esta tesis dio lugar a varias participaciones en congresos nacionales e internacionales:

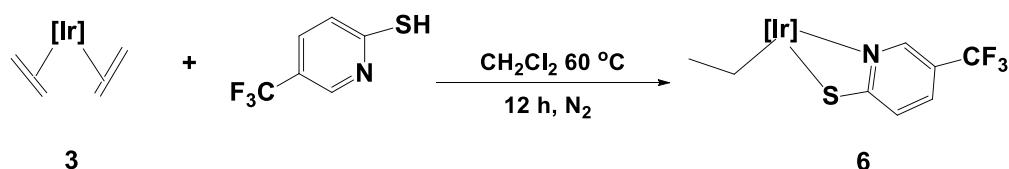
1. “Estudio de la capacidad coordinante de ligantes piridínicos contenido a grupos tioles hacia complejos organometálicos de iridio”, en el 1er Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (Cd. de México, octubre 2010).
2. “Síntesis de complejos de iridio en activación con mercaptopiridinas”, en el Encuentro de Química Inorgánica 2011 (Guadalajara, Jalisco, julio 2011).
3. “Síntesis y reactividad de complejos de iridio en activación con mercaptopiridinas”, en el 3er Foro de Proyectos de Investigación de la Licenciatura en Química (Pachuca, Hidalgo, noviembre 2011)
4. “Reactividad de complejos organometálicos de iridio en activación con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina”, en la Cátedra Nacional de Química (CUMex), “Dr. Mario Molina” (Pachuca, Hidalgo, mayo 2012).
5. “Reactividad de complejos organometálicos de iridio en activación con mercaptopiridinas”, en el 5th International Workshop “Recent Advances in Chemistry” (Colima, Colima, agosto 2012).

RESUMEN.

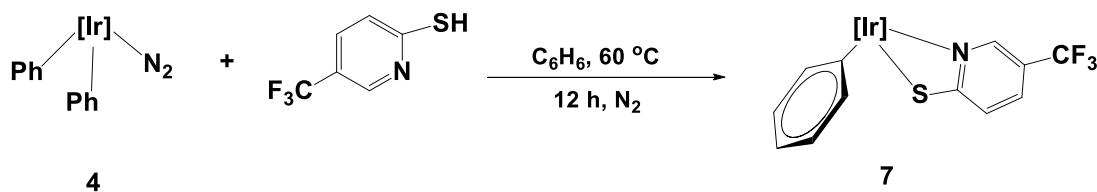
En el presente trabajo se muestra el estudio de la reactividad de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en complejos organometálicos del tipo $[Tp^{Me^2}Ir(C_2H_4)_2]$ (**3**) y $[Tp^{Me^2}Ir(Ph)_2N_2]$ (**4**). Los complejos de partida se sintetizaron a partir del dímero de $[Ir(\mu-Cl)(-coe)_2]_2$ (**1**) con la correspondiente sal de potasio KTp^{Me^2} (**2**).



La activación del complejo (**3**), en reacción con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina permitió obtener al complejo $[Tp^{Me^2}Ir(\gamma^1-C_2H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ (**6**). Con base en el estudio realizado en solución por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, HSQC, COSY y, en estado sólido por IR y difracción de rayos X de monocrystal, se observó que el complejo (**6**) muestra una coordinación de forma S,N -bidentado hacia el centro metálico, formando un anillo quelato de cuatro miembros.



Por otro lado, la reacción de (**4**) con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina llevó a la formación de $[Tp^{Me^2}Ir(\gamma^1-C_6H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ (**7**), en donde la coordinación del ligante mercaptopiridinico al iridio, fue a través de los átomos de S y N.

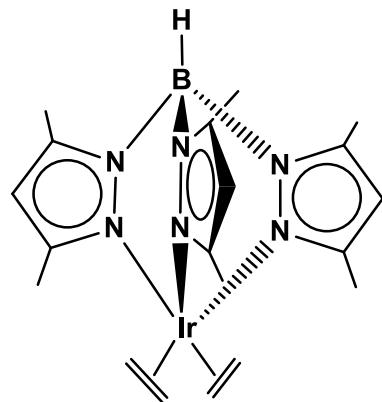


ÍNDICE.

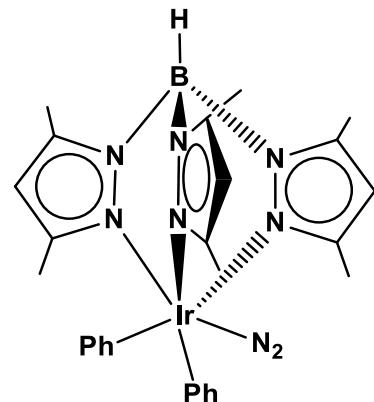
1. ÍNDICE DE COMPUESTOS.	1
2. ABREVIATURAS.	2
3. INTRODUCCIÓN.	5
4. GENERALIDADES.	8
4.1. Tipos de ligantes.	8
4.2. Ligantes piridínicos.	8
4.3. Ligantes tiolato.	9
4.4. Ligantes mercaptopyridinicos.	13
5. ANTECEDENTES.	14
5.1. Complejo $[Tp^{Me^2}Ir(C_2H_4)_2]$ 3 .	14
5.1.1 Reactividad del complejo de iridio bis(etileno).	15
5.2. Complejos de iridio con N_2 .	16
5.3 Complejo $[Tp^{Me^2}Ir(Ph)_2N_2]$ 4 .	17
5.3.1 Reactividad del complejo $[Tp^{Me^2}Ir(Ph)_2N_2]$ 4 .	18
5.4. Reactividad de ligantes piridínicos hacia complejos metálicos.	19
5.5. Reactividad de mercaptopyridinas frente a complejos metálicos.	20
6. OBJETIVOS.	31
6.1 Objetivo General.	31
6.2 Objetivos Específicos.	31
7. PARTE EXPERIMENTAL.	32
7.1 Síntesis del hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio, 2 .	33
7.2 Síntesis del complejo $[TpMe^2Ir(C_2H_4)_2]$ 3 .	34
7.3 Síntesis del complejo $[TpMe^2Ir(Ph)_2N_2]$ 4 .	35
7.4 Síntesis del complejo $[TpMe^2Ir(\eta_1-C_2H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 6 .	36
7.5 Síntesis del complejo $[TpMe^2Ir(\eta_1-C_6H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 7 .	38

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	40
8.1 Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.	40
8.1.1 Caracterización del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta_1-C_2H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 6 .	40
8.1.2 Espectroscopía de RMN de 1H para el complejo 6 .	42
8.1.3 Espectroscopía de RMN de ^{13}C para el complejo 6 .	44
8.1.4 Difracción de Rayos X del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta_1-C_2H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 6 .	49
8.2 Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(Ph_2)N_2]$ con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.	52
8.2.1 Caracterización del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta_1-C_6H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 7 .	52
8.2.2 Espectroscopía de RMN de 1H para el complejo 7 .	54
8.2.3 Espectroscopía de RMN de ^{13}C para el complejo 7 .	56
8.2.4 Difracción de Rayos X del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta_1-C_6H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 7 .	62
9. CONCLUSIONES.	66
10. ANEXOS.	67

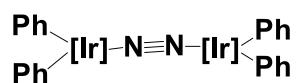
1. ÍNDICE DE COMPUESTOS



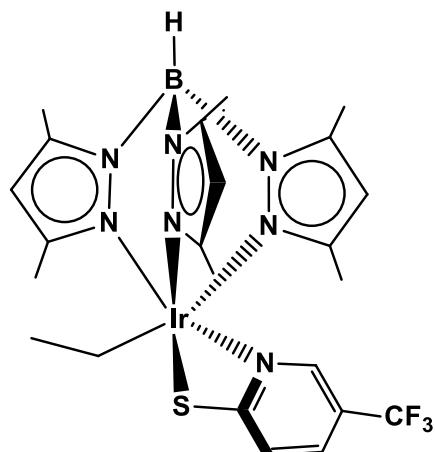
3



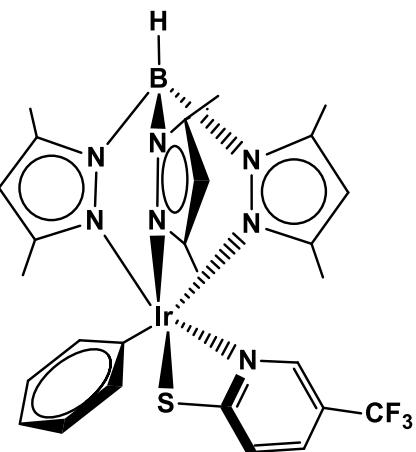
4



5



6



7

2. ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS.

Å	Amstrong, (1x10 ⁻⁸ cm)
Atm	Atmósfera
c	Cuádruple
Coe	Cicloocteno
CHPT	Cicloheptatrieno
cm	Centímetros
COSY	CORrelated SpectroscopY, por sus siglas en inglés
Cp	Ciclopentadieno
Cq	Carbono cuaternario
°C	Grado Celsius
d	Señal doble en Resonancia Magnética Nuclear
dc	Señal doble de cuádruple en Resonancia Magnética Nuclear
dd	Señal doble de doble en Resonancia Magnética Nuclear
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
dt	Señal doble de triple en Resonancia Magnética Nuclear
e ⁻	Electrones
eq	Equivalentes
g	Gramos
h.	Horas

HSQC	Heteronuclear Simple Quantum Correlation, por sus siglas en inglés.
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
f	Banda de intensidad fuerte en espectroscopía de infrarrojo,
m	Banda de intensidad mediana en espectroscopía de infrarrojo,
d	Banda de intensidad débil en espectroscopía de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de Acoplamiento
KTp ^{Me2}	Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio
L	Ligante
m	Señal múltiple en Resonancia Magnética Nuclear
Me	Metilo
mg.	Miligramo
MHz	Megahertz
min.	Minutos
mL	Mililitro
mmol	Milimol
2-S-py ⁻	Anión de la 2-mercaptopiridina
Ph	Grupo fenilo (-C ₆ H ₅)
PM	Peso molecular

ppm	Partes por millón
py	Piridina
pyS-Spy	Disulfuro de 2-mercaptopiridina
pyS	Piridintiolato
pz	Pirazolil
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado de protón
s	Señal simple en Resonancia Magnética Nuclear
t	Señal triple en Resonancia Magnética Nuclear
td	Señal triple de doble en Resonancia Magnética Nuclear
tt	Señal triple de triple en Resonancia Magnética Nuclear
t.a.	Temperatura Ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
Tp	Tris(pirazolil)borato
Tp ^{Me₂}	Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, [HB-(3,5-Mepz) ₃]
Δ	Calentamiento
%	Porcentaje

3. INTRODUCCIÓN

En la segunda mitad del siglo XVIII surgió la química organometálica debido al descubrimiento de compuestos en donde se observaron enlaces metal-carbono; un ejemplo de esto son los reactivos de Grignard cuyos compuestos han sido de gran utilidad en síntesis orgánica.¹

El continuo auge que ha tenido la química organometálica fue particularmente con el descubrimiento del anión ciclopentadienilo (Cp), el cual se coordina a metales de transición generando complejos organometálicos tipo sándwich, cuyo anión Cp aporta de 5 a 6 electrones según sea el conteo del método utilizado.²

Algunos ligantes análogos al ciclopentadienilo son los derivados del tris(pirazolil)borato (Tp) descubiertos por Trofimenko³, los cuales son ligantes monoaniónicos y al igual que el Cp aportan seis electrones para el conteo como se muestra en la figura 1.

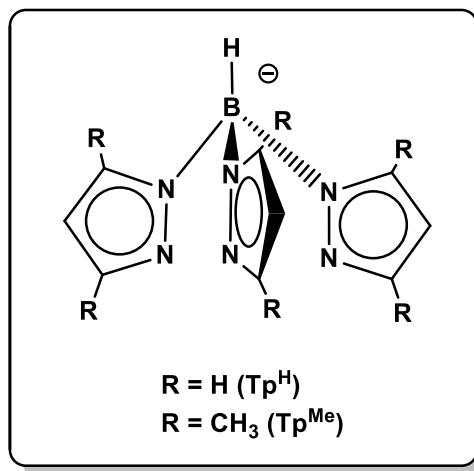


Figura 1. Estructura del anión tris(pirazolil)borato

¹ Blosch, L. L.; Gamble, A. S.; Bonsella, J. M.; *J. Mol. Catal.*, **1992**, 76, 229.

² Cornils, B.; Herremann, W. A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds.; **1996**, Vols 1 y 2, VCH, Weinheim.

³ Trofimenko, S.; Scorpionates. The Coordination Chemistry of Polypirazolylborate Ligands., *Imperial College Press.*, **1999**, pp. 1-12.

Estos ligantes Tp poseen tres sitios potencialmente coordinantes hacia metales de transición y se les conoce como ligantes escorpionato, debido a que dos de los anillos de pirazol que contiene se asemejan a las tenazas de un escorpión; mientras que el tercer anillo de pirazol tiene el comportamiento como la cola del mismo, de tal manera que al coordinarse los tres átomos de nitrógeno al ion metálico pueden comportarse como ligantes tridentados,³ (Figura 2).

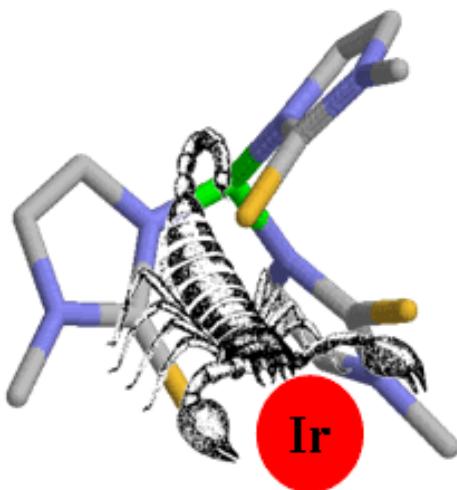


Figura 2. Ligante de tipo escorpionato coordinado a iridio.

Algunas características que poseen los ligantes Tp respecto los Cp se mencionan a continuación:⁴

1. Los complejos conteniendo al ligante Tp con metales alcalinos y de transición son estables al aire, mientras que los complejos que contienen al ligante Cp son inestables y tienden a descomponerse en presencia de humedad.
2. La simetría del fragmento Tp es C_{3v} , mientras que la del Cp es C_{5v} .
3. Los ligantes Tp son capaces de producir fácilmente especies monoméricas estables con los metales del grupo principal y metales de transición utilizando ligantes estéricamente voluminosos, mientras que el Cp puede hacerlo solamente con berilio.

⁴ Tellers, D. M.; Skoog, S. J; Bergman, R. G.; Gunnoe, T. B.; Harma, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 2428-2432.

4. Los ligantes Tp muestran una enorme variedad de posibilidades de sustitución en las posiciones 3, 4 y 5 de los anillos de pirazol lo que permite mejorar sus características electrónicas y estéricas.
5. 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 metal⁵ (Figura 3).

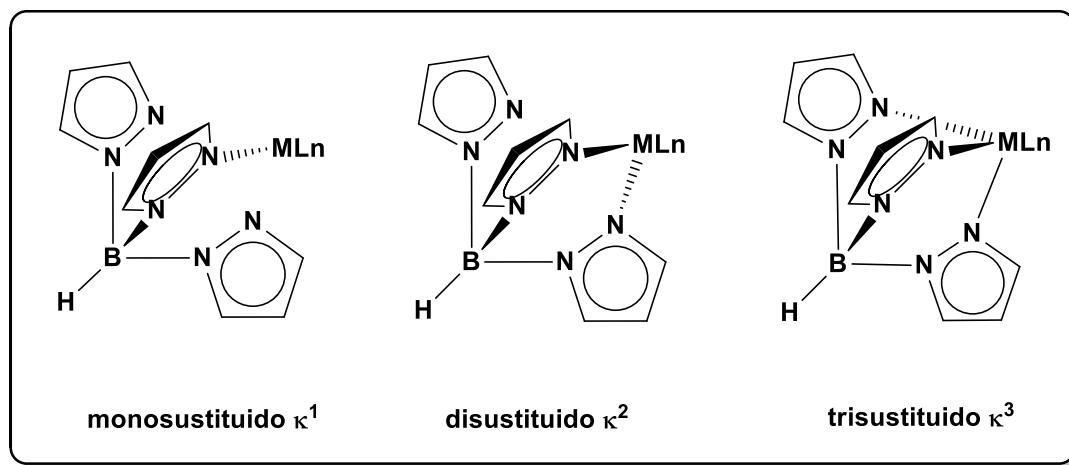


Figura 3. Tipos de coordinación de los escorpíonatos de boro.

En nuestro grupo de trabajo se ha desarrollado investigación acerca de compuestos que contienen como ligantes moléculas o aniones que poseen de tipo Tp^{Me^2} el cual es considerado como núcleo básico para la esfera de coordinación de iridio. En este trabajo se mostrara el estudio de la reactividad de complejos de $Tp^{Me^2}Ir$ con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a fin de obtener derivados de Ir(III) de este ligante.

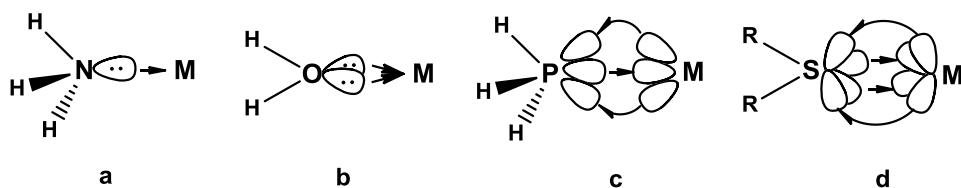
⁵ Gutiérrez, E.; Monge, A.; Hudson, S. A.; Nicasio, M. C.; Panque, M.; Carmona, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 17, 2651-2652.

4. GENERALIDADES.

4.1. Tipos de ligantes.

Dentro de la química organometálica, existen básicamente dos tipos de ligantes: aquellos que ceden uno o varios pares de electrones al centro metálico y aquellos que ceden un electrón o un par de electrones al metal. Se clasifican de diferentes formas según su función, denticidad y tipo de enlace.^{6,7} Tomando en cuenta el tipo de enlace que presentan los ligantes, estos pueden ser clasificados como: (Esquema 1)

- a) donadores σ
- b) donadores σ / donadores π
- c) donadores σ / aceptores π
- d) donadores σ / donadores π / aceptores π



Esquema 1. Tipos de ligantes utilizados en la química organometálica

4.2. Ligantes piridínicos.

La molécula de piridina es un heterociclo de seis miembros, que contiene un átomo de nitrógeno en su anillo;⁸ y cuya estructura puede ser representada a través de los contribuyentes tautoméricos I-III⁹, los cuales han sido investigados por métodos computacionales, observándose que dichas estructuras presentan un óptimo poder coordinante dentro de la química organometálica. El nitrógeno de la piridina posee un par

⁶ Green, M. L., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 500, 127.

⁷ Gibson, V. C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1607.

⁸ McMurry, J., *Química orgánica*, 5ta. Ed., International Thomson Editore, **2001**

⁹ Dyson, P.; Hammick, D. L.; *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724.

libre de electrones, el cual le confiere propiedades básicas a la piridina; al ser protonada, forma un ion cargado positivamente; para posteriormente en las posiciones 2, 3 y 4 se lleve a cabo un ataque de carácter electrófilo en el átomo de carbono (Figura 4).

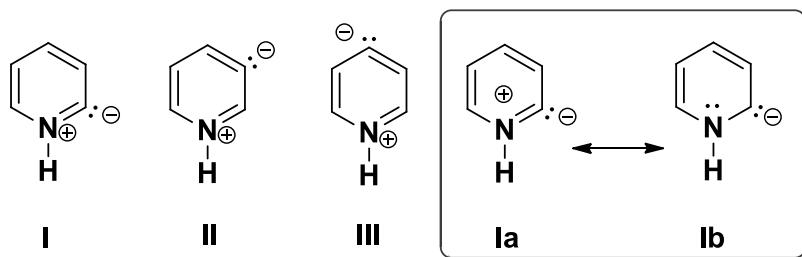


Figura 4. Estructuras tautómericas de posiciones carbénicas de la piridina.

4.3. Ligantes tiolato.

Los complejos que contienen ligantes tiolato son de gran interés, debido a su importancia en los procesos catalíticos, especialmente como intermediarios en el proceso de desulfurización del petróleo¹⁰ 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.¹¹

Asimismo se ha observado que los complejos tiolato son de gran utilidad 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 nitrogenas o las metalotioneinas.¹²

Estos ligantes son fuertes donadores de densidad electrónica con una alta afinidad por la mayoría de los iones metálicos.¹²

¹⁰ Fierro, J.; Martínez, M.; Merchan, M.; Rodríguez, A.; Terreros, P.; Torrens, H.; Vivar, M.; *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 544, 243-255.

¹¹ Ruiz, M. J. *Nuevos Complejos Organometálicos De Titanio Y Circonio En Estado De Oxidación IV*. Tesis Doctoral. Universidad de Castilla-La Mancha. Ediciones Universidad de Castilla – La Mancha, España, (1998).

¹² Bowler, P. J.; Dilworth, J.R., *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 121-185.

