

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

TESIS

**Síntesis y caracterización de complejos de la
agrupación $Tp^{Me_2}Ir(\text{dieno})$ frente a la 5-(trifluorometil)-
2-mercaptopiridina y su actividad catalítica en la
transferencia de hidrógeno**

Para obtener el título de
Licenciado en Química

PRESENTA

Víctor Iván Noguez Maldonado

Director (a)

Dra. Verónica Salazar Pereda

Mineral de la Reforma, Hidalgo, diciembre 2025



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 27 de noviembre de 2025

Número de control: ICBI-D/3035/2025

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado al egresado de la Licenciatura en Química **Victor Ivan Noguez Maldonado**, quien presenta el trabajo de titulación **"Síntesis y caracterización de complejos de la agrupación $Tp^{Me2}Ir(dieno)$ frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina y su actividad catalítica en la transferencia de hidrógeno"**, ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dra. Susana Rojas Lima

Secretario: Dr. Daniel Mendoza Espinosa

Vocal: Dra. Verónica Salazar Pereda

Suplente: Dr. Martín Hernández Juárez

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Dirección ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Encuentro, Carretera Pachuca-Tlaxiaco Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

Esta tesis se llevó a cabo en el laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Dirigida por la Dra. Verónica Salazar Pereda.

Parte de este trabajo experimental fue presentado en los siguientes congresos:

1. “Simposio de Química Aplicada a Materiales” llevado a cabo en modalidad Poster virtual celebrado en los días 19 de septiembre del 2024 intitulado “Reactividad de la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina frente al complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y su posible actividad catalítica en la reducción de aldehídos aromáticos”.
2. “Congreso Internacional de Química de la sociedad química de México 2024” llevado a cabo en Puerto Vallarta, Jalisco celebrado en los días 20, 21 y 22 de noviembre del 2024 intitulado “Reactividad de la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina frente al complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y su posible actividad catalítica en la reducción de aldehídos aromáticos”.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se generó la siguiente publicación:
“Ir(III) Complexes with TpMe_2 (Tris(pyrazolyl)borate) and 2-Mercapto-5-(CF_3)pyridine Ligands for Transfer Hydrogenation Catalysis” doi.org/10.1002/ejic.202500490

Ir(III) Complexes with Tp^{Me_2} (Tris(pyrazolyl)borate) and 2-Mercapto-5-(CF_3)pyridine Ligands for Transfer Hydrogenation Catalysis

Victor I. Noguez-Maldonado, Verónica Salazar-Pereda,* Daniel Mendoza-Espinosa,*
Andrés Suárez, Crispin Cristobal, and Manuel A. Gómez-Bonilla

The synthesis of a series of iridium(III) complexes supported by tris(pyrazolyl)borate (Tp^{Me_2}) and 2-mercapto-5-(CF_3)pyridine is reported. The new complexes are obtained via the treatment of the $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}[(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ precursors with equimolar amounts of 2-mercapto-5-(CF_3)pyridine at room temperature. The new heteroleptic complexes display a variety of structural features including four- or five-membered iridacycles (obtained through intramolecular C–S and C–N bond formation) and different iridium:mercaptopyridine ratios. All

new compounds are characterized by means of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, elemental analyses, and by X-ray diffraction analysis. The full series of iridium(III) complexes are tested as catalysts in the transfer hydrogenation of aldehydes and ketones demonstrating good performance under low catalyst loadings (0.05 mol%) and providing good conversions. Mercury poisoning tests suggest that as the temperature of the catalytic procedure increases, the presence of a heterogeneous iridium plays an important role in the reduction process.

1. Introduction

The coordination chemistry of transition metal complexes supported by sulfur-donor ligands has been widely studied frequently due to their interesting photophysical and redox properties.^[1–6] Furthermore, their application as model compounds of metalloenzymes,^[5–12] catalysis,^[13–17] and biological processes,^[18–20] is under constant development.

During the last two decades, ligands based in the 2-mercaptopyridine scaffold have attracted a great deal of attention owing to their coordination accessibility via the nitrogen or sulfur atoms, either in neutral^[21–23] or anionic fashion.^[23–25] Indeed, a variety of transition metal complexes supported by the parent and substituted 2-mercaptopyridines have been reported in the

literature including methylmercury complexes,^[26] dinuclear rhodium species,^[27] trisodium clusters,^[28] 1D and 3D polymeric silver complexes,^[29] NHC-gold derivatives,^[30] PEPPSI-type palladium complexes,^[31] and dimeric ruthenium species.^[32] Additionally, it has been found that mercaptopyridine-based ligands can successfully coordinate s and p-block metals (Na, Ca, Sr, Ba, and Al), opening a gate for a myriad of potential applications.^[33,34]

For a long time, our research group has been interested on the preparation of heteroleptic iridium(III) complexes for their application in homogeneous catalysts. In particular, we have studied Tp^{Me_2} (tris-pyrazolylborate)-iridium systems bearing olefin ligands (ethylene, 2,3-dimethylbutadiene, and 1,3-oxazolidin-2-ones) as they have demonstrated high performance in the C–H activation of benzene or cyclic ethers^[35–38] and in the decarboxylation process of aldehydes.^[39] With regard to heteroleptic iridium(III) complexes bearing sulfur-based ligands, we have recently reported the preparation of a series of cyclometallated complexes with the general formula $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{K}^2\text{-(N,S)-mercaptopyridine}]$ obtained by the reaction of complexes $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) and $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}[(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (5) with a series of substituted 2-mercaptopyridines.^[40] Interestingly, the resulting air- and moisture-stable $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{K}^2\text{-(N,S)-mercaptopyridine}]$ complexes were obtained without the need of an external deprotonating agent, displaying in all cases four-membered iridacycles via the N,S-coordination of the mercaptopyridine ligand.

As an extension of the latter work, we report herein the reactivity of precursors 1 and 5 with 2-mercapto-5-(CF_3)pyridine that delivers a series of iridium complexes (2–4 and 6–8) featuring four- and five-membered metallacyclic architectures and several metal–mercaptopyridine ratios. Discussion related to the in situ formation of ethyl- and butene-mercaptopyridine mixed ligands

V. I. Noguez-Maldonado, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa,
M. A. Gómez-Bonilla
Área Académica de Química
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo
42000, México
E-mail: salazar@uaeh.edu.mx
daniel_mendoza@uaeh.edu.mx

A. Suárez
Instituto de Investigaciones Químicas
Departamento de Química Inorgánica
CSIC-Universidad de Sevilla
Avda. América Vespucio 49, Sevilla, España 41092

C. Cristobal
Departamento de Química
División de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad de Guanajuato
Campus Noria, Alta, Guanajuato 36050, México

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202500490>

(obtained via intramolecular C–N and C–S bond formation) and how they affect the metallacycle size will be addressed. A detailed description of the synthetic procedures, full characterization of metallic species in solution and solid state, and their application as catalysts in the transfer hydrogenation of a series of aldehydes and ketones will be discussed.

2. Results and Discussion

Complex **1** (prepared according to literature procedures)^[41] was subjected to reaction with equimolar amounts of 2-mercapto-5-(CF₃)pyridine in cyclohexane at room temperature (Scheme 1). After 12 h of reaction, analysis of the reaction crude showed complete consumption of the starting materials and three major reaction products. After purification via column chromatography (using solvent mixtures with different polarities), complexes **2**, **3**, and **4** were isolated in 21, 23, and 43% yields, respectively.

Complex **2** has been previously reported by our group, and its characterization is consistent with the literature.^[42] Complex **3** was isolated as a red solid after column separation using pentane as eluent. The more representative ¹H NMR signals for **3** are those related to the ethyl group resolved as a triplet (δ = 0.92 ppm) and a quartet (δ = 1.70 ppm) for the methyl and methylene groups, respectively. The hydrogen atom belonging to the carbon attached to both the iridium and the sulfur atoms is observed as a quartet (at 6.98 ppm), while the exocyclic methyl group of the same fragment is displayed as a doublet at 1.41 ppm. Owing to the asymmetrical nature of **3**, the nonequivalent pyrazole CH- and CH₃ fragments are resolved as a series of three (δ = 5.54–5.74 ppm) and six sharp signals (δ = 1.91–2.67 ppm), respectively. In the ¹³C NMR spectrum, the IrCH₂ moiety located at –13.5 ppm is strongly shifted to a higher field in comparison to classical alkyl groups due to the covalent bonding to the metal center. The carbon attached to both the iridium center and sulfur is located at 51.2 ppm.

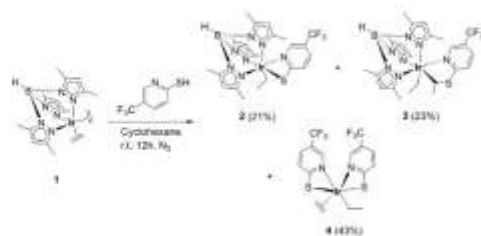
For compound **4**, isolated as an orange solid after column separation using a mixture of petroleum ether/diethyl ether (8:2) as eluent, the ethyl ligand displays a similar ¹H NMR pattern as observed for complex **3** with the typical IrCH₂ fragment located at –10.5 ppm in ¹³C-NMR. The ethylene ligand protons are resolved as two multiplets located at 3.35 and 3.73 ppm, while

two different sets of three signals in the aromatic area (6.96–8.52 ppm) are consistent with the presence of two mercaptopyridine fragments. As expected, no signals related to the Tp^{Me2} ligand were observed.

Unambiguous characterization of complex **4** was assessed via X-ray diffraction studies with the molecular structure depicted in Figure 1. Complex **4** crystallizes in the triclinic *P*-1 space group featuring a hexacoordinated Ir(III) center with a distorted octahedral geometry. Coordination of the mercaptopyridine ligands in a chelating fashion allows the formation of four-membered metallacycles displaying Ir–S (2.391 Å average) and Ir–N (2.12 Å average) bond distances consistent with analogous iridium complexes reported in the literature.^[42,43] The resulting metallacycles are almost planar with Ir–N–C–S torsion angles of 1.05° and 1.53° and show considerable ring strain with chelate bite angles close to 61°. The Ir1–C1 bond length in **4** is 2.075(4) Å, similar to those observed for sp³ carbon atoms bonded to iridium(III) centers.^[44,45] The metal center completes its coordination sphere with the η^2 -bonded ethylene ligand which display Ir1–C2 and Ir1–C3 bond distances of 2.178(5) and 2.160(5) Å, respectively.

The treatment of complex Tp^{Me2}Ir[(η^4 -CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)] (**5**)^[46] with 2-mercapto-5-(CF₃)pyridine in cyclohexane at room temperature resulted in the generation of the air-stable Ir(III) complexes **6–8** (Scheme 2).

Complex **6** is the first isolated product after column chromatography separation employing pentane as eluent. Initial characterization via NMR spectroscopy revealed the release of the 2,3-dimethyl butadiene ligand and the presence of two different mercaptopyridine fragments observed as multiplets in the range of 6.77–8.16 ppm. Interestingly, complex **6** shows a CH mercaptopyridine group located at a higher field than the rest at around 5.36 ppm. This effect could be related to a possible short interaction with the iridium center. The asymmetrical nature of **6** was also consistent with the presence of three different pyrazole CH- groups located at 5.70, 5.72, and 5.78 ppm. Single crystals of complex **6** were grown by slow evaporation of pentane and the molecular structure is depicted in Figure 2. Complex **6**



Scheme 1. Synthesis of complexes **2–4**. Isolated yields given in parenthesis.

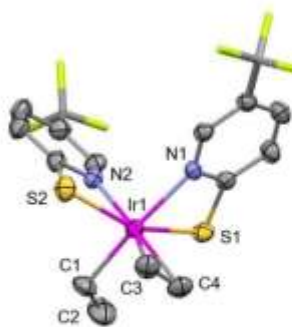
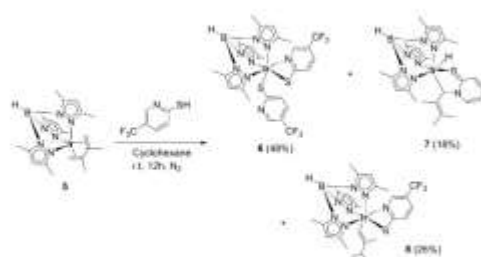


Figure 1. Molecular structure of complex **4**. Ellipsoids shown at 40% of probability.



Scheme 2. Synthesis of complexes 6–8. Isolated yields given in parenthesis.

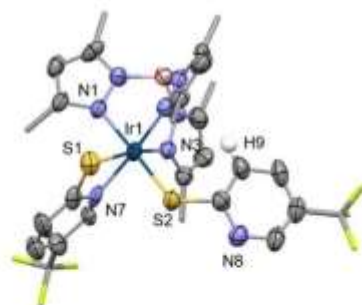


Figure 2. Molecular structure of complex 6. Ellipsoids shown at 40% of probability. Some hydrogen atoms are omitted for clarity.

displays an octahedral iridium center featuring a k^3 -coordinated Tp^{Me_2} ligand through the N1, N2, and N3 atoms. The first mercaptopyridine coordinates the metal center in a chelate fashion forming a four-membered metallacycle with Ir1–N1 and Ir1–S1 bond distances of 2.084(13) and 2.373(3) Å, respectively. The second mercaptopyridine fragment is monocoordinated to the iridium center via the sulfur atom [Ir1–S2 = 2.362(3) Å], and in agreement with the ^1H NMR spectroscopy data, a short Ir1–H9 interaction (3.234 Å) is observed in the solid state.

Complex 7 is the second isolated product (using pentane as eluent) from the reaction of 5 with 2-mercapto-5-(CF_3)pyridine. Single crystals of this product were obtained from the slow evaporation of pentane, and the molecular structure is depicted in Figure 3. Complex 7 displays the iridium center residing in an octahedral environment with a classical k^3 -coordinated Tp^{Me_2} ligand, a hydride atom, and a very interesting chelating ligand which forms an almost planar five-membered metallacycle (torsion angles 0.29°–1.47°) via the coordination of S1 and C1. The mixed ligands presumably obtained from a C–N bond formation between the mercaptopyridine and the 2,3-dimethylbutadiene ligands display Ir1–C1 and Ir1–S1 distances of 2.081(5) and 2.2676(13) Å, respectively. Analysis of the bond distances in the mercaptopyridine ring in 7 and compared to those observed in complexes 4 and 6 discloses an elongation in the C2–C3 bond [1.421(7) Å] and a shorter C2–S1 distance [1.683(5) Å]. These

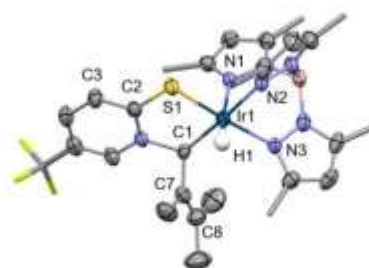


Figure 3. Molecular structure of complex 7. Ellipsoids shown at 50% of probability. Some hydrogen atoms are omitted for clarity.

parameters are indicative of a coordination of the sulfur atom in a thione neutral fashion. The exocyclic alkyl fragment displays a C7–C8 bond distance of 1.347(8) Å, consistent with a double bond.

In addition to the solid-state structure, the hydride ligand in 7 is easily observed in ^1H -NMR spectroscopy with the classical high-field shift located at –23.4 ppm. The presence of nonequivalent methyl groups of the pyrazole (1.86–2.61 ppm) and the exocyclic alkyl groups (1.13–1.66 ppm) are also consistent with the molecular structure of 7. Finally, the proton attached to C1 was unambiguously assigned by 2D NMR spectroscopy and is located at 8.58 ppm.

Complex 8 was also separated by column chromatography using pentane as eluent and isolated in 26% yield (Scheme 2). X-ray diffraction analysis from 8 confirms the presence of the Tp^{Me_2} and mercaptopyridine ligands coordinated to the iridium(III) center in a k^3 - and N,S -chelating fashion, respectively (Figure 4). All the Ir–N and Ir–S bond distances and the structural parameters of the four-membered metallacycle present in 8 are comparable to those observed in complexes 4 and 6. The originally η^4 -coordinated dimethyl butadiene now displays an isomerized form in which the ligand coordinates covalently to the iridium center via C1 with a Ir–C1 bond distance of 2.035 Å.

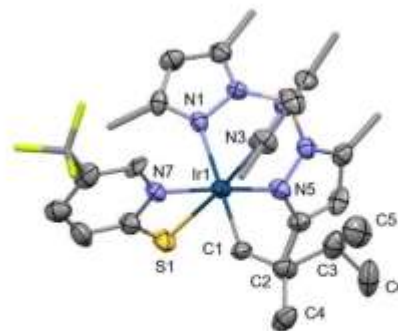


Figure 4. Molecular structure of complex 8. Ellipsoids shown at 50% of probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

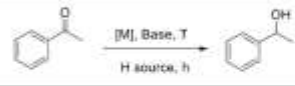
The C1–C2 distance of 1.372(15) Å is in agreement with a double bond, while all the other C–C bond distances in the alkyl ligand are in the range of 1.513–1.530 Å, consistent with single-bonded atoms. In the ^1H NMR spectrum, complex **8** displays asymmetric patterns for the $\text{Tp}^{(6,6)}$ and the pyridine ligands (similar to those observed in **6**) consistent with the solid-state structure. On the other hand, the alkyl ligand shows the proton attached to C1 as a singlet peak at 6.65 ppm, while the terminal methyl groups (C5 and C6) are resolved as a pair of doublets ($J = 6.7$ Hz) at 0.35 and 0.40 ppm.

The reduction of functional groups through hydrogenation is among the most important transformations in organic synthesis.^[47–50] Usually, catalytic hydrogenation and hydrogenolysis are carried out using gaseous molecular hydrogen (H_2) at high pressures. Recently, a more environmentally friendly alternative involves the catalytic transfer hydrogenation (CTH) where hydrogen donors such as alcohols (2-propanol, methanol, and cyclohexanol) and formic acid are efficient for the reduction process.^[51–54] CTH has been widely explored in the reduction of a variety of functional groups including ketones, aldehydes, styrene oxide, furfural phenol, and olefins, among others.^[55–63] Transition metals such as Pd,^[64] Cu,^[65] and Ru^[66] have demonstrated good performance on the CTH process in both homogeneous and heterogeneous phases. As iridium complexes were the first catalytic systems employed for CTH,^[67,68] the investigation of novel architectures based on this metal is a currently active research topic.

With complexes **2–4** and **6–8** in hand, we decided to explore their catalytic performance in the CTH of aldehydes and ketones. As a starting assessment, we carried out the reduction of benzophenone using isopropanol as the hydrogen source, catalyst loadings of 0.5 mol%, and $^t\text{BuOK}$ as base (50% mol). Monitoring of the conversions was performed by ^1H -NMR spectroscopy analyzing the product formation at different reaction times (over 18 h). As shown in Table 1, complexes **4** and **6** (at 120 °C) displayed the best performance of the series reaching conversions of 92% and 99%, respectively (entries 3 and 4). Decrease of the catalyst load to 0.2 mol% lowers the yield for complex **4** (81%), while the performance of **6** remains unchanged (99%). Additional optimization experiments reveal that complex **6** is the most efficient catalyst reaching conversion of 96% with loads as low as 0.05 mol% at 100 °C for 12 h (entry 13). During the optimization process, we noticed that a change of base, hydrogen source, or temperature decrease resulted in a significant reduction of the yields (entries 15–19). As expected, the lack of the metallic catalyst delivers poor conversions of the reduction product (entries 20–21).

With the optimized conditions settled, we explored next the scope of the reduction process. As observed in Table 2, the reduction of aromatic aldehydes bearing halogen or methyl substituents is highly efficient registering conversions in the range of 91%–99%. In the case of the nitro-substituted benzaldehydes, the ortho derivatives show a moderate conversion (48%) which may be related to steric effects. The reduction of the *para*-ethylamino aldehyde reached a maximum conversion of 49%

Table 1. Optimization for CTH of acetophenone using complexes **2–4** and **6–8**.



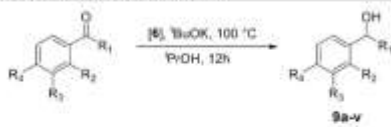
Entry	Complex [mol%]	Base [mol%]	T [°C]	T [h]	H donor	Conv [%] ^a
1	2 (0.5)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	72
2	3 (0.5)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	66
3	4 (0.5)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	92
4	6 (0.5)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	99
5	7 (0.5)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	48
6	8 (0.5)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	35
7	4 (0.2)	KOH (10)	120	18	PrOH	81
8	6 (0.2)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	99
9	4 (0.1)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	78
10	4 (0.05)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	67
11	6 (0.05)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	98
12	6 (0.05)	KO^tBu (50)	120	18	PrOH	72
13	6 (0.05)	KO^tBu (50)	100	18	PrOH	97
14	6 (0.05)	KO^tBu (50)	100	12	PrOH	96
15	6 (0.05)	KO^tBu (50)	80	12	PrOH	79
16	6 (0.05)	KOH (50)	100	12	PrOH	89
17	6 (0.05)	KO^tBu (40)	100	12	PrOH	91
18	6 (0.05)	KO^tBu (50)	100	12	MeOH	80
19	6 (0.05)	KO^tBu (50)	100	12	BuOH	73
20	–	KO^tBu (50)	100	12	PrOH	15
21	–	KOH (50)	100	12	PrOH	7

^aReaction conditions: acetophenone (1.0 mmol), dry isopropanol (4 mL). Determined by ^1H NMR spectroscopy.

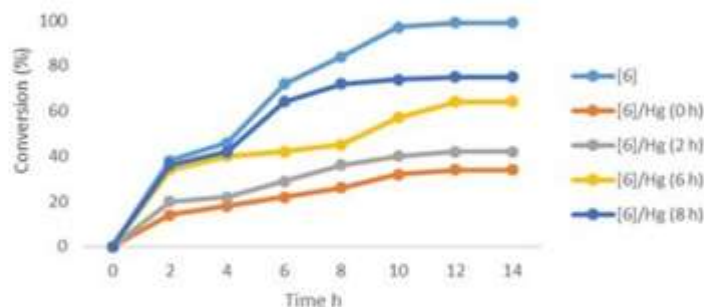
which is consistent with the reduced electrophilic character of the carbonyl group in this substrate. In the case of the ketones, a lower performance of catalyst **6** was noticed (Table 2, entries 17–22) with the best yields achieved with the *p*-iodo (87%) and *p*-bromo (75%) substituted acetophenones.

As the transfer hydrogenation process required 100 °C for optimal conversions, the presence of heterogeneous iridium as the true catalyst was a possibility. To investigate this, elemental mercury^[68–71] was added to poison the reduction of benzaldehyde under catalytic complex **6**. According to Figure 5, the addition of $\text{Hg}(0)$ at the beginning of the reaction results in an important yield decrease to 34%. Moreover, if mercury is added after 2 h of reaction, the conversion reaches a maximum of only 42%. These low conversion percentages are consistent with a catalytic process that has a significant participation of heterogeneous iridium. Additionally, if the poisoning process is delayed from times between 6 and 8 h, a steady increase in the percentages is observed (64%–75%), as expected from the higher presence of active heterogeneous catalyst.^[72]

Table 2. Reaction scope for the CTH of ketones and aldehydes using complex 6.

							
Entry	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Product: yield [%] ^a	TON ^b	TOF [h ⁻¹] ^c
1	H	H	H	H	9a:99	1.98 × 10 ³	3.30 × 10 ²
2	H	CH ₃	H	H	9b:96	1.91 × 10 ³	3.18 × 10 ²
3	H	H	CH ₃	H	9c:96	1.93 × 10 ³	3.21 × 10 ²
4	H	H	H	CH ₃	9d:98	1.96 × 10 ³	3.27 × 10 ²
5	H	F	H	H	9e:97	1.93 × 10 ³	1.60 × 10 ²
6	H	H	F	H	9f:98	1.93 × 10 ³	1.61 × 10 ²
7	H	H	H	F	9g:98	1.97 × 10 ³	3.28 × 10 ²
8	H	H	Cl	H	9h:92	1.84 × 10 ³	3.06 × 10 ²
9	H	H	H	Cl	9i:95	1.94 × 10 ³	3.24 × 10 ²
10	H	NO ₂	H	H	9j:48	9.61 × 10 ²	1.60 × 10 ²
11	H	H	NO ₂	H	9k:98	1.98 × 10 ³	3.31 × 10 ²
12	H	H	H	NO ₂	9l:98	1.96 × 10 ³	3.27 × 10 ²
13	H	H	H	Ni(Me) ₂	9m:83	1.66 × 10 ³	2.76 × 10 ²
14	H	H	H	Ni(Et) ₂	9n:49	9.77 × 10 ²	8.15 × 10 ¹
15	H	H	H	ONe	9o:98	1.96 × 10 ³	3.27 × 10 ²
16	H	H	H	Br	9p:91	1.50 × 10 ³	2.50 × 10 ²
17	CH ₃	H	H	H	9q:67	1.34 × 10 ³	1.12 × 10 ²
18	C ₆ H ₅	H	H	H	9r:51	1.02 × 10 ³	8.51 × 10 ¹
19	CH ₃	H	H	I	9s:87	1.74 × 10 ³	1.45 × 10 ²
20	CH ₃	H	H	Br	9t:75	1.50 × 10 ³	1.25 × 10 ²
21	CH ₃	F	H	H	9u:26 ^d	–	–
22	CF ₃	H	H	H	9v:63	2.53 × 10 ³	2.10 × 10 ²

^aReaction conditions: aldehyde or ketone (1 mmol), ^tBuOK (50 mol%), PrOH (4 mL), and catalyst (0.05 mol%). Isolated yields as the average of two runs; ^bTON = mol of product/mol of catalyst; ^cTOF = TON/h; ^dNot isolated.

Figure 5. Mercury poisoning tests at different reaction times for the reduction of benzaldehyde catalyzed by complex 6. Reaction conditions: benzaldehyde (1 mmol), ^tBuOK (50 mol%), iPrOH (4 mL), and catalyst (0.05 mol%). Conversion percentages calculated by ¹H NMR spectroscopy.

Even though complex 6 is not as active as the known Crabtree iridium(III) bis-NHC complexes^[73] and the [RuCl(arene)-(NN)][BPh₄] derivatives reported by Manzano^[74] where a milder

base such as K₂CO₃ or no base source is required for the reduction process, complex 6 displays a similar performance (regarding catalyst loading, conversions, and TOF/TON values) compared to the

NHC-*N,N,N'*-¹⁷³ and related polypyrazolyl-supported metal complexes (Ir, Rh, and Ru) recently reported in the literature.^{183,176,177}

3. Conclusions

In summary, we have investigated the reactivity of iridium(III) complexes $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_3\text{H}_3)_2$ (**1**) and $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}[(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (**5**) toward stoichiometric amounts of 2-mercapto-5-(CF₃)pyridine. From each reaction, three major Ir(III) products (**2–4** and **6–8**) were isolated by column chromatography showing the formation of different sized metallacycles and metal:mercaptopyridine ratios. For instance, complex **2** forms a four-membered iridacycle via the mercaptopyridine *N,S*-coordination while, **3** displays a five-membered metallacycle obtained by the metal coordination to an ethyl-mercaptopyridine mixed ligand (obtained through an intramolecular C–S bond formation). Complex **4**, which loses the Tp^{Me_2} moiety, coordinates two *N,S*-chelating mercaptopyridines, one ethylene, and one ethyl ligand. Complexes **6** and **8** retain the η^2 -coordinated Tp^{Me_2} ligand, a *N,S*-chelating mercaptopyridine, and fulfill their octahedral environment by the coordination of a η^1 -*S* mercaptopyridine or an alkyl fragment (derived from 2,3-dimethyl butadiene), respectively. Interestingly, complex **7** forms a five-membered metallacycle via the coordination to a butene-mercaptopyridine mixed ligand obtained through an intramolecular C–N bond formation.

All the reported Ir(III) complexes were applied as catalysts in the transfer hydrogenation (CTH) of carbonyl derivatives. The overall data indicates that complex **6** is the best of the series allowing the reduction of a variety of aldehydes and ketones under 0.05 mol% loads. Despite that it is very difficult to fully understand the catalyst nature and that more formal investigations are necessary, the data obtained from the mercury poisoning tests suggests that as the temperature of the catalytic procedure increases, the presence of a heterogeneous iridium plays an important role in the reduction process.

Additional exploration on the catalytic potential of the reported iridium complexes is an ongoing research topic in our laboratory.

4. Experimental Section

Commercially available reagents and solvents were used as received. Complexes **1**¹⁸ and **5**⁷¹ were obtained according to literature procedures. Aldehydes and ketones were deoxygenated and degassed before use. All manipulations related to the synthesis of iridium complexes **2–4** and **6–8** were performed under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Elemental analyses were obtained with a Thermo Finnegan CHNSO-1112 apparatus and a PerkinElmer Series II CHNS/O 2400 Instruments. X-ray diffraction analyses were collected in an Agilent Gemini diffractometer using Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Data were integrated, scaled, sorted, and averaged using the CrysAlisPro software package. The structures⁷⁰ were solved using direct methods, using SHELX 2014, and refined by full matrix least squares against F².¹⁷⁹ All nonhydrogen atoms were refined anisotropically. The position of the hydrogen atoms was kept fixed with

common isotropic display parameters. The crystallographic data and some details of the data collection and refinement are given in Table S1, Supporting Information (ESI).

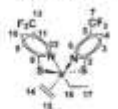
Reaction of Complex 1 with 2-Mercapto-5-(CF₃)pyridine

Under nitrogen, complex **1** (50 mg, 0.092 mmol), 2-mercapto-5-(CF₃)pyridine (17 mg, 0.092 mmol), and 3 mL of cyclohexane were combined in a Schlenk flask, and the resulting mixture was stirred for 12 h at room temperature. After cannula filtration and removal of the solvent under vacuum, the crude material was purified via chromatography column using the appropriate solvent mixture delivering complexes **2–4** as described below.

Complex 2. Using pentane as eluent, the title product was isolated as a yellow solid in 21% yield (0.019 mmol). Complex **2** was previously reported by our group and its characterization is consistent with the literature.¹⁶⁰



Complex 3. Using pentane as eluent, complex **3** was isolated as a red solid in 23% yield (0.021 mmol). ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz, 25 °C) δ (ppm): 7.98 (s, 1 H, H6), 6.98 (q, *J* = 7.1 Hz, 1 H, H8), 6.85 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, H3), 6.29 (dd, *J* = 8.9, 2.2 Hz, 1 H, H4), 5.74, 5.65, 5.54 (s, 1 H each, CH₂), 2.67, 2.39, 2.19, 2.18, 1.91 (s, 3 H each, CH₃), 1.70 (dq, ³*J*_{HH} = 7.65 Hz, ²*J*_{HH} = 12.04 Hz, 2 H, H10), 1.41 (d, *J* = 7.1 Hz, 3 H, H9), 0.92 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, H11). ¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz, 25 °C) δ (ppm): 180.40 (C2), 149.91, 149.03, 148.10, 141.90, 141.53, 141.42 (C_{qu}), 137.29 (C6), 128.65 (C4), 127.49 (C7), 123.67 (C3), 116.41 (q, *J* = 34.5 Hz, C5), 107.35, 106.53, 106.19 (CH₂), 51.24 (C8), 26.17 (C9), 21.95 (C11), 12.95, 12.85, 12.53, 12.11, 11.65, 11.59 (CH₃), −13.46 (C10). Anal. calcd for C₂₀H₁₈BF₃IrN₂S: C, 42.39, H, 4.65, N, 13.31; Found C, 42.21, H, 4.87, N, 13.60.



Complex 4. Using a mixture of petroleum ether/diethyl ether (80/20) as eluent, complex **4** was isolated as an orange solid in 43% yield (0.040 mmol). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C) δ (ppm): 8.52 (s, 1 H, H12), 8.08 (s, 1 H, H6), 7.61 (d, 1 H, ³*J* HH = 8.5 Hz, H10), 7.47 (d, 1 H, ³*J* HH = 8.7 Hz, H4), 6.96 (d, 1 H, ³*J* HH = 8.7 Hz, H9), 6.82 (d, 1 H, ³*J* HH = 8.7 Hz, H3), 3.73, 3.35 (m, 2 H each one, H14, H15), 1.46 (dq, 1 H, ³*J* HH = 7.5 Hz, ²*J* HH = 10.9 Hz, H16a), 0.86 (dq, 1 H, ³*J* HH = 7.5 Hz, ²*J* HH = 11.0 Hz, H16b), 0.55 (t, 3 H, ³*J* HH = 7.5 Hz, H17). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, 25 °C) δ (ppm): 185.5 (C8), 182.1 (C2), 143.7 (C6), 141.3 (C12), 132.4 (C4), 127.2 (C10), 126.6 (C3), 125.0 (C9), 122.3 (C11), 121.0 (C5), 120.8 (C7, C13), 57.1 (C14, C15), 19.8 (C17), −10.5 (C16). Anal. calcd for C₁₈H₁₅F₃IrN₂S₂: C, 31.73, H, 2.50, N, 4.63; Found C, 31.70, H, 2.90, N, 5.00.

Reaction of Complex 5 with 2-Mercapto-5-(CF₃)pyridine

Under nitrogen, complex **5** (50 mg, 0.0875 mmol), 2-mercapto-5-(CF₃)pyridine (16.2 mg, 0.0875 mmol), and 3 mL of cyclohexane were combined in a Schlenk flask, and the resulting mixture was stirred for

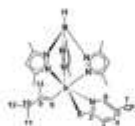
12 h at room temperature. After cannula filtration and removal of the solvent under vacuum, the crude material was purified via chromatography column using the appropriate solvent mixture delivering complexes 6–8 as described below.



Complex 6. Using pentane as eluent, the title product was isolated as a yellow solid in 48% yield (0.038 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 8.16 (s, 1 H, H12), 7.53 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, H4), 6.81 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, H3), 6.77 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, H10), 5.78, 5.72, 5.70 (s, 1 H each one, CH_{SH}), 5.36 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, H9), 2.51, 2.50, 2.49, 2.43, 2.28, 1.70 (s, 3 H each one, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 173.4 (C8), 155.5, 153.0, 152.7, 146.5 (C_{SH}), 144.8 (C6, 12), 144.4 (C_{SH}), 131.9 (C4), 130.4 (C10), 127.3 (C3), 124.7 (C7), 123 (C13), 122.1 (C9), 119.2 (C5), 118.6 (C11), 109.3, 108, 107.9 (three CH_3), 14.7, 14.6, 12.8, 12.7, 12.7, 11.8 (six CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{IrN}_2\text{S}_2$: C, 38.84, H, 3.38, N, 13.42; Found C, 37.71, H, 3.69, N, 13.06.



Complex 7. Using pentane as eluent, the title product was isolated as a red solid in 18% yield (0.016 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 8.58 (s, 1 H, H8), 8.10 (s, 1 H, H6), 6.91 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$ Hz, H3), 6.37 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, H4), 5.64, 5.62, 5.55 (s, 1 H each one, 3 CH_3), 2.61, 2.27, 2.22, 2.14, 2.11, 1.86 (s, 3 H each one, 6 CH_3), 1.66 (s, 3 H, H13), 1.42 (s, 3 H, H12), 1.13 (s, 3 H, H11), –23.40 (s, 1 H, Ir-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 183.1 (C2), 152.4, 150.7, 149.4, 144.6, 142.9, 142.6 (6 C_{q}), 139.4 (C6), 138.1 (C9), 129.7 (C3), 126.9 (C4), 125.06 ($^1J_{\text{C-IR}} = 270.57$ Hz, C7), 122.6 (C10), 117.5 ($^2J_{\text{C-IR}} = 34.7$ Hz, C5), 108.2, 106.2, 105.9 (three CH_3), 57.5 (C8), 21.9 (C12), 19.9 (C11), 16.1 (C13), 15.44, 14.9, 13.29, 12.7, 11.7 (six CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{IrN}_2\text{S}$: C, 43.20, H, 4.83, N, 13.06; Found C, 43.51, H, 4.66, N, 13.49.



Complex 8. Using pentane as eluent, the title product was isolated as an orange solid in 26% yield (0.023 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 8.05 (s, 1 H, H6), 7.45 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, H4), 6.77 (d, 1 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, H3), 6.65 (s, 1 H, H8), 5.82, 5.71, 5.65 (s, 1 H each one, 3 CH_3), 2.47, 2.44, 2.37, 2.18, 2.16 (s, 3 H each one, 5 CH_3), 1.90 (s, 3 H, H13), 1.63 (s, 3 H, CH_3), 0.92–0.77 (m, 1 H, H10), 0.40 (d, 3 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, H11), 0.35 (d, 3 H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, H12). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm): 191.7 (C2), 153.5, 152.2, 150.7 (3 C_{q}), 146.5 (C6), 143.9, 143.5, 143.3 (three C_{q}), 130.7 (C4), 127.5 (C3), 124.7, 122.0 ($^1J_{\text{C-IR}} = 271.1$ Hz, C7), 118.3, 117.9 ($^2J_{\text{C-IR}} = 33.7$ Hz, C5), 107.7 (C8), 31.0 (C10), 21.5 (C11), 21.4 (C12), 19.6 (C13), 15.8, 15.5, 12.9, 12.8, 12.5, 11.6 (six CH_3). Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{IrN}_2\text{S}$: C, 43.20, H, 4.83, N, 13.06; Found C, 42.97, H, 4.61, N, 12.83.

General Procedure for the CTH of Aldehydes and Ketones Using Complex 6

A reaction tube (meticulously cleaned with aqua regia to avoid the presence of metal impurities) was equipped with a bar magnet and was charged with 1.0 mmol of the proper carbonyl derivative (aldehyde or ketone), 50% mol of $^t\text{BuOK}$, complex 6 (0.05 mol%), and 4 mL of dry propan-2-ol. The reaction tube was closed with a Teflon stopper and introduced in an oil bath heated at 100 $^\circ\text{C}$ for 12 h. Once the reaction was completed, the tube reaction was cooled to room temperature. The reaction mixture was filtered through a bed of celite and the solvent evaporated. The resulting crude product was purified by chromatography column on silica gel and mixture of petroleum ether and ethyl acetate. The purified products were identified by ^1H NMR and they are consistent with literature data.

Supporting Information

The authors have cited additional references within the Supporting Information.^[37–40] The Supporting Information contains general experimental methods and sample Sample ^1H and ^{13}C NMR spectra for new products.

Acknowledgements

The authors are grateful to the SECITH-México (Grant Cátedra-CONACyT-2016-222) and SECITH (projects 0223800 and 25424) for the financial support.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the Supporting Information of this article.

Keywords: 2-mercaptopyridine • catalysis • hydrogenation • iridium • Tp ligands

- [1] *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance*, (Eds: E. I. Stiefel, K. Matsumoto), ACS, Washington DC 1996.
- [2] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, 277, 653.
- [3] H. Ogino, S. Inomata, H. Tobita, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2083.
- [4] A. N. Starsev, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, 37, 353.
- [5] E. Bouwman, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 219–221, 1055.
- [6] J. A. Kovacs, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 825.
- [7] E. R. T. Tiekink, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2003**, 1, 53.
- [8] P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 201.
- [9] A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 1055.
- [10] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239.
- [11] W. N. Lipscomb, N. Straeter, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2375.
- [12] J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 154, 163.
- [13] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 769.
- [14] See for example: J. C. Bayon, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193, 73.

- [15] V. Paradiso, V. Capaccio, D. H. Lamparelli, C. Capacchione, *Catalysts* **2020**, *10*, 825.
- [16] M. R. Dubois, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1.
- [17] L. Mann, C. D. F. Konigs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258.
- [18] See for example: Y. Yang, D. Li, M. Luo, *Inorganics* **2023**, *11*, 26.
- [19] E. N. M. Yusuf, T. B. S. A. Ravoo, E. R. T. Tiekink, A. Veerakumarasivam, K. A. Crouse, M. I. M. Tahir, H. Ahmad, *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *12*, 11034.
- [20] T. A. Saiyed, J. O. Adaiyemi, M. Singh, S. N. Okafor, D. C. Onwudiwe, *Res. Chem.* **2023**, *6*, 101052.
- [21] B. P. Kennedy, A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3488.
- [22] E. Binamira-Soraga, M. Lundeen, K. Selt, *Acta Cryst.* **1979**, *35*, 2875.
- [23] S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoyanova, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1482.
- [24] A. J. Deeming, M. N. Mesh, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *17*, L13.
- [25] A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. N. Mesh, P. A. Bates, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 227.
- [26] M. E. Garcia, L. Thunus, J. C. G. Montegudo, J. M. L. Fonseca, J. S. Cases, J. Sordo, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 501.
- [27] R. M. Tylicki, W. Wu, P. E. Fawcett, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 988.
- [28] E. W. Almscough, A. M. Brodie, R. K. Col, T. G. Korch, A. J. Lees, A. J. Mair, J. M. Waters, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *517*, 173.
- [29] M. Hong, W. Su, R. Cao, W. Zhang, *J. Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 600.
- [30] R. E. Cordero-Rivera, D. Rendon-Nava, C. Angel-Jijon, O. R. Suarez-Castillo, D. Mendoza-Espinosa, *Organometallics* **2020**, *39*, 1887.
- [31] E. B. Patricio-Rangel, K. Gonzalez-Silva, D. Mendoza-Espinosa, *Organometallics* **2023**, *42*, 2893.
- [32] M. Sokolov, Y. Sasaki, K. Umakoshi, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 142.
- [33] I. Bekri-Abbes, E. Srasra, *Bull. Mater. Sci.* **2006**, *29*, 251.
- [34] K. Nakatani, T. D. N. Reddy, H. P. Nayak, B. S. Mallik, T. K. Panda, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 51413.
- [35] Y. Alvarado, O. Borty, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, P. J. Pérez, C. Ruiz, C. Bianchini, E. Carmona, *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3*, 860.
- [36] E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 791.
- [37] M. Paneque, M. Poveda, V. Salazar, S. Taboada, E. Carmona, *Organometallics* **1999**, *18*, 139.
- [38] J. P. Morales-Cerón, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-Lopez, J. M. Vázquez-Pérez, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13881.
- [39] R. Padilla, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, J. M. Vázquez-Pérez, N. Andrade-Lopez, J. Tamariz, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16878.
- [40] M. A. Gomez-Bonilla, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, S. Gonzalez-Montiel, A. Castañeda-Ovando, S. Rojas-Lima, C. I. Sandoval-Chavez, J. A. Lopez-Jimenez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1244.
- [41] M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.
- [42] V. Salazar, O. R. Suarez-Castillo, R. Padilla, J. C. Macias, M. A. Méndez, J. Tamariz, A. Benavides, *Organometallics* **2006**, *25*, 172.
- [43] A. Priante-Flores, V. Salazar-Pereda, A. L. Rheingold, D. Mendoza-Espinosa, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 15533.
- [44] See for example: H. Wang, X.-Q. Guo, R. Zhong, Y.-J. Lin, P.-C. Zhang, X.-F. Hou, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3362.
- [45] L. Dahlenburg, M. Kühnlein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2117.
- [46] E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 791.
- [47] See for example: D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.
- [48] J. Pritchard, G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3808.
- [49] J. R. Cabrero, R. Adam, V. Papa, M. Beller, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3893.
- [50] T. W. Kim, D. Kim, S. H. Kim, Y.-W. Suh, *ChemCatChem* **2024**, *16*, e202301581.
- [51] See for example: R. Nle, Y. Tao, Y. Nle, T. Lu, J. Wang, Y. Zhang, X. Lu, C. C. Xu, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1071.
- [52] W. Fang, A. Risager, *Green Chem.* **2021**, *23*, 670.
- [53] B. Taled, R. Jahjah, D. Cornu, M. Bechelany, M. A. Ajami, G. Kataya, A. Hjaiz, M. H. El-Dakdouki, *Molecules* **2023**, *28*, 7541.
- [54] D. Baidlov, D. Hayrapetyan, A. Y. Khalimon, *Tetrahedron* **2021**, *98*, 132435.
- [55] S. Dayan, F. Arslan, N. K. Ozpozan, *Appl. Catal. B* **2015**, *164*, 305.
- [56] Y. Gao, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *Appl. Catal. A* **2014**, *464*, 51.
- [57] E. A. Baghdady, D. K. Schwartz, J. W. Medlin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 33457.
- [58] Z. An, J. Li, *Green Chem.* **2022**, *24*, 1780.
- [59] D. Zhang, F. Ye, T. Xue, Y. Guan, Y. M. Wang, *Catal. Today* **2014**, *234*, 133.
- [60] M. Blanco, P. Alvarez, C. Blanco, M. V. Jiménez, J. Fernández-Tomás, J. J. Pérez-Torres, L. A. Oro, R. Menéndez, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1307.
- [61] L. Liu, J. Li, Y. Ai, Y. Liu, J. Xiang, H. Wang, Y. Qiao, W. Liu, S. Tan, S. Feng, K. Wang, H. Sun, Q. Liang, *Green Chem.* **2019**, *21*, 1390.
- [62] A. Majumder, T. N. Saha, N. Majumder, K. Pal, R. Maiti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1104.
- [63] T. N. Saha, B. Mondal, R. Mahato, R. Naskar, C. K. Hazra, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202403516.
- [64] Y. M. Lu, H. Z. Zhu, W. G. Li, B. Hu, S. H. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3783.
- [65] W. Gong, C. Chen, R. Fan, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao, *Fuel* **2018**, *231*, 165.
- [66] P. Panagiotopoulou, D. G. Vlachos, *Appl. Catal. A* **2014**, *480*, 17.
- [67] A. Camus, G. Mestroni, G. Zassinovich, *J. Mol. Catal.* **1979**, *6*, 231.
- [68] J. Trocha-Grishaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.* **1967**, 544.
- [69] J. D. Webb, S. MacQuarrie, K. McEleney, C. M. Crudden, *J. Catal.* **2007**, *252*, 97.
- [70] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776.
- [71] D. Pun, T. Diao, S. S. Sthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8213.
- [72] *The Chemistry of Pincer Compounds*, (Eds: David Morales-Morales, W. D. Jones), Elsevier, Amsterdam, Netherlands **2007**, pp. 441–443.
- [73] J. R. Mieczkowski, R. H. Crabtree, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2857.
- [74] M. C. Carmon, F. Sepulveda, F. A. Jalon, B. R. Manzano, A. M. Rodriguez, *Organometallics* **2009**, *28*, 3822.
- [75] E. Barath, *Catalysts* **2018**, *8*, 671.
- [76] H.-J. Xu, Y. Cheng, J.-F. Sun, B. A. Doughty, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3851.
- [77] W. Du, Q. Wang, L. Wang, Z. Yu, *Organometallics* **2014**, *33*, 974.
- [78] Deposition Number(s) <https://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structures?id=doi:10.1002/ejic.202500490> 2489681 (4), 2489682 (6), 2489683 (7) and 2489684 (8) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.
- [79] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2014; Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, Institut Für Anorganische Chemie, Göttingen, Germany **2013**.

Manuscript received: September 19, 2025

Revised manuscript received: October 21, 2025

Version of record online:

Agradecimientos

A la Dra. Vero por haberme apoyado e impulsado en todo momento pese a los fallos y dudas que tuve en su momento, por asesorarme y brindarme un espacio de trabajo y las oportunidades de crecer como químico, así como también al Dr. Daniel, Dr. Martín y la Dra. Susana por su tiempo y dedicación para su revisión.

