



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS

“ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DEL
TIPO $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ Y
 $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ EN PRESENCIA DE
MERCAPTOPIRIDINAS SUSTITUIDAS”

Para obtener el grado de
Doctor en Química

PRESENTA

L. Q. Manuel Alejandro Gómez Bonilla

Directora de Tesis

Dra. Verónica Salazar Pereda

Codirector de Tesis

Dr. César Ignacio Sandoval Chávez

Comité Tutorial

Dra. Araceli Castañeda Ovando

Dra. Susana Rojas Lima

Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Febrero 2024



Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar de la UAEH

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado "ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$, $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2N_2]$ Y $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$ EN PRESENCIA DE MERCAPTOPYRIDINAS SUSTITUIDAS", realizado por el sustentante **MANUEL ALEJANDRO GÓMEZ BONILLA** con número de cuenta **175823** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 29 de enero de 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Dr. Otilio Arturo Acayedo Sandoval
Director del ICBI

Dra. Verónica Salazar Pereda
Directora de Tesis

Dr. Cesar Ignacio Sandoval Chávez
Codirector de Tesis

Dra. Susana Rojas Lima
Miembro del Comité Tutorial

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Dra. Araceli Castañeda Ovando
Miembro del Comité Tutorial

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.
México, C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

A CONAHCYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado en Química (CVU 894507).

El presente trabajo se realizó gracias a los siguientes financiamientos:

- Proyecto CONACyT (CB-2013-223800).
- Proyecto Cátedras CONACyT (222-2016).

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se generó la siguiente publicación:

M. A. Gomez-Bonilla, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, S. González-Montiel, A. Castañeda-Ovando, S. Rojas-Lima, C. I. Sandoval-Chávez, J. A. Lopez-Jimenez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 1244.

DOI: **10.1002/ejic.202001153**

Parte de los resultados se presentaron en los siguientes foros científicos:

(**2021**) “Congreso internacional de la Sociedad Química de México 2021” con el trabajo en modalidad oral “Reactividad de 2-mercaptopiridinas con complejos de Iridio(1)-Tris(pirazolil)borato”, México, 30 de agosto al 3 de septiembre de 2021.

(**2023**) “Encuentro de Química Inorgánica EQI-2023” con el cartel titulado “Estudio de la reactividad de complejos de la agrupación $TpMe_2Ir$ en presencia de la 5-trifluorometilmercaptopiridina”, San Juan del Río, Querétaro, 14 al 17 de agosto de 2023.



Reactivity of 2-mercaptopyridines with Iridium(I)-Tris(pyrazolyl) borate complexes

Manuel A. Gomez-Bonilla,^[a] Verónica Salazar-Pereda,^{*,[a]} Daniel Mendoza-Espinosa,^{*,[a]} Simplicio Gonzalez-Montiel,^[a] Aracely Castañeda-Ovando,^[a] Susana Rojas-Lima,^[a] Cesar I. Sandoval-Chavez,^[b] and Jorge A. Lopez-Jimenez^[c]

Reaction of the Ir(I) complex $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}-(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) with a variety of mercaptopyridines produces in good yields the Ir(III)-metallacycles **2–4** with the general formula $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{K}^-(\text{N},\text{S})\text{-mercaptopyridine})]$. Complexes **2–4** are proposed to take place by the initial formation of the 16 electron intermediate $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ which then coordinates the nitrogen atom of the mercaptopyridine and promotes the deprotonation of the SH group via the elimination of an ethylene molecule. Heating of complex $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}(\eta^1\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (**5**) at 100 °C with the substituted mercaptopyridines results in the formation of the Ir(III) complexes **6–8** with the general formula

$[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{K}^-(\text{N},\text{S})\text{-mercaptopyridine})]$. Generation of complexes **6–8** is proposed to take place by the initial formation of the $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ complex which after releasing nitrogen coordinates the mercaptopyridine in a η^1 -fashion and favour the SH moiety deprotonation with the release of a benzene molecule. All complexes have been fully characterized by NMR spectroscopy, FT-IR, elemental analysis and in the case of **2**, **4**, and **8** by X-ray crystallography. Details of the reaction conditions, characterization and isolation of the products will be discussed.