Este tipo de ligantes son normalmente buenos donadores σ y ayudan a estabilizar estados de oxidación altos, mientras que los ligantes R_2S son aceptores π que pueden estabilizar estados de oxidación más bajos.¹³

Para los ligantes (RS^-), la manipulación de las propiedades estéricas y electrónicas de estos grupos pseudohalógenos, también se puede lograr mediante la variación de la basicidad y volumen de los sustituyentes R . Con base en lo anterior se ha demostrado que dependiendo del tipo de sustituyente electroatractor o electrodonador en sistemas aromáticos, estos pueden modificar la basicidad de los grupos tiolato, los cuales pueden ser útiles en las síntesis de nuevos compuestos monoméricos o poliméricos; una manera de ajustar esta basicidad es mediante la introducción de átomos de flúor.¹⁴

En la figura 5 se muestran los valores de electronegatividad de Mülliken-Jaffe de los grupos tiolato ($SC_6F_5^-$), ($SC_6HF_4^-$) y ($SC_6H_4F^-$), en donde se observa que la electronegatividad es mayor en el grupo tiolato con mayor número de átomos de flúor, en contraste el grupo tiolato ($SC_6H_4F^-$) el cual presenta una electronegatividad menor con un valor de 4.33.¹⁶

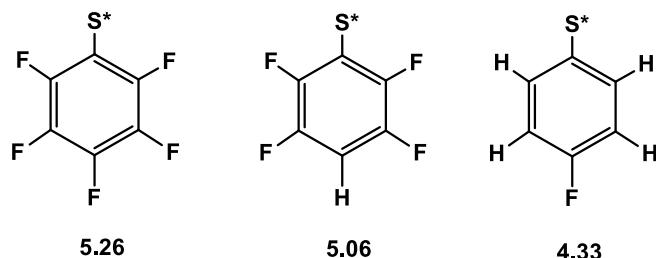


Figura 5. Electronegatividades de Mülliken-Jaffe de los iones tiolato ($SC_6F_5^-$), ($SC_6HF_4^-$) y ($SC_6H_4F^-$).

La sustitución de los átomos de hidrógeno por átomos de flúor tiene dos consecuencias generales; la primera es topológica debido al cambio de dimensiones entre el H y el F, la segunda es electrónica derivada de la diferencia de carácter electroatractor entre ambos

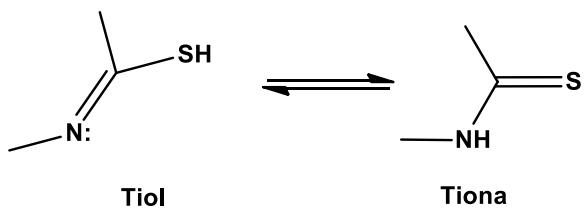
¹³ Collman, J. P.; Hegedus, L.S. Et al, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, Mill Valley California, **1987** p. 1,63.

¹⁴ Morales, D., *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, 314, 34-41.

átomos. Es posible generalizar, “grossó modo” que la molécula perfluorada es estereoquímicamente semejante a su análoga hidrogenada y que sin embargo es totalmente distinta electrónicamente.¹⁵

En lo que respecta a los llamados “tiolatos asistidos”, definidos como ligantes en los que existe uno o varios heteroátomos adicionales al átomo de azufre y que pueden interaccionar con el centro metálico, este tipo de ligantes son especialmente interesantes ya que contienen grupos funcionales habituales en crudos petrolíferos, con capacidad de actuar como quelatos o formar puentes entre diferentes centros metálicos. En el caso de los derivados pirimidínicos se utilizan como modelos bioquímicos ya que el grupo pirimidína es un constituyente de los ácidos nucleicos.¹²

Este tipo de sistemas presentan tautomerismo tiol-tiona, (Esquema 2).



Esquema 2. Tautomerismo tiol-tiona.

El equilibrio entre los tautómeros en disolución puede modificarse mediante cambios en el pH. Un ejemplo de lo anterior se presenta en medios fuertemente ácidos, los cuales formarán especies protonadas (A), en tanto que para valores de pH alrededor de 5 a 11, la desprotonación es posible y permite obtener el anión tiolato correspondiente (B).¹² (Figura 6).

¹⁵ Bautista, J.; Bertran, A. Bernes, S. Duran, U. Torrens, U., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **2003**, 47, núm. 1, 44-52.

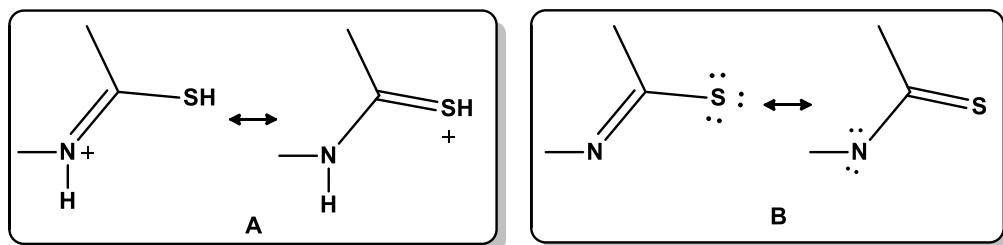


Figura 6. Especies resonantes tiol-tiona.

Dependiendo de las condiciones de reacción utilizadas, estos ligantes se coordinan hacia metales de transición, como moléculas neutras, o bien en los correspondientes aniones tiolato.¹² Los ligantes neutros pueden coordinarse de cuatro formas monodentadas distintas: como tiona (I y II) y/o como tiol (III y IV), (Figura 7).

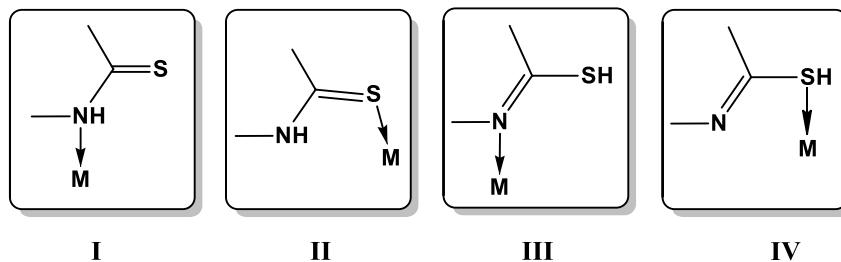


Figura 7. Modos de coordinación de los ligantes de tipo tiolato.

Por otra parte, el ligante en su forma aniónica puede coordinarse a un solo centro metálico de forma monodentada ya sea por el átomo de nitrógeno o el de azufre (V y VI) y de manera bidentada simultáneamente por ambos heteroátomos (VII),¹² (Figura 8).

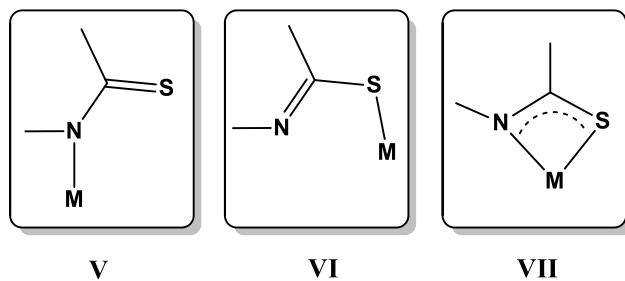


Figura 8. Modos de coordinación de ligantes aniónicos tiona-tiol.

Actualmente se ha confirmado que el ligante aniónico piridiltiolato (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).¹² Inclusive se ha descrito algún ejemplo en el que el ligante actúa como puente entre tres centros metálicos (XI), (Figura 9).

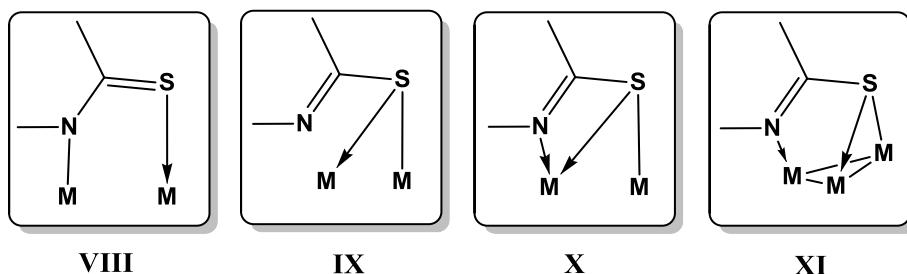


Figura 9. Modos de coordinación de los ligantes aniónicos piridiltiolato.

4.4. Ligantes mercaptopiridinicos.

Se han reportado que algunos ligantes del tipo 2-mercaptopiridinicos presentan tres posibles modos de coordinación hacia iones metálicos,¹⁶ como se muestran en la figura 10.

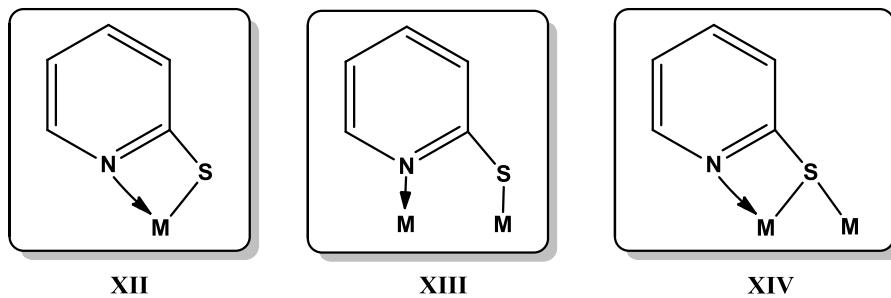


Figura 10. Modos de coordinación de las mercaptopiridinas.

Estos ligantes son capaces de coordinarse de manera bidentada a través de los átomos de azufre y nitrógeno, formando complejos de tipo quelato (XII y XIV) y de forma monodentada a través de los átomos, S y/o N (XII).

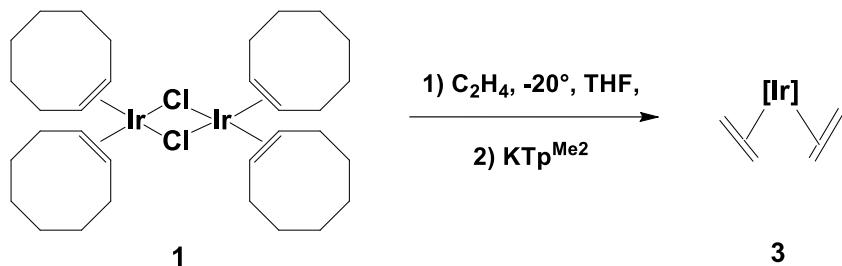
¹⁶ Harding, P.; Harding, D. J.; Pakawatchai C.; *Walailak J Sci & Tech* **2006**; 3(1), 69-78

5. ANTECEDENTES.

5.1. Complejo $[Tp^{Me^2}Ir(C_2H_4)_2]$ 3.

Carmona¹⁷ y colaboradores, ha realizado la mayor parte de los estudios de Ir con ligantes del tipo Tp^{Me^2} teniendo su comienzo en la preparación de un derivado olefínico de Ir(I) de composición **3**.

Este complejo es obtenido mediante la coordinación del KTp^{Me^2} en presencia de un dímero de iridio $[\{Ir(\mu-Cl)(coe)_2\}_2]$ **1** ($coe = cis$ -cicloocteno, C_6H_{14}) y etileno a $-20^{\circ}C$ (Esquema 3). El complejo **3** se ha podido aislar y caracterizar mediante espectroscopía de RMN multinuclear y difracción de rayos X de monocrystal.



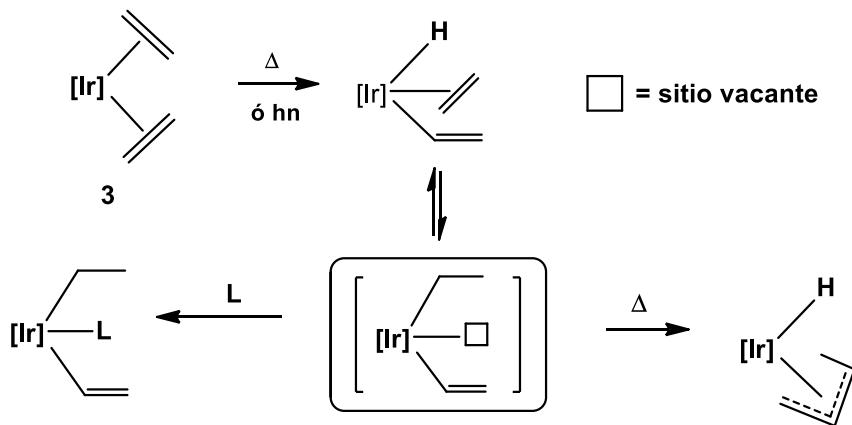
Esquema 3. Obtención del complejo de $[Tp^{Me^2}Ir(C_2H_4)_2]$ 3.

El complejo $[Tp^{Me^2}Ir(C_2H_4)_2]$ es un sólido monocrystalino, el cual presenta inestabilidad térmica tanto en solución como en estado sólido. Es soluble en benceno, éter etílico, THF, cloruro de metileno, cloroformo e insoluble en hexano, debido a su inestabilidad térmica se debe manipular a baja temperatura.

¹⁷Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P. J.; Ruiz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 860.

5.1.1. Reactividad del complejo de iridio bis(etileno).

El complejo **3** genera una especie de hidruro etileno vinílico, consecuencia de la activación térmica o fotoquímica a 60°C. Posteriormente, en un proceso reversible, se origina la especie insaturada de 16 electrones $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)(C_2H_5)]$, que puede ocupar la vacante de coordinación disponible por medio de un sustrato **L**; así mismo mediante calentamiento, la reacción se ve impedida por un proceso de acoplamiento C-C lo que resulta en una especie alílica¹⁸ como se muestra en el esquema 4.



*Esquema 4. Reactividad del complejo olefínico de iridio **3**.*

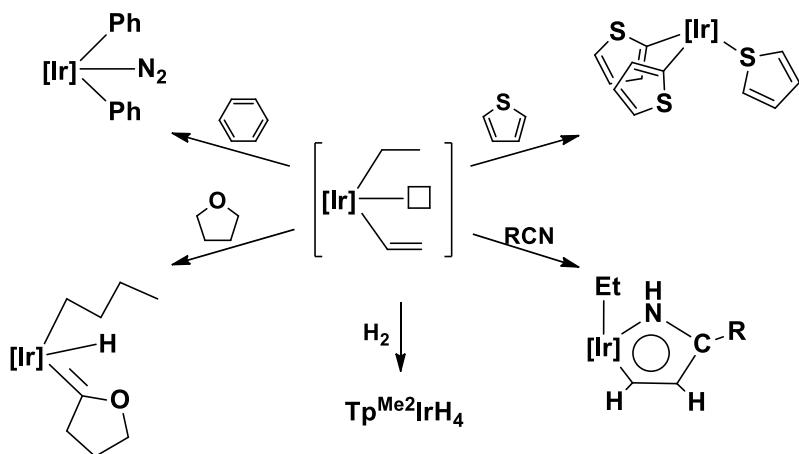
Esta última especie no se forma en presencia de sustratos suficientemente reactivos, en cuyo caso la especie insaturada $[Tp^{Me_2}Ir(CH=CH_2)(C_2H_5)]$ actúa como un intermedio de otros procesos de activación, por lo que puede reaccionar con una gran variedad de sustratos orgánicos como benceno,¹⁸ tiofeno,¹⁹ ésteres cíclicos,¹⁸ o para la obtención de iridapirroles por acoplamiento del resto vinílico del complejo inicial con un nitrilo.²⁰ Por hidrogenación conduce a la formación del compuesto $Tp^{Me_2}IrH_4$, un tetrahidruro clásico

¹⁸ Carmona, E.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.

¹⁹ Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Taboada, S.; Carmona, E. *Organometallics* **1999**, *18*, 139.

²⁰ Alvarado, Y.; Daff, P. J.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Sánchez-Delgado, R.; Carmona, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 2192.

con simetría C_{3v} ²¹ entre otros, con formación de productos que derivan de la activación de diferentes enlaces C-H de estas moléculas orgánicas, (Esquema 5).



Esquema 5. Reactividad del complejo 3 en presencia de sustratos orgánicos

De éstos y otros estudios se ha deducido que las especies de Ir(III) están favorecidas respecto a las de Ir(I), atribuyéndose este hecho a la presencia del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$, cuya geometría favorece la coordinación octaédrica²¹ alrededor del metal, a la vez que su naturaleza de base dura estabiliza preferencialmente el estado de oxidación III.

5.2. Complejos de iridio con N_2 .

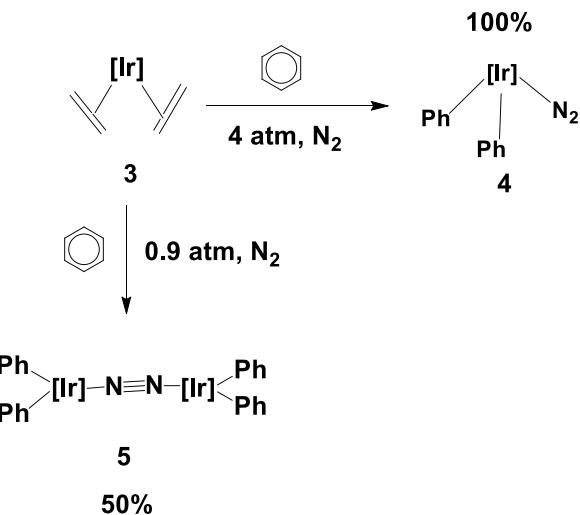
En la actualidad se conocen diversos complejos de N_2 conteniendo a metales de transición, sin embargo los complejos de iridio son muy escasos y sólo se han descrito algunos derivados de Ir(III) los cuales presentan una baja estabilidad térmica.²²

²¹ Gutiérrez, E.; Monge. A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121* (2), 346–354.

²² Nicasio, M. C. *Contribución a la Química Organometálica de los Elementos Níquel, Paladio e Iridio*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, España, (1993).

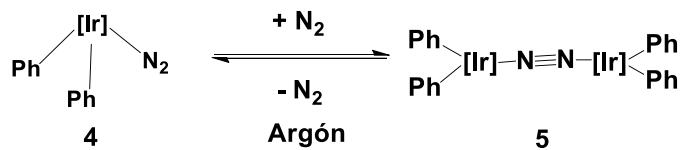
5.3. Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ 4.

Este complejo se obtiene a partir del calentamiento del complejo **3** a 60°C en presencia de benceno a 4 atmósferas de presión en nitrógeno, con un rendimiento cuantitativo. Por otra parte a 0.9 atm de presión en nitrógeno, se obtiene el complejo dimérico, con un rendimiento del 50% aproximadamente, (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis del complejo 4.

Los compuestos **4** y **5** son especies termodinámicamente estables y pueden ser convertidos uno en el otro por condiciones suaves de reacción. El calentamiento del compuesto **5** en presencia de benceno, a una presión de 2 ó 3 atm de nitrógeno produce a **4**, mientras que el calentamiento del compuesto **4** en atmósfera de argón genera el complejo dimérico como se muestra en el esquema 7.

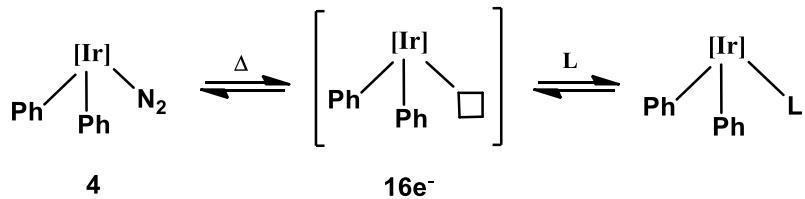


Esquema 7. Síntesis del dímero de iridio.

Estos compuestos se caracterizan por ser raros ejemplos de compuestos de Ir(III)-N₂ estables a temperatura ambiente y su formación involucra la activación de dos moléculas de benceno por un solo centro metálico.

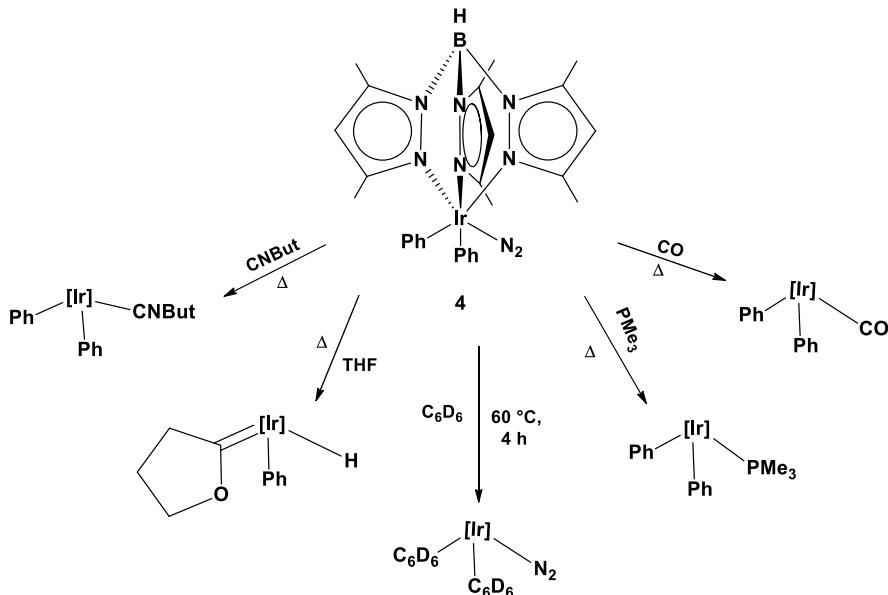
5.3.1. Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(Ph)_2N_2]$ 4.

La reactividad del complejo de iridio difenilo dinitrógeno es ampliamente conocida,²³ éste puede lograr reaccionar con moléculas orgánicas y formar productos derivados de la activación de enlaces C-C y C-H de estas moléculas. La principal característica del complejo 4, en términos de reactividad, radica en la fácil eliminación de la molécula de nitrógeno, ya que es muy lábil y se desplaza con solo calentar a 60°C dejando una vacante de coordinación (especie de 16 e⁻), que es ocupada por otras moléculas más coordinantes, (Esquema 8).



Esquema 8. Reactividad del complejo 4

El complejo de Ir(III) 4, reacciona fácilmente con diferentes sustratos orgánicos con formación de productos que derivan de la activación de enlaces C-C y C-H de moléculas orgánicas,²³ como se describe de manera general el esquema 9.

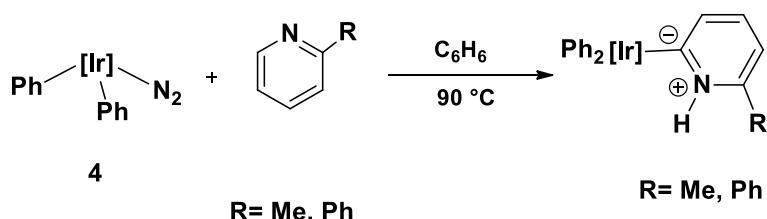


Esquema 9. Reactividad del complejo de iridio(III) 4

²³ Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 791.