Al Dr. Manuel por enseñarme a trabajar, a pensar, dimensionar los riesgos y bajarme los pies a la tierra. Al igual de brindarme su apoyo, amistad y consejos de vida con su peculiar forma de expresarse.

A mi mamá y mi papá por su apoyo y cariño incondicional, por haber luchado tanto por mis sueños, por estar al pendiente de mí desde otro estado y por todas las veces que abrazaron mi corazón cuando cenábamos juntos en la mesa cuando iba a su casa.

A mi hermana y mi cuñado por escucharme cuando me frustraba o simplemente salir conmigo para distraerme del estrés de la vida, darme su tiempo cuando los necesitaba y por hacerme acomodar mis ideas, aunque no entendieran nada de lo que les decía.

A Aprilcita por estar conmigo en todo momento, por su amor, por ayudarme a seguir por mi sueño, por su compañía en momentos en los que dudaba de mí, por su cariño, comprensión y por ser mi compañera, amiga y pareja.

A mis amigas Gloria y Mary por las risas y conversaciones que tuvimos en la carretera, por ser quienes son y escucharme en momentos difíciles. Al foraneoteam (Juanjo y Diego) y Adolfo por todas las risas en prácticas, así como las conversaciones profundas que tuvimos.

A todos los del lab 4 por incluirme en el laboratorio (como inventario) y por los momentos en donde no todo era trabajo si no convivencia. Al lab 6 por adoptarme cuando cambiaba de turno e incluirme en sus noches de juego.

A SECIHTI por el financiamiento de los proyectos 0223800 y 25424.

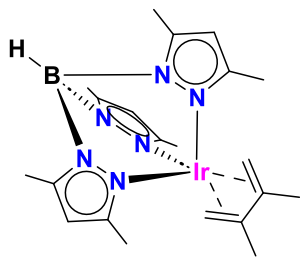
Finalmente, a los que ya no están. A mi abuela Esperanza por toda una vida de cariño, por mis valores, mis gustos y mi carácter. A mi perro Muñeco por darme toda su vida como mi compañero fiel y desvelarse conmigo en la carrera.

ÍNDICE

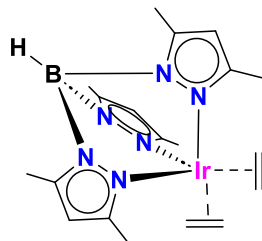
Autorización de impresión	I
Información General	II
Artículo	III
Agradecimientos	XI
Índice.....	XII
Índice de compuestos sintetizados.....	XIV
Símbolos y acrónimos	XV
<i>Capítulo I. Síntesis y caracterización de complejos de la agrupación $Tp^{Me2}Ir$ frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina</i>	1
INTRODUCCIÓN	2
Ligantes escorpionato.	3
Reactividad del complejo $[Tp^{Me2}Ir(\eta^4-CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$	5
Reactividad del complejo $[Tp^{Me2}Ir(C_2H_4)_2]$	7
Ligante 2-mercaptopiridina.....	9
ANTECEDENTES.....	10
OBJETIVOS	12
RESULTADOS Y DISCUSIONES	13
Reactividad del complejo $[Tp^{Me2}Ir(\eta^4-CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$	13
Complejo 4.....	14
Complejo 5.....	22
Complejo 6.....	29
Reactividad del complejo $[Tp^{Me2}Ir(C_2H_4)_2]$	36
Complejo 7.....	38
Complejo 8.....	46
Complejo 9.....	51
Complejo 10.....	54
CONCLUSIONES	60

<i>Capítulo II. Pruebas de actividad catalítica de los complejos de iridio en transferencia de hidrógeno.</i>	<i>61</i>
INTRODUCCIÓN	62
TON y TOF	63
Catálisis homogénea.	64
Transferencia de hidrógeno.....	65
ANTECEDENTES.....	66
OBJETIVOS	68
RESULTADOS Y DISCUSIONES	69
Pruebas catalíticas de los complejos.	69
Ciclo catalítico.	71
Pruebas catalíticas en aldehídos.....	73
Pruebas catalíticas en cetonas	76
CONCLUSIONES	78
 PARTE EXPERIMENTAL.....	 79
APÉNDICES.	88

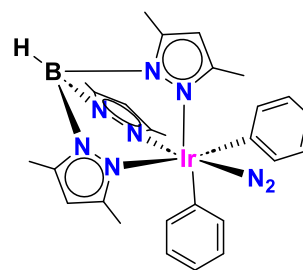
Índice de compuestos sintetizados



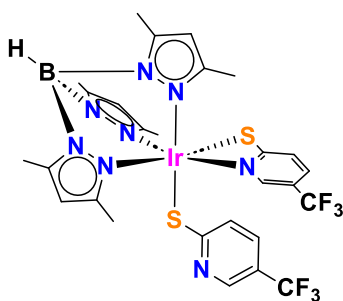
Compuesto 1



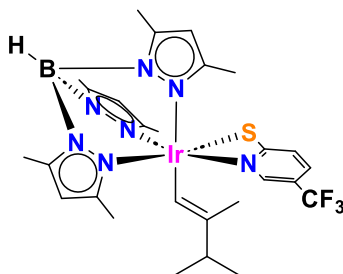
Compuesto 2



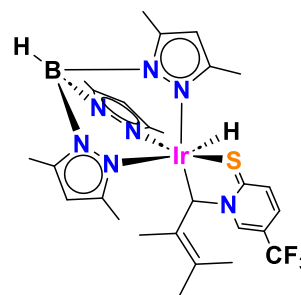
Complejo 3



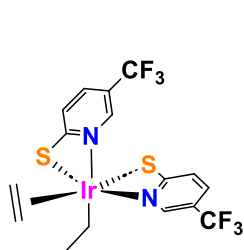
Compuesto 4



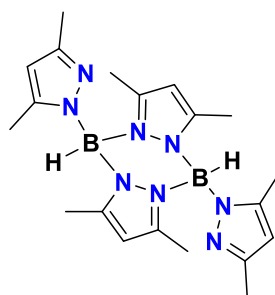
Compuesto 5



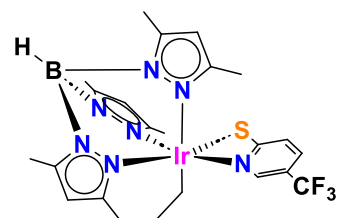
Compuesto 6



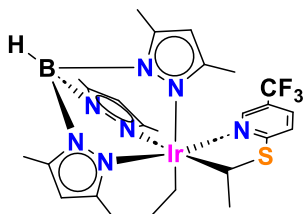
Compuesto 7



Compuesto 8



Compuesto 9



Compuesto 10

Símbolos y acrónimos.

Å	Angstrom, (1×10^{-8} cm)
Atm	Atmósfera
Ar	Aromático
Cod	1,4-Cicooctadieno
Coe	Cicloocteno
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
Cq	Carbono cuaternario
°C	Grado Celsius
d	Doble
dd	Doble de doble
DMAD	Acetilen Dicarboxilato de Dimetilo
dq	Doble de cuádruples
g/mol	Gramos por mol
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
Hz	Hertz
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
L	Ligante
m	múltiple
Me	Metilo
mg	Miligramo

Símbolos y acrónimos

mmol	milimol
MHz	MegaHertz
mL	Mililitro
mp	Anión de la 2-mercaptopiridina
Ph	Fenilo (C ₆ H ₅)
ppm	Partes por millón
pz	Pirazolil
q	Cuádruple
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear desacoplado de protón
RMN ¹³ C- ¹ H	Resonancia magnética nuclear acoplado de carbono
s	Simple
Spy	2-mercaptopiridina
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
Tp ^{Me2}	Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, [HB-(3,5-Mepz) ₃]
t	Triple

Capítulo I

**Síntesis y caracterización de complejos
del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$
frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina**

INTRODUCCIÓN

La investigación centrada en la activación de enlaces C-H, C-C y N-H, es un área de la química que ha ido en aumento en los últimos veinte años, aunque los primeros reportes datan de la década de los 60s. Las tendencias actuales de la química verde y la economía atómica han llevado a la implementación de metales de transición frente a moléculas orgánicas. Estos avances han permitido desarrollar compuestos que destacan principalmente por las activaciones C-H y C-C (Figura 1).¹

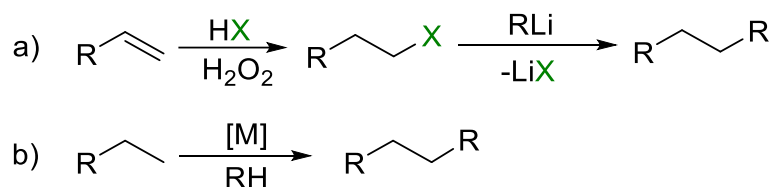
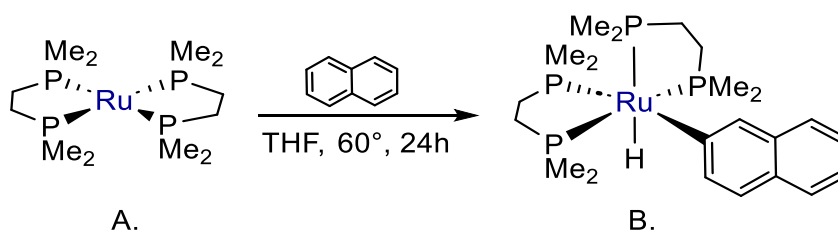


Figura 1. a) Ruta tradicional de acoplamiento C-C b) Activación C-C por metales de transición.

Uno de los primeros ejemplos sobre activaciones C-H utilizando metales de transición fue reportado por Chatt y colaboradores en 1965 con el complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{dmpe})_2]$ frente al naftaleno (Esquema 1). La reactividad del complejo permitió generar un hidruro proveniente del acoplamiento con el fragmento naftaleno.² La investigación sugirió que los metales de transición de los grupos 8 y 9 son más propensos a presentar activación de enlaces C-H.³



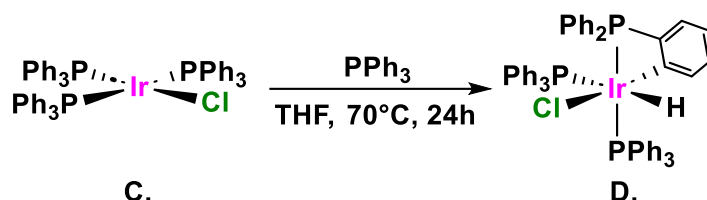
Esquema 1. Activación C-H reportada por Chatt.

¹Dalton, T.; Faber, T.; Glorius, F. *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7, 2, 245–261.

²Chat, J; Davidson, J. M. *J Chem Soc.* **1965**, 843

³Goldberg, K.; Goldman, A. Activation and functionalization of C-H bonds, ACS Symposium Series 885, **2004**.

Posteriormente, Chatt y colaboradores impulsaron el uso de centros metálicos ricos en electrones capaces de realizar adiciones oxidativas de enlaces C-H. Partiendo de esa misma premisa, las investigaciones mediante la utilización de centros metálicos de iridio y rodio además de la búsqueda de activaciones C-H fueron en incremento. En 1967, Bennett y colaboradores reportaron la activación C-H con el complejo $[\text{IrCl}(\text{Ph})_3]$ frente a la trifenilfosfina (**Esquema 2**)⁴ Posterior a estos estudios realizados por Chatt y Bennett, los complejos con base iridio han sido utilizados ampliamente para la activación de enlaces C-C y C-H.²



Esquema 2. Activación C-H por ortometalación de ligantes arilos reportada por Bennett.

Ligantes escorpionatos

En 1966, Trofimenko reportó la síntesis de diferentes ligantes homoescorpionatos del tipo polipirazolilboratos, así como su reactividad en la síntesis de complejos metálicos. La presencia de este fragmento, forzaba a los complejos a optar por una geometría pseudo octaédrica a causa de la distorsión de los ángulos entre los átomos $\text{N}_{\text{pz}}\text{-M-N}_{\text{pz}}$; además, el fragmento permite intercambiar el modo de coordinación del ligante entre los modos tri, bi y mono dentado. Los complejos de este tipo han mostrado afinidad a activaciones C-H lo que ha aumentado los reportes utilizando a los ligantes polipirazolilboratos.⁵

Los ligantes homoescorpionatos del tipo polipirazolilboratos (**Figura 2**), al contener el fragmento pirazol, el nitrógeno con un par de electrones libre permite coordinarse al centro metálico y dar estabilidad a los complejos metálicos al deslocalizar la carga hacia los átomos dentro de la molécula.

⁴ Bennet, M. A; Milner, D.L. *Chem Comm.* **1967**, 581

⁵ Trofimenko, S. Boron-Pyrazole Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 1842–1844.

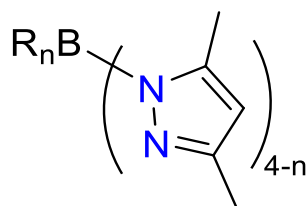


Figura 2. Estructura general de los ligantes pirazolilboratos

Los ligantes pirazolil boratos muestran la peculiaridad de ser equivalentes electrónicamente a otros ligantes polidentados como los ligantes Cp y Acac. El ligante bis(pirazolil)borato, es un análogo del ligante acetoniacetato (acac) por la formación de un metalaciclo de 6 miembros. Ambos ligantes son considerados como ligantes del tipo LX por la donación de 3 electrones al centro metálico (**Figura 3a**). Por otro lado, el ligante tris(pirazolil)borato (Tp^{Me_2}), es el equivalente del ligante ciclopentadienilo (Cp) considerándose como ligante L_2X donador de 5 electrones al centro metálico (**Figura 3b**).⁶

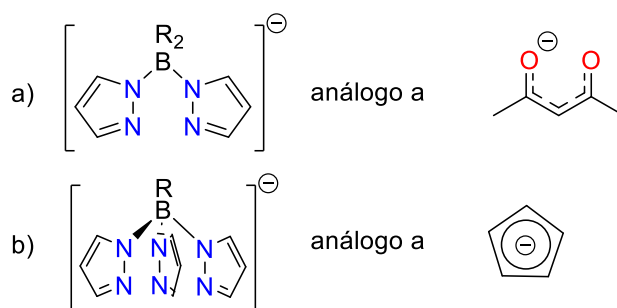


Figura 3. Equivalencias de los ligantes polipirazolilborato.

Las propiedades antes mencionadas sobre los ligantes polipirazolilboratos propusieron la síntesis de tres complejos altamente reactivos de la agrupación $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ (**Figura 4**). Los complejos **1**, **2** y **3** han demostrado activaciones frente a derivados de anisol⁷, alquinos⁸ y disilanos⁹.

⁶ Trofimenko, S. Progress Inorg. Chem. **1986**, 34, 115-210.

⁷ Santos, L; Mereiter, K; Paneque, M. Organometallics, **2013**, 32,2, 565-569.

⁸ Paneque, M; Posadas, C; Poveda, M; Rendón, N; Mereiter, K; Organometallics, **2007**, 26, 13, 3120-3129.

⁹ Ilg, K; Paneque, M; Poveda, M; Rendón, N; Santos, L; Carmona, E; Mereiter, K. Organometallics, **2006**, 25, 9, 2230-2236.

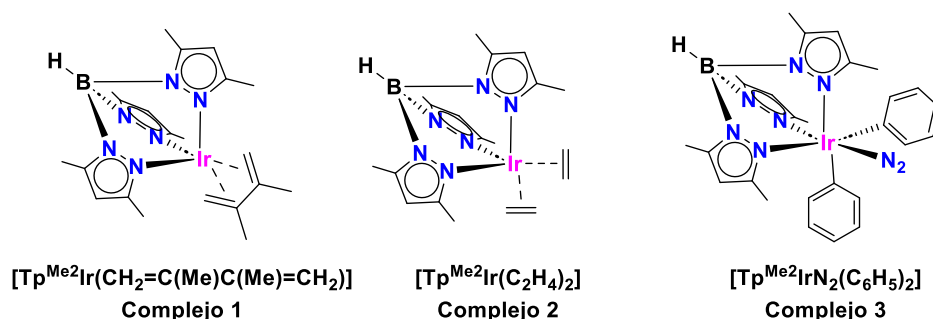
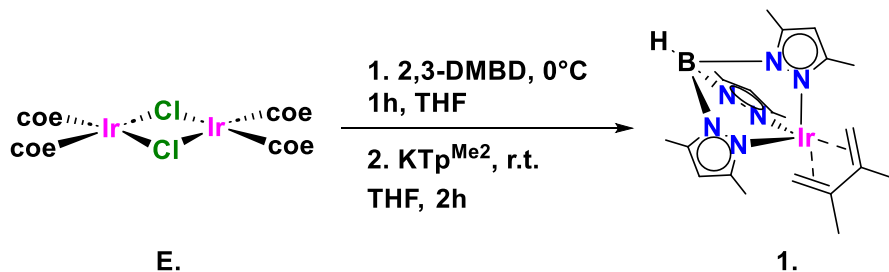


Figura 4. Complejos de agrupación $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$.

Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (**1**).

Otro sistema de compuestos de iridio que ha presentado activaciones C-H es el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (**1**). El complejo **1** se sintetiza de una manera análoga al complejo **2**, en el que se hace reaccionar un equivalente del dímero de iridio $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ con un equivalente del 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno (2,3-DMBD) a 0°C , y posteriormente se adiciona un equivalente de la sal KTp^{Me_2} (Esquema 6).

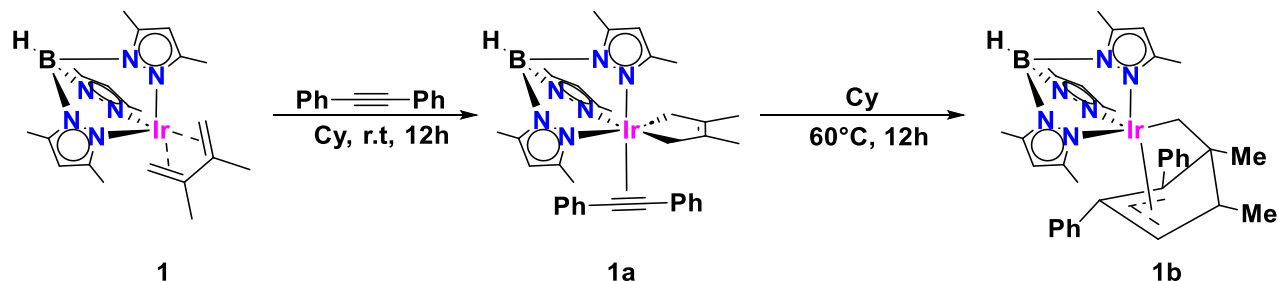


Esquema 6. Formación del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (**1**).

El complejo **1** presenta una estabilidad a causa del dieno conjugado, esto permite distribuir la densidad electrónica sobre cuatro átomos de carbono en el fragmento 2,3-DMBD. Su reactividad ha sido poco estudiada; sin embargo, ha permitido establecer principios acerca de la formación de productos de activación.

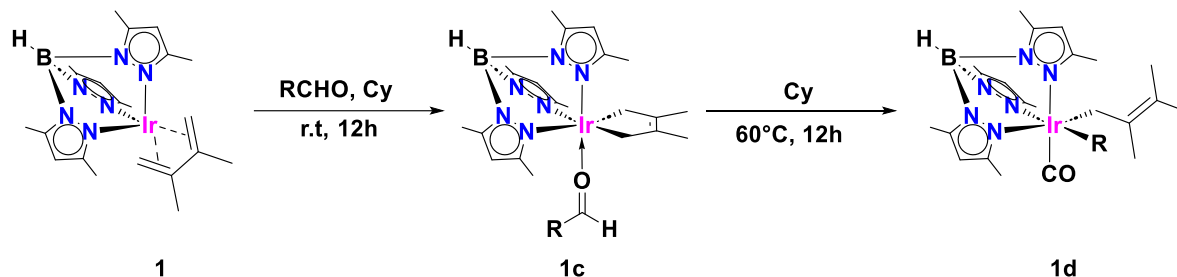
Un ejemplo de la reactividad del complejo **1** fue reportado en 2007 por Paneque y colaboradores. Su grupo de investigación llevó a cabo el estudio de activación 2,3-DMBDa través de un acoplamiento oxidativo con el fragmento difenilacetileno. Los productos obtenidos permitieron establecer un intermediario de reacción frente a la coordinación de un

ligante que permite formar un metalaciclo del fragmento 2,3-DMBD y la posterior activación del sustrato.¹⁰ (Esquema 7)



Esquema 7. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)(C(Me)=CH}_2)]$ (**1**) frente al difenilacetileno.

En 2012, Roa y colaboradores reportan la activación de aldehídos aromáticos frente al complejo **1** que descarbonila al aldehído dando lugar a carbonilos metálicos. Al deducir el mecanismo de reacción para la obtención de los productos, reportaron al intermediario **1c** del metalaciclo con el acoplamiento del aldehído.¹¹ (Esquema 8).



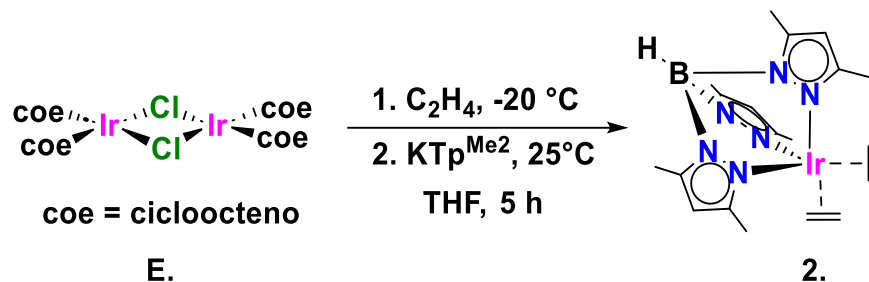
Esquema 8. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)(C(Me)=CH}_2)]$ (**1**) frente a aldehídos aromáticos.

¹⁰ Paneque, M; Posadas, C; Poveda, M; Rendón, N; Mereiter, K. *Organometallics* **2007**, 26, 8, 1900–1906.

¹¹ Roa, A; Salazar, V; Lopez-Serrano, J; Oñate, E; Paneque, M; Poveda, M. *Organometallics* **2012**, 31, 2, 716–721.

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

Uno de los complejos de iridio más utilizado en las activaciones debido a su gran reactividad frente a moléculas orgánicas, es el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**). Este complejo se obtiene al hacer reaccionar al dímero de iridio $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ con etileno y la sal KTp^{Me_2} .



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

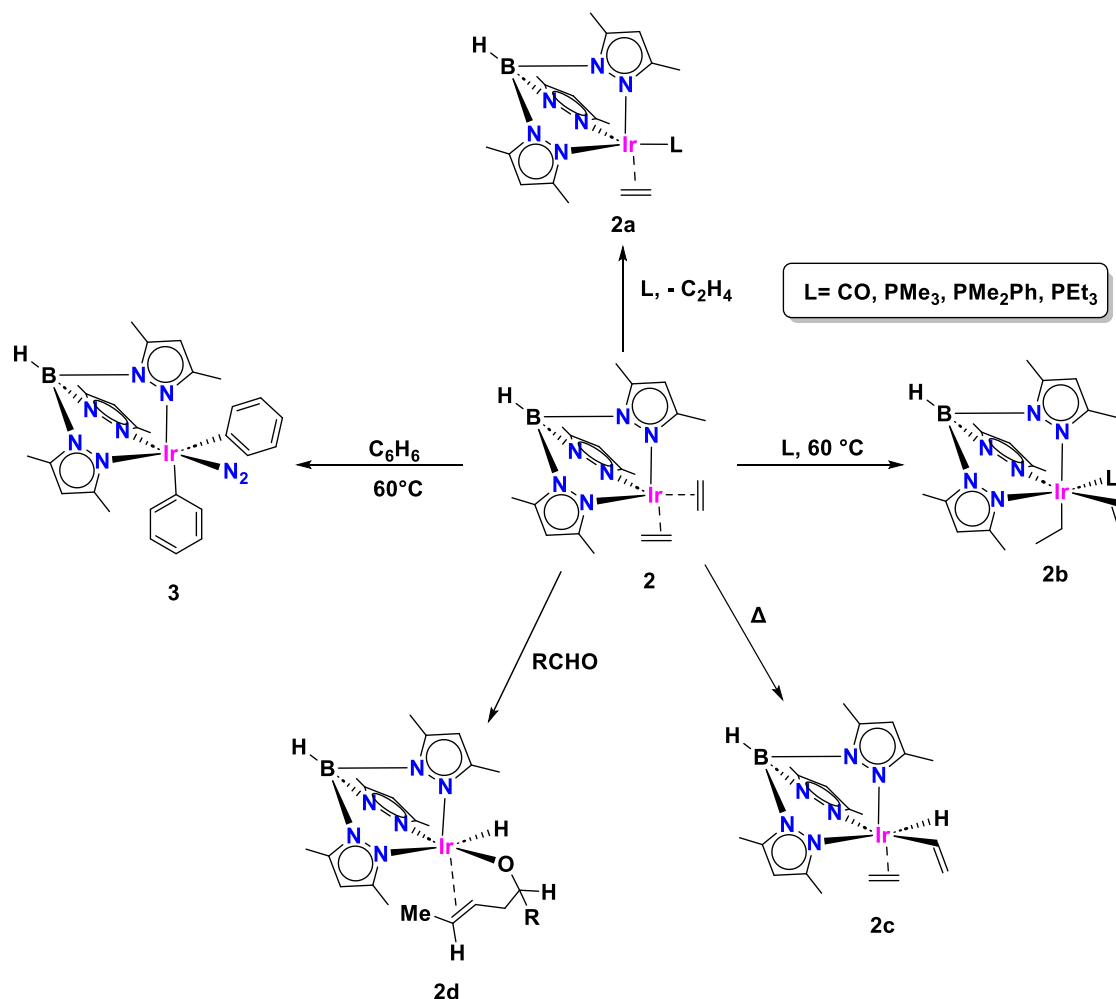
La reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**) ha sido muy diversa frente a distintos sustratos orgánicos (Esquema 4). Por ejemplo, cuando se calienta al complejo **2** sobre benceno, este genera a la especie $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$.⁵ Sin embargo, cuando se deja a temperatura ambiente, el complejo activa un fragmento etileno obteniendo a la especie etileno hidruro vinilo (**2c**).¹² Por otro lado, cuando se hace reaccionar el complejo **2** con un ligante más nucleofílico que el etileno, uno de los dos fragmentos etilenos se sustituye por el ligante L (**2a**).¹³ Sin embargo, al calentar al complejo **2** en presencia de un ligante L (**2b**)¹⁴, es activado dejando libre una vacante de coordinación cuyo ligante es propenso a sufrir activaciones, como en el caso de los aldehídos (**2d**), dicho complejo activará al ligante obteniendo un producto o productos.¹⁵

¹² Paneque, M; Poveda, M; Salazar, V; Carmona, E; Ruiz, C. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 345, 367-369.

¹³ Paneque, M; Posadas, C; Poveda, M; Rendón, N; Mereiter, K. *Organometallics* **2007**, 26, 13, 3120-3129.

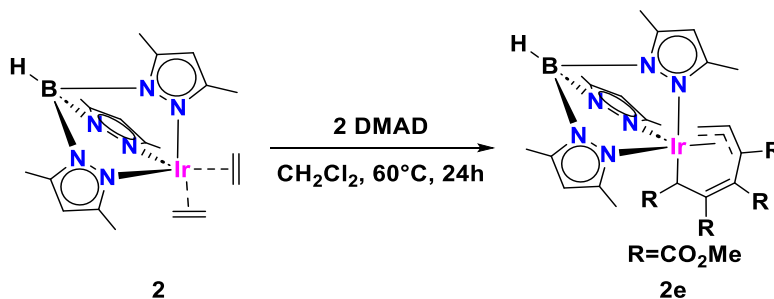
¹⁴ Besora, M; Vyboishchikov, S; Lledós, A; Maseras, F; Carmona, E; Poveda, M. *Organometallics* **2010**, 29, 9, 2040-2045

¹⁵ Cristóbal, C; García, S; Hernández, Y; López, J; Paneque, M; Posadas, C; Poveda, M; Rendón, N; Álvarez, E. *Organometallics* **2010**, 29, 22, 5744-5747.



Esquema 4. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (2)

Otro ejemplo interesante sobre este tipo de activaciones C-H y C-C es reportado por Paneque y colaboradores en 2007 (Esquema 5), donde se hace reaccionar al complejo 2 con dimetilacetilendicarboxilato (DMAD) que activa a los fragmentos etilenos y acopla al fragmento DMAD formando una especie alílica.⁹



Esquema 5. Reactividad del complejo 2 frente al DMAD.

Ligante mercaptopiridina.

Los fragmentos derivados de la mercaptopiridina han llamado la atención en la química organometálica por los distintos modos de coordinación que puede presentar. En el caso específico de la 2-mercaptopyridina, es posible una tautomerización entre el fragmento tiol-tiona que permite obtener dos especies del mismo fragmento.¹⁶ (Figura 5).

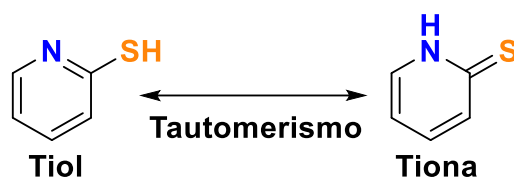


Figura 5. Tautomerización del fragmento 2-mercaptopyridina.

La tautomerización del fragmento 2-mercaptopyridina permite obtener diferentes modos de coordinación a un centro metálico. La versatilidad de este fragmento permite que la 2-mercaptopyridina pueda coordinarse de forma neutra o aniónica como ligando tiona-tiol, respectivamente.¹⁷ (Figura 6).

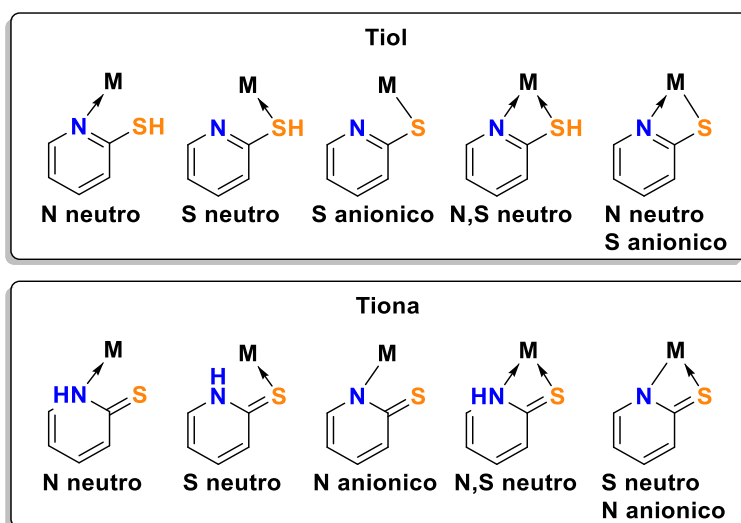


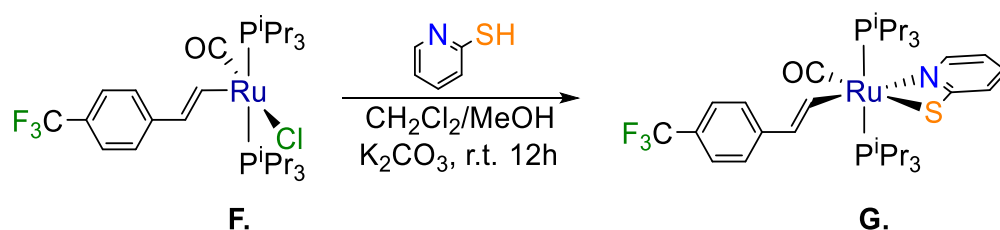
Figura 6. Modos de coordinación del fragmento 2-mercaptopyridina.

¹⁶ Dyson, G; Hamilton, A; Mitchell, B; Owen, G. Dalton trans. **2009**, 6120-6126.

¹⁷ Das, A; Hussain, S; Banik, H; Maiti, D; Aktar, T; Paul, B; Debnath, P; Sierón, L; Bhattacharya, A; Bhowmik, K; Maniukiewicz, W; Debnath, P. Polyhedron, **2024**, 247, 116747.

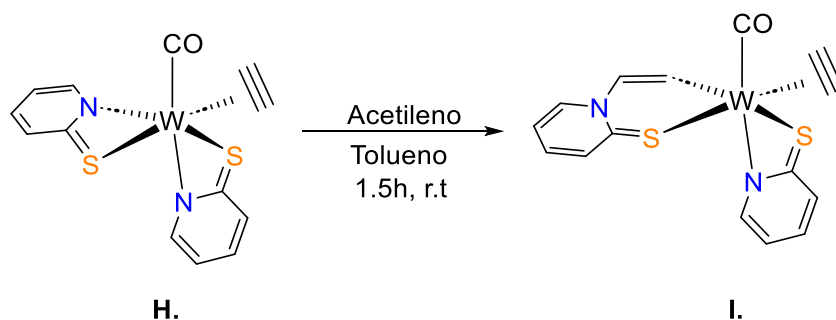
ANTECEDENTES.

Ejemplos anteriores acerca del uso de la 2-mercaptopiridina (Spy) fue reportado por Abdel-Rahman y colaboradores, donde partieron de un complejo de rutenio (F) en presencia de la 2-mercaptopiridina dando lugar al complejo con un quelato mercaptopiridínico en su estructura (Esquema 9).¹⁸ La reactividad es inducida por la desprotonación del grupo tiol utilizando K_2CO_3 y un solvente prótico.



Esquema 9. Reactividad del complejo F reportada frente a la 2-mercaptopiridina.

Bondi y colaboradores (2021), reportaron un complejo de tungsteno con etilenos frente al tautómero tiona de la 2-mercaptopiridina obteniendo productos con quelatos mercaptopiridínicos en su estructura y un acoplamiento del fragmento etileno al fragmento 2-mercaptopiridina (Esquema 10).¹⁹



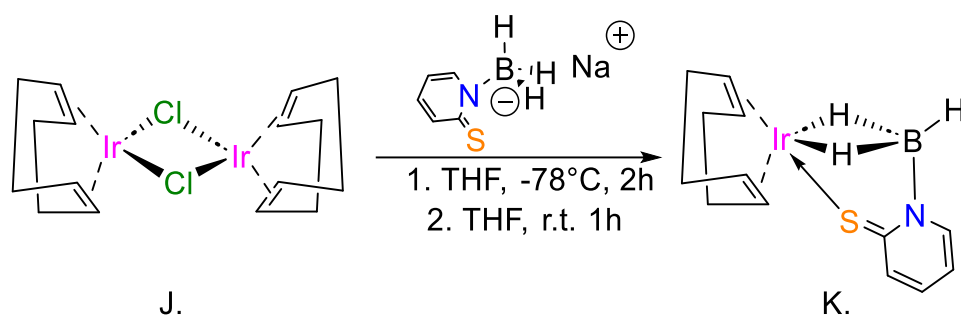
Esquema 10. Síntesis de complejo de tungsteno frente a la 2-mercaptopiridina.

Pathak y colaboradores (2022) reportaron al ligante heteroescorpionato con un fragmento 2-mercaptopiridina ($NaBH_3mpy$). En este estudio sintetizaron un producto derivado del dímero de iridio $[Ir(COD)Cl]_2$ obteniendo la coordinación S-neutro por parte del tautomerismo tiona del ligante.²⁰ (Esquema 11).

¹⁸ Abdel-Rahman, O; Maurer, J; Zális, S; Winter, R. *Organometallics* **2015**, 34, 14, 3611–3628.

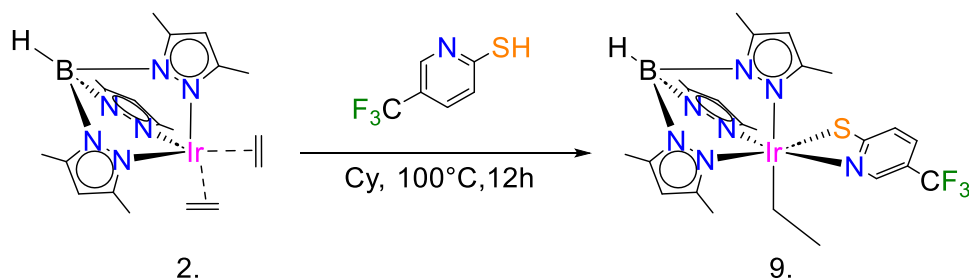
¹⁹ Bondi, R; Corovic, M; Buchsteiner, M; Vidovic, C; Belaj, F; Mösch-Zanetti, N. *Organometallics* **2021**, 40, 21, 3591–3598.

²⁰ Pathak, K; Gayen, S; Suvam, S; Nandi, C; Mishra, S; Ghosh, S. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, 18, 8877–8922.



Esquema 11. Síntesis del complejo de Spy frente al complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Así mismo, en 2021, Gómez-Bonilla y colaboradores, presentaron la reacción de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina frente a los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$ (**3**) y $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**). La reacción tuvo como productos la activación C-H del fragmento etileno además de observar activaciones del tipo S-H al usar solventes incapaces de solubilizar bases para la desprotonación del grupo tiol (Esquema 12).²¹



Esquema 12. Síntesis de complejos derivados de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**) frente a la 2-mercaptopiridina.

²¹ Gómez-Bonilla, A; Salazar-Pereda, V; Mendoza-Espinoza, D; Gonzalez-Montiel, S; Castañeda-Ovando, A; Rojas-Lima, S; Sandoval-Chávez, C; López-Jiménez, J. Eur. J. Inorg. Chem. **2021**, 1244-1250.

OBJETIVOS.

Objetivo General

Sintetizar y evaluar la reactividad del complejo de iridio (I) del tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-(CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2\text{))}]$ frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina a temperatura de reflujo con el fin de obtener productos de interés catalítico.

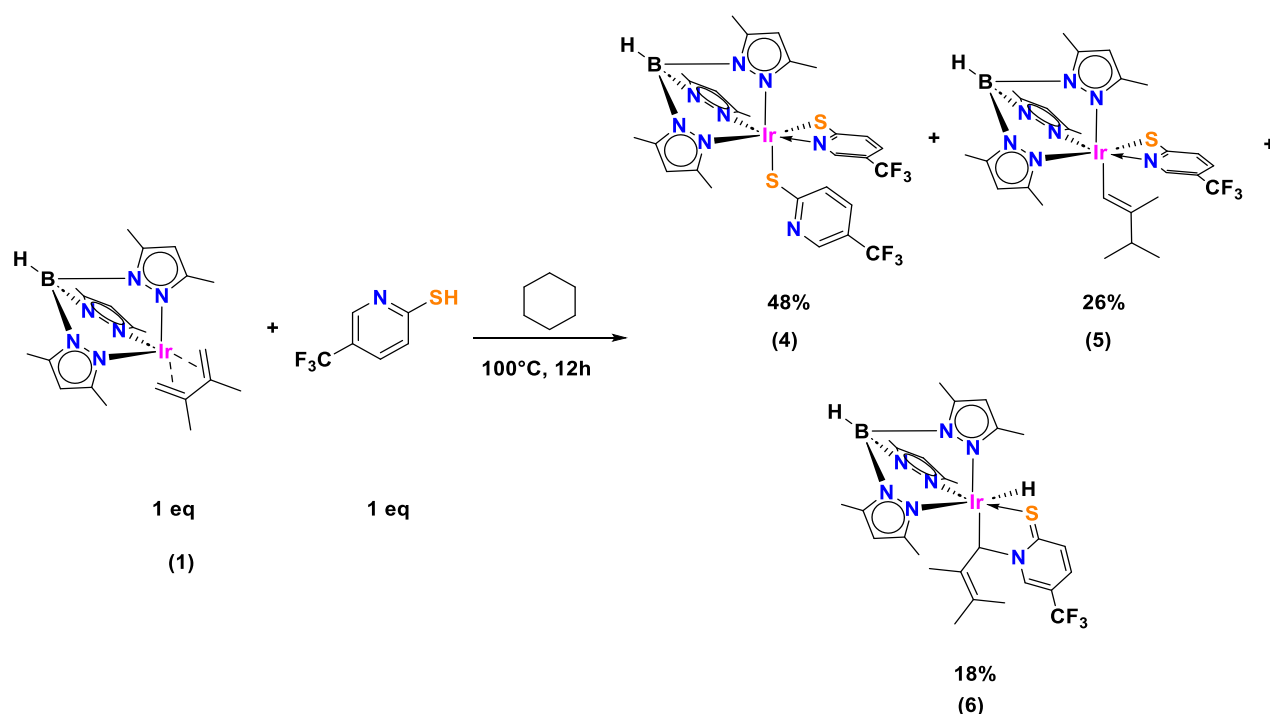
Objetivos específicos.

- Sintetizar compuestos de iridio a partir de los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-(CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2\text{))}]$ y $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{=CH}_2)_2]$ frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina utilizando disolventes apolares como ciclohexano, octano y heptano.
- Caracterizar los compuestos obtenidos utilizando técnicas espectroscópicas como infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear mono y bidimensional, así como difracción de rayos X de monocristal en caso de ser posible.
- Plantear las posibles propuestas mecanísticas para la formación del o de los productos obtenidos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Activación de la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina frente al complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-(CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2\text{))}]$

La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-(CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2\text{))}]$ (**1**) en cantidades equimolares (1:1) de la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina en ciclohexano a 100 °C durante 12 horas permite la oxidación del centro metálico generando al menos tres complejos organometálicos de Ir (III) (Esquema 13).

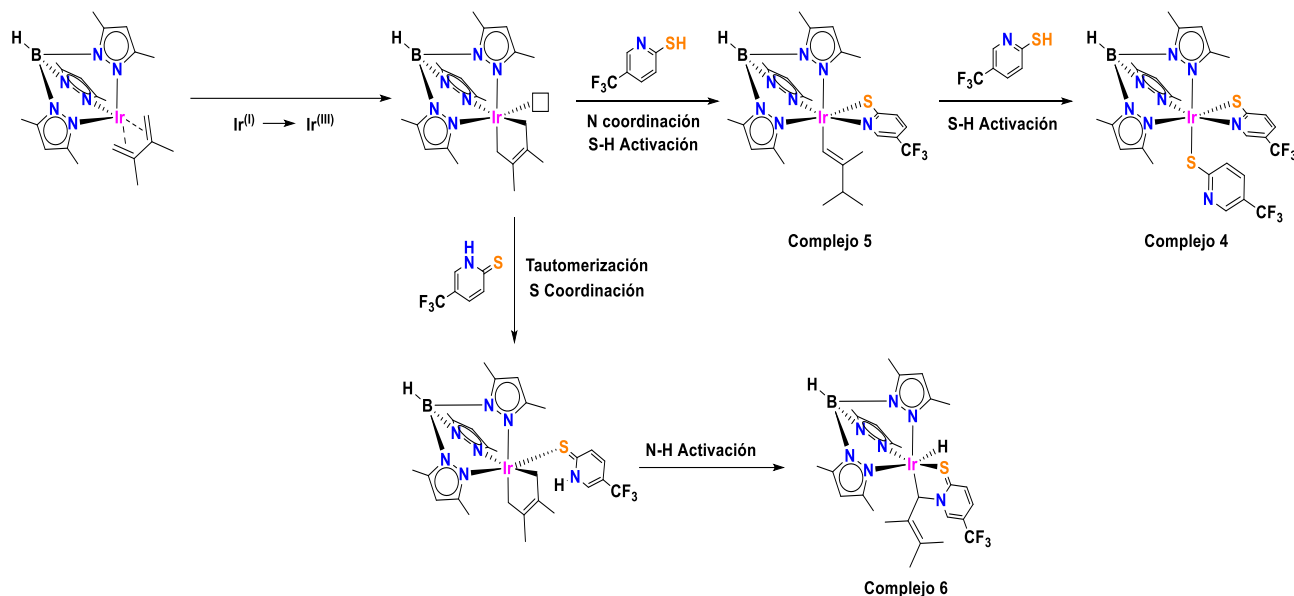


Esquema 13. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-(CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2\text{))}]$ (**1**) en presencia de 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina.

Los complejos obtenidos se purificaron por medio de una cromatografía en columna utilizando sílice gel como fase estacionaria y una mezcla éter de petróleo-éter etílico modificando su polaridad de acuerdo a los requerimientos de cada producto.

Las estructuras de los complejos **4**, **5** y **6** se proponen con base en las espectroscopias de RMN mono y bidimensionales (¹H, ¹³C, COSY, NOESY, HSQC y HMBC).

A manera de resumen, se plantea la siguiente propuesta de la formación de los complejos (Esquema 14). Las propuestas mecanísticas para la formación de cada producto se explican posteriormente en la caracterización de cada producto.



Esquema 14. Propuesta para la formación los diferentes productos

Caracterización del Complejo 4

La estructura del complejo es propuesta con base en los experimentos de RMN. Como se puede observar, el complejo 4 es resultado de la sustitución del ligante 2,3-dimetilbutadieno por dos ligantes mercaptopiridínicos que implica la oxidación del centro metálico de la especie Ir(I) a Ir(III). El conteo electrónico permite establecer la formación de un quelato mercaptopiridínico y un fragmento tiolato obteniendo una especie estable de $18e^-$.

Caracterización por RMN de ^1H

El espectro de RMN de ^1H (Figura 7) se identifican las señales correspondientes al fragmento hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato ($\text{Tp}^{\text{Me}2}$) que se mantiene a en la esfera de coordinación como κ^3 . Las 6 señales que se encuentran entre 2.51 a 1.70 ppm y que integran para tres hidrógenos cada una son atribuibles los grupos metilo del $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ identificados como $\text{CH}_{3\text{pz}}$, mientras que las señales que se ven en la región entre 5.78 a 5.70 ppm y que integran a un hidrógeno corresponden al C-H del pirazol (CH_{pz}).

En el espectro de protón se pueden identificar dos grupos de señales correspondientes a dos mercaptopiridinas coordinadas al centro metálico con entornos químicos diferentes entre sí. Se observa una señal simple que integra a dos hidrógenos en 8.16 ppm correspondiente a los protones *H*-6 y *H*-13.

El primer grupo de señales dobles en 6.76 y 5.36 ppm que integran para un hidrógeno, son etiquetadas como *H*-10 y *H*-11 respectivamente. El segundo grupo de señales dobles se observan en 7.53 y 6.81 ppm y corresponden a *H*-4 y *H*-3.

La presencia de ambas mercaptopiridinas en la esfera de coordinación plantea la activación de los enlaces S-H de dos moléculas de 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina liberando al medio al 2,3-dimetil-2-butenol.

En el espectro de RMN de ^1H , se aprecia un desplazamiento para la señal *H*-10 a frecuencias bajas, este desplazamiento de la señal se le atribuye a un fenómeno de interacción agóstica de *H*-10 hacia el centro metálico. En un espectro adicional de RMN en C_6D_6 (Figura 8) se observa a menor medida el desplazamiento del protón *H*-10. En el espectro en C_6D_6 se observan también las señales C-H de las mercaptopiridinas en la región entre 6.74 hasta 6.03 ppm.

El espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 presenta un desdoblamiento de las señales de *H*-6 y *H*-13 que permite identificar con mayor precisión los grupos de señales para cada fragmento mercaptopiridínico.

Caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En la Figura 9 se muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, donde se identifican las señales características del ligante Tp^{Me_2} . Las seis señales entre 14.7 y 11.7 ppm se asocian a los metilos unidos al anillo de pirazol etiquetados como CH_3_{pz} . Las siguientes 3 señales desde 109.3 hasta 107.8 son las señales de los CH de pirazol (mostrados en el espectro como CH_{pz}). Las ultimas señales correspondientes a este ligante son las localizadas en 155.5, 153.0, 152.6, 144.7, 144.4, 144.3 ppm corresponden a los carbonos cuaternarios del anillo de pirazol (etiquetados como Cq_{pz}).