Introduction

Transition metal-sulfur complexes have attracted considerable attention due to their significant relevance to biological, materials and industrial processes.^[1] The long-standing interest in transition metal thiolate chemistry has been promoted from their relevance as model compounds of metal sites in metalloenzymes,^[2] catalytic intermediates in the hydrodesulfurization process (HDS) in homogeneous phase,^[3] and in the study of sulphur poisoning of solid catalysts.^[4] Among the myriad of sulphur-based ligands present in the literature, the chemistry of metal complexes containing both S and N functionalities in the same heterocycle has attracted considerable attention and several complexes containing 2-mercapto- and 4-mercaptopyridines or similar ligands have been reported.^[5] The coordination of the mercaptopyridines at metal centres through the sulphur atom can be performed either as a neutral ligand in the

thione form,^[6] or as the corresponding anionic species.^[7] While coordinated to the metal via the sulphur atom, the mercaptopyridine ligands can also coordinate through the adjacent nitrogen atom to the same metal centre, or they can bridge two metal centers. In the first case a strained four membered-ring system is obtained while, in the second case, more flexible architectures are achieved.^[8]

In general, the access to mercaptopyridines as anionic ligands often involves the treatment of a variety of metal precursors (usually containing halogens) with the mercaptopyridine in presence of a strong deprotonating agent.^[9,10] Despite the common use of this methodology in the preparation of sulphur-based complexes, the utilization of strong bases often results in excessive waste production, low yields, and the formation of secondary products.

For a while, our research group has been interested in the chemistry of Tris(pyrazolyl)borate-based (Tp) iridium(I) complexes as they are placed among the most prominent systems for the C–H activation of a variety of substrates.^[11] Particularly, iridium complexes containing $\text{Tp}^{\text{M}2}$ and olefin ligands such as $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}-(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) and $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}(\eta^1\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (**5**) have been extensively studied due to their high performance under mild conditions. For instance, the complex $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}-(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) successfully activates C–H bonds of benzene, aldehydes, ketones and cyclic ethers through the reactive 16 electron intermediate $[\text{Tp}^{\text{M}2}\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$.^[11]

Based in our interest on the preparation of Ir(III) complexes relevant to C–H activation for catalytic applications, we have foreseen that the use of these iridium 16 electron species can be useful for the activation and coordination of substituted 2-mercaptopyridine ligands without the need of external deprotonating agents.

[a] M. A. Gomez-Bonilla, Dr. V. Salazar-Pereda, Dr. D. Mendoza-Espinosa, Dr. S. Gonzalez-Montiel, Dr. A. Castañeda-Ovando, Dr. S. Rojas-Lima
Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo 42090, Mexico

E-mail: salazar@uaeh.edu.mx

daniel_mendoza@uaeh.edu.mx

<https://www.uaeh.edu.mx/campus/icbi/investigacion/quimica/index.html>

[b] Dr. C. I. Sandoval-Chavez
CONACYT Research-Fellow. Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo 42090, Mexico

[c] Dr. J. A. Lopez-Jimenez
Departamento de Química, Universidad de Guanajuato,
Norla Alta S/te. C.P. 36050; Guanajuato, Gto., México

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202001153>

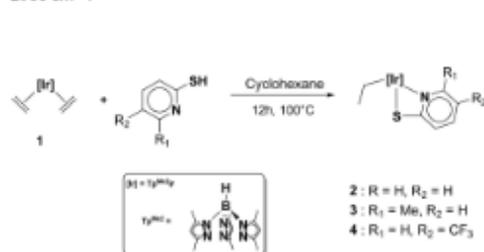
Part of the "Inorganic Chemistry in Latin America" Special Collection.

Herein, by taking advantage of the high reactivity of the Ir(I) complexes $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ (**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**), we report the synthesis and structural characterization of the cyclometalated Ir(III) complexes **2–4** and **6–8** obtained from the direct reaction of **1** or **5** with substituted 2-mercaptopyridines. All the new products which contain the general formula $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_3)(k^2\text{-N,S-mercaptopyridine})]$ (R = Phenyl, ethyl), have been fully characterized by NMR spectroscopy, FT-IR, elemental analysis and in the case of **2**, **4**, and **8** by X-ray crystallography. Details of the reaction conditions, isolation of the products, and mechanistic proposals will be addressed.

Results and Discussion

Complex **1** was treated with equimolar amounts of a series of substituted 2-mercaptopyridines according to the conditions depicted in Scheme 1. In general, the analysis of the reactions mixtures via TLC showed the generation of a single complex which was easily purified by means of column chromatography providing complexes **2–4** in good yields (68–79%).

In the ^1H NMR spectra, complexes **2–4** display very similar patterns as expected from the similitude of their structures. For instance, the presence of ethyl moieties is clearly observed by the set of quadruplets (Ir-CH₂ fragment) and triplets (CH₂-CH₃ fragment) located in the range of 0.28–0.33 and 3.05–3.30 ppm, respectively. The aromatic protons belonging to the pyridine fragment are observed as multiplets in the range of 6.56–8.15 ppm, and as expected from the anionic nature of the 2-mercaptopyridine ligand, the acidic SH group is no longer observed. With respect to the tris(pyrazolyl) ligand, due to intrinsically asymmetric nature of complexes **1–3**, the CH₃ and CH₃_{ax} groups are resolved as a series of three singlets (located at 5.63–5.88 ppm), and six different sharp singlets observed in the range of 1.60–2.43 ppm, respectively. Interestingly, in complexes **2–4**, there is one CH₃_{ax} group that appears at higher field than the rest, at about 1.6 ppm. This effect should be related to the effect of the shielding cone of the pyridine ring. The ^{13}C -NMR data and a full set of two-dimensional experiments are also in agreement with the proposed formulations. The FT-IR spectra of **2–4** show a band around 2150 cm⁻¹ belonging to the B-H vibration, while the CH₃_{ax} bands are located around 2900 cm⁻¹.