5.4. Reactividad de ligantes piridínicos hacia complejos de iridio.

La reactividad de ligantes piridínicos con complejos de iridio, ha sido estudiada por Carmona²⁴ y colaboradores, en la cual se ha demostrado que los complejos de tipo $[Tp^{Me_2}Ir(Ph_2)N_2]$ **4** reaccionan con piridinas cuyo sustituyente se encuentra en la posición 2 generando un complejo de tipo carbeno N-heterociclo.¹⁹ Las reacciones se realizaron en benceno a 90°C involucrando a los ligantes 2-metilpiridina y la 2-fenilpiridina, para dar los respectivos carbonos mostrados en el esquema 10.

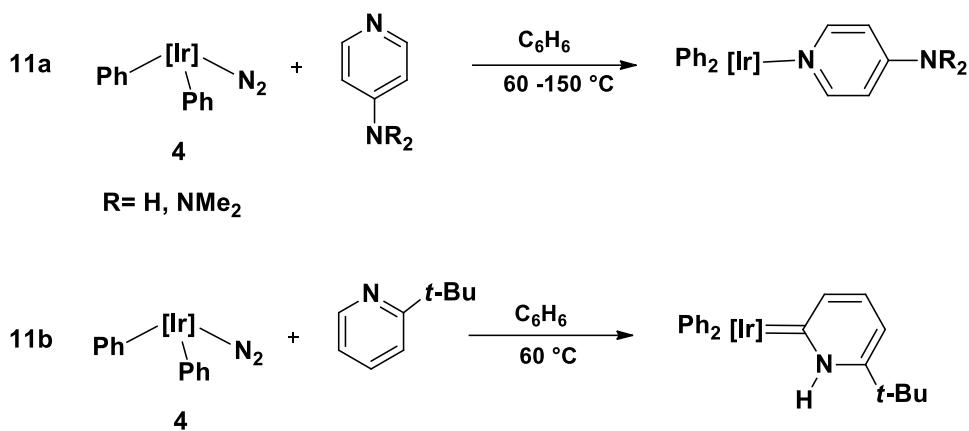


Esquema 10. Formación de complejos carbénicos de Ir(III).

Los carbonos son purificados por cromatografía en sílica-gel y caracterizados mediante espectroscopía IR y RMN. Las señales atribuídas al hidrógeno enlazado al nitrógeno de la piridina en RMN de 1H se observan en un intervalo de 13 a 10 ppm.¹⁹

La reacción que se presenta a partir del compuesto $[Tp^{Me_2}Ir(Ph_2)N_2]$ **4** con la piridina y la 4-(dimetilamino)piridina, a una temperatura entre 60-150°C genera el aducto de nitrógeno correspondiente como se muestra en el esquema 11a. Por otro lado, se ha observado que de la reacción del complejo **4** con la 2-(terc-butil)piridina en condiciones de reacción más suaves (60°C), se obtiene el carbeno 2-(terc-butil)piridina,²⁴ (Esquema 11b).

²⁴ Álvarez, E.; Conejero, S.; Panque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, pp. 13060 - 13061.



Esquema 11. Reactividad del complejo $[Tp^{Me^2} Ir(Ph_2)N_2]$ 4 con a) piridina y 4-dimetilaminopiridina y b) 2-(terc-butil)piridina.

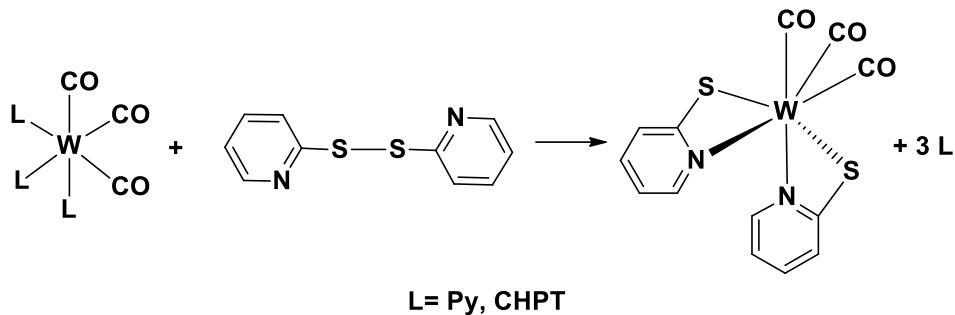
Para estas reacciones se puede considerar que las piridinas sustituidas en la posición 2 presentan tautomerización para formar una especie carbénica, mientras que las piridinas sustituidas en la posición 4 muestran la formación de la especie coordinada a través del átomo de nitrógeno, por lo cual se puede decir que hay dos factores de que influyen para la tautomerización de carbenos metálicos que son: a) la disminución en la basicidad de Lewis²⁵ en el átomo de nitrógeno de las piridinas sustituidas en la posición 2 y b) el incremento del volumen del sustituyente, por lo cual ocurre la desestabilización del aducto por efecto de la tensión estérica que se genera.

5.5. Reactividad de mercaptopyridinas frente a complejos metálicos.

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

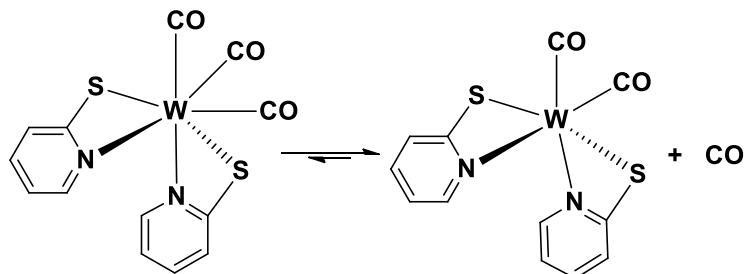
²⁵ Brown, H. C. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1242.

Con base a lo anterior, Sukcharoenphon²⁶ y colaboradores demostraron que la 2-mercaptopiridina se comporta como ligante quelatante frente a complejos de tungsteno, por lo que 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 $[W(k^2\text{-pyS})_2(CO)_3]$, el cual se muestra en el esquema 12.



Esquema 12. Síntesis del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_2(CO)_3]$.

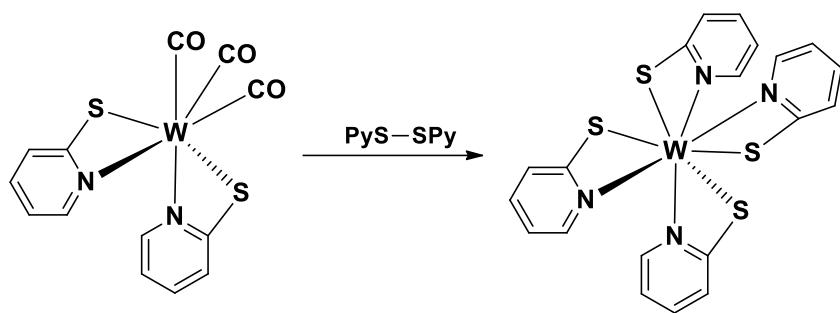
Este complejo presenta un número de coordinación de 7, pero debido al equilibrio que presenta en solución con el complejo de tipo $[W(k^2\text{-pyS})_2(CO)_2]$, se ha determinado que este complejo es poco estable,²⁶ esto se muestra en el esquema 13.



Esquema 13. Equilibrio del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_2(CO)_3]$.

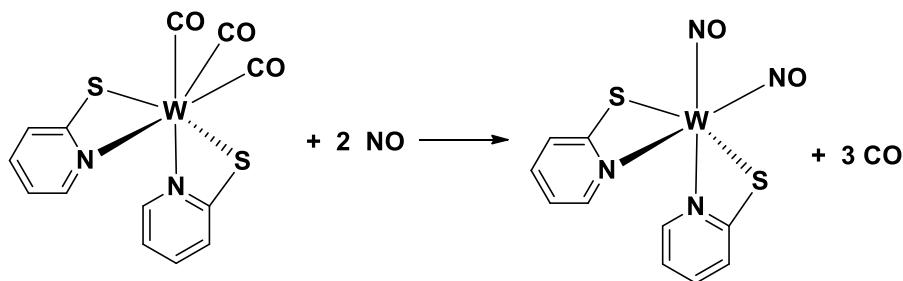
La síntesis de este complejo presenta una gran reactividad debido a que en su estructura hay ligantes carbonilo, considerados como ligantes lábiles. Sukcharoenphon²⁶ y colaboradores, estudiaron la reactividad del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_2(CO)_3]$ frente a 2 equivalentes del ligante pyS-Spy formando un derivado de W(IV),²⁶ (Esquema 14).

²⁶ Sukcharoenphon, K.; Capps, K. B.; Abbound, K. A.; Hoff, C. D.; *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, pp. 2402-2408.



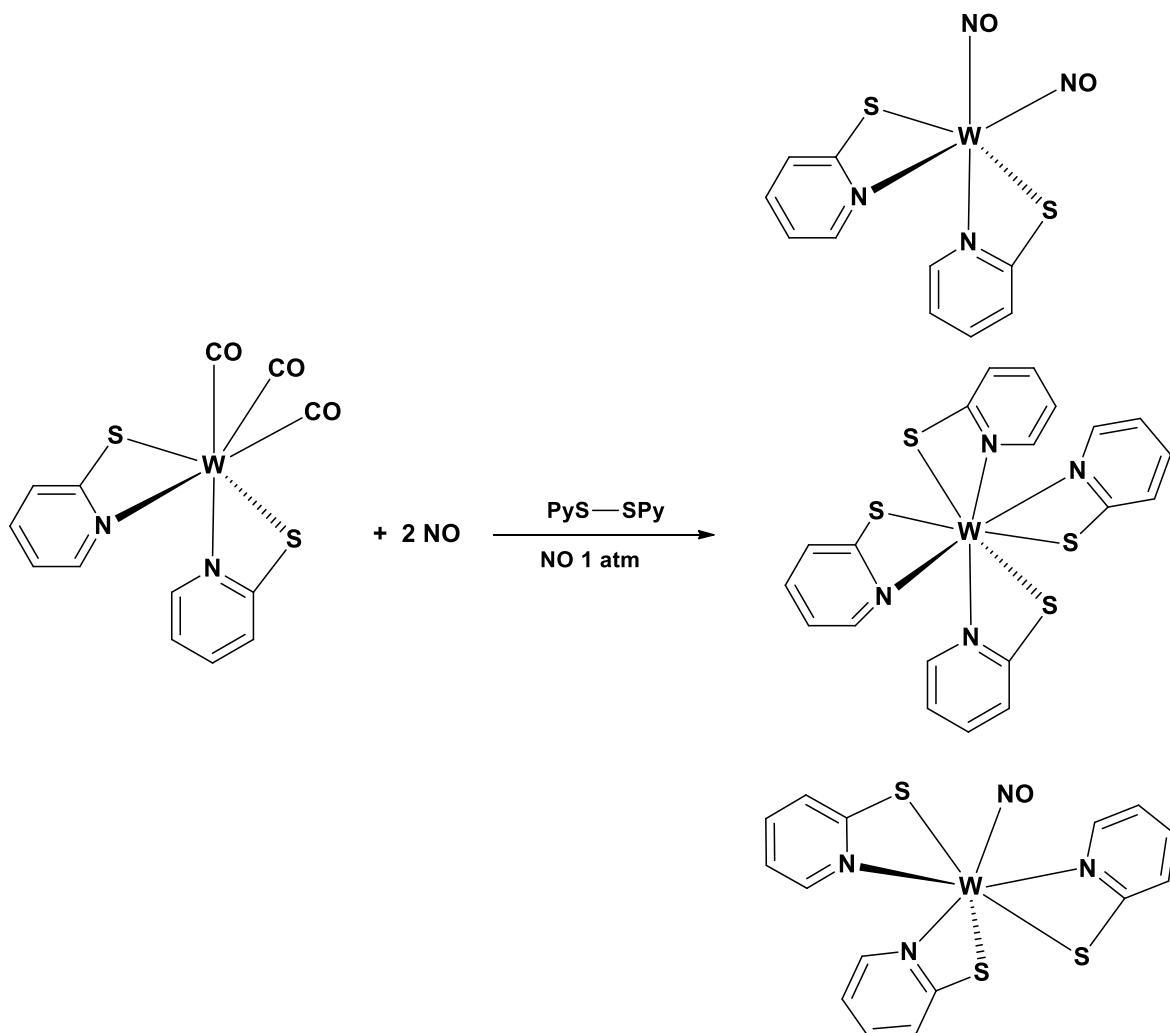
Esquema 14. Adición de 2 equivalentes del ligante pyS-Spy al $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$.

El estudio de la reactividad del complejo de tipo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$ hacia el óxido nitroso (NO), ha demostrado la fuerte afinidad del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$ por el NO, a través de la formación del bisnitrosilo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{NO})_2]$,²⁶ (Esquema 15).



Esquema 15. Reactividad del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_3]$ frente a óxido nitroso.

De igual manera 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 lleva a la formación de tres complejos del tipo: $[W(k^2\text{-pyS})_4]$, $[W(k^2\text{-pyS})_2(\text{CO})_2]$ y $[W(k^2\text{-pyS})_3(\text{NO})]$ ²⁶, los cuales se muestran en el esquema 16.



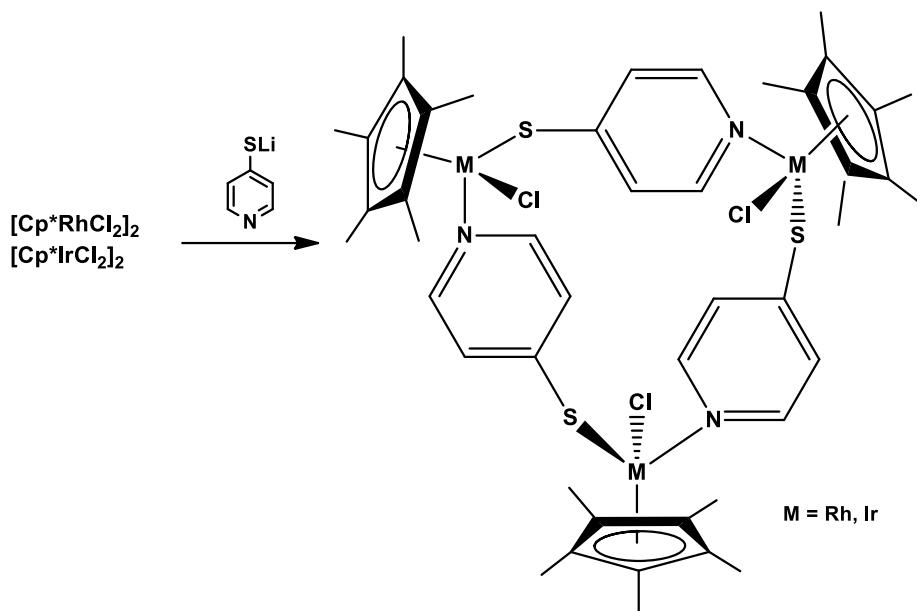
Esquema 16. Formación del complejo $[W(k^2\text{-pyS})_3(\text{NO})]$.

Por otra parte, los complejos tipo sándwich, que tienen como centro metálico cobalto, rodio e iridio, con ligantes piridintiolato, han sido objeto de investigación exhaustiva.^{27, 28} Xiu-Feng Huo²⁹ y colaboradores han llevado a cabo trabajos en los cuales se hacen reaccionar al complejo $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ con dos equivalentes del ligante litio 4-tiolatopiridina en presencia de THF dando como resultado los compuestos $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$ y $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$ que se muestran en el esquema 17.

²⁷ Jung, O.-K.; Lee, Y.-A.; Kim, Y.T.; Chae, H.K.; *Inorg. Chim. Acta* 299, **2000**, 100.

²⁸ Kotera, M.; Sekioka, Y.; Suzuki, T. *Inorg. Chem.* 47, **2008**, 3498.

²⁹ Hou, X.-F.; Wang, H.; Guo, X.-Q.; Zhong, R.; Lin, Y.-J.; Zhang, P.-C. *J. Organomet. Chem.* 694, **2009**, 3362–3368



Esquema 17. Síntesis de los complejos $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$ y $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$.

La estructura de los complejos $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$ y $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$ presentan una analogía entre ambos, determinada mediante el análisis cristalográfico de rayos X, los cuales se cristalizan como un triángulo equilátero aproximadamente. En la figura 11 se presenta la estructura molecular del complejo $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$.²⁹

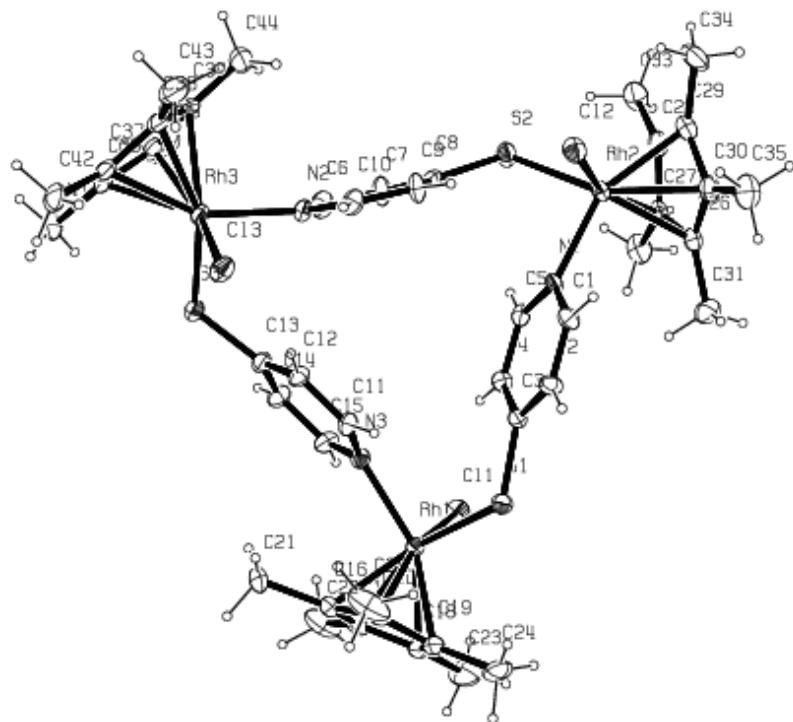


Figura 11. Representación ORTEP del complejo $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-4-pyS})]_3$

Con lo que respecta a las distancias de enlace, en el complejo que contiene como átomo central al rodio, las distancias Rh(1)-Rh(2), Rh(2)-Rh(3) y Rh(3)-Rh(1) fueron de 8.157, 8.098 y 8.083 Å respectivamente, lo que significa que la estructura muestra un geometría C_1 . Para el complejo que contiene iridio, las distancias Ir-Ir 8.173, 8.110 y 8.148 Å, respectivamente, que son un poco más largas que las distancias de enlace Rh-Rh.²⁹ Un complejo similar de Ir fue recientemente publicado por Han³⁰ y colaboradores.

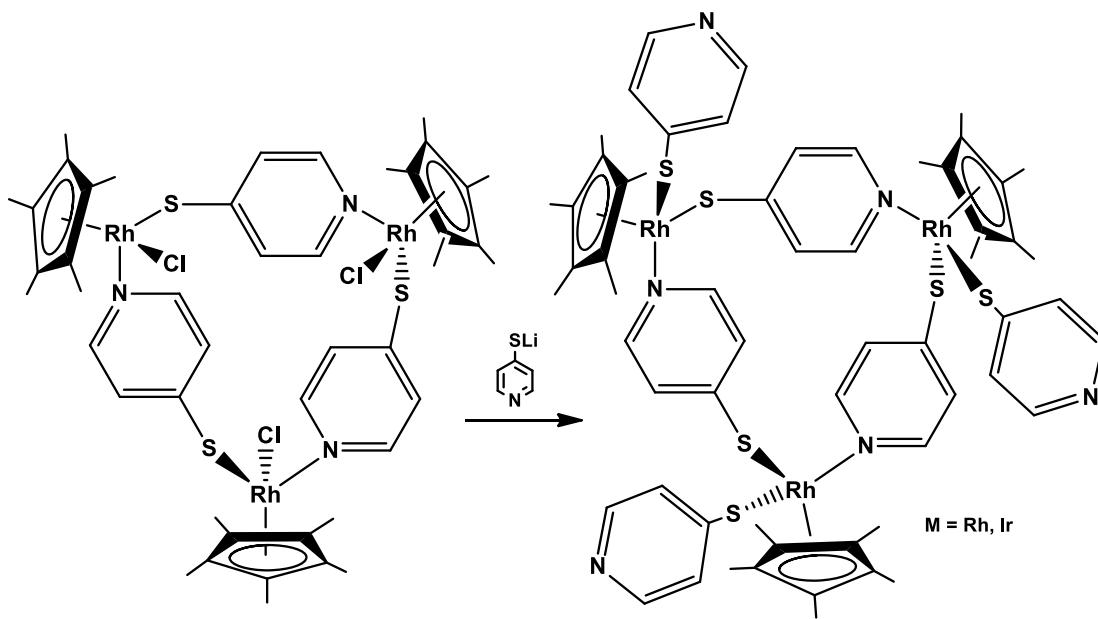
En la tabla 1 se muestran los ángulos más importantes que la estructura de $[Cp^*IrCl(\mu\text{-}4\text{-}pyS)]_3$ posee.

Tabla 1: Distancias (Å) y ángulos (°) del complejo $[Cp^*IrCl(\mu\text{-}4\text{-}pyS)]_3$.

