



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

“Reactividad del complejo de Iridio del tipo  
 $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$  con 5-trifluorometil-2-  
mercaptopiridina en diferentes solventes”

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN QUÍMICA

Presenta:

**P. de Q. Yaretsy Ramírez Romero**

Directores: Dra. Claudia Martínez Macías

Dra. Verónica Salazar Pereda

Enero de 2018

Mineral de la Reforma, Hgo



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Institute of Basic Sciences and Engineering  
Dirección  
Dean

Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 23 de enero de 2018

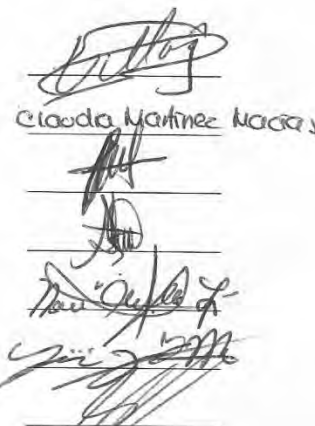
Número de control: ICBI-D/092/2018  
Asunto: Autorización de impresión

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIPO  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Yaretsy Ramírez Romero**, quien presenta el trabajo de titulación "**Reactividad de complejos de Iridio del tipo  $Tp^{Mo2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)$  con 5-nitrofluorometil-2-mercaptopiridina en diferentes solventes**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

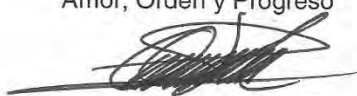
PRESIDENTE:	Dr. José Roberto Villagómez Ibarra
PRIMER VOCAL:	Dra. Claudia Martínez Macías
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda
TERCER VOCAL:	Dra. Susana Rojas Lima
SECRETARIO:	Dra. Noemí Andrade López
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Carlos Zepactonal Gómez Castro



Claudia Martínez Macías

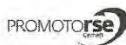
Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

  
Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

**A la vida**

**A Dios**

**A mis padres:**

**Víctor Marcial Ramírez Reyes**

**Margarita Elsa Romero Salinas**

## **Agradecimientos**

Primeramente me gustaría agradecer a la vida y a Dios por permitirme llegar a una etapa más y dejarme concluir este ciclo.

A mis padres Víctor Ramírez y Elsa Romero por su amor, apoyo incondicional. Por brindarme todo su ser como solo un padre puede hacerlo.

A mis primos Sahori, Melissa, Maritza, Alan, Nahím, Valeria y Fernando por ser mis primeros amigos y más que mis primos son mis hermanos.

A mis tíos Rene, Maritza, Male, Virginia y Miriam por darme una palabra de aliento cuando más lo necesitaba y apoyo a lo largo de mi vida.

A mis asesoras la Dra. Verónica Salazar Pereda y la Dra. Claudia Martínez Macias, por la guía y apoyo brindado para la realización de este trabajo. Además a todos los doctores que me compartieron sus conocimientos y sus comentarios para seguir mejorando en el ámbito profesional.

A mis compañeros de laboratorio.

A mis amigos.

**-Proyecto CONACyT CB-2013 (223800).** Titulado: Síntesis de compuestos organometálicos de iridio, con ligantes polidentados, del tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ , y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$ ,  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ ,  $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ,  $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ : aplicación en procesos de activación C-H, C-C de  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{R}$  donde ( $\text{R} = -\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), ( $\text{R} = \text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), ( $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = -\text{CH}_3$ ), mercaptopiridina, alquilarilcetona y la 2,4-pentanodiona.

**-Proyecto 222.** Titulado: Catálisis homogénea promovida por compuestos de metales de transición conteniendo ligantes con donadores electrónicos mixtos  
Proyecto Cátedras-CONACyT 2016, No. 222. Dra. Claudia Martínez Macías.

-Esta tesis se realizó en el Laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Verónica Salazar Pereda y la Dra. Claudia Martínez Macías.

**Índice**

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes .....	3
2.1 Propiedades del Iridio. ....	3
2.2 Ligantes escorpionato.....	3
2.3 Ligantes tipo dieno.....	8
2.4 Reactividad de complejos de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3\text{-dimetil-1,3-butadieno})]$ . ....	10
2.5 Ligantes tiolato.....	18
2.6 Reactividad de complejos metálicos frente a las 2-mercaptopiridinas. ....	23
3. Objetivos .....	25
4. Parte experimental.....	26
5. Discusión de resultados .....	31
5.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{H})(5\text{-trifluorometil-2-mercaptopiridina})]$ , (35). ....	31
5.1.1 Espectroscopía de IR del complejo 35.....	31
5.1.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ para el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{H})(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{NSCF}_3)]$ , (35). ....	32
5.1.3 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ del complejo 35.....	35
5.2 Síntesis y caracterización del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}[(5\text{-trifluorometil-2-mercaptopiridina})(\text{Ph})]$ 36.....	40
5.2.1 Espectroscopía de IR del complejo 36.....	42
5.2.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ del complejo 36. ....	42
5.2.3 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ para el complejo 36.....	45
5.2.4 Difracción de rayos X complejo 36.....	50
Conclusiones.....	53
Anexo .....	54

**Abreviaturas**

Me	Grupo metilo, CH <sub>3</sub>
Ph	Grupo fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Tp <sup>Me2</sup>	Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, [HB-(3,5-Me <sub>pz</sub> ) <sub>3</sub> ]
Tp	Hidrotris-(pirazolil)borato
RMN	Resonancia magnética nuclear
IR	Espectroscopía Infrarroja
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN de <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
ppm	Partes por millón
MHz	Megahertz
°C	Grados celsius
J	Constante de acoplamiento
mL	Mililitros
mmol	Milimol
g/mol	Gramos por mol
mg	Miligramos
Å	Angstrom (1×10 <sup>-10</sup> m)
δ	Desplazamiento químico
s	Señal simple de RMN
d	Señal doble de RMN
t	Señal triple de RMN
q	Señal cuádruple de RMN
s	Spin
Cp	Ciclopentadieno
R	Grupo funcional
Cp <sup>Me</sup>	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> , Cp*
tmen	Trimetileno

---

M	Metal
COD	Ciclooctadieno
<sup>t</sup> Bu	Grupo Terbutilo
t <sub>1/2</sub>	Tiempo de vida media
L	Ligante
Ar	Grupo aromático
Et	Grupo etilo
Cy	Grupo ciclohexilo
Pr <sup>i</sup>	Grupo isopropil
THF	Tetrahidrofurano
HetS	Ligandos tiolato heterocíclicos estéricamente
Acac	acetil acetonato
TA	Temperatura ambiente
2,3-DMB	2,3-dimetilbutadieno
HMBC	Correlación heteronuclear de enlace múltiple (por sus siglas en inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation)
HSCQC	Correlación cuántica heteronuclear simple (por sus siglas en inglés Heteronuclear Single Quantum Correlation)
MeimidS	1-metilimidazol-2-tiolato



## 1. Introducción.

La química organometálica, día con día busca innovar y crear nuevos compuestos con el uso potencial en catálisis, propiedades biológicas y para la síntesis de nuevos materiales. Esto se debe a que los complejos de metales de transición presentan características estructurales, propiedades químicas y reactividad química con aplicaciones en la química organometálica; ya que estas pueden ser modificadas por los ligantes y el centro metálico, promoviendo geometrías y números de coordinación intrínsecas.<sup>1</sup>

Un complejo organometálico se define como una especie que contiene un átomo metálico central, el cual se encuentra rodeado por moléculas o átomos donadores de carbono ( $n$ ) enlazadas de manera covalente, los cuales reciben el nombre de ligantes.

En términos de la teoría de ácido-base de Lewis, los ligantes actúan como bases donando un par de electrones, formando un enlace covalente coordinado; cabe mencionar que las propiedades del complejo dependen de las características químicas y electrónicas de los ligantes, así como del número de ligantes presentes en el complejo. Por otro lado, el metal actúa como un ácido de Lewis aceptando el par de electrones procedentes del ligante para formar el compuesto de coordinación,<sup>2</sup> donde se ha observado que el efecto de los ligantes puede favorecer los diferentes estados de oxidación del centro metálico.<sup>3</sup> Así mismo, los ligantes que provienen de compuestos orgánicos que contienen heteroátomos dentro de su estructura como N, O y S; pueden utilizarse como ácidos y/o bases duras o blandas según sea el caso, tomando en consideración los parámetros de Pearson. Aquellos compuestos que contienen un átomo de azufre se consideran como bases blandas debido a su polarizabilidad y tamaño ya que preferirá enlazarse a átomos metálicos con estados de oxidación bajos mientras que el

---

<sup>1</sup> Han, F.-S.; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5270.

<sup>2</sup> Sidwick, N. V.; *The Electronic Theory of Valency*, Cornell University: Ithaca, **1927**.

<sup>3</sup> House, J. E.; *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Canadá **2008**, 265.

nitrógeno, que es un átomo más pequeño comparado con el azufre, preferirá enlazarse con iones metálicos con estados de oxidación altos.

Por otro lado, aquellos ligantes que dentro de su estructura contienen más de un grupo donador se denominan ligantes polidentados; cuya denticidad depende del número de grupos donadores y pueden variar desde uno hasta ocho grupos. Esto depende del arreglo y de la posición de los átomos donadores del ligante.<sup>4</sup>

Existen moléculas que contienen heteroátomos que se coordinan de modo monodentado, tal es el caso de la piridina (Figura 1). Si a esta se le adiciona un segundo grupo funcional puede resultar un ligante bidentado como la 2-mercaptopiridina, formando complejos estables con metales de transición y anillos de tipo quelato; siendo más estables los de cuatro miembros.<sup>5</sup>

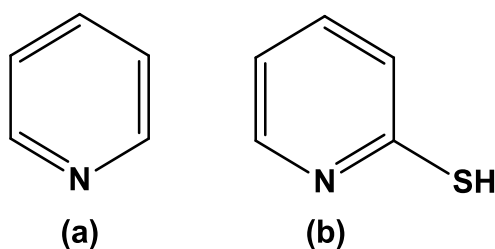


Figura 1. Piridina a y mercaptopiridina b.

<sup>4</sup> Berlanga Vázquez, A.; Tesis Licenciatura, *Síntesis y caracterización estructural -de complejos polinucleares de níquel (II) y cobre (II) conteniendo ligantes diimínicos con un núcleo donador (DN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)D=O,S*, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México, **2015**.

<sup>5</sup> Pioquinto Mendóza, J. R.; Martínez Otero, D. ; Andrade López, N.; Alvarado Rodríguez, J. G.; Salazar Pereda, V.; Sánchez Cabrera, G.; Zuno Cruz, F. J.; *Polyhedron* **2013**, 50, 289.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Propiedades del Iridio.

El iridio es un metal de transición de número atómico 77, de color blanco y textura dura. Fue descubierto por el químico británico Smithson Tennant en 1804 y debe su nombre a la naturaleza iridiscente de algunos de sus componentes. Posee una masa atómica de 192.2 g/mol, con punto de fusión de 2410 °C y punto de ebullición de 4130 °C. Se le pueden encontrar como dos isotopos estables:  $^{191}\text{Ir}$  (37.3%;  $I=3/2$ ) e  $^{193}\text{Ir}$  (62.7%;  $I=3/2$ ).

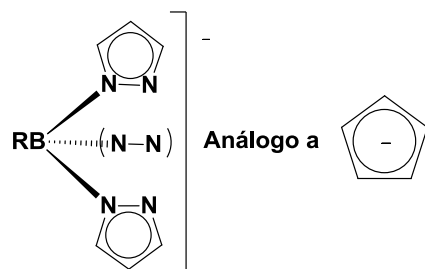
En la naturaleza, puede encontrarse con aleaciones de platino del tipo platiniridio y con osmio como el osminiridio. La aleación platino-iridio contiene porcentajes mayores al 10% de iridio en su composición. Este material se utiliza para producir instrumentos de precisión, herramientas quirúrgicas, puntas de plumas, patrones de pesos y longitudes. Su costo elevado se debe a la escasez en la que se encuentra y la dificultad de su preparación en estado puro. El iridio presenta dos estados de oxidación, I y III, teniendo una configuración  $d^8$  y  $d^6$  respectivamente, siendo este último el más favorecido para formar complejos octaédricos y de tipo diamagnético que pueden contener grupos *oxo* y *azo*.<sup>6</sup>

### 2.2 Ligantes escorpionato.

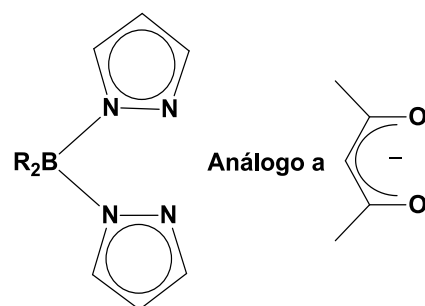
Desde su introducción por Swlatoslaw Trofimenko en 1967, los poli(pirazolil)boratos<sup>7</sup> han encontrado una extensa aplicación en la química de coordinación, principalmente los poli(pirazolil)boratos (Tp) ya que al actuar como ligantes tridentados se han comparado con los ciclopentadienos (Cp) (Figura 2), y de igual forma y con los  $\beta$ -dicetonatos (Figura 3).

<sup>6</sup> *Transition Metal Organometallics*, Academic Press **1978**, 2, 66.

<sup>7</sup> Trofimenko, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842.



**Figura 2.** Equivalencia isoelectrónica de un Cp y el  $\text{Tp}^{\text{H}}$ .



**Figura 3.** Equivalencia isoelectrónica de un acac y un  $\text{Tp}^{\text{H}}$  bidentado.

Los escorpionatos se consideran ligantes aniónicos tridentados coordinados a un centro metálico. Su nombre se debe a que estos ligantes se coordinan al metal de forma que asemeja a un escorpión; donde los dos anillos de pirazol se unen al metal como las tenazas y el tercer anillo actúa como el aguijón.

Curtis introdujo la abreviación  $\text{Tp}^{\text{H}}$  y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , para denotar  $\text{HB}(\text{pz})_3$  y  $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$  respectivamente. Para el ligante  $\text{B}(\text{pz})_4$  su abreviación es  $\text{Tp}^{\text{pz}}$ . Si el anillo de pirazol contiene sustituyentes, son representados con un superíndice después del símbolo  $\text{Tp}$ .<sup>8</sup>

Existen dos tipos principales de ligantes escorpionatos: homoescorpionatos y heteroescorpionatos.

- Homoescorpionatos: Son ligantes de fórmula general  $[\text{RR}'\text{B}(\text{pz}^{\text{x}})_2]^-$  donde el grupo  $\text{R}'$  pseudoaxial es una molécula de pirazolil del tipo  $(\text{pz}^{\text{x}})$ , idéntico al de los dos grupos puente  $\text{pz}^{\text{x}}$ , en cuyo caso el

<sup>8</sup> Curtis, M. D.; Shiu, K.-B.; Butler, W. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1550.

ligante tridentado posee una simetría local  $C_{3v}$ . Dentro de esta clase se encuentra el  $Tp^{Me_2}$ .

- Heteroescorpionatos: Son ligantes  $[RR'B(pz^X)_2]^-$  donde el grupo  $R'$  pseudoaxial es una molécula diferente de los grupos puente  $pz^X$ , donde  $R'$  puede ser hidrógeno, alquilo, arilo, halógeno, entre otros. Dependiendo del impedimento estérico que genere  $R'$  estos pueden experimentar interacciones agósticas al centro metálico.<sup>9</sup>

El  $Tp^H$  y el  $Tp^{Me_2}$  han sido utilizadas como un equivalente del  $C_5H_5$  ( $Cp^H$ ) o  $C_5Me_5$  ( $Cp^{Me}$ ), la razón es que el  $Tp$  es isoelectrónico con el  $Cp$ . Una de las ventajas del uso de los trispirazolilos se debe a su facilidad de estos presentan para coordinarse ( $Tp^{Me_2}$ ). Además, la donación de electrones puede variar dependiendo del metal al que se encuentra coordinado y su estado de oxidación.<sup>10</sup>

Los ligantes del tipo  $Tp^R$  son donadores  $\sigma$  relativamente fuertes, además de un moderado aceptor  $\pi$ .<sup>11</sup> Por eso algunos complejos  $Tp^R$  son más estables en comparación con los análogos de  $Cp$  o  $Cp^{Me}$ .<sup>12</sup>

La coordinación del  $Cp^R$  y el  $Tp^R$  es formalmente monoaniónica y ocupa tres sitios de coordinación del metal.<sup>13</sup>

Las principales propiedades de los ligantes  $Tp^R$  en comparación de los  $Cp^R$  son:

- Los ligantes  $Tp^R$  cuando se encuentran sustituidos en las posiciones 2, 3 y 4 pueden regular las características químicas del metal al que se coordinen.
- Para el caso del Ir, los ligantes  $Tp^R$  favorecen las especies de Ir (III) respecto a las de Ir (I). La razón es que el  $Tp^R$  resulta ser una base dura, que favorecen el estado de oxidación (III) del centro metálico.

<sup>9</sup> Trofimenko, S.; *J Am. Chem. Soc.* **1993**, 93, 943.

<sup>10</sup> Tellers, D. M.; Skoog, S. J.; Bergman, R. G.; Gunnoe T. B.; Harman, W. D.; *Organometallics* **2000**, 19, 2428.

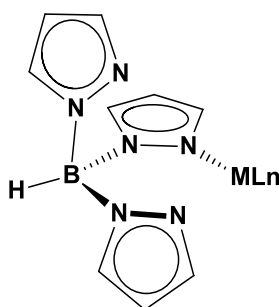
<sup>11</sup> Burzlaff, N.; Hegelmann, I.; Weibert, B.; *J. of Organomet. Chem.* **2001**, 626, 16.

<sup>12</sup> Bruce, M. I.; Ostaszewski, A. P. P.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1124.

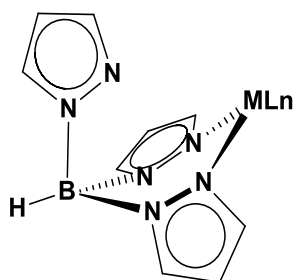
<sup>13</sup> Slugovc, C.; Padilla, I.; Sirol, S.; Carmona, E., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 129.

- Debido a que los ligantes tipo  $Tp^R$  son voluminosos, estos ofrecen estabilidad dentro de la esfera de coordinación.
- Los ligantes  $Tp^R$  facilitan la coordinación al metal en una geometría octaédrica.

Los ligantes  $Tp^R$  forman complejos a partir de la coordinación entre el centro metálico y el nitrógeno de los anillos de pirazolil. Cuando se coordina el metal a los átomos de **N** correspondiente a dos o tres anillos de pirazolilo (Figura 4, 5 y 6), se adquiere una conformación de bote; sin embargo, se han reportado casos en los que solo uno de los anillos de pirazolilo se encuentra unido al metal.<sup>14</sup>

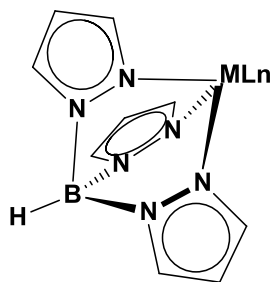


**Figura 4.**  $Tp^H$  monocoordinado al centro metálico.



**Figura 5.**  $Tp^H$  dicoordinado al centro metálico.

<sup>14</sup> Gutierrez, E.; Monge, A.; Hudson, S. A.; Nicasio, M. C.; Paneque, M.; Carmona, E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2651.