Scheme 1. Synthesis of complexes **2–4**.

Unambiguous characterization of complexes **2** and **4** was achieved by means of X-ray diffraction studies with their molecular structures depicted in Figure 1.

Complexes **2** and **4** both feature hexacoordinated iridium centers with an approximate octahedral geometry. As usually observed in Ir(III) complexes reported by our group,^[11,12] the Tp^{Me}₂ ligand coordinates the metal center in a tridentate fashion through the N1, N2 and N3 atoms. As deduced from the spectroscopic characterization, the 2-mercaptopyridine ligand coordinates to iridium via the N7 and S1 atoms. The S1–Ir1 (2.336 Å average) and N7–Ir1 (2.035 Å average) bond distances are close to similar iridium complexes reported in the literature [13]. The resulting four-membered metallacycle display almost perfect planarity with Ir–N–C–S torsion angles of 2.38 and 4.63° for complexes **2** and **4**, respectively, and considerable ring strain is evident from the chelate bite angles smaller than 70°. The Ir–C1 bond distances in **2** and **4** are in the range of 2.07–2.09 Å, as expected for sp³ carbon atoms bonded to iridium centers.^[14] Interestingly, the Ir–N(pyrazolyl) bond *trans* with respect to the ethyl group is larger [2.21 Å average] than the other two Ir–N bonds [2.07 Å average] due to a strong *trans*-influence of the ethyl group bonded to the iridium center.

According to the spectroscopic data and based in the well-known reactivity of complex **1**, we propose that the generation of complexes **2–4** take place by the initial formation of the reactive 16 electron intermediate named hydride-vinyl (**A**) thermally generated by complex **1** (Scheme 2). Subsequently, after the insertion of C₂H₄ into the Ir–H bond of intermediate **A**, the Ir(III) species $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH=CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (**B**) is generated.^[11] In the presence of an empty coordination site, the 2-mercaptopyridine acting as a ligand enters into the iridium coordination sphere via the nitrogen atom forming (**C**). Finally, the proximity between the vinyl ligand and the SH moiety together with the heating conditions favour the deprotonation step, providing complexes **2–4** after the release of an ethylene molecule.

Further exploration of the reactivity of 2-mercaptopyridines with Tris(pyrazolyl)borate iridium complexes involved the use of complex $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{=CH}_2)]$ (**5**) as starting material. Experimentally, the treatment of equimolar amounts of **5** with a series of 2-mercaptopyridines in benzene at 100 °C, produces complexes **6–8** in good yields (65–78%) after

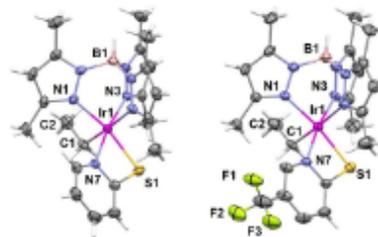
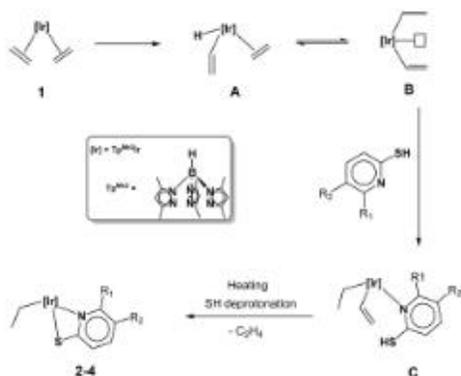


Figure 1. Molecular structure of complexes **2** (left) and **4** (right). Ellipsoids are shown at 50% probability. Some Hydrogens are omitted for clarity.

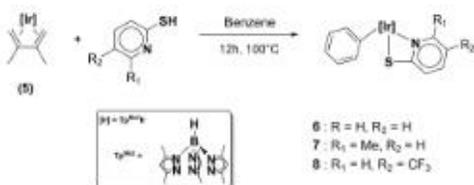


Scheme 2. Mechanistic proposal for the formation of 2–4.

purification via column chromatography or crystallization (Scheme 3).

The formation of complexes 6–8 was easily observed in NMR spectroscopy by the lack of signals belonging to the butadiene ligand and the presence of aromatic peaks corresponding to the mercaptopyridine and phenyl moieties. As expected from the asymmetry nature of in 6–8, the CH and CH₂ groups of the tris(pyrazolyl)borate ligands are all non-equivalent and thus resolved as a series of three and six singlets, respectively. Interestingly, there are three Me groups in complexes 6–8 that present a chemical shift between 1.21–1.70 ppm. Once again this effect is highly related to the shielding cone effect of the pyridine and phenyl rings. The deprotonation of the mercaptopyridine ligand was also confirmed by the absence of high field S–H acidic proton (above 9 ppm).