Con las señales del ligante Tp^{Me_2} etiquetadas podemos identificar dos distintos grupos de señales de mercaptopiridinas dentro de la esfera de coordinación. El primer grupo de señales

localizadas en 173.4, 146.5, 131.9, 127.3, 124.7 y 119.4 ppm, se asocian al fragmento mercaptopiridínico coordinado κ^2 -S,N. En este se muestran seis señales de las cuales 4 presentan multiplicidad por el acoplamiento entre los núcleos C-F del grupo triflurometil. Las señales cuádruples en 146.5 ppm (q, $^3J_{CF}$ = 4.7 Hz), 131.9 ppm (q, $^3J_{CF}$ = 3.1 Hz), 124.7 ppm (q, $^1J_{CF}$ = 271.2 Hz) y 119.2 ppm (q, $^2J_{CF}$ = 34.5 Hz) etiquetadas como C-6, C-4, C7 y C-5 respectivamente presentan constantes de acoplamiento cercanas a las reportadas para uno, dos y tres enlaces C-F ($^1J_{CF}$ =273.5 Hz, $^2J_{CF}$ =32.2 Hz y $^3J_{CF}$ =4.9 Hz).²²

De igual forma para el segundo fragmento asociado a la mercaptopiridina unida en κ^1 -S por el azufre se localizan las señales cuádruples C-F en 146.5 ppm (q, $^3J_{CF}$ = 4.7 Hz), 130.4 ppm (d, $^3J_{CF}$ = 3.7 Hz), 123.0 ppm (q, $^1J_{CF}$ = 271.5 Hz), 118.6 ppm (q, $^2J_{CF}$ = 32.7 Hz) y se etiquetan como C-13, C-11, C-14 y C-12 respectivamente.

Finalmente destacar a las señales de C-2 (173.4 ppm) y C-9 (191.4 ppm) que se encuentran desplazadas a frecuencias altas debido a la conectividad a dos heteroátomos que desprotegen al núcleo de carbono.

²² Ortiz-Hernández, M; Salazar-Pereda, V; Mendoza-Espinoza, D; Gomez-Bonilla, M; Cristobal, C; Ortega-Alfaro, M; Suarez,A; Sandoval-Chavez, C. Dalton Trans. **2023**, 52, 18315-18322.

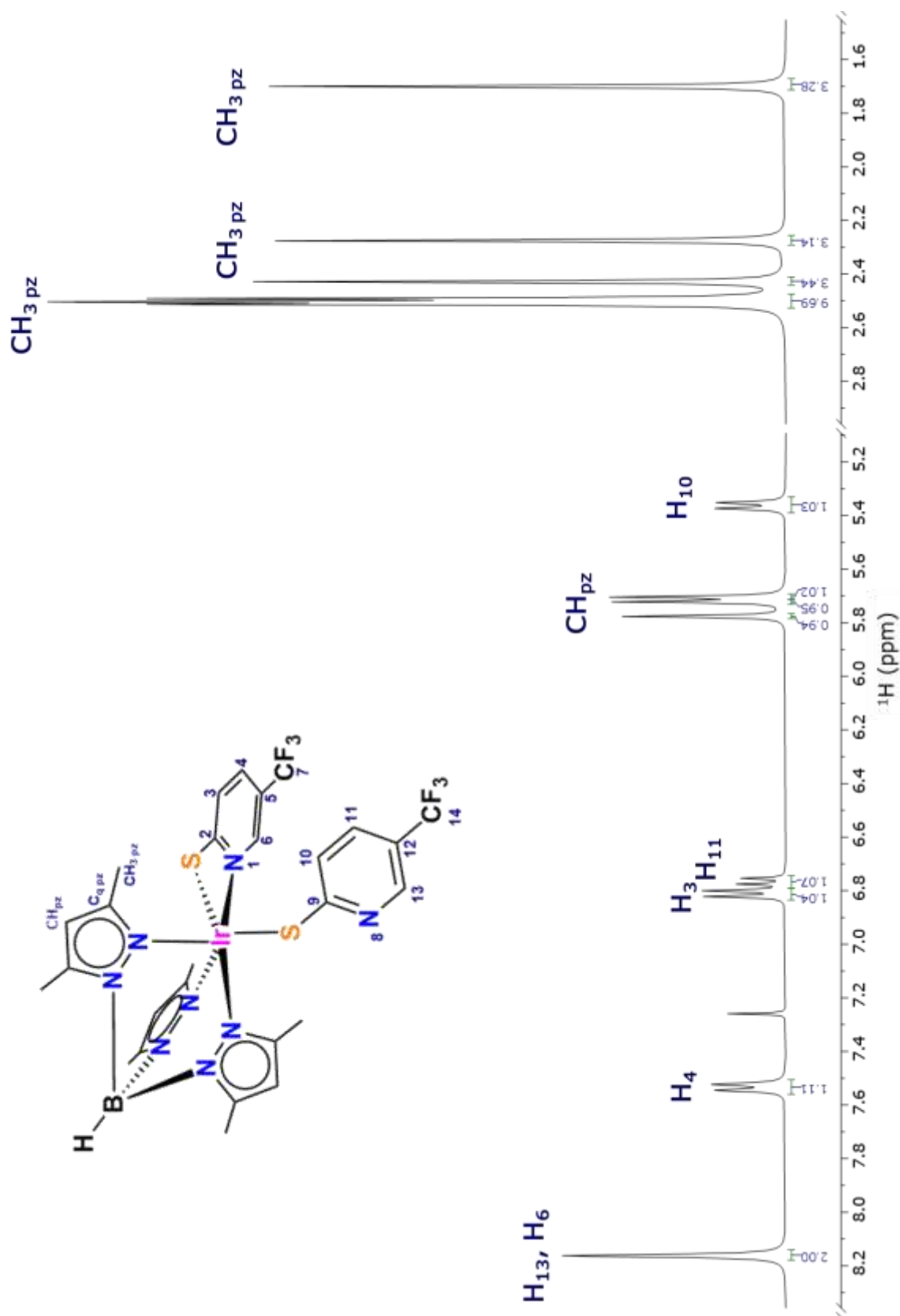


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 para el complejo 4.

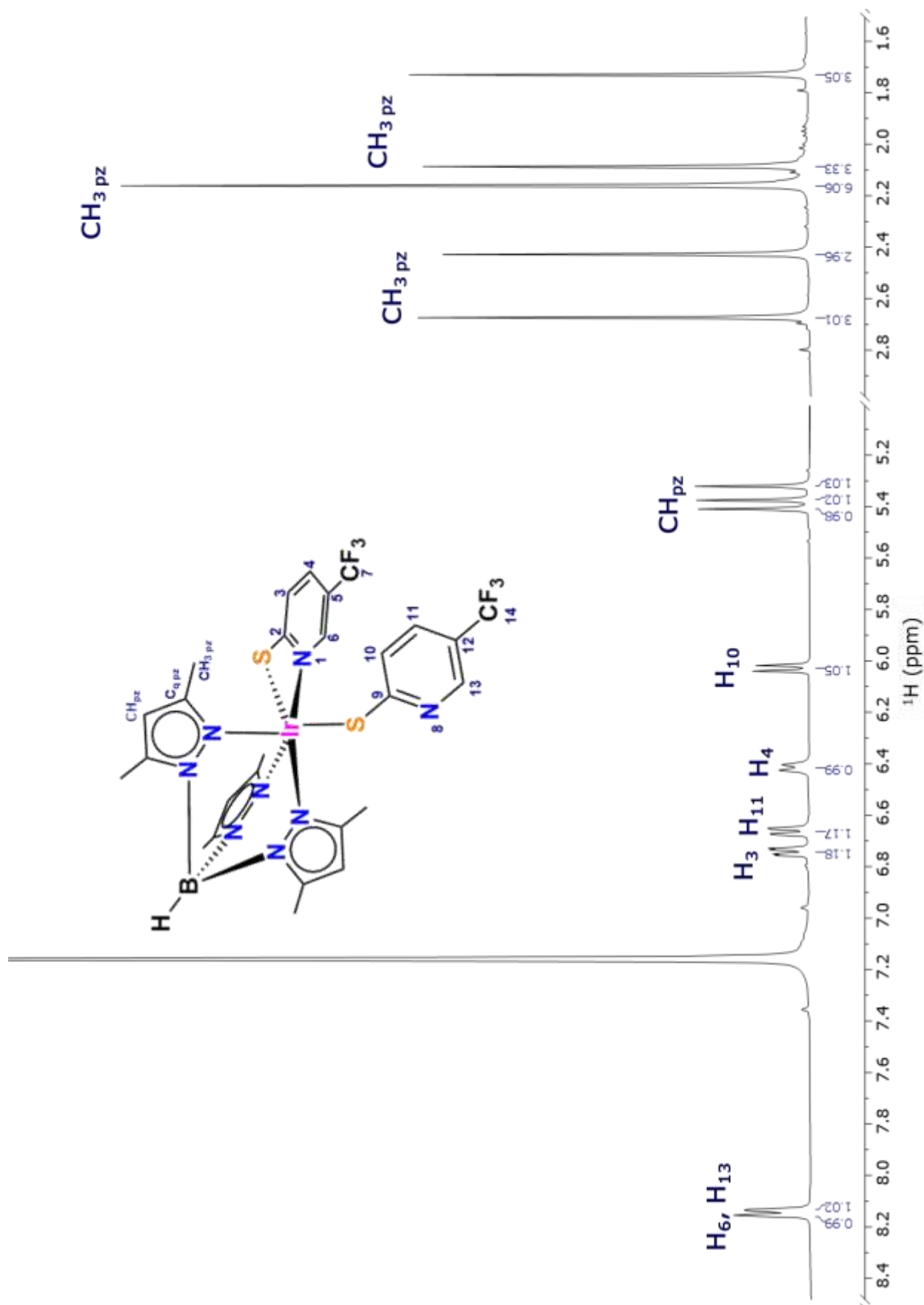


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H a 400MHz en C_6D_6 para el complejo 4.

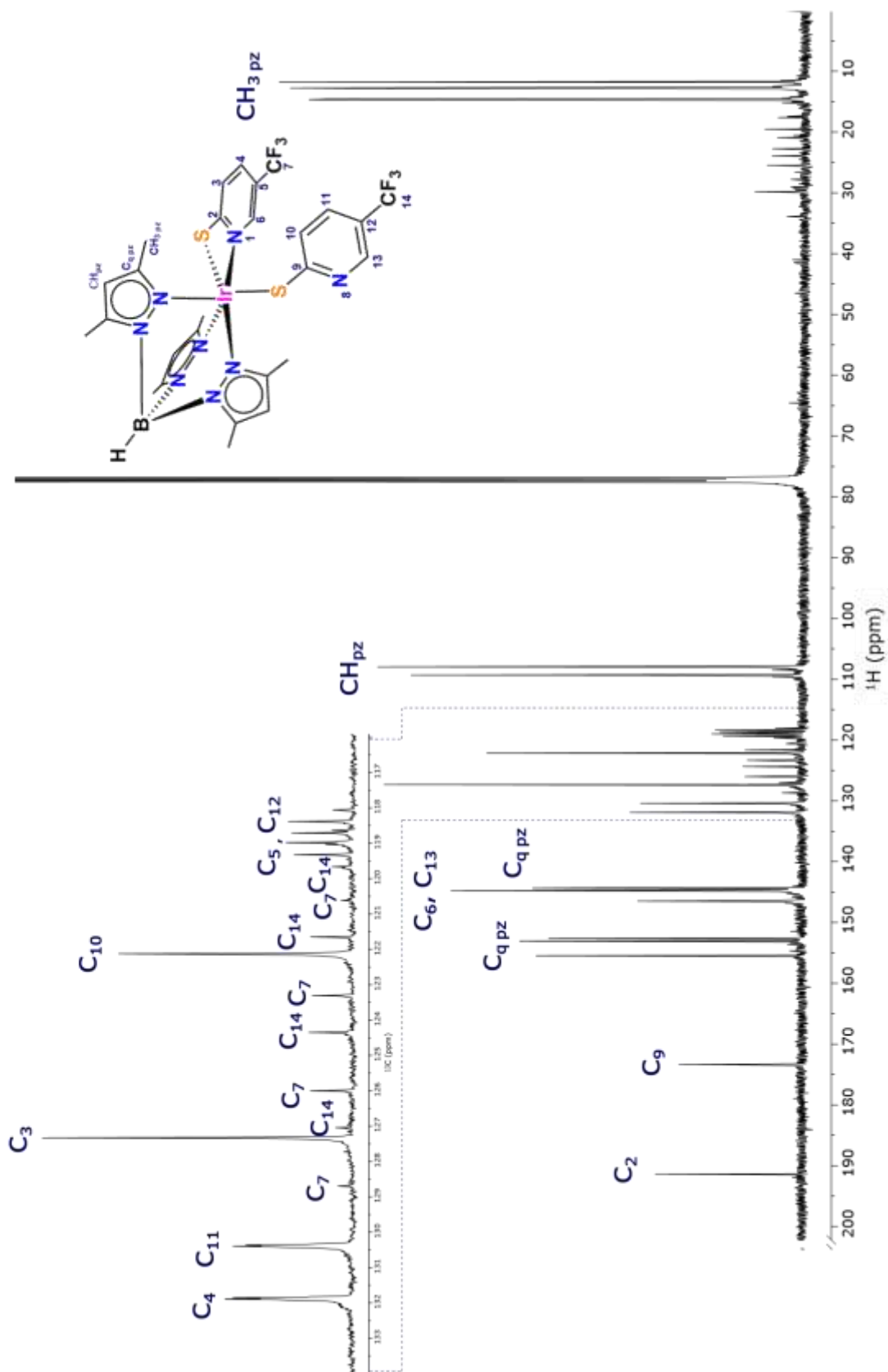


Figura 9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 101 MHz en CDCl_3 del complejo 4.

Propuesta mecanística de formación.

De acuerdo con los productos de la reacción, se sugiere que la formación de **4** proviene de la segunda activación del complejo **5** y la participación de un equivalente de 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina.

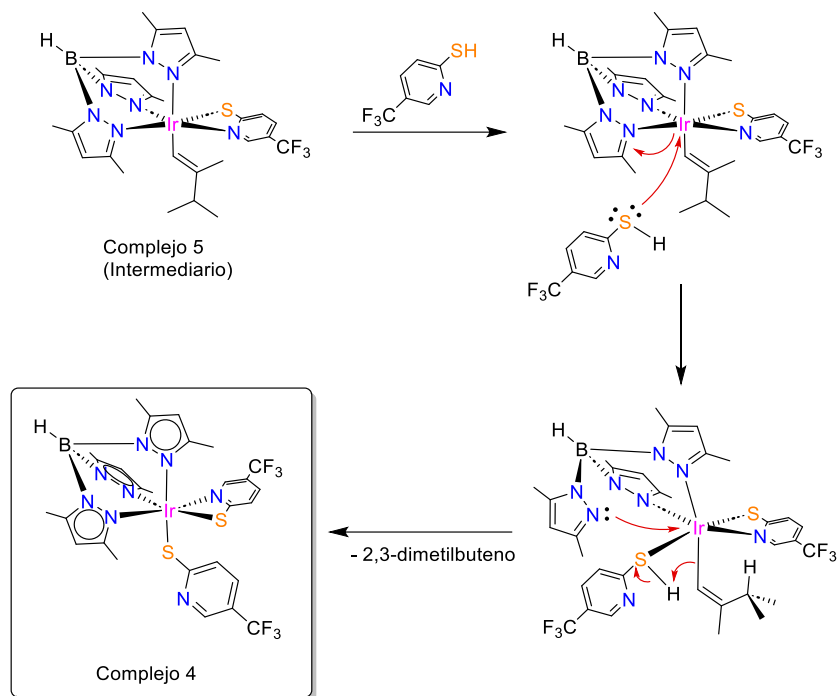


Figura 10. Propuesta mecanística del compuesto **4**.

En la propuesta mecanística (Figura 10) se propone que el compuesto **5** sirve de intermediario para la formación de **4**. Dicha propuesta considera la sustitución de un pirazol del fragmento $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ por un par de electrones del grupo tiol. Posteriormente, la reinserción del par de electrones del pirazol del $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ impulsa la activación del enlace S-H hidrogenando a la posición alfa del fragmento residual del 2,3-DMBD. Este movimiento libera al medio de reacción una molécula de 2,3-dimetilbut-1-eno.

Caracterización por difracción de rayos X.

El estudio por difracción de rayos x de monocristal del complejo **4** confirma la coordinación de dos moléculas de mercaptopiridina, uno de ellos tipo κ^1 frente al azufre y la segunda tipo κ^2 a través del átomo de nitrógeno y azufre formando un quelato mercaptopiridínico. En la estructura ORTEP (Figura 11) se define la geometría octaédrica del complejo **4**, la cual carece

de simetría y esto se refleja en el espectro de RMN de ^1H al observar tres señales en la región de 5.0 a 5.8 ppm CH_{pz} .

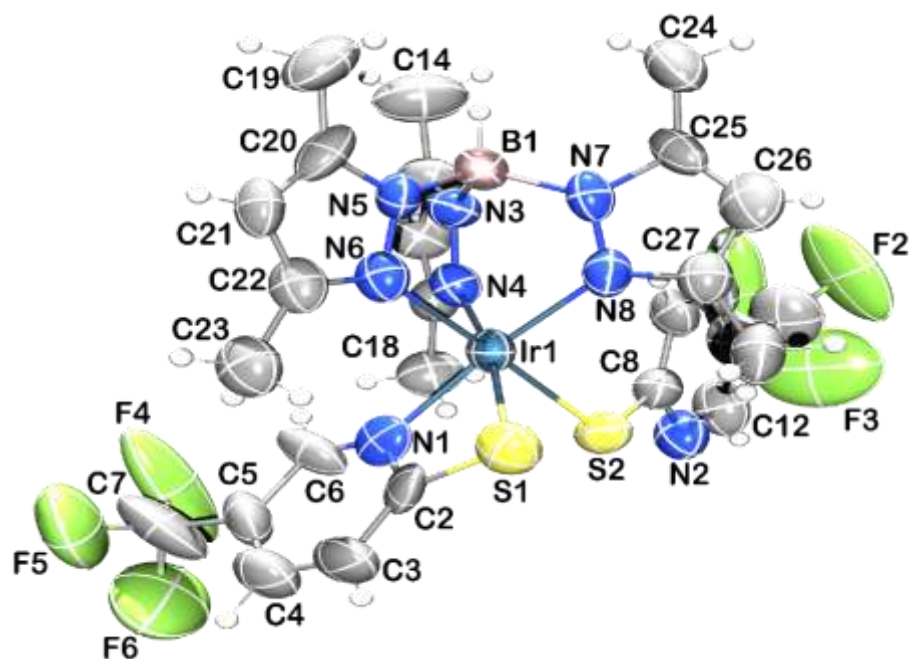


Figura 11. Estructura ORTEP del complejo 4

Distancias y ángulos de enlace más importantes para la descripción del complejo 4 se muestran en la Tabla 1.

Longitud (Å)		Ángulos	
Ir1-N4	2.091(9)	C8-N2	1.335(14)
Ir1-N6	2.126(10)	Ir1-S1	2.373(3)
Ir1-N8	2.048(12)	Ir1-N1	2.084(13)
Ir1-S2	2.362(3)	S1-C2	1.714(16)
S2-C8	1.770(12)	N1-C2	1.356(15)
N2-C12	1.326(16)	N1-C6	1.23(2)
N4-Ir1-N6	86.0(4)	N1-Ir1-S2	85.7(3)
N8-Ir1-N4	89.9(4)	S2-Ir1-S1	83.63(12)
N8-Ir1-N6	88.0(4)	N1-Ir1-S1	68.3(3)

Tabla 1. distancias y ángulos más relevantes del complejo 4.

El ligante Tp^{Me_2} , se encuentra coordinado al centro metálico de forma trihapto a través de los nitrógenos de los tres anillos de pirazol. Las distancias de enlace entre los átomos Ir1-N4 es de 2.091 Å, Ir1-N6 2.126 Å e Ir1-N8 2.048 Å respectivamente, además de que los ángulos entre los átomos N4-Ir1-N6 es de 86.0°, para N8-Ir1-N4 89.9°, y N8-Ir1-N6 88.0°. El complejo presenta una geometría *pseudooctaédrica*, los ángulos diedros entre los átomos del ligante Tp^{Me_2} y los ángulos S1-Ir1-S2 83.6°, N1-Ir1-S2 85.7° cercanos a 90° con una distorsión de la mercaptopiridina quelatada (N1-Ir1-S1) con un ángulo de 68.3°.

Otro punto a considerar es la distancia de enlace S2-C8 (1.770 Å). Cabe mencionar que se han reportado distancias análogas para especies de este tipo tiol²³, sin embargo, para el caso de la distancia de S1-C2 (1.714 Å) esta se acorta en comparación con la distancia S2-C8 debido a la formación del metalaciclo de cuatro miembros de la mercaptopiridina quelatada. Con base en los resultados se confirma la estructura propuesta del complejo con la presencia de dos moléculas de mercaptopiridina.

Caracterización del Complejo 5.

El complejo **5**, con un rendimiento del 26%, presenta una coloración naranja y se aísla por medio de una placa preparativa. La estructura se propone con base en la espectroscopia completa de RMN.

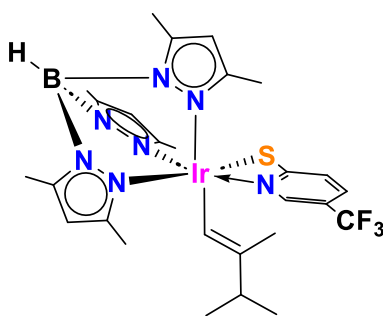


Figura 12. Estructura del complejo **5**

²³ Vural, H. JERAS, **2021**, 10(2), 1843-1847.

Caracterización por RMN de ^1H

El espectro de resonancia de RMN ^1H (Figura 13) en CDCl_3 . Del complejo presenta las señales características del ligante Tp^{Me_2} , donde se observan las señales correspondientes a los C-H del fragmento 3,5-dimetilpirazolil en 5.83, 5.72 y 5.65 ppm. Además, se observan las señales correspondientes a los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ que integran para tres hidrógenos cada una en 2.47, 2.44, 2.37, 2.19, 2.16 y 1.64 ppm respectivamente.

La espectroscopia en dos dimensiones COSY, muestra una señal septuple (H-11) que integra para un hidrógeno y que acopla a dos señales dobles con una integral de tres hidrógenos cada una. En el espectro de HMBC, la señal H-11 acopla con dos señales simples en 6.66 (H-8) y 1.91 (H-10) ppm que integran a uno y tres hidrógenos respectivamente. Los desplazamientos químicos del ^{13}C son consistentes a un enlace doble. Se propone el acoplamiento del hidrógeno S-H hacia el fragmento 2,3-DMBD proveniente de la mercaptopiridina y posterior reordenamiento electrónico de los enlaces dobles cambiando el modo de coordinación de $(\eta^4\text{-(CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2\text{)})$ a $(\eta^1\text{-CH=C(Me)C(Me)}_2\text{)}$.

Finalmente se identifica una señal simple (H-6) en 8.05 ppm que integra para un protón y dos señales dobles en 7.45 (H-4) y 6.77 (H-3) ppm con una constante de acoplamiento de 8.7 Hz consistentes a hidrógenos en posición *orto* que integran a un protón cada una. El conteo electrónico considerando los fragmentos Tp^{Me_2} y el residual del 2,3-DMBD proponen una estructura con la mercaptopiridina quelatada en $\kappa^2\text{-(N,S)}$ completando los 18 e^- que estabilizan al complejo.

Caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Referente al espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 14), a partir de experimentos de dos dimensiones se observan señales del ligante Tp^{Me_2} . El espectro de dos dimensiones HSQC $\{^{13}\text{C}|^1\text{H}\}$ presenta tres señales correspondientes a los carbonos CH_{pz} en 107.7, 107.6 y 107.4 ppm, así como las seis señales de los carbonos $\text{CH}_{3\text{pz}}$ en 15.8, 15.5, 13.0, 12.9, 12.6 y 11.6 ppm. En el espectro de HMBC se observan los carbonos cuaternarios de los fragmentos 3,5-pirazolil (C_{qpz}) en 153.5, 152.2, 150.7, 143.9, 143.5 y 143.3 ppm y que acoplan con las señales de los protones CH_{pz} .

Para el fragmento (η^1 -CH=C(Me)C(Me)₂), se observan seis señales del fragmento η^1 -alquilo. A través del espectro HSQC se relacionan los carbonos C-8, C-11, C-12, C-13 y C-10 en 107.37, 31.0, 21.5, 21.4 y 19.5 ppm, respectivamente. Cabe mencionar que para el C-8 su desplazamiento tanto en RMN de ¹H como para ¹³C son consistentes para un enlace doble unido a un carbono cuaternario.

En el espectro HMBC, se muestra una señal de carbono cuaternario C-9 correspondiente al fragmento alquenilo, dicha señal se encuentra en 143.2 ppm y se acopla a H-8 y H-10 del fragmento alquénico (-CH=C(Me)CH(Me)₂).

Finalmente, para la molécula de mercaptopiridina coordinada se observan seis señales (Figura 15). En el experimento HSQC se observan dos señales cuádruples en 146.5 ppm (C-6) y 130.8 ppm (C-4) con una constante de acoplamiento de ³J_{CF}= 4.5 Hz y ³J_{CF}= 3.3 Hz debido a la cercanía al enlace C-F a tres enlaces entre los carbonos C6 y C4, además, se observa la señal de C-3 en 127.5 ppm. En el experimento HMBC, se localizan tres señales de carbonos cuaternarios que se acoplan con los protones del fragmento mercaptopiridínico, en 191.7 ppm etiquetado como C-2 ya que, a causa de la conectividad a dos átomos electronegativos, estos desprotegen a C2 y lo desplaza a campo alto. Finalmente se observan dos señales en {¹³C} como señales cuádruples en 123.4 y 118.2 ppm, cuyas constantes de acoplamiento son para C-7 (¹J_{CF}=271.1 Hz) y C-5 (²J_{CF}= 3.7 Hz) respectivamente.

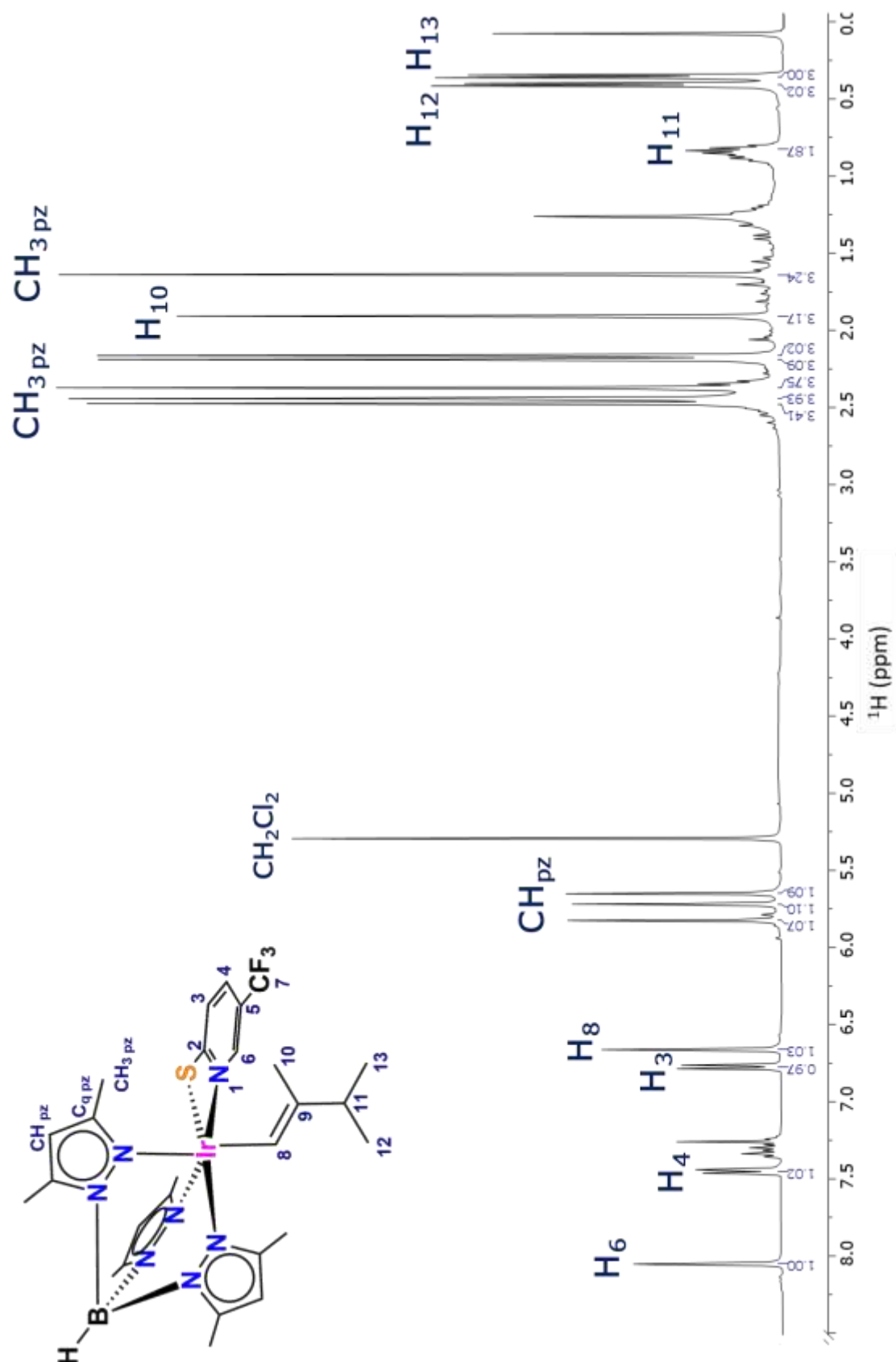


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 del complejo 5.

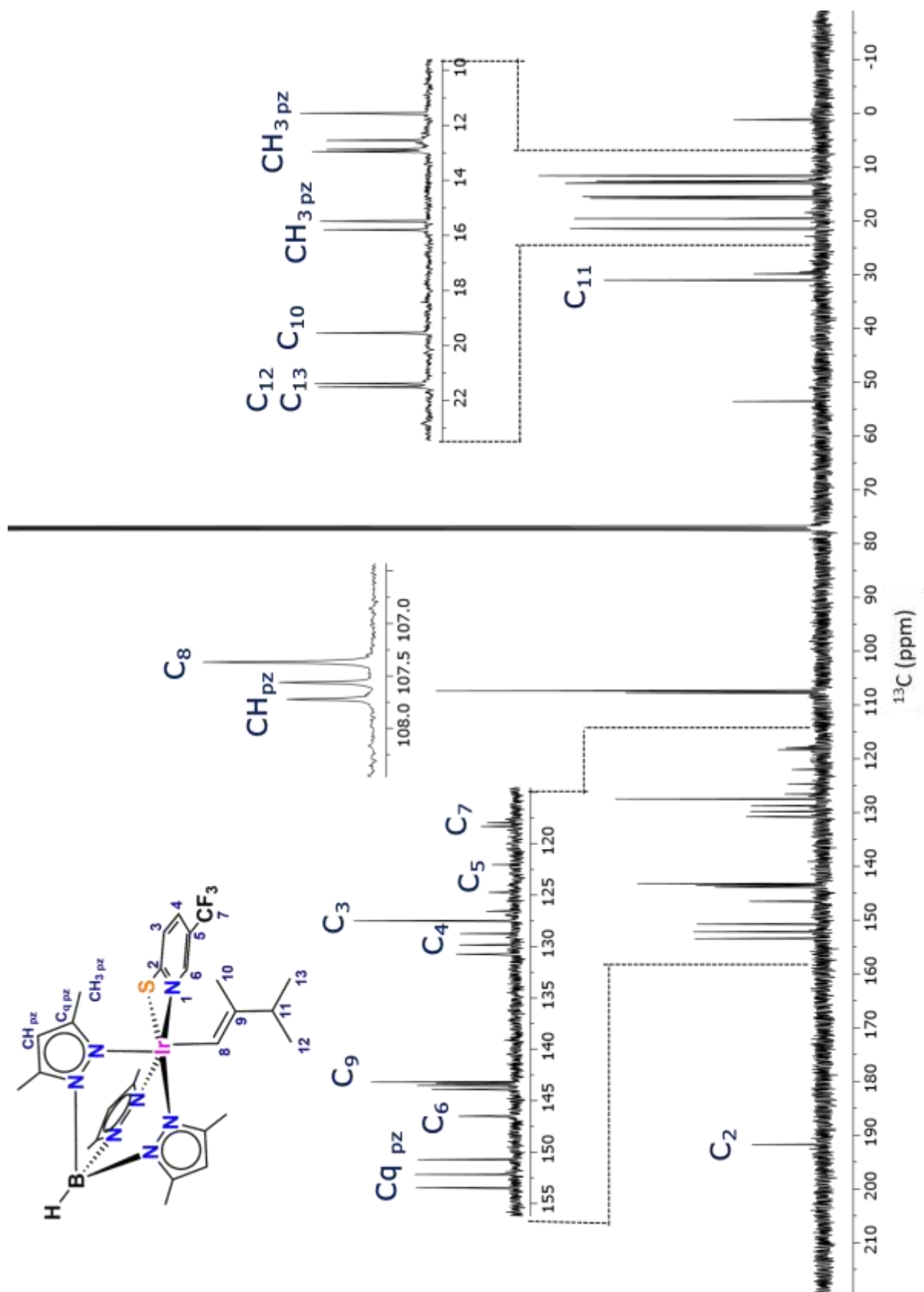


Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 101 MHz en CDCl_3 para el complejo 5

Propuesta mecanística para la formación del complejo 5.

Los estudios realizados anteriormente utilizando el complejo isoeléctrico $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**) frente mercaptopiridinas con sustituyentes alquilo mostraron que el nitrógeno del anillo aromático es quien toma la vacante de coordinación y posteriormente el enlace S-H sufre de una activación con los fragmentos etilenos.²¹ Con base en lo anterior se plantea el mecanismo de reacción en la Figura 15.

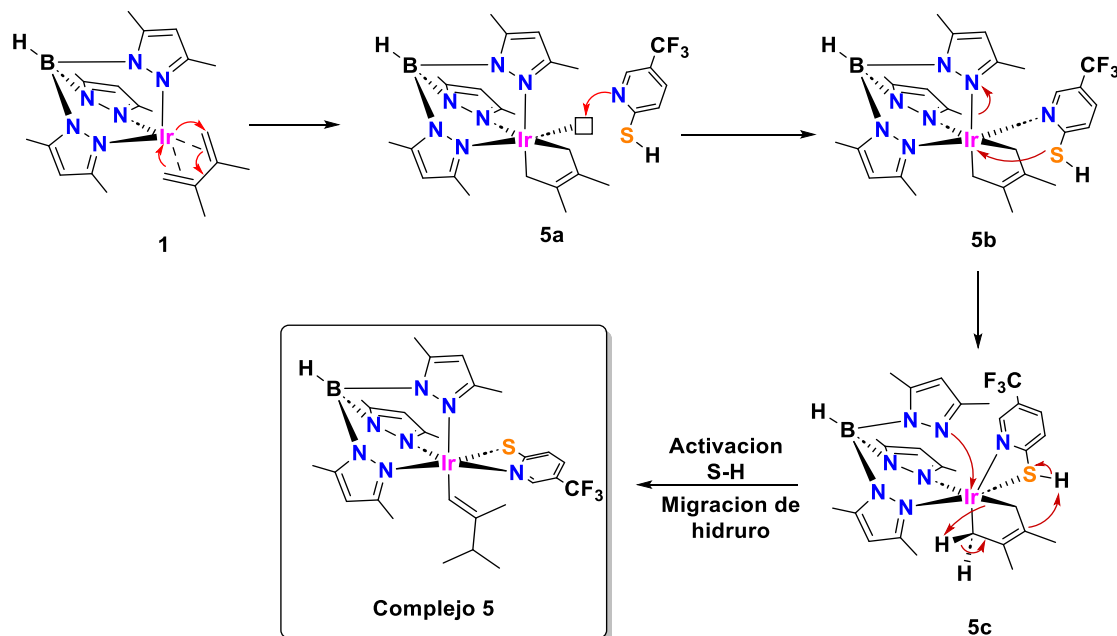


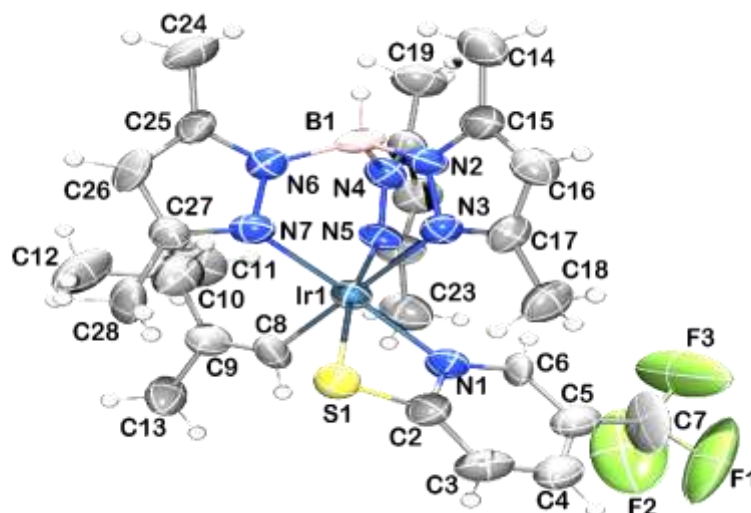
Figura 15. Propuesta mecanística del complejo 5.

El complejo **5**, proviene partiendo del movimiento electrónico del 2,3-DMBD formando el fragmento 2,3-dimetilbutanodiilo y una vacante de coordinación (**5a**). Esta vacante es tomada por el nitrógeno del fragmento mercaptopiridínico (**5b**). El grupo tiol entra a la esfera de coordinación al sustituir un pirazol del fragmento Tp^{Me_2} (**5c**). Posteriormente, al reinsertarse el pirazol se da la activación del enlace S-H que permite una migración del hidruro saturando la posición gamma al metal y obteniendo el complejo **5**.

²¹ Gómez-Bonilla, A; Salazar-Pereda, V; Mendoza-Espinoza, D; González-Montiel, S; Castañeda-Ovando, A; Rojas-Lima, S; Sandoval-Chávez, C; López-Jiménez, J. Eur. J. Inorg. Chem. **2021**, 1244-1250.

Caracterización por difracción de rayos X.

La estructura molecular del complejo **5** (Figura 16) presenta al ligante Tp^{Me_2} coordinado de forma trihapto al centro metálico de Ir y el fragmento mercaptopiridínico de tipo quelato, así como el fragmento que proviene de la activación C-H del ligante 2,3-DMBD. La Tabla 2 muestra ángulos y distancias de enlace relevantes



Ir1-C8	2.035(11)	C12-C10-C9	109.4(12)
C8-Ir1-N1	88.6(4)	C12-C10-C11	109.4(12)

Tabla 2. Distancias y ángulos más relevantes del complejo **5**.

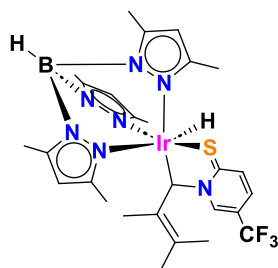
El átomo de iridio hexacoordinado permite proponer una geometría *pseudo*-octaédrica mostrando los ángulos N7-Ir1-N3 de (85.74°), N7-Ir1-N5 (89.04°), N5-Ir1-N3 (86.93°), C8-Ir1-S1 (84.73°) y C8-Ir1-N1 (88.64°) cercanos a 90°, con la única variación para el ángulo N1-Ir1-S1 (68.63°) que distorsiona el octaedro al quelatar el fragmento mercaptopiridínico.

La distancia del enlace entre S1-C2 (1.713 Å) corresponden a la distancia usual para la mercaptopiridina en su forma tiol quelatada.

Los ángulos de enlace entre C9-C8-Ir1 (133.90°) corresponden al sistema del alquilo metálico, así como la distancia de enlace entre C8-C9 (1.372 Å) que es consistente con un doble enlace C-C. Esto permite establecer que la presencia del fragmento 2,3-dimetilbut-1-en-1-il se encuentra conectado al centro metálico.

Caracterización del Complejo 6

Para el caso del complejo **6** no ha sido posible obtener espectros con alta pureza ya que este complejo es altamente inestable en disolución con tiempos de vida media de aproximadamente treinta minutos además de convertirse en una serie de otros compuestos. La purificación de **6** se realizó mediante una placa preparativa y evaporando las fracciones correspondientes. Los espectros presentados fueron realizados juntando las fracciones de varias reacciones realizadas.



Complejo 6

Figura 17. Estructura del complejo **6**.

Caracterización por RMN de ¹H

En el espectro de ^1H (Figura 18), se identifican las nueve señales características del ligante Tp^{Me_2} , incluyendo tres señales simples que integran cada una para un protón en 5.64, 5.62 y 5.55 ppm y que se asignan a los CH_{pz} . Además, se observan seis señales simples que integran para tres protones cada una de los CH_3_{pz} en 2.61, 2.27, 2.22, 2.14, 2.11, 1.85 ppm respectivamente.

Cabe mencionar que se observa una señal en -23.41 ppm indicando la presencia de un hidruro metálico de iridio usualmente localizado en el rango entre -22 a -25 ppm de acuerdo a la literatura.²⁴

Otro grupo de señales que se observan son las correspondientes al fragmento alquenílico dentro de la esfera de coordinación, así como la presencia de un fragmento mercaptopiridínico. Sin embargo, a causa de la poca concentración del complejo, el espectro en dos dimensiones COSY no muestra correlaciones claras por lo a través de los espectros HSQC y HMBC se identificaron las señales de ^1H y ^{13}C .

El juego de señales del fragmento mercaptopiridínico muestra señales características correspondientes a una señal doble y una doble de dobles que acoplan entre sí en 6.91 y 6.37 ppm y se asignan a H3 y H4 respectivamente. Además, la señal doble de dobles en 6.37 ppm presenta un acoplamiento con una señal simple en 8.10 ppm etiquetada como H6.

Para las señales de H-10, H-12 y H-13, se observan tres señales simples que integran para tres protones cada una, estas señales se localizan en 1.66, 1.42 y 1.13 ppm, respectivamente. Dichas señales, correlacionan entre sí en el espectro HMBC. Además, la señal del protón H-10 presenta una correlación con el protón H-8 localizado en 8.57 ppm.

Respecto a su desplazamiento, se propone que C-8 sea el átomo enlazado al átomo de iridio, sin embargo, mediante el espectro de ^1H no se puede intuir con certeza la conectividad del complejo.

²⁴ Seidel, W. F; Nozaki, K. *Organometallics*, **2022**, 41, 9, 1063-1066.

Caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El espectro de ^{13}C (Figura 19), muestra quince señales de carbono correspondientes al ligante Tp^{Me_2} , con tres señales asignadas a CH_{pz} en 108.2, 106.2 y 106.0 ppm. Las señales de $\text{CH}_{3\text{pz}}$ se presentan en 15.4, 15.0, 14.3, 13.3, 12.7 y 11.7 ppm, mientras que, para identificar las señales de carbonos cuaternarios se utilizó un espectro de HMBC localizándolos en 152.5, 150.7, 149.4, 144.6, 142.9 y 142.6 ppm.

Para el fragmento de la mercaptopiridina, el espectro de HSQC muestra la señal del carbono C-3 en 129.7 y las dos señales cuádruples con constantes de acoplamiento esperadas para $^3\text{J}_{\text{C-F}}$ en 139.4 y 127.0 ppm, etiquetadas como C-6 y C-4 respectivamente. Haciendo uso de las constantes de acoplamiento para uno y dos enlaces de C-F se etiquetaron las señales cuádruples en 123.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.1$ Hz) y 117.5 ppm (q, $^2J_{\text{CF}} = 34.8$ Hz) como C-7 y C-5, respectivamente. La última señal perteneciente a este fragmento se localiza en 183.12 ppm, sin embargo, al analizar sus correlaciones en HMBC, esta señal presentaba correlaciones con los protones H-6, H-4, H-3 y H-8, el último perteneciente al fragmento del residuo de 2,3-DMBD, la correlación en HMBC propone un acoplamiento del átomo de nitrógeno de la mercaptopiridina al fragmento 2,3-DMBD. Este acoplamiento implica la tautomerización de la mercaptopiridina a tiona estableciendo la conexión del azufre de la tiona al átomo de iridio por enlace dativo.

Para el fragmento residual de la activación del 2,3-DMBD el carbono C8 localizado en 57.6 ppm (con correlación en HSQC con H-8) se asigna al carbono enlazado al átomo de iridio y al átomo de nitrógeno de la mercaptopiridina. A través del HMBC se encuentran dos carbonos cuaternarios, el primero en 138.0 ppm etiquetado como C9 por la correlación con H8 y H-10, y el segundo en 122.85 etiquetado como C-11 que correlaciona con H-12 y H-13. Debido al desplazamiento químico de C-9 y C-11 se confirma su unión a través de un enlace doble. Finalmente, en el espectro HSQC encontramos a C-12, C-13, C-10 en 21.9, 19.9 y 16.10 ppm, respectivamente, donde se observa que los carbonos C-12 y C-13 están enlazados a C-11 y este a su vez se enlaza por un enlace doble a C-9, así mismo, el carbono C-9 conecta a C-10 y C-8 que acopla con el nitrógeno de la mercaptopiridina.