Distancias de enlace (Å)	Ángulos de enlace (°)
Ir(1)-Cl(1)	2.435(3)
Ir(1)-N(1)	2.115(9)
Ir(1)-S(3)	2.353(4)
S(3)-C(13)	1.729(12)
N(1)-Ir(1)-S(3)	90.3(3)
N(1)-Ir(1)-Cl(1)	88.2(3)
Cl(1)-Ir(1)-S(3)	96.6(1)
Ir(1)-S(3)-C(13)	115.4(4)

Por otra parte se llevó a cabo la reacción con los complejos de $[Cp^*RhCl(\mu\text{-}4\text{-}pyS)]_3$ y $[Cp^*IrCl(\mu\text{-}4\text{-}pyS)]_3$ con la 4-mercaptopiridinlitio, mediante la sustitución in situ de los átomos de cloro. El complejo obtenido $[Cp^*Rh(\mu\text{-}4\text{-}pyS)(4\text{-}pyS)]_3$, tiene una estructura similar al ya obtenido, en la que tres átomos de cloro están reemplazados por tres grupos 4-piridintiolato, como se muestra en el esquema 18.²⁹

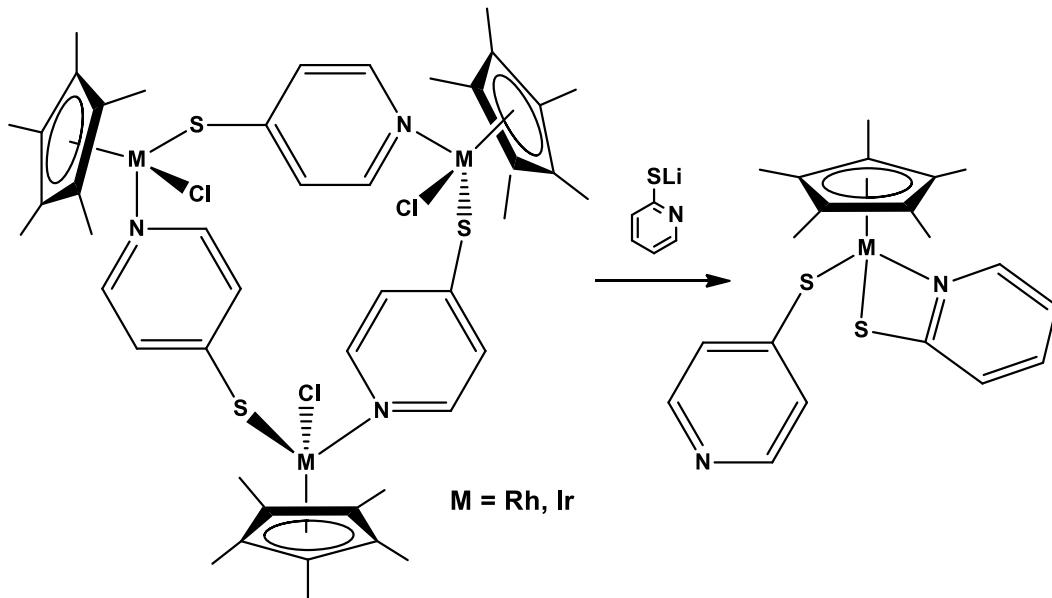
³⁰ Han, Y.F.; Lin, Y.J.; Jia, W.G.; Jin, G.X.; *Dalton Trans.*, **2009**, 2077.



Esquema 18. Síntesis de los complejos $[Cp^*\text{Rh}(\mu\text{-}4\text{-pyS})(4\text{-pyS})]_3$.

Para este complejo, el ligante 4-piridintiolato adopta un modo de coordinación monodentado con átomo de S, dejando al N unido al átomo central.

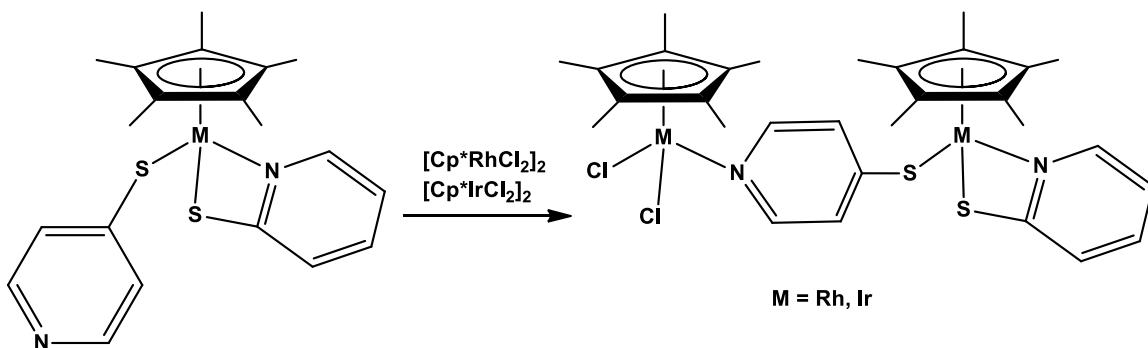
Asimismo, se hizo reaccionar a los complejos $[Cp^*\text{MCl}(\mu\text{-}4\text{-pyS})]_3$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$) con el ligante 2-piridintiolato, dando como resultado $[Cp^*\text{Rh}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$ y $[Cp^*\text{Ir}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$,²⁹ (Esquema 19).



Esquema 19. Síntesis de los complejos $[Cp^*\text{Rh}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$ y $[Cp^*\text{Ir}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$.

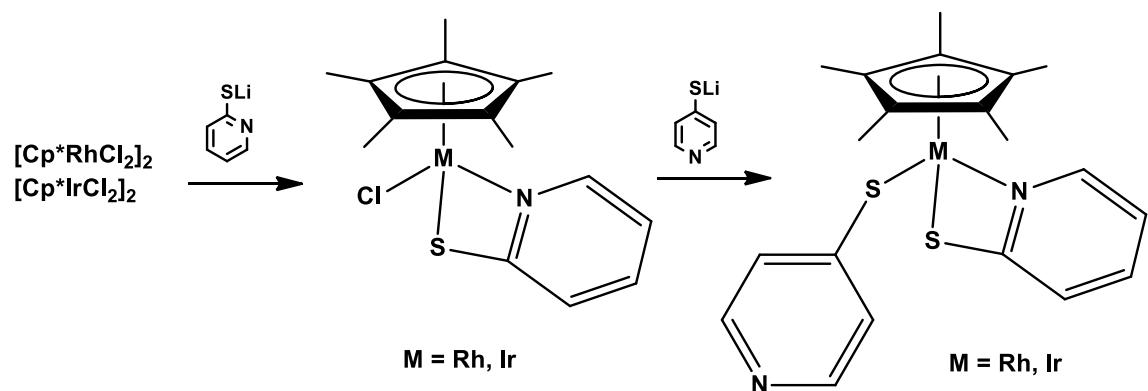
En estos complejos, el ligante 2-pridintiolato se coordina a través de dos sitios, formando un ligante de tipo quelante.²⁹

El complejo quelato $[\text{Cp}^*\text{Rh}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$, se hizo reaccionar con los complejos iniciales de rodio (III) e iridio (III), dando lugar a la formación de compuestos dinucleares,²⁹ (Esquema 20).



Esquema 20. Síntesis de los complejos $[\text{Cp}^*\text{Rh}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$ y $[\text{Cp}^*\text{Ir}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$.

Para finalizar esta serie de compuestos, se llevó a cabo una nueva ruta sintética para obtener el complejo $[\text{Cp}^*\text{Rh}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$, donde se hizo reaccionar a $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ y $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ con la 2-piridintiolato, obteniendo dos nuevos complejos de $[\text{Cp}^*\text{MCl}(2\text{-pyS})]$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$), los cuales se hacen reaccionar con el ligante 2-piridintiolato para dar el complejo ya obtenido $[\text{Cp}^*\text{Rh}(2\text{-pyS})(4\text{-pyS})]$,²⁹ (Esquema 21).



Esquema 21. Síntesis de los complejos $[\text{Cp}^*\text{MCl}(2\text{-pyS})]$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$).

En la figura 12 se muestra la estructura molecular obtenida a partir de rayos X de monocrystal para el complejo $[Cp^*IrCl(2-pyS)]$.

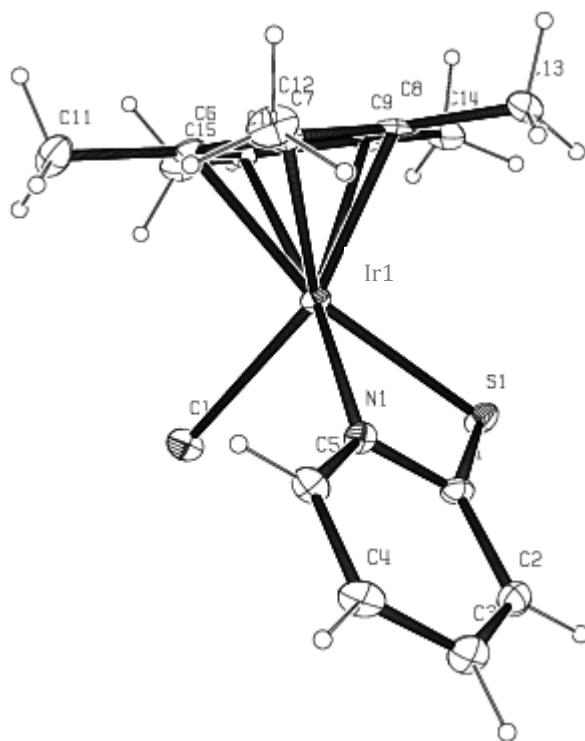
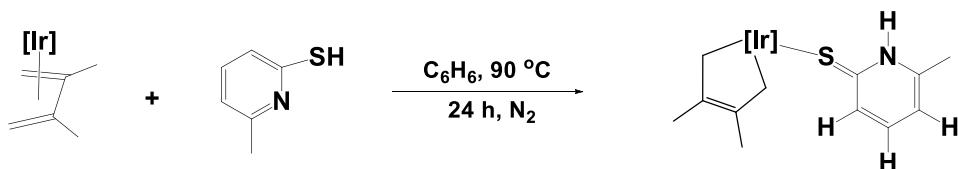


Figura 12. Representación ORTEP del complejo $[Cp^*IrCl(2-pyS)]$.

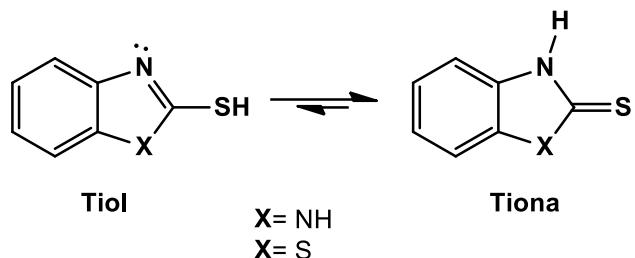
Por otra parte, en nuestro grupo de trabajo se han estudiado compuestos derivados del ligante $Tp^{Me^2}Ir$ en reacción con mercaptoperidinas, como es el caso de la reacción de $[Tp^{Me^2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$ con la 6-metil-2-mercaptopiridina, lo cual condujo a la formación del complejo $[Tp^{Me^2}Ir(CH_2C(Me)=(Me)C-CH_2)(C_5H_3NHSCH_3)]$.³¹ (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis del complejo $[Tp^{Me^2}Ir(CH_2C(Me)=(Me)C-CH_2)(C_5H_3NHSCH_3)]$

³¹ Aristeo, A. Estudio de la capacidad coordinante de ligantes mercaptoperidínicos en complejos organometálicos de iridio. Tesis licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. (2011).

Para este complejo, el protón se ubica en la base de nitrógeno, esto debido al tautomerismo que sufre el ligante orgánico coordinado al átomo de iridio, 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.³¹ (Esquema 23).



Esquema 23. Equilibrio tautomérico tiol-tiona

En la figura 13 se muestra la estructura molecular obtenida a partir de rayos X de monocrystal para el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}^2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=(\text{Me})\text{C}-\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSCH}_3)]$, en donde la distancia Ir-S es de 2.30 Å.

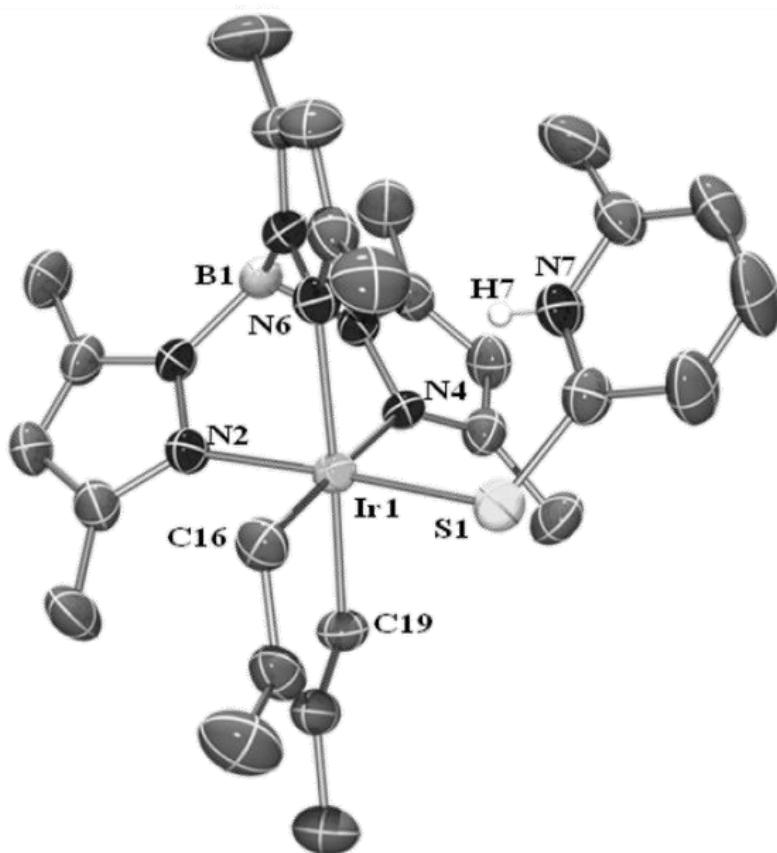
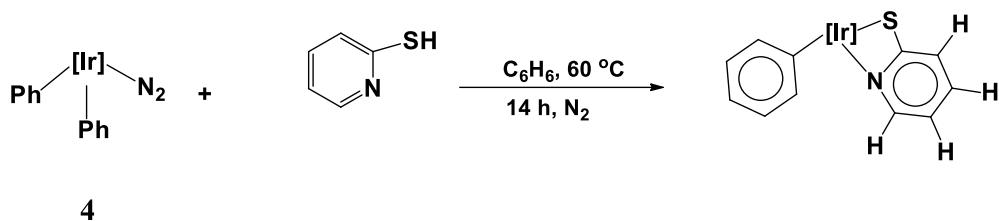


Figura 13. Representación ORTEP del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}^2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=(\text{Me})\text{C}-\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NHSCH}_3)]$

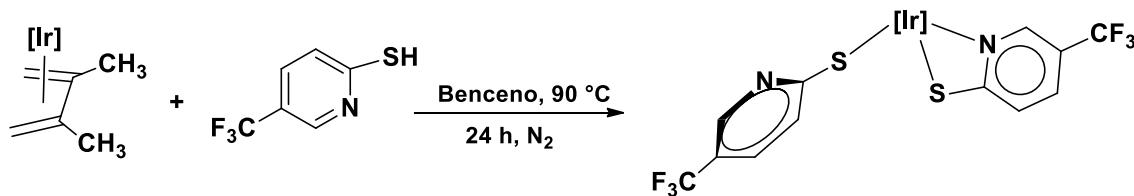
Asimismo se hizo reaccionar al complejo **4**, con la 2-mercaptopiridina, obteniendo al complejo $[Tp^{Me^2}Ir(C_6H_5)(C_5H_4NS)]$.³¹ (Esquema 24).



Esquema 24. Síntesis del complejo $[Tp^{Me^2}Ir(C_6H_5)(C_5H_4NS)]$.

En este caso, se confirma la coordinación de la mercaptopiridina a través del átomo de azufre y el átomo de nitrógeno en los complejos.³¹

De igual manera se llevó a cabo la reacción del complejo $[Tp^{Me^2}Ir(CH_2=(CH_3)C(CH_3)=CH_2)]$ con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, formando el compuesto $[Tp^{Me^2}Ir(CH_2=(CH_3)C-C(CH_3)=CH_2)(C_5H_3NSCF_3)]$ ³² como se ilustra en el esquema 25.



Esquema 25. Síntesis del complejo $[Tp^{Me^2}Ir(CH_2=(CH_3)C-C(CH_3)=CH_2)(C_5H_3NSCF_3)]$

El compuesto formado muestra la perdida del fragmento olefínico y la coordinación de 2 moléculas de ligante.³²

Con base en los antecedentes mostrados, a continuación se presentan los objetivos del presente trabajo:

³² Pioquinto, J. R. *Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de iridio con 2,2dipirillamina y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina*. Tesis licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. (2008).

6. OBJETIVOS

6.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la reactividad de los complejos de iridio $[Tp^{Me^2}Ir(C_2H_4)_2]$ **3** y $[Tp^{Me^2}Ir(Ph)_2N_2]$ **4** con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina para analizar la capacidad coordinante de los heteroátomos S y N del grupo mercaptopiridinico.

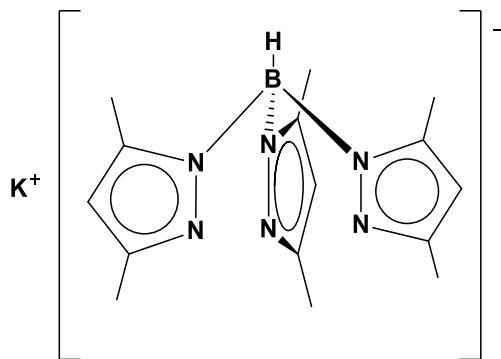
6.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar nuevos complejos de iridio provenientes de la reacción de $[Tp^{Me^2}Ir(C_2H_4)_2]$ **3**, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina para llevar a cabo la formación de enlaces S-Ir y/o N-Ir.
2. Sintetizar nuevos complejos de iridio provenientes de la reacción de $[Tp^{Me^2}Ir(Ph)_2N_2]$ **4**, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina para llevar a cabo la formación de enlaces S-Ir y/o N-Ir.
3. Establecer la estructura en solución y en estado sólido de los compuestos obtenidos de las reacciones de los complejos **3** y **4** con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, para determinar el modo de coordinación de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina y su influencia en la geometría que adopta el átomo de iridio.

7. PARTE EXPERIMENTAL

Los análisis de los compuestos incluidos en el presente trabajo se han llevado a cabo en el Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer system 2000 FT-IR (KBr). Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en el especlómetro Varian VNMR de 400 MHz. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al CDCl_3 , usando las señales residuales de resonancia del disolvente empleado en cada caso como referencia interna. Las asignaciones inequívocas se realizaron con base en experimentos bidimensionales homo y heteronucleares ^1H - ^1H COSY y ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC. Los materiales de partida fueron preparados mediante procedimientos descritos en la bibliografía. Todos los experimentos para la obtención de nuevos complejos de iridio, se realizaron bajo atmósfera de N_2 utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a 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 desgasificaron antes de usarse siguiendo procedimientos convencionales. El estudio de difracción de rayos X se realizó en un difractómetro de rayos X modelo Gemini, marca Oxford con detector ATLAS tipo CCD. Los compuestos **2**, **3** y **4** fueron sintetizados de acuerdo al método reportado.

7.1. Síntesis de la sal de potasio $\text{KTp}^{\text{Me}2}$, 2.



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 16.0 g, (0.290 mol) y un exceso de 3,5-dimetilpirazol 120 g, (1.46 mol), posteriormente la mezcla de reacción se calentó a 190°C por 6 h. aproximadamente. 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 y el sólido obtenido se lavó con hexano y se secó a vacío.

Datos Espectroscópicos y Analíticos.

Sólido blanco

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

PM: 336.28 g/mol.

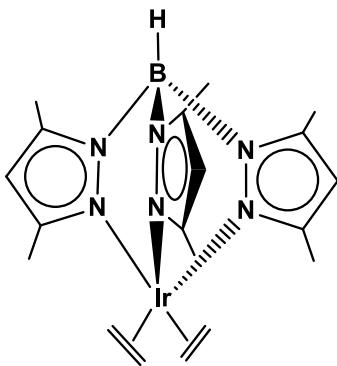
Datos espectroscópicos

IR (KBr) cm^{-1} : δ (BH) 2438 (f).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 25 °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, $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

RMN de ^{11}B { ^1H } (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): -5.5 (d, BH_{pz})

7.2. Síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ 3.



En un matraz Schlenk colocado en un baño de hielo, se suspendieron 1.00 g, (0.011 mol) de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (coe = cicloocteno. C_8H_{14}) en 30 ml de THF; a la mezcla de reacción se le burbujeó etileno hasta que la solución tome una coloración amarilla transparente, inmediatamente se añadieron 0.500 g (0.200 mol) de $\text{KTp}^{\text{Me}2}$ (hidrotris(pirazolil)borato de potasio, $\text{HB}((\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{K})$; concluida la adición se retira el baño de hielo y se deja en agitación por 5 horas. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se extrajo con una mezcla 1:1 cloruro de metileno ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{Et})_2\text{O}$), posteriormente se filtró y se concentró hasta la aparición de un sólido café.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido café.

Fórmula molecular: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BN}_6\text{Ir}$

PM: 545.52 g/mol.

Datos espectroscópicos

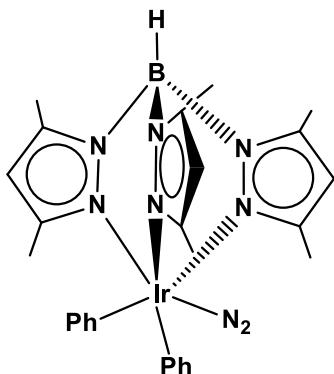
IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{CH}_3)$ 2957, 2920 (f), $\nu(\text{BH})$ 2522(f), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1547 (f)

RMN de ^1H (C_6D_6 , 25°C) δ (ppm): 5.51 (s, 3 H, 3 CH_{pz}), 2.40 (s, 8 H, 2 C_2H_4), 2.39 (s, 9 H, 3 Me_{pz}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 25°C) δ (ppm): 151.5, 143.4 (1:1, C-Me), 107.6 (CH_{pz}), 26.2 ($=\text{CH}_2$,

$^1J_{(\text{C},\text{H})} = 154$ Hz), 14.7, 12.5 (1:1 Me_{pz})

7.3. Síntesis del complejo $[Tp^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]4$.



Una disolución del complejo $[Tp^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ 350 mg. (0.550 mmol) en 5 mL de benceno se calentó a 60°C en un tubo con presión de N_2 a 5 atm, con agitación, durante 5 h. Despues del calentamiento se obtuvo una disolución de color marrón oscuro. 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 marrón el cual se filtró y posteriormente por enfriamiento a temperatura de -20°C, se obtuvo 0.150 g del producto (90.0 %).