Single crystals of complex 8 were obtained from the slow evaporation of a THF/DCM mixture and the molecular structure is depicted in Figure 2. Complex 8 crystallizes in the monoclinic P21/n space group with the asymmetric unit comprising an [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)(mercaptopyridine)] unit and as anticipated from the NMR data, with the mercaptopyridine ligand displaying a *k*²-N,S coordination mode.



Scheme 3. Synthesis of complexes 6–8.

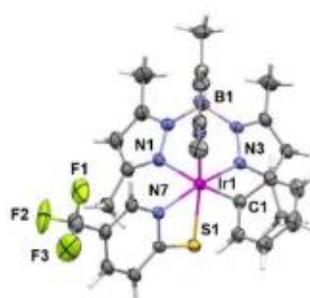


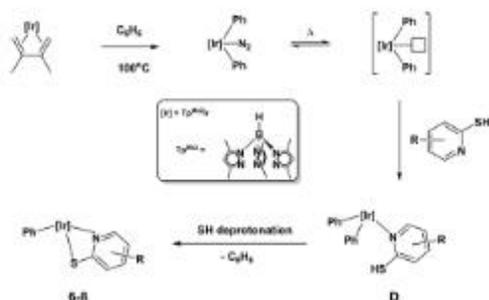
Figure 2. Molecular structure of complexes 8. Crystallization solvents omitted for clarity. Ellipsoids are shown at 50% probability.

The crystal structure of 8 bears a strong resemblance with complexes 2–4, featuring an hexacoordinated complex with the Tp^{Me2} ligand occupying three coordination sites (N1–N3) and with the iridium center forming a planar (0.38° torsion) four-membered metallacycle via the coordination of the N7 (2.056(8) Å) and S1 atoms [2.367(11) Å] of the 2-mercaptopyridine. The metal center completes its coordination sphere through the covalent bonding with the C1 atom of the phenyl group [2.042(7) Å]. All metal-to-ligand bond lengths are comparable to analogue iridium complexes reported in the literature [13,14].

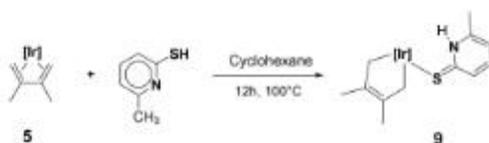
Taking in consideration that the reactions of complex 5 with the different 2-mercaptopyridines were carried out in benzene and that the resulting complexes 6–8 all bear a phenyl group; it was interesting to understand the source of this transformation. From previous work of the Paneque group, it was reported that heating of complex 5 in benzene at 90 °C results in the formation of the species [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂N₂] and the commercial olefin Me₂CHC(Me)=CH₂.^[15] Furthermore, it has been also reported that complex [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂N₂] at temperatures above 60 °C releases nitrogen generating 16 electron intermediates of the type [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂] which are prone to nucleophilic attack. With this background information, we propose the formation of complexes 6–8 to take place according to Scheme 4.

After the initial formation of complex [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂N₂] and taking advantage of its capacity to release nitrogen at temperatures over 60 °C, the 2-mercaptopyridine ligand coordinates to the empty site via the nitrogen atom forming the intermediate D (Scheme 3). Species D undergo the SH moiety deprotonation likely favoured by the proximity between the phenyl and the 2-mercaptopyridine ligands (at 100 °C) producing complexes 6–8 after the release of a benzene molecule.

To get deeper insight into the formation of complexes 6–8, we carried out the reaction (at 100 °C) of complex 5 with stoichiometric amounts of (6-methyl)-2-mercaptopyridine changing the reaction solvent to cyclohexane (Scheme 5). As expected, the lack of benzene source deters the formation of the species [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂N₂] and thus the reaction provides complex 9 in 74 % yield.



Scheme 4. Mechanistic proposal for the formation of 6–8.



Scheme 5. Synthesis of complex 9.