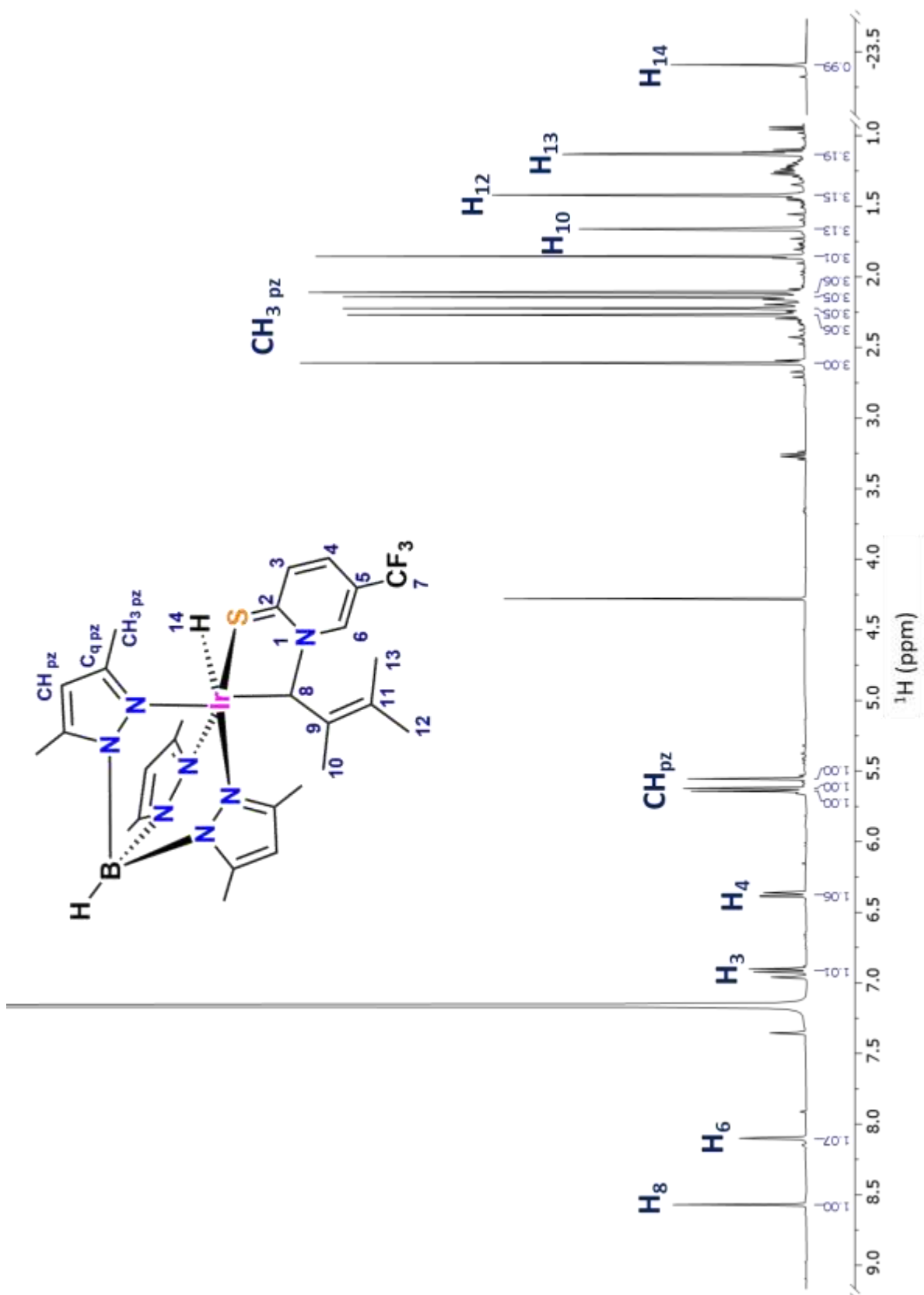


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para el complejo 6.

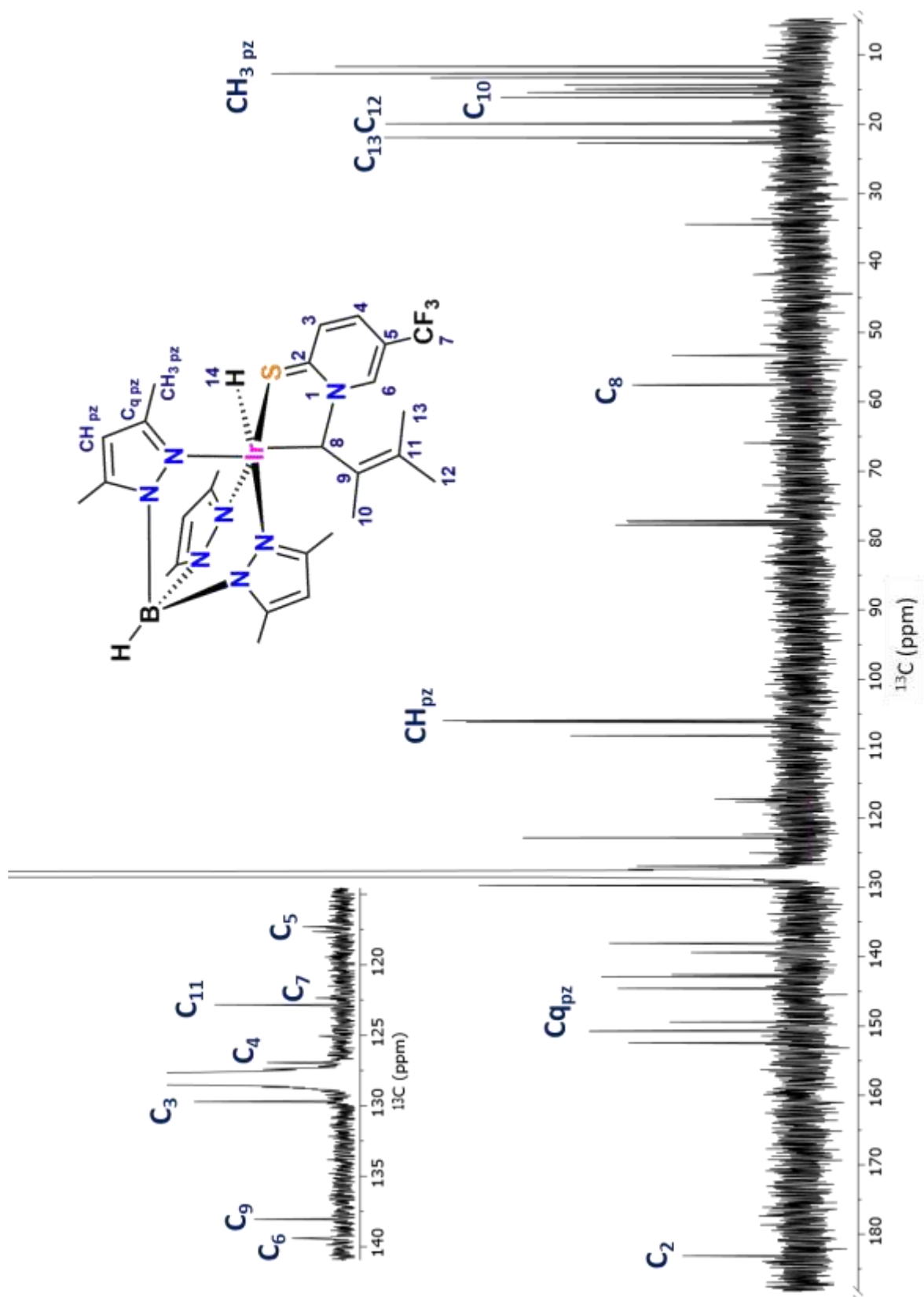


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 para el complejo 6.

Propuesta mecanística para la formación del complejo

Para el complejo **6**, sugiere la tautomerización tiol-tiona del fragmento mercaptopiridínico para posteriormente interactuar con la especie intermediaria de 2,3-dimetilutanodienilo (Figura 20).

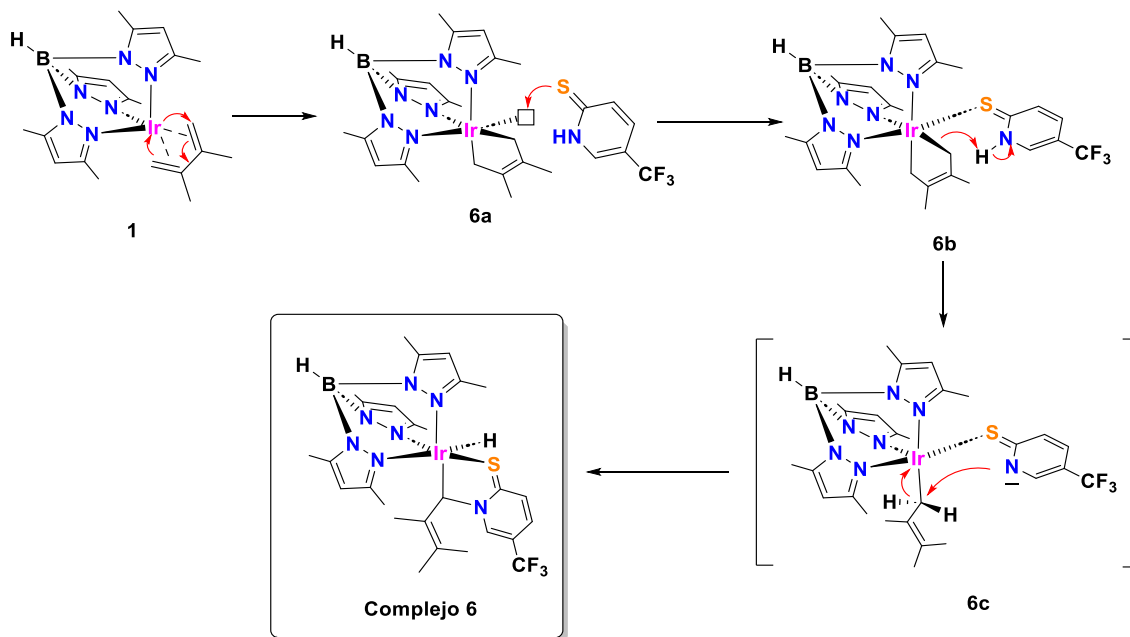


Figura 20. Propuesta mecanística de formación del complejo **6**.

La propuesta mecanística propone el reordenamiento del fragmento 2,3-DMBD a una especie de 16e⁻ con un fragmento butenodiilo y una vacante de coordinación (**6a**). Esta vacante es ocupada por el azufre del grupo tiona que proviene de una tautomerización (**6b**) seguido de la activación del enlace N-H. La activación del enlace N-H produce un estado de transición con una carga (**6c**) que acopla al fragmento residual del 2,3-DMBD y genera el hidruro obteniendo finalmente la estructura propuesta para el complejo **6**.

Caracterización por difracción de rayos X.

Al igual que los dos complejos anteriores, en la Figura 21, se observa la estructura molecular de **6** en donde se puede apreciar la presencia del ligante Tp^{Me2} trihapo al centro metálico además de un ligante hidruro y el acoplamiento del ligante mercaptopiridínico en su forma tiona con el fragmento 2,3-dimetilbut-2-en-1-il. Los ángulos y enlaces más importantes para el complejo **6** se muestran en la Tabla 3.

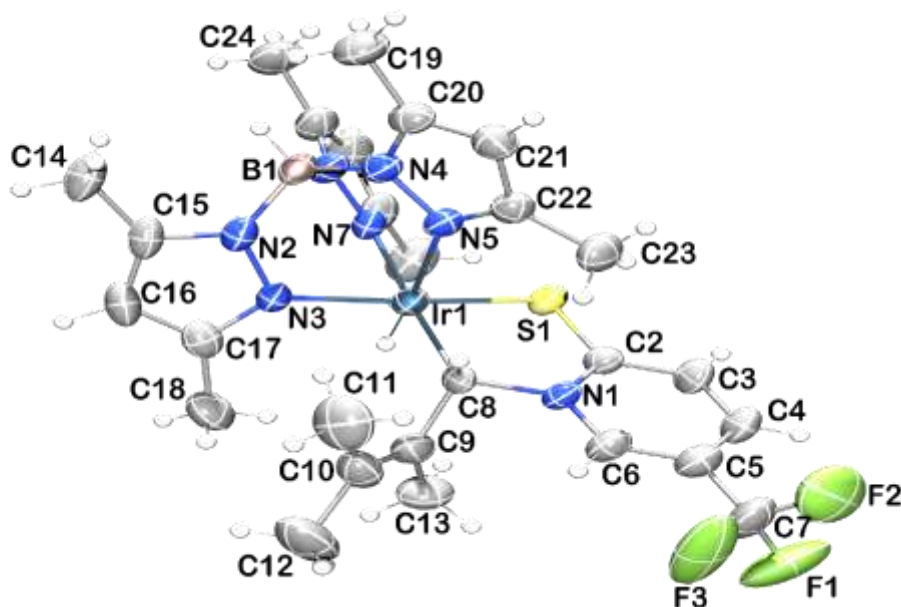


Figura 21. Estructura molecular del complejo **6**.

Longitud (Å)		Ángulo	
Ir1-S1	2.267(13)	N3-Ir1-N5	87.89(16)
N3-Ir1	2.102(4)	N3-Ir1-N7	82.47(15)
N5-Ir1	2.240(4)	N5-Ir1-S1	94.14(11)
N7-Ir1	2.125(4)	N7-Ir1-S1	91.29(11)
C8-Ir1	2.081(5)	N7-Ir1-N5	89.02(16)
C2-S1	1.683(5)	C8-Ir1-S1	86.47(12)
C8-C9	1.503(7)	C10-C9-C8	121.1(6)
C9-C10	1.347(8)	C10-C9-C13	122.5(6)
C9-C13	1.513(8)	C9-C10-C11	122.6(6)
C10-C-11	1.498(10)	C9-C10-C12	122.6(7)
C10-C12	1.514(9)	C11-C10-C12	114.7(6)
C8-N1	1.572(6)	C10-C9-C13	122.5(6)

Tabla 3. Distancias y ángulos más relevantes del complejo **6**.

El complejo **6** muestra una estructura ligeramente distorsionada al octaedro. Los ángulos de enlace del centro metálico hacia los diferentes átomos del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ presentan valores

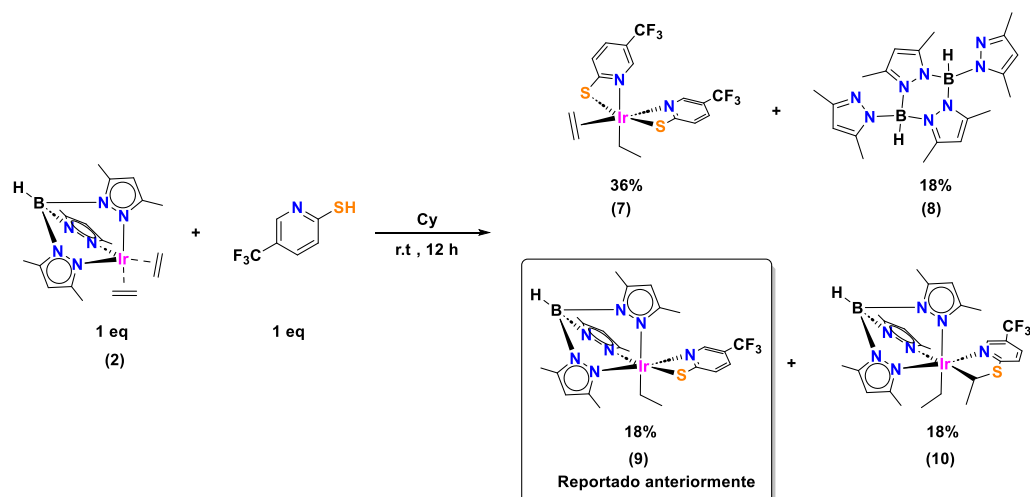
cercanos a los 90° entre: N3-Ir1-N5 (87.89°), N3-Ir1-N7 (82.47°), N5-Ir1-S1 (94.14°), N7-Ir1-S1 (91.29°), N7-Ir1-N5 (89.02°) y C8-Ir1-S1 (86.47°).

El fragmento derivado del 2,3-DMBD sufre una activación C-H hacia el fragmento dieno que va de η^4 a una η^1 como 2,3-dimetilbut-2-en-1-il acoplado al átomo de nitrógeno del fragmento mercaptopiridínico. La distancia entre los átomos C9-C10 es de 1.347 Å que corresponde a un doble enlace en la posición C9, además, los ángulos de enlace de C10-C9-C13 de 122.50° y para C11-C10-C12 de 114.70°, son consistentes para los átomos adyacentes al doble enlace.

Para el fragmento mercaptopiridínico, la distancia del enlace C2-S1 es de 1.683 Å, mientras que los dos complejos anteriores presentan una distancia entre 1.71 Å, esto permite proponer la posible tautomerización hacia la forma tiona. Por tanto, se propone que por tautomerización se activa al enlace N-H que se enlaza al átomo C-8 del fragmento del 2,3-DMBD a través del enlace C8-N1 de 1.572 Å.

Síntesis y caracterización de complejos derivados del $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina.

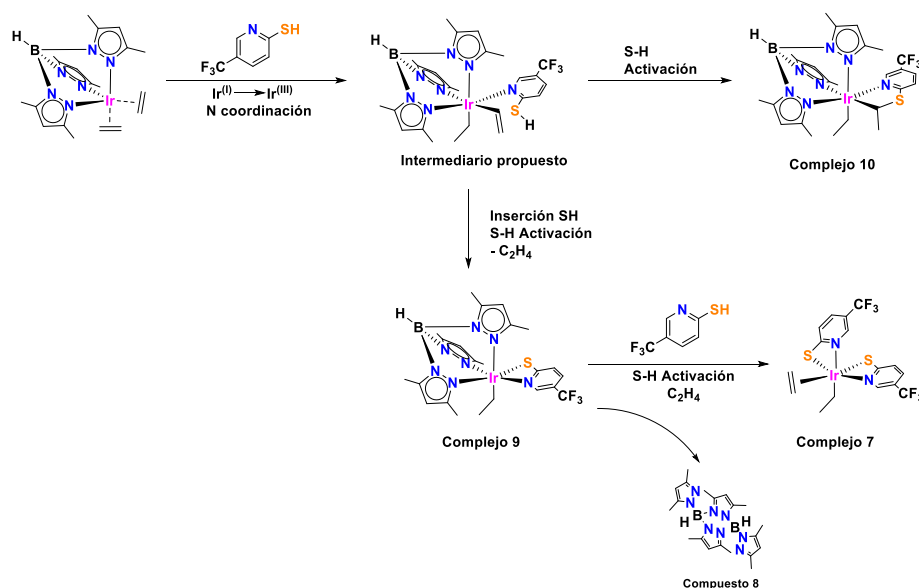
Posterior a la activación del fragmento mercaptopiridínico frente al complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-(CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2\text{))}]$ (**1**), se planteó reproducir la reacción del complejo isoelectrónico $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**) con el fin de explorar las condiciones de reacción frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina en cantidades equimolares en ciclohexano a temperatura ambiente por 12 horas (Esquema 15). Se obtiene un complejo organometálico de Ir(I) **7**, un subproducto orgánico de boro **8**, el complejo **9** reportado anteriormente y el complejo de Ir(III) **10**.



Esquema 15. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (2) en presencia de la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina.

Los complejos fueron aislados precipitando al compuesto 8 y posteriormente por dos columnas cromatográficas. La primera columna aísla al complejo 7 con una polaridad 9:1 éter de petróleo/éter etílico seguido de una mezcla roja compleja del complejo 9 reportado anteriormente y el complejo 10. La mezcla se llevó a columna nuevamente usando heptano/octano/pentano 1:1:1 como fase móvil separando a los complejos 9 y 10.

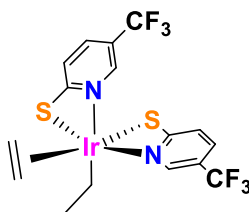
En el Esquema 16, se plantea la propuesta mecanística para la formación de los complejos 7, 9 y 10.



Esquema 16. Propuesta general de formación de los productos

Caracterización del complejo (7)

Con base en la Figura 23, el complejo 7 se genera con un rendimiento del 36%, siendo resultado de la descoordinación del ligante Tp^{Me_2} , el cual dimeriza en el medio de reacción generando un sólido blanquecino cuya estructura se etiqueta como pirazabol. El complejo 7 está conformado por dos fragmentos mercaptopiridínico, un fragmento η^2 : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ y un ligante etilo. La estructura propuesta se plantea inicialmente con base en los experimentos de RMN mono y bidimensionales.



Complejo 7

Figura 22. Estructura del complejo 7

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 23) del complejo 7 no se observan las señales correspondientes al ligante Tp^{Me_2} , proponiendo su descoordinación del átomo de iridio. Las siguientes señales que se observan son las correspondientes al ligante $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ constituida por una señal triplete que integra para un protón en las proximidades de 0.55 ppm (H-18) y dos señales dobles de cuádruples que se corresponden a los protones geminales en 1.46 y 0.86 ppm y que integran a un protón cada una de ellas (H-17a y H-17b). Las siguientes dos señales que se observan son referidas al sistema etilénico en 3.73 y 3.35 ppm integrando cada una de ellas para dos protones etiquetados como H-14 y H-15 del fragmento etileno.

En la región aromática se identifican dos juegos de señales correspondientes a los grupos mercaptopiridínicos, con base en las correlaciones observadas en el espectro COSY se asignan las señales en 8.08, 7.47 y 6.82 ppm correspondiente a los C-H del anillo aromático de una de las moléculas de mercaptopiridina, y en 8.74, 7.61 y 6.96 ppm se asignan las señales C-H de la segunda molécula de mercaptopiridina.

En el primer sistema mercaptopiridínico, se identifican dos señales dobles con una constante $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz integrando para un protón cada una en 7.47 y 6.82 ppm correspondientes a H-

4 y H-3, respectivamente. La señal simple en 8.08 ppm con integral de un protón corresponde a H-6 que es identificada a través de la correlación de C-4 en HMBC.

El segundo sistema de mercaptopiridina se identifica de la misma manera haciendo uso de experimentos COSY, HSQC y HMBC. Se identifican las señales H-10 y H-11 como dos señales dobles con una integral de uno y una constante $^3J_{HH}=8.5$ Hz localizadas en 7.61 y 6.96 ppm además de tener su señal simple integra a un protón en 8.74 ppm correspondiente a H-13

Caracterización por RMN de ^{13}C

En la Figura 24 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del complejo **7**. Como información en el espectro de RMN de 1H se observa claramente la pérdida del fragmento Tp^{Me_2} y se confirma con el espectro en dos HSQC donde, solo se observa la correlación del ligante etilo en 19.8 ppm correspondiente a C-18 y la señal en -10.5 ppm de C-17 característico para ligantes tipo etilo organometálicos y que se desplazan a campos altos por el apantallamiento con el centro metálico. Por otra parte, se localiza la señal del etileno en 57.1 ppm asignada como C-15 y C-16 siendo esta la que correlaciona con los protones H-14 y H-15 en el espectro HSQC.

Posteriormente, se encuentran las señales de los dos fragmentos mercaptopiridínicos. Las señales se identifican a través del espectro en dos dimensiones HSQC para localizar los carbonos C-6, C-4 y C-3 de la primera mercaptopiridina que se correlacionan con la señal en 143.7 ($^3J_{CF} = 4.9$ Hz), 132.4 ($^3J_{CF} = 4.9$ Hz) y 126.6 ppm, respectivamente. A partir de las constantes de acoplamiento C-F para uno de los carbonos y dos enlaces en conjunto con las correlaciones H4 y H6 en el espectro de HMBC se localizan dos señales cuádruples, la primera de C-7 en 120.8 ppm con $^1J_{CF} = 273.5$ Hz y la segunda de C-5 en 121.0 ppm con una constante $^2J_{CF} = 32.2$ Hz. Finalizando con el primer fragmento se encuentra la señal de C-2 en 182.1 ppm que presenta una correlación en HMBC con el protón H-3.

Finalmente haciendo uso de la correlación en HSQC y las constantes de acoplamiento C-F a tres enlaces, se localizan las señales del segundo sistema de mercaptopiridina con los carbonos C-10, C-11 y C-13 en 125.5, 127.2 ($^3J_{CF} = 4.9$ Hz) y 141.3 ($^3J_{CF} = 4.9$ Hz). De modo similar al primer sistema de mercaptopiridina se localizan los carbonos C-14 y C-12 en 120.8

($^1J_{\text{CF}} = 273.5$ Hz) y 122.3 ($^2J_{\text{CF}} = 32.2$ Hz) ppm respectivamente. Por último, a través del HMBC se identifica una señal en 185.5 ppm con correlación con el protón H-10 correspondiente al carbono C-9.

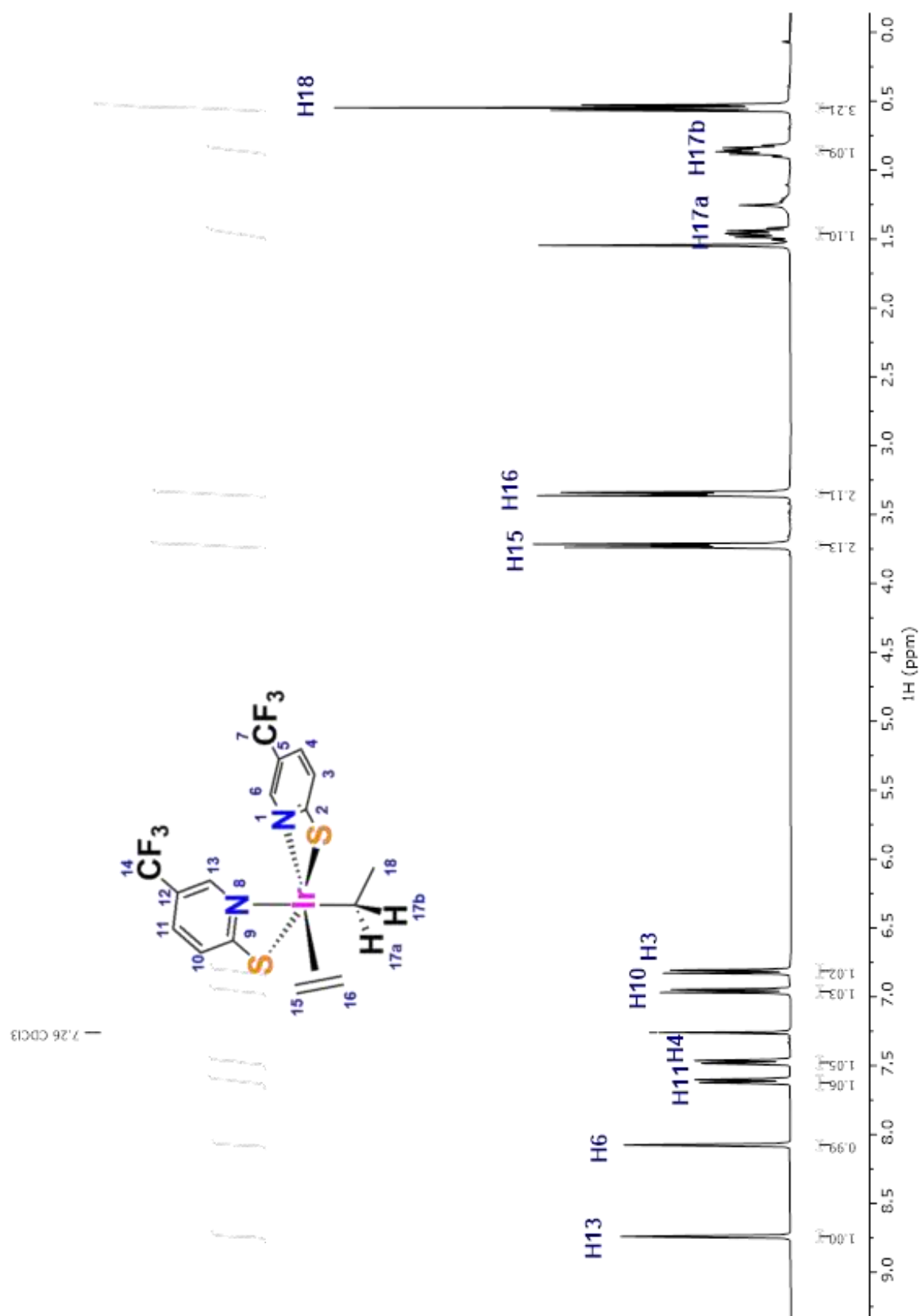


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo 7

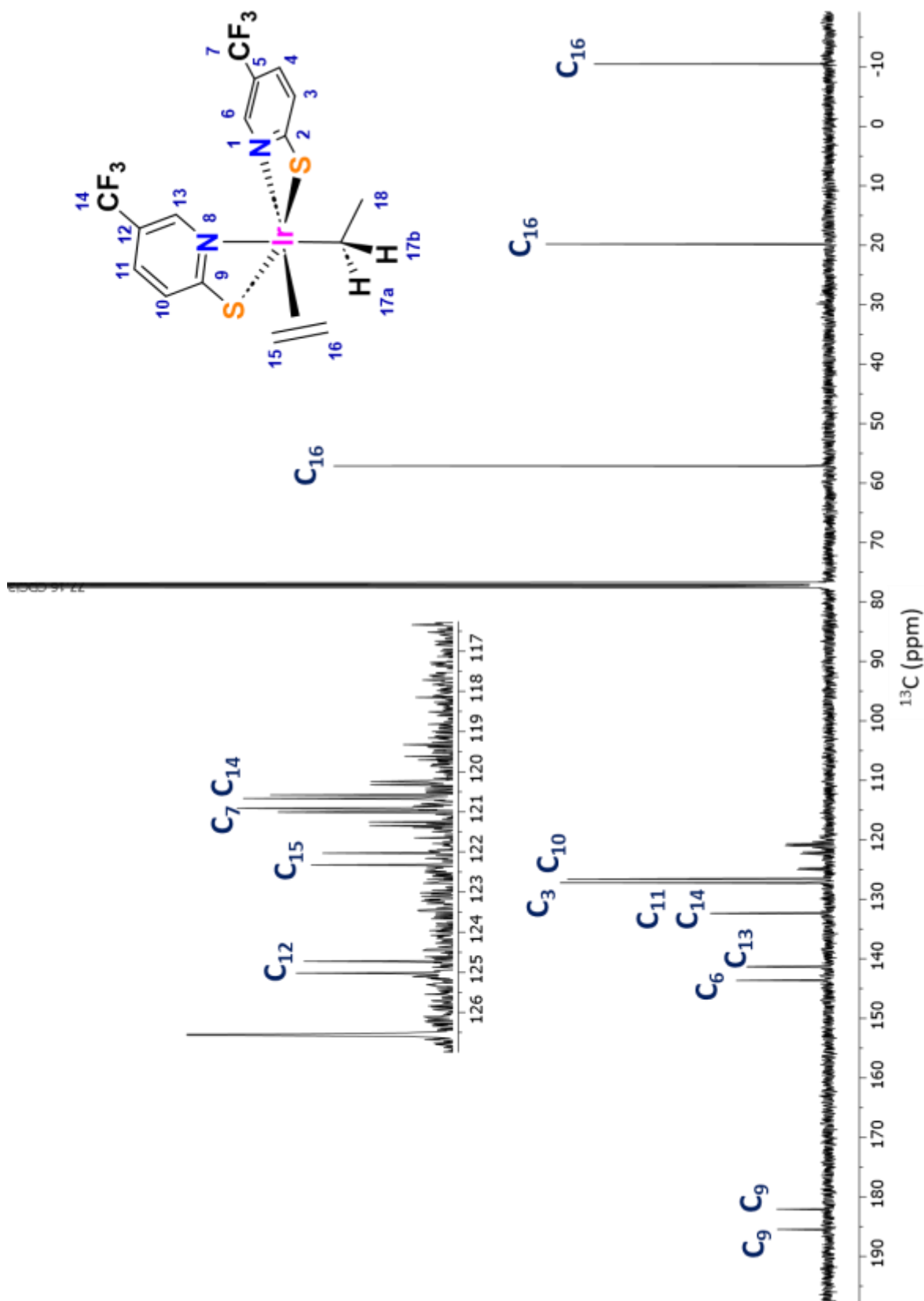


Figura 24. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo 7.

Propuesta mecanística para la formación del complejo.

La propuesta mecanística para la formación del complejo **7** (Figura 25) plantea al complejo **9** como un precursor el cual reacciona con un segundo equivalente del fragmento mercaptopiridínico y el etileno liberado al medio de reacción.

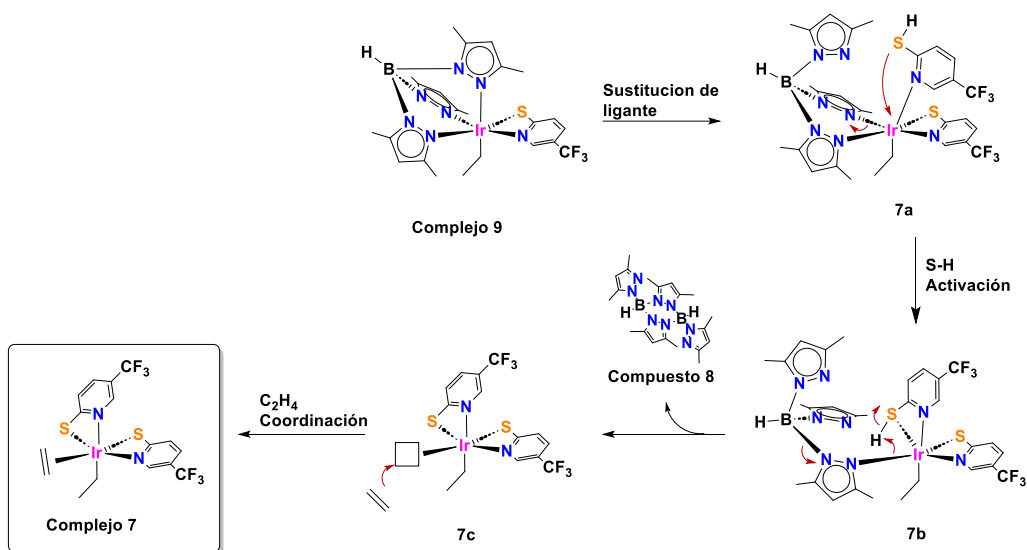


Figura 25. Propuesta mecanística del complejo **7**

El complejo **9** sufre de una sustitución de ligante de un anillo de pirazol del fragmento Tp^{Me_2} que cambia el modo de coordinación de $\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}$ a $\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Me}_2}$ por el nitrógeno del fragmento mercaptopiridínico (**7a**), seguido de una segunda sustitución de un pirazol del ligante Tp^{Me_2} por el grupo tiol de la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina obteniendo el complejo intermedio $[\kappa^1\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\kappa^2\text{-N,S-C}_6\text{H}_4\text{F}_3\text{NS})_2(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (**7b**). Posteriormente, el enlace S-H es activado por el anillo de pirazol del fragmento Tp^{Me_2} que es liberado al medio en dos partes como pirazol y el fragmento orgánico $\text{BH}(\text{Pz})_2$, este fragmento dimeriza en el medio generando al compuesto orgánico pirazabol. La liberación del fragmento Tp^{Me_2} abre una vacante de coordinación en el complejo **7c** que es tomada por el etileno del medio de reacción generado en la formación del complejo **7**.

Caracterización por difracción de rayos X.

A partir de la estructura molecular del complejo **7** (Figura 26), se confirma la pérdida del ligante Tp^{Me_2} proveniente del material de partida. Esto coincide con los resultados realizados por espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C . El estudio por difracción de rayos X se identifican dos moléculas de mercaptopiridína coordinadas tipo quelato hacia la esfera de coordinación por el átomo de nitrógeno y azufre de cada molécula. Así mismo se identifica un fragmento η^2 -etileno cuyos carbonos se etiquetan como C14 y C15. Otro ligante que se observa es el grupo etilo que se genera por la posible hidrogenación del segundo etileno proveniente del material de partida cuyos carbonos se etiquetan como C-16 y C-17.

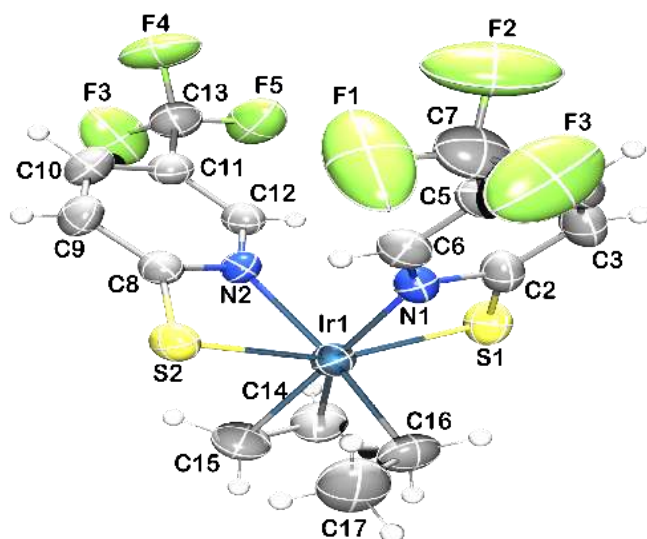


Figura 26. Estructura molecular del complejo **7**.

A continuación, en la Tabla 4, se muestran los ángulos y distancias más características del complejo **7**.

Distancia/Å		Angulo/°	
Ir1-S1	2.3808(12)	C15-Ir1-C14	37.0(2)
Ir1-S2	2.4011(11)	C16-Ir1-C14	91.8(2)
Ir1-N1	2.071(3)	C16-Ir1-C15	88.1(2)
Ir1-N2	2.180(3)	S1-Ir1-S2	155.24(4)

Ir1-C14	2.178(5)	N1-Ir1-S1	68.02(10)
Ir1-C15	2.160(5)	N1-Ir1-S2	91.15(10)
Ir1-C16	2.075(4)	N1-Ir1-N2	91.23(13)
S1-C2	1.731(5)	N2-Ir1-S2	67.08(9)
S2-C8	1.732(4)	C16-Ir1-S2	103.51(15)
C14-C15	1.376(8)		
C16-C17	1.509(7)		

Tabla 4. Distancias y ángulos más relevantes del complejo 7.

El complejo presenta una geometría distorsionada parecida a un octaedro distorsionado cuyos ángulos entre los quelatos mercaptopiridínicos, son N1-Ir1-S1 de 68.02° y N2-Ir1-S2 de 67.08°. Ambos ángulos que son menores a 90° son consistentes con ligantes coordinados de forma *cis* al octaedro, así como también la deformación de los ángulos entre ligante *trans* de 180.00° correspondiendo a los átomos S1-Ir1-S2, C16-Ir1-N2 155.24° y 170.51°, respectivamente.

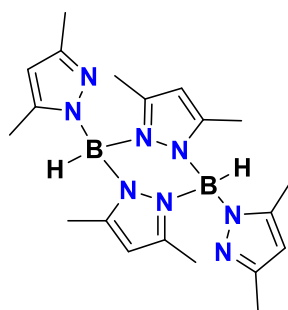
La distancia entre los átomos C14-C15 de 1.376 Å corresponde a un doble enlace C=C mientras que las distancias C15-Ir1 y C14-Ir1 entre 2.161 y 2.178 Å respectivamente, corroboran la hapticidad η^2 del grupo etileno.

La longitud de enlace entre los átomos C16-C17 es de 1.509 Å, consistente con un enlace simple C-C que refuerza la presencia del grupo etilo y explica las señales de protones geminales en RMN al resentir entornos químicos distintos.

El análisis de la distancia de los átomos S1-C2 (1.732 Å) y S2-C8 (1.7324 Å) comprueba que ambos fragmentos mercaptopiridínicos se encuentra en su forma tiol quelato con distancias similares a las reportadas en la literatura.

Caracterización del compuesto (8).

El precipitado de la reacción se filtra y se lava con pentano, el compuesto precipita como un sólido blanco. Se observa la dimerización del complejo Tp^{Me_2} formando la especie pirazabol. En el espectro crudo de reacción se observan señales correspondientes a un anillo de pirazol con lo que se puede proponer una estructura (Figura 27) con base en experimentos de RMN.

**Compuesto 8****Figura 27.** Estructura del compuesto 8.*Caracterización por RMN de ^1H*

El espectro de RMN de protón (Figura 28) muestra que el precipitado corresponde a un fragmento orgánico al no tener señales de fragmentos derivados de los etilenos ni mercaptopiridínico. No obstante, al obtener un complejo con la pérdida del fragmento Tp^{Me_2} sugiere que el sólido sea un subproducto del complejo 7 al perder dicho fragmento, además, en el espectro del crudo de reacción se observan señales del 3,5-dimetilpirazol libre en el medio de reacción. Se identifican dos señales en 5.95 y 5.66 ppm correspondientes a los protones CH_{pz} , sin embargo, las señales integran a dos protones cada una que sugiere un plano de simetría en la estructura y dos pirazoles con distinto entorno químico. Se identifican tres señales de metilos en la región alifática en 2.18, 2.06 y 1.75 que integran a seis, doce y seis protones respectivamente.

Las señales proponen ocho grupos metilo en la estructura y cuatro protones de CH_{pz} . Considerando el mecanismo para la obtención del complejo 7, se plantea la dimerización del Pz_2BH obteniendo la especie de pirazabol.

La estructura plantea que las señales en 5.95 y 5.66 ppm corresponden a los protones H-1 y H-6, por medio de los espectros HSQC y HMBC se localizan las señales en 2.18 que integra a seis protones, 2.06 con una integral de doce protones y 1.75 ppm integrando a seis protones, estas señales se identifican como H-4, H-3 y H-8 respectivamente.

Caracterización por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Para la identificación de señales en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, (véase Figura 29) se utilizó los espectros de HSQC para localizar las señales que correlacionaran con su respectivo protón.

Se identifican las señales de los carbonos de los metilos del 3,5-dimetilpirazolil en 13.9, 12.3 y 11.4 ppm que correlacionan con los protones H-4, H-3 y H-8 respectivamente y son propios de C-4, C-3 y C-8.

Las señales en 109.2 y 106 corresponden a las señales de CHpz, que se correlacionan en HSQC con los protones H1 y H6. Se separan las señales haciendo uso del HMBC con el que se identifican los carbonos de cada pirazol siendo la señal de 109.2 ppm la correspondiente a C-1 al correlacionar con H-3 y en 106 ppm la señal de C-6 que muestra una correlación con los protones de H-8 y H-4.

Finalmente se observan las señales de los carbonos cuaternarios del 3,5-dimetilpirazol, localizando en 148.8 y 143.3 ppm señales que a través del HMBC se etiquetan los carbonos C-5 y C-7 al correlacionar con H-6. A su vez, la señal en 147.9 ppm se identifica como C-2 por la correlación en HMBC con H-1.

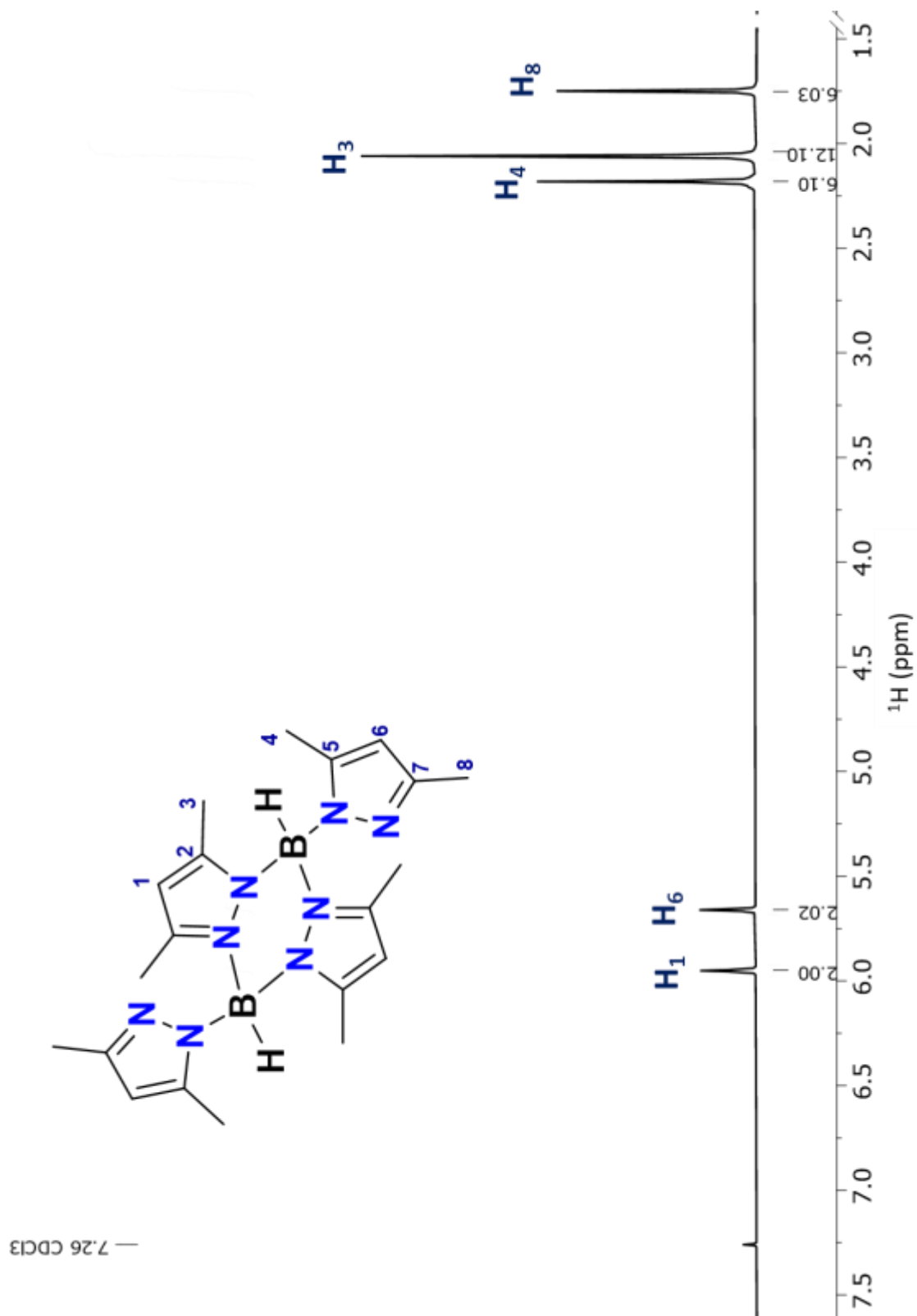


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo 8.

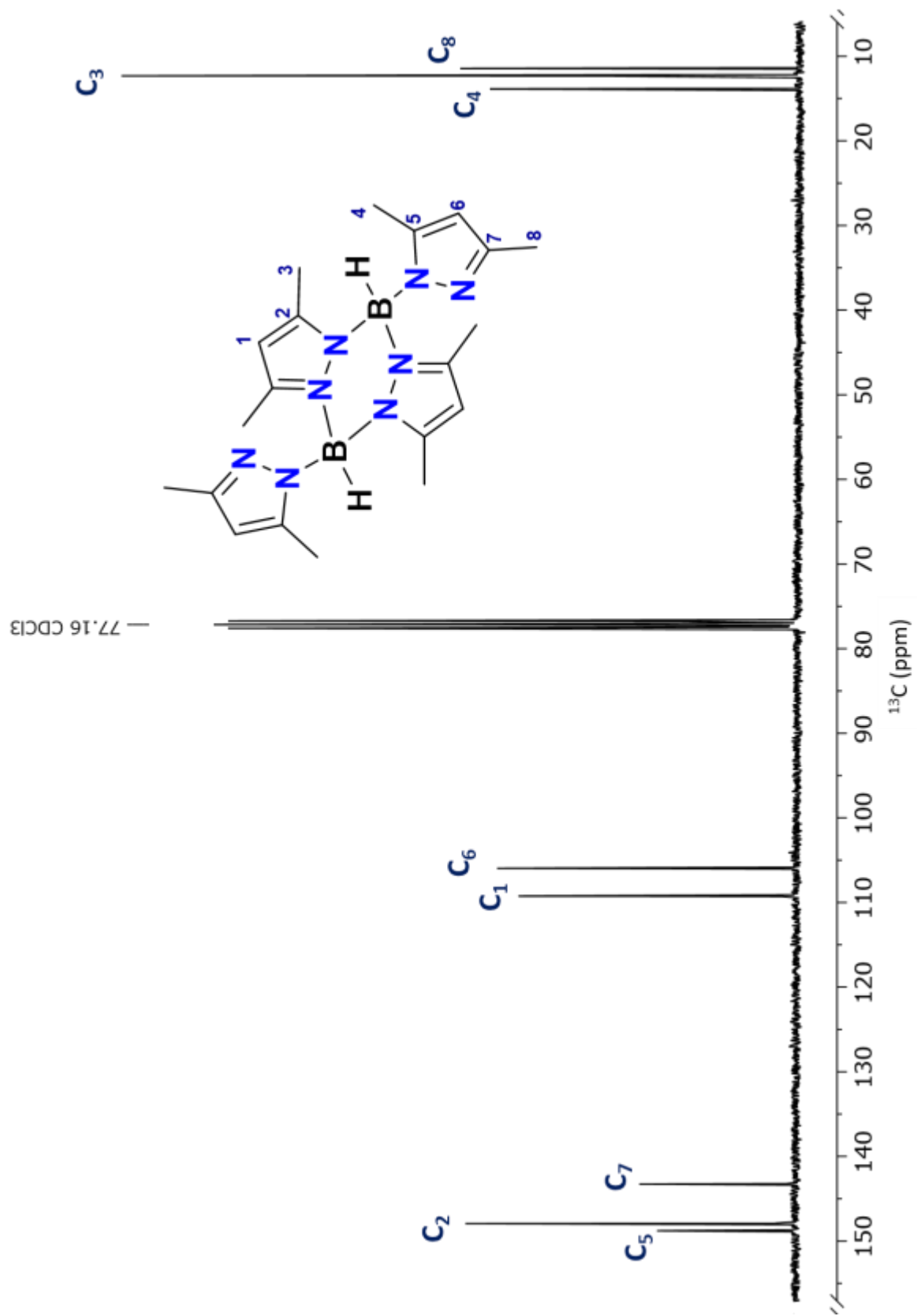


Figura 29. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del complejo 8

Caracterización por difracción de rayos X.