Propiedades físicas

Sólido marrón

Fórmula Molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{B}\text{Ir}$

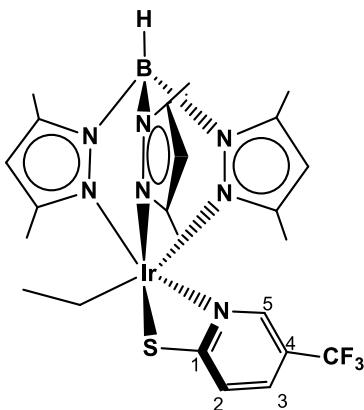
PM: 671.6 g/mol

Datos espectroscópicos

RMN de ^1H (C_6D_6 , 25 °C) δ (ppm): 8.32, 7.31, 7.03, 6.79, 6.57 (dt, td, tt, td, dt. 1 H cada, $^3J_{\text{H-H}} = 1.3$ Hz, CH_{Ph}), 5.51, 5.47 (s, 2:1, CH_{pz}), 2.13, 2.09, 1.56, 1.14 (s, 3 H cada, $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 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 ($\text{CH}_{3\text{pz}}$).

7.4. Síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\eta_1\text{-C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 6.



En un matraz Schlenk cerrado, se colocaron 100 mg. (0.183 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ en 2 mL de diclorometano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron 33.7 mg. (0.183 mmol) de 5-tifluorometil-2-mercaptopiridina. La suspensión se agitó durante 12 h. a 60°C en un baño de aceite y sistema cerrado. El disolvente se evaporó a presión reducida, a continuación se agregó dietil-éter (3 mL) agitando vigorosamente por unos minutos. Terminando el tiempo de agitación, el disolvente se evaporó y el residuo fue purificado por cromatografía en columna sobre sílica gel utilizando como eluyente hexano/éter etílico (10:1). La recristalización se llevó a cabo en éter etílico/pentano a temperatura ambiente formando 104 mg. con un 82.0 % de rendimiento.

Propiedades Físicas

Sólido Naranja

Rendimiento: 104 mg., 82.0 %

Fórmula Molecular: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

PM: 695.60 g/mol

Datos espectroscópicos

IR (KBr): $\nu \text{ cm}^{-1} = 2916 (\text{CH}_3\text{pz}); 2532 (\text{B-H}); 1597 (\text{C}=\text{N}_{\text{pz}}, \text{C}=\text{C}); 1548 (\text{C}=\text{C}); 1303 (\text{CF}_3); 1209 (\text{C-N}_{\text{piridina}}).$

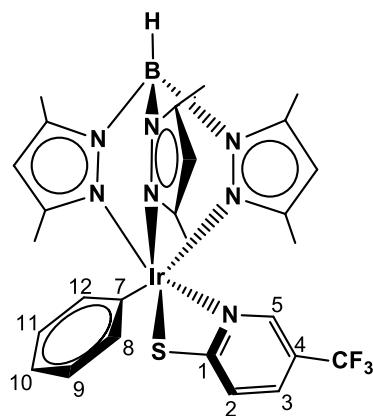
RMN de ^1H (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 8.15 (s, *H*-5); 7.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.70$ Hz, *H*-3); 6.65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.70$ Hz, *H*-2); 5.88, 5.76, 5.66 (s, 3 H cada, 1:1:1, CH₃); 3.21 (dc, $^3J_{\text{H-H}} = 12.20$, 7.62 Hz, *H*-7); 0.28 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.62$, *H*-8); 2.43, 2.39, 2.37, 2.36, 2.21, 1.61 (s, 3 H cada, 1:1:1, CH₃).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 191.7 (s, *C*-1); 152.8, 151.9, 150.3, (3 C, C_{qpz}); 146.1 (c, $^3J_{\text{C-F}} = 4.44$ Hz, *C*-5); 144.0, 143.6, 143.2 (3 C, C_{qpz}); 130 (c, $^3J_{\text{C-F}} = 3.23$ Hz, *C*-3); 126.7 (s, *C*-2); 126 (c, $^1J_{\text{C-F}} = 270.3$ Hz, CF₃); 118.4 (c, $^2J_{\text{C-F}} = 33.9$ Hz, *C*-4); 107.7, 107.5 (3 C, CH₃); 14.7 (s, CH₃); 14.0, 14.0, 13.1, 13.0, 12.6, 11.7 (6 C, CH₃); -16.4 (s, CH₂).

Análisis calculado: % C = 39.66; H = 4.34

Análisis encontrado: % C = 41.34; H = 4.77

7.5. Síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta_1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 7.



En un matraz Schlenk cerrado, se colocaron 100 mg. (0.148 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ en 3 mL de benceno (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron 26.5 mg. (0.148 mmol) de 5-tifluorometil-2-mercaptopipridina. La suspensión se agitó durante 12 h. a 60°C en un baño de aceite. El disolvente se evaporó a presión reducida, después se agregó dietil-éter (3 mL) agitando vigorosamente por unos minutos. Posteriormente 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 hexano a temperatura ambiente formando 81.4 mg. con un 73.0 % de rendimiento.

Propiedades Físicas

Sólido Amarillo

Rendimiento: 81.4 mg., 73.0 %

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

PM: 744.66 g/mol

Datos Espectroscópicos

IR (KBr): $\nu \text{ cm}^{-1} = 3057$ (C-H_{Aromático}); 2925 (CH_{3pz}); 2529 (B-H); 1574 (C=N_{pz}); 1547 (C=C); 1322 (CF₃); 1208 (C-N_{piridina}).

RMN de ^1H (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 8.04 (s, *H*-5); 7.56 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.72$ Hz, *H*-3); 6.96 (m, *H*-8, *H*-12); 6.91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.72$ Hz, *H*-2); 6.78 (m, *H*-11); 6.61 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.86$, 1.50 Hz, *H*-10); 5.92 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.86$, 1.42, *H*-9); 5.80, 5.76, 5.72 (s, 3 H cada, 1:1:1, CH₃); 2.49, 2.47, 2.43, 1.70, 1.53, 1.37 (s, 3 H cada, 1:1:1:1:1:1, CH₃).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 193.1 (s, *C*-1); 153.0, 152.3, 151 (3 C, *C*_q); 146.3 (c, $^3J_{\text{C-F}} = 4.46$ Hz, *C*-5); 144.1, 143.9, 143.7 (3 C, *C*_q); 139.5 (s, *C*-9); 133.3 (s, *C*-12); 131.1 (c, $^3J_{\text{C-F}} = 3.4$, *C*-3) 127.6 (s, *C*-2); 127 (s, *C*-7); 126 (s, *C*-10); 125.1 (s, *C*-8); 123.2 (c, $^1J_{\text{C-F}} = 270$, CF₃); 122.1 (s, *C*-11); 118.6 (c, $^2J_{\text{C-F}} = 34.04$, *C*-4); 108.4, 107.8, 107.5, (3 C, CH₃); 14.6, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8, 11.9 (6 C, CH₃).

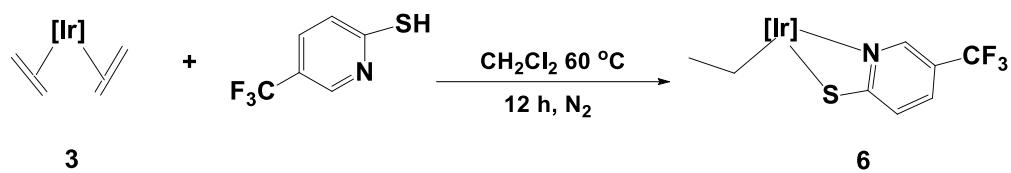
Análisis calculado: % C = 43.55; H = 4.06.

Análisis encontrado: % C = 45.58; H = 4.67.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ 3, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.

La reacción del complejo de $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ 3, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en diclorometano a $60^{\circ}C$ bajo atmósfera de N_2 condujo a la formación del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta^1-C_2H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 6 con un rendimiento del 82.0 %, (Esquema 26).



Esquema 26. Síntesis del complejo 6

El complejo 6 se purifica utilizando la técnica convencional de cromatografía en columna de sílica-gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano-éter etílico (100/10). Este compuesto se presenta como un sólido de color naranja, soluble en disolventes orgánicos y es estable a temperatura ambiente. La cristalización se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando éter etílico/pentano. El estudio espectroscópico realizado por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$, COSY, HSQC y difracción de rayos X del complejo de 6, permitieron proponer la estructura molecular para este complejo, y la cual se discutirá a continuación.

8.1.1. Caracterización del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta^1-C_2H_5)(C_5H_3NSCF_3)]$ 6.

En el espectro de IR del complejo 6 (Figura 14) se puede observar en 2916 cm^{-1} la banda característica de vibración de los CH_3 de los anillos de pirazol; la correspondiente al enlace $C=N$ se encuentra traslapada entre el intervalo en 1597 y 1548 cm^{-1} . En cuanto a la banda correspondiente al BH del ligante tris(pirazolil)borato se presenta en 2532 cm^{-1} cuya frecuencia es característica para este tipo de ligantes. En 1548 y 1209 cm^{-1} se observaron las vibraciones del enlace $C=C$ y $C-N$. La banda en 1323 cm^{-1} se asignó al grupo CF_3 .

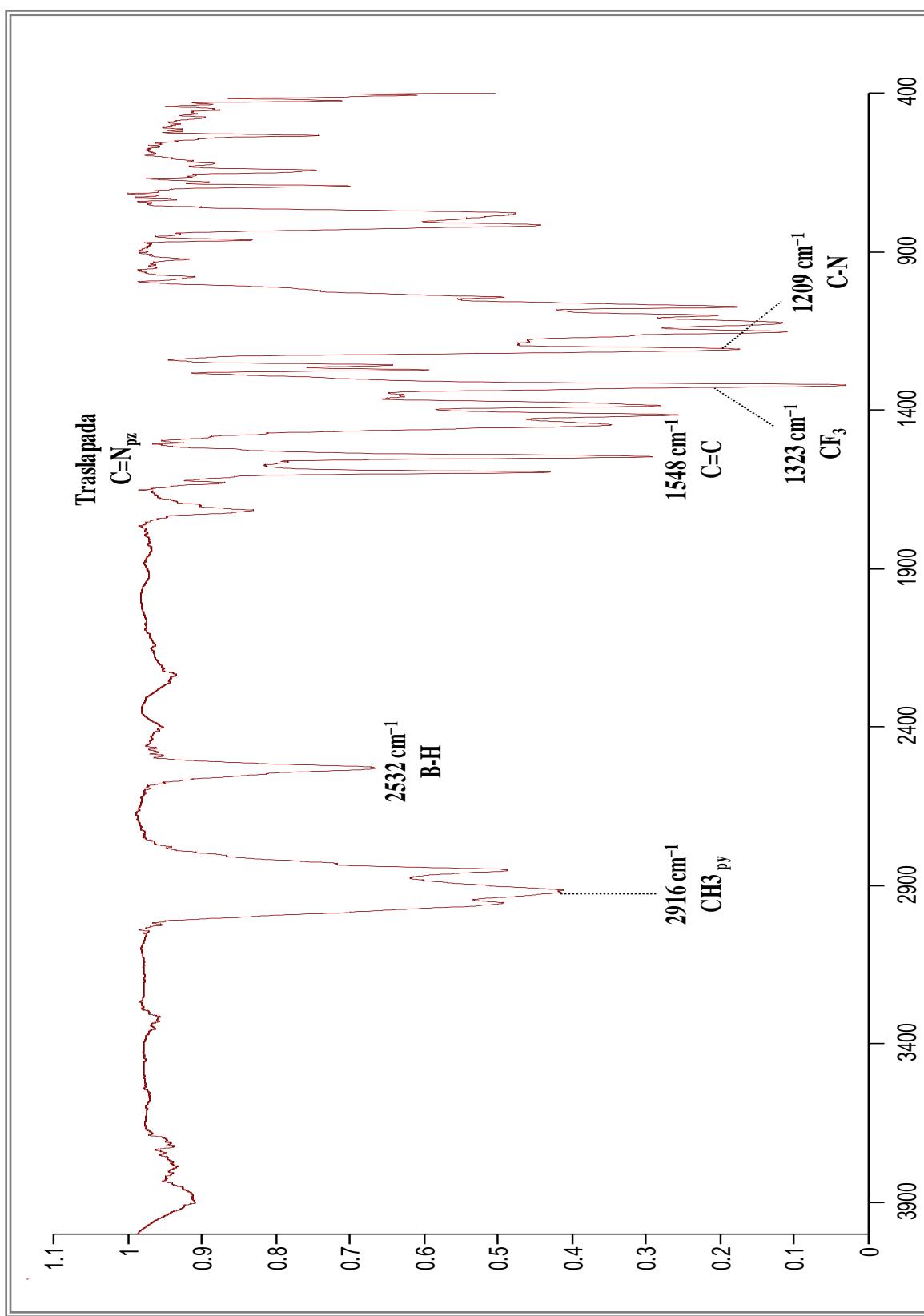


Figura 14. Espectro de Infrarrojo para el complejo 6 en KBr

8.1.2. Espectroscopía de RMN de ^1H para el complejo 6.

En el espectro de RMN ^1H (Figura 15), se observan una serie de señales entre las cuales se encuentran las correspondientes a los átomos de hidrógeno del ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina unido al centro metálico.

En 8.15 ppm se observa una señal simple la cual se asignó para el H-5. La señal en 7.42 ppm se muestra como una señal doble con un acoplamiento de $^3J_{H-H} = 8.70$ Hz, asignada para el H-3. En 6.65 ppm se observa una señal doble asignada para el H-2 con una $^3J_{H-H} = 8.70$ Hz.

Las señales correspondientes a los anillos de pirazol se asignaron de la siguiente manera: en 5.88, 5.76 y 5.66 ppm se observaron tres señales simples las cuales corresponde a los CH_{pz} con intensidades relativas 1:1:1 relativamente. Las señales correspondientes a los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se observaron en 2.43, 2.39, 2.36, 2.27, 2.21 y 1.61 ppm con intensidades de 1:1:1:1:1:1.

En 3.21 ppm, se observó una señal doble de cuádruples con $^3J_{H-H} = 12.20$ y 7.62 Hz asignada para CH_2 . En 0.28 ppm se observa una señal triple la cual fue asignada para el CH_3 con una $^3J_{H-H} = 7.62$ Hz.

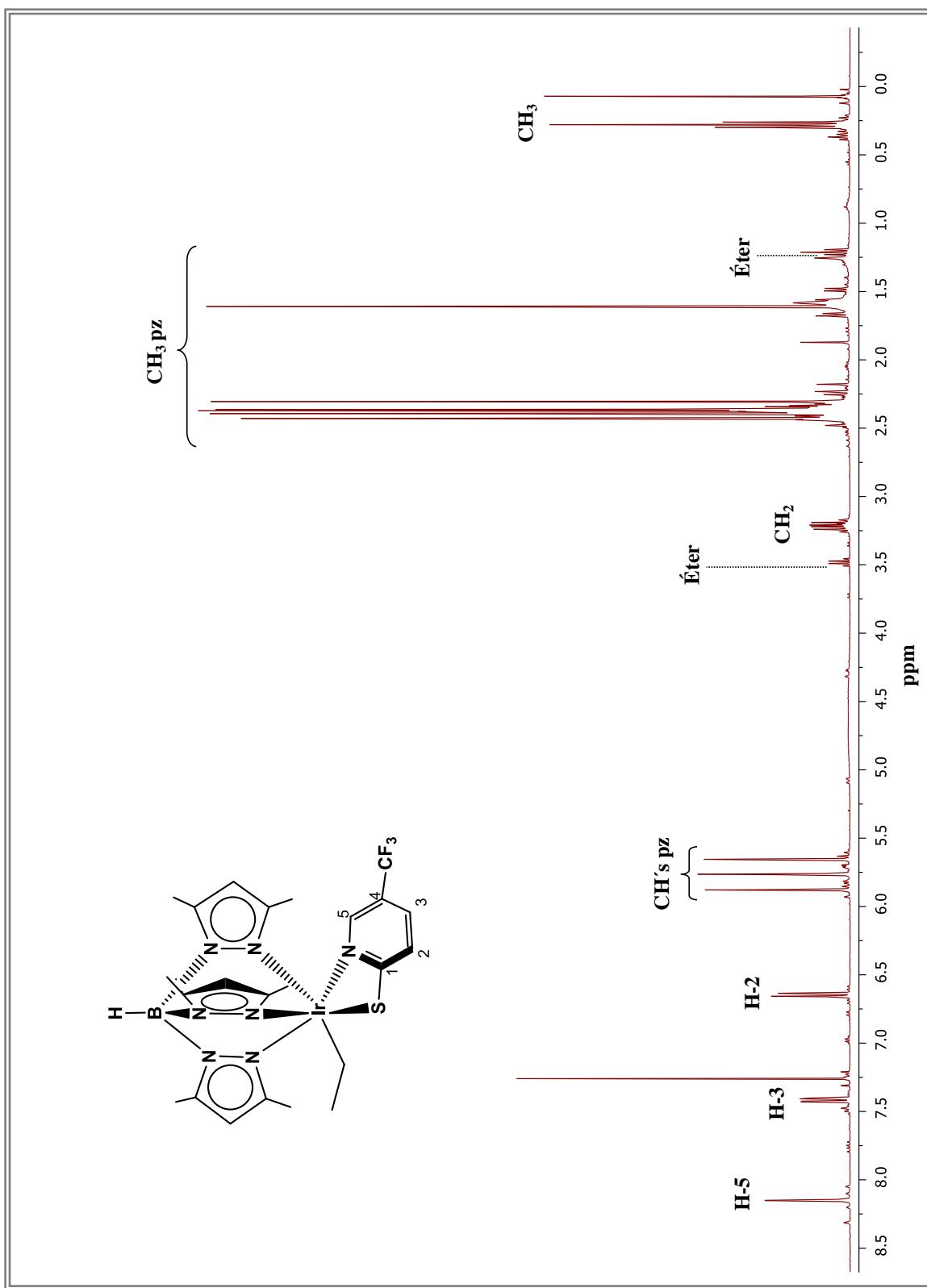


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 para el complejo 6.

8.1.3. Espectroscopía de RMN de ^{13}C para el complejo 6.

Con base en el espectro de RMN de ^1H fue posible asignar las señales en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 16) del complejo **6** mediante el diagrama HSQC (Figura 18) y el espectro de correlación COSY (Figura 17).

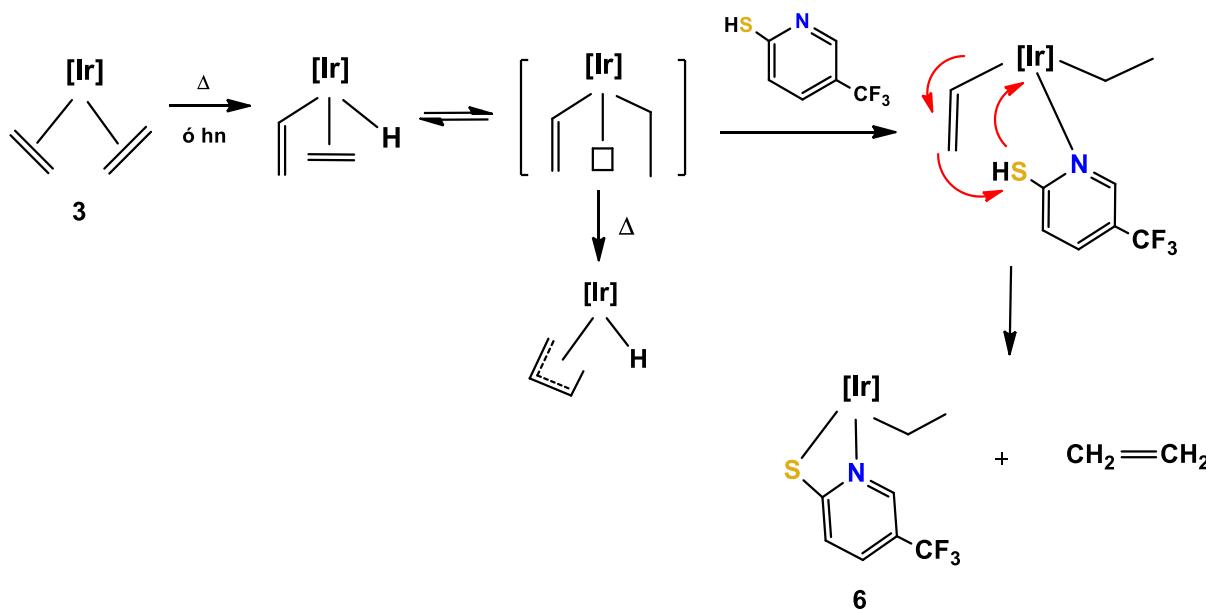
De esta manera se estableció para el ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina la siguiente asignación; en 191.7 ppm se observa una señal simple etiquetada a C-1. La señal cuádruple que se encuentra en 146.1 ppm se asignó al carbono C-5 con una $^3J_{\text{C-F}} = 4.44$ Hz y que se correlaciona con la señal de protón en 8.15 ppm. En 130 ppm se muestra la señal cuádruple correspondiente a C-3 con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{C-F}} = 3.23$ Hz y que se correlaciona con la señal de protón en 7.42 ppm. La señal correspondiente a C-2 se presenta en 126.7 ppm, cuya señal se correlaciona con la señal en protón en 6.65 ppm. Para el CF_3 se observa una señal cuádruple en 126 ppm con una $^1J_{\text{C-F}} = 270.3$ Hz. Por último en 118.4 ppm se muestra una señal cuádruple con una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{C-F}} = 33.9$ asignada para C-4.