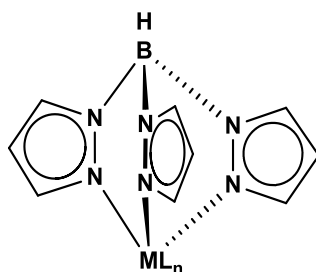


**Figura 6.** TpH tricoordinado al centro metálico.

La coordinación más común para los ligantes tipo Cp y Tp<sup>R</sup> en sus formas simples se muestran en las Figuras 7 y 8.



**Figura 7.** Coordinación del Cp.

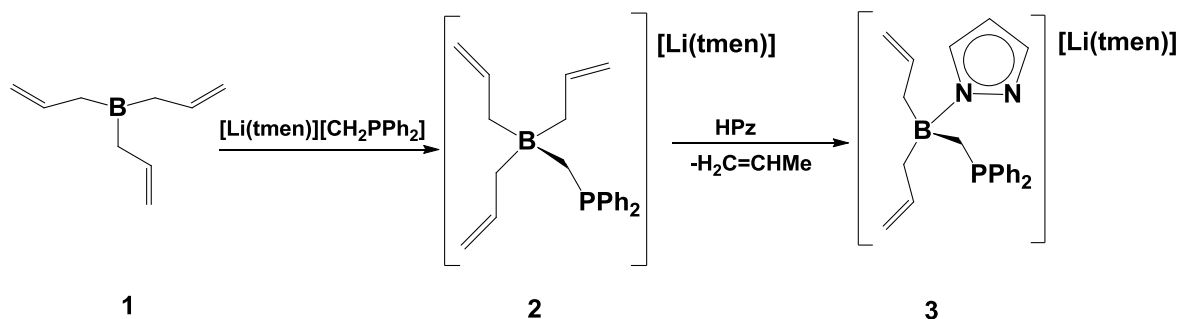


**Figura 8.** Coordinación del Tp<sup>H</sup>.

Serrano y colaboradores<sup>15</sup> sintetizaron complejos de Ir (III) y Rh (II) con un ligante escorpionato derivado de un fosfano. El ligante contiene un átomo de nitrógeno donador de electrones; átomos como el P- y el C- son considerados grupos donadores de electrones débiles. Lo que lo hace interesante es que los fragmentos metálicos del complejo pueden acomodarse de diferentes formas. La síntesis del ligante escorpionato (Esquema 1) llevaron a cabo en dos pasos: i) formación del intermediario a partir de [(alilo)<sub>3</sub>B(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]<sup>-</sup> y B(alil)<sub>3</sub> con una

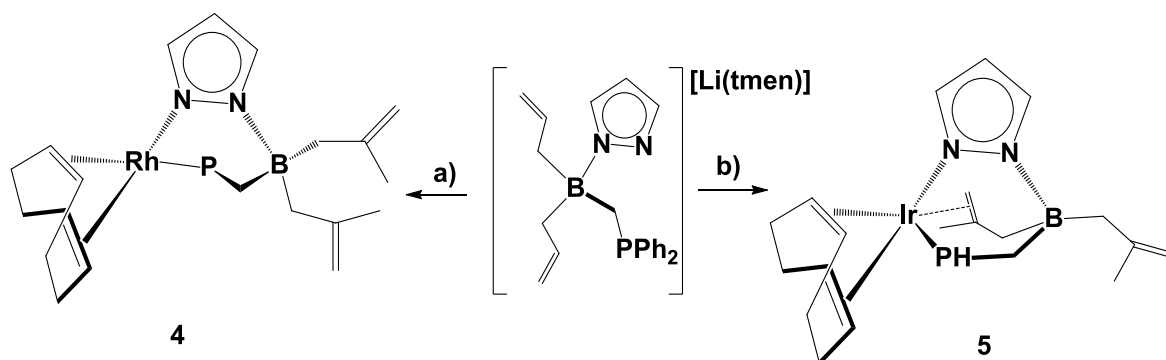
<sup>15</sup> Serrano, A. L.; Casado, M. A.; López, J. A.; Tejel, C.; *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7593.

cantidad equimolar de  $[\text{Li}(\text{tmen})][\text{CH}_2\text{PPh}_2]$  y ii) la sustitución de un grupo alilo por un pirazol.



**Esquema 1.** Síntesis del ligante escorpionato con fosfano

La formación de complejos con Rh(II) e Ir(III), se muestran en el Esquema 2, cabe mencionar que estos compuestos presentan efectos fluxionales. Las estructuras de estos complejos (Esquema 2) fueron establecidas mediante RMN de  $^1\text{H}$ .



- a)  $[\{\text{Rh}(\text{m-Cl})(\text{cod})\}_2]$   
 b)  $[\text{Ir}(\text{cac})(\text{cod})]$

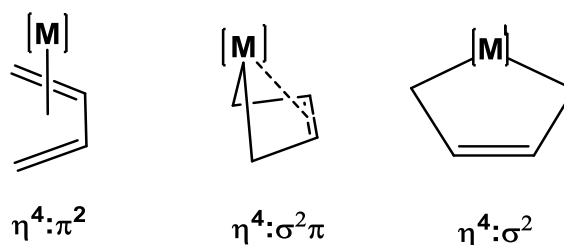
**Esquema 2.** Síntesis de los complejos de Ir(III) y Rh(II).

### 2.3 Ligantes tipo dieno.

Los ligantes de tipo dieno presentan tres formas diferentes de coordinación, dependiendo de la densidad electrónica que requiera el metal. Un ejemplo son los ligantes butadieno (Figura 9), que puede coordinarse de forma  $\eta^4:\pi^2$ ; en otras



especies se coordina de forma  $\eta^4:\sigma^2:\pi$  que principalmente aparece cuando el dieno se coordina a un metal de transición muy electropositivo y de igual manera con los elementos de la serie de los actínidos. En este tipo de coordinación el hidrocarburo presente posee un carácter  $\sigma^2$ -diil, que se da por la interacción de un enlace adicional entre el enlace doble y el centro metálico. Finalmente, se encuentra una tercera forma de coordinación, la cual se ha utilizado para explicar el comportamiento fluxional en RMN y propiedades de compuestos con bajo estado de oxidación y geometría  $\eta^4:\sigma^2$ .<sup>16,17</sup>



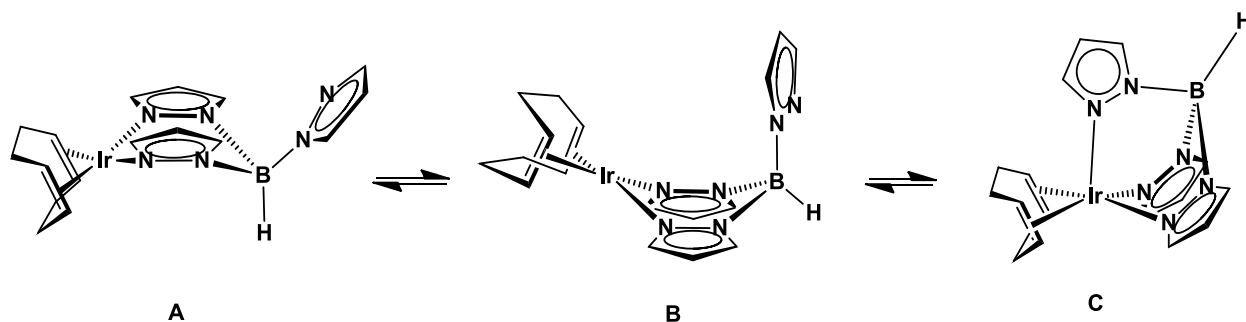
**Figura 9.** Modos de coordinación del centro metálico a los dienos.

Albinati y colaboradores,<sup>18</sup> realizaron el estudio de complejos de Ir (I) en presencia de hidrottris(pirazolil)borato enlazado al cicloocta-1,5-dieno. Los autores reportaron la preparación y caracterización de diversos complejos de composición  $[\text{Tp}^{3\text{R}, 4\text{R}, 5\text{R}}\text{Ir}(\text{COD})]$ , así como el estudio de su comportamiento en solución. Las estructuras de los complejos se elucidaron con ayuda de difracción de rayos X de monocristal. En el Esquema 3 se muestra el comportamiento del complejo **A** en solución, donde el ligante  $\text{Tp}^{\text{H}}$  puede ser di o tridentado y coordinarse al Ir por 2 ó 3 de los nitrógenos de los pirazoles. En la estructura **A** se reporta que la geometría puntual del Ir es de tipo cuadrada plana donde dos de los tres nitrógenos del  $\text{Tp}^{\text{H}}$  se unen al Ir, en cambio, cuando el Ir se encuentra tricoordinado esta geometría puntual cambia de cuadrada a piramidal.

<sup>16</sup> Yasuda, H.; Nakamura, A.; *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723.

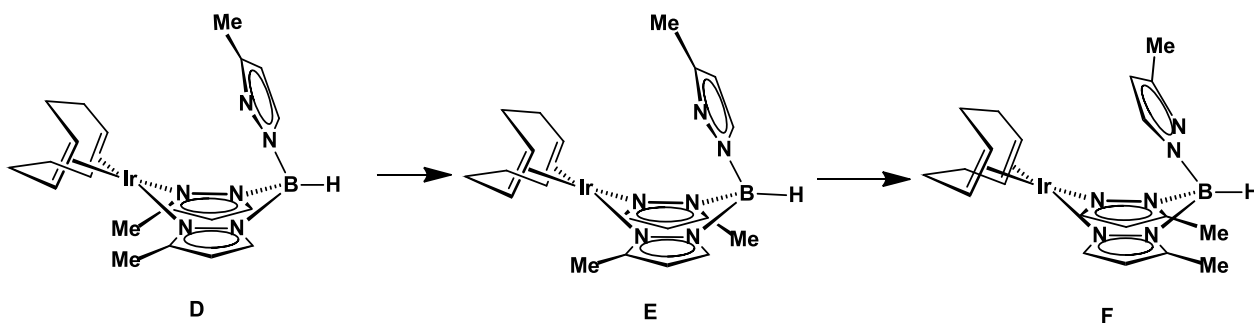
<sup>17</sup> Mashima, K; Kaidzu, M.; Nakayama, Y; Nakamura, A.; *Organometallics* **1997**, 16, 1345.

<sup>18</sup> Albinati, A.; Bovens, M.; Rieggger, H.; Venazi, L. M.; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5991.



Esquema 3. Comportamiento del  $[\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{COD})]$  en solución.

El complejo en solución (Esquema 3, **A**), existe predominantemente como una especie pentacoordinada **C**. Para el caso de una estructura tetracoordinada (Esquema 4) esta se ve favorecida por dos factores principales: a) la repulsión estérica tiene que ser mínima entre los hidrógenos sustituidos de los anillos de los tres pirazoles con respecto al dieno; b) la carga positiva residual que recae en el centro metálico de Ir. El complejo de 16 electrones  $[\eta^2\text{-Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{COD})]$  (Complejo **A**, Esquema 3), presenta una reactividad mayor en comparación a  $[\eta^2\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{COD})]$  (Complejo **D**, Esquema 4), debido al efecto inductivo de los tres sustituyentes.

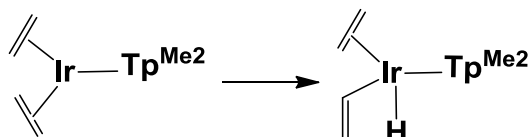


Esquema 4. Comportamiento en solución de del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{COD})]$ .

#### 2.4 Reactividad de complejos de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3\text{-dimetil-1,3-butadieno})]$ .

Las transformaciones de los metales de transición con etileno en sus isómeros de hidruros vinilo son comúnmente favorecidos termodinámicamente para sistemas mononucleares. Existe un caso particular en los complejos olefínicos de Ir(I)

unidos a ligantes como la familia de los  $\text{Tp}^{\text{R}}$  R= alquilos o arilos.<sup>19</sup> Este comportamiento atípico puede ser descrito por las propiedades del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ . Una de las causas es su naturaleza dura y su favorable interacción de unión con el centro de Ir(III). También, su disponibilidad de derivar en una coordinación octaédrica en el centro metálico es mayormente favorable para un  $d^6$  Ir(III) (Esquema 5).



**Esquema 5.** Coordinación del etileno al Ir con un ligante espectador de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .

Los primeros datos que se tienen reportados sobre la activación de olefinas por complejos del tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Rh}$ , fueron reportados por Graham<sup>20</sup>, Crabtree<sup>21</sup> y Oro<sup>22</sup>.

La reactividad de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-2,3-dimetilbutadieno})]$  fue estudiada con diferentes aldehídos como benzaldehído,<sup>23</sup> acetaldehído, 4-metoxibenzaldehído, 4-dimetilaminobenzaldehído y crotonaldehído. La reacción procede con la formación de un aducto de Ir(III),  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\sigma(1,4)\text{-2,3dimetilbut-2-endiil})(\kappa^1(\text{O})\text{-RCHO})]$ , el cual sufre una transformación que da un hidroxycarbano, el  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\sigma(1,4)\text{-2,3-dimetilbut-2-endiil})=\text{C}(\text{OH})\text{R}]$ . Este último producto cuando R= grupos arilo, reacciona con  $\text{ArCHO}$  genera un alcóxicarbano cíclico, el cual se descarbonila obteniéndose  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{R})(\sigma\text{-2,3-dimetilbut-2-enil})(\text{CO})]$ . Generalmente en el primer paso de reacción se puede formar el aducto, al reaccionar la especie  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\eta^4\text{-dieno})]$  (2,3-dimetilbutadieno, 2-metilbutadieno, butadieno) con diferentes ligantes donadores (L= CO,  $\text{PMe}_3$ , MeCN,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (piridina),  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$  (tetrahidrotiofeno),  $\text{C}_2\text{H}_4$ (etileno)).

<sup>19</sup> Bianchini, C.; Barbaro, P.; Meli, A.; Perruzzini, M.; Vacca, A.; Vizza, F.; *Organometallics* **1993**, 12, 2933.

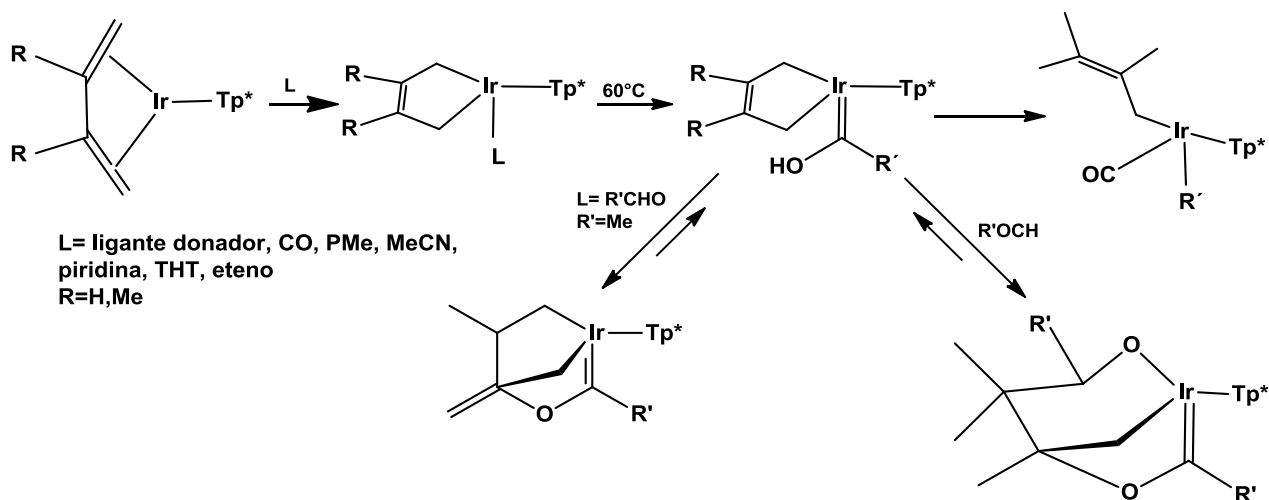
<sup>20</sup> Ghosh, C. K.; Hoyano, J. K.; Krentz, R.; Graham, W. A. G.; *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2073.

<sup>21</sup> Tanke, R. S.; Crabtree R. H.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3444.

<sup>22</sup> Fernández, M. J.; Rodríguez, M. J.; Oro, L. A.; Lahoz, E. J.; *J. Chem. Commun.* **1992**, 8.

<sup>23</sup> Gutiérrez Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M.L; Salazar, V.; Carmona, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 248.

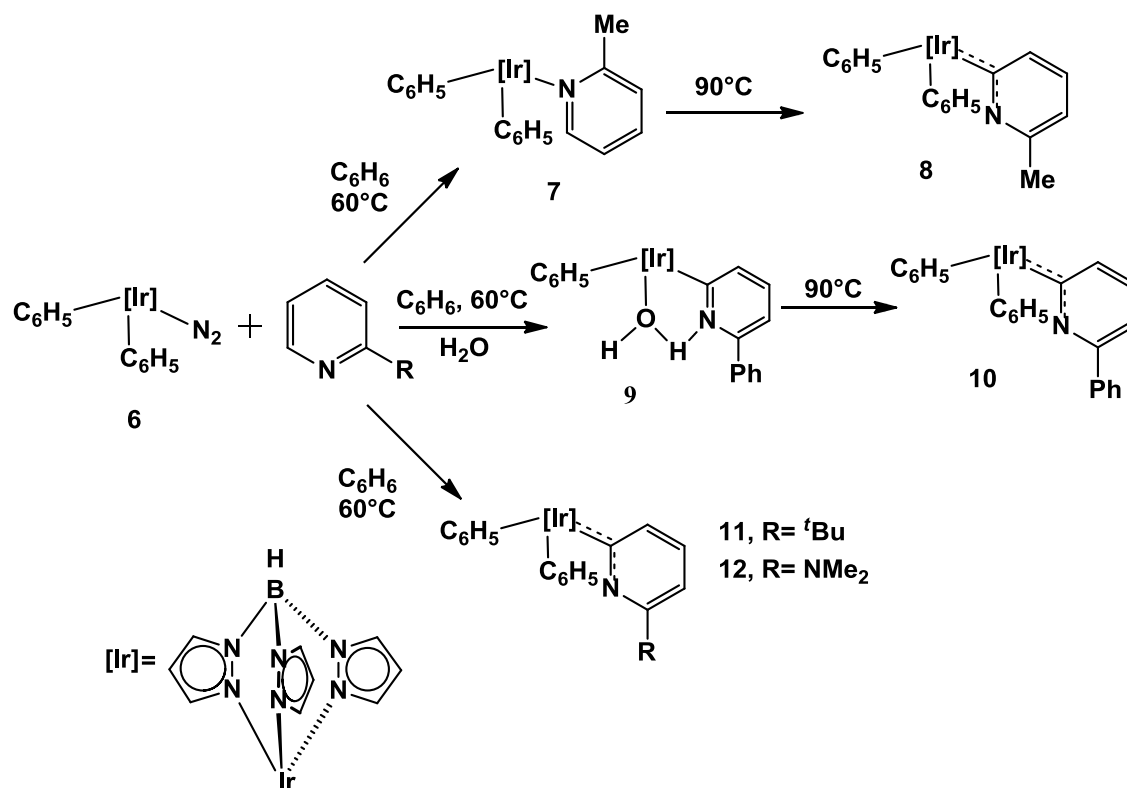
Carmona y colaboradores publicaron un estudio completo sobre la activación de enlaces de C-H, en reacciones de  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{Me})(\text{PMe}_3)(\kappa^1\text{-N}_2)]$ . En el Esquema 6 se muestra el mecanismo de reacción sobre la reactividad del complejo de Iridio-1,3-dimetilbutadieno frente a aldehídos.