Como se ha mencionado anteriormente la pérdida del ligante Tp^{Me_2} de la esfera de coordinación del átomo de Ir, el fragmento se aísla un compuesto dimérico orgánico de boro simétrico reportado como pirazabol.²⁵ Cabe mencionar que la cristalización de este fragmento en CH_2Cl_2 y mediante el estudio por difracción de rayos X se determina la existencia de un dímero de boro unido dos anillos de pirazol puente entre ambos átomos de boro. La representación ORTEP se muestra en la Figura 30.

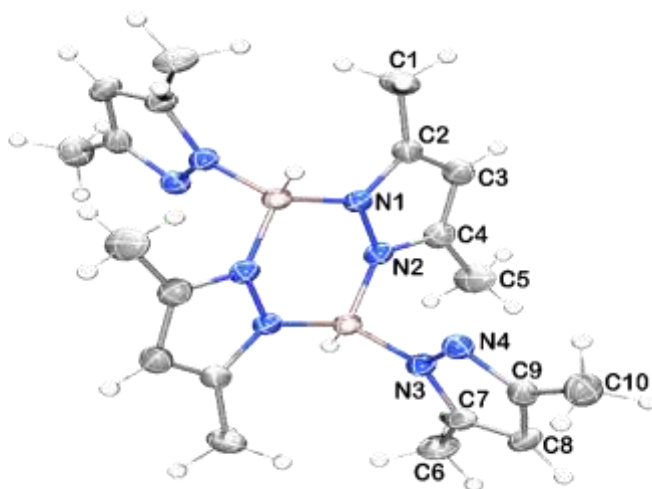


Figura 30. Estructura molecular del complejo **8**.

Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se encuentran reportadas en la Tabla 5.

Longitud		Ángulo	
N1-B1	1.5558(19)	N2-N1-B1	124.76(11)
N2-B1 ¹	1.5571(18)	N3-B1-N1	109.35(11)
N3-B1	1.5305(19)	N3-B1-N2 ¹	109.19(11)
N1-N2	1.3689(15)		
N3-N4	1.3772(16)		

Tabla 5. distancias y ángulos representativos del complejo **8**.

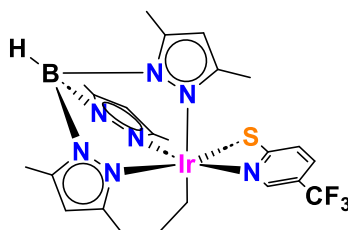
²⁵ Nieto, C; Sanz, D; Claramunt, R; Alkorta, I; Elguero, J; *Cordination chemistry reviews*, **2022**, 473

Mediante su análisis estructural, se corrobora el enlace puente por un anillo de pirazol entre ambos átomos de boro teniendo en cuenta las distancias N1-B1 (1.556 Å) y N2-B2 (1.557 Å) además de la distancia entre N1-N2 (1.369 Å) reportadas para el anillo de pirazol.

De esta forma se corrobora la geometría tetraédrica de la especie borato cuyos ángulos de enlace entre el N3-B1-N1 y N3-B1-N2 son de 109.35° y 109.19° propios para una geometría tetraédrica.

Caracterización del complejo (9)

El análisis de los espectros de RMN propone la estructura del complejo **9** (Figura 31) anteriormente reportado por Gómez y colaboradores. El complejo se obtiene con un rendimiento del 18%. Se obtiene en forma de mezcla con el complejo 10, los cuales se separaron por cromatografía en columna utilizando una mezcla de heptano:octano:pentano 1:1:1



Compuesto 9

Figura 31. Estructura del complejo **9**.

Los espectros de RMN tanto de ^1H (Figura 32) como de ^{13}C (Figura 33) muestran desplazamientos químicos consistentes a los reportados. La formación del complejo **9** en el seno de reacción es necesaria para la formación de los complejos **7** y **8**.

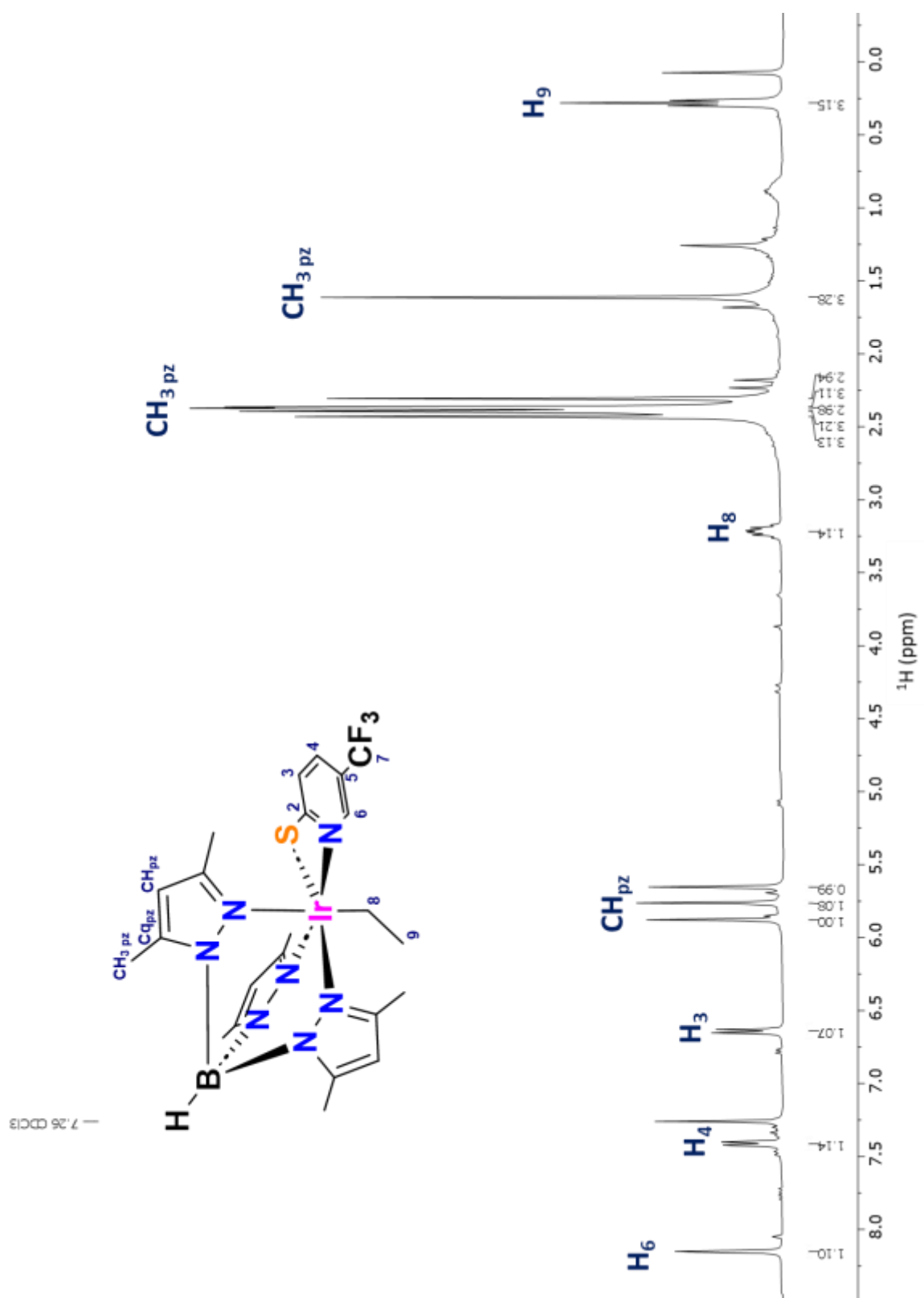


Figura 32. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo **9**.

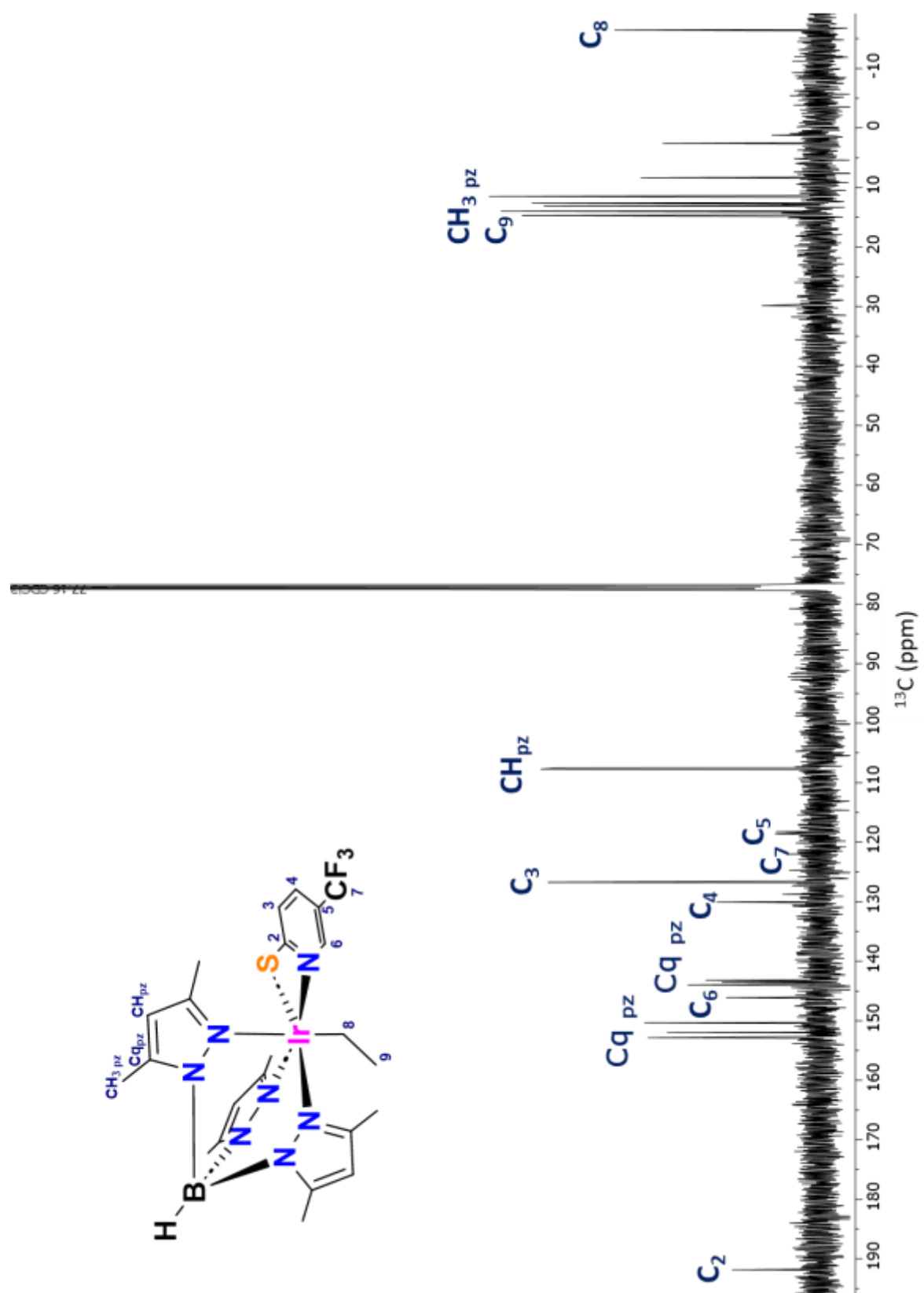
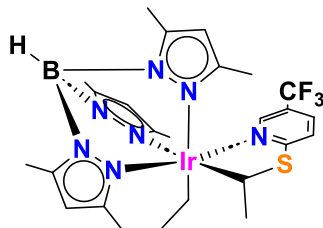


Figura 33. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del complejo **9**.

Caracterización del complejo (10)

En la figura 34, se observa la estructura propuesta para el complejo 10, con base en los experimentos de RMN. La estructura se propone con base en los experimentos de RMN.



Compuesto 10

Figura 34. Estructura del complejo 10

Caracterización por RMN de ^1H

En la Figura 35, se muestra el espectro de RMN ^1H del complejo 10, donde se observan las señales características del fragmento Tp^{Me_2} . Inicialmente se presentan tres señales, en 5.74, 5.65 y 5.54 ppm que integra para un protón cada una, estas señales corresponden a los tres C-H de los anillos de pirazol, consistente con un patrón asimétrico. Referente a las seis señales en la región de los alifáticos correspondientes a los $\text{CH}_{3\text{pz}}$, cuya integral es 3:3:3:3:3:3, estas se observan en la región entre 2.67, 2.39, 2.19, 2.18, 2.18 y 1.91 ppm respectivamente.

Otro juego de señales son las correspondientes a los protones H-10a y H-10b, las cuales se presentan como dos señales dobles de cuádruples que integran para dos protones en 1.7 y 0.90 ppm y una señal triple que integra para tres protones en 0.92 ppm etiquetado como H-11. Los desplazamientos químicos los soporta el espectro en dos dimensiones COSY cuya correlación se presenta entre ellas y el ligante etilo.

En la misma región, también se localiza a H-9 como una señal doble que integra para tres protones en 1.41 ppm la cual correlaciona de acuerdo con el espectro COSY con una señal cuádruple en 6.98 ppm etiquetada como H-8. Se interpreta como un fragmento etilo, sin embargo, la señal doble y la aparición de solo una cuádruple plantea que este fragmento tiene otro acoplamiento además del centro metálico. Por medio del espectro de HSQC y HMBC se observa que la señal de H-8 se correlaciona con el carbono C-2 del ligante mercaptopiridínico. En la región de aromáticos, se observa un juego de señales para el anillo

aromático particularmente la señal simple en 7.98 ppm y las dos señales dobles en 6.29 y 6.85 ppm que integran para un protón asignadas para los protones H-6, H-4 y H-3.

Caracterización por RMN de ^{13}C

El espectro de RMN de ^{13}C y el espectro en dos dimensiones HSQC (Figura 36) se identifican las siguientes señales:

Inicialmente seis señales en 12.95, 12.85, 12.53, 12.11, 11.65 y 11.59 ppm son asignadas a los grupos $\text{CH}_{3\text{pz}}$ del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$, así como tres señales correspondientes a los CH_{pz} en 107.35, 106.53 y 106.19 ppm. Posteriormente, en el espectro en dos dimensiones de HMBC se etiquetan como C_{qpz} las señales que correlacionan con los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ y con los CH_{pz} en 149.91, 149.03, 148.10, 141.90, 141.53 y 141.42 ppm completando las señales esperadas para el ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$.

Para el ligante etilo se observan dos señales en 26.2 (C-9) y -13.5 (C-10) ppm respectivamente, las cuales se correlacionan con los protones H-9, y las señales de H-10a y H-10b respectivamente. La señal en C-10 se desplaza a campo alto por el enlace C-Ir que protege al carbono en posición alfa.

Se localizan otras dos señales en la región de carbonos alifáticos en 51.3 y 26.2 ppm que correlacionan con los protones H-8 y H-9 propiamente. Las integrales de los protones H-9 y H-8 plantea que el ligante etilo se acopla con C-8.

Referente a las señales del ligante de mercaptopiridina acoplado, se identifican a través del HSQC a los carbonos C-6, C-4 por sus señales múltiples del acoplamiento C-F en 137.3 y 128.7 ppm respectivamente. Además, se localiza a la señal del carbono C-3 en 123.7 ppm.

Para los carbonos C-5 y C-7, a través del espectro HMBC se identifican sus respectivas correlaciones en 127.5 y 116.4 ppm para los protones H-6 y H-4. En relación al carbono C-2, se utilizó el espectro de HMBC y su correlación con el protón H-3. De esta manera se etiqueta la señal en 180.4 ppm, el desplazamiento a frecuencias altas es causa de la conectividad a un enlace a dos átomos electronegativos siendo el azufre del grupo tiol y el nitrógeno de la piridina.

La observación detallada del espectro de HMBC permite identificar una correlación del carbono C-2 con las señales del protón H-8 que se plantea la conectividad del azufre hacia la señal de C-8.

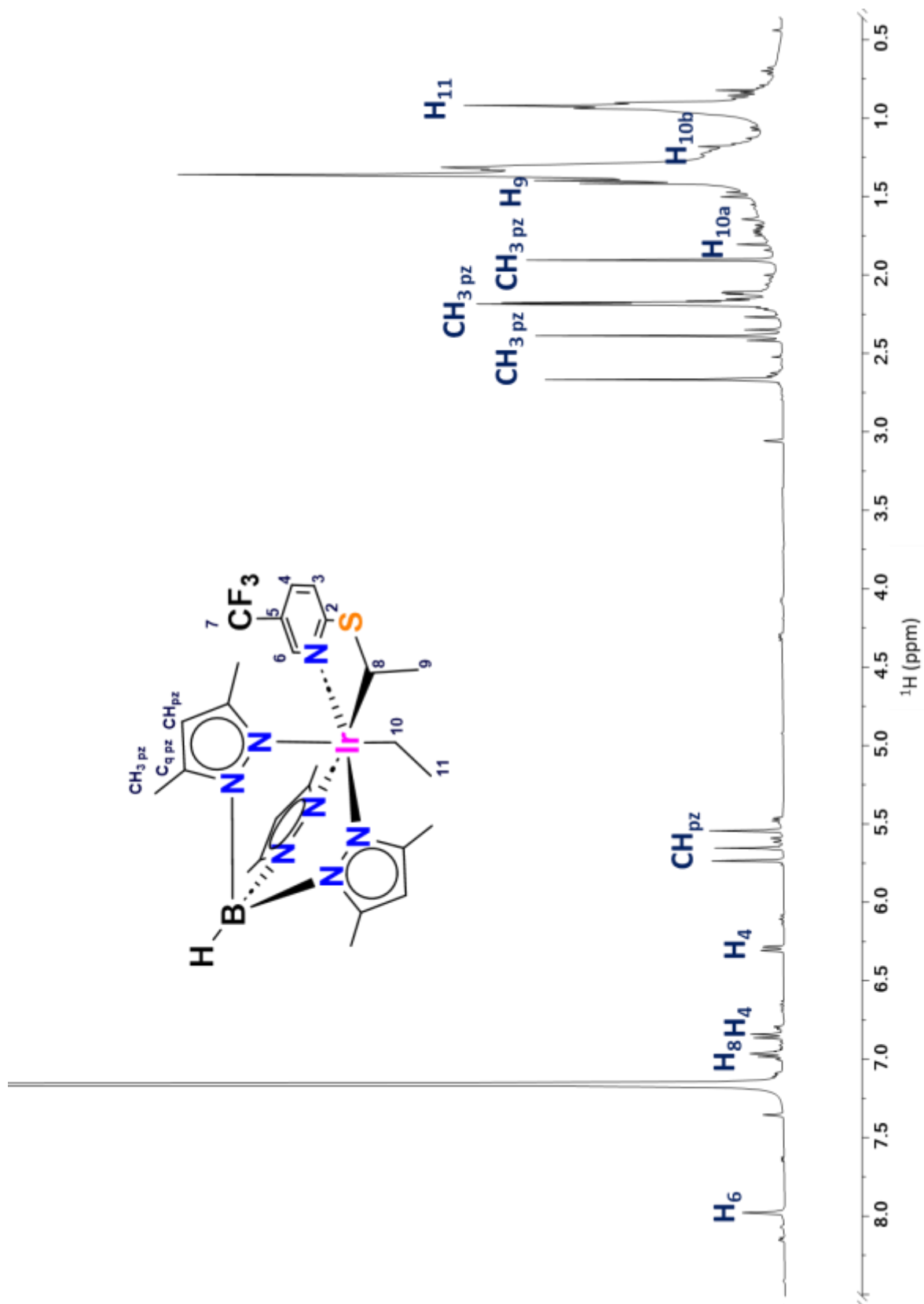


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 del complejo **10**.

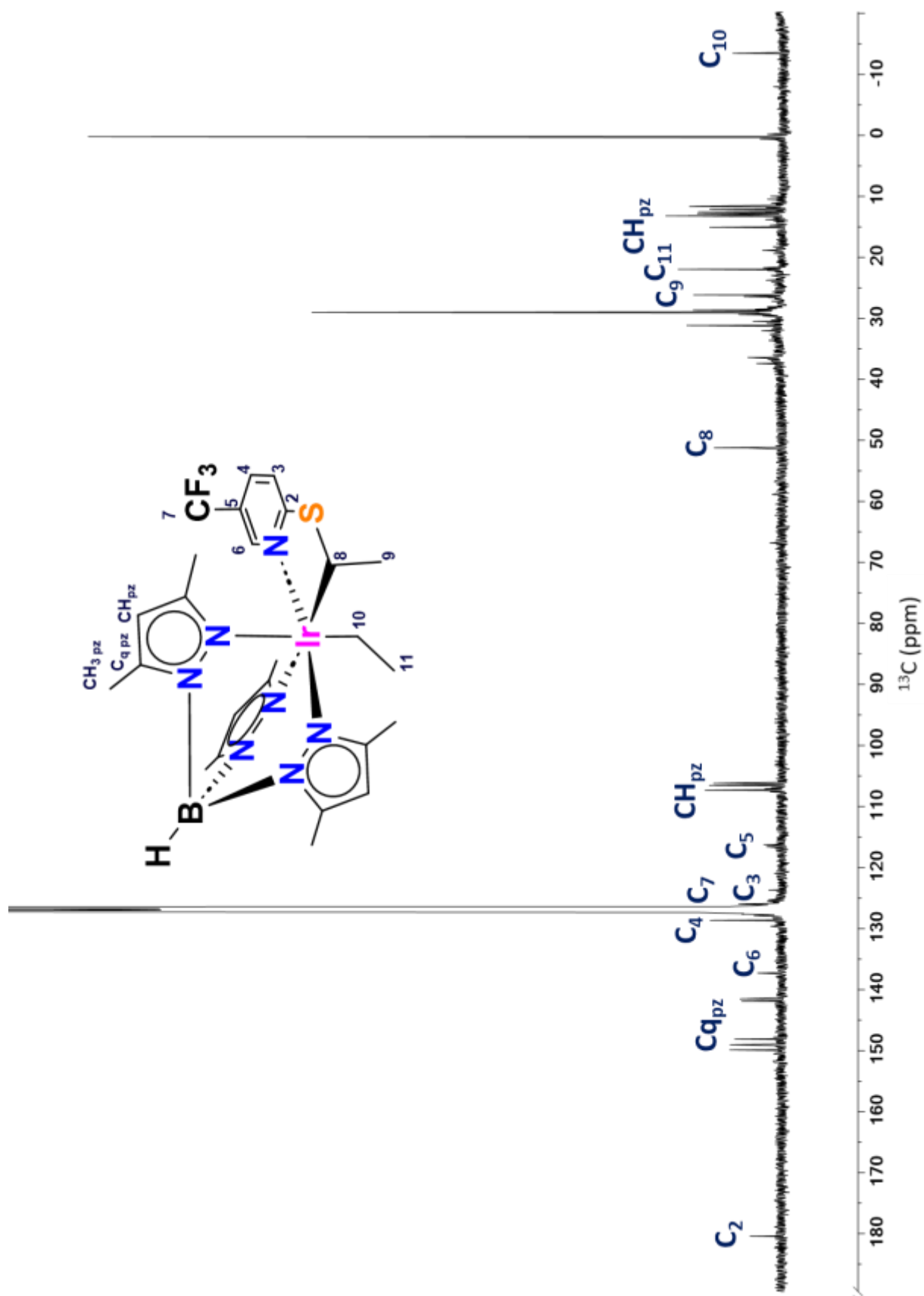


Figura 36. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 del complejo 10.

Propuesta mecanística del complejo

Como propuesta mecanística para la formación del complejo **10** (Figura 37) se propone al intermediario de la oxidación del centro metálico de la misma manera que para el complejo **9**. Posteriormente la coordinación del fragmento mercapto y una hidrogenación en posición distinta que para el complejo **9**.

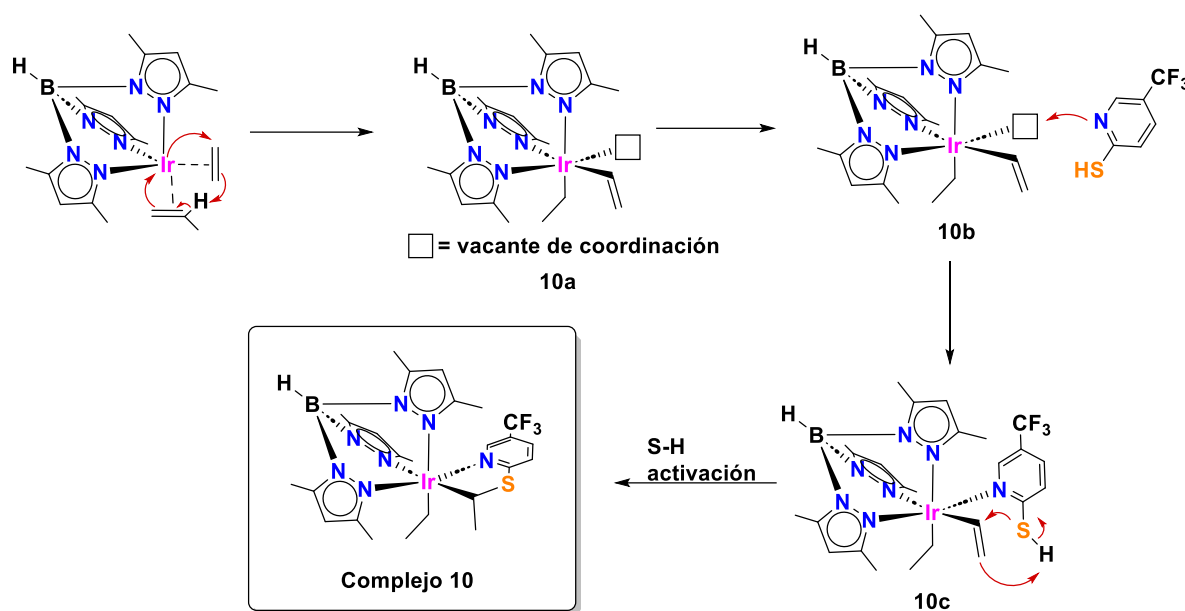


Figura 37. Propuesta mecanística del complejo **10**.

La propuesta Mecanística plantea la oxidación del centro metálico de Ir(I) a Ir(III) en la formación del intermediario etilo-vinilo de $16e^-$ (**10a**). Al formar la vacante de coordinación, el nitrógeno de la mercaptopiridina es coordinado a la vacante completando los $18e^-$ (**10b**). Posteriormente, se sugiere una especie intermedia, la cual sufre la activación directa del enlace S-H (**10c**), posterior hidrogenación en donde la posición beta al metal y acoplando el azufre en el carbono alfa del fragmento vinilo se obtiene el complejo **10**.

CONCLUSIONES.

A partir de los experimentos realizados y el análisis exhaustivo sobre el sistema de complejos de Ir se llegan a las siguientes conclusiones.

- La reactividad del complejo dieno $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=C(Me)C(Me)=CH}_2)]$ (**1**) y el sustrato 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina conduce a la formación de al menos tres nuevos complejos de Ir(III) (**4**, **5** y **6**) con interesantes activación S-H y N-H, así como distintos modos de coordinación por parte del ligante mercaptopiridínico.
- La adición de segundo equivalente de 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina al complejo **5** genera al complejo **4**. La premisa establece una propuesta mecanística de **4** utilizando a **5** como intermediario de reacción.
- Fue posible proponer una propuesta mecanística para la formación del complejo **6** donde se justifica la poca conversión del complejo en el seno de reacción, así como su inestabilidad.
- La reactividad el complejo bisetilénico $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**) frente a la 5-(trifluorometil)-2-mercaptopiridina promueve la formación de los complejos mayoritarios de Ir(III) **7**, **9** y **10**, además de un subproducto orgánico de boro (**8**).
- Fue posible proponer una propuesta mecanística para los complejos **7** y **8** que derivan de la formación del complejo **9** reportado anteriormente.
- La presencia del grupo CF_3 modifica la acidez del grupo tiol lo que aumenta la afinidad del enlace S-H a presentar interesantes activaciones. La premisa es consistente con los resultados obtenidos que muestran la hidrogenación en posición α y β del fragmento etileno generando a los complejos **9** y **10**.

Capítulo II.

Pruebas de actividad catalítica de los complejos de iridio en transferencia de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

Antes de la década de 1950, la síntesis química se centraba únicamente en la transformación de grupos funcionales a través de varios pasos de reacción, los procesos de síntesis eran poco tolerantes a otros grupos funcionales y se volvían ineficientes al presentar rendimientos generales de reacción bajos (Figura 38-a).²⁶

Posteriormente, en la década de 1970, llegaron los acoplamientos cruzados mediados por compuestos organometálicos, generando rutas de síntesis selectivas y tolerantes a otros grupos funcionales. Sin embargo, la gran cantidad de pasos consecutivos y la generación subproductos a lo largo de la ruta representaban un reto en la ruta de síntesis. (Figura 38-b).

A partir de 1990, el auge de las activaciones C-H y C-C, así como la postura de una química verde, llevaban a la investigación química a proponer la implementación de procesos catalíticos utilizando este tipo de activaciones. El avance de las activaciones catalíticas modernizaba las rutas de síntesis al eliminarse varios pasos de reacción disminuyendo los subproductos, aumentando el rendimiento y optimizando la economía atómica en la síntesis de moléculas funcionalizadas (Figura 38-c).²⁴

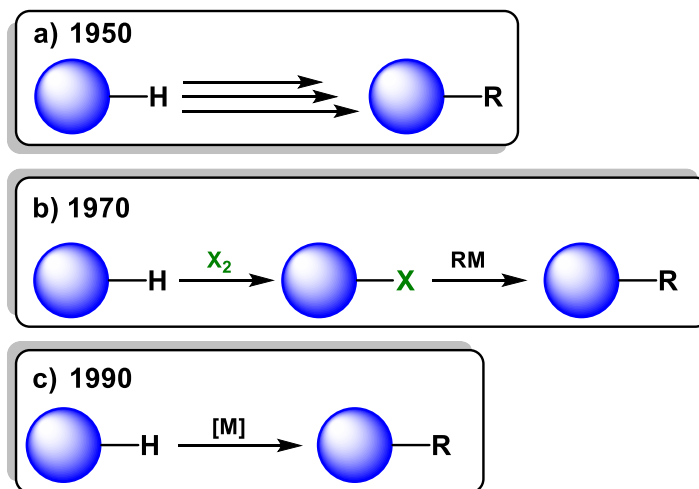


Figura 38. Avance de las transformaciones químicas.

²⁶ Rogge, T., Kaplaneris, N., Chatani, N. *Nat Rev Methods Primers* **2021**, 1, 43.

TON y TOF

La eficiencia en las reacciones catalíticas no se centra solo en el rendimiento, si bien el rendimiento de reacción debe de ser cuantitativo en comparación con sus rutas de síntesis clásicas, también se debe de evaluar la degradación del catalizador. La medida de evaluar la eficiencia de un ciclo es mediante el número de transformaciones o *turnover number* (TON). El TON se define generalmente como el número de moles de sustrato que puede transformar un mol de catalizador antes de ser degradado (Figura 39), idealmente se buscaría obtener un TON que tienda a infinito que describiría un catalizador que no se degrada. El TON se puede establecer en función del rendimiento, a mayor TON mayor rendimiento.²⁷

$$\text{TON} = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de catalizador}}$$

Figura 39. Cálculo de numero de transformaciones (TON)

El TON es una medida de importancia en la eficiencia catalítica, sin embargo, puede ser ambiguo como única medida de eficiencia, podría implicar reacciones con TON demasiado alto con tiempos de reacción exagerados con respecto a rutas clásicas. La ambigüedad del TON llevo a cuantificar las transformaciones con respecto al tiempo (Figura 40), definiendo así a la frecuencia de transformaciones o *turnover frequency* (TOF). El TOF se relaciona con el tiempo que este activo el catalizador.²⁵

$$\text{TOF} = \frac{\text{número de transformaciones (TON)}}{\text{tiempo (t)}}$$

Figura 40. Cálculo de la frecuencia de transformaciones (TOF)

En conjunto, el TON y TOF establece una medida de referencia para establecer catálisis más eficientes y claras en una reacción química. Idealmente se buscaría una catálisis con TON y TOF altos que plantea un caso donde el catalizador está constantemente activo sin degradarse.

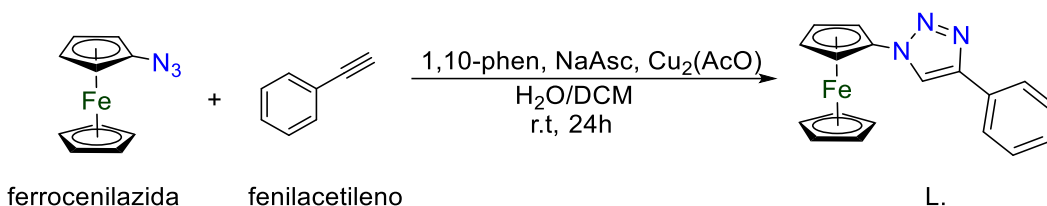
25

²⁷ Hassanzadeh-Afruzi, F. *Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions*, Elsevier, 2022.

Catálisis homogénea

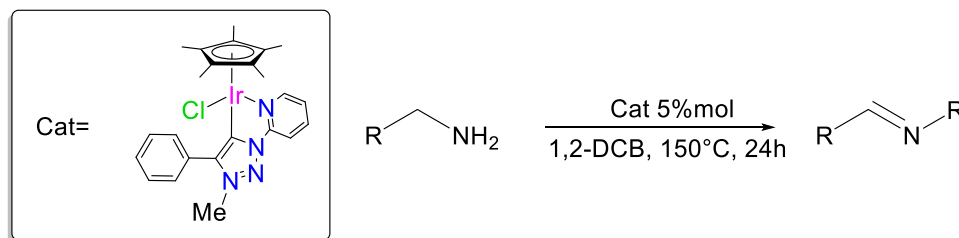
La catálisis de forma general se puede dividir en dos categorías principales, catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La clasificación depende del estado de agregación del catalizador y el sustrato.

La catálisis heterogénea implica que el catalizador y el sustrato están en distintas fases, esto puede ser solido-liquido, gas-liquido o incluso con disolventes no miscibles obtener un líquido-líquido. Esta catálisis presenta una mayor facilidad en la separación del producto y para detener las reacciones al separar las fases. Un ejemplo de esto es el reportado por Skoch y colaboradores en 2020, en los que realizaron una catálisis CuAAC en distintas fases. (Esquema 17).²⁸



Esquema 17. Catálisis CuAAC heterogénea.

Por otro lado, en la catálisis homogénea tanto el catalizador como el sustrato se encuentran en la misma fase. la dificultad principal es la separación de los productos del seno de la reacción implicando un proceso de purificación más rigurosa. Un ejemplo de esta catálisis fue reportado en 2017 por Valencia y colaboradores, en la que se reporta una deshidrogenación de aminas en 1,2-diclorobenceno (1,2-DCB) (Esquema 18).²⁹



Esquema 18. catálisis homogénea reportada por Valencia.

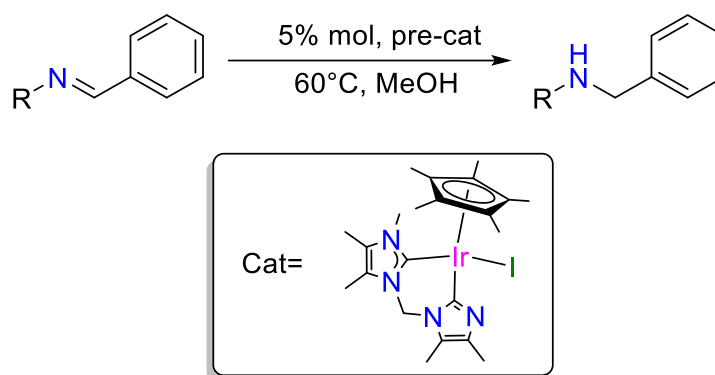
²⁸ Skoch, K; Vosalho, P; Cisarova, I; Stepnicka, P. Dalton Trans. **2020**, 49, 1011-1021.

²⁹ Valencia, M; Pereira, A; Müller-Bunz, H; Balderrain, T; Pérez, P; Albrecht, M. Chem. Eur. J. **2017**, 23, 37, 8901-8911.

Transferencia de hidrógeno

La transferencia de hidrógeno catalizada es una de las reacciones ampliamente estudiadas. En la hidrogenación catalítica se utiliza H_2 para reducir grupos funcionales como los carbonilos, iminas, alquenos, etc. Sin embargo, una de las desventajas es la explosividad del H_2 gaseoso, por lo tanto, se buscaron alternativas viables.

La transferencia de hidrógeno permite hidrogenar a un grupo funcional utilizando fuentes de hidrógeno distintas a H_2 . En el proceso se utilizan metales de transición para extraer en forma de hidruros a hidrógenos de otros grupos funcionales (usualmente alcoholes). Un ejemplo de esto es el reportado por Aznarez y colaboradores (2016), donde se reporta la hidrogenación de una imina utilizando iPrOH como fuente de hidrógeno (Esquema 19).³⁰

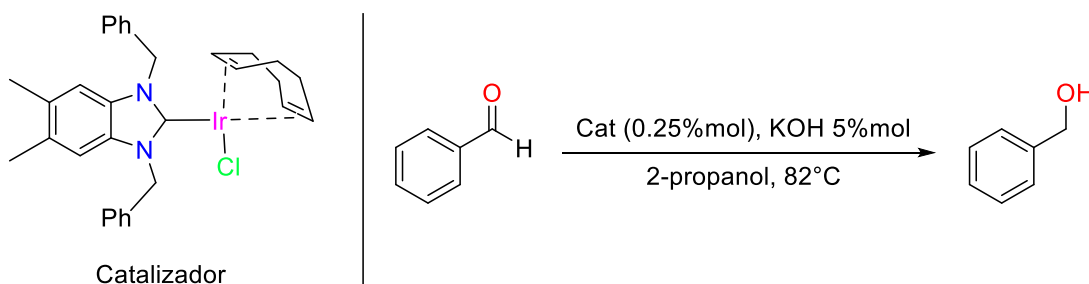


Esquema 19. Reducción de imina por transferencia de hidrógeno.

³⁰ Aznarez, F; Iglesias, M; Hepp, A; Veit, B; Sanz-Miguel, P; Oro, L; Guo-Xin, J; Hahn, E. Eur. J. Inorg. Chem. **2016**, 4598-4603.

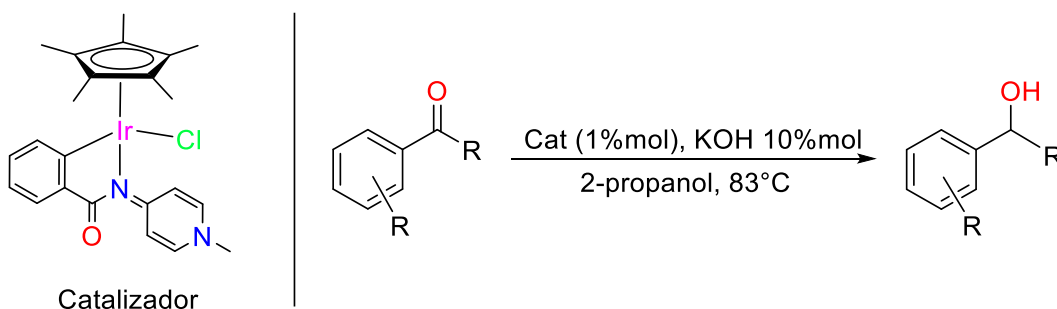
ANTECEDENTES

En 2013 Süleyman y colaboradores, utilizaron algunos complejos de iridio (I) (Esquema 20) para la reducción de aldehídos aromáticos a alcoholes bencílicos. Las pruebas catalíticas muestran rendimientos superiores a 95% con TOF en magnitudes de 10^3h^{-1} bajo condiciones suaves de reacción.³¹



Esquema 20. complejo de Ir(I) reportado con actividad catalítica en TH

Por otro lado, en 2017, Navarro y colaboradores, sintetizaron un complejo de iridio (III) con ciclopentadienilo, un análogo al fragmento Tp^{Me_2} , y un metalaciclo de cinco miembros con el fragmento piridilidienamida (Esquema 21). Los resultados obtenidos atrajeron el interés por su grupo de investigación que llevo a cabo las pruebas catalíticas para la reducción de cetonas a alcoholes secundarios. Los resultados mostraron conversiones alrededor de 90% en seis horas de reacción.³²

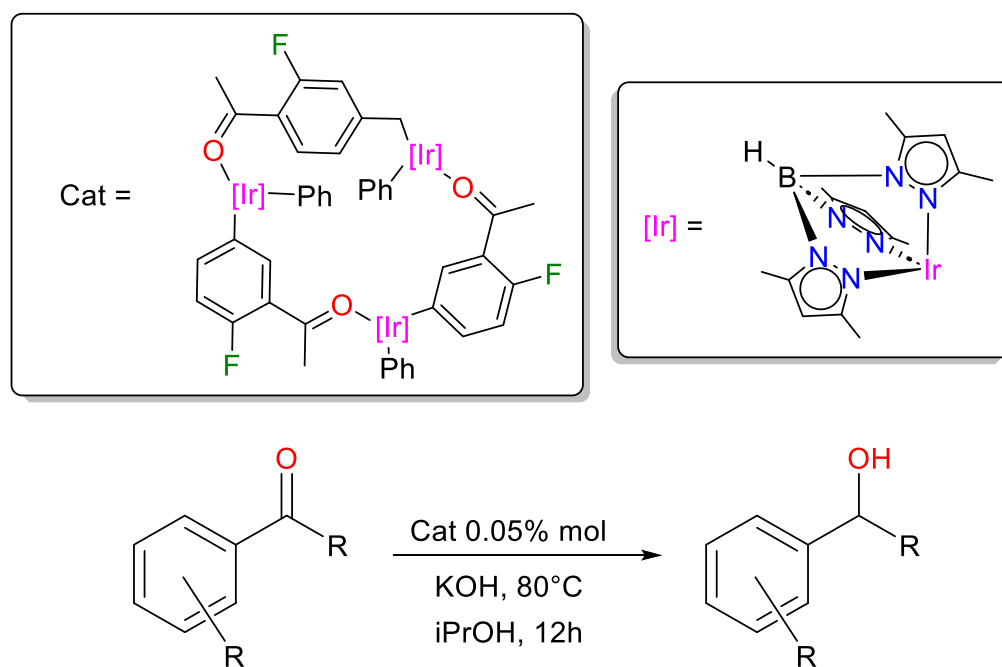


Esquema 21. Complejo de iridio (III) reportado con actividad catalítica.

³¹ Süleyman, G; Gürhan, A; Cetnikaya, B. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 18, 10601–10609.

³² Navarro, M; Smith, C; Albrecht, M. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 11688–11701

Los complejos de la agrupación CpIr han mostrado afinidad a las hidrogenaciones catalíticas, por lo tanto, Ortiz y colaboradores en 2023 reportan un trímero con el análogo de Cp, el Tp^{Me_2} , y cetonas fluoradas. Los complejos presentaron rendimientos cuantitativos frente a la reducción de cetonas aromáticas utilizando iPrOH como fuente de hidrógeno (Esquema 22).³³



Esquema 22. Reducción cetonas utilizando un trímero de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$.

³³ Ortiz-Hernández, M; Salazar-Pereda, V; Mendoza-Espinoza, D; Gomez-Bonilla, M; Cristobal, C; Ortega-Alfaro, M; Suarez, A; Sandoval-Chavez, C. Dalton Trans. **2023**, 52, 18315-18322.

Objetivos.

Objetivo general.

Evaluar los complejos **4, 5, 6** y **7** como catalizadores para la reducción de aldehídos aromáticos en procesos de transferencia catalítica de hidrógeno.

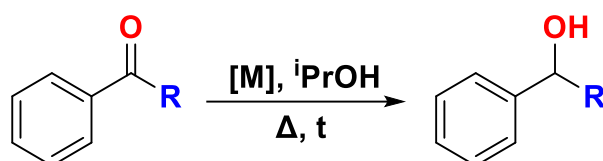
Objetivo específico

- Evaluar la eficiencia de los complejos **4, 5, 6**, y **7** como catalizadores en la transferencia catalítica de hidrógeno a derivados carbonilados.
- Proponer una metodología para la descripción en procesos de reducción de carbonilos a alcoholes.
- Comparar el efecto de grupos electro atractores y electro donadores en el anillo aromático

Resultados y discusiones.

Pruebas catalíticas de los complejos.

Se evaluó la actividad catalítica de los complejos **4**, **5**, **6** y **7** para la transferencia catalítica de hidrógeno con el fin de obtener las condiciones óptimas del proceso (Esquema 23).



Esquema 23. reacción general de la transferencia catalítica de hidrógeno.

Se realizaron las pruebas con variaciones en los grados de libertad (catalizador, carga de catalizador, base, carga de base, temperatura y tiempo). Los resultados de la optimización de las pruebas catalíticas se presentan en la Tabla 6. Se ha resaltado la fila que presenta la determinación de alguna condición óptima.

Prueba	Catalizador	Carga de catalizador	Base	Carga de base	Temperatura °C	Tiempo h	Conversión %
1	4	5%	KOH	1 eq	100	24	85
2	5	5%	KOH	1 eq	100	24	50
3	6	5%	KOH	1 eq	100	24	Trazas
4	7	5%	KOH	1 eq	100	24	50
5	4	0.5	KOH	1 eq	100	24	80
6	4	0.1	KOH	1 eq	100	24	76
7	4	0.05%	KOH	1 eq	100	24	70
8	4	0.05%	NaOH	1 eq	100	24	80
9	4	0.05%	^t BuOK	1 eq	100	24	95
10	4	0.05%	^t BuOK	75%	100	24	95
11	4	0.05%	^t BuOK	50%	100	24	90
12	4	0.05%	^t BuOK	25%	100	24	60
13	4	0.05%	^t BuOK	50%	120	24	99
14	4	0.05%	^t BuOK	50%	80	24	99

15	4	0.05%	^t BuOK	50%	60	24	73
16	4	0.05%	^t BuOK	50%	80	12	99
17	4	0.05%	^t BuOK	50%	80	6	99
18	4	0.05%	^t BuOK	50%	80	3	65

Tabla 6. Resultados de la optimización de las pruebas catalíticas.