Complex 9 was fully characterized by NMR spectroscopy, X-ray diffraction and elemental analyses. The $\eta^1:\sigma^2$ coordination

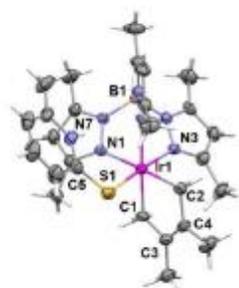


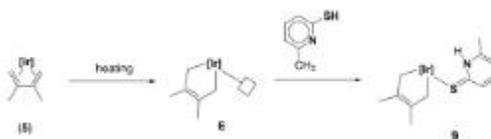
Figure 3. Molecular structure of complexes 9. Ellipsoids are shown at 50% probability.

mode of unsaturated hydrocarbon ligand becomes apparent from the high-field ^{13}C resonance located at 6.09 ppm, which is due to the two equivalent iridium bound-methylene groups. Additionally, the ^{13}C signal observed at 140.2 ppm belonging to the central olefinic carbons is consistent with their free non-coordinated character. In case of the mercaptopyridine ligand, the presence of the N–H peak located at 10.28 ppm in ^1H -NMR, confirms the coordination through the thione tautomer. The proposed coordination Complex 9 was unambiguously characterized by X-ray diffraction with the molecular structure depicted in Figure 3.

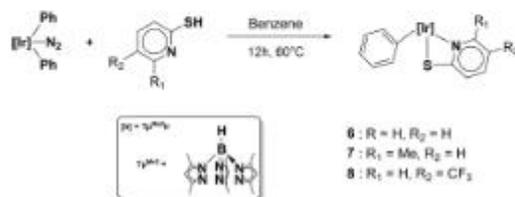
Complex 9 crystallized in the monoclinic P21/n space group featuring an hexacoordinated iridium center which display the formation of a five-membered metallacycle through the coordination of the unsaturated hydrocarbon ligand. The metallacycle present almost perfect planarity with maximum deviation of 6.61° . The Ir–CH₂ bond distances compares well with those found in related Ir(III)-alkyl analogues.^[16] Finally, the Ir–S1 [2.3036 (16) Å] and C5–S1 [1.702(7) Å] bond distances are consistent with the coordination of the mercaptopyridine ligand via the thione tautomer.

Formation of complex 9 is related to the transformation of the Ir(I) complex 5 containing the $\eta^1:\pi^2$ butadiene ligand, into the Ir(III) species (E) with an $\eta^1:\sigma^2$ hydrocarbyl functionality (Scheme 6).^[17] The 16 electron species E containing an empty site coordinate the mercaptopyridine in the neutral thione tautomer forming complex 9.

To finally prove the formation mechanism of complexes 6–8 depicted in Scheme 4, we carried out a set of experiments using complex $[\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{N}_2]$ in reaction with stoichiometric amounts of the substituted 2-mercaptopyridines using benzene as solvent at 60°C . As depicted in Scheme 7, complexes 6–8 are readily obtained in good yields (63–72%) after simple purification by recrystallization.



Scheme 6. Formation of complex 9 via intermediate E.



Scheme 7. Synthesis of complexes 6–8 via complex $[\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{N}_2]$.

Conclusions

In summary, we have reported the synthesis and structural characterization of the cyclometalated Ir(III) complexes **2–4** and **6–8** obtained from the direct reaction of $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (**1**) or $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ (**5**) with substituted 2-mercaptopyridines. All the new products which contain the general formula $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(k^2\text{-}(N,S)\text{-mercaptopyridine})]$ (R = Phenyl, ethyl), have been fully characterized by NMR spectroscopy, FT-IR, elemental analysis and in the case of **2**, **4**, and **8** by X-ray crystallography. Complexes **2–4** are proposed to take place by the initial formation of the previously reported 16 electron intermediate $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ which then coordinates the nitrogen atom of the mercaptopyridine and promotes the deprotonation of the SH group via the elimination of an ethylene molecule. In case of complexes **6–8** (which all bear a phenyl ligand on their structures), their formation is proposed to take place via the in-situ generation of the $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$. After the latter species releases nitrogen at temperatures over 60 °C, the 2-mercaptopyridine ligand coordinates to the vacant site via the nitrogen atom and after the SH moiety deprotonation, complexes **6–8** are formed along with the release of a benzene molecule. Experimental support on the formation mechanism of **6–8** was assessed by the reaction of complex **5** with (6-methyl)-2-mercaptopyridine in cyclohexane. As expected, the presence of cyclohexane in the reaction media deters the formation of the species $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ and thus the reaction provides complex **9** which is structurally different from complexes **6–8**. Finally, the formation mechanism of complexes **6–8** was corroborated by a set of experiments using complex $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ in reaction with stoichiometric amounts of the substituted 2-mercaptopyridines which produces complexes **6–8** in good yields. Further exploration of the catalytic potential of complexes of type **2–4** and **6–8** is currently being explored in our laboratory.