**Esquema 6.** Mecanismo de reacción de la activación de un enlace C-H de  $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{Me})(\text{PMe}_3)(\kappa^1\text{-N}_2)]$ .

Así mismo, Carmona y colaboradores,<sup>24</sup> describieron por primera vez, la tautomerización de piridinas sustituidas en la posición 2 del anillo, mediante el complejo de Ir(III)  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)]$ , **6**, dando como ligantes resultantes los piridilidenos que contienen las funciones N-H ya conocidas; sin embargo, al igual que los que presentan un grupo N-R, los ligantes piridilidenos se habían obtenido mediante otros métodos sintéticos que no implicaban la interacción directa del centro metálico con la piridina.

<sup>24</sup> Álvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, L.; Serrano, O.; Carmona, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13060.



**Esquema 7.** Productos de reacción derivados del complejo **6** en presencia de piridinas sustituidas en posición 2, efecto de tamaño del sustituyente R y la temperatura.

Por otra parte, en otros trabajos se encontró que una variedad de complejos insaturados de Ir(III), de 16 electrones, del tipo  $[\text{Tp Ir}(\text{X})(\text{Y})]$ , donde X e Y representan ligandos aniónicos, electrónica y estéricamente capaces de estabilizar ligandos carbeno, ya sea con o sin heteroátomos como sustituyentes.<sup>25,26</sup> Estos resultados sugieren que en la formación de carbenos el cual es responsable de llevar a cabo transformaciones inusuales como la isomerización de aldehídos aromáticos a ligandos hidroxycarbenos,<sup>27</sup> la isomerización de Ir-alquenos terminales a Ir-alquilidenos<sup>28</sup> o la activación C-H de alquil aril éteres.<sup>29</sup> El fragmento  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ , que se genera por calentamiento a 60 °C del complejo

<sup>25</sup> Carmona, E.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; *Dalton Trans.* **2003**, 4022.

<sup>26</sup> Conejero, S.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; Santos, L.L.; Carmona, E.; *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 572.

<sup>27</sup> Gutierrez Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; Salazar, V.; Carmona, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 248.

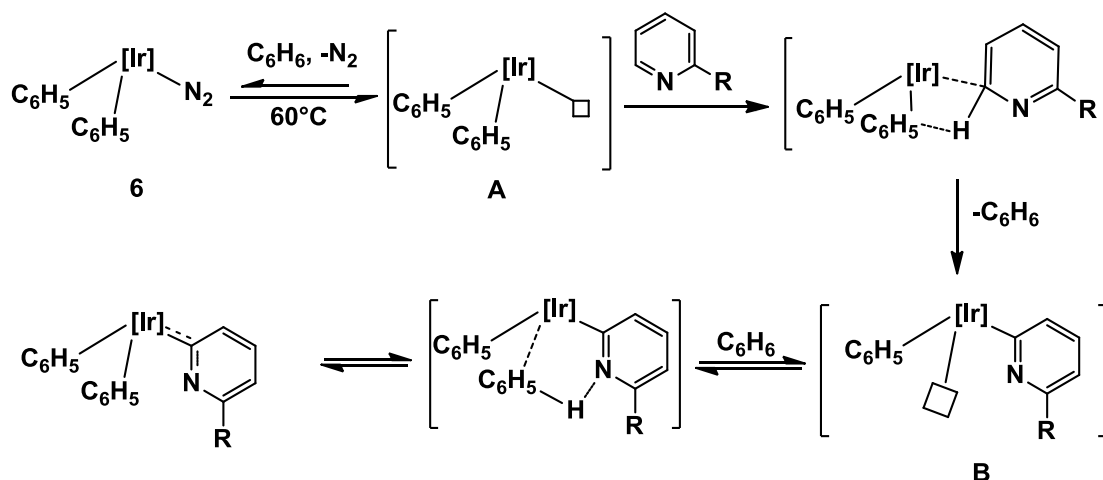
<sup>28</sup> Paneque, M.; Poveda, M.L.; Santos, L.L.; Carmona, E.; Lledós, A.; Ujaque, G.; Mereiter, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3708.

<sup>29</sup> Lara, P.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; Santos, L.L.; Valpuesta, J.E.V.; Salazar, V.; Carmona, E.; Moncho, S.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Maya, C.; Mereiter, K.; *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9045.

de dinitrógeno,<sup>30</sup> induce la tautomerización de las piridinas 2-sustituidas mediante un mecanismo de activación C-H. Este proceso de tautomerización se encuentra muy influido por el tamaño del sustituyente de la piridina. Así, cuando el sustituyente R es de tamaño pequeño la reacción se lleva a cabo a 60 °C, formando un aducto *N* de manera reversible, cuando se eleva la temperatura a 90 °C se lleva a cabo la tautomerización; como se muestra en el Esquema 7. Mientras que cuando R es Me, a 90 °C el aducto **7** da lugar al piridilideno **8**. Cuando R es un grupo fenilo, a 60 °C se produce como intermediario el aquo-complejo **9**, el cual a 90 °C se transforma en la especie **10**. En cambio, cuando el sustituyente R es voluminoso el único producto de la reacción es el carbeno [Tp<sup>Me2</sup>Ir(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(=C(CH)<sub>3</sub>C(R)NH)], este proceso se ve limitado por la eliminación de dinitrógeno en **6**, la cual se produce en condiciones suaves (2-3 horas a 60 °C); así ocurre, por ejemplo, en los casos de R= Bu y NMe<sub>2</sub>, los cuales generan los complejos **11** y **12** representados en el Esquema 7. Esta diferencia de comportamiento se debe a que cuando el grupo R es voluminoso la formación competitiva del aducto *N* está impedida por razones estéricas, ya que el sustituyente adyacente al átomo de nitrógeno desestabiliza la molécula, fenómeno conocido como efecto *F-strain*.

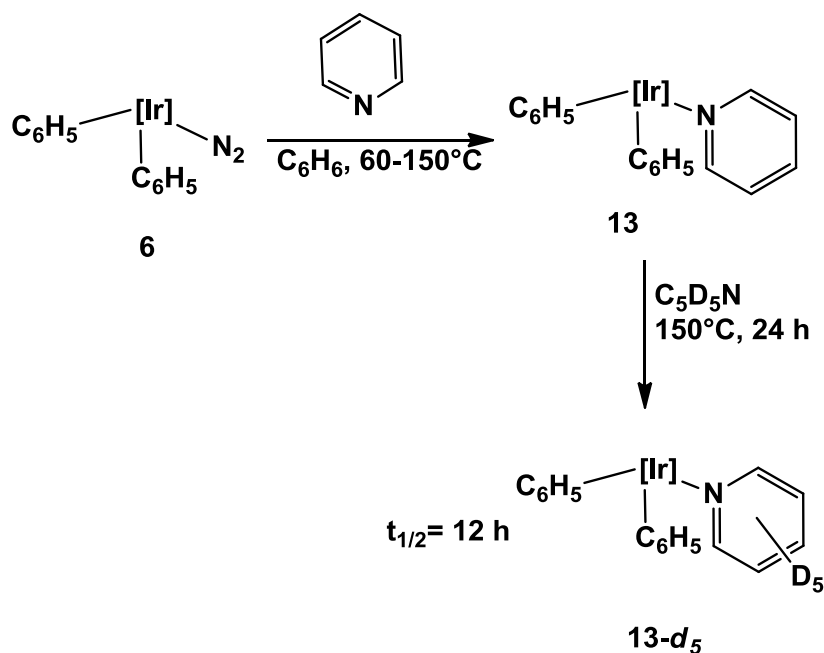
Los estudios cinéticos realizados de este mecanismo comienzan con la formación del intermediario insaturado (Esquema 8) [Tp<sup>Me2</sup>Ir(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], **A**, mediante la eliminación térmica del dinitrógeno en **6**. A continuación, se produce la activación C-H de la posición 6 de la piridina 2 sustituida, con la eliminación de una molécula de benceno. En el paso intermediario se genera piridilo-fenilo, **B**, y tiene lugar la activación C-H de otra molécula de benceno del disolvente con formación del piridilideno correspondiente y regeneración del ligando fenilo. Se ha propuesto que todas las activaciones C-H siguen un mecanismo de tipo  $\sigma$ -CAM, evitando así la inclusión de especies de Ir(V) muy impedidas.

<sup>30</sup> Gutierrez Puebla, E.; Monge, E.; Nicasio, M.C.; Pérez, P.J.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.



**Esquema 8.** Mecanismo de reacción propuesto para la tautomerización de piridinas sustituidas en posición 2 mediante el complejo **6**.

El caso de la piridina sin sustituyentes constituye una situación extrema ya que la falta de repulsiones estéricas hace que el enlace Ir-N en el correspondiente aducto **N** sea fuerte e inerte. Se comprobó que cuando se calienta el aducto de piridina, **13**, en piridina deuterada son necesarios  $150^\circ\text{C}$  de temperatura para observar el intercambio de ligandos, siendo el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de este proceso de 12 hrs a esa temperatura, Esquema 9. Como consecuencia, resulta inviable la síntesis del piridilideno de piridina de forma directa, incluso a altas temperaturas.



**Esquema 9.** Intercambio del ligando piridina por piridina deuterada en el aducto **13**.

El complejo **14** (esquema 10), que tiene el ligando dieno coordinado al metal como  $\eta^4:\pi^2$  aldehídos, da lugar a productos de Ir (III) en los que el ligando olefínico adopta una coordinación tipo 2-butenodiilo  $\kappa^2:\sigma^2$ . En estas reacciones se produce, formalmente, la adición oxidante del fragmento dieno al centro metálico<sup>31</sup> y se ha comprobado que, dependiendo de la naturaleza del ligando L, el proceso puede ser reversible, (ej. acetonitrilo o puede continuar hacia productos en los que se produce un acoplamiento entre los ligandos L y dieno).<sup>32</sup>

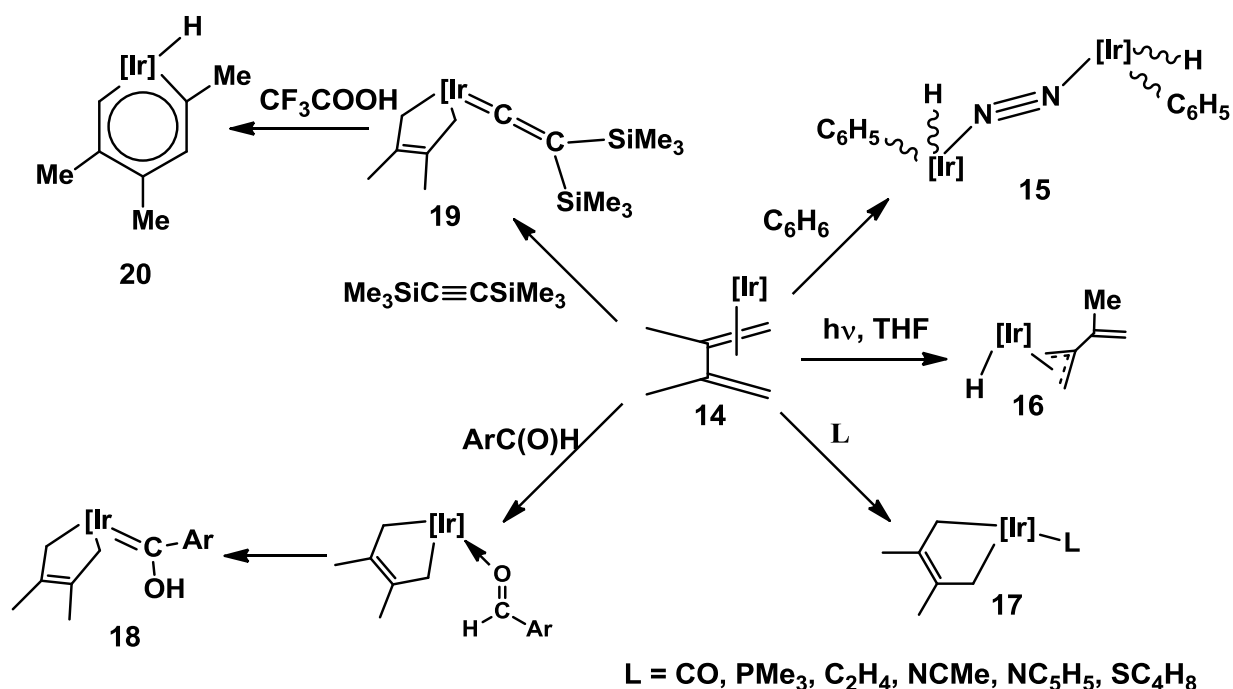
El complejo **14** presenta una variada reactividad frente a diversos sustratos, algunos ejemplos se representan de manera abreviada en el Esquema 10. Así, se ha descrito que el dieno **14** es capaz de inducir una activación C-H aromática en benceno dando lugar a un complejo dinuclear con un nitrógeno puente,<sup>33</sup> el compuesto **15**. Por otro lado, la especie **14** experimenta una activación C-H inducida fotoquímicamente transformándose en la estructura alílica **16**.<sup>31</sup> Con distintas bases de Lewis se forman los aductos de tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)(\text{L})$ , **17**, donde L puede ser CO,  $\text{PMe}_3$ , etileno, acetonitrilo, piridina, tiofeno e incluso aldehídos tanto aromáticos como alifáticos que, posteriormente, evolucionan hacia los hidroxicarbenos **18**. Por último, el complejo **14** forma el vinilideno **19** al reaccionar con el alquínilsilano  $\text{Me}_3\text{SiC}=\text{CSiMe}_3$ , y, posteriormente, en presencia de un exceso de ácido trifluoroacético se transforma en el iridabenceno **20**.

<sup>31</sup> Paneque, M.; Poveda, M.L.; Salazar, V.; Gutiérrez Puebla, E.; Monge, A.; *Organometallics* **2000**, 19, 3120.

<sup>32</sup> Paneque, M.; Posadas, C.M.; Poveda, L.; Rendón, N.; Mereiter, K.; *Organometallics* **2007**, 26, 1900.

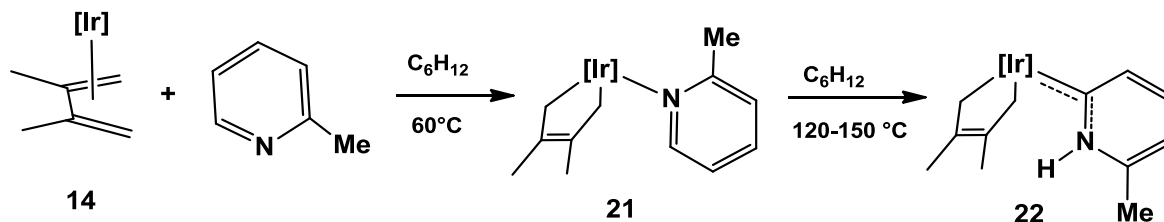
<sup>33</sup> Boutry, O.; Poveda, M.L.; Carmona, E.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 143.





Esquema 10. Algunas reacciones que registra el complejo 14.

El complejo **14** reacciona con 1.2 equivalentes de 2-metilpiridina (2-picolina), en  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  a  $60^\circ\text{C}$ , con formación del aducto *N* **21**, como se muestra en el Esquema 11. Bajo condiciones de pseudo-primer orden respecto a la concentración de 2-picolina.



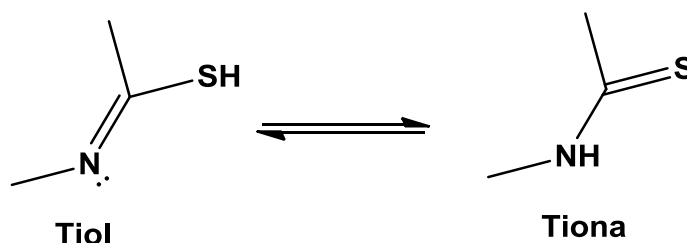
Esquema 11. Reacción del complejo **14** con 2-picolina.

La formación del complejo **22** tiene lugar mediante la activación C–H en la posición 6 de la 2-picolina y la transferencia formal de este hidrógeno al nitrógeno del heterociclo. Se trata, por tanto, de un proceso de tautomerización de una piridina sustituida en posición 2. Este carbeno en disolución ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) mostró un único rotámero con base en un estudio de RMN en dos dimensiones (NOESY). Donde el grupo metilo queda orientado hacia el ligando 2,3-dimetil-2-butenodiilo,

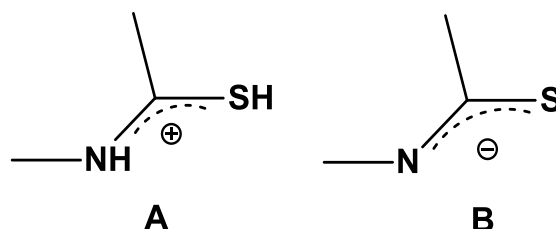
minimizando así las repulsiones de este sustituyente con el ligando Tp. Este hecho contrasta con lo observado en los piridilidenos del tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{R})\text{NH})$  para los que se observan dos rotámeros posibles según la orientación del grupo NH y en proporciones que depende de la naturaleza del sustituyente R de la piridina.

## 2.5 Ligantes tiolato.

Por otro lado los ligantes tiolato presentan tautomerismo tiol-tiona (Figura 12), que depende del cambio del pH que se pueda tener en solución. Esto corresponde al valor de  $\text{pK}_a$  del tiol que va desde 5 a 11 obteniéndose la especie **B** (Figura 13).



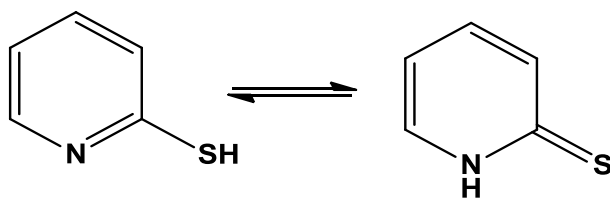
Esquema 12. Tautomerismo tiol-tiona.



Esquema 13. Efecto del pH en el tautomerismo tiol-tiona.

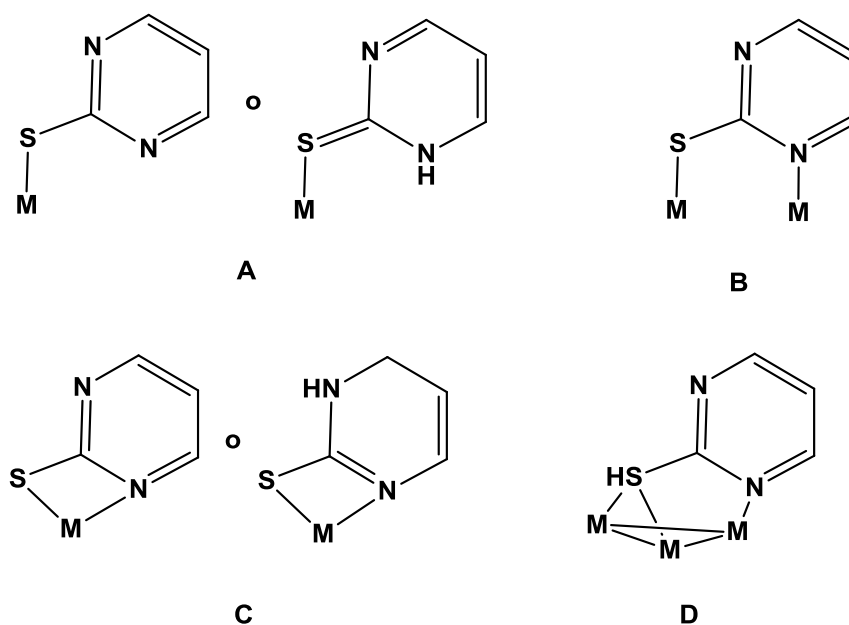
En el caso de la 2-mercaptopiridina las formas tautoméricas comunes son las que se muestran en el Esquema 14.<sup>34</sup>

<sup>34</sup> Stoyanov, S.; Petkov, I.; Antonov, L.; Stoyanova, T.; Karagiannidis, P.; Aslanidis, P; *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1482.