Los resultados muestran como el complejo **6** (entrada 3) es inestable bajo condiciones catalíticas y se degrada a más subproductos obteniendo conversiones nulas.

Por otro lado, los complejos **4**, **5** y **7** si mostraron conversiones en la reducción, con el complejo **4** siendo el mejor de la serie mostrando mejores resultados. El complejo **4** permite descoordinar el fragmento mercaptopiridínico en κ^I formando una vacante de coordinación que permite activar el ciclo catalítico, a diferencia del complejo **5** que necesita hidrogenar al fragmento residual del 2,3-DMBD antes para formar la vacante de coordinación.

La variación de las bases sugiere que el tamaño de la base como el tert-butóxido permite estabilizar mejor el equilibrio isopropanol/isopropóxido a diferencia de bases como el NaOH o el KOH. La carga de la base se seleccionó obteniendo la mayor conversión utilizando la menor proporción de reactivos.

La temperatura fue modificada teniendo en cuenta utilizar la menor temperatura con los porcentajes de conversión. Analizando las curvas de temperatura se optó por 80 °C al no tener cambios significativos con respecto a 100 y 120 °C, sin embargo, en 60°C disminuye significativamente los porcentajes de conversión.

Los cambios en el tiempo de reacción permitieron la observación del transcurso de la reacción. Las primeras pruebas se hicieron en 24h garantizando la culminación de la reacción. Posteriormente, el tiempo se tomó a 12, 6 y 3 h. A las 3 h se observa la presencia del aldehído en proporciones similares al alcohol, mientras que, a las 12 y 6 h, la conversión al alcohol es prácticamente 99%.

Ciclo catalítico.

Los valores que se reportan en los resultados de la optimización sobre la transferencia de hidrógeno (Tabla 6) permite establecer las condiciones de reacción, se ha utilizado el complejo **4**, 50%mol de *t*-BuOK y 80 °C. considerando las distancias de enlace obtenidas en la difracción de rayos X se establece el ciclo catalítico (Figura 41).

El ciclo catalítico inicia con la formación *in situ* de isopropóxido proveniente de la desprotonación del *i*PrOH con *t*BuOK, la presencia de este ion permite una sustitución de ligando κ^1 mercaptopiridínico formando el intermediario **M**. La presencia de hidrógenos beta al metal por parte del isopropóxido da pie a la migración del hidruro al centro metálico liberando una molécula de acetona al medio y la formación del intermediario **N**. El grupo carbonilo del sustrato sustituye a un pirazol del fragmento Tp^{Me_2} que cambia su modo de coordinación de tridentado a bidentado formando el intermediario **O**, posteriormente el hidruro migra hacia el sitio electrofílico del sustrato coordinar nuevamente en pirazol del fragmento Tp^{Me_2} generando al intermediario **P**. Finalmente, el sustrato es liberado al medio al ser sustituido por otra molécula de isopropóxido en exceso regenerando el intermediario **M**.

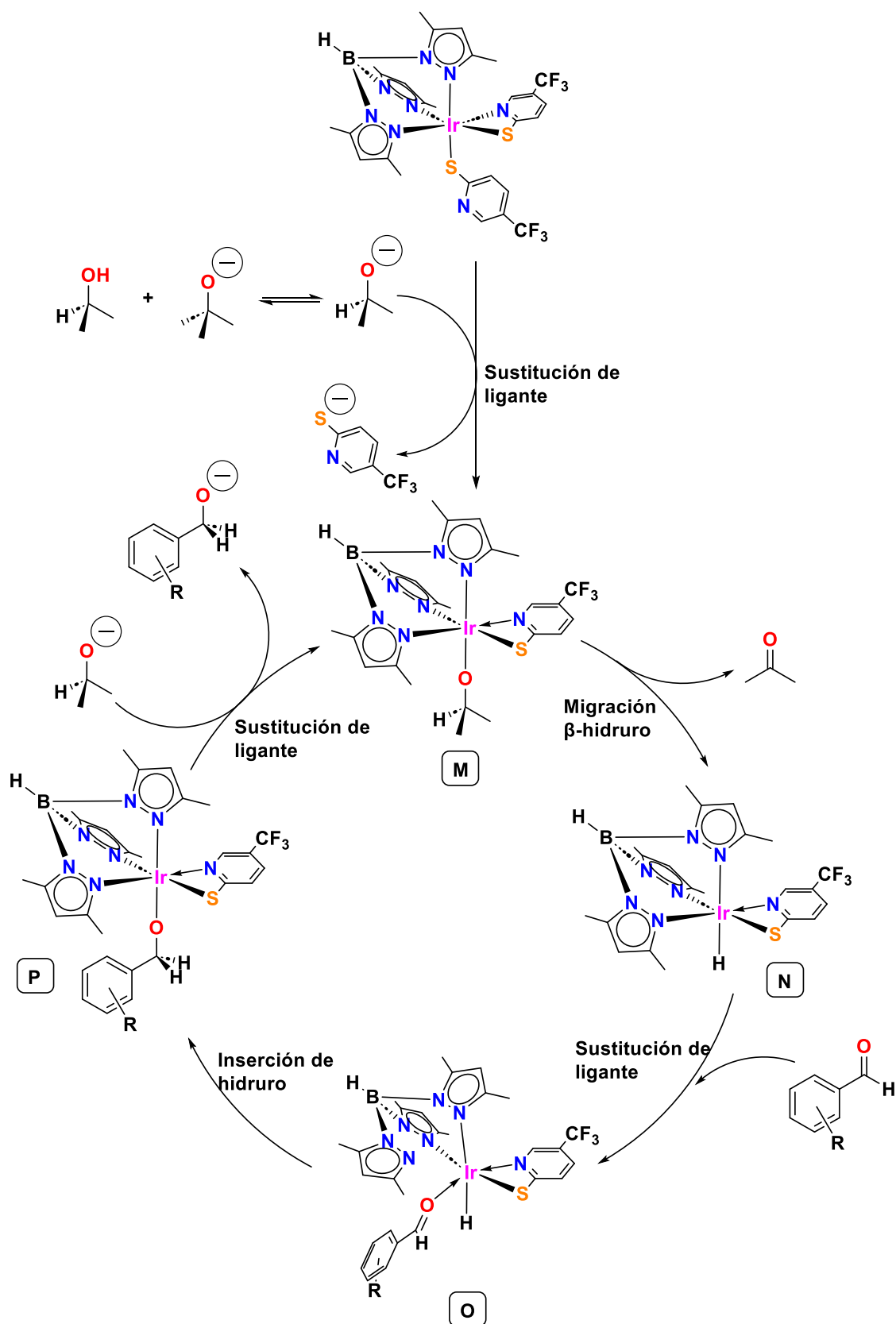


Figura 41. Ciclo de la transferencia catalítica de hidrógeno

Pruebas catalíticas en aldehídos.

Para evaluar la eficiencia del proceso de reducción de aldehídos aromáticos a alcoholes bencílicos, se sustituye en diferentes posiciones del anillo aromático con distintos grupos funcionales, los cuales por medio de efectos inductivos, estéricos o resonantes afectan al sitio activo del sustrato (Tabla 7)

R1	R2	R3	Conversión (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
H	H	H	99	1.98 x10 ³	3.30 x10 ²
CH ₃	H	H	98	1.91 x10 ³	3.18 x10 ²
H	CH ₃	H	96	1.93 x10 ³	3.21 x10 ²
H	H	CH ₃	98	1.96 x10 ³	3.27 x10 ²
F	H	H	90	1.93 x10 ³	1.61 x10 ²
H	F	H	95	1.93 x10 ³	1.60 x10 ²
H	H	F	98	1.97 x10 ³	3.28 x10 ²
H	Cl	H	92	1.84 x10 ³	3.06 x10 ²
H	H	Cl	96	1.94 x10 ³	3.24 x10 ²
H	H	Br	98	1.50 x10 ³	2.50 x10 ²
H	H	N(Me) ₂	83	1.66 x10 ³	2.76 x10 ²
H	H	N(Et) ₂	49	9.77 x10 ³	8.15 x10 ¹
NO ₂	H	H	48	9.61 x10 ³	1.60 x10 ²
H	NO ₂	H	98	1.98 x10 ³	3.31 x10 ²
H	H	NO ₂	98	1.96 x10 ³	3.27 x10 ²
H	H	OCH ₃	98	1.96 x10 ³	3.27 x10 ²

Tabla 7. Resultados de las pruebas catalíticas con aldehídos aromáticos.

Al comparar los resultados con respecto a los grupos funcionales y el efecto que tiene sobre el sitio activo del sustrato, se observa que los porcentajes de conversión se mantienen entre 92 y 98 sin importar si el grupo funcional presenta efectos inductivos como los halogenados y alquilados o resonantes como los amino o nitro.

Analizando los resultados, el efecto estérico sobre el sitio electrofílico del sustrato si presenta una disminución de los porcentajes de conversión cuando el grupo funcional está en posición orto al grupo aldehído. Esta disminución se aprecia más en el caso del 2-nitrobenzaldehído que por efecto electrónico y estérico reduce la eficiencia del catalizador.

Al aislar los alcoholes obtenidos y obtener su espectro de RMN ^1H , para el caso de los grupos nitro, la señal del OH en el alcohol 2-nitrobenílico muestra un desplazamiento químico ligeramente a campo bajo y una señal más amplia en comparación de sus isómeros 3-nitrobenílico y 4-nitrobenílico. Debido a la cercanía del grupo nitro al sitio electrofílico del sustrato este también tiene posibilidades de reducción por parte del catalizador, dada esta situación se observan los espectros de IR de los alcoholes nitro benílicos (Figura 42) y los espectros de IR para el alcohol 2-nitrobenílico (Figura 43) y 2-aminobenílico (Figura 44).

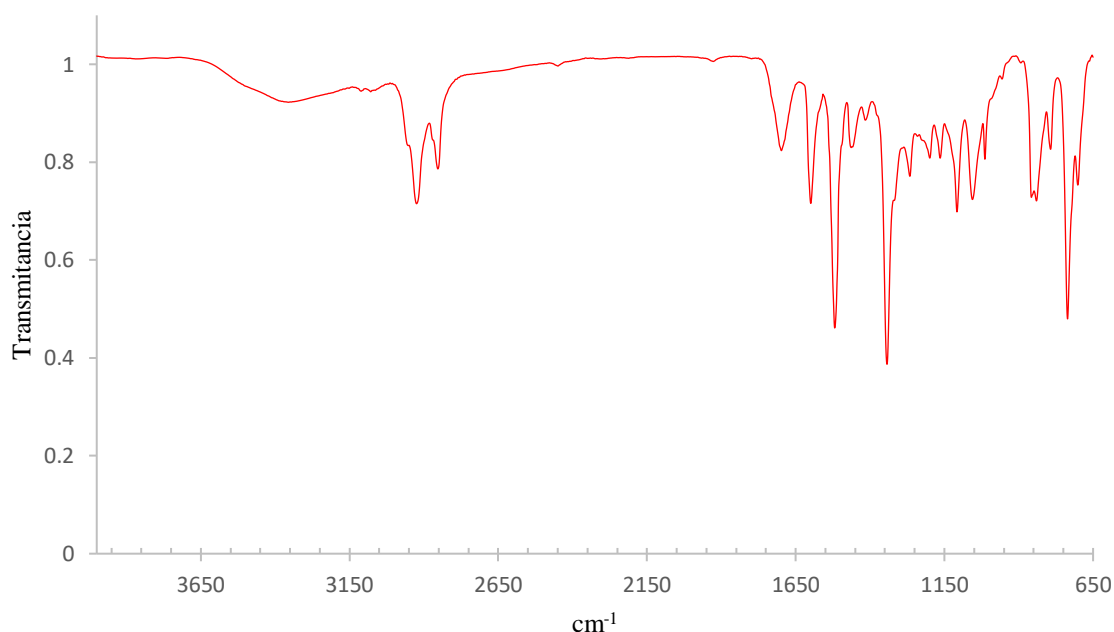


Figura 42. Espectro de IR obtenido del alcohol 2-nitrobenílico

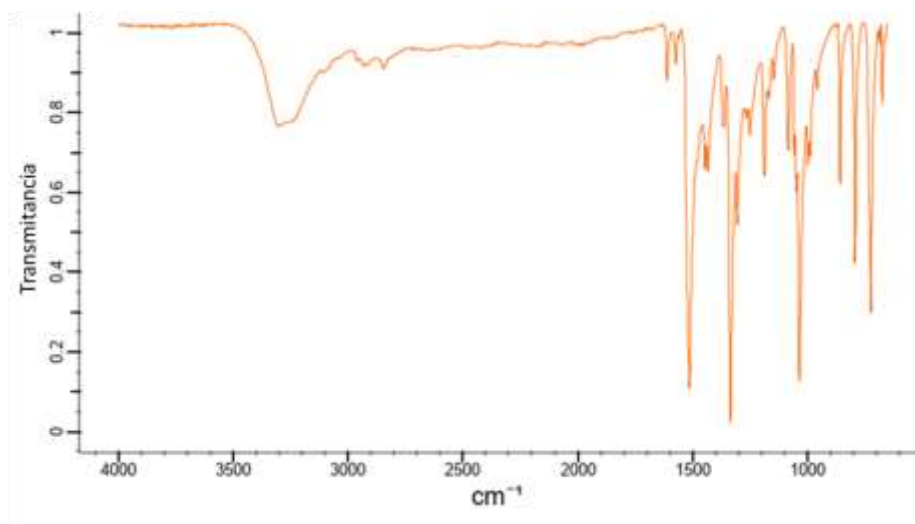


Figura 43. Espectro de IR del alcohol 4-nitrobencílico

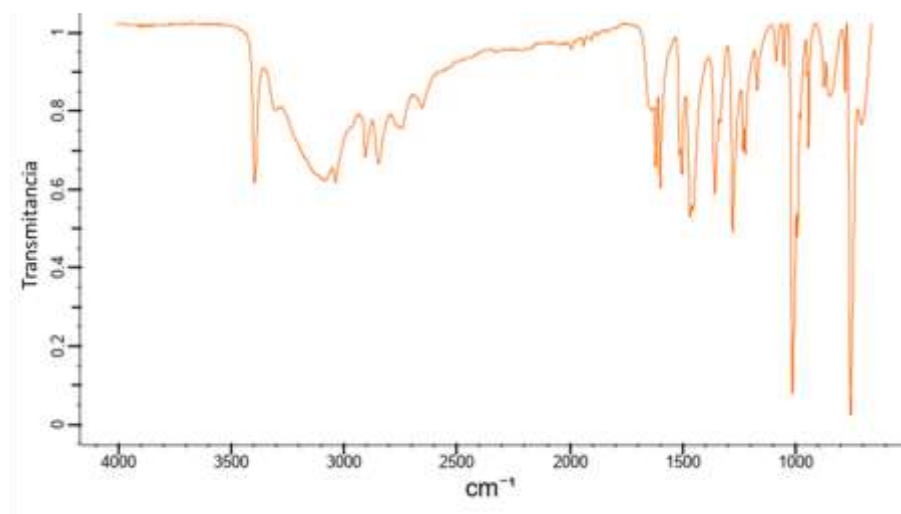
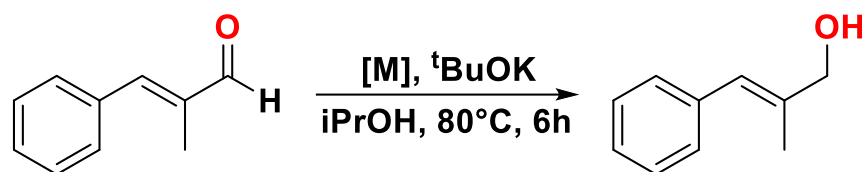


Figura 44. Espectro del alcohol 2-aminobencílico

Al comparar los espectros de infrarrojo del alcohol 4-nitrobencílico (Figura 43) con los reportados en la literatura, el espectro de nuestro compuesto aislado indica que se obtiene el alcohol 4-nitrobencílico en un 48% (Figura 42). Esto confirma que la catálisis es selectiva al grupo carbonilo obteniendo el grupo alcohol manteniendo el grupo nitro.

Después de analizar la posible reducción de otros grupos, se planteó evaluar su eficiencia al adicionar un sistema α,β -insaturado y comparar las conversiones reduciendo el compuesto α -metil-trans-cinamaldehído (Esquema 24).



Esquema 24. Prueba de reducción de sistemas α,β -insaturados

El análisis de los espectros de los crudos de reacción y comparando con los reportados en la literatura, el catalizador no presenta conversión siendo deficiente para alcoholes que contengan fragmentos α,β -insaturados en su estructura.

Pruebas catalíticas en cetonas

Considerando las conversiones por encima del 90% para los aldehídos aromáticos, se planteó la posibilidad de utilizar cetonas aromáticas para evaluar el efecto de protones ácidos y grupos directamente unidos a l grupo carbonilo. Sin embargo, para la reducción de cetonas aromáticas se aumentó el tiempo de reacción de 6 h a 12 h siendo estas las condiciones óptimas. Los resultados de las pruebas catalíticas con cetonas aromáticas se muestran en la Tabla 8.

R1	R2	R3	Conversión (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
CH ₃	H	H	67	1.34 x10 ³	1.12 x10 ²
CH ₃	H	I	87	1.74 x10 ³	1.45 x10 ²
CH ₃	H	Br	75	1.50 x10 ³	1.25 x10 ²
CH ₃	CF ₃	H	Sin conversión		
CF ₃	H	H	63	2.53 x10 ³	2.10 x10 ²
Ph	H	H	51	1.02 x10 ³	8.51 x10 ¹

Tabla 8. Resultados de la reducción de cetonas aromáticas.

Los resultados de las pruebas muestran una disminución significativa en los porcentajes de conversión en comparación con los aldehídos. La presencia de un grupo diferente al hidrógeno en la posición α impide al sitio electrofílico del carbonilo. Los porcentajes de

conversión muestran que la presencia de grupos electroattractores en posición *para* como los halógenos desprotegen al carbonilo al retirar la densidad electrónica aumentando la conversión, esto facilita la migración del hidruro en el ciclo catalítico.

Al evaluar su efectividad por impedimento estérico, se compara la acetofenona con la benzofenona. La presencia de un grupo voluminoso disminuye la efectividad de la transferencia al tener un mayor impedimento al entrar a la esfera de coordinación del catalizador.

CONCLUSIONES

Partiendo de la metodología realizada se obtiene las siguientes conclusiones.

- Comparando los complejos obtenidos en el capítulo anterior, se ponen a prueba los tres complejos para determinar su actividad catalítica siendo el complejo **4** el que tuvo conversiones más altas a comparación de los complejos **5**, **6** y **7**. De las pruebas catalíticas se reafirma la inestabilidad del complejo **6** al no tener conversiones en la transferencia catalítica de hidrógeno.
- Los resultados de la obtención de condiciones óptimas, permiten establecer una metodología de reducción de aldehídos en condiciones suaves sin la necesidad de utilizar agentes reductores como el NaBH_4 y LiAlH_4 proponiendo una alternativa a los métodos convencionales.
- Al cambiar los grupos funcionales de los aldehídos aromáticos se observa que la catálisis no es afectada por efecto inductivo o resonante, sin embargo, el efecto estérico sobre el sitio activo de la catálisis si afecta en los porcentajes de conversión al impedir la migración del hidruro al carbonilo.

PARTE EXPERIMENTAL

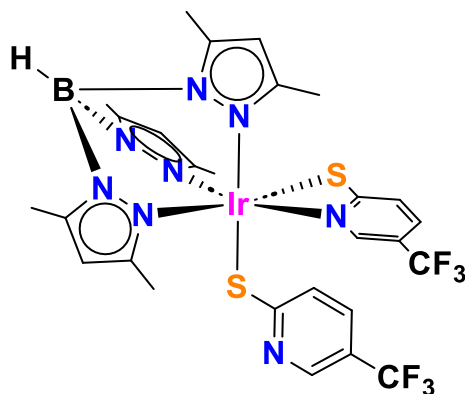
PARTE EXPERIENTAL.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se registraron en un espectrómetro Brucker de 400 MHz. Los desplazamientos químicos de los espectros RMN están referenciados con respecto al tetrametilsilano (TMS), usando las señales del disolvente empleado como referencia interna. La asignación de señales en ^1H y ^{13}C fueron por medio del análisis de experimentos mono dimensionales.

Procedimiento general para la catálisis de transferencia de hidrógeno.

En un matraz tipo Schlenk se adicionó 0.05% mol del compuesto 1, a partir de una solución 1.75×10^{-4} M del compuesto 1 en 2-propanol, y 50% mol de $t\text{BuOK}$. Se agitó la disolución hasta que la base se consumió por completo. Posteriormente se adicionó 0.2 g o mL del derivado de carbonilo (cetona o aldehído), la reacción se agitó en un baño de aceite a 80 °C por 6 horas para los aldehídos y 12 horas para las cetonas. Transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. La mezcla de reacción se disolvió en CH_2Cl_2 y se realizaron lavados con agua destilada. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se filtró por Celita. Los alcoholes obtenidos fueron purificados por cromatografía en columna utilizando sílice gel como fase estacionaria y éter de petróleo/acetato de etilo (9:1 hasta 5:5) como eluyente. Finalmente se obtuvo el espectro de RMN de ^1H .

Compuesto 4



Síntesis

A un matraz Schlenk se colocaron (100 mg; 0.175mmol) del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y 31.4 mg; 0.175mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. El matraz se purgó alternando entre vacío y N_2 (3 repeticiones) y se adicionó 2 mL de ciclohexano seco manteniéndose en atmosfera de N_2 . El sistema se agitó por 12 horas a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, el disolvente se evaporó a presión reducida y se purifica el producto resultante por cromatografía en columna utilizando sílice gel como fase estacionaria y éter de petróleo como eluyente. Se obtuvo 71 mg (0.084 mmol) del compuesto **4** con rendimiento de 48%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo

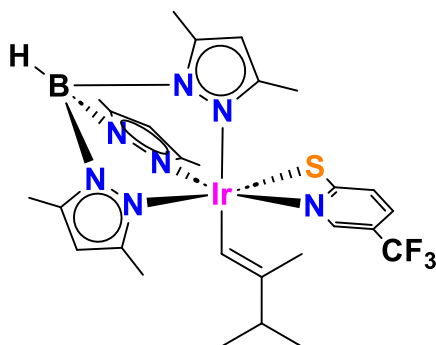
Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{BF}_6\text{IrN}_8\text{S}_2$

Peso molecular: 845.71 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.16 (s, 2H, *H*-6, 12), 7.53 (d, $^3J_{4-3} = 8.8$ Hz, 1H, *H*-4), 6.81 (d, $^3J_{3-4} = 8.8$ Hz, 1H, *H*-3), 6.76 (d, $^3J_{11-10} = 8.7$ Hz, 1H, *H*-11), 5.78, 5.72, 5.70 (s, 1H cada una, CH_{pz}), 5.36 (d, $^3J_{10-11} = 8.7$ Hz, 1H, *H*-10), 2.51, 2.50, 2.49, 2.43, 2.28, 1.70 (s, 3H cada una, CH_3_{pz}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 101MHz, 25°C) δ (ppm): 191.37 (*C*-9), 173.36 (*C*-2), 155.46, 153.03, 152.64 ($C_{q\text{pz}}$) 146.47 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.7$ Hz, *C*-6, 13), 144.68, 144.36, 144.32 ($C_{q\text{pz}}$), 131.87 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3.1$ Hz, *C*-4), 130.38 (d, $^3J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, *C*-11), 127.33 (*C*3), 124.65 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.2$ Hz, *C*-7), 123.00 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.5$ Hz, *C*-14), 122.12 (*C*-10), 119.15 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34.5$ Hz, *C*-5), 118.55 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32.7$ Hz, *C*-12), 109.32, 107.96, 107.86 (CH_{pz}), 14.68, 14.56, 12.83, 12.74, 12.69, 11.77 (CH_3_{pz}).

Compuesto 5



Síntesis.

A un matraz tipo Schlenk se colocaron (100 mg;0.175mmol) del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y (31.4 mg;0.175mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. El matraz se purgó alternando entre vacío y N_2 gaseoso (3 repeticiones) y se adicionó 2 mL de ciclohexano seco manteniéndose en atmosfera de N_2 . El sistema se agitó por 12 h a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, el disolvente se evapora a presión reducida y se purifica el producto resultante por cromatografía en columna utilizando sílice gel como fase estacionaria y éter de petróleo como eluyente. Se obtuvo (34.1 mg;0.046 mmol) del compuesto **5** con rendimiento de 26%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Solido naranja

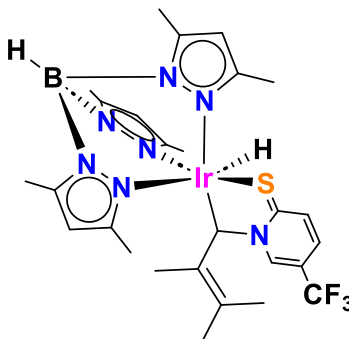
Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

Peso molecular: 750.72 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.05 (s, 1H, H_6), 7.45 (d, $^3J_{4-3}=8.7$ Hz, 1H, H_4), 6.77 (d, $^3J_{3-4}=8.7$ Hz, 1H, H_3), 6.66 (s, 1H, H_8), 5.83, 5.72, 5.65 (s, 1H cada una, CH_{pz}), 2.47, 2.44, 2.37, 2.19, 2.16 (s, 3H cada una, CH_3_{pz}), 1.91 (s, 3H, H_{10}), 1.64 (s, 3H, CH_3_{pz}), 0.93 – 0.78 (m, 1H, H_{11}), 0.41 (d, $^3J_{12-13}=6.7$ Hz, 3H, H_{12}), 0.35 (d, $^3J_{13-12}=6.7$ Hz, 3H, H_{13}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 101MHz, 25°C) δ (ppm): 191.74 (C_2), 153.47, 152.17, 150.73 ($C_{q\text{pz}}$), 146.50 (q, $^3J_{\text{CF}}=4.0$ Hz, C_6), 143.88, 143.51, 143.29 ($C_{q\text{pz}}$), 143.18 (C_9), 130.75 (q, $^3J_{\text{CF}}=3.3$ Hz, C_4), 127.51 (C_3), 123.37 (q, $^1J_{\text{CF}}=271.1$ Hz, C_7), 118.15 (q, $^2J_{\text{CF}}=33.7$ Hz, C_5), 107.72, 107.56 (CH_{pz}), 107.37 (C_8 , CH_{pz}), 31.01 (C_{11}), 21.51 (C_{12}), 21.39 (C_{13}), 19.54 (C_{10}), 15.80, 15.48, 12.96, 12.88, 12.55, 11.57 (CH_3_{pz}).

Compuesto 6



Síntesis.

A un matraz Schlenk se colocaron (100 mg ;0.175mmol) del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y 31.4 mg (0.175mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. El matraz se purgó alternando entre vacío y N_2 (3 repeticiones) y se adicionó 2 mL de ciclohexano seco manteniéndose en atmosfera de N_2 . El sistema se agitó por 12 h a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, el disolvente se evapora a presión reducida y se purifica por medio de cromatografía en columna utilizando sílice gel como fase estacionaria y éter de petróleo como eluyente. Se obtuvo 24 mg (0.032 mmol) del compuesto **6** con rendimiento de 18%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Solido rojo

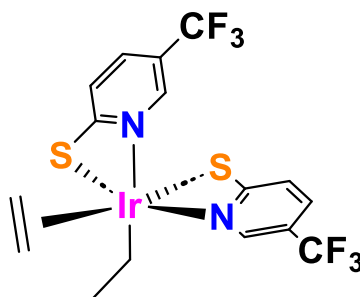
Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

Peso molecular: 750.72 g/mol

RMN de ^1H (C_6D_6 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.57 (s, 1H, H_8), 8.10 (s, 1H, H_6), 6.91 (d, $^3J_{3-4} = 8.9$ Hz, 1H, H_3), 6.37 (dd, $^3J_{4-3} = 8.9$, $^pJ_{4-6} = 2.1$ Hz, 1H, H_4), 5.64, 5.62, 5.55(s, 1H cada una, CH_{pz}), 2.61, 2.27, 2.22, 2.14, 2.11, 1.85 (s, q, 3H cada una, CH_3_{pz}), 1.66 (s, 3H, H_{10}), 1.42 (s, 3H, H_{12}), 1.13 (s, 3H, H_{13}), -23.41 (s, 1H, H_{14}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 101MHz, 25°C) δ (ppm): 183.12 (C_2), 152.45, 150.71, 149.41, 144.57, 142.89, 142.58 ($C_{q_{pz}}$), 139.41 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz, C_6), 138.05 (C_9), 129.71 (C_3), 126.94 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz, C_4), 123.71 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.1$ Hz, C_7), 122.85 (C_{11}), 117.47 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34.8$ Hz, C_5), 108.17, 106.16, 105.95 (CH_{pz}), 57.58 (C_8), 21.92 (C_{12}), 19.94 (C_{13}), 16.10 (C_{10}), 15.44, 14.95, 14.28, 13.29, 12.70, 11.67 (CH_3_{pz}).

Compuesto 7



Síntesis.

A un matraz tipo Schlenk se colocaron 100 mg (0.183mmol) del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y 32.9 mg (0.183mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. El matraz se purgó alternando entre vacío y N_2 (3 repeticiones) y se adicionó 2 mL de ciclohexano seco manteniéndose en atmosfera de N_2 . El sistema se agitó por 12 h a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, se filtró el precipitado y se evapora el sobrenadante a presión reducida. Se purifica el producto resultante por cromatografía en columna utilizando sílice gel como fase estacionaria y éter de petróleo como eluyente. Se obtuvo 42.4 mg (0.070 mmol) del compuesto **7** con rendimiento de 38%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Solido naranja

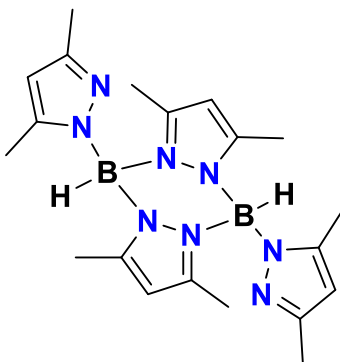
Formula molecular: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{IrN}_2\text{S}_2$

Peso molecular: 605.64 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.74 (s, 1H, $H13$), 8.08 (s, 1H, $H6$), 7.61 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $H11$), 7.47 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $H4$), 6.96 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $H10$), 6.82 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, $H3$), 3.73, 3.35 (m, 2H cada una, $H15$, $H16$), 1.46 (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $H17a$), 0.86 (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, $H17b$), 0.55 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $H18$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 101MHz, 25°C) δ (ppm): 185.5 ($C9$), 182.1 ($C2$), 143.7 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz, $C6$), 141.3 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz $C13$), 132.4 (q $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz $C4$), 127.2 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz $C11$), 126.6 ($C3$), 125.0 ($C10$), 122.3 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34.8$ Hz $C12$), 121.0 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34.8$ Hz $C5$), 120.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 271.1$ Hz, $C7$, $C14$), 57.1 ($C15$, $C16$), 19.8 ($C18$), -10.5 ($C17$)

Compuesto 8



Síntesis.

A un matraz tipo Schlenk se colocaron (100 mg;0.183mmol) del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y (32.9 mg;0.183mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. El matraz se purgó alternando entre vacío y N_2 (3 repeticiones) y se adicionó 2 mL de ciclohexano seco manteniéndose en atmosfera de N_2 . El sistema se agitó por 12 hr a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, Se filtró el precipitado y se realizaron lavados utilizando éter de petróleo. Se obtuvo 13.3 mg (0.033 mmol) del compuesto **8** con rendimiento de 18%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Solido blanco

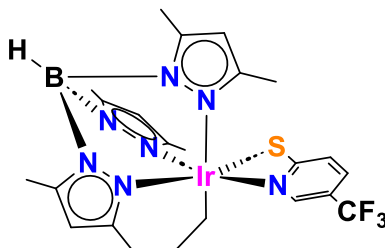
Formula molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_8$

Peso molecular: 404.14 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 5.95 (s, 2H, *H1*), 5.66 (s, 2H, *H6*), 2.18 (s, 6H, *H4*), 2.06 (s, 12H, *H3*), 1.75 (s, 6H, *H8*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 101MHz, 25°C) δ (ppm): 148.8 (*C5*), 147.9 (*C2*), 143.3 (*C7*), 109.2 (*C1*), 106 (*C6*), 13.9 (*C4*), 12.3 (*C3*), 11.4 (*C8*)

Compuesto 9.



Síntesis.

A un matraz tipo Schlenk se colocaron (100 mg; 0.183 mmol) del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y 32.9 mg (0.183 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. El matraz se purgó alternando entre vacío y N_2 (3 repeticiones) y se adicionó 2 mL de ciclohexano seco manteniéndose en atmósfera de N_2 . El sistema se agitó por 12 hr a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, se filtró el precipitado y se evapora el sobrenadante a presión reducida. Se purifica el producto resultante por dos cromatografías en columnas utilizando sílice gel como fase estacionaria y éter de petróleo como eluyente de la primera columna obteniéndose en mezcla con el complejo **10** a la que se realizó una segunda columna utilizando heptano, octano y pentano (3:3:3) como eluyente. Se obtuvo 23 mg (0.033 mmol) del compuesto **9** con rendimiento de 18%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo

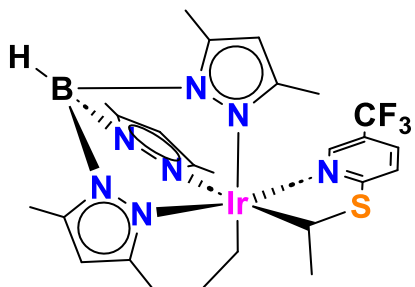
Formula molecular: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

Peso molecular: 696.62 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.15 (s, 1H, H_6), 7.41 (d, 1H, $^{\text{orto}}J_{\text{Ar}}=8.5\text{Hz}$, H_4), 6.64 (d, 1H, $^{\text{orto}}J_{\text{Ar}}=8.5\text{Hz}$, H_3), 5.88, 5.72, 5.65 (s, 1H cada una, CH_{pz}), 3.22 (dq, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7.65\text{Hz}$, $^2J_{\text{HH}}=12.04\text{Hz}$, H_8), 2.43, 2.39, 2.37, 2.36, 2.31, 1.91 (s, 3H cada una, CH_3_{pz}), 0.28 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7.6\text{Hz}$, H_9)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 25°C) δ (ppm): 191.8 (C2), 152.9, 152.0, 150.4 ($\text{C}_{\text{q pz}}$), 146.1 (C6), 144.0, 143.6 y 143.2 ($\text{C}_{\text{q pz}}$), 126.7 (q, $^3J_{\text{CF}}=4.7\text{Hz}$, C3) y 124.7 (q, $^3J_{\text{CF}}=4.7\text{Hz}$, C4), 124.0 (q, $^1J_{\text{CF}}=270\text{Hz}$, C7), 118.4 (q, $^2J_{\text{CF}}=34.8\text{Hz}$, C5) 107.8, 107.7 y 107.5 (CH_{pz}), 14.7, 14.1, 14.0, 13.1, 13.0, 12.6 (CH_3_{pz}).

Compuesto 10.



Síntesis.

A un matraz tipo Schlenk se colocaron (100 mg; 0.183 mmol) del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y (32.9 mg; 0.183 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. El matraz se purgó alternando entre vacío y N_2 (3 repeticiones) y se adicionó 2 mL de ciclohexano seco manteniéndose en atmósfera de N_2 . El sistema se agitó por 12 hr a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, se filtró el precipitado y se evapora el sobrenadante a presión reducida. Se purifica por medio de dos cromatografías en columnas utilizando sílice gel como fase estacionaria y éter de petróleo como eluyente de la primera columna obteniéndose en mezcla con el complejo **9** a la que se realizó una segunda columna utilizando heptano, octano y pentano (3:3:3) como eluyente. Se obtuvo 24 mg (0.033 mmol) del compuesto **10** con rendimiento de 18%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido rojo

Fórmula molecular: $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

Peso molecular: 724.68 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.34 (s, 1H, H6), 7.50 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, H4), 7.24 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, H3), 7.02 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H8), 5.79 (s, 2H, CH_{pz}), 5.66 (s, 1H, CH_{pz}), 2.46, 2.42, 2.41, 2.40, 2.39 (s, 3H cada una, CH_3_{pz}), 2.09 (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.04$ Hz, H10), 1.90 (s, 3H, CH_3_{pz}), 1.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H9), 1.33 (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.04$ Hz, H10), 0.40 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H11).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 25°C) δ (ppm): 181.3 (C2), 150.9, 145.0, 149.1, 142.9, 142.8, 142.6 ($\text{C}_{\text{q}_{\text{pz}}}$), 138.7 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz, C6), 129.9 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz, C4), 126.7 (C3), 118.3 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34.8$ Hz, C5), 108.2, 107.3, 106.9 (CH_{pz}), 52.0 (C8), 27.4 (C9), 15.3 (C11), 14.2, 13.8, 13.5, 13.4, 13.0, 12.9 (CH_3_{pz}), -13.1 (C10).

APÉNDICES

APÉNDICES.

En esta sección se presentan las caracterizaciones en dos dimensiones etiquetados como desde la Figura 45 a la Figura 65, además de los datos cristalográficos con las tablas desde la Tabla 9 hasta la Tabla 23. Así mismo se muestran los espectros de los alcoholes obtenidos en la transferencia de hidrogeno desde la Figura 66 a la Figura 85.

Complejo 4.

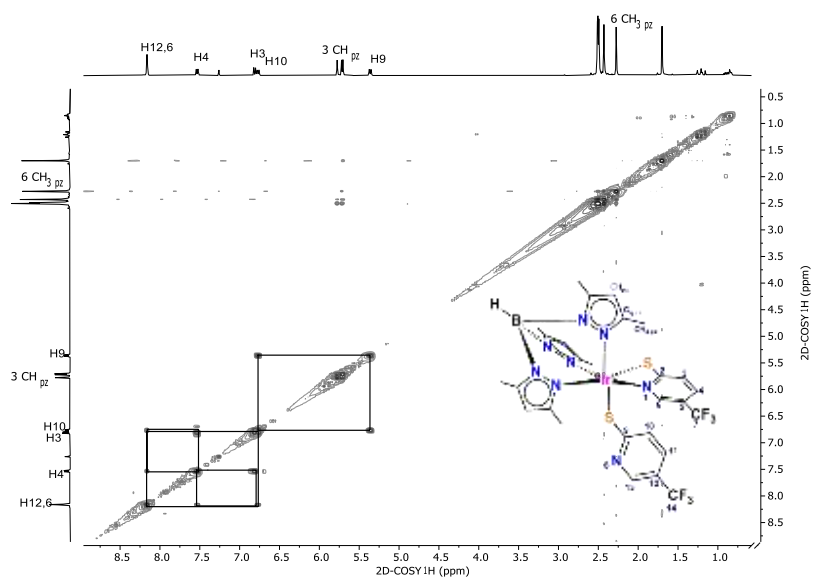


Figura 45. Espectro COSY del complejo 4.

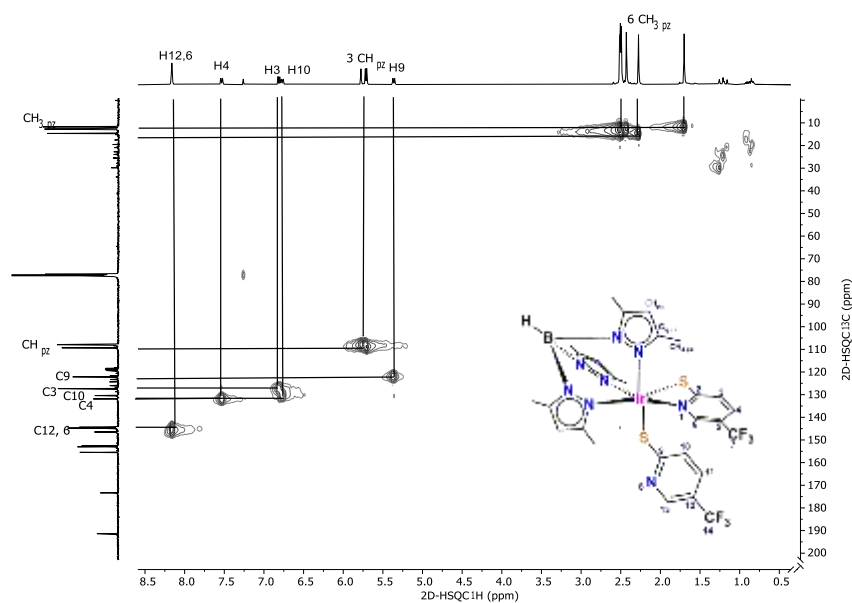


Figura 46. Espectro HSQC del compuesto 4.

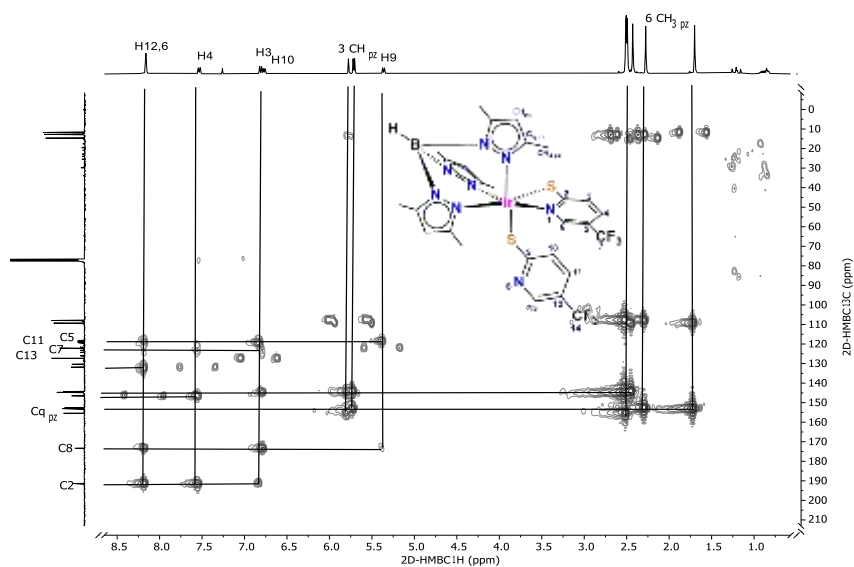


Figura 47. Espectro HMBC del compuesto **4**

Datos cristalográficos.

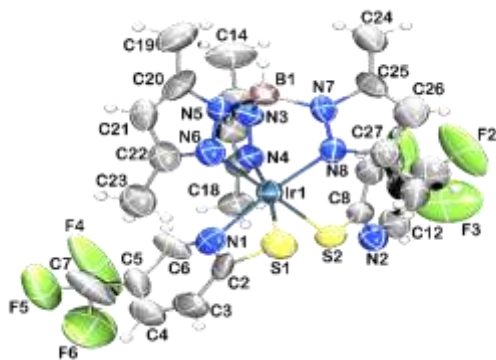


Tabla 9: Datos cristalográficos del complejo **4..**

Empirical formula	$C_{27}H_{28}BF_6IrN_8S_2$
Formula weight	845.6932
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
$a/\text{\AA}$	27.350(4)
$b/\text{\AA}$	15.5640(18)

c/Å	19.806(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	98.805(15)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	8332(2)
Z	12
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.791
μ/mm^{-1}	4.935
F(000)	4440
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	6.042 to 58.964
Index ranges	$-34 \leq h \leq 34$, $-15 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 27$
Reflections collected	27246
Independent reflections	8719 [$R_{\text{int}} = 0.0839$, $R_{\text{sigma}} = 0.1231$]
Data/restraints/parameters	8719/0/412
Goodness-of-fit on F^2	1.016
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0700$, $wR_2 = 0.1706$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1677$, $wR_2 = 0.2225$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.96/-1.16

Tabla 10: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 4.

Enlace	Distancia/Å	Enlace	Distancia/Å
Ir1-S1	2.373(3)	N8-C27	1.320(18)
Ir1-S2	2.362(3)	C2-C3	1.406(19)
Ir1-N1	2.084(13)	C3-C4	1.38(2)
Ir1-N4	2.091(9)	C5-C4	1.40(2)
Ir1-N6	2.126(10)	C5-C7	1.53(3)
Ir1-N8	2.048(12)	C6-C5	1.434(19)
S1-C2	1.714(16)	C8-N2	1.335(14)
S2-C8	1.770(12)	C8-C9	1.393(16)
F1-C13	1.22(3)	C9-C10	1.394(18)
F4-C7	1.24(2)	C11-C10	1.385(19)
F5-C7	1.30(3)	C11-C12	1.321(19)
F6-C7	1.35(2)	C11-C13	1.54(2)
N1-C2	1.356(15)	C13-F2	1.24(3)
N1-C6	1.23(2)	C13-F3	1.30(3)
N2-C12	1.326(16)	C15-C14	1.510(17)
N3-C15	1.360(15)	C16-C15	1.372(16)
N3-B1	1.551(16)	C17-C16	1.379(16)
N4-N3	1.363(11)	C17-C18	1.493(15)

N4-C17	1.340(14)	C20-C19	1.475(18)
N5-C20	1.348(15)	C20-C21	1.380(19)
N5-B1	1.552(17)	C21-C22	1.390(17)
N6-N5	1.383(12)	C22-C23	1.508(17)
N6-C22	1.350(16)	C25-C24	1.479(18)

Tabla 11: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 4.