Experimental Section

All reagents were obtained from commercial suppliers and used without further purification. $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (**1**),^[16] $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrPh}_2\text{N}_2]$ ^[19] 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**)^[20] were synthesized as reported in the literature. Synthesis of all metal complexes was performed under an atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Solvents were dried by standard methods and distilled under nitrogen. IR spectra were recorded on a Bruker Alpha. Melting points were determined on a Fisher-Johns apparatus and are uncorrected. NMR spectra were obtained with a Bruker Ascend (400 MHz) spectrometer. Elemental Analyses were obtained with a Thermo Finnegan CHNSO-1112 apparatus and a Perkin Elmer Series II CHNS/O 2400 instruments. X-ray diffraction analyses were collected in an Agilent Gemini Diffractometer using a Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Data were integrated, scaled, sorted and averaged using the CrysAlisPro software package. The structures were solved using direct methods, using SHELX 2014 and refined by full matrix least squares against F^2 .^[21] All non-hydrogen 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 1 and Table 2.

Table 1. Crystallographic Data and Summary of Data Collection and Structure Refinement.

	2	4
Formula	C ₂₂ H ₂₀ BF ₃ IrN ₃ S	C ₂₂ H ₂₀ BF ₃ IrN ₃ S
Fw	628.61	694.29
cryst syst	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/n	C2/c
T, K	293(2)	293(2) K
a, Å	10.1241(6)	21.4890(12)
b, Å	17.7745(9)	13.7086(4)
c, Å	14.5993(9)	19.8967(6)
α , deg	90	90
β , deg	110.055(7)	105.113(4)
γ , deg	90	90
V, Å ³	2467.9(3)	5658.6(4)
Z	4	8
d_{calc} , g cm ⁻³	1.092	1.631
μ , mm ⁻¹	5.519	10.208
refl collected	30774	27110
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.912	0.856
N_{meas}	6339	5643
$[R_{\text{int}}]$	0.0437	0.0644
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.0282	0.0394
R (all data)	0.0470	0.0496
$R_w [I > 2\sigma(I)]$	0.0470	0.0979
R_w (all data)	0.0541	0.1066
GOF	1.042	1.059

Table 2. Crystallographic Data and Summary of Data Collection and Structure Refinement.

	8	9
Formula	C ₂₆ H ₂₀ BCl ₂ F ₃ IrN ₃ S	C ₂₂ H ₂₀ BF ₃ IrN ₃ S
Fw	864.02	696.72
cryst syst	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/n	P 21/n
T, K	293(2)	293(2) K
a, Å	11.3397(3)	10.3006(4)
b, Å	15.7316(4)	16.3310(7)
c, Å	18.7352(5)	17.5404(7)
α , deg	90	90
β , deg	93.436(2)	93.497(4)
γ , deg	90	90
V, Å ³	3330.19(15)	2937.1(2)
Z	4	4
d_{calc} , g cm ⁻³	1.720	1.576
μ , mm ⁻¹	4.353	4.646
refl collected	66355	63555
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.943	0.911
N_{meas}	8829	7903
$[R_{\text{int}}]$	0.0592	0.2293
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.0363	0.0612
R (all data)	0.0620	0.0884
$R_w [I > 2\sigma(I)]$	0.0810	0.1337
R_w (all data)	0.0926	0.1591
GOF	1.022	1.046

General Synthesis of complexes **2–4**

In a solvent bomb previously degassed and filled with nitrogen, $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (0.091 mmol), the appropriate 2-mercaptopyridine (0.095 mmol) and 3 mL of cyclohexane were added sequentially. The resulting suspension was stirred for 12 h at 100 °C. The solvent was removed under vacuum, diethyl ether (3 mL) was added, and the mixture was stirred for five minutes. The solvent was filtered off and the residue was purified by column chromatography using silica gel and a mixture of hexane/diethyl ether (8:2) as eluent.

Recrystallization from ethyl ether/pentane at -20°C afforded analytically pure products.

Complex 2. The general procedure afforded the title compound in 68% yield (0.062 mmol). Anal. Calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiRfS}$: C, 42.03; H, 4.97; N, 15.60. Found: C, 41.82; H, 5.12; N, 15.34. IR (cm^{-1}): 2926.2 and 2843.5 (CH_2); 2512.8 (BH); 1524 (C=N); 694.2 (C=C). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ : 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, ArH), 7.32 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 6.58 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, ArH), 5.84 (s, 1H, pzH), 5.74 (s, 1H, pzH), 5.63 (s, 1H, pzH), 3.29–3.25 (m, 2H, CH_2), 2.42 (s, 3H, pzCH₃), 2.39 (s, 3H, pzCH₃), 2.38 (s, 3H, pzCH₃), 2.35 (s, 3H, pzCH₃), 2.31 (s, 3H, pzCH₃), 1.60 (s, 3H, pzCH₃), 0.31 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, CH₃). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm) δ : 152.75, 151.80, 150.30, 148.83, 143.52, 143.19, 142.78, 133.35, 127.39, 114.96, 107.42, 107.25, 14.73, 14.02, 13.81, 12.95, 12.84, 12.44, 11.26, 11.26, 1.02, –16.90.