**Esquema 14.** Tautomerismo tiol-tiona en 2-mercaptopiridina

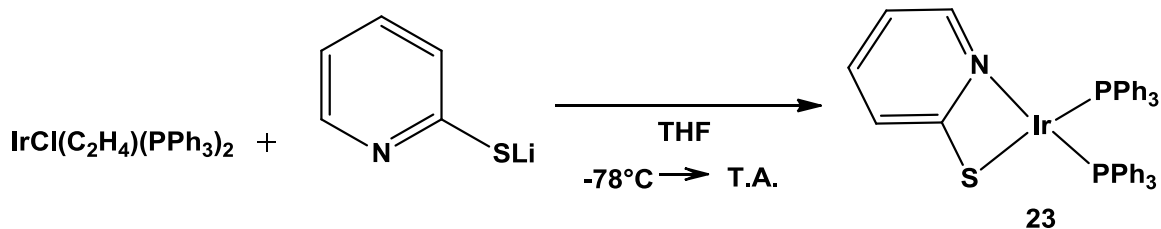
Un derivado de la 2-mercaptopiridina es la pirimidina-2.tiona, que presenta un comportamiento químico similar a la 2-mercaptopiridina para coordinarse a un centro metálico. Las formas de coordinación de la pirimida-2-tiona se muestran en el Esquema 15. La coordinación de este ligante es comúnmente coordinado a metales del bloque *p* y del bloque *d*. Es capaz de coordinarse como: 1) un ligante monodentado a través del átomo de azufre, A; 2) como un ligante puente bidentado a través del átomo de azufre y uno de los átomos de nitrógenos, B; 3) como un ligante quelato a través del azufre y de nitrógeno, C y 4) y un ligante puente bidentado con tres centros metálicos, D.



**Esquema 15.** Modos de coordinación de pirimida-2-tiona.

La 2-mercaptopiridina,<sup>23</sup> como ya se mencionó, puede actuar de forma bifuncional, debido a que es un donador fuerte de *N* y un ligante donador suave de *S*. Kenichi

Ogata y colaboradores,<sup>34</sup> realizaron experimentaciones con respecto a la reactividad del iridio a través del complejo  $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  y que se muestra a continuación (Esquema 16):



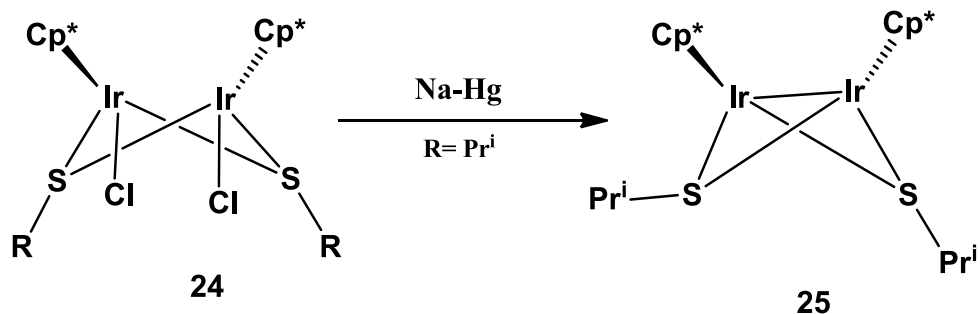
**Esquema 16.** Reactividad del complejo de  $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  frente a la 2-mercaptopiridina de litio.

Han intentado sustituir a la 2-mercaptopiridina del complejo **23** por una piridina utilizando trifetilfosfina en reflujo de tolueno; sin embargo, no se observó ningún cambio estructural debido a que la reacción no procedió. Este resultado muestra la elevada estabilidad del ligante quelato de piridina-2-tiolato en **23**.<sup>35</sup>

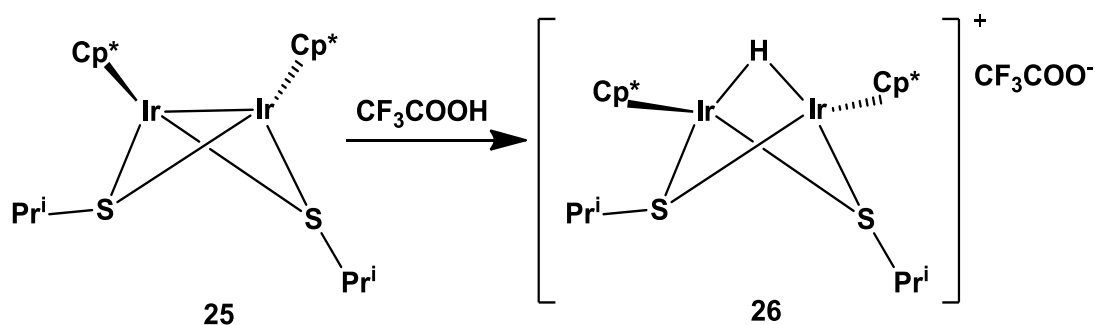
Mizobe y colaboradores,<sup>24</sup> realizaron una serie de pruebas de reactividad de  $[\text{Cp}^{\text{Me}5}\text{IrCl}(\mu\text{-Cl})_2, \text{IrCp}^{\text{Me}5}\text{Cl}]$  ( $\text{Cp}^{\text{Me}5} = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) en presencia de RSH, en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente con dos tipos de tiolatos puente, en complejos dinucleares de Ir(III),  $[\text{Cp}^{\text{Me}5}\text{IrCl}(\mu\text{-SR})_2\text{IrCp}^{\text{Me}5}\text{Cl}]$  ( $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Cy}, \text{CH}_2\text{Ph}_2$ ;  $\text{Cy} = \text{ciclohexil}$ ) o  $[\text{Cp}^{\text{Me}5}\text{Ir}(\mu\text{-SEt})_3\text{IrCp}^{\text{Me}5}\text{Cl}]$ , dependiendo de la naturaleza de R. La reducción del complejo **24** (Esquema 17) con exceso de la amalgama Na-Hg en THF, da la formación del complejo dinuclear de Ir(III),  $[\text{Cp}^{\text{Me}5}\text{Ir}(\mu\text{-SR})_2\text{IrCp}^{\text{Me}5}]$  (Complejo **25**, Esquema 17). El complejo **25** reacciona con  $\text{CF}_3\text{COOH}$  dando como resultado la formación de un complejo catiónico el cual posee un ligante hidruro puente  $[\text{Cp}^{\text{Me}5}\text{Ir}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})_2\text{IrCp}^{\text{Me}5}] [\text{OCOCF}_3]$  (complejo **26**, Esquema 18).<sup>36</sup>

<sup>35</sup> Ogata, K.; Toyota, A.; *J. of Organomet. Chem.* **2007**, 4139.

<sup>36</sup> Nishio, M.; Matsuzaka, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M.; *Inorg.Chem.* **1997**, 119.



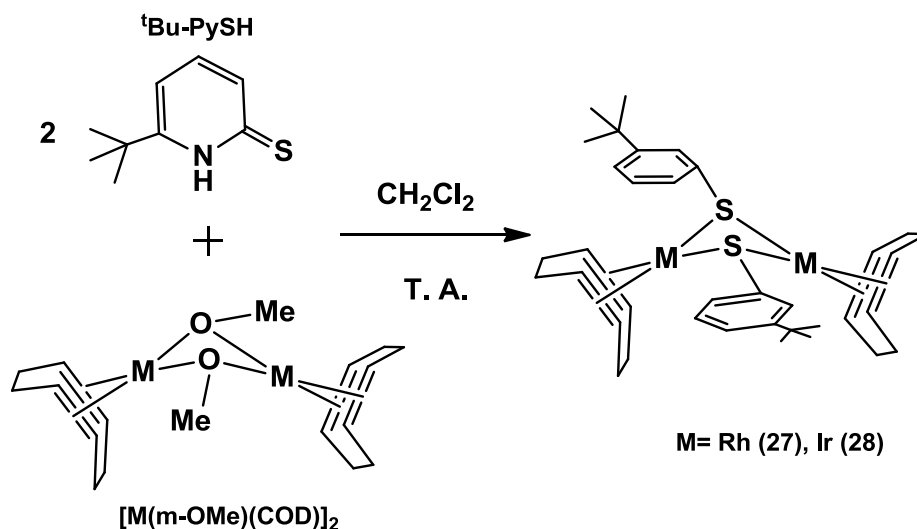
Esquema 17. Reducción de  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\mu\text{-SR})_2\text{IrCp}^*\text{Cl}]$  a  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-SR})_2\text{IrCp}^*]$ .



Esquema 18. Formación de un complejo catiónico a partir del complejo 25.

Grotjahn y colaboradores,<sup>37</sup> llevaron a cabo el estudio sobre el efecto estérico de los ligandos tiolatos en complejos de Rh(I) e Ir(I). Se analizaron tres ligandos tiolato heterocíclicos estéricamente impedidos: 6-*ter*butilpiridina-2-tiolato, 1-metil-4-*ter*butilimidazol-2-tiolato y 1,4-d*ter*butilimidazol-2-tiolato. Las formulas moleculares de los complejos son  $\text{M}(\text{HetS})(\text{COD})_n$ ,  $[\text{M}(\text{HetS})(\text{CO})_2]_n$ , y  $[\text{M}(\text{HetS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_n$  donde  $n=1$  ó  $2$ . Estos fueron sintetizados para evaluar los efectos electrónicos y estéricos de los heterociclos (piridina e imidazol) y los sustituyentes voluminosos en el anillo. En la serie de la piridina, no se registró evidencia para el nitrógeno coordinado, debido a la presencia del grupo *ter*butilo (Esquema 19).

<sup>37</sup> Miranda Soto, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Martín, M. L.; Parra Hake, M.; Grotjahn, D. B.; *Organometallics* **2006**, 25, 4374.

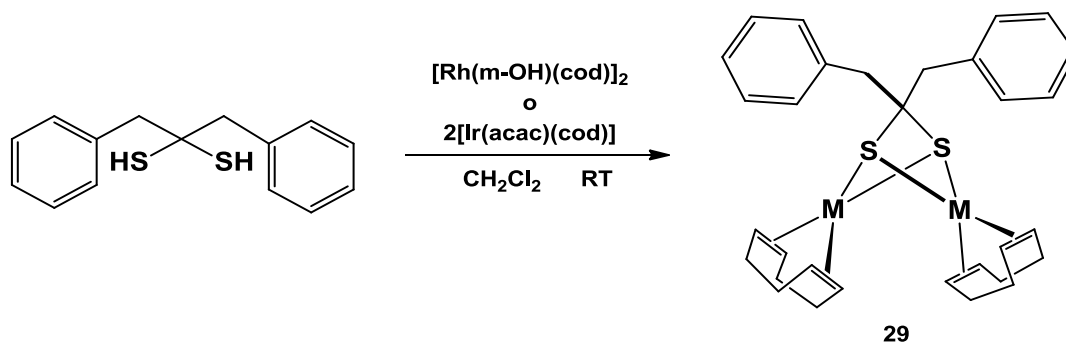


**Esquema 19.** Síntesis de los complejos de Ir(I) e Rh(I) utilizando la 6-terbutil-2-mercaptopiridina.

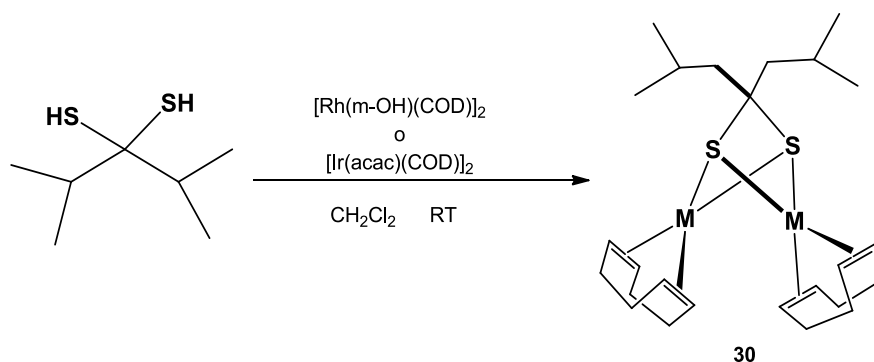
En la reactividad y estructura de los ligantes tiolato, Oro y colaboradores,<sup>38</sup> realizaron reacciones de ditiolos *gem*  $\text{R}_2\text{C}(\text{SH})_2(\text{R})$  Bn (benzilo), *i*Pr; ( $\text{R}_2$ )  $-(\text{CH}_2)_4$  con complejos dinucleares de iridio y rodio conteniendo como ligantes dinucleares  $[\text{M}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$  y  $[\text{M}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$  y como ligantes mononucleares  $[\text{M}(\text{acac})(\text{COD})]$  (M) Rh, Ir, COD] (COD =1,5-ciclooctadieno) en presencia de una base externa, obteniéndose los complejos dinucleares  $[\text{M}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{COD})_2]$  (Esquema 20 y 21). El bistiolato se puede arreglar en diferentes conformeros (*sin-exo*, *sin-endo* y *anti*) los cuales resultan de la disposición espacial de los ligandos tiolato puente.

Otros ejemplos son los complejos de diolefinas de cadena larga  $[\text{M}(\mu\text{-SR})(\text{COD})]_2$  (M= Rh, Ir) los cuáles presentan una conformación *sin-endo* en estado sólido y poseen un comportamiento dinámico en comparación con los compuestos dinucleares  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{COD})_2]$ . Estos complejos son estáticos en consecuencia de la estructura del ligando puente que bloquea el anillo. Si lo vemos del lado de los ditiolatos estos reaccionan con los productos formando los complejos di- o tetranucleares dependiendo de la estructura del ligando ditiolato.

<sup>38</sup> Rivas, A. B.; Gascón, J. M.; Lahoz, F. J.; Balana, A. I.; Pardey, A. J.; Oro, L. A.; Pérez Torrente, J. J.; *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6090.



Esquema 20. Obtención de  $[M_2(\mu-S_2CR_2)(cod)_2]$  donde R= Bencilo.

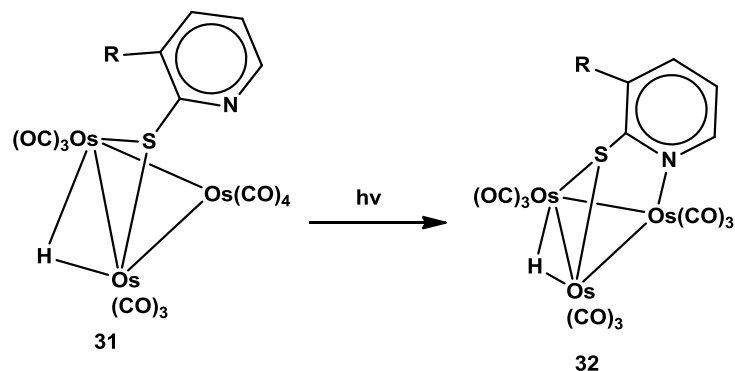


Esquema 21. Obtención de  $[M_2(\mu-S_2CR_2)(COD)_2]$  donde R= <sup>i</sup>Pr.

## 2.6 Reactividad de complejos metálicos frente a las 2-mercaptopiridinas.

En complejos de Osmio como el complejo *tri-osmio* tipo clúster  $\{[Os_3H(CO)_{10}]_2(\mu-SCsH_3NCO_2)\}$ ,  $[Os_3H(CO)_{10}\{SCsH_3N(OH)\}]$  y  $[Os_3H(CO)_{10}(SCsH_4N)]$  en reacciones fotoquímicas de descarbonilación a 366 nm, se observa que el nitrógeno de la mercaptopiridina desplaza a un carbonilo en el tercer osmio del triángulo puente de tiolato para resultar en la formación de los complejos  $\{[Os_3H(CO)_9](\mu-SCsH_3NCO_2)\{Os_3H(CO)_{10}\}\}$ ,  $[Os_3H(CO)_9\{SCsH_3N(OH)\}]$  y  $[Os_3H(CO)_9(SC_5H_4N)]$  (Esquema 22). Los compuestos  $\{[Os_3H(CO)_{10}]_2(\mu-SCsH_3NCO_2)\}$  y  $\{[Os_3H(CO)_9](\mu-SCsH_3NCO_2)\{Os_3H(CO)_{10}\}\}$  fueron caracterizados por rayos X de monocristal, donde se encontró que ambos compuestos de osmio y uno de los carboxilatos puente se encuentran en un borde y el azufre en un segundo borde; en cuanto a

$[\{\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_9\}(\mu\text{-SC}_5\text{H}_3\text{NCO}_2)\{\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}\}]$ , el nitrógeno ha desplazado un carbonilo del tercer osmio del triángulo puenteado con un tiolato.<sup>39</sup>



**Esquema 22.** Descarbonilación fotoquímica de un complejo trinuclear de Osmio con un ligante de 2-mercaptopiridina.

<sup>39</sup> Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Coil, R. K.; Kotch, T. G.; Lees, A. J.; Mair, A. J. A.; Waters, J. M.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 173.



A continuación se presentan los resultados obtenidos de la reacción de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina con el complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ . Durante el curso de esta investigación se ha confirmado la formación de enlaces Ir-S y activación de enlaces C-H de benceno como especies fundamentales en el sistema objeto de estudio.

### Objetivo general.

Estudiar la formación de nuevos complejos organometálicos de Ir a partir de la reacción de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  con 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en presencia de benceno y diclorometano

### 3. Objetivos

- Sintetizar a partir de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)]$  con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina nuevos complejos con la finalidad de deducir el tipo de activaciones que se llevan a cabo.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como: espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones y difracción de rayos X.

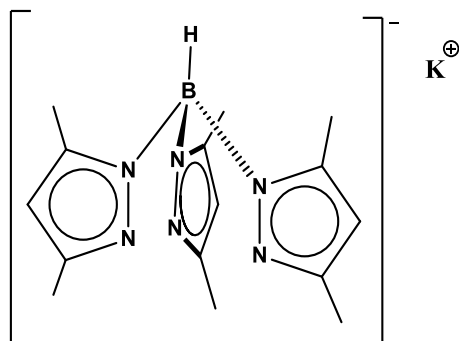
#### 4. Parte experimental.

Todos los experimentos se realizaron utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con gas inerte). Los procedimientos de evaporación del disolvente, filtrado y secado se realizaron con vacío. Los disolventes se secaron por método estándar (diclorometano con  $\text{CaH}_2$ , dietiléter y hexano con sodio) y destilados bajo nitrógeno antes de su uso. Los espectros de IR se registraron utilizando un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system, empleando películas de NaCl.

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y de  $^1\text{H}$  se obtuvieron en espectrofotómetros Varian de 400 MHz y Bruker de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado. Los desplazamientos químicos en los espectros de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  están referenciados con respecto a la señal residual del disolvente. Las asignaciones espectroscópicas realizadas se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , HMBC de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ). El análisis estructural en estado sólido del compuesto **36**, se realizó en un difractómetro de rayos X de monocristal Xcalibur, Atlas, Gemini. El refinamiento de las estructuras se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL.