Átomos	Angulo/°	Átomos	Angulo/°
S2-Ir1-S1	83.63(12)	N8-Ir1-N4	89.9(4)
N1-Ir1-S1	68.3(3)	N8-Ir1-N6	88.0(4)
N1-Ir1-S2	85.7(3)	C2-S1-Ir1	81.0(4)
N1-Ir1-N4	101.1(4)	C8-S2-Ir1	113.9(4)
N1-Ir1-N6	92.8(4)	C2-N1-Ir1	101.3(10)
N4-Ir1-S1	169.4(3)	C6-N1-Ir1	134.5(9)
N4-Ir1-S2	95.4(3)	C6-N1-C2	124.0(13)
N4-Ir1-N6	86.0(4)	N1-C2-S1	109.4(10)
N6-Ir1-S1	94.8(3)	C3-C2-S1	130.5(13)
N6-Ir1-S2	178.2(3)	N2-C8-S2	114.3(9)
N8-Ir1-S1	100.7(3)	N2-C8-C9	122.5(11)
N8-Ir1-S2	93.2(3)	C9-C8-S2	123.3(10)
N8-Ir1-N1	169.0(4)		

Complejo 5

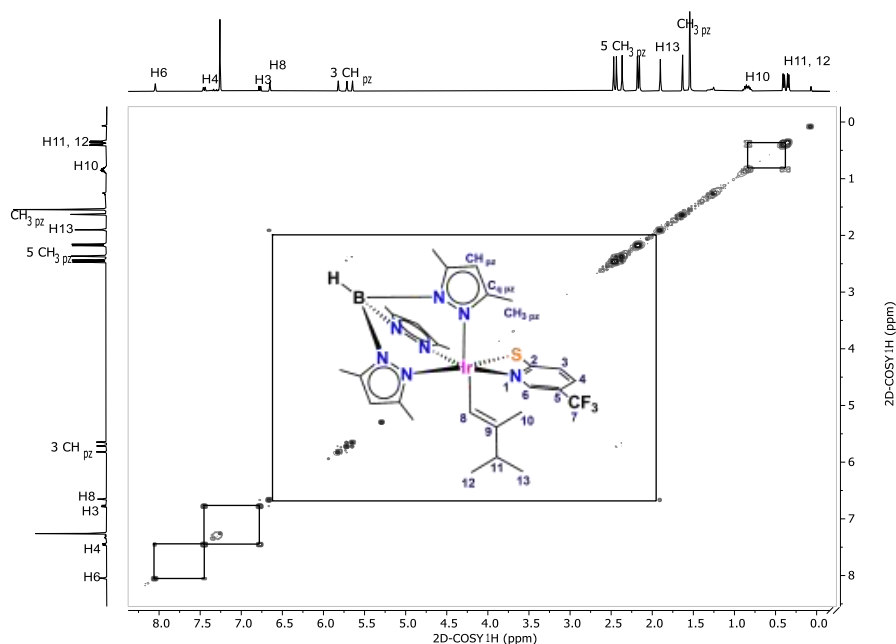


Figura 48. Espectro de RMN COSY del complejo **5**

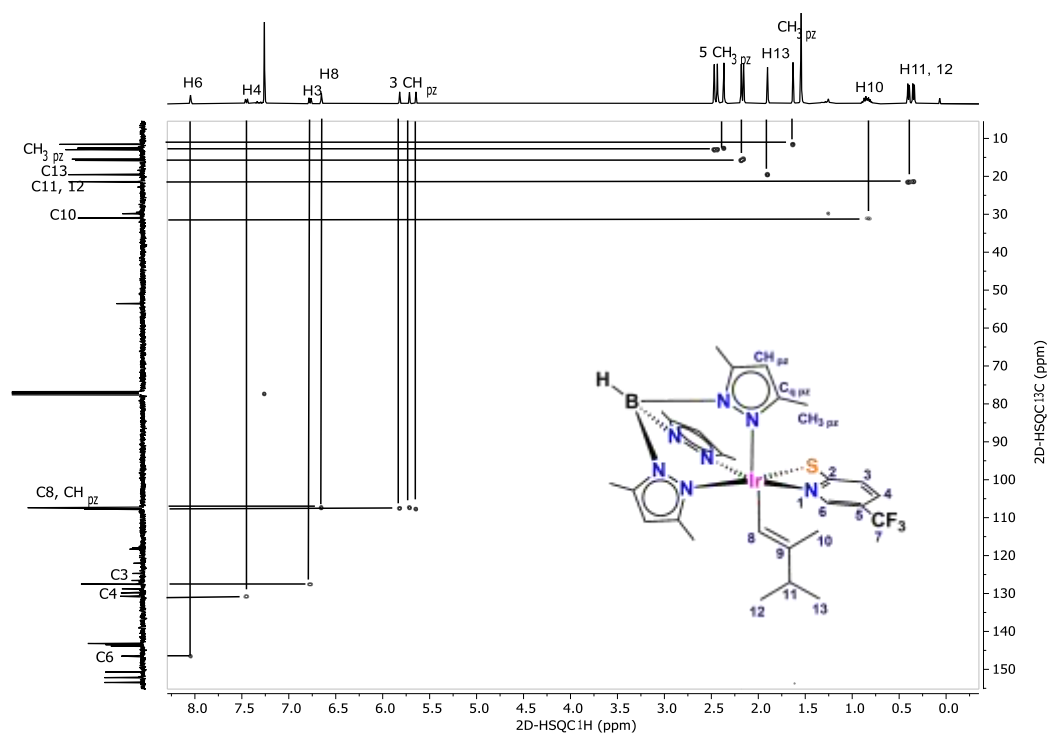


Figura 49. Espectro de RMN HSQC del complejo 5

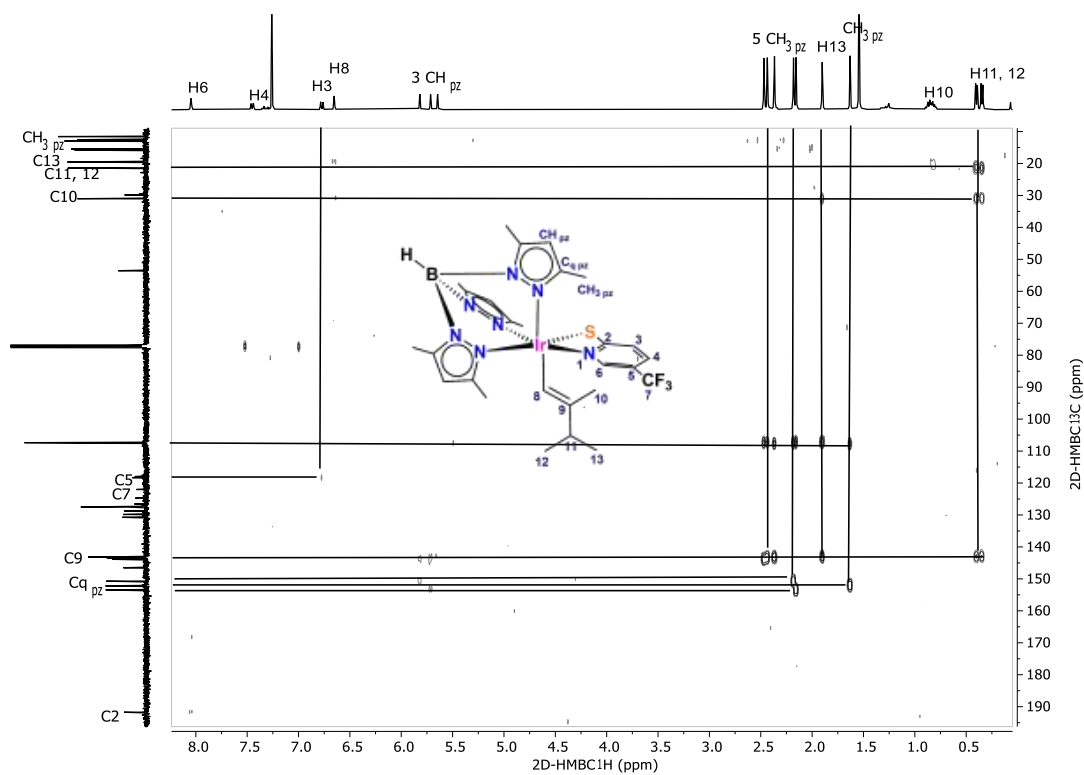


Figura 50. Espectro de RMN HMBC del complejo 5

Datos cristalográficos.

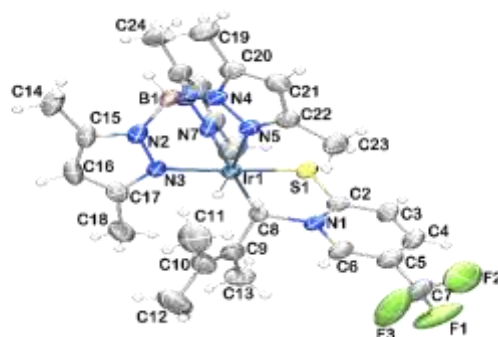


Tabla 12: Datos cristalográficos del complejo 5

Empirical formula	C ₂₇ H ₃₆ BF ₃ IrN ₇ S
Formula weight	750.7
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	I2/a
a/Å	14.5802(6)
b/Å	9.7115(5)
c/Å	43.2863(18)
α/°	90
β/°	90.705(4)
γ/°	90
Volume/Å ³	6128.7(5)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.627
μ/mm ⁻¹	4.473
F(000)	2976
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.876 to 59.408
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -59 ≤ l ≤ 58
Reflections collected	106086
Independent reflections	8374 [R _{int} = 0.0949, R _{sigma} = 0.0547]
Data/restraints/parameters	8374/0/374
Goodness-of-fit on F ²	1.083
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0406, wR ₂ = 0.0793
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0802, wR ₂ = 0.0941
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.99/-1.11

Tabla 13: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 5.

Enlace	Distancia/Å	Enlace	Distancia/Å
Ir1-S1	2.2676(13)	C10-C-11	1.498(10)
N2-N3	1.376(6)	C10-C12	1.514(9)
N3-Ir1	2.102(4)	C15-N2	1.364(6)
N4-N5	1.375(5)	C15-C14	1.499(8)
N5-Ir1	2.240(4)	C15-C16	1.362(9)
N6-N7	1.389(6)	C16-C17	1.380(8)
N7-Ir1	2.125(4)	C17-N3	1.346(7)
C2-S1	1.683(5)	C17-C18	1.487(9)
C2-N1	1.359(6)	C20-N4	1.358(7)
C2-C3	1.421(7)	C20-C19	1.493(8)
C3-C4	1.354(8)	C20-C21	1.364(8)
C4-C5	1.408(8)	C21-C22	1.390(8)
C5-C6	1.355(8)	C22-N5	1.356(7)
C5-C7	1.490(8)	C22-C23	1.501(7)
C6-N1	1.360(6)	C25-N6	1.361(7)
C7-F1	1.301(9)	C25-C24	1.496(8)
C7-F2	1.327(9)	C25-C26	1.366(9)
C7-F3	1.272(8)	C26-C27	1.395(8)
C8-Ir1	2.081(5)	C27-N7	1.334(7)
C8-N1	1.572(6)	C27-C28	1.493(9)
C8-C9	1.503(7)	B1-N2	1.542(8)
C9-C10	1.347(8)	B1-N4	1.534(7)
C9-C13	1.513(8)	B1-N6	1.536(8)

Tabla 14: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 5.

Átomos	Angulo/°	Átomos	Angulo/°
N3-Ir1-S1	173.41(12)	N1-C8-Ir1	111.1(3)
N3-Ir1-N5	87.89(16)	C9-C8-Ir1	122.2(3)
N3-Ir1-N7	82.47(15)	C9-C8-N1	104.5(4)
N5-Ir1-S1	94.14(11)	C8-C9-C13	116.4(5)
N7-Ir1-S1	91.29(11)	C10-C9-C8	121.1(6)
N7-Ir1-N5	89.02(16)	C10-C9-C13	122.5(6)
C8-Ir1-S1	86.47(12)	C9-C10-C11	122.6(6)
C8-Ir1-N3	99.83(16)	C9-C10-C12	122.6(7)
C8-Ir1-N5	89.22(17)	C11-C10-C12	114.7(6)
C8-Ir1-N7	177.04(17)	N1-C2-S1	119.4(4)
C2-S1-Ir1	102.64(18)	C3-C2-S1	122.1(4)
C2-N1-C8	120.4(4)		

C6-N1-C2	120.6(4)		
C6-N1-C8	119.0(4)		

Complejo 6.

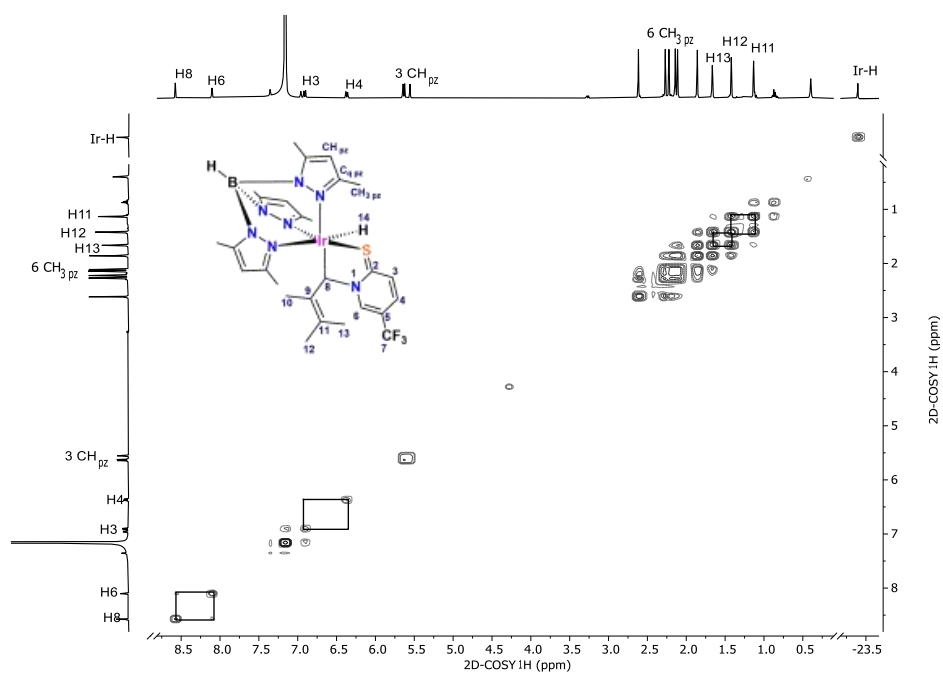


Figura 51. Espectro de RMN COSY del complejo 6

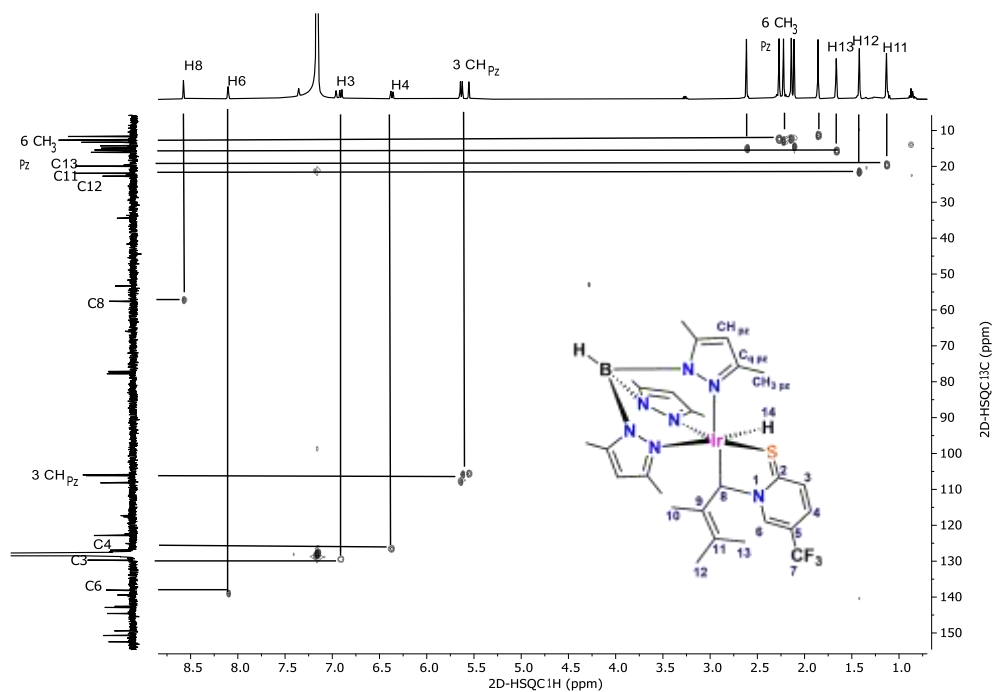


Figura 52. Espectro de RMN HSQC del complejo 6

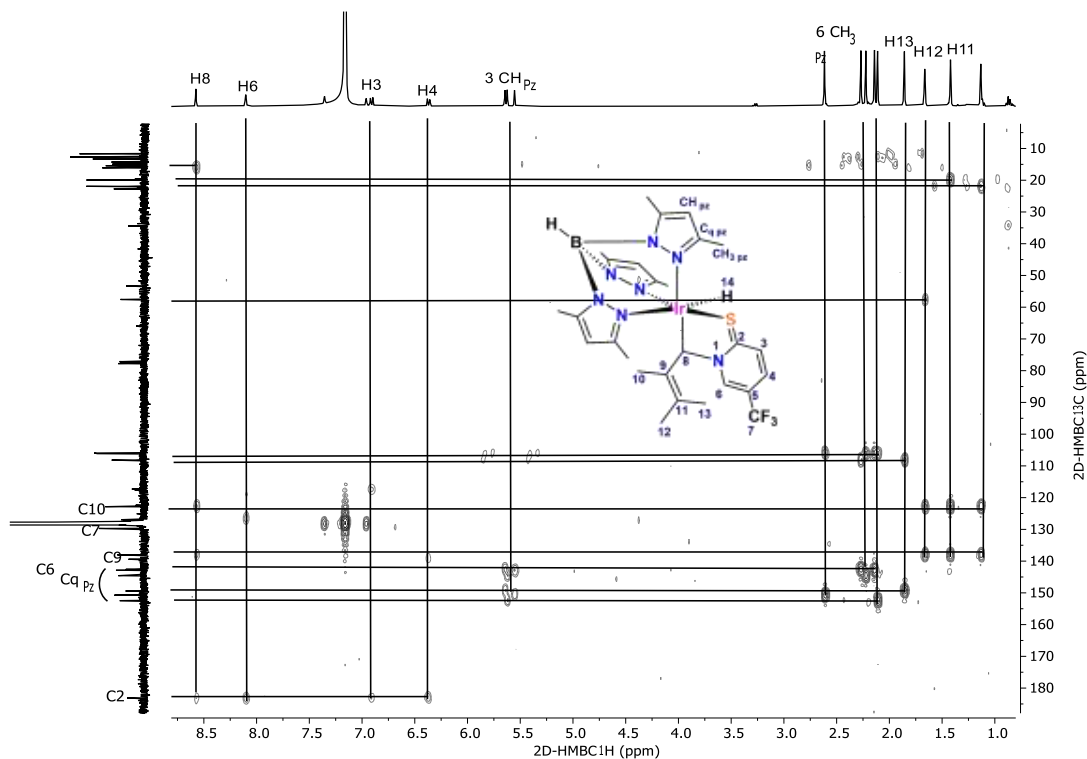


Figura 53. Espectro de RMN HMBC del complejo **6**

Datos cristalográficos.

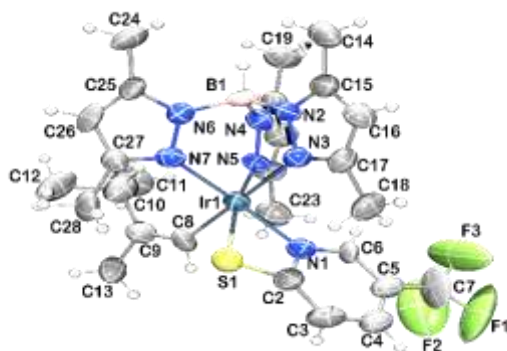


Tabla 15. Datos cristalográficos del complejo **6**.

Empirical formula	C ₂₇ H ₃₆ BF ₃ IrN ₇ S
Formula weight	750.736
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/Å	11.4515(17)
b/Å	19.314(3)

c/Å	14.269(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	105.904(15)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	3035.3(8)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.643
μ/mm^{-1}	4.515
F(000)	1485.7
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	5.86 to 59.34
Index ranges	-14 $\leq h \leq$ 15, -25 $\leq k \leq$ 20, -19 $\leq l \leq$ 16
Reflections collected	25045
Independent reflections	7530 [$R_{\text{int}} = 0.1595$, $R_{\text{sigma}} = 0.2366$]
Data/restraints/parameters	7530/3/373
Goodness-of-fit on F^2	1.022
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0612$, $wR_2 = 0.0989$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.2105$, $wR_2 = 0.1595$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	4.90/-5.51

Tabla 16: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 6.

Enlace	Distancia/Å	Enlace	Distancia/Å
Ir1-S1	2.391(3)	N7-C27	1.334(14)
Ir1-N1	2.049(10)	C2-C3	1.395(17)
Ir1-N3	2.209(9)	C3-C4	1.399(19)
Ir1-N5	2.094(8)	C4-C5	1.404(18)
Ir1-N7	2.059(10)	C5-C6	1.394(16)
Ir1-C8	2.035(11)	C5-C7	1.49(2)
S1-C2	1.713(13)	C8-C9	1.372(15)
F1-C7	1.31(3)	C9-C10	1.513(17)
F2-C7	1.26(2)	C9-C13	1.527(16)
F3-C7	1.19(2)	C10-C11	1.525(17)
N1-C2	1.372(14)	C10-C12	1.530(18)
N1-C6	1.334(13)	C14-C15	1.474(16)
N2-N3	1.393(11)	C15-C16	1.356(16)
N2-C15	1.359(15)	C16-C17	1.388(16)
N2-B1	1.536(16)	C17-C18	1.482(15)
N3-C17	1.355(14)	C19-C20	1.490(16)
N4-N5	1.353(12)	C20-C21	1.370(17)

N4-C20	1.361(14)	C21-C22	1.386(16)
N4-B1	1.542(15)	C22-C23	1.503(16)
N5-C22	1.331(14)	C24-C25	1.493(16)
N6-N7	1.359(12)	C25-C26	1.364(16)
N6-C25	1.355(14)	C26-C27	1.386(16)

Tabla 17: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 6.

Átomos	Angulo/°	Átomos	Angulo/°
N1-Ir1-S1	68.6(3)	C8-Ir1-N7	94.4(5)
N3-Ir1-S1	95.3(2)	C2-S1-Ir1	80.3(4)
N3-Ir1-N1	91.3(4)	C2-N1-Ir1	102.2(8)
N5-Ir1-S1	168.4(3)	C6-N1-Ir1	136.0(8)
N5-Ir1-N1	100.0(4)	C6-N1-C2	121.3(11)
N5-Ir1-N3	86.9(3)	N1-C2-S1	108.9(9)
N7-Ir1-S1	102.5(3)	C3-C2-S1	131.2(11)
N7-Ir1-N1	170.3(4)	C9-C8-Ir1	133.9(8)
N7-Ir1-N3	85.7(4)	C10-C9-C8	126.6(11)
N7-Ir1-N5	89.0(4)	C13-C9-C8	117.0(10)
C8-Ir1-S1	84.7(3)	C13-C9-C10	116.4(12)
C8-Ir1-N1	88.6(4)	C11-C10-C9	113.3(12)
C8-Ir1-N3	179.9(4)	C12-C10-C9	109.4(12)
C8-Ir1-N5	93.1(4)	C12-C10-C11	109.4(12)

Complejo 7.

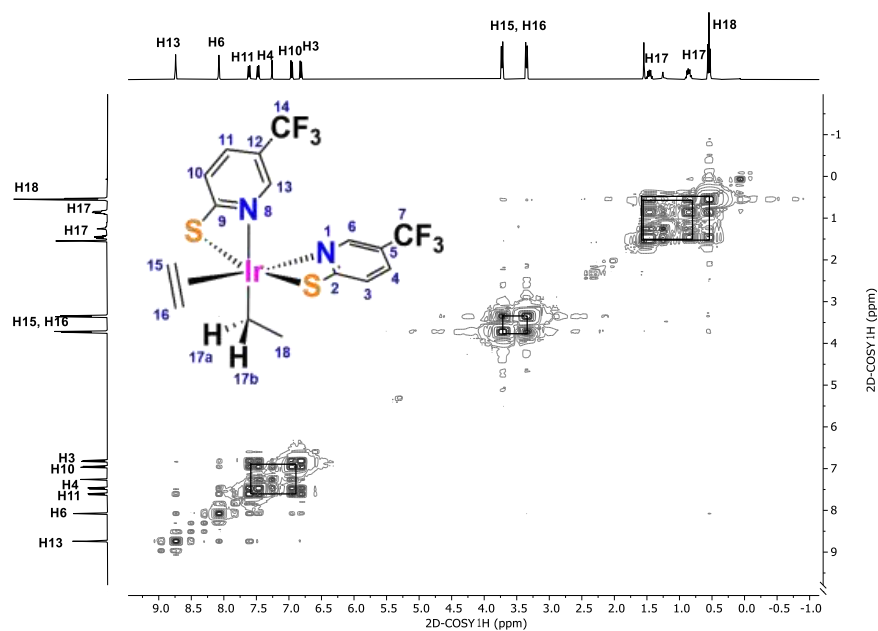


Figura 54. Espectro de RMN COSY del complejo 7

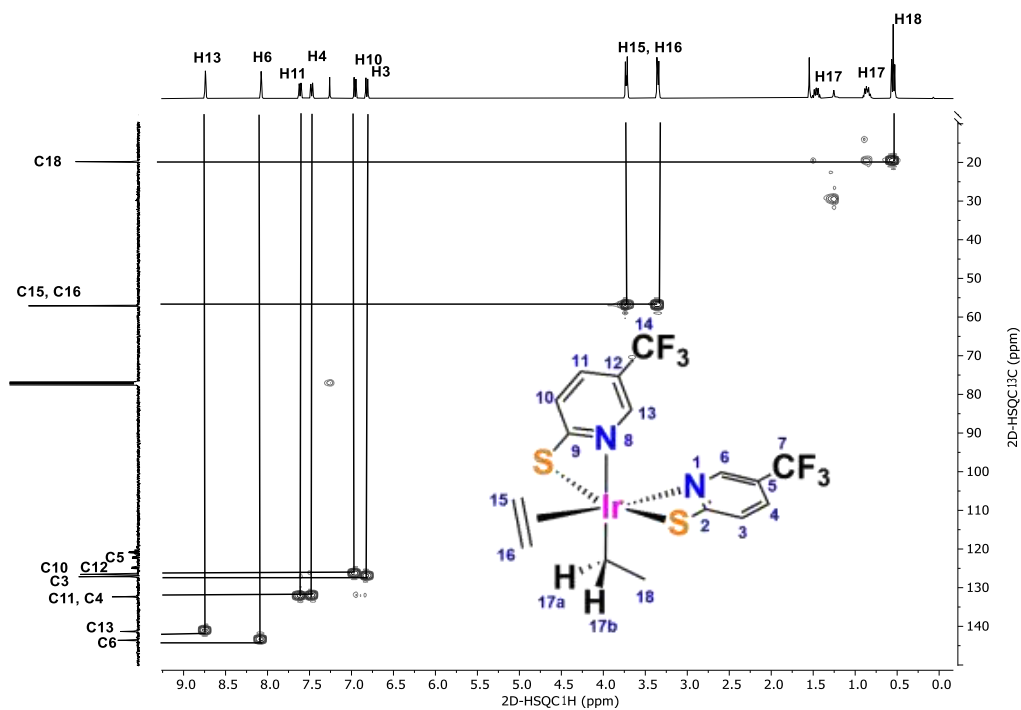


Figura 55. Espectro de RMN HSQC del complejo 7

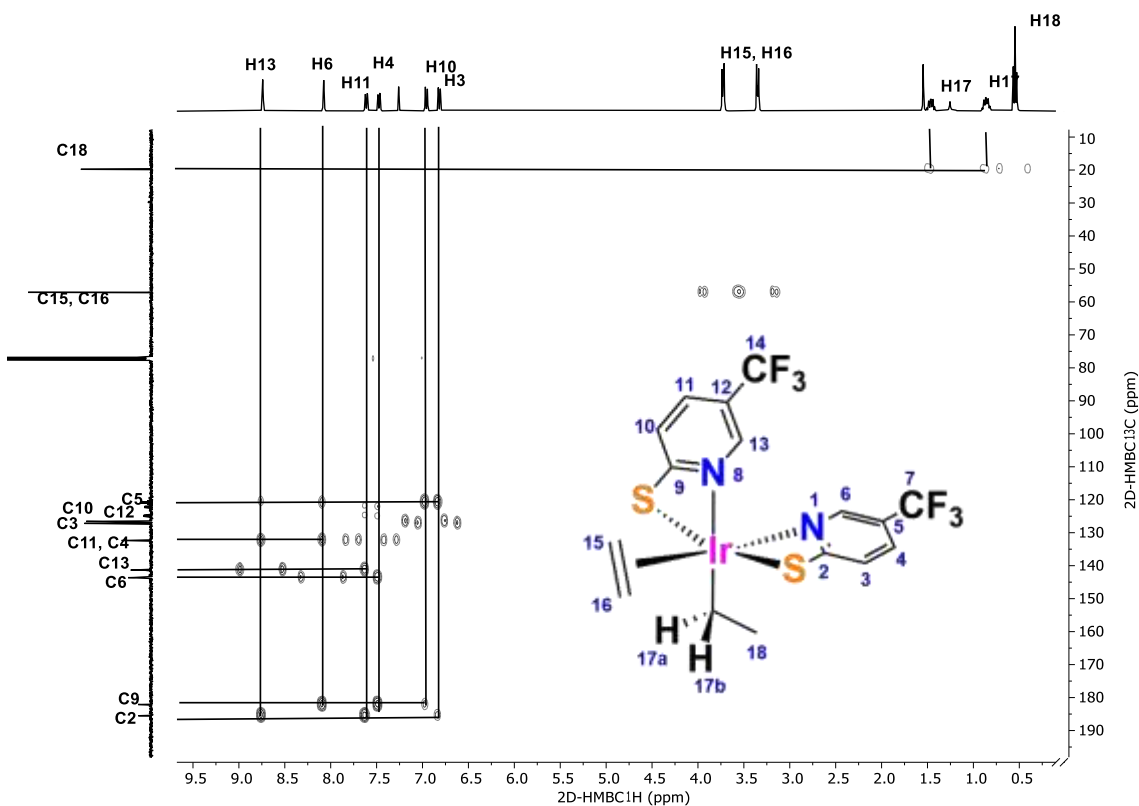


Figura 56. Espectro de RMN HMBC del complejo 7

Datos cristalográficos.

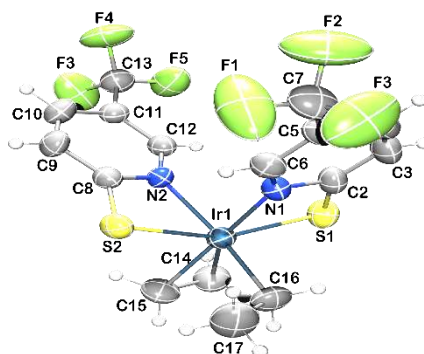


Tabla 18: Datos cristalográficos del complejo **7**

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₅ F ₆ IrN ₂ S ₂
Formula weight	602.62
Temperature/K	293(2)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>A</i> /Å	7.4042(2)
<i>B</i> /Å	10.1702(4)
<i>C</i> /Å	13.6944(5)
α /°	108.663(3)
β /°	92.766(3)
γ /°	94.694(3)
Volume/Å ³	970.69(6)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} /g/cm ³	2.065
μ /mm ⁻¹	7.15
<i>F</i> (000)	572
Crystal size/mm ³	0.09 × 0.07 × 0.07
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	6.058 to 59.25
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	35184
Independent reflections	5149 [<i>R</i> _{int} = 0.0451, <i>R</i> _{sigma} = 0.0324]
Data/restraints/parameters	5149/0/261
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.084
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0311, <i>wR</i> ₂ = 0.0525
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0448, <i>wR</i> ₂ = 0.0584
Largest diff. peak/hole /	2.45/-0.98

e Å⁻³

Tabla 19: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 7.

Enlace	Distancia/Å	Enlace	Distancia/Å
Ir1-S1	2.3808(12)	N1-C6	1.333(5)
Ir1-S2	2.4011(11)	N2-C8	1.353(5)
Ir1-N1	2.071(3)	N2-C12	1.337(5)
Ir1-N2	2.180(3)	C2-C3	1.385(6)
Ir1-C14	2.178(5)	C3-C4	1.370(7)
Ir1-C15	2.160(5)	C4-C5	1.394(7)
Ir1-C16	2.075(4)	C5-C6	1.370(6)
S1-C2	1.731(5)	C5-C7	1.487(7)
S2-C8	1.732(4)	C8-C9	1.394(6)
F1-C7	1.293(8)	C9-C10	1.364(6)
F2-C7	1.298(7)	C10-C11	1.389(6)
F3-C7	1.289(7)	C11-C12	1.371(6)
F4-C13	1.327(6)	C11-C13	1.481(6)
F5-C13	1.321(6)	C14-C15	1.376(8)
F6-C13	1.331(6)	C16-C17	1.509(7)
N1-C2	1.352(5)		

Tabla 20: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 7.

Átomos	Angulo/°	Átomos	Angulo/°
S1-Ir1-S2	155.24(4)	C16-Ir1-N2	170.51(17)
N1-Ir1-S1	68.02(10)	C16-Ir1-C14	91.8(2)
N1-Ir1-S2	91.15(10)	C16-Ir1-C15	88.1(2)
N1-Ir1-N2	91.23(13)	C2-S1-Ir1	81.02(15)
N1-Ir1-C14	151.38(19)	C8-S2-Ir1	82.33(14)
N1-Ir1-C15	170.78(18)	C2-N1-Ir1	103.0(3)
N1-Ir1-C16	87.69(18)	C6-N1-Ir1	136.2(3)
N2-Ir1-S1	98.96(9)	C6-N1-C2	120.7(4)
N2-Ir1-S2	67.08(9)	C8-N2-Ir1	100.5(3)
C14-Ir1-S1	83.36(16)	C12-N2-Ir1	139.5(3)
C14-Ir1-S2	116.69(16)	C12-N2-C8	119.9(4)
C14-Ir1-N2	93.7(2)	N1-C2-S1	107.9(3)
C15-Ir1-S1	120.12(16)	C3-C2-S1	131.0(4)
C15-Ir1-S2	81.88(16)	N2-C8-S2	110.1(3)
C15-Ir1-N2	91.6(2)	C9-C8-S2	129.0(3)
C15-Ir1-C14	37.0(2)	C15-C14-Ir1	70.8(3)
C16-Ir1-S1	89.38(15)	C14-C15-Ir1	72.2(3)
C16-Ir1-S2	103.51(15)	C17-C16-Ir1	113.1(4)

Compuesto 8.

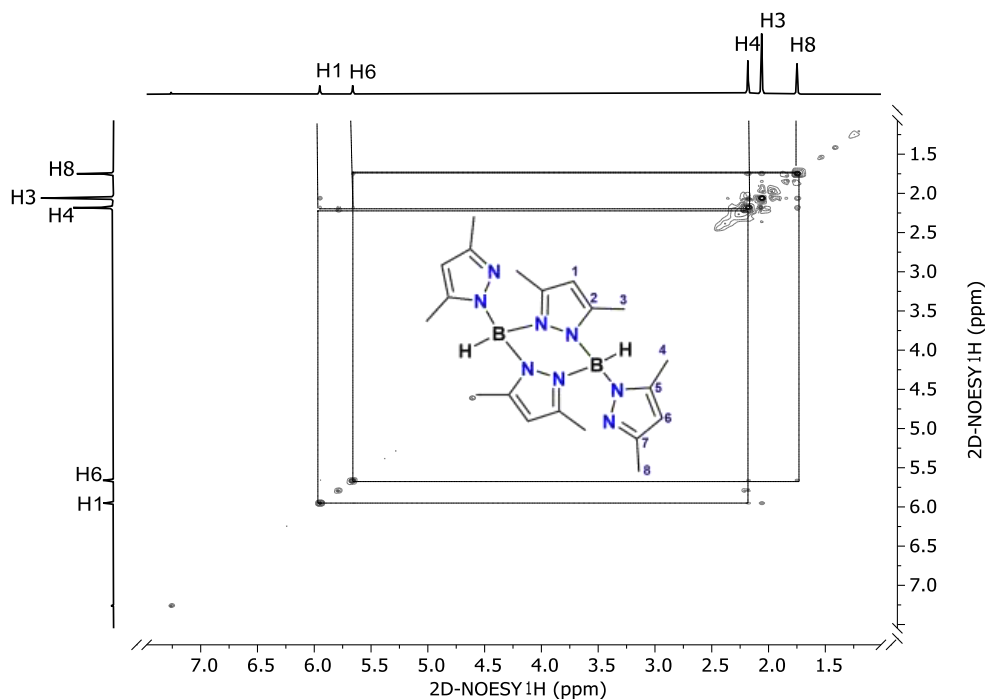


Figura 57. Espectro de RMN NOESY del complejo 8

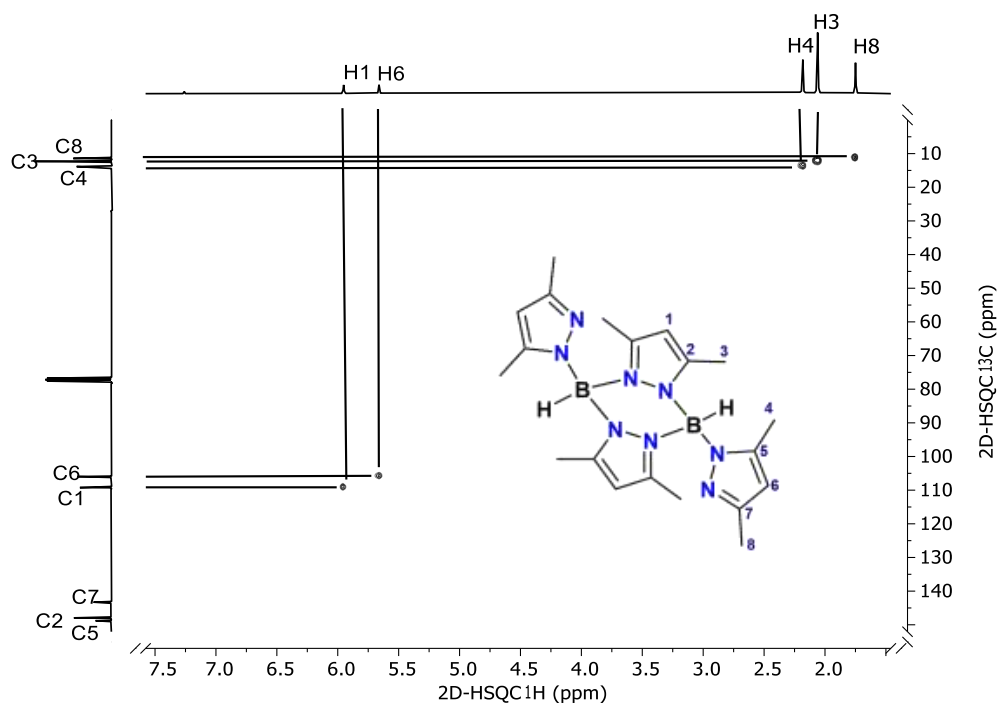


Figura 58. Espectro de RMN HSQC del complejo 8

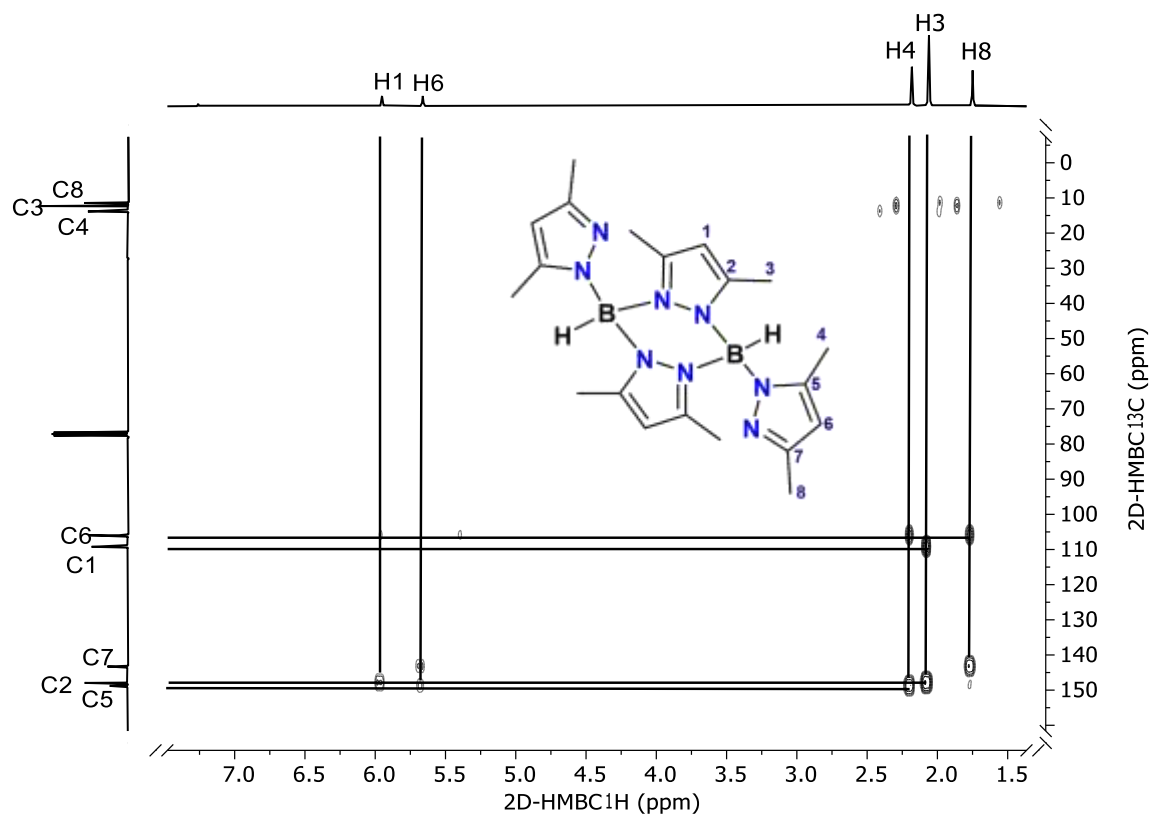


Figura 59. Espectro de RMN HMBC del complejo **8**

Datos cristalográficos.

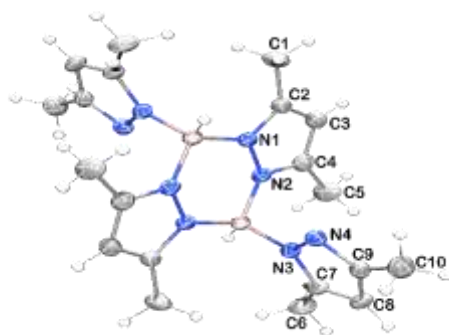


Tabla 21: Datos cristalográficos del complejo **8**

Empirical formula	C ₂₀ H ₃₀ B ₂ N ₈
Formula weight	404.14
Temperature/K	193(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> /Å	14.025(4)

b/Å	11.053(3)
c/Å	14.205(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	2202.1(9)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.219
μ/mm^{-1}	0.076
F(000)	864
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.15 × 0.1
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	5.5 to 50.484
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	44264
Independent reflections	1995 [R _{int} = 0.0403, R _{sigma} = 0.0201]
Data/restraints/parameters	1995/0/140
Goodness-of-fit on F ²	1.138
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1207
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0445, wR ₂ = 0.1235
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.25/-0.27

Tabla 22: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 8.