Respecto al ligante Tp^{Me_2} se asignó de la siguiente manera: Los carbonos cuaternarios de los tres anillos de pirazol se muestran en 152.8, 151.9, 150.3, 144.0, 143.6 y 143.2 ppm. Mediante la ayuda del diagrama de correlación HSQC (Figura 17) se asignaron las señales en 107.7, 107.7 y 107.5 ppm correspondientes a los carbonos CH_{pz} , estos se correlacionan con las señales que se observan en el espectro de ^1H en 5.88, 5.76 y 5.66 ppm respectivamente. Por último, las señales para los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ que se muestran en 14.0, 14.0, 13.1, 13.0, 12.6 y 11.7 ppm presentan una correlación con las señales en 2.43, 2.39, 2.36, 2.27, 2.21 y 1.61 ppm.

Finalmente en 14.7 ppm se muestra una señal correspondiente al CH_3 y en -16.4 ppm una señal correspondiente al CH_2 cuyas señales se correlacionan las señales de protón en 3.21 ppm para el $-\text{CH}_2$ y 0.28 ppm para el grupo $-\text{CH}_3$. Cabe mencionar que este tipo de

desplazamientos se han reportado para otros sistemas análogos en donde este tipo de ligante $-\text{CH}_2$ se encuentra unido al centro metálico.³³

Se propone inicialmente una activación térmica por parte de un etileno coordinado formando el complejo hidruro etileno-vinilo el cual se transforma al complejo etilo vinilo con la generación de una vacante de coordinación, la cual es ocupada por la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a través del átomo de nitrógeno; posteriormente se lleva a cabo la activación del enlace S–H para formar el enlace Ir–S con la pérdida de una molécula de etileno, (Esquema 26).



Esquema 26. Posible mecanismo de reacción del complejo 6.

³³ Padilla, R. M. *Síntesis y estudio de complejos organometálicos de iridio con N-aryl-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas y complejos de cobre con furoiltioureas*. Tesis licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. (2006).

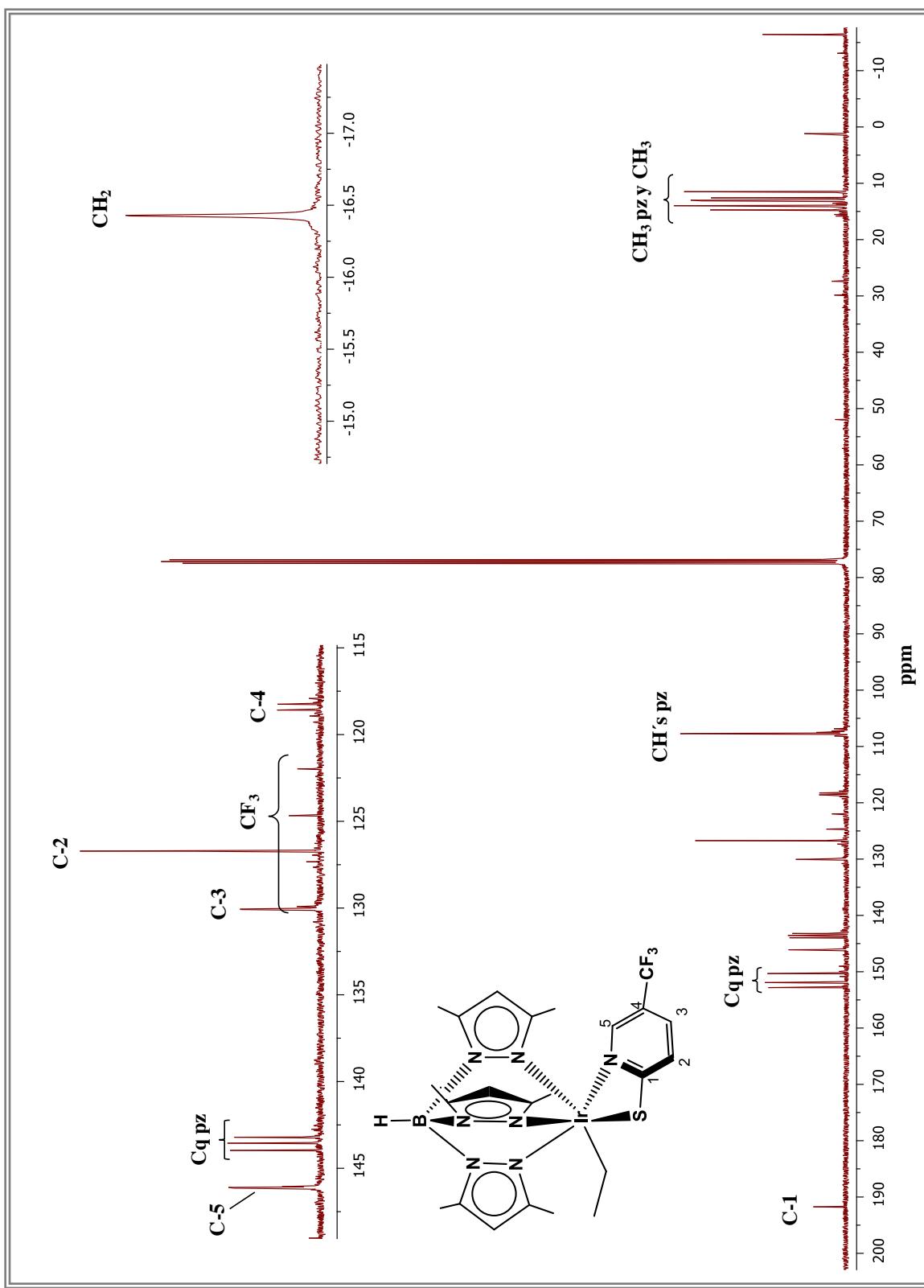


Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C a 100 MHz en CDCl_3 para el complejo 6.

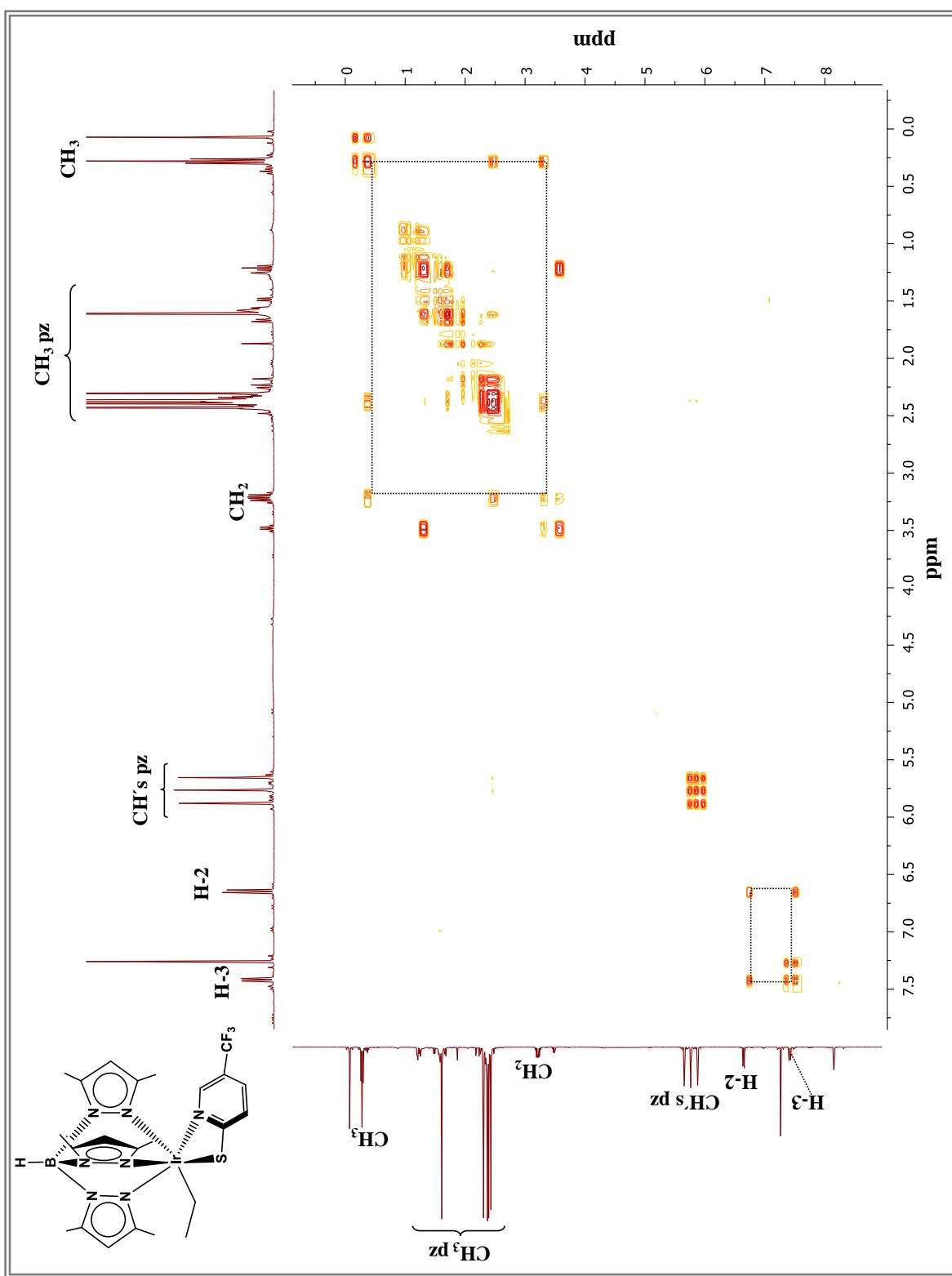


Figura 17. Diagrama de correlación COSY para el complejo 6.

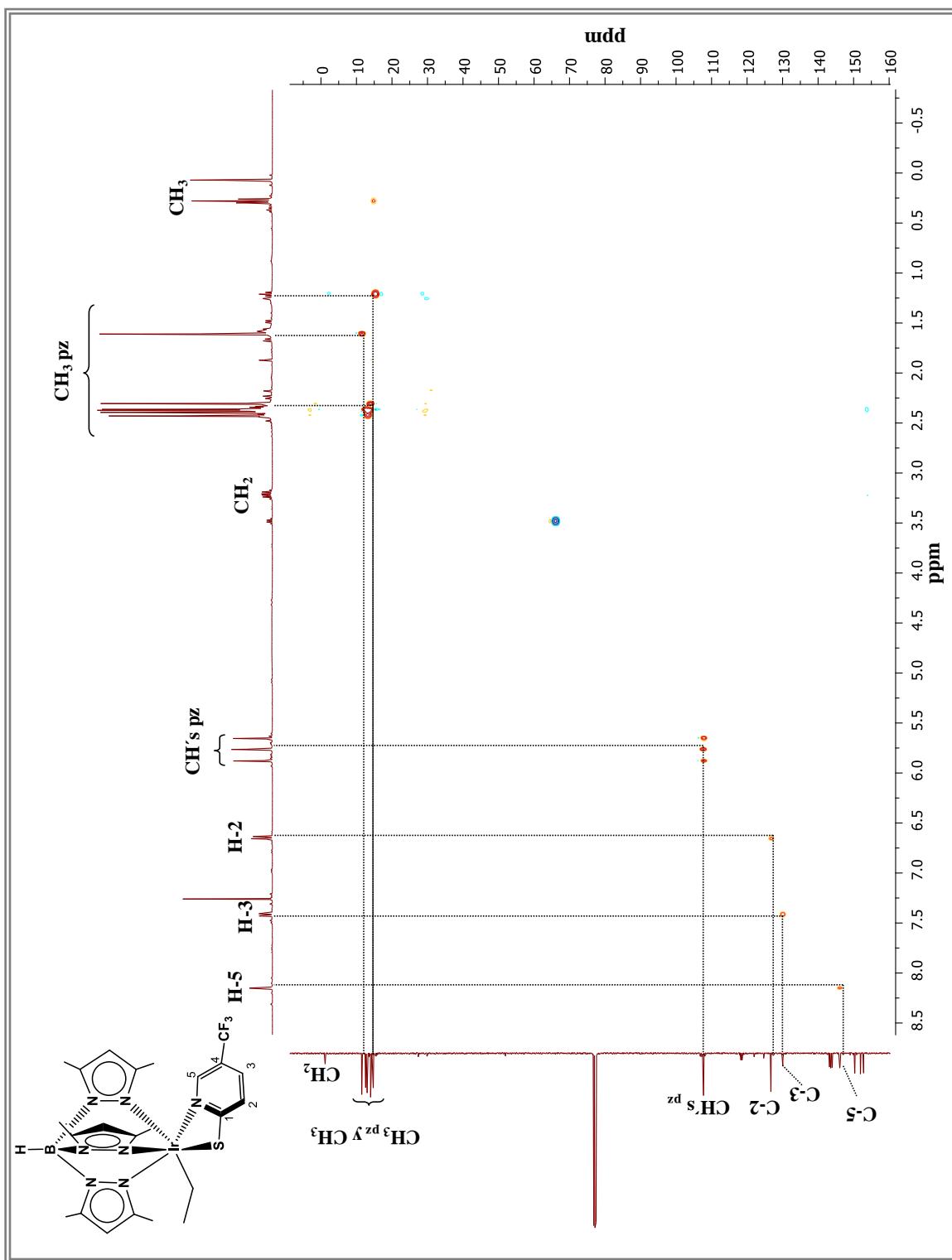


Figura 18. Diagrama de correlación HSQC para el complejo 6.

8.1.4. Difracción de Rayos X del complejo $[\text{TpMe}_2\text{Ir}(\eta_1\text{-C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 6.

Para el complejo **6** fue posible la obtención de cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X de monocristal.

En la figura 19, se muestra la estructura molecular del complejo **6**, en la que se muestra al átomo de iridio hexacoordinado.

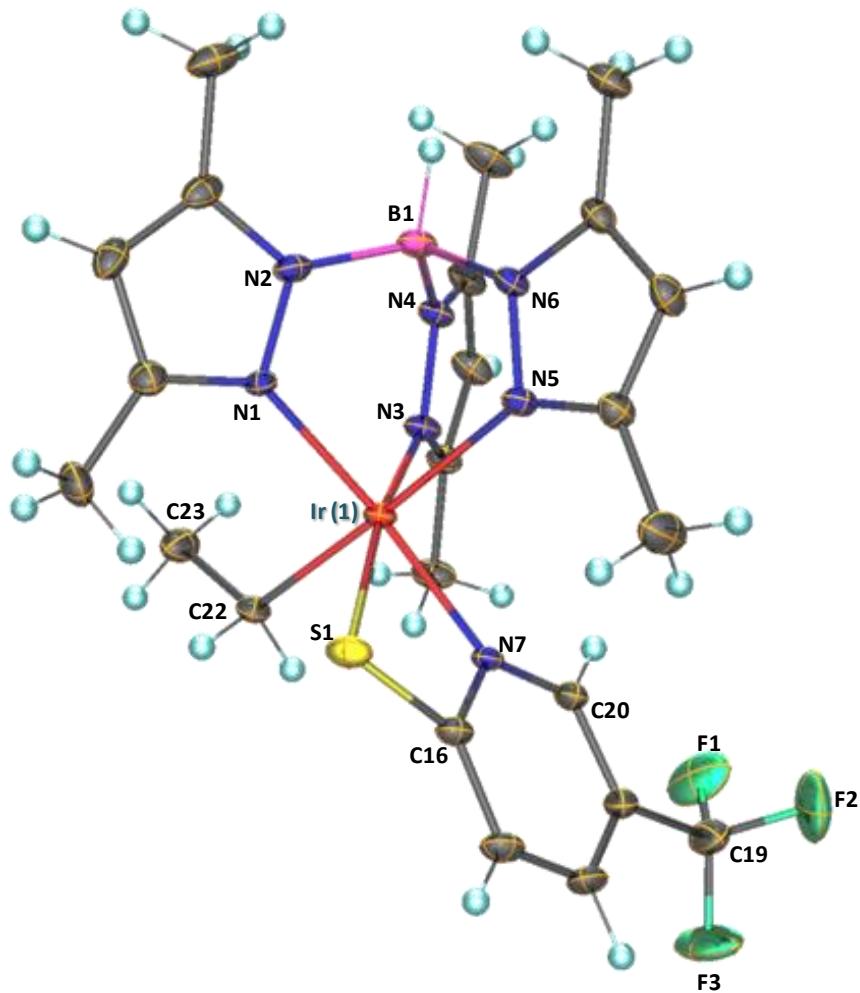


Figura 19. Estructura molecular del compuesto **6**, representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad).

Respecto a la distancia de enlace de Ir(1)–S(1) es 2.3763(13)Å, la cual es similar a los complejos de Ir(III) conteniendo ligantes mercaptopiridinicos descritos en la literatura.^{29,31}

Por otra parte la distancia Ir(1)–N(7) de 2.040(4)Å, es menor que las distancias de enlace de Ir(1)–N(1), Ir(1)–N(3) y Ir(1)–N(5) con valores de 2.219(4), 2.092(4) y 2.053(4)Å, respectivamente. Considerando el enlace covalente S–Ir y el enlace de coordinación N–Ir, el ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina actúa como un ligante bidentado formando un anillo quelato de cuatro miembros con el átomo de Ir.

De acuerdo al modo de coordinación bidentado de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (S, N) con un ángulo de mordida de 107.5(4)°[N(7)-C(16)-S(1)], la coordinación del ligante Tp^{Me_2} (modo de coordinación tridentado con los átomos de N) y el enlace covalente del carbono del etilo, el átomo de Ir adopta una geometría octaédrica distorsionada, lo anterior se debe al ángulo que forman los átomos N(7)-Ir(1)-S(1) con un valor de 68.68(11)° siendo este menor con respecto al ángulo que presentaría una estructura octaédrica ideal con valor de 90°.

Así mismo se deduce que se trata de una molécula cuyo estado de oxidación para el metal es de +3, por tanto es una especie estable de 18 electrones.

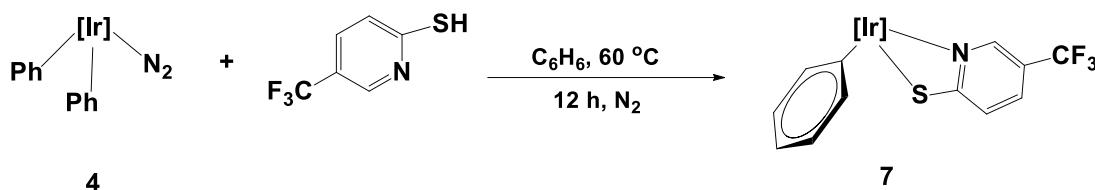
Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **6** se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados del complejo **6.**

Longitud de enlace (Å)	Ángulos de enlace (°)
Ir(1)-N(7)	2.040(4)
Ir(1)-N(5)	2.053(4)
Ir(1)-C(22)	2.072(5)
Ir(1)-N(3)	2.092(4)
Ir(1)-N(1)	2.219(4)
Ir(1)-S(1)	2.3763(13)
N(5)-C(8)	1.351(8)
N(5)-N(6)	1.374(6)
N(4)-C(1)	1.349(7)
N(4)-N(3)	1.361(6)
N(4)-B(1)	1.531(8)
N(2)-C(11)	1.355(6)
N(2)-N(1)	1.378(6)
N(2)-B(1)	1.550(7)
N(6)-C(6)	1.365(7)
N(6)-B(1)	1.537(8)
N(7)-C(20)	1.345(7)
N(7)-C(16)	1.373(6)
N(1)-C(13)	1.343(7)
C(16)-S(1)	1.725(6)
	N(7)-C(16)-S(1)
	107.5(4)
	N(7)-Ir(1)-N(5)
	169.86(17)
	N(7)-Ir(1)-C(22)
	88.51(19)
	N(5)-Ir(1)-C(22)
	91.2(2)
	N(7)-Ir(1)-N(3)
	101.28(17)
	N(5)-Ir(1)-N(3)
	88.86(19)
	C(22)-Ir(1)-N(3)
	91.72(19)
	N(7)-Ir(1)-N(1)
	93.83(16)
	N(5)-Ir(1)-N(1)
	86.96(17)
	C(22)-Ir(1)-N(1)
	176.50(18)
	N(3)-Ir(1)-N(1)
	85.27(15)
	N(7)-Ir(1)-S(1)
	68.68(11)
	N(5)-Ir(1)-S(1)
	101.19(13)
	C(22)-Ir(1)-S(1)
	86.48(15)
	N(3)-Ir(1)-S(1)
	169.82(14)
	N(1)-Ir(1)-S(1)
	96.79(11)
	C(17)-C(16)-S(1)
	130.9(5)
	N(2)-C(11)-C(12)
	107.1(5)
	N(2)-C(11)-C(14)
	123.1(5)
	C(12)-C(11)-C(14)
	129.9(5)
	N(7)-C(20)-C(19)
	121.5(5)
	C(16)-S(1)-Ir(1)
	80.68(17)

8.2. Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(Ph_2)N_2]$ 4 con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.

La reacción del complejo de $[Tp^{Me_2}Ir(Ph_2)N_2]$ 4, con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en benceno a 60°C bajo atmósfera de N₂ condujo a la formación del complejo 7 con un rendimiento de 73.0 %, (Esquema 27).



Esquema 27. Síntesis del complejo 7.

El sólido obtenido de color amarillo, fue purificado por cromatografía en columna, en una mezcla pentano/éter etílico 80/20. La cristalización se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando hexano. El complejo 7 fue caracterizado en solución por RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, COSY, HSQC y en estado sólido por IR y difracción de rayos X de monocrystal.

8.2.1. Caracterización del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta^1-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 7.