**Nota:** La numeración que se presenta en cada una de las siguientes estructuras no corresponde a la numeración de la IUPAC, se escogió arbitrariamente para numerar a los átomos en RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ .

### Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio, $\text{KTP}^{\text{Me}_2}$ , (33).



#### Síntesis

En un matraz balón de tres bocas conectado a un refrigerante, un termómetro y una llave conectada a un sistema de nitrógeno, se agregó  $\text{KBH}_4$  (16 g, 0.29 mol) y un exceso de 3,5-dimetilpirazol (120 g, 1.46 mol). La mezcla se colocó en calentamiento a una temperatura de 190 °C por 6 h. El calentamiento se realizó con una pistola cubriendo el área de las paredes del matraz y del condensador, en intervalos de tiempo de 10 min. Al término del periodo de reacción se agregaron 150 mL de tolueno caliente recién destilado y posteriormente la solución se filtró con un embudo de placa porosa. El precipitado se lavó con hexano y se dejó secar a presión reducida, posteriormente se caracterizó mediante espectroscopía de IR y RMN de  $^1\text{H}$ . Y se obtuvo 142.0 g.

#### Propiedades Físicas

Sólido blanco

Rendimiento: 80%

Peso molecular: 251.9 g/mol

Formula molecular:  $\text{KBN}_6\text{C}_{15}\text{H}_{22}$

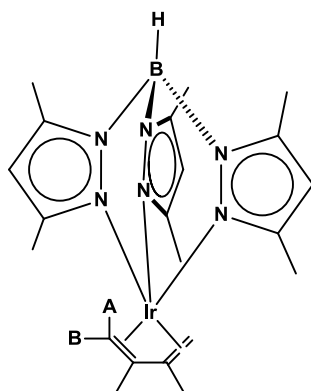
#### Datos espectroscópicos:

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  (ppm):** 5.71, 5.58 (s, 2:1,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 2.15, 2.09, 1.79 (s, 4:1:1, 3H cada,  $\text{CH}_3_{\text{pz}}$ ).

**RMN de  $^{11}\text{B}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C,  $\delta$  en ppm):** -5.5 ( $\text{BH}_{\text{pz}}$ ).

**IR (KBr)  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** (B-H) 2438 (f)

### Síntesis del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ , (34).



A una solución del compuesto  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2]_2$  (0.50 g, 0.56 mmol) en 30 mL de THF (previamente desoxigenado y seco) a temperatura ambiente se le adicionó dimetilbutadieno (1 mL, 10 mmol), dejando en agitación durante 3 h. Una suspensión amarilla fue obtenido un precipitado blanco. Transcurrido el tiempo de reacción, se agregó una disolución de  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$  (tris(3,5-dimetilpirazolil)borato de potasio) (380 mg, 0.66 mmol) en 30 mL de THF y se dejó la mezcla en agitación durante 5 h más. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo se extrajo con una mezcla de éter de petróleo (30 mL) y éter etílico (50 mL). Finalmente se centrifugó y se concentró a vacío. Posteriormente, el producto se caracterizó mediante espectroscopía de IR y RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ .

#### Propiedades Físicas

Sólido amarillo

Rendimiento: 90%

Peso Molecular: 571.5 g/mol

Formula Molecular  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{BrIr}$

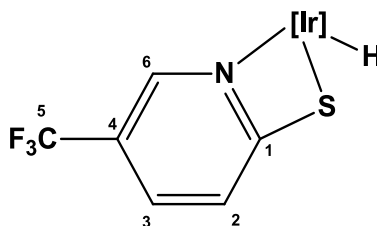
#### Datos Espectroscópicos

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C,  $\delta$  en ppm):** 5.55 (s, 1 H cada, 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ); 2.87 (d, 1 H,  $\text{J}_{\text{H-H}}=4.0$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{A}}$ ); 2.20 (s, 3 H cada, 2  $\text{CH}_{3\text{dieno}}$ ); 2.21 (s, 3 H cada, 2  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ); 2.10 (s, 3 H cada, 4  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ); 0.52 (d, 1 H,  $\text{J}_{\text{H-H}}=3.7$  Hz,  $\text{CH}_{2\text{B}}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\delta$  en ppm):** 142.0 (6  $\text{C}_{\text{qpz}}$ ); 107.2 ( $\text{J}_{\text{C-H}}=174$  Hz, 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ); 86.8 (2  $\text{C}_{\text{qdieno}}$ ); 21.1 ( $\text{J}_{\text{C-H}}=128.8$  Hz, 2  $\text{CH}_{3\text{dieno}}$ ); 15.1 y 12.6 ( $\text{J}_{\text{C-H}}=129.4$  Hz, 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ); 14.8 (2  $\text{CH}_{2\text{dieno}}$ ).

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

## Síntesis del Compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{H})(5\text{-trifluorometil-2-mercaptopiridina})]$ , (35).



En un tubo Fisher-Porter se colocó el complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  (200 mg, 0.376 mmol) en 6 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (previamente seco y degasificado); a continuación, se adicionó 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (60 mg, 0.335 mmol). La solución se agitó durante 12 h a 120 °C. El disolvente se evaporó a presión reducida, obteniéndose un sólido de color naranja, el cual se analizó mediante RMN en una y dos dimensiones. La mezcla del crudo de reacción se disolvió en 5 ml de éter etílico, precipitándose un sólido amarillo. El peso total del precipitado amarillo obtenido fue de 27.7 mg que corresponde a un rendimiento del 11%.

### Propiedades Físicas

Sólido amarillo

Rendimiento: 11%

Peso Molecular: 668.567 g/mol

Formula molecular:  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_7\text{BlrS}$

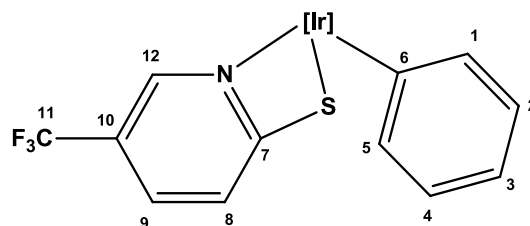
### Datos Espectroscópicos

**RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C,  $\delta$  en ppm):** 8.22 (s, 1H, H-6); 7.52 (d, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 8.74$  Hz, H-3); 6.86 (d, 1H,  $J_{\text{H-H}} = 8.74$  Hz, H-2); 5.93, 5.83, 5.65 (s, 1:1:1, 1H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ); 2.59, 2.52, 2.45, 2.43, 2.42 (s, 1H cada 1:1:1:1:1,  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C,  $\delta$  en ppm):** 191.7 ( $\text{C}_{\text{q}1}$ ); 154.5, 153.5, 152.4, 144.4, 144.3, 143.9 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ); 146.7 ( $^3J_{\text{C-F}} = 183.6$  Hz, CH-6); 132.0 ( $^3J_{\text{C-F}} = 168.6$  Hz, CH-3); 127.2 ( $^4J_{\text{C-F}} = 171.6$  Hz, CH-2); 123.1 (c,  $^2J_{\text{C-F}} = 271.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{q}5}$ ); 118.9 (c,  $^1J_{\text{C-F}} = 34.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{q}4}$ ); 109.5, 108.4, 108.0 ( $^1J_{\text{C-H}} = 154.5$  Hz,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ); 15.2, 14.6, 12.9, 12.6, 12.5, 11.9 (s, 1C cada,  $^1J_{\text{C-H}} = 129.0$  Hz,  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ); -14.4 (Hidruro metálico, B-H); -22.0 (Hidruro metálico, Ir-H).

**IR (KBr)  $\delta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ) 2928; (B-H) 2537; ( $\text{C}=\text{N}_{\text{pz}}$ ) 1607; ( $\text{C}=\text{C}$ ) 1549; ( $\text{CF}_3$ ) 1324; ( $\text{C}-\text{N}$ ) 1211.

**Síntesis del compuesto [Tp<sup>Me2</sup>Ir(Ph)(5-trifluorometil-2-mercaptopiridina)],  
(36).**



En un matraz Schlenk se colocó el complejo [Tp<sup>Me2</sup>Ir(CH<sub>2</sub>=C(Me)C(Me)=CH<sub>2</sub>)] (100 mg, 0.188 mmol) en 3 mL de benceno (previamente seco y desgasificado) y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (30.5 mg, 0.169 mmol). La solución se agitó durante 12 h a 80 °C. El disolvente se evaporó a vacío obteniéndose un sólido de color naranja. El crudo de la reacción se analizó mediante RMN de <sup>1</sup>H. La mezcla del crudo de reacción se disolvió en 5 mL de éter etílico, precipitándose un sólido amarillo. El complejo se analizó mediante espectroscopía de RMN y difracción de rayos X.

**Propiedades físicas:**

Sólido amarillo

Rendimiento: 63%

Peso Molecular: 744.66 g/mol

Formula molecular: C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>F<sub>3</sub>N<sub>7</sub>BIrS

**Datos espectroscópicos**

**RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, δ de ppm):** 8.04 (s, 1H, H-12); 7.56 (d, *J*<sub>H-H</sub>= 8.18 Hz, H-9); 6.96 (t, 1H, *J*<sub>H-H</sub>=8.00 Hz, H-3); 6.90 (d, 1H, *J*<sub>H-H</sub>= 8.55 Hz, H-8); 6.78, 6.61 (t, 1H, *J*<sub>H-H</sub>=6.88, 7.02 Hz, H-2, 4); 5.92 (d, 1H, *J*<sub>H-H</sub>= 7.41 Hz, H-1,5); 5.79, 5.75, 5.72 (s, 1H cada, 1:1:1, CH<sub>pz</sub>); 2.49, 2.47, 2.44, 1.71, 1.53, 1.37 (s, 1H cada, 1:1:1:1:1:1, CH<sub>3pz</sub>).

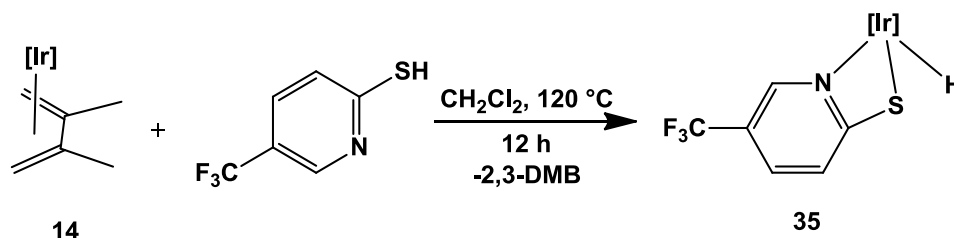
**RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, δ en ppm):** 193.2 (C<sub>q7</sub>); 153.1, 152.5, 151.1, 144.1, 143.9, 143.7 (C<sub>qpz</sub>); 139.6 (<sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub>= 156.5 Hz, CH-12); 133.3 (<sup>3</sup>*J*<sub>C-F</sub>= 154.5 Hz, CH-9); 131.1 (<sup>1</sup>*J*<sub>C-H</sub>= 165.9 Hz, CH-2,4); 127.6 (<sup>1</sup>*J*<sub>C-H</sub>= 171.3 Hz, CH-1,5); 126.9 (C<sub>q6</sub>); 125.1 (<sup>1</sup>*J*<sub>C-H</sub>= 149.5 Hz, CH-3); 123.2 (c, <sup>1</sup>*J*<sub>C-H</sub>= 271.4 Hz, C<sub>q11</sub>); 118.7 (c, <sup>2</sup>*J*<sub>C-F</sub>=34.3 Hz, C<sub>q10</sub>); 118.8 (<sup>4</sup>*J*<sub>C-F</sub>= 34.3 Hz, CH-8); 108.4, 107.8, 107.6 (<sup>1</sup>*J*<sub>C-H</sub>= 176.77 Hz, CH<sub>pz</sub>); 14.6, 13.8, 13.0, 12.8, 12.76, 11.9 (1C cada, <sup>1</sup>*J*<sub>C-H</sub>= 128.32 Hz, CH<sub>3pz</sub>).

**IR (KBr) δ (cm<sup>-1</sup>):** (CH<sub>3pz</sub>) 2926; (B-H) 2535; (C=N<sub>pz</sub>) 1597; (C=C) 1548; (CF<sub>3</sub>) 1324.

## 5. Discusión de resultados

### 5.1. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{H})(5\text{-trifluorometil-2-mercaptopiridina})]$ , (**35**).

La reacción del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  con 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en cloruro de metileno a 120 °C condujo a la formación del complejo **35**, con un rendimiento del 11 %.



Esquema 23. Síntesis del complejo **35**.

El compuesto se obtuvo como un precipitado de color amarillo al extraerlo del crudo de reacción en 5 mL de éter etílico. Posteriormente, el sólido se separó de la disolución y se aisló mediante filtración. El compuesto resultante se analizó por métodos espectroscópicos de IR, RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del complejo de **35**. Esto permitió proponer la estructura que se muestra en el esquema y se discute a continuación.

La sustitución del ligante 2,3-dimetilbutadieno por la 5-trifluoro-2-mercaptopiridina, ocurre a través de la coordinación del centro metálico de Ir (III) por el átomo de azufre y de nitrógeno. Esta coordinación se confirma mediante el estudio en solución de los espectros de RMN de  $\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}$  que se discutirá más adelante.

#### 5.1.1 Espectroscopía de IR del complejo **35**.

En el espectro de IR del complejo **35** (Figura 10) se puede observar la banda característica de vibración para el B-H en  $2537\text{ cm}^{-1}$ . En  $1323\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de vibración correspondiente al enlace C-F del grupo  $\text{CF}_3$ , mientras que en  $3056\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda característica para la  $\nu$  del enlace C-H del grupo

CH<sub>3</sub> correspondiente al pirazol. Así mismo, en 1597 cm<sup>-1</sup> se asignó enlace C=N de pirazol, en 1548 cm<sup>-1</sup> aparece la banda correspondiente a las vibraciones del enlace C=C y en 1209 cm<sup>-1</sup> se encuentran las vibraciones del enlace C-N.

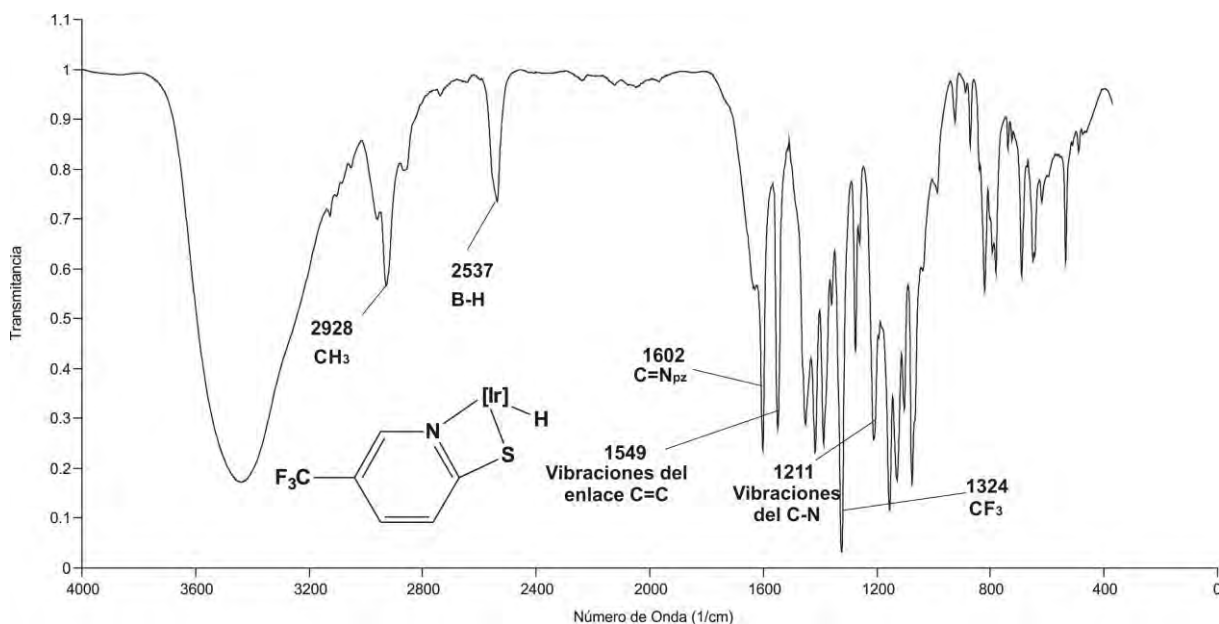


Figura 10. Espectro de IR del complejo **35**.

### 5.1.2 Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H para el complejo [Tp<sup>Me2</sup>Ir(H)(η<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NSCF<sub>3</sub>)], (**35**).

La elucidación del complejo **35** se realizó por RMN de <sup>1</sup>H, se muestra en la Figura 11. En 8.22 ppm se observa una señal simple correspondiente al protón H-6, adyacente al nitrógeno de la mercaptopiridina. En 7.53 ppm se registra una señal doble ( $J_{H-H} = 9.0$  Hz) el cual corresponde al protón H-3. En 6.86 ppm se observa una señal doble ( $J_{H-H} = 8.7$  Hz) etiquetada al protón H-2. El desplazamiento del hidruro metálico de Ir(III) se encuentra a -22.0 ppm, a frecuencias bajas debido a la protección del centro metálico de Ir (III)<sup>40</sup>. Así mismo se puede detectar el hidruro de B(III) perteneciente al ligante escorpionato a -17.4 ppm, presentándose una protección por parte del boro.

Por otro lado, las señales características de los anillos de pirazol se asignaron de la siguiente forma: en 5.94, 5.84 y 5.66 ppm se observan tres señales simples que corresponden a los protones de CH<sub>pz</sub>, con intensidades 1:1:1 respectivamente.

<sup>40</sup> Wade, L.; *Química orgánica*; Séptima ed. Pearson Education; México **2000**, 808.



Las señales que se muestran en 2.60, 2.52, 2.45, 2.44, 2.42 y 1.76 ppm con intensidades de 1:1:1:1:1:1 respectivamente, corresponden a los CH<sub>3</sub> de los anillos de los tres anillos de pirazol.