Complex 3. The general procedure afforded the title compound as deep red solid in 71% (0.065 mmol) isolated after column chromatography using pentane as eluent. Anal. Calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiRfS}$: C, 42.99, H, 5.18, N, 15.26. Found: C, 43.08, H, 5.31, N, 15.23. IR (cm^{-1}): 2937.5 and 2862.3 (CH_2); 2509.5 (BH); 1529 (C=N); 702.1 (C=C). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ : 7.17 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, ArH), 6.46 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, ArH), 6.38 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, ArH), 5.82 (s, 1H, pzH), 5.70 (s, 1H, pzH), 5.60 (s, 1H, pzH), 3.05 (dq, 1H, $J = 12.1, 7.6$ Hz, CH₂), 2.73 (dq, 1H, $J = 12.1, 7.5$ Hz, CH₂), 2.43 (s, 3H, pzCH₃), 2.39 (s, 3H, pzCH₃), 2.36 (s, 3H, pzCH₃), 2.32 (s, 3H, pzCH₃), 1.93 (s, 3H, PyrCH₃), 1.61 (s, 3H, pzCH₃), 0.33 (t, 3H, CH₃). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm) δ : 186.17, 159.80, 134.33, 124.51, 115.23, 107.40, 107.16, 107.06, 21.32, 15.30, 14.77, 13.93, 12.98, 12.90, 12.56, 11.40, –16.53.

Complex 4. The general procedure afforded the title compound as yellow solid in 79% (0.072 mmol). Anal. Calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiRfS}$: C, 39.77; H, 4.06; N, 14.12. Found: C, 40.08; H, 4.26; N, 14.20. IR (cm^{-1}): 2916 (CH_2); 2532 (B–H); 1597 (C=N); 1548 (C=C); 1303 (CF₃); 1209 (C–N). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ : 8.15 (s, 1H, ArH), 7.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, ArH), 6.64 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, ArH), 5.88 (s, 1H, pzH), 5.76 (s, 1H, pzH), 5.65 (s, 1H, pzH), 3.22 (dq, 2H, $J = 15.1, 7.7$ Hz, CH₂), 2.43 (s, 3H, pzCH₃), 2.39 (s, 3H, pzCH₃), 2.37 (s, 3H, pzCH₃), 2.36 (s, 3H, pzCH₃), 2.31 (s, 3H, pzCH₃), 1.61 (s, 3H, pzCH₃), 0.28 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH₃). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm) δ : 191.83, 152.85, 151.95, 150.36, 146.13, 143.98, 143.56, 143.21, 130.05, 126.72, 118.60, 107.75, 107.71, 107.54, 14.71, 14.04, 13.99, 13.11, 12.99, 12.58, 11.49, –16.45.

General synthesis of complexes 6–8 via complex 5

In a solvent bomb previously degassed and filled with nitrogen, $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ (0.100 mmol), the appropriate 2-mercaptopyridine (0.110 mmol) and 5 mL of benzene were added sequentially. The resulting suspension was stirred for 12 h at 100°C . The solvent was removed under vacuum, diethyl ether (5 mL) was added, and the mixture was stirred for five minutes. The solvent was filtered off and the residue was purified by column chromatography using silica gel and a mixture of hexane/diethyl ether (8:2) as eluent.

Complex 6. The general procedure afforded the title compound as yellow solid in 78% (0.078 mmol). Anal. Calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiRfS}$: C, 46.15; H, 4.62; N, 14.49. Found: C, 46.38; H, 4.46; N, 14.31. IR (cm^{-1}): 2920 (CH_2); 2525 (BH); 2012 (CH pyridine); 3039 (C–C stretching aromatic); 1211 (C–N pyridine). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ : 7.07 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, PyrH), 7.29 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, PyrH), 6.94 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, ArH), 6.86 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, ArH), 6.70 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, PyrH), 6.65 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, ArH), 6.55 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, PyrH), 6.49 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 5.87 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, ArH), 5.65 (s, 1H, pzH), 5.63 (s, 1H, pzH), 5.59 (s, 1H, pzH),

2.37 (s, 3H, pzCH₃), 2.36 (s, 3H, pzCH₃), 2.32 (s, 3H, pzCH₃), 1.59 (s, 3H, pzCH₃), 1.44 (s, 3H, pzCH₃), 1.26 (s, 3H, pzCH₃). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm) δ : 187.53, 152.97, 152.46, 151.04, 150.58, 149.07, 143.76, 143.57, 143.40, 139.72, 134.50, 134.06, 133.80, 128.02, 125.63, 124.99, 121.73, 108.19, 107.45, 107.35, 14.51, 13.90, 12.98, 12.87, 12.75, 11.77.