En el espectro de IR del complejo 7 (Figura 20) se puede apreciar en 3057 cm⁻¹ la banda de vibración correspondiente al C-H de compuestos aromáticos, en 2529 cm⁻¹ se observa la banda de vibración característica para el B-H del ligante trispirazolilborato, La banda de vibración correspondiente a los CH₃ de los anillos de pirazol se observa en 2925 cm⁻¹, de igual manera la correspondiente al enlace C=N en 1574 cm⁻¹. En 1547 y 1208 cm⁻¹ se observaron las vibraciones del enlace C=C y C-N. La banda en 1322 cm⁻¹ se asignó al grupo CF₃.

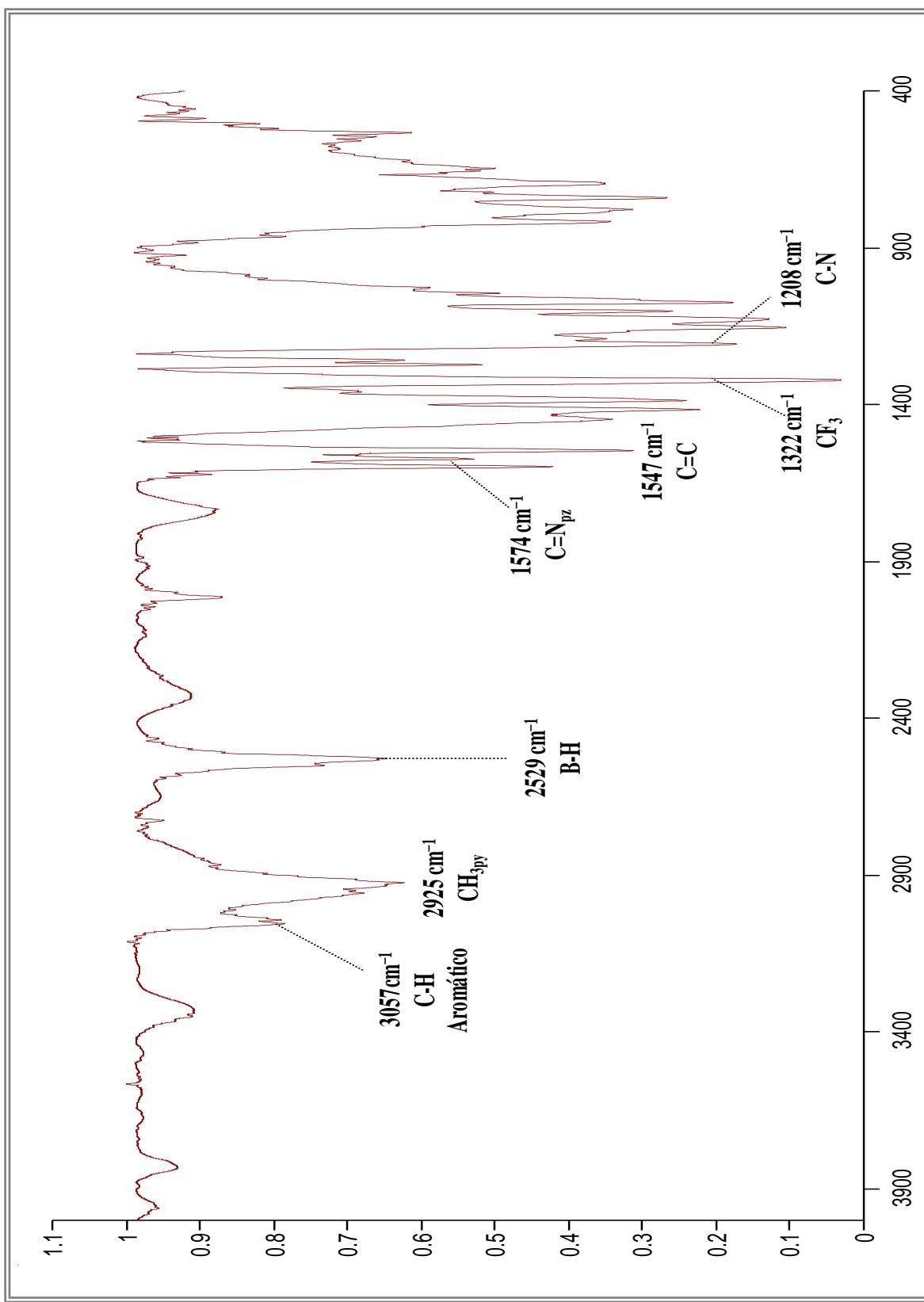


Figura 20. Espectro de Infrarrojo para el complejo 7 en KBr

8.2.2. Espectroscopía de RMN de ^1H para el complejo 7.

La asignación del complejo **7** realizada por medio de RMN ^1H (Figura 21) confiere una serie de señales las cuales se asignaron a los hidrógenos del ligante mercaptopiridínico unido al centro metálico.

En 8.04 ppm se observa una señal simple asignada para el H-5. Con un desplazamiento químico de 7.56 ppm se observa una señal doble con una $^3J_{\text{H-H}} = 8.72$ Hz, para el H-3. En 6.96 ppm se presenta una señal múltiple que integra a dos protones, la cual se le asigna a los correspondientes H-8 y H-12. En 6.91 ppm, se muestra una señal doble con una $^3J_{\text{H-H}} = 8.72$ Hz, la cual se corresponde al H-2. Con un desplazamiento de 6.78 ppm se encuentra una señal múltiple la cual integra un protón asignada al H-11. En 6.61 ppm se encuentra una señal triple de dobles, con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 7.86$ Hz, y $^3J_{\text{H-H}} = 1.50$ Hz, asignada para el H-10. En 5.92 ppm, se observó una señal doble de dobles con $^3J_{\text{H-H}} = 7.86$ Hz y $^3J_{\text{H-H}} = 1.42$ Hz, asignada para el H-9.

Las señales características para los anillos de pirazol se asignaron de la siguiente manera: en 5.80, 5.76 y 5.72 ppm se observaron tres señales simples las cuales corresponden a los CH_{pz} con intensidades relativas de 1:1:1 respectivamente.

Las señales para los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se observaron en 2.49, 2.47, 2.43, 1.70, 1.53, 1.37 ppm con intensidades 1:1:1:1:1 respectivamente.

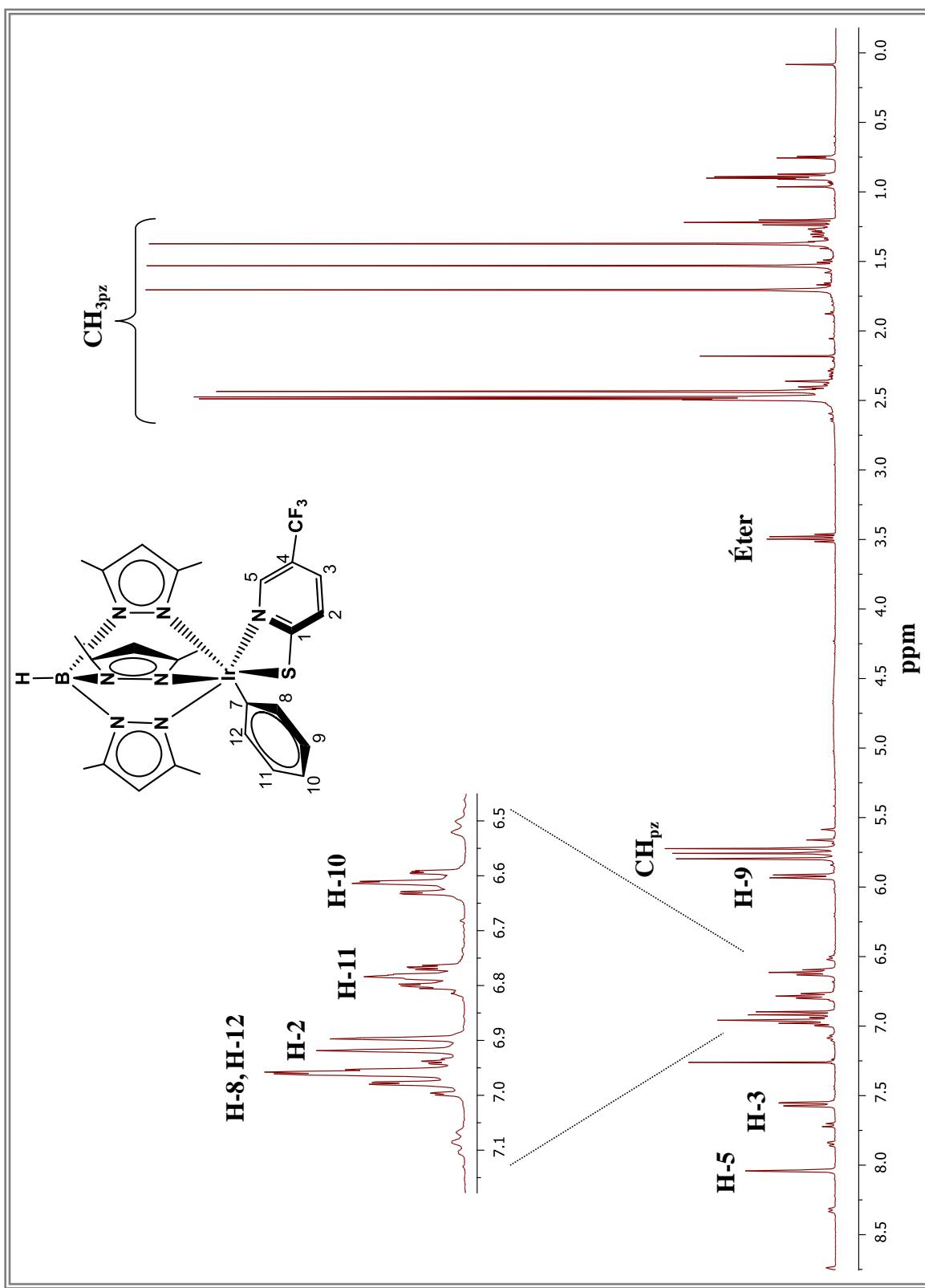


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 para el complejo 7.

8.2.3. Espectroscopía de RMN de ^{13}C para el complejo 7.

La asignación del complejo **7** llevada a cabo por RMN ^{13}C (Figura 22) se realizó con ayuda del diagrama HSQC (Figuras 24 y 25) y el espectro de correlación COSY (Figura 23).

Para el ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina se hizo la siguiente asignación: En 193.1 ppm se observa una señal simple correspondiente al C-1. Una señal cuádruple en 146.3 ppm la cual se asignó al C-5 con $^3J_{\text{C-F}} = 4.46$ Hz esta presenta una correlación con el espectro de protón en 8.04 ppm. En 139.5 ppm se muestra la señal correspondiente a C-9 cuya señal se corresponde con la señal de protón en 5.92 ppm, en 133.3 ppm una señal etiquetada como C-12 y se correlaciona con la señal en protón en 6.96 ppm. En 131.1 ppm se muestra una señal cuádruple, con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{C-F}} = 3.14$ Hz, asignada al C-3 con una correspondencia en el espectro de protón en 7.56 ppm. Para el C-2 se observó una señal simple en 127.6 ppm cuya correspondencia en protón en 6.92 ppm, para C-7 se muestra de una señal simple en 127 ppm. En 126 ppm y 125.1 ppm se observan señales simples las cuales son etiquetadas para C-10 (6.61 ppm) y C-8 (6.96 ppm) respectivamente. Para el CF_3 se observa una señal cuádruple en 123.2 ppm con una $^1J_{\text{C-F}} = 270$ Hz. En 122.1 ppm se observa una señal simple asignada al C-11. Por último en 118.6 ppm se muestra una señal cuádruple con una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{C-F}} = 34.04$ asignada para C-4.

La asignación correspondiente al ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ se asignó de la siguiente manera: Las señales en 153.0, 152.3, 151, 144.1, 143.9, y 143.7 ppm se muestran los carbonos cuaternarios de los tres anillos de pirazol. Para los CH_{pz} se observaron las señales en 108.4, 107.8 y 107.5 ppm cuya correlación en protón se encuentran en 5.80, 5.76 y 5.72 ppm. Por último, las señales para los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se muestran en 14.6, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8, y 11.9 ppm con relación en protón en 2.49, 2.47, 2.43, 1.70, 1.53, 1.37 ppm respectivamente.

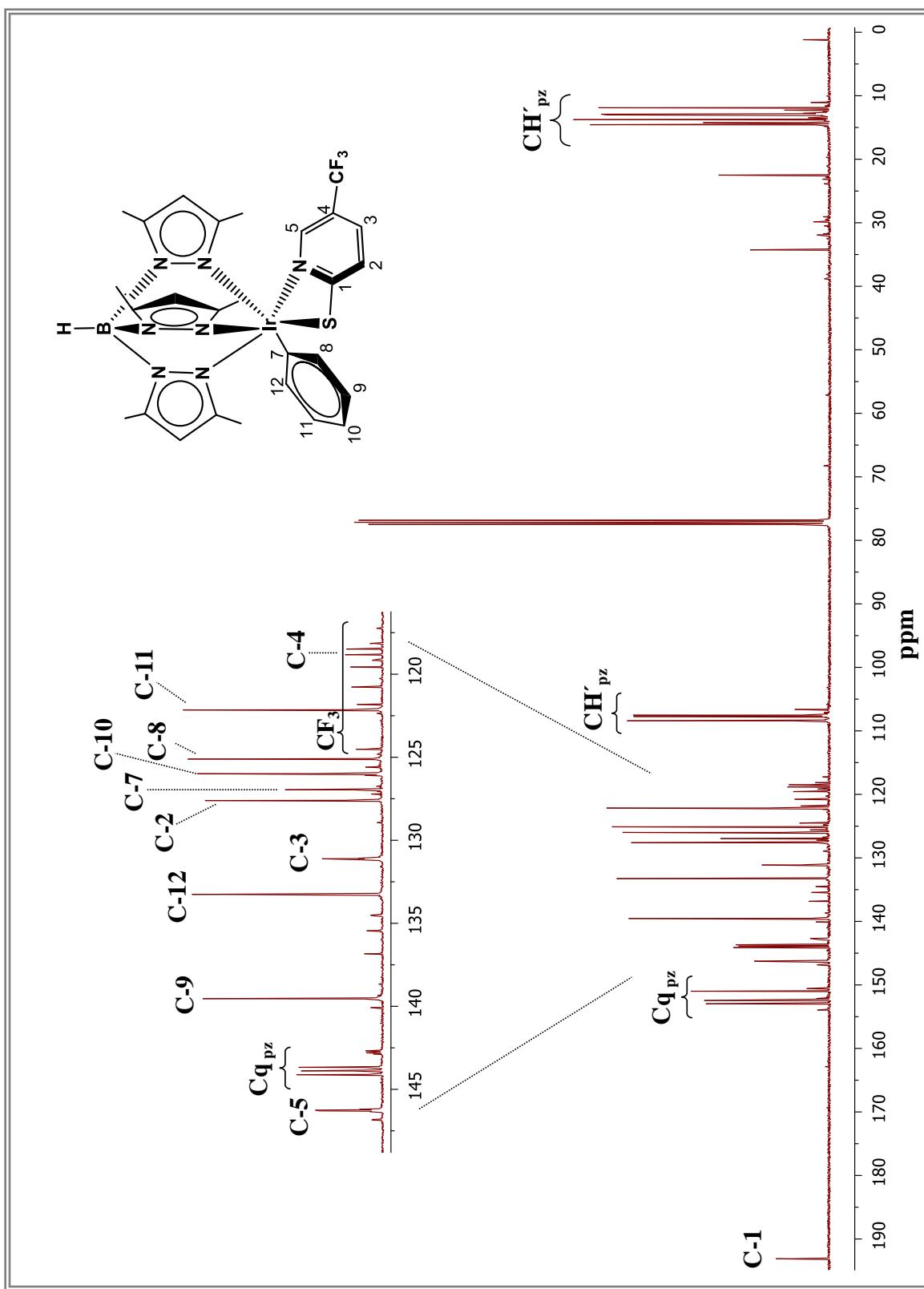


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C a 100 MHz en CDCl_3 para el complejo 7.

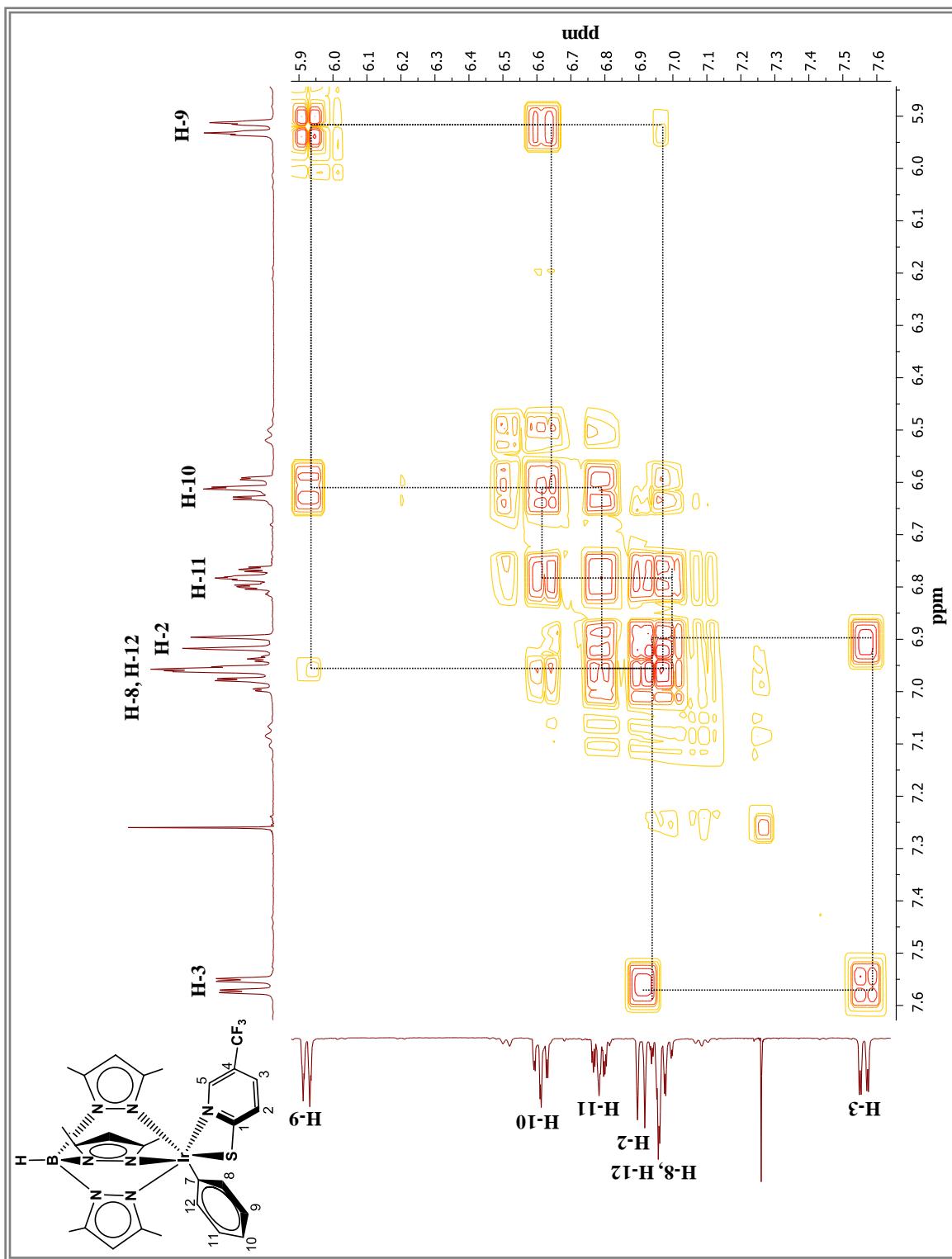


Figura 23. Diagrama de correlación COSY para el complejo 7.

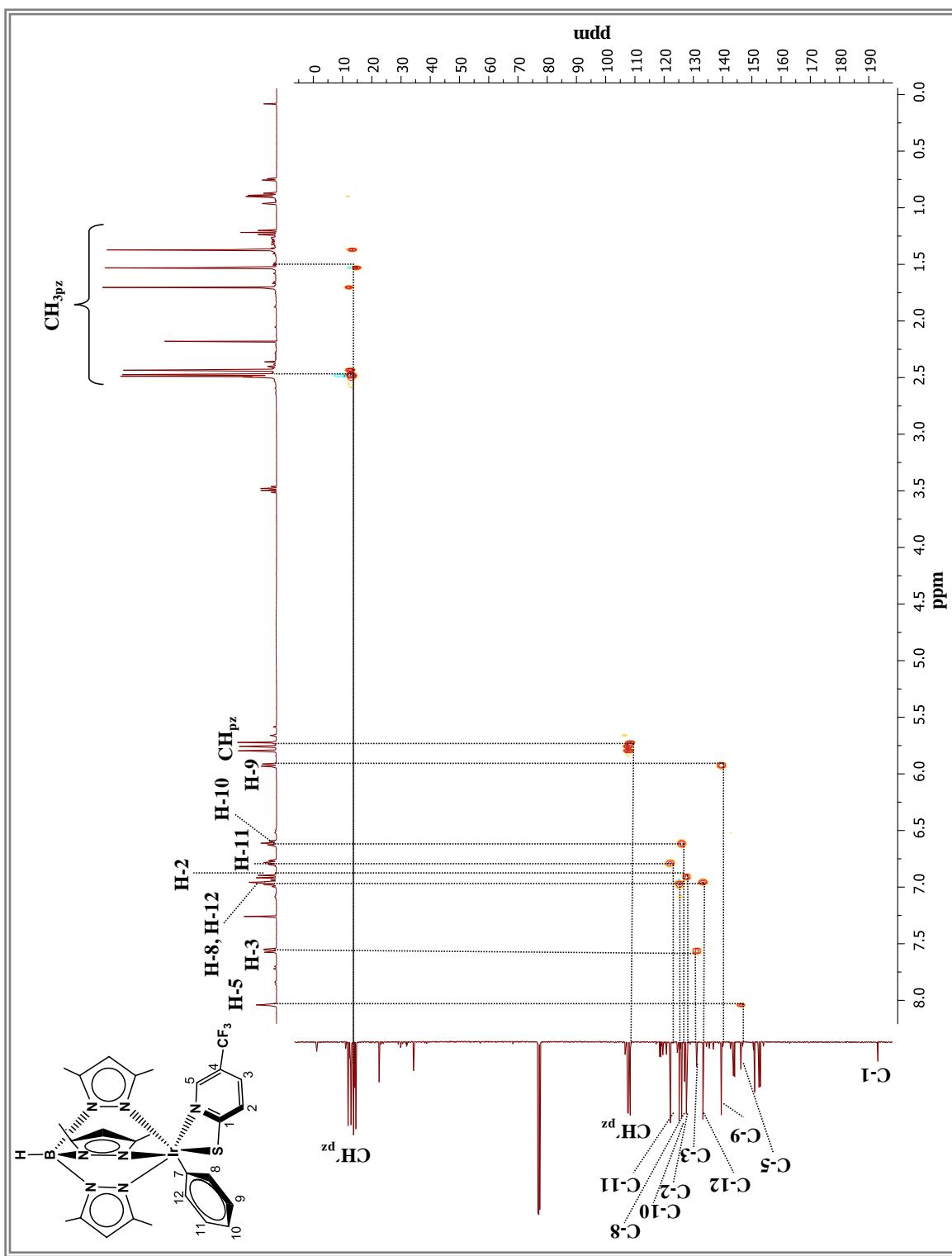


Figura 24. Diagrama de correlación HSQC para el complejo 7.