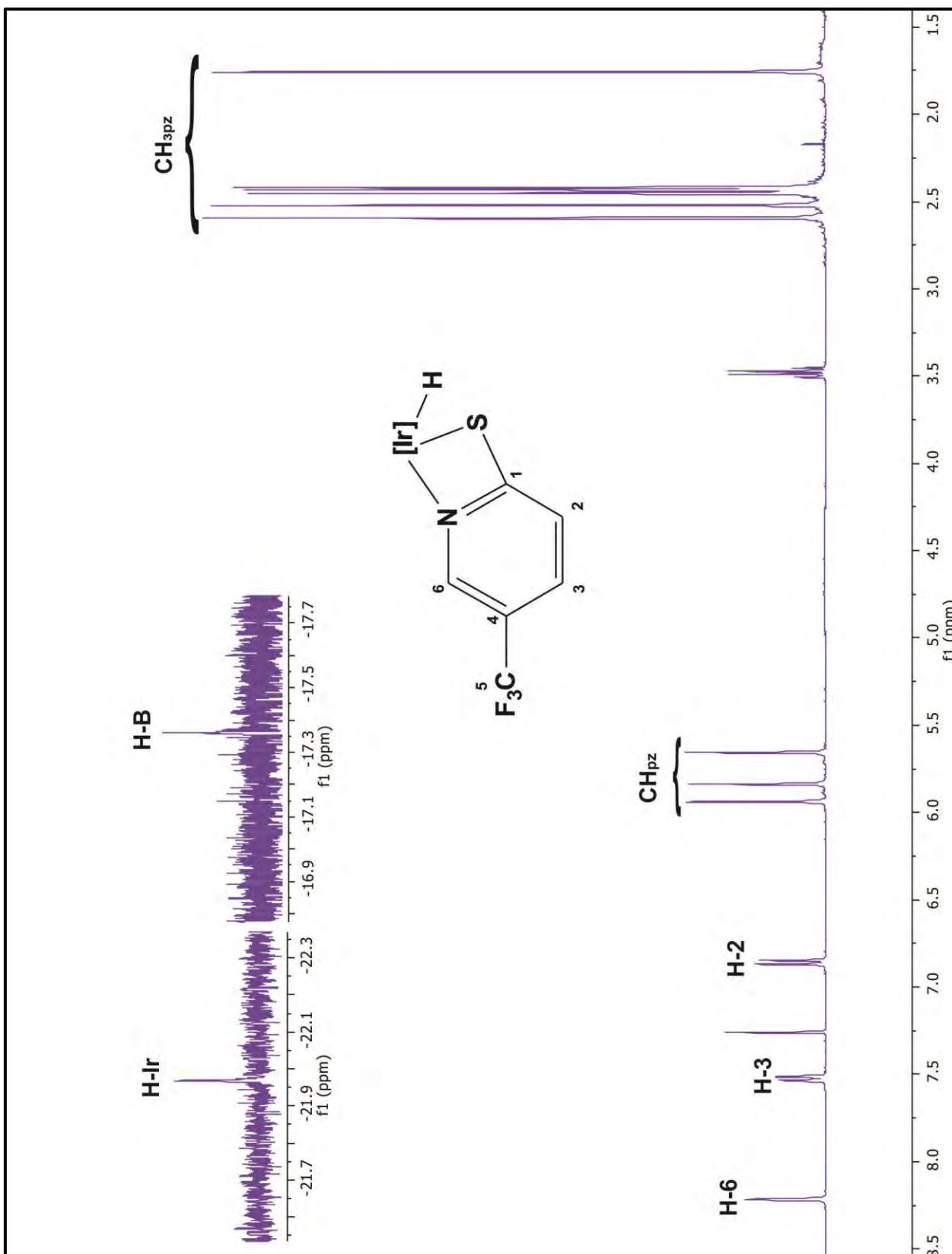


Figura 11. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **35** en  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.1.3 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ del complejo 35.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **37** (Figura 1) se asignó con ayuda de un espectro de correlación de bidimensional a dos enlaces HMQC (Figura 13, 14, 15 y 16). En 191.7 ppm se encuentra el carbono cuaternario del anillo de mercaptopiridina, unido directamente al S, etiquetado como Cq<sub>1</sub>. Las señales en 154.5, 153.5, 152.4, 143.4, 144.3 y 143.9 ppm corresponden a los Cq<sub>pz</sub> de los tres anillos de pirazol. En 146.7 ppm se observa una señal para el carbono de la mercaptopiridina, C-6. La señal en 132.0 ppm corresponde al C-3 del anillo de mercaptopiridina. En 127.3 ppm se observa el registro de una señal correspondiente a C-2. En 118.9 ppm se encuentra un cuadruplete, que corresponde al carbono Cq<sub>4</sub>, este multiplete es el resultado del spin que presenta el F ( $s=1/2$ ) y además de su electronegatividad que favorece el desplazamiento de este carbono a frecuencias más altas. En 109.5, 108.4 y 108.0 ppm se encuentran tres señales que corresponden a los CH<sub>pz</sub>. En 34.3 ppm se asigna el triplete al –CF<sub>3</sub>, ya que esta señal se encuentra en la zona de alifáticos y su multiplicidad es causada por el spin al que corresponde el F ( $s=1/2$ ). Las señales en 15.2, 14.6, 12.9, 12.6, 12.5 y 11.9 ppm se asignan a los seis grupos CH<sub>3pz</sub>.

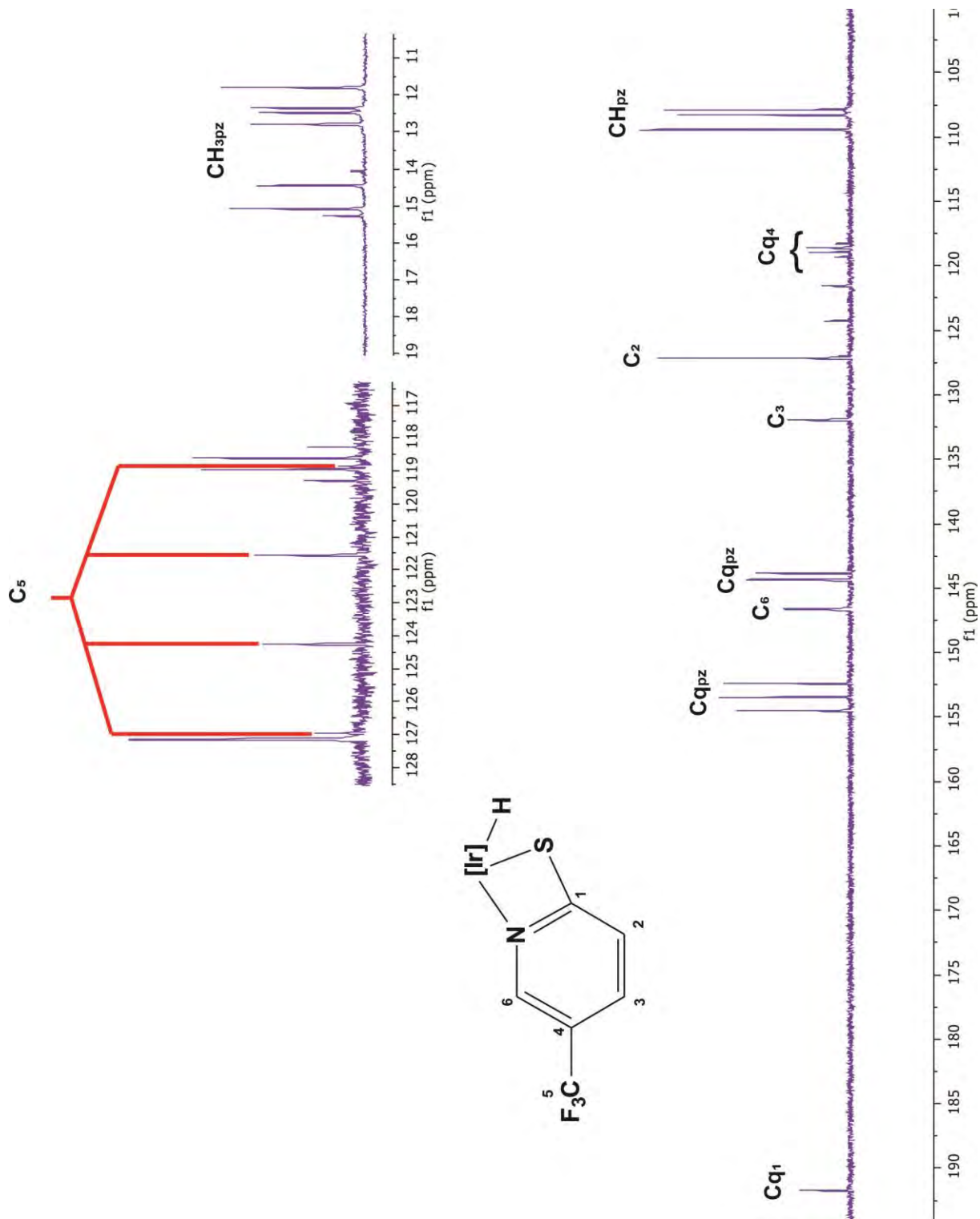


Figura 12. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **35** en  $\text{CDCl}_3$ .

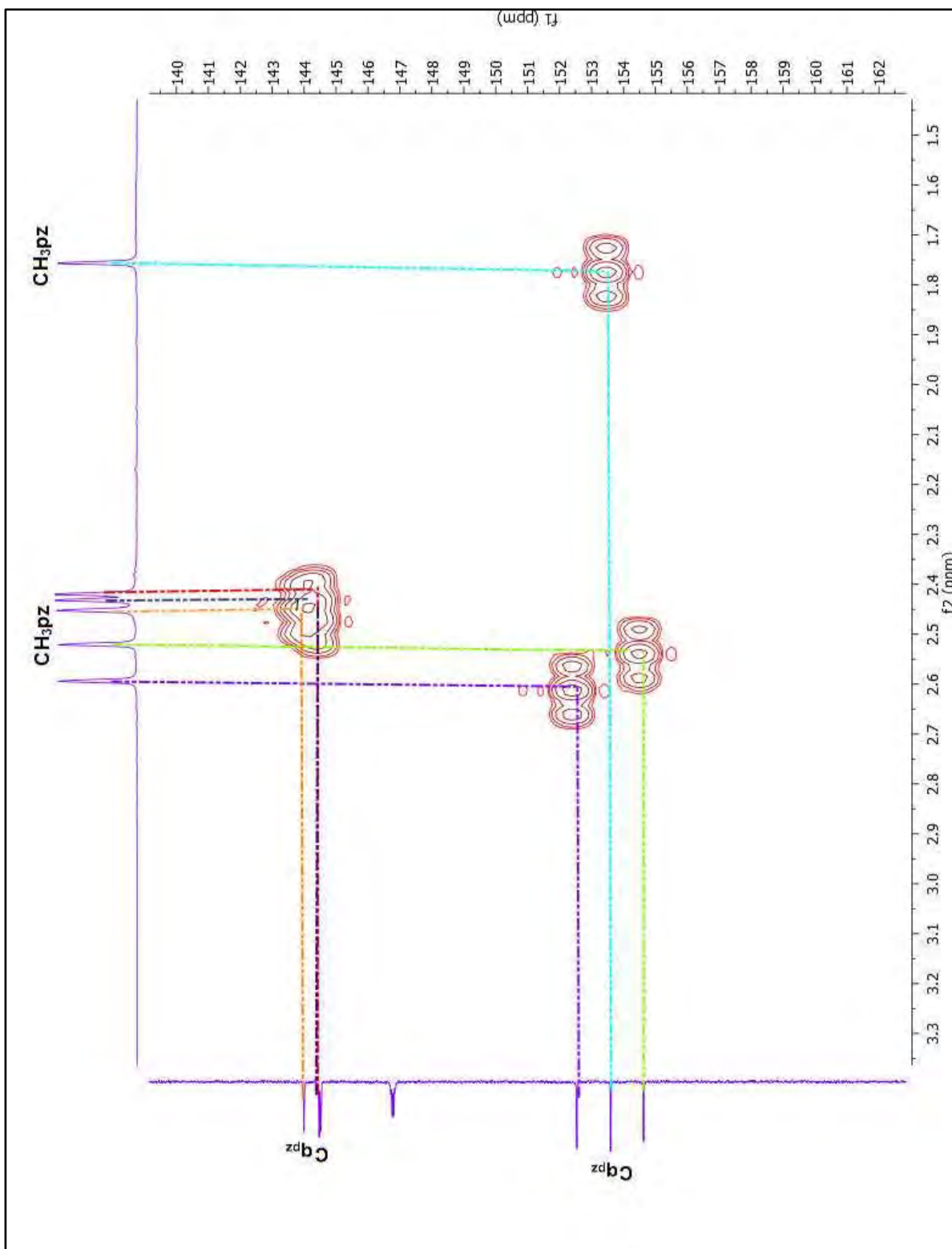


Figura 13. Espectro de gHMBC del complejo 35 en CDCl<sub>3</sub>.

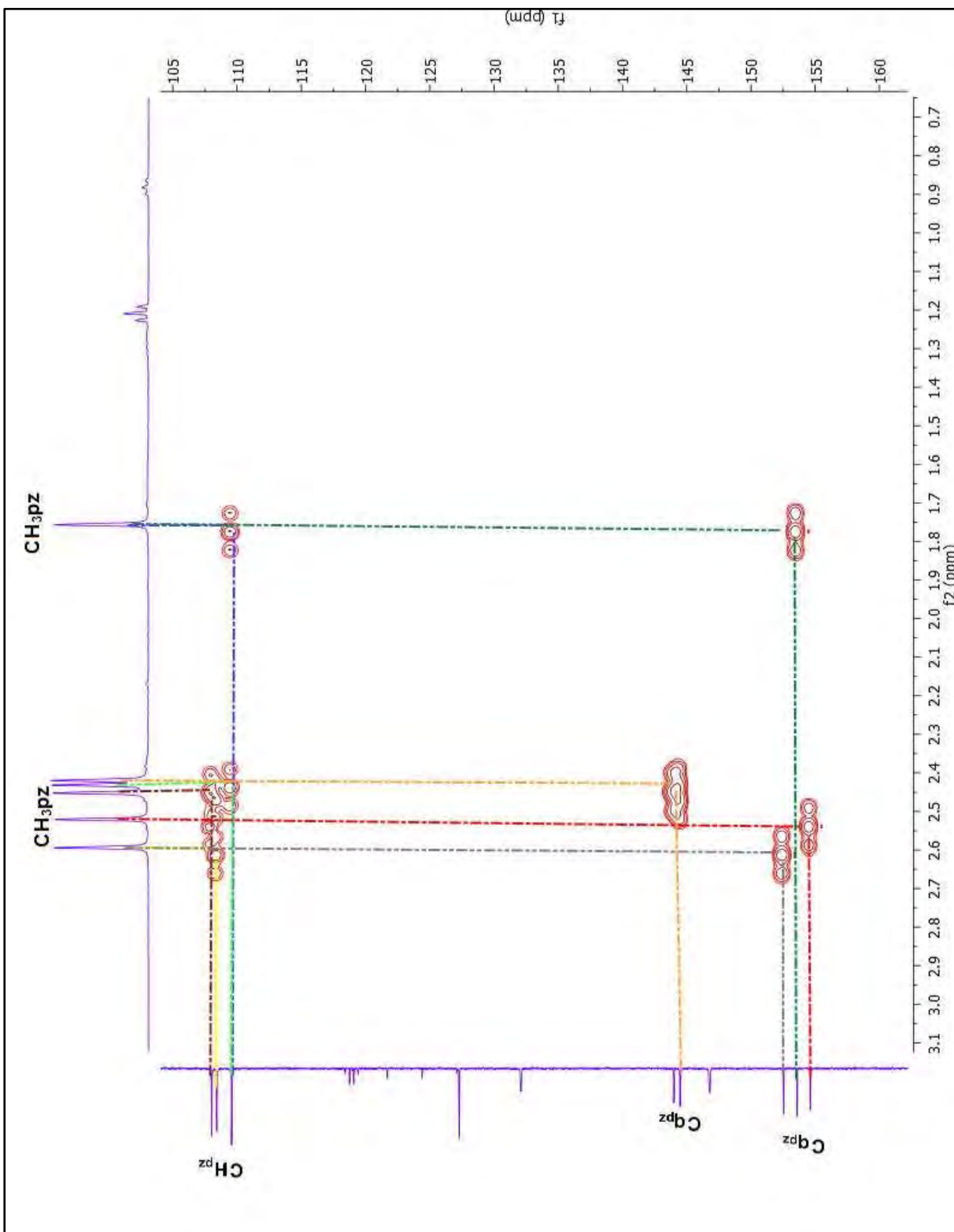


Figura 14. Espectro de gHMBC del complejo 35 en CDCl<sub>3</sub>.

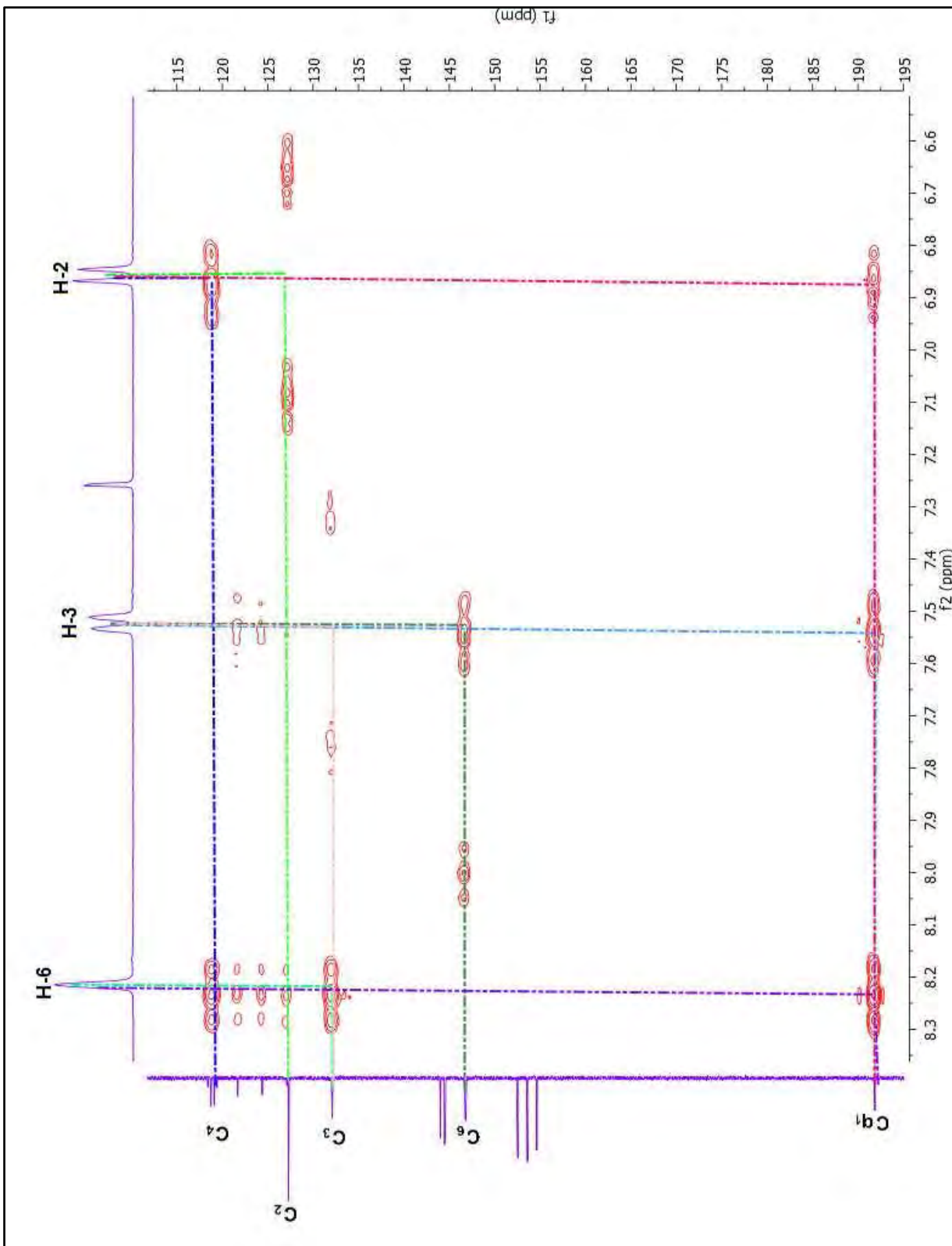


Figura 15. Espectro de gHMBC del complejo **35** en  $\text{CDCl}_3$ .