Enlace	Distancia/Å	Enlace	Distancia/Å
N1-N2	1.3689(15)	C1-C2	1.379(2)
N1-C3	1.3536(19)	C1-C4	1.497(2)
N1-B1	1.5558(19)	C2-C3	1.384(2)
N2-C1	1.3498(18)	C3-C5	1.493(2)
N2-B1 ¹	1.5571(18)	C6-C7	1.403(2)
N3-N4	1.3772(16)	C6-C9	1.499(2)
N3-C8	1.3668(17)	C7-C8	1.377(2)
N3-B1	1.5305(19)	C8-C10	1.499(2)
N4-C6	1.3375(18)		

Tabla 23: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 8

Átomos	Angulo/ $^\circ$	Átomos	Angulo/ $^\circ$
N2-N1-B1	124.76(11)	N1-C3-C2	108.43(12)
C3-N1-N2	108.10(11)	N1-C3-C5	122.44(13)
C3-N1-B1	126.11(11)	C2-C3-C5	129.12(14)

N1-N2-B1 ¹	124.26(11)	N4-C6-C7	111.14(12)
C1-N2-N1	108.32(11)	N4-C6-C9	119.89(14)
C1-N2-B1 ¹	126.53(12)	C7-C6-C9	128.98(13)
N4-N3-B1	118.38(10)	C8-C7-C6	105.69(12)
C8-N3-N4	110.84(11)	N3-C8-C7	107.05(12)
C8-N3-B1	130.78(12)	N3-C8-C10	124.12(13)
C6-N4-N3	105.28(11)	C7-C8-C10	128.83(13)
N2-C1-C2	108.65(13)	N1-B1-N2 ¹	108.43(11)
N2-C1-C4	122.44(13)	N3-B1-N1	109.35(11)
C2-C1-C4	128.88(13)	N3-B1-N2 ¹	109.19(11)
C1-C2-C3	106.49(13)		

Compuesto 9

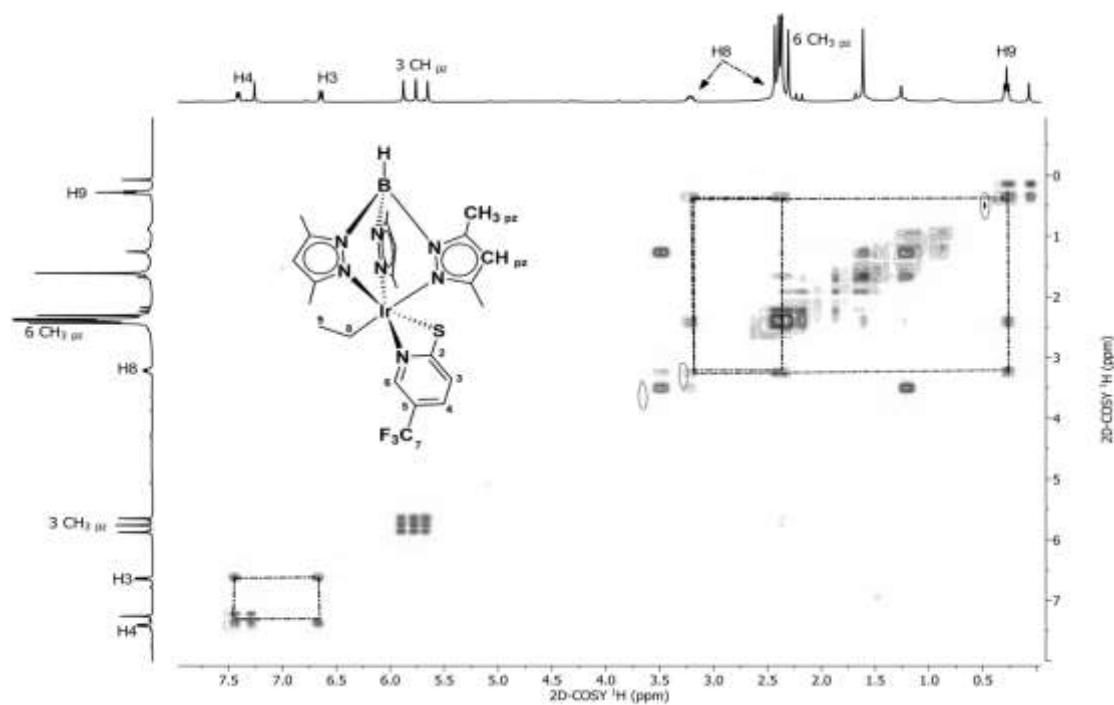


Figura 60. Espectro de RMN COSY del complejo 9

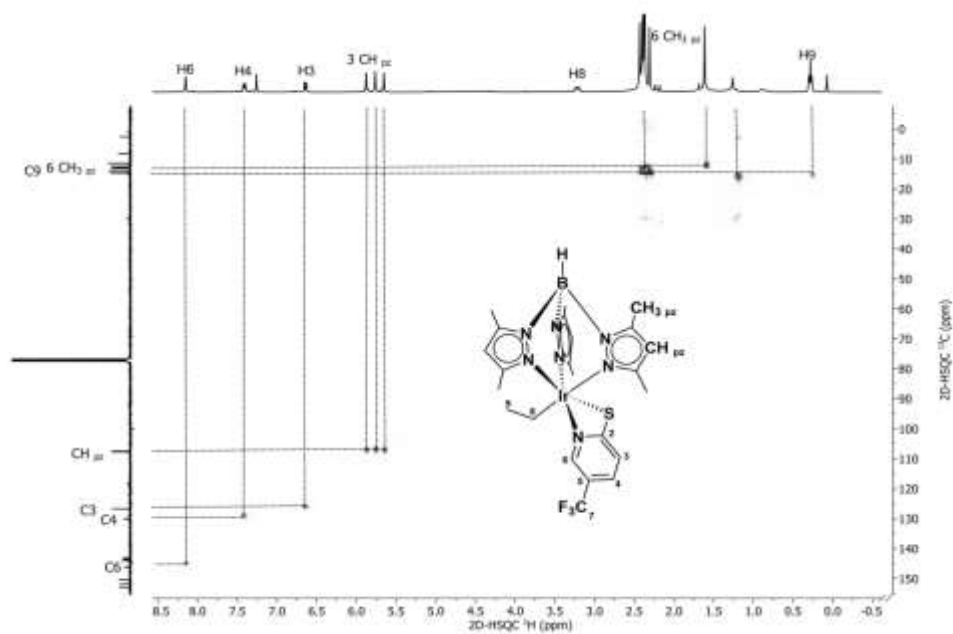


Figura 61. Espectro de RMN HSQC del complejo 9

Compuesto 10

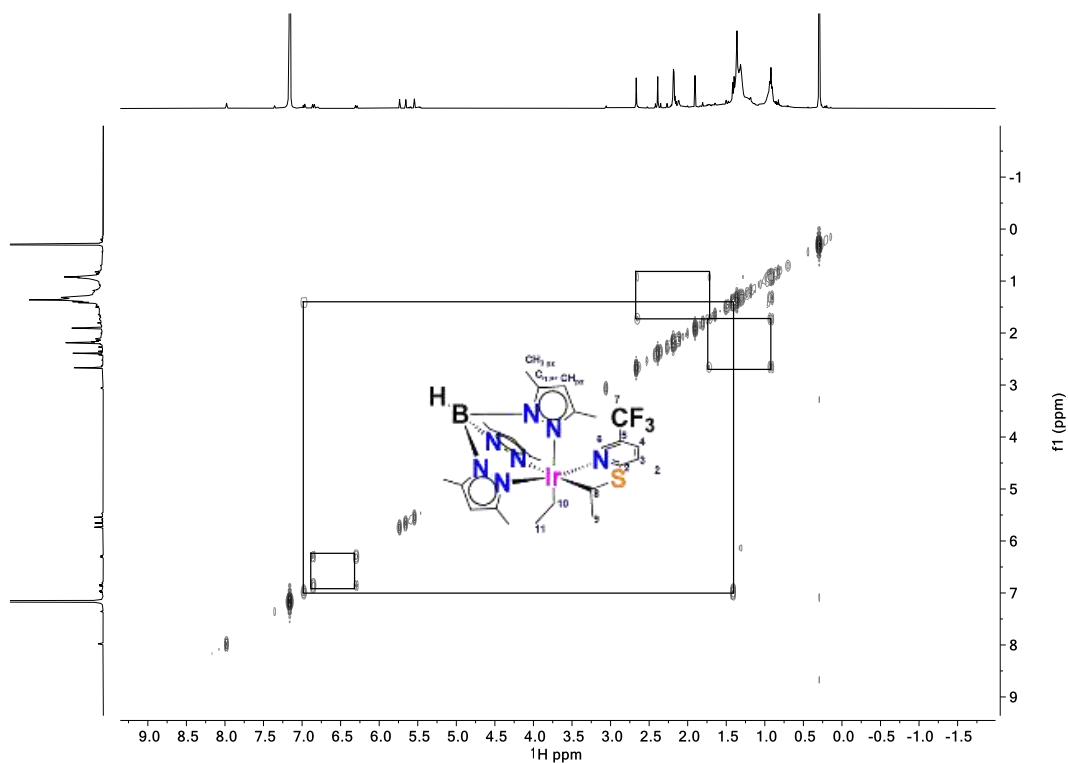


Figura 62. Espectro de RMN COSY del complejo 10

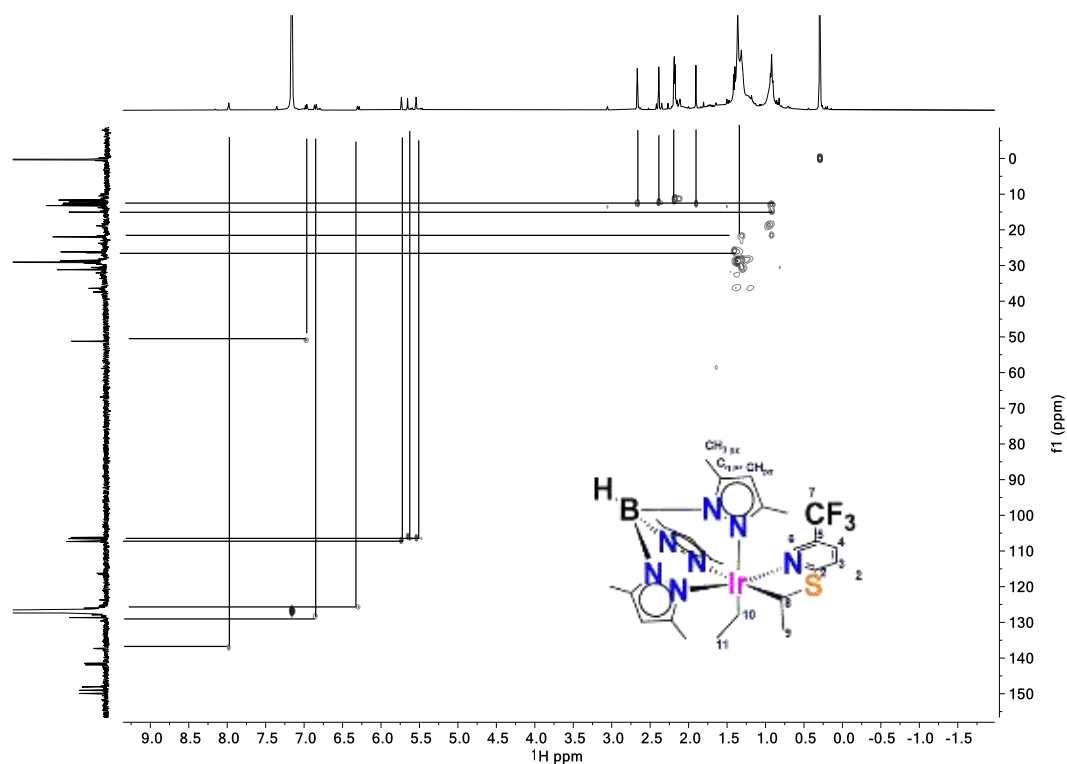


Figura 63. Espectro de RMN HSQC del complejo 10

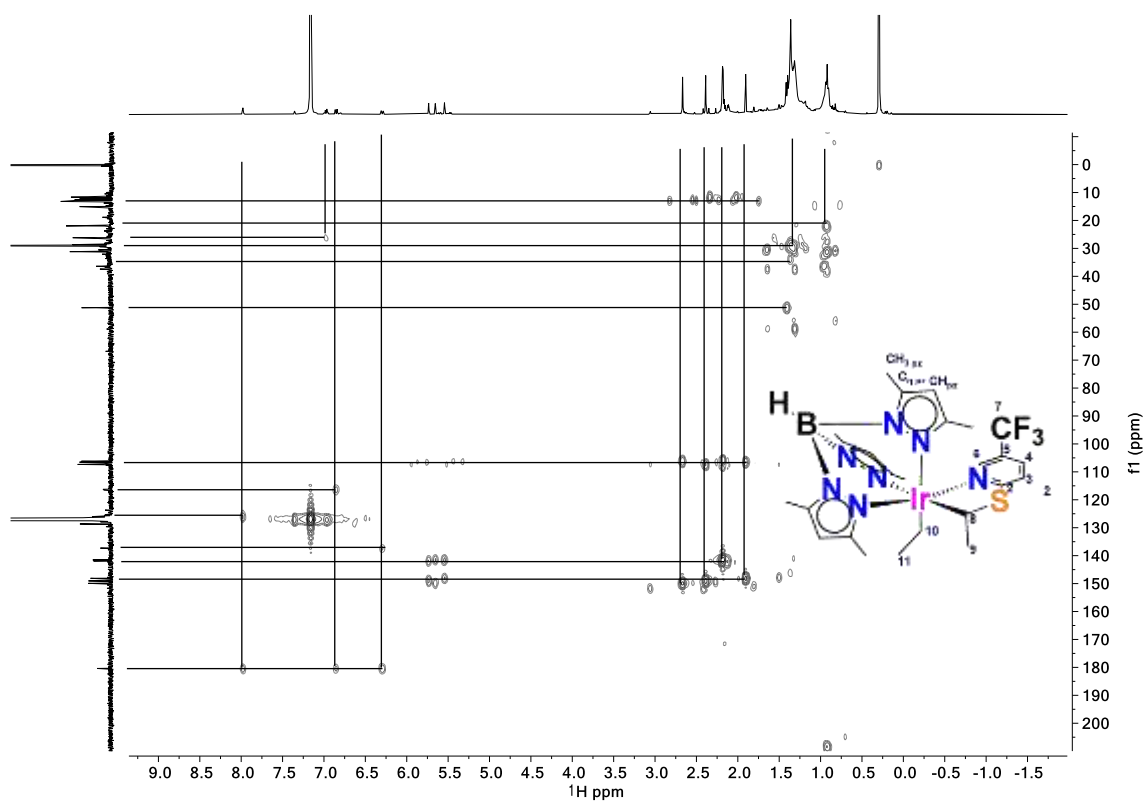
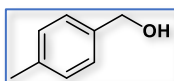


Figura 64. Espectro de RMN HMBC del complejo 10

Alcoholes obtenidos por catálisis.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.26 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, *Ar*), 7.17 (t, d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, *Ar*), 4.64 (s, 2H, CH_2), 1.79 (s, 3H, CH_3).

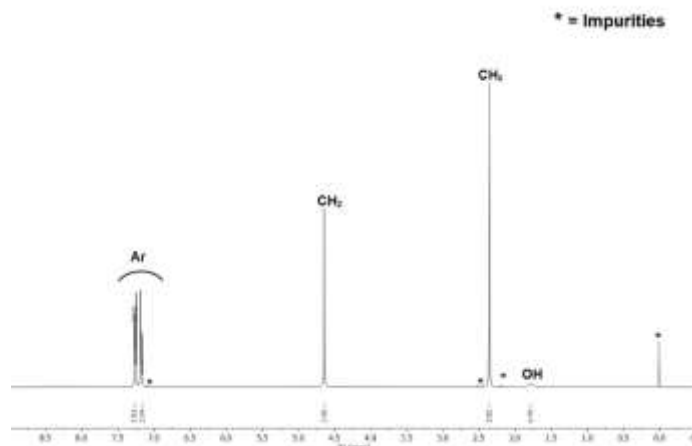
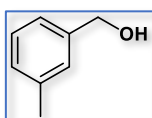


Figura 65. ^1H RMN (400 MHz) espectro del alcohol *p*-metilbencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.28 – 7.11 (m, 4H, *Ar*), 4.66 (s, 2H, CH_2), 2.39 (s, 3H, CH_3).

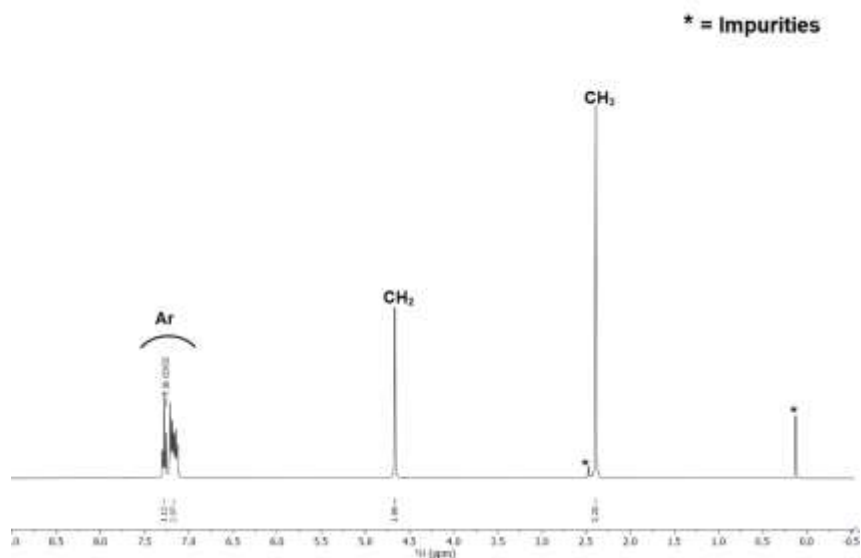
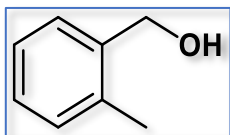


Figura 66. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol *m*-metilbencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.38 – 7.21 (m, 4H, *Ar*), 4.70 (s, 2H, CH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3).

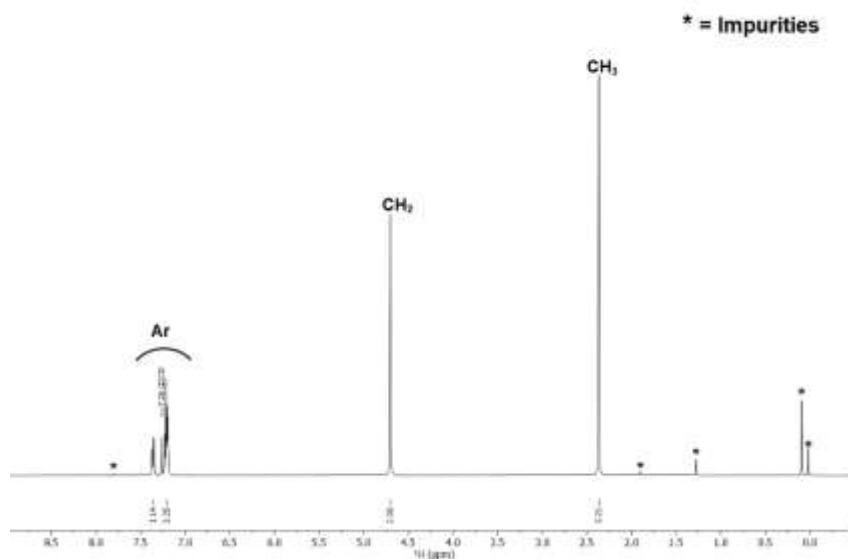
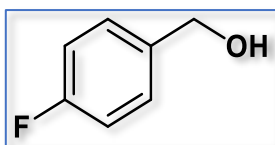


Figura 67. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol *o*-metilbencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.52 (m, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, *Ar*), 7.26 (m, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, *Ar*), 4.82 (s, 2H, CH_2), 3.04 (bs, 1H, *OH*).

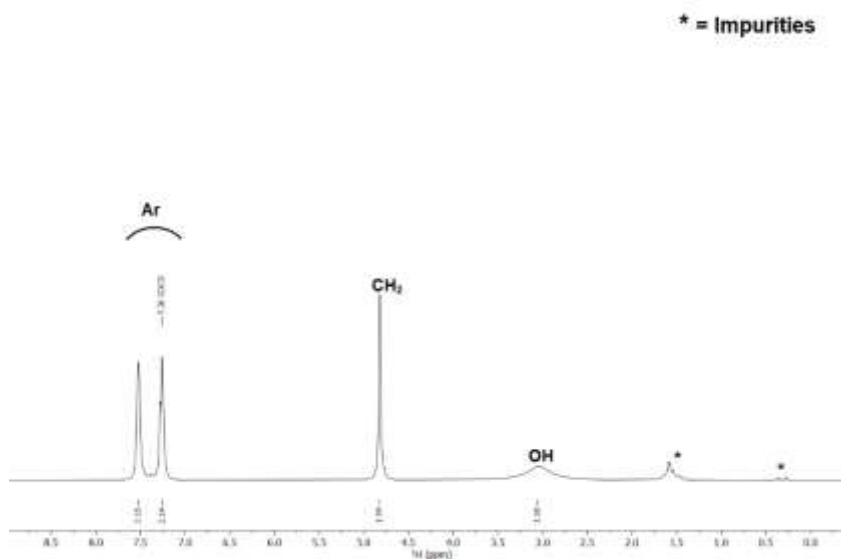
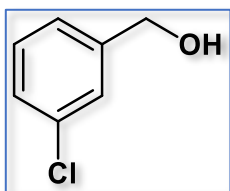


Figura 68. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol *p*-fluorobencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.34 – 7.24 (m, 4H, *Ar*), 4.63 (s, 2H, CH_2), 2.89 (bs, 1H, *OH*).

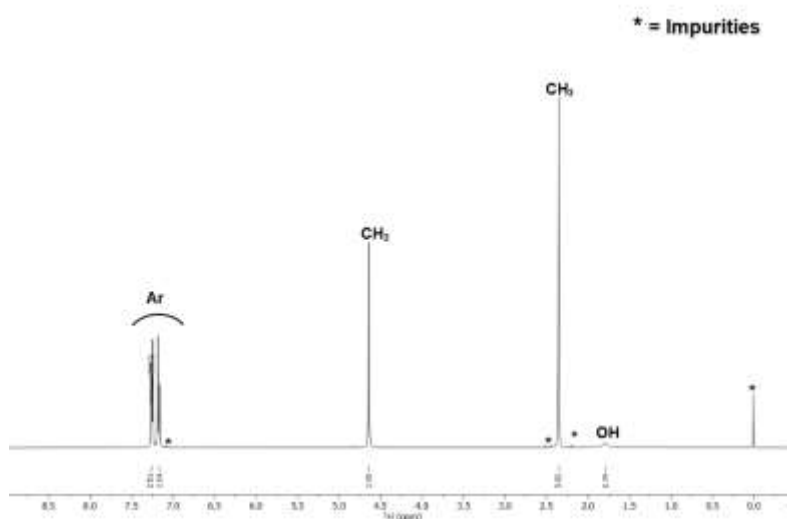
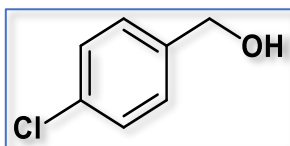


Figura 69. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol *m*-metilbencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.27 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, *Ar*), 7.21 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, *Ar*), 4.57 (s, 2H, CH_2), 2.49 (bs, 1H, *OH*).

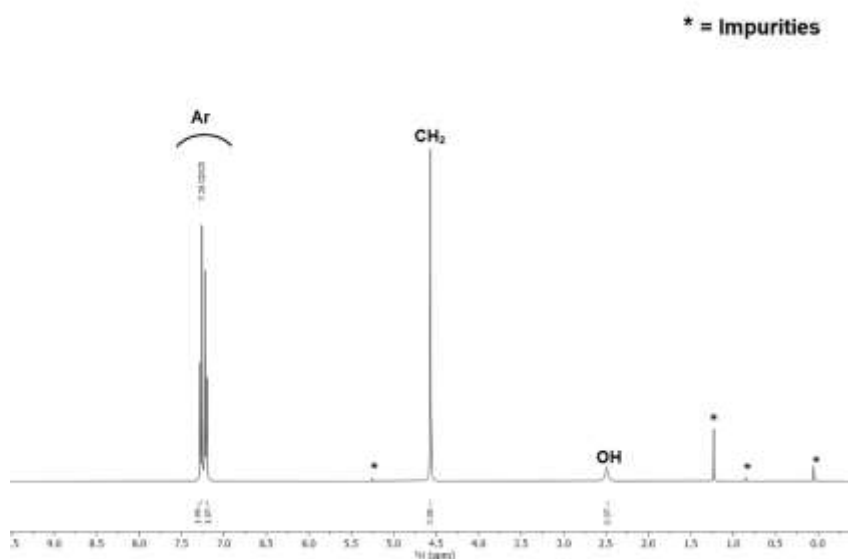
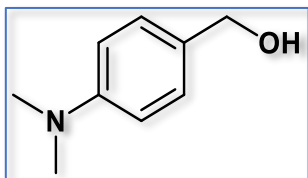


Figura 70. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol *m*-clorobencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.27 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, *Ar*), 6.75 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, *Ar*), 4.59 (s, 2H, CH_2), 2.97 (s, 6H, CH_3).

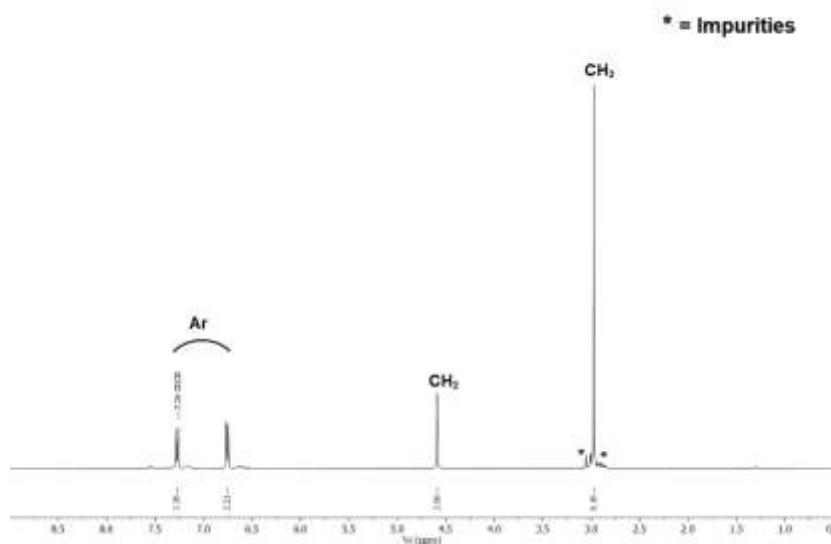
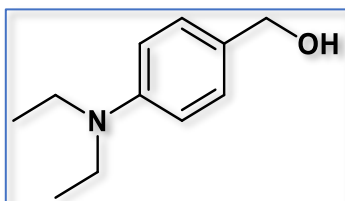


Figura 71. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol 4-(dimetil)aminobencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.22 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, *Ar*), 6.67 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, *Ar*), 4.55 (s, 2H, CH_2), 3.36 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.16 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3).

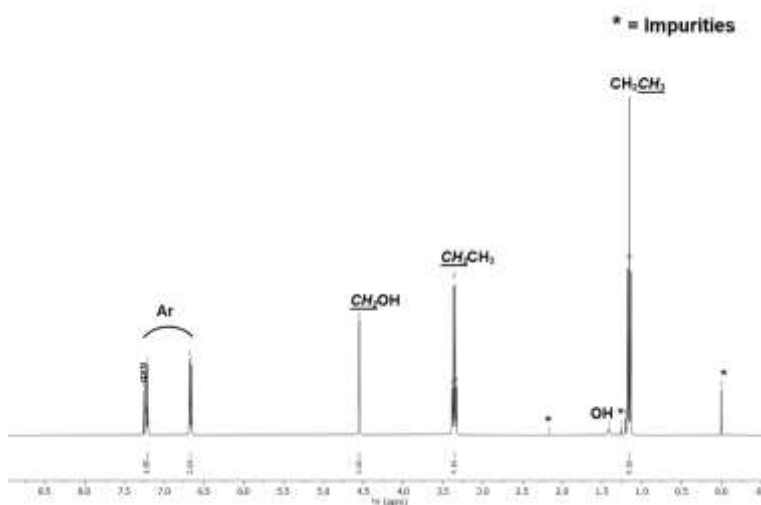
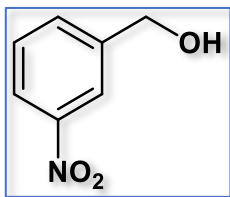


Figura 72. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol 4-(dietilamino)bencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.16 (s, 1H, *Ar*), 8.05 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, *Ar*), 7.64 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, *Ar*), 7.47 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, *Ar*), 4.76 (s, 2H, CH_2), 3.01 (bs, 1H, *OH*).

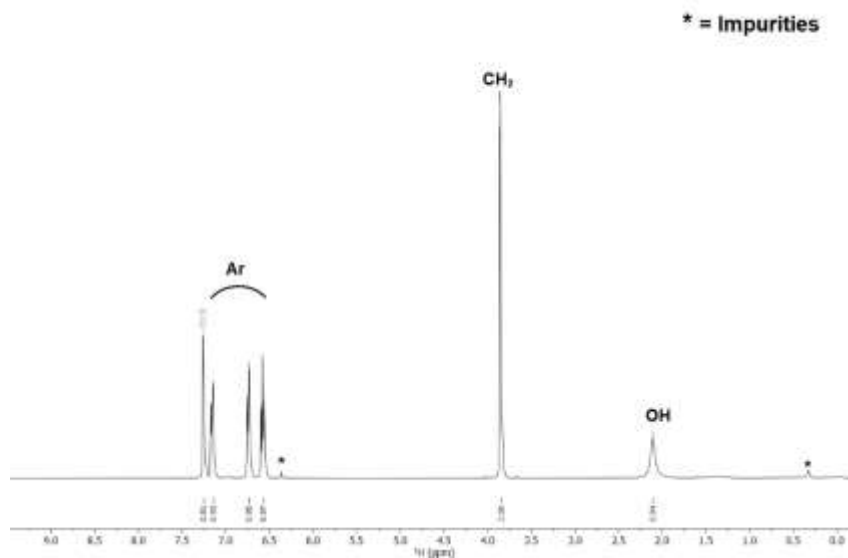
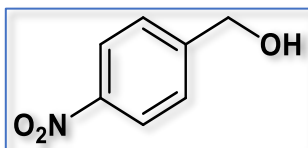


Figura 73. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol 3-nitrobencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.19 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H, *Ar*), 7.52 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2H, *Ar*), 4.82 (s, 2H, CH_2), 2.27 (bs, 1H, *OH*).

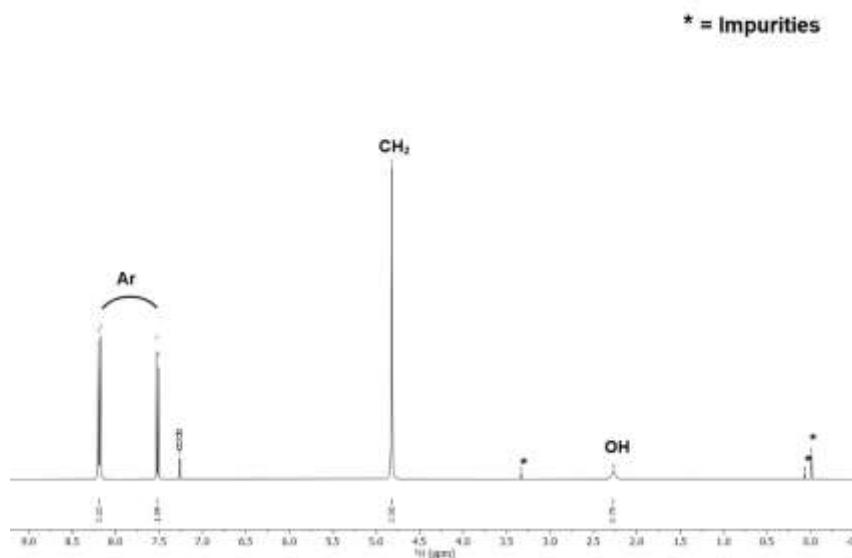
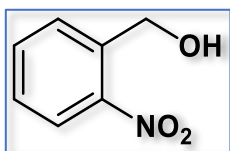


Figura 74. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol 4-nitrobencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.50 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, *Ar*), 7.27 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, *Ar*), 7.10 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, *Ar*), 6.90 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, *Ar*), 4.42 (s, 2H, CH_2), 2.92 (bs, 1H, OH).

* = Impurities

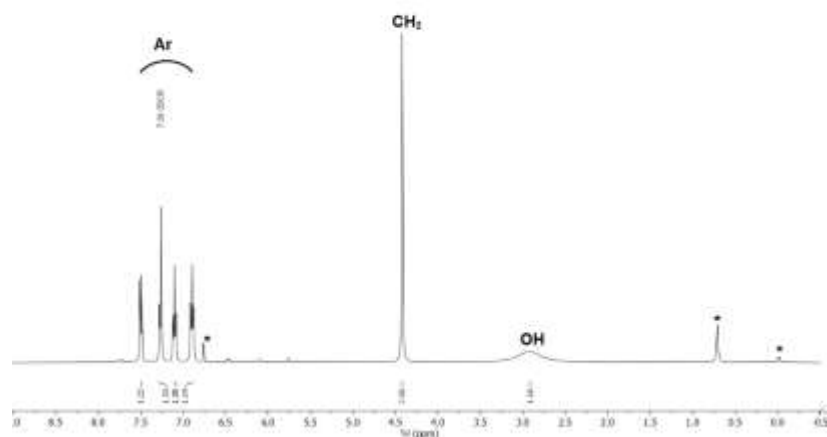
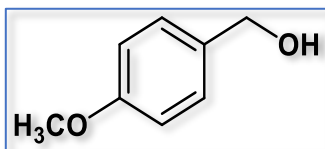


Figura 75. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol 2-nitrobencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.28 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, *Ar*), 6.89 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, *Ar*), 4.60 (s, 2H, CH_2), 2.00 (bs, 1H, OH).

* = Impurities

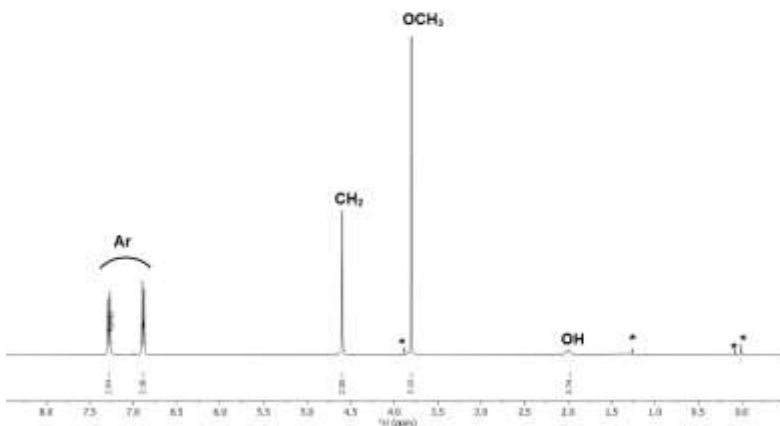
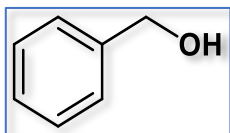


Figura 76. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol 4-metoxibencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.32 – 7.22 (m, 5H, *Ar*), 4.62 (s, 2H, CH_2), 2.83 (bs, 1H, *OH*).

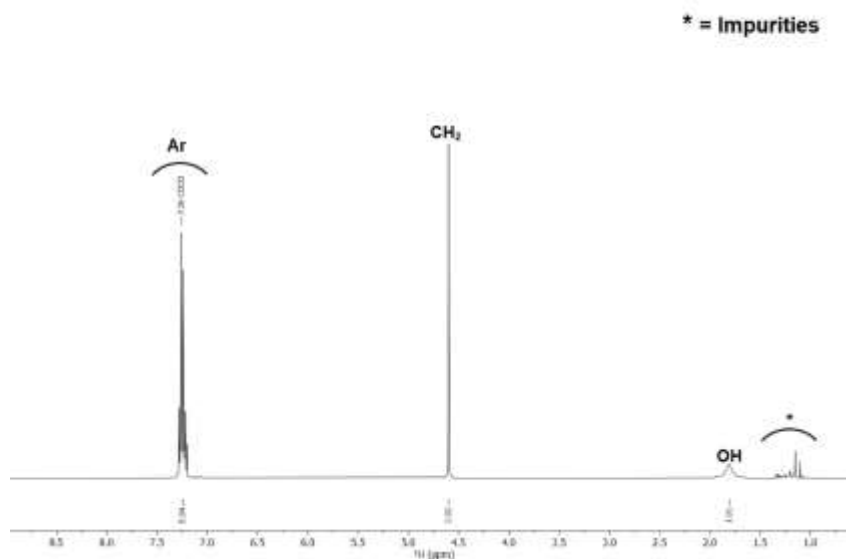
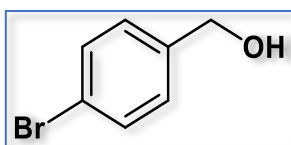


Figura 77. ^1H NMR (400 MHz) espectro del bencílico alcohol en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.47 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, *Ar*), 7.21 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, *Ar*), 4.62 (s, 2H, CH_2), 2.13 (bs, 1H, *OH*).

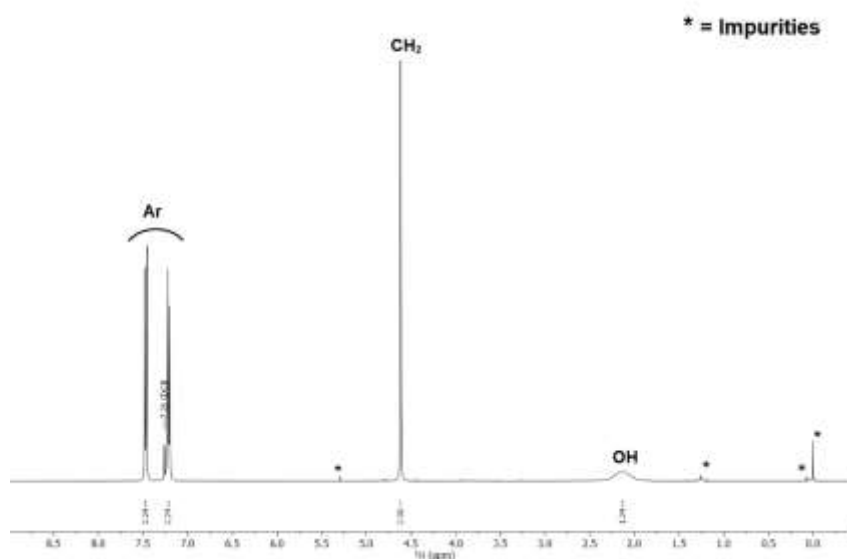
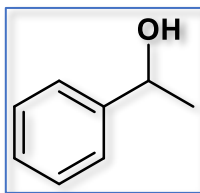


Figura 78. ^1H NMR (400 MHz) espectro del *p*-bromobencílico alcohol en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.26 – 7.12 (m, 5H, *Ar*), 4.79 (q, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, *CH*), 1.75 (bs, 1H, *OH*), 1.39 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, *CH*₃).

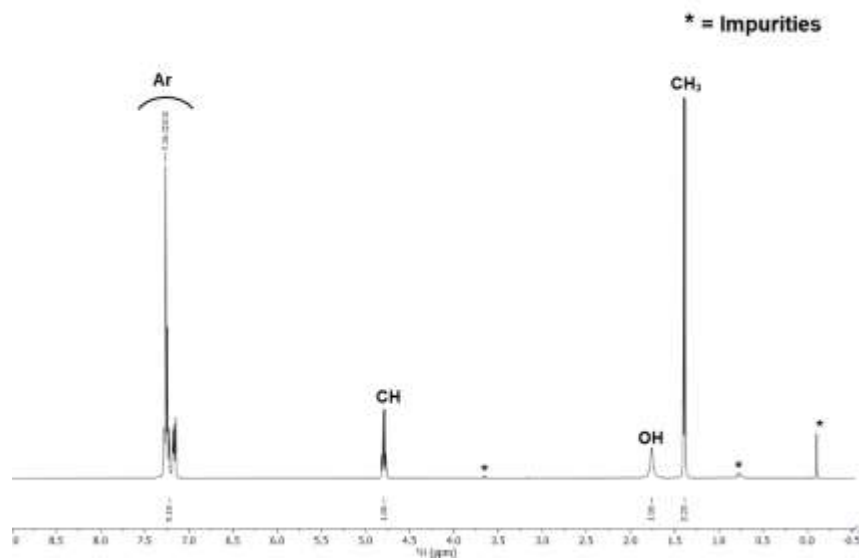
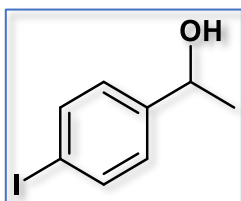


Figura 79. ^1H NMR (400 MHz) espectro del 1-feniletanol en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.67 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, *Ar*), 7.12 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, *Ar*), 4.85 (q, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, *CH*), 1.83 (bs, 1H, *OH*), 1.46 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 3H, *CH*₃).

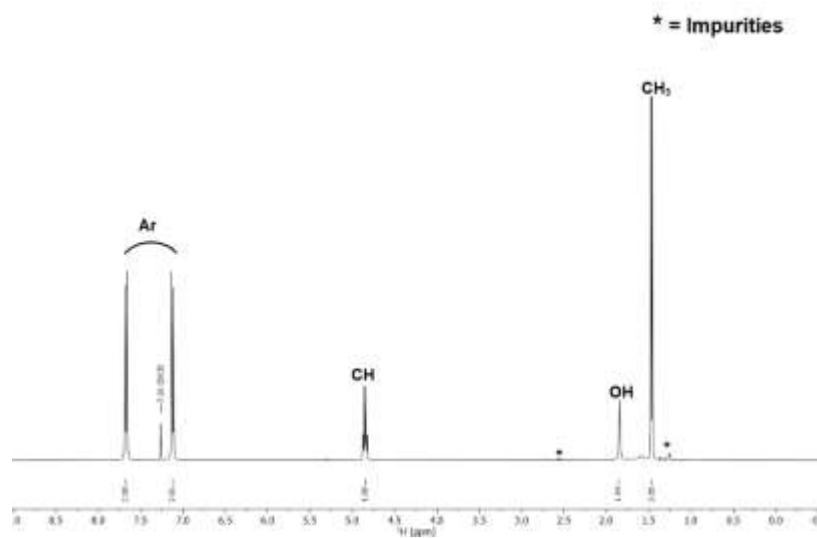
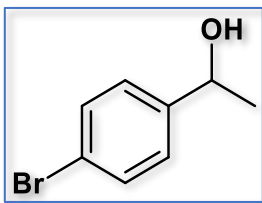


Figura 80. ^1H NMR (400 MHz) espectro del 1-(4-yodofenil)etanol en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.45 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, *Ar*), 7.21 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, *Ar*), 4.82 (q, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, *CH*), 2.28 (bs, 1H, *OH*), 1.44 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, CH_3).

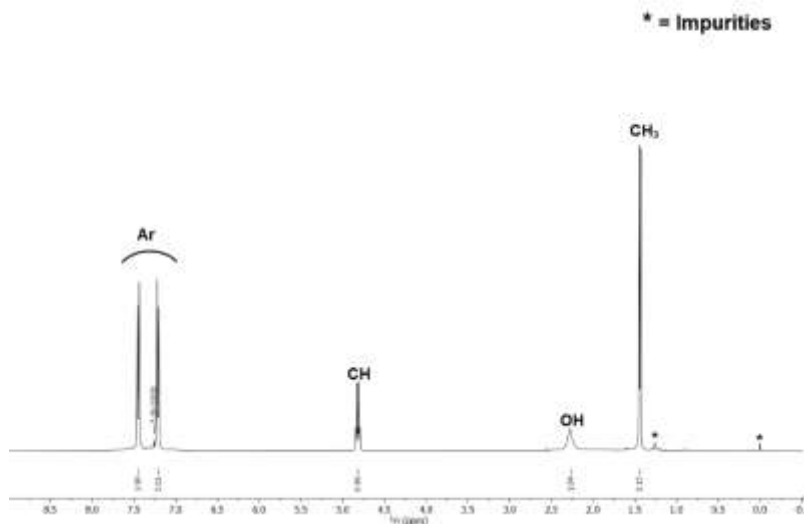
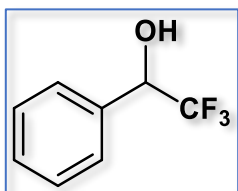


Figura 81. ^1H NMR (400 MHz) espectro del 1-(4-bromofenil)etanol en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.51 – 7.39 (m, 5H, *Ar*), 5.00 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, *CH*), 2.90 (bs, 1H, *OH*).

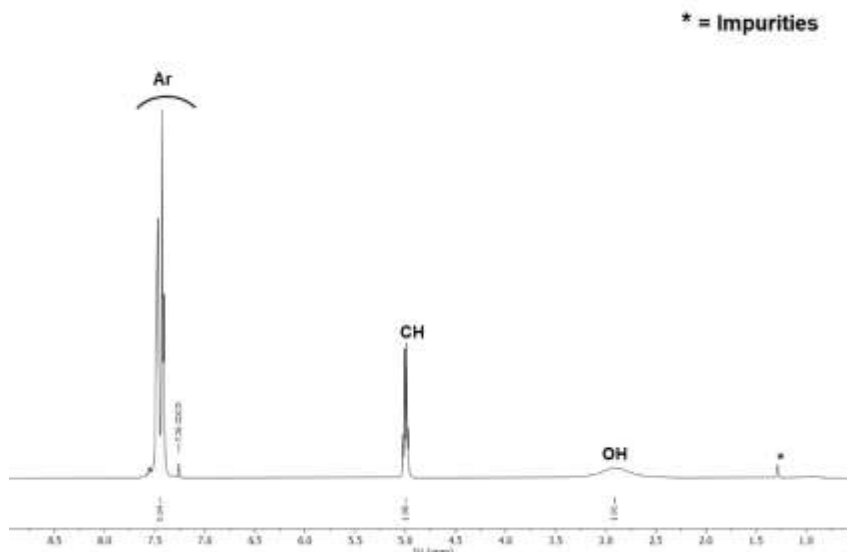
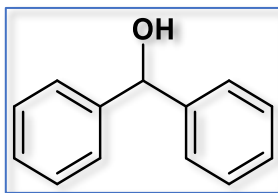


Figura 82. ^1H NMR (400 MHz) espectro del 1-fenil-2,2,2-trifluoroetanol en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.30 – 7.15 (m, 10H, *Ar*), 5.67 (s, 1H, *CH*), 2.56 (bs, 1H, *OH*).

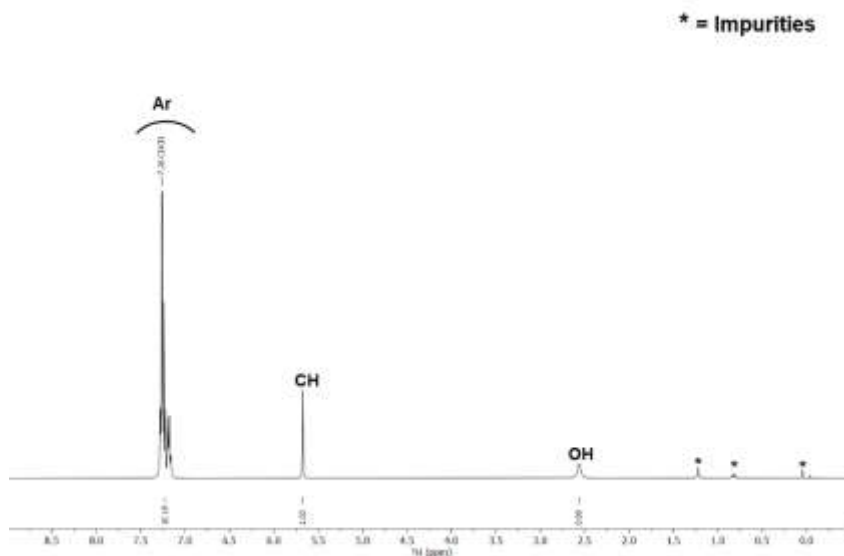
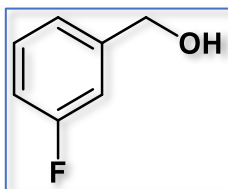


Figura 83. ^1H NMR (400 MHz) espectro del bencidrol en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.29 – 6.92 (m, 4H, *Ar*), 4.61 (s, 2H, CH_2), 2.82 (bs, 1H, *OH*)

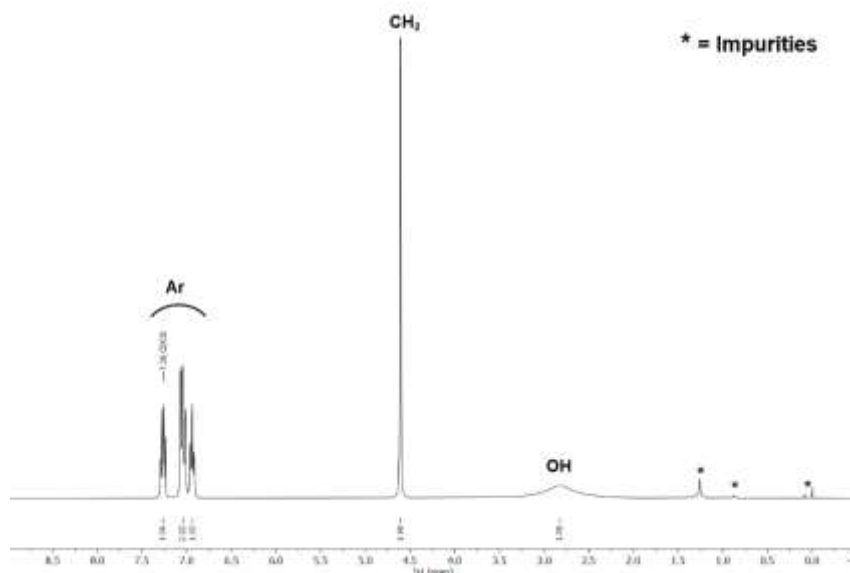
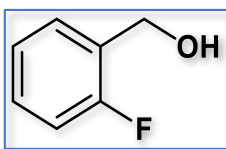


Figura 84. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol *m*-fluorobencílico en CDCl_3 .



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.41 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, *Ar*), 7.31 – 7.23 (m, 1H, *Ar*), 7.14 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, *Ar*), 7.04 (t, $^3J = 9.4$ Hz, 1H, *Ar*), 4.74 (s, 2H, CH_2).

* = Impurities

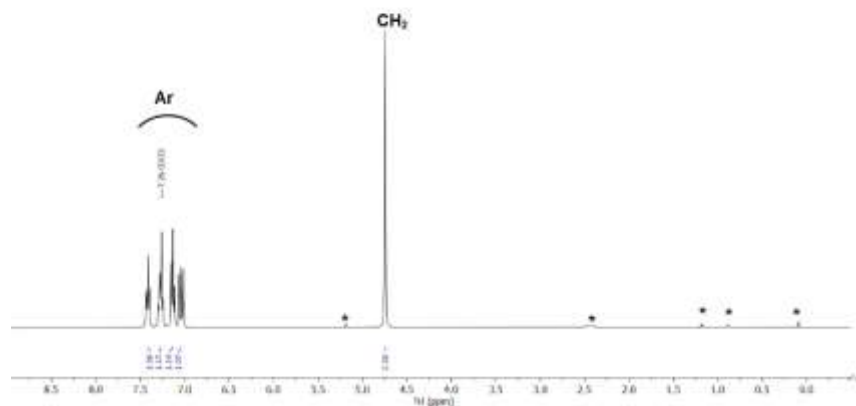


Figura 85. ^1H NMR (400 MHz) espectro del alcohol *o*-fluorobencílico en CDCl_3 .