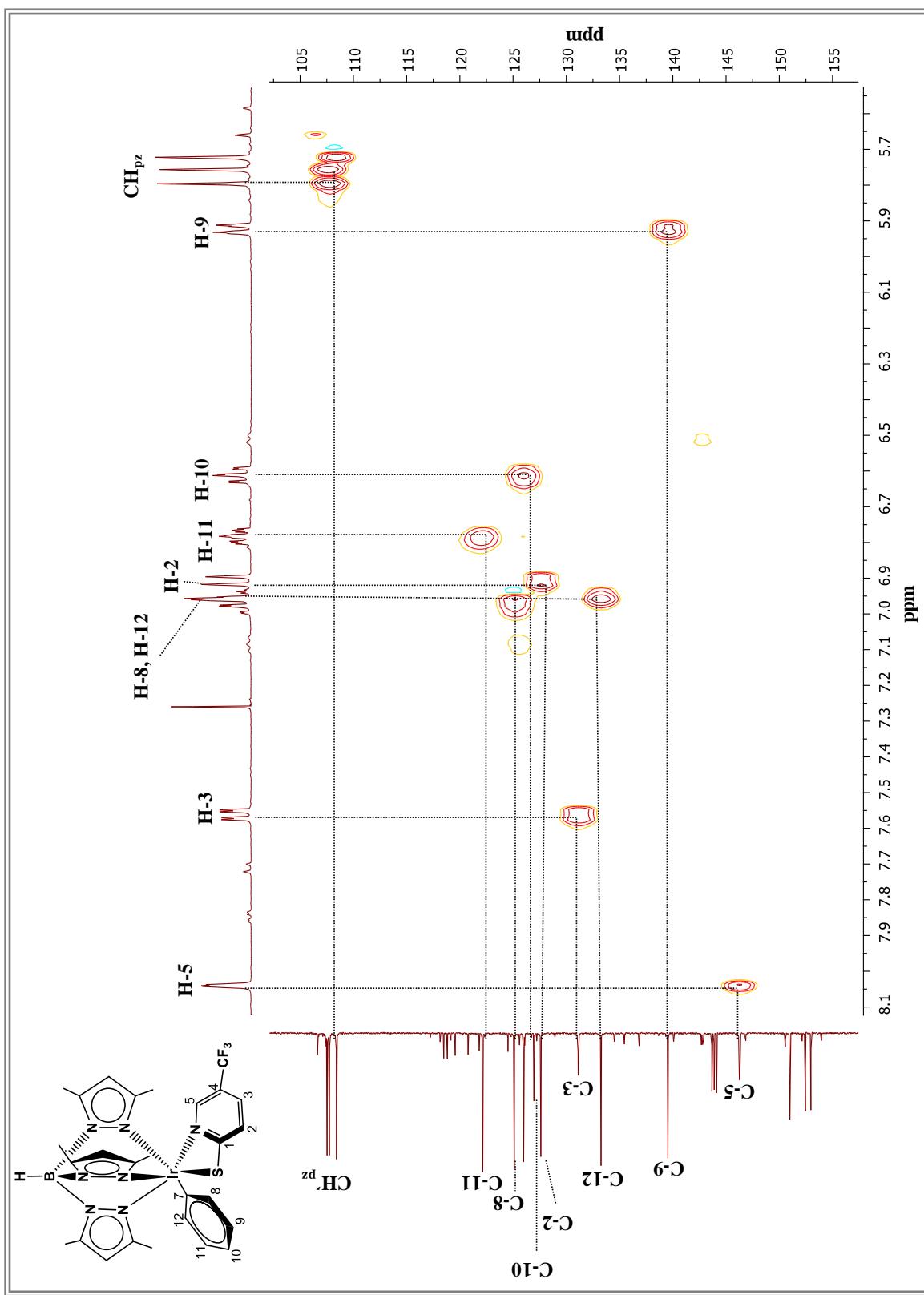
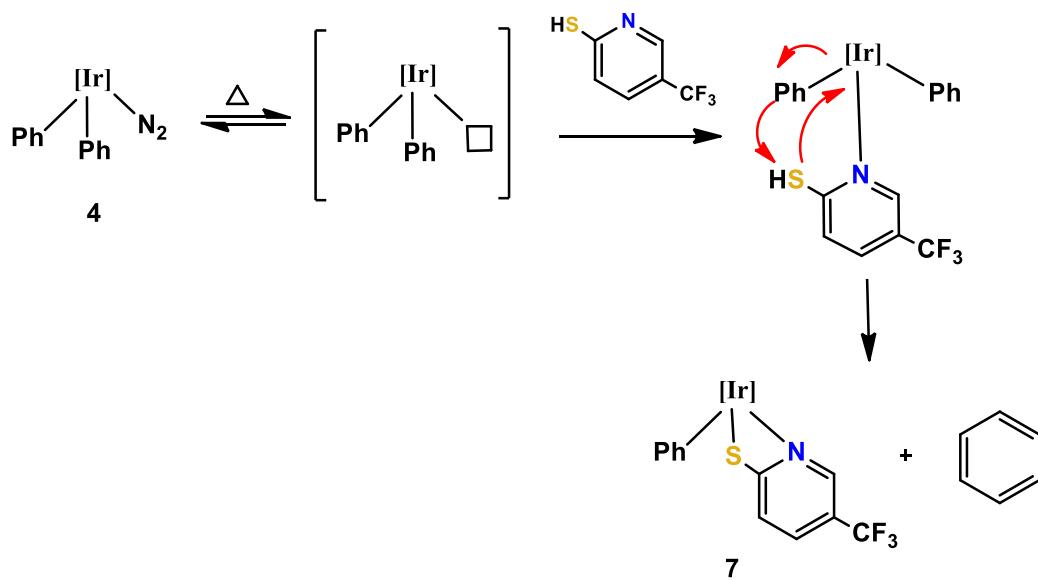


Figura 25. Ampliación de la zona más predominante del diagrama de correlación HSQC para el complejo 7.

Se propone inicialmente la pérdida de la molécula de N_2 dejando una vacante de coordinación la cual es ocupada inmediatamente por la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, respectivamente, a través del átomo de nitrógeno; posteriormente se lleva a cabo la activación C-H del segundo grupo aromático generando una segunda vacante de coordinación la cual es ocupada por el átomo de azufre de manera η^1 al centro metálico de iridio, formando una especie quelato de cuatro miembros, (Esquema 28).



Esquema 28. Possible mecanismo de reacción del complejo 7.

8.2.4. Difracción de rayos X del complejo $[\text{TpMe}_2\text{Ir}(\eta_1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ 7.

Los cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **7** se obtuvieron por evaporación lenta en n-hexano a temperatura ambiente.

La estructura molecular del complejo **7** fue determinada por difracción de rayos X de monocristal la cual se muestra en la figura 26.

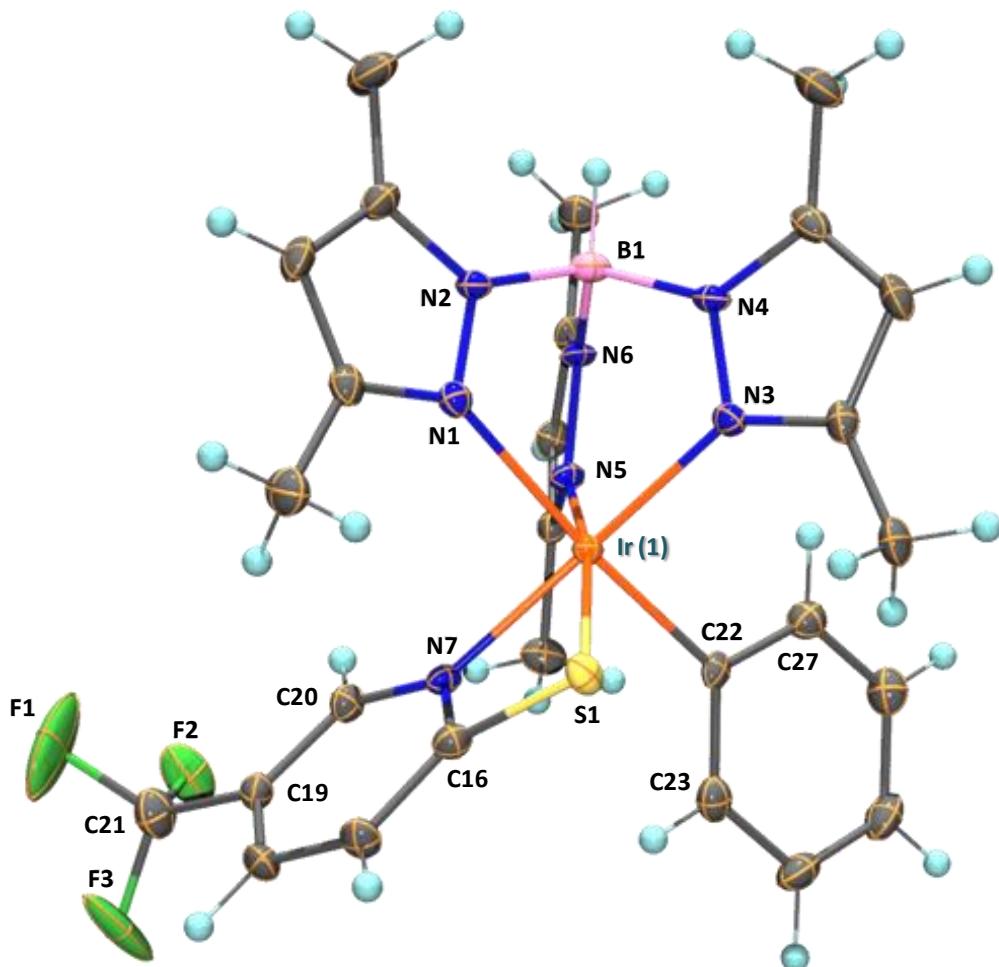


Figura 26. Estructura molecular del compuesto $7\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$, representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad), la molécula de n-hexano es omitida.

En la estructura se puede apreciar que el átomo de iridio se encuentra hexacoordinado, esto es debido a la coordinación del ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (modo bidentado *S, N*), la coordinación del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ (modo de coordinación tridentado con los átomos de *N*) y el enlace covalente del carbono del grupo fenilo.

Respecto a la distancia de enlace $\text{Ir}(1)-\text{S}(1)$ con un de $2.3776(7)$ Å, muestra una aproximación con la que presenta el compuesto **6** [$2.3763(13)$ Å] y algunas descritas en la literatura.^{29,31}

Asimismo la distancia de enlace $\text{Ir}(1)-\text{N}(7)$ de $2.044(2)$ Å, es menor que las distancias de enlace de $\text{Ir}(1)-\text{N}(1)$, $\text{Ir}(1)-\text{N}(5)$ con valores de $2.189(2)$ y $2.071(2)$ Å, respectivamente, pero ligeramente mayor que la distancia de enlace $\text{Ir}(1)-\text{N}(3)$ con valor de $2.043(2)$ Å esto debido a la formación del anillo quelato de cuatro miembros [- $\text{Ir}(1)\text{-S}(1)\text{-C}(16)\text{-N}(7)$ -].

Considerando el modo de coordinación bidentado de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (*S, N*), la coordinación del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ (modo de coordinación tridentado con los átomos de *N*) y el enlace covalente del carbono del grupo fenilo, el átomo de Ir adopta una geometría octaédrica distorsionada, lo anterior se debe al ángulo formado por los átomos $\text{N}(7)\text{-Ir}(1)\text{-S}(1)$ con un valor de $68.45(6)^\circ$ el cual es similar al encontrado en el compuesto **6** [$68.68(11)^\circ$] siendo este menor con respecto al ángulo que presentaría una estructura octaédrica ideal con valor de 90° . La razón de esta distorsión se debe a la coordinación bidentada de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (*S, N*) hacia el centro metálico, formando un anillo quelato de cuatro miembros, con un ángulo de mordida de $108.00(19)^\circ$ [$\text{N}(7)\text{-C}(16)\text{-S}(1)$].

Con lo que se deduce que los compuestos **6** y **7** son especies estables de 18 electrones con un estado de oxidación de +3 para el átomo de iridio.

Las distancias y ángulos de enlace seleccionados de este complejo se muestran en las tablas 3 y 4.

Tabla 3: Distancias (\AA) seleccionados del complejo 7.

Longitud de enlace (\AA)			
Ir(1)-N(3))	2.043(2)	Ir(1)-N(7)	2.040(4)
Ir(1)-N(7)	2.044(2)	Ir(1)-N(5)	2.053(4)
Ir(1)-C(22)	2.054(3)	Ir(1)-C(22)	2.072(5)
Ir(1)-N(5)	2.071(2)	Ir(1)-N(3)	2.092(4)
Ir(1)-N(1)	2.189(2)	Ir(1)-N(1)	2.219(4)
Ir(1)-S(1)	2.3776(7)	Ir(1)-S(1)	2.3763(13)
S(1)-C(16)	1.725(3)	N(5)-C(8)	1.351(8)
N(2)-C(3)	1.352(3)	N(5)-N(6)	1.374(6)
N(2)-B(1)	1.535(4)	N(4)-C(1)	1.349(7)
N(3)-C(6)	1.344(3)	N(4)-N(3)	1.361(6)
N(3)-N(4)	1.377(3)	N(4)-B(1)	1.531(8)
N(4)-C(8)	1.350(3)	N(2)-C(11)	1.355(6)
N(4)-B(1)	1.540(4)	N(2)-N(1)	1.378(6)
N(5)-C(11)	1.342(3)	N(2)-B(1)	1.550(7)
N(5)-N(6)	1.371(3)	N(6)-C(6)	1.365(7)
N(6)-C(13)	1.345(4)	N(6)-B(1)	1.537(8)
N(6)-B(1)	1.537(4)	N(7)-C(20)	1.345(7)
N(7)-C(20)	1.344(3)	N(7)-C(16)	1.373(6)
N(7)-C(16)	1.356(3)	N(1)-C(13)	1.343(7)
B(1)-H(1)	1.11(3)	C(2)-H(2)	0.9300(3)
C(1)-C(2)	1.391(4)	C(3)-C(5)	1.497(4)
C(1)-C(4)	1.494(4)	C(2)-C(3)	1.370(4)

Tabla 4: Ángulos ($^{\circ}$) seleccionados del complejo 7.

Ángulos de enlace ($^{\circ}$)			
N(3)-Ir(1)-N(7)	169.06(9)	C(27)-C(22)-Ir(1)	118.49(19)
N(7)-C(16)-S(1)	107.5(4)	N(7)-Ir(1)-N(5)	169.86(17)
N(3)-Ir(1)-C(22)	90.52(9)	N(7)-Ir(1)-C(22)	88.51(19)
N(7)-Ir(1)-C(22)	94.13(9)	N(5)-Ir(1)-C(22)	91.2(2)
N(3)-Ir(1)-N(5)	89.78(9)	N(7)-Ir(1)-N(3)	101.28(17)
N(7)-Ir(1)-N(5)	100.30(9)	N(5)-Ir(1)-N(3)	88.86(19)
C(22)-Ir(1)-N(5)	87.50(10)	C(22)-Ir(1)-N(3)	91.72(19)
N(3)-Ir(1)-N(1)	85.46(8)	N(7)-Ir(1)-N(1)	93.83(16)
N(7)-Ir(1)-N(1)	90.82(8)	N(5)-Ir(1)-N(1)	86.96(17)
C(22)-Ir(1)-N(1)	173.05(10)	C(22)-Ir(1)-N(1)	176.50(18)
N(5)-Ir(1)-N(1)	86.83(8)	N(3)-Ir(1)-N(1)	85.27(15)
N(3)-Ir(1)-S(1)	101.65(7)	N(7)-Ir(1)-S(1)	68.68(11)
N(7)-Ir(1)-S(1)	68.45(6)	N(5)-Ir(1)-S(1)	101.19(13)
C(22)-Ir(1)-S(1)	90.55(8)	C(22)-Ir(1)-S(1)	86.48(15)
N(5)-Ir(1)-S(1)	168.43(6)	N(3)-Ir(1)-S(1)	169.82(14)
N(1)-Ir(1)-S(1)	95.81(6)	N(1)-Ir(1)-S(1)	96.79(11)
C(16)-S(1)-Ir(1)	80.47(9)	C(17)-C(16)-S(1)	130.9(5)
C(1)-N(1)-N(2)	106.4(2)	N(2)-C(11)-C(12)	107.1(5)
C(1)-N(1)-Ir(1)	138.85(18)	N(2)-C(11)-C(14)	123.1(5)
N(2)-N(1)-Ir(1)	114.52(16)	C(12)-C(11)-C(14)	129.9(5)
C(6)-N(3)-Ir(1)	133.50(18)	N(7)-C(20)-C(19)	121.5(5)
N(4)-N(3)-Ir(1)	118.51(16)	C(16)-S(1)-Ir(1)	80.68(17)
C(11)-N(5)-Ir(1)	134.05(17)	N(7)-C(16)-C(17)	121.4(2)
N(6)-N(5)-Ir(1)	118.63(17)	N(7)-C(16)-S(1)	108.00(19)
C(20)-N(7)-Ir(1)	136.15(18)	C(17)-C(16)-S(1)	130.5(2)
C(16)-N(7)-Ir(1)	103.06(17)	C(23)-C(22)-Ir(1)	125.5(2)

9. CONCLUSIONES

- ❖ Se sintetizaron dos complejos organometálicos de iridio (III) $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ **6** y $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3\text{NSCF}_3)]$ **7**, a partir de la reacción de los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ **3** y $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ **4** con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina respectivamente, con un rendimiento cuantitativo.
- ❖ La estructura molecular de los complejos **6** y **7** nos muestra que la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina se coordina de manera bidentada (*S, N*) hacia el átomo de iridio. A través de la formación de un anillo quelato de cuatro miembros [-Ir(1)-S(1)-C(16)-N(7)-], donde el átomo de Ir se encuentra formando un enlace covalente con el átomo de azufre y un enlace de coordinación con el átomo de nitrógeno del anillo piridínico.
- ❖ La geometría que describe al átomo de Ir hexacoordinado es descrita como octaédrica distorsionada.
- ❖ Con base en los resultados obtenidos en solución y en estado sólido, se propone que los complejos de iridio **6** y **7** cumplen con la regla de los 18 electrones, cuyo estado de oxidación en ambos casos para el iridio es de +3.

10. ANEXOS

Tabla 5. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el complejo 6

Complejo 6	
Formula	C ₂₃ H ₂₉ N ₇ BSF ₃ Ir
PM (g/mol)	695.60
Color	Amarillo
Tamaño del cristal	0.4 x 0.7 x 0.4 mm
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a, Å	21.4799(4)
b, Å	13.7045(2)
c, Å	19.8977(3)
A	90
B	105.0963(18)
Γ	90
Volumen, Å³	5655.14(18)
Z	11,
ρ_{calc}mg/mm³	2.247
Coeficiente de absorción	14.044 mm ⁻¹
F(000)	3751
Colección de datos	
T (°K)	293(2)
Intervalo de índices	-26 ≤ h ≤ 26, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	27116
Reflexiones únicas	5645 [R(int) = 0.0644]
Datos/Restricciones/Parámetros	5645 / 84 / 364
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F ²
Bondad de ajuste F²	1.069
Índices finales R [F>4σ(F)]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0955
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1042
Diferencian máxima y mínima de densidad electrónica	1.535 y -0.958 e Å ⁻³

Tabla 6. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el complejo 7

Complejo 7	
Formula	C ₂₇ H ₃₀ BF ₃ IrN ₇ S•½C ₆ H ₁₄
PM (g/mol)	787.74
Color	Amarillo
Tamaño del cristal	0.5 x 0.4 x 0.4 mm
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P -1
a, Å	10.5689(4)
b, Å	10.9219(3)
c, Å	15.2469(5)
A	83.471(3)
B	73.721(3)
Γ	66.341(3)
Volumen, Å³	1547.44(9)
Z	2
ρ_{calc}mg/mm³	1.691
Coeficiente de absorción	4.433 mm ⁻¹
F(000)	782
Colección de datos	
T (°K)	293(2)
Intervalo de índices	-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 14
Reflexiones colectadas	11833
Reflexiones únicas	6317 [R(int) = 0.0232]
Datos/Restricciones/Parámetros	6317 / 27 / 428
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados F ²
Bondad de ajuste F²	1.027
Índices finales R [F>4σ(F)]	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0426
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0442
Diferencian máxima y mínima de densidad electrónica	1.031 and -0.769 e Å ⁻³