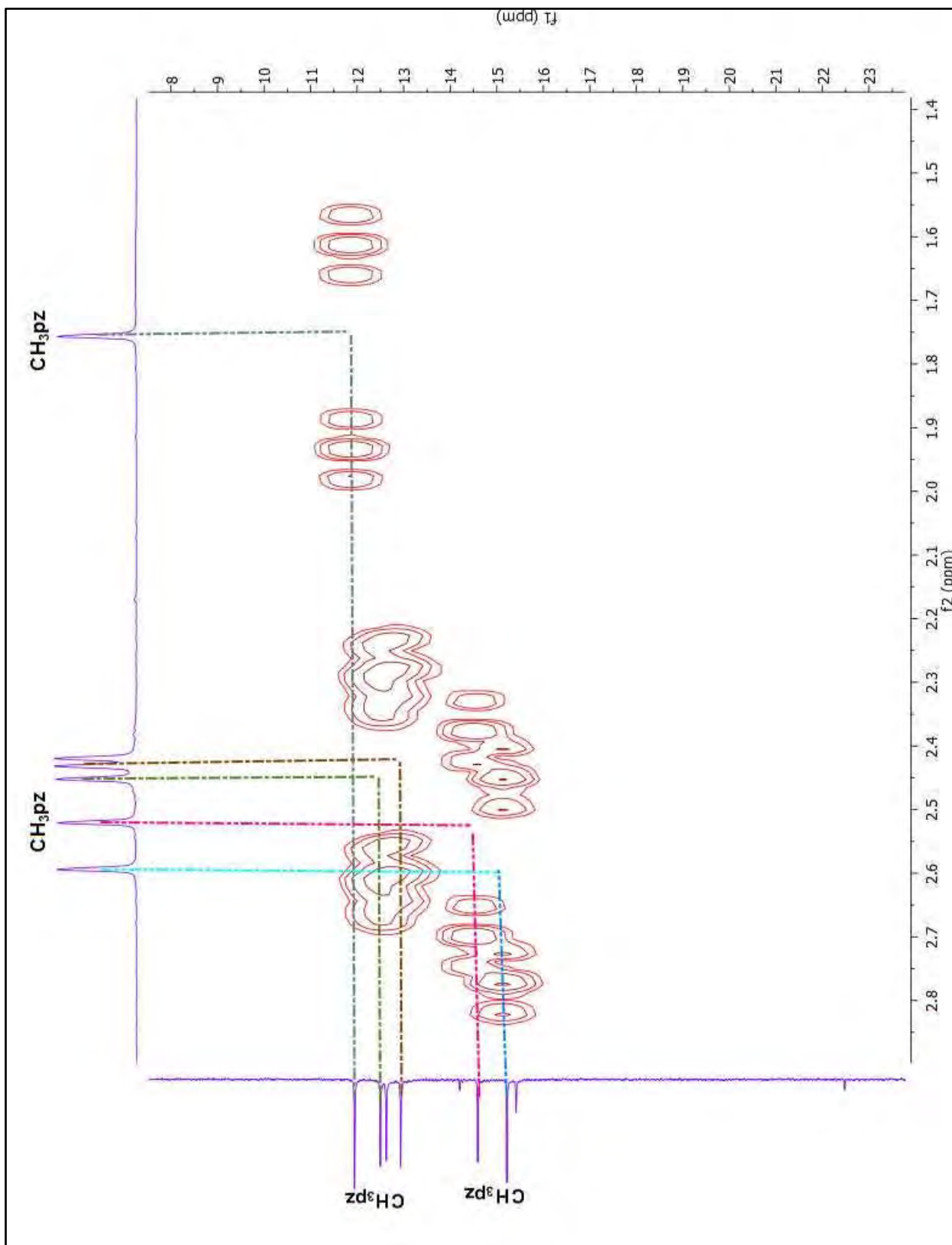
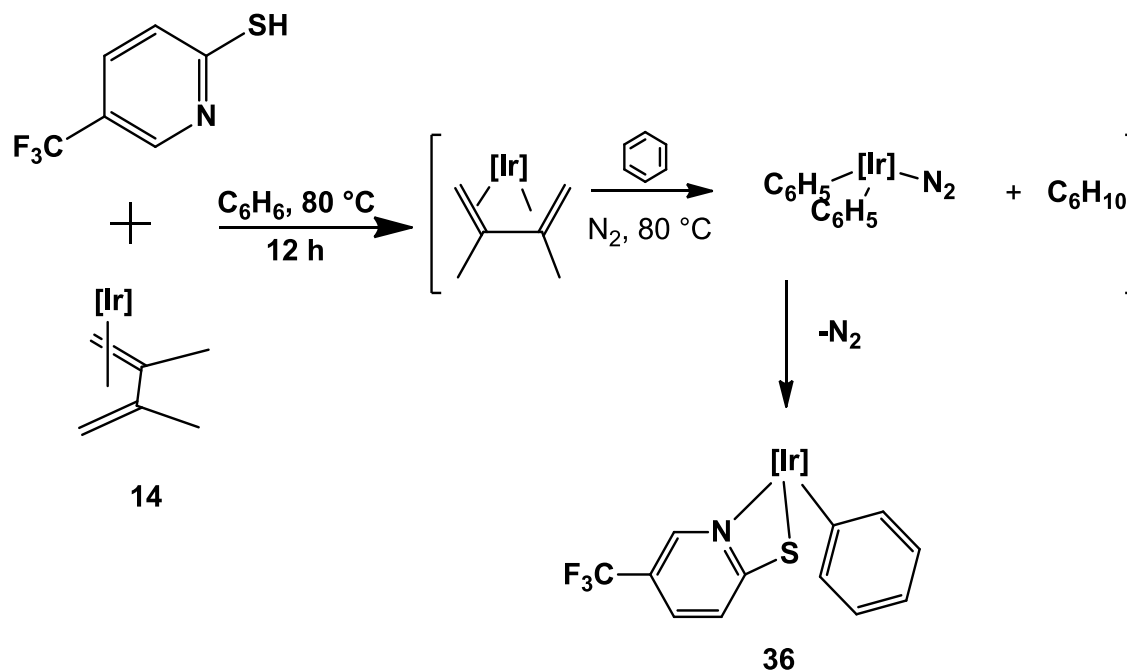


Figura 16. Espectro de gHMBC del complejo **35** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 5.2 Síntesis y caracterización del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}[(5\text{-trifluorometil-2-mercaptopiridina})(\text{Ph})]$ **36**.



La reacción del complejo de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  con la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en 5 mL de benceno a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , genera al complejo **36** con un rendimiento de 62.3%. Cabe mencionar que el complejo derivado de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-butadieno})]$  en presencia de benceno deriva *in-situ* en el complejo de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ . Con base en esto, la activación del enlace C-H de benceno se propone que se lleva a cabo a través de la formación del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)]$  en presencia de 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.



Esquema 24. Síntesis del complejo **36**.

El crudo de reacción se lavó con 5 ml de éter etílico tres veces, obteniendo al complejo **36** como un precipitado de color amarillo. Este sólido se analizó por técnicas espectroscópicas de IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , las cuales permitieron elucidar su estructura.

La primera evidencia que indica la presencia de benceno unido al centro metálico es a través de RMN de  $^1\text{H}$ , se activa al complejo de Ir-2,3-dimetilbutadieno y la 5-trifluoro-2-mercaptopiridina generando un ligante fenilo unido al Ir de modo  $\eta^1$ .

### 5.2.1 Espectroscopía de IR del complejo 36.

En el espectro de IR del complejo **36** (Figura 17) se observa la banda de la vibración del enlace de B-H en  $2537\text{ cm}^{-1}$ , que es característica para este tipo de complejos. En  $3127\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las vibraciones del grupo  $\text{CH}_3$  de los pirazoles. En  $1602\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda característica para el grupo de  $\text{C}=\text{N}$  correspondiente al pirazol. La señal en  $1549\text{ cm}^{-1}$ , se asignó al grupo de  $\text{C}=\text{C}$ , que se encuentra dentro del fragmento de la mercaptopiridina y en  $1211\text{ cm}^{-1}$  se observan las vibraciones para el grupo  $\text{C}-\text{N}$  de este mismo fragmento. Por último, en  $1324\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda característica para el grupo  $\text{CF}_3$ .

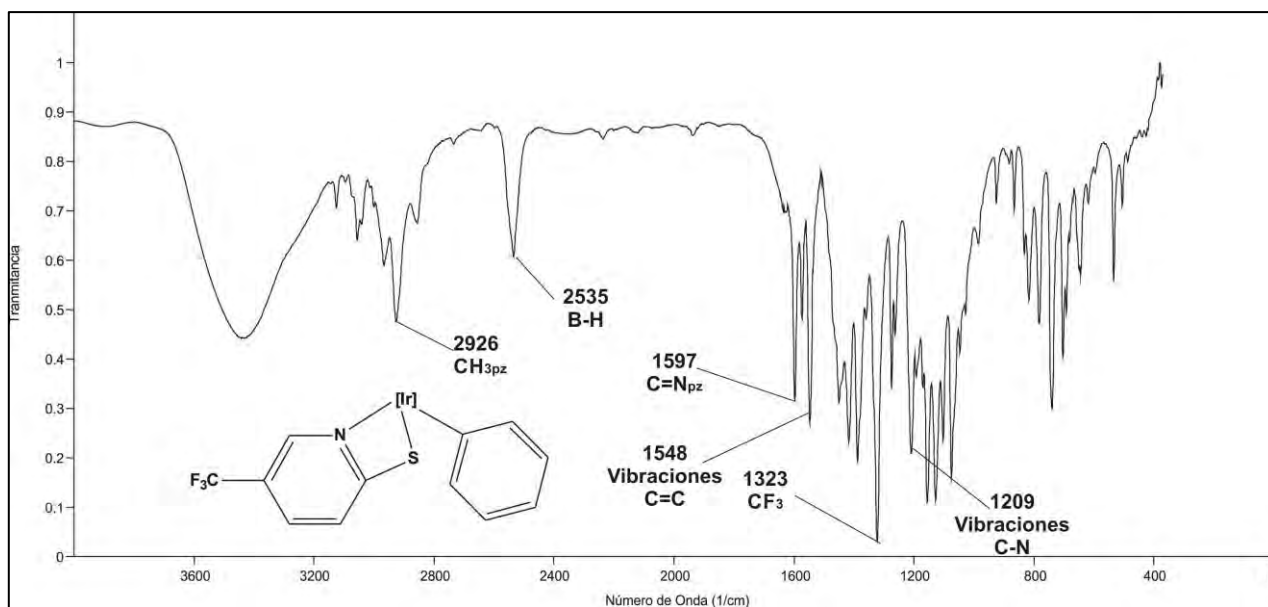


Figura 17. Espectro de IR del complejo 36.

### 5.2.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ del complejo 36.

La elucidación del complejo **36** se realizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 18), el cual muestra un conjunto de señales que se asignan a los hidrógenos correspondientes de los ligantes de 5-trifluorometil-2-mercaptopyridina, al anillo de fenilo y al  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , correspondientemente.

En 8.04 ppm se observa una señal simple correspondiente al protón H-12. En 7.56 ppm se localiza una señal doble con una  $J_{\text{H-H}} = 8.2\text{ Hz}$  que se asigna al H-9.

También, se observa una señal simple en 6.96 ppm correspondiente a H-3 y otra señal doble en 6.90 ppm con una  $J_{H-H} = 8.5$  Hz correspondiente a H-8. En 6.78 ppm se encuentra una señal triple con una  $J_{H-H} = 8.0$  Hz que se asignó al H-2. En 6.61 ppm se observa una señal triple con una  $J_{H-H} = 7.0$  Hz que corresponde a H-4. En 5.92 ppm se detectó una señal doble con una  $J_{H-H} = 7.4$  Hz correspondiente a H-1,5.

Las señales características para los anillos de pirazol se asignaron como se describe a continuación: se observan tres señales simples que se corresponden a los  $\text{CH}_{\text{pz}}$  con intensidades relativas de 1:1:1 en 5.79, 5.75 y 5.72 ppm respectivamente. Las señales para los  $\text{CH}_{3\text{pz}}$  se desplazan en 2.49, 2.48, 2.44, 1.71, 1.53 y 1.37 ppm con intensidades de 1:1:1:1:1:1 respectivamente.

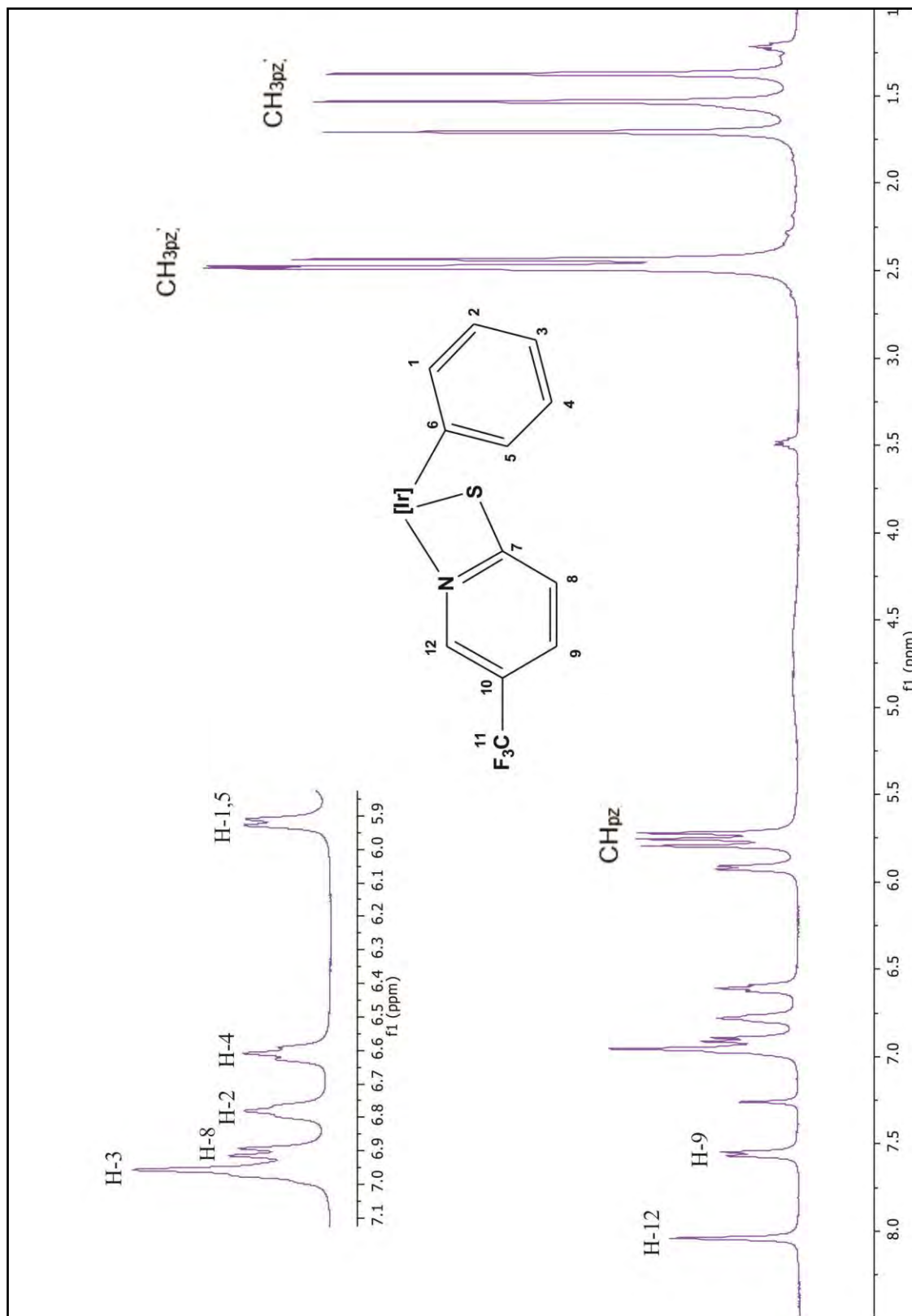


Figura 18. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **36** en  $\text{CDCl}_3$ .

### 5.2.3 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ para el complejo **36**.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo **36** (Figura 19) se asignó con ayuda del espectro de correlación a dos y tres enlaces de HMBC (Figura 20 y 21).

En 193.1 ppm se encuentra el carbono denominado  $\text{Cq}_7$ , su desplazamiento a frecuencias altas se debe a su cercanía al átomo de azufre y así mismo a la interacción que tiene en el anillo aromático de la piridina. La señal que se observa en 146.2 ppm y se asigna al carbono etiquetado como C-12, que se encuentra adyacente al átomo de nitrógeno dentro del anillo de piridina, por lo que sufre un efecto de desprotección que provoca que la señal para este carbono se desplace a frecuencias altas. En 139.4 ppm se encuentra la señal del carbono C-9 a frecuencias más altas, ya que se encuentra a dos enlaces de  $-\text{CF}_3$  y le da un efecto de desprotección y también afecta el que se encuentre dentro del anillo aromático de mercaptopiridina. En 133.2 y 127.5 ppm se encuentra una señal asignada a los carbonos C-2 y C-4 correspondientemente, debido a que resultan estar en un ambiente químico diferente a pesar de la simetría que existe en ellos, se pensaría que son equivalentes. La señal localizada en 131.0 ppm corresponde al C-8, que se encuentra a dos enlaces del azufre y, por lo mismo, se ve afectado su desplazamiento a frecuencias más altas. En 126.7 ppm se observa la señal que corresponde a un carbono cuaternario  $\text{Cq}_6$ , este carbono está dentro del anillo de fenilo y se desplace a frecuencias más bajas debido al efecto de protección que ejerce el Ir al que se encuentra unido directamente. En 125.9 y 125.0 ppm se registran las señales para los carbonos C-1 y C-5 que se encuentran en posición *orto*- a  $\text{Cq}_6$  en este caso su ambiente químico es diferente, por eso se observan dos señales a diferentes desplazamientos. La señal en 122.0 ppm corresponde al carbono C-3 que se encuentra en posición *para*- al carbono  $\text{Cq}_6$  y su desplazamiento se debe al efecto de protección del Ir(III), que se encuentra dentro del anillo de fenilo y por efecto de la aromaticidad. En 118.7 ppm se observa un cuádruplete que corresponde al carbono cuaternario  $\text{Cq}_{10}$ , éste se encuentra dentro del anillo aromático que ejerce una desprotección en este carbono ya que el F es muy electronegativo y la multiplicidad que presenta el F se debe al spin

( $s=1/2$ ). En 123.2 ppm se encuentra un triplete, correspondiente a un carbono alifático y corresponde al  $-CF_3$ , su multiplicidad es por el F ( $s=1/2$ ). Las señales correspondientes a los  $CH_{3pz}$  se asignaron con ayuda del diagrama de correlación HMBC (Figura 21 y 22). Las señales en 153.0, 152.5, 151.1, 144.1, 143.9 y 143.7 ppm corresponden a los carbonos cuaternarios de los anillos de pirazol denominados como  $C_{qpz}$ . En 108.4, 107.8 y 107.6 ppm se encuentran las señales correspondientes para los carbonos  $CH_{pz}$  y en 14.6, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8 y 11.9 ppm se registra un grupo de señales correspondientes a los carbonos de  $CH_{pz}$ .

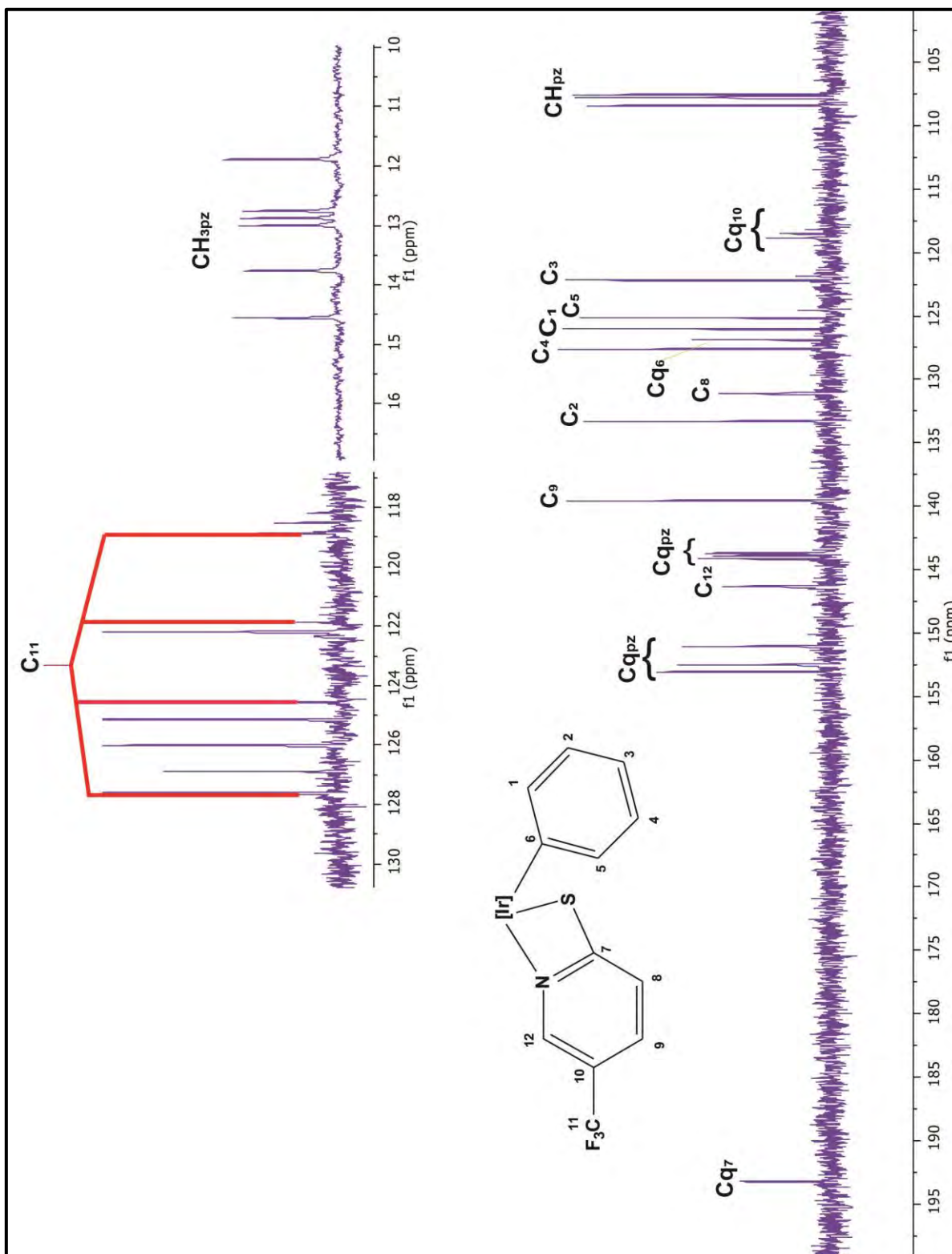


Figura 19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **36** en  $\text{CDCl}_3$ .

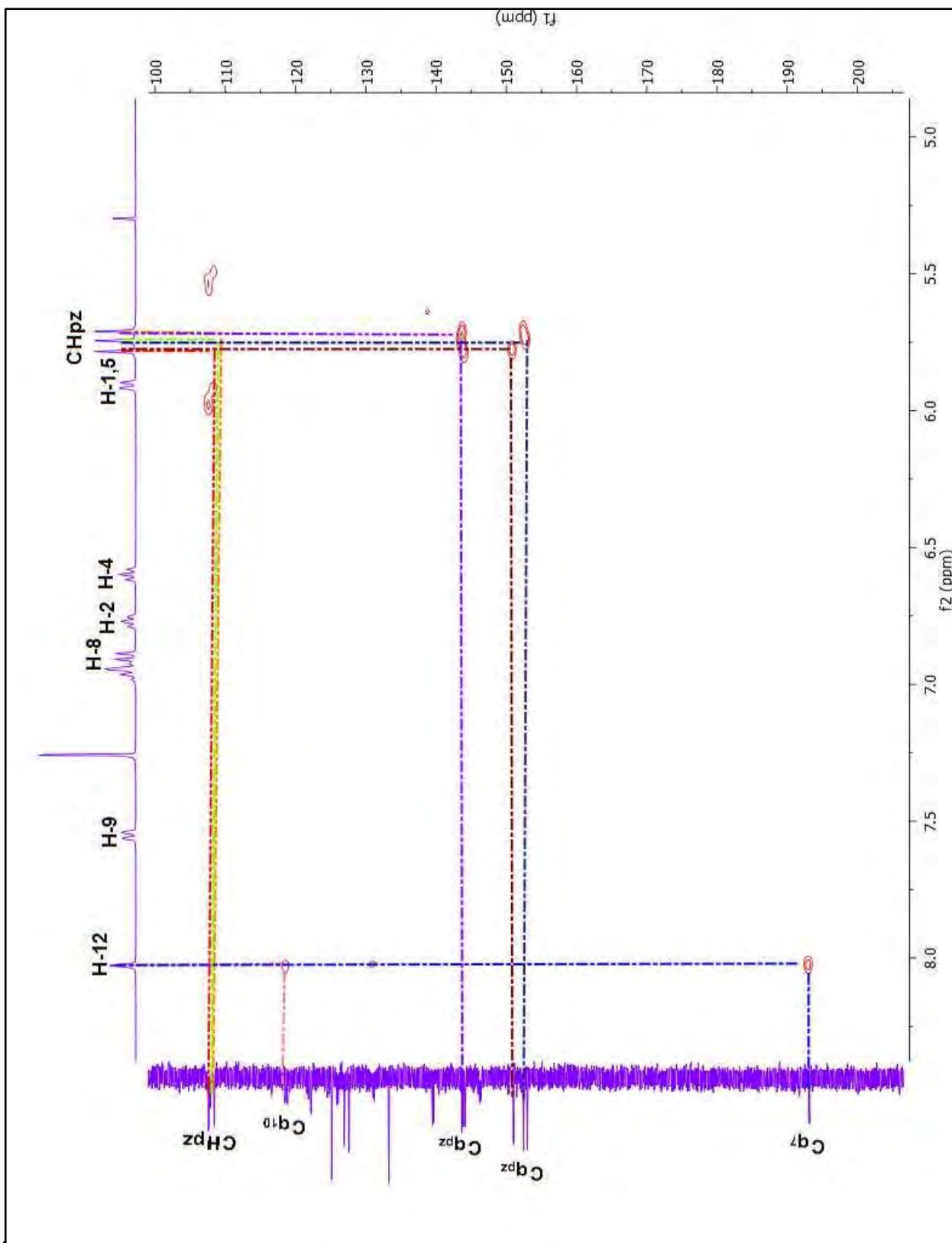


Figura 20. Espectro de gHMBC del complejo **36** en CDCl<sub>3</sub>.



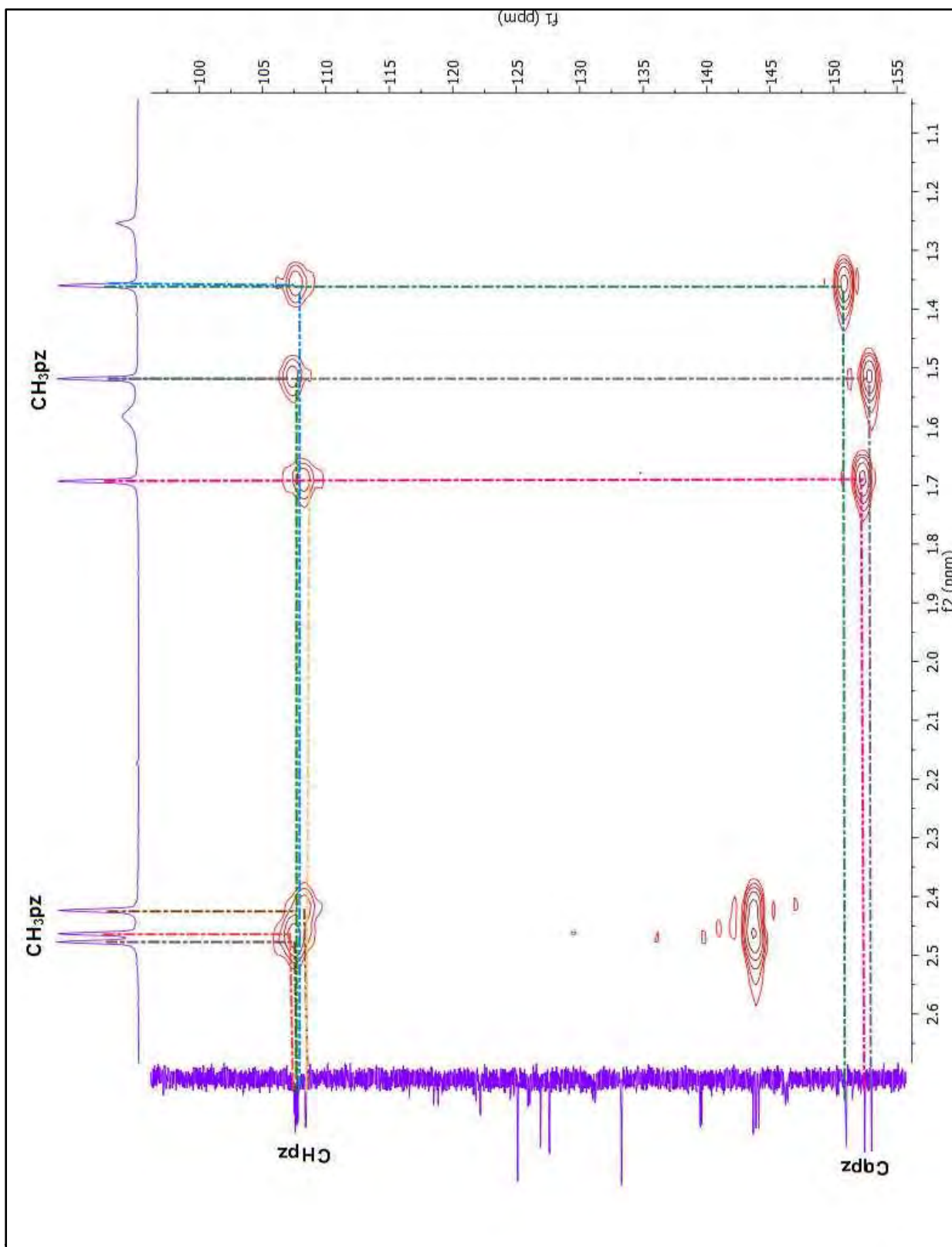


Figura 21. Espectro de gHMBC del complejo **36** en  $\text{CDCl}_3$ .

#### 5.2.4 Difracción de rayos X complejo **36**.

La caracterización de **36** se realizó por difracción de rayos X. En la Figura 22, se muestra la imagen de ORTEP de dicho complejo.

Se puede apreciar en la estructura que la geometría es octaédrica distorsionada alrededor del Ir (III), denotándose mejor por los ángulos presentados entre los átomos de S(1)-Ir(1)-N(7) con un valor de 68.60°. La gran distorsión que presenta este ángulo es ocasionada por la tensión que hay en el anillo de 4 miembros entre el átomo de iridio con el nitrógeno y el azufre de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. Cabe destacar que el ángulo formado en el anillo de 4 miembros correspondiente a los átomos N(7)-C(26)-S(1) es de 107.80°, el cual, se reduce por el mismo efecto anterior, en algunos trabajos como el de Jensen y colaboradores,<sup>41</sup> se encuentra que el ángulo de S-C-N de la 2-mercaptopiridina es mayor debido a que forman anillos conformados por un mayor número de átomos y utilizando paladio, en el complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-N,S},\eta^2\text{-MeimidS})_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  que sintetizaron presenta un ángulo de 128.4°, siendo mayor que en comparación del compuesto **36**.

La distancia de enlace de Ir(1)-S(1) es de 2.3685 Å. Comparando las distancias de enlace de los nitrógenos de los anillos del pirazolil N(1)-Ir(1) 2.199 Å, N(3)-Ir(1) 2.042 Å, N(5)-Ir(1) 2.081 Å y la distancia de enlace del nitrógeno de la 5-trifluoro-2-mercaptopiridina N(7)-Ir(1) 2.048Å, no difieren significativamente entre sí.

<sup>41</sup> Jensen, C. M; Yap, G. P. A.; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4823.

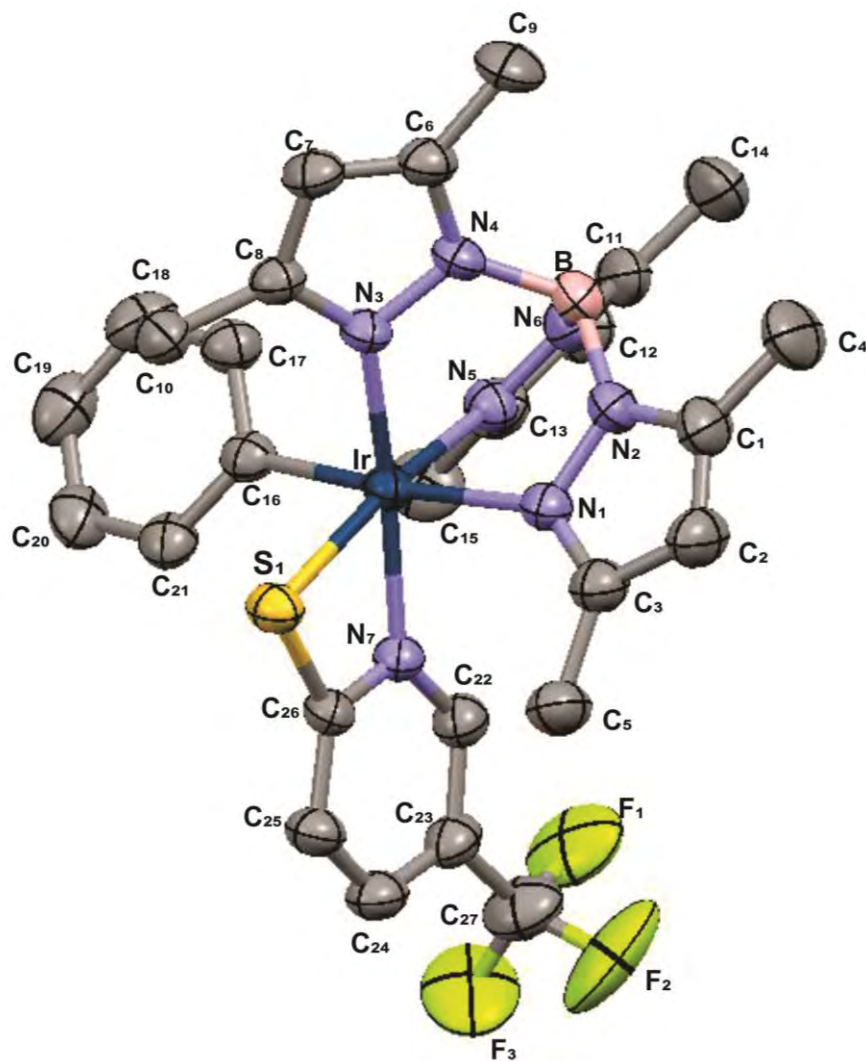


Figura 22. Estructura ORTEP complejo 36.

Las distancias y ángulos de enlace más importantes de este complejo se muestran en la Tabla 1.

Longitud de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ir(1)-N(1)	2.199(4)	N(5)-Ir(1)-C(16)	88.50(17)
Ir(1)-N(3)	2.042(3)	N(3)-Ir(1)-N(5)	88.38(15)
Ir(1)-N(5)	2.081(4)	N(1)-Ir(1)-N(5)	86.40(15)
Ir(1)-N(7)	2.048(4)	N(7)-C(26)-S(1)	107.8(3)
Ir(1)-S(1)	2.368(12)	S(1)-Ir(1)-N(7)	68.60(11)
Ir(1)-C(16)	2.042(5)	S(1)-Ir(1)-C(16)	90.54(13)

**Tabla 1:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlaces del compuesto **36**.

## Conclusiones

1. Se sintetizaron y se aislaron dos complejos de Ir(III) a partir de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  en presencia de 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina y benceno y se propuso la generación *in-situ* de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)]$  como estado de transición.
2. La síntesis del complejo **36** y **35** se realizó en presencia de cloruro de metileno y benceno. En presencia de benceno, este actuó como ligante y se enlazó en  $\eta^1$  al centro metálico de Ir(III). En el complejo **35**, se formó un hidruro.
3. La estructura de los complejos **35** y **36** presenta una geometría octaédrica distorsionada, debido mayormente a la tensión torsional que existe en el ángulo de (N)-(C)-(S) de la 5-trifluoro-2-mercaptopiridina, donde esta última se encuentra en ambos complejos enlazada a Ir(III) a través de N y S formando un quelato.
4. En los datos obtenidos por espectroscopía de rayos-X de monocristal del complejo **36**, se observa que el fenilo está enlazado al centro metálico de forma  $\eta^1$ , cuya distancia Ir-C es de 2.042 Å, además de que el número de señales encontradas en RMN de  $^1\text{H}$  comprueba dicha estructura.

## Anexo

<b>Complejo 36</b>	
<b>Formula</b>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> BCl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> IrN <sub>7</sub> S
<b>PM (g/mol)</b>	864.02
<b>Color</b>	Amarillo
<b>Tamaño del cristal/ mm<sup>3</sup></b>	0.12 × 0.10 × 0.10
<b>Sistema Cristalino</b>	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	P2 <sub>1</sub> /n
<b>a, Å</b>	11.3397(3)
<b>b, Å</b>	15.7316(4)
<b>c, Å</b>	18.7352(5)
<b>A</b>	90.00
<b>B</b>	93.436(2)
<b>Γ</b>	90.00
<b>Volumen, Å<sup>3</sup></b>	3336.19(15)
<b>Z</b>	4
<b>ρ<sub>calc</sub> mg/mm<sup>3</sup></b>	1.720
<b>Coefficiente de absorción</b>	4.353
<b>F(000)</b>	1696.0
<b>Colección de datos</b>	
<b>T (°K)</b>	293(2)
<b>Intervalo de índices</b>	-15 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -25 ≤ l ≤ 25
<b>Reflexiones colectadas</b>	66355
<b>Reflexiones únicas</b>	8829 [R <sub>int</sub> = 0.0592, R <sub>sigma</sub> = 0.0398]
<b>Datos/Restricciones/Parámetros</b>	8829/36/431

---

<b>Método de refinamiento</b>	
<b>Bondad de ajuste <math>F^2</math></b>	1.022
<b>Índices finales R [<math>F &gt; 4\sigma(F)</math>]</b>	$R_1 = 0.0363, wR_2 = 0.0810$
<b>Índices R (todos los datos)</b>	$R_1 = 0.0620, wR_2 = 0.0926$
<b>Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica</b>	1.06/-0.94

---