Complex 7. The general procedure afforded the title compound as deep green solid in 65% (0.065 mmol) isolated after column chromatography using pentane as eluent. Anal. Calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiRfS}$: C, 46.95; H, 4.82; N, 14.20. Found: C, 47.12; H, 4.71; N, 14.01. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ : 7.31 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, PyrH), 7.06 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, ArH), 6.97 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 6.75 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, ArH), 6.61 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, PyrH), 6.58 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 6.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, ArH), 6.01 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, PyrH), 5.71 (s, 3H, pzH), 2.48 (s, 3H, pzCH₃), 2.45 (s, 3H, pzCH₃), 2.44 (s, 3H, pzCH₃), 1.87 (s, 3H, pzCH₃), 1.66 (s, 3H, pzCH₃), 1.56 (s, 3H, PyrCH₃), 1.21 (s, 3H, pzCH₃). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm) δ : 187.72, 160.30, 152.83, 152.46, 143.61, 143.41, 143.20, 140.21, 135.23, 134.16, 128.21, 125.43, 125.24, 124.83, 121.59, 115.56, 107.89, 107.39, 107.11, 21.18, 15.39, 14.46, 12.91, 12.81, 12.73, 11.56.

Complex 8. The general procedure afforded the title compound as deep red solid in 75% (0.075 mmol) isolated after column chromatography using pentane as eluent. Anal. Calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiRfS}$: C, 43.55; H, 4.06; N, 13.17. Found: C, 43.21; H, 4.23; N, 13.03. IR (cm^{-1}): 3053 (CH_2); 2528 (BH); 2347.4 (CH pyridine); 3053 (C–C stretching aromatic); 1210 (C–N pyridine); 1323 (CF₃). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm) δ : 8.03 (s, 1H, PyrH), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, PyrH), 6.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, ArH), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, ArH), 6.90 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, PyrH), 6.78 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, ArH), 6.60 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, ArH), 5.91 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, ArH), 5.79 (s, 1H, pzH), 5.75 (s, 1H, pzH), 5.71 (s, 1H, pzH), 2.48 (s, 3H, pzCH₃), 2.47 (s, 3H, pzCH₃), 2.43 (s, 3H, pzCH₃), 1.70 (s, 3H, pzCH₃), 1.52 (s, 3H, pzCH₃), 1.37 (s, 3H, pzCH₃). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm) δ : 193.19, 153.02, 152.48, 151.03, 146.32, 144.13, 143.88, 143.68, 139.56, 133.31, 131.12, 128.47, 127.60, 126.88, 125.99, 125.12, 122.17, 119.61, 108.41, 107.77, 107.54, 14.55, 14.20, 13.76, 13.00, 12.87, 12.73.

General synthesis of complexes 6–8 via complex [TpMe^{Ir}Ph₂N₃]

In a Schlenk flask (with the use of a protecting shield), $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_3$ (0.135 mmol), the appropriate 2-mercaptopyridine (0.150 mmol) and C_6H_6 (5 mL) were charged sequentially. The suspension was stirred for 12 h at 60°C . The solvent was removed under vacuum and the residue was triturated with ethyl ether (5 mL). The solvent was filtered off and the residue was purified by column chromatography using silica gel and a mixture of hexane/diethyl ether (8:2) as eluent providing complexes 6–8 in 69, 63 and 72% yields, respectively.

Synthesis of complex 9

In a Schlenk flask (with the use of a protecting shield) 6-methyl-2-mercaptopyridine (68 mg, 0.52 mmol) was added to a suspension of $\text{Tp}^{\text{Me}}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$ (300 mg; 0.52 mmol) in cyclohexane (5 mL). The tube was immersed in an oil bath set at 100°C and stirred for 12 h. The solvent was removed under vacuum and the product was purified by recrystallization from a mixture of pentane and ethyl ether providing the title product as yellow solid in 74% yield (266 mg). Anal. Calc. $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiRfS}$: C, 46.54; H, 5.64; N, 14.07. Found: C, 45.83; H, 5.32; N, 14.34. IR (cm^{-1}): 2926.2 and 2843.5 (CH_3); 2512.8 (BH); 2347.4 (CH of pyridine); 3243.1 (NH);

1524 (C=N); 694.2 (C=C). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm) δ: 10.29 (s, 1H, N-H), 7.27 (d, 1H, 3 J HH=7.6 Hz, PyrH), 6.87 (t, 1H, 3 J HH=7.2 Hz, PyrH), 6.03 (d, 1H, 3 J HH=7.1 Hz, PyrH), 5.69 (s, 1H, pzH), 5.05 (s, 2H, pzH), 2.86 (dd, 4H, J=13.5 Hz, CH₂-Ir), 2.40 (s, 6H, pzCH₃), 2.34 (s, 3H, pzCH₃), 2.20 (s, 6H, pzCH₃), 2.05 (s, 3H, pzCH₃), 1.73 (s, 6H, CH₃), 1.21 (s, 3H, PyrCH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm) δ: 153.56, 151.73, 145.78, 143.47, 140.22, 134.78, 126.02, 111.90, 108.51, 106.86, 19.15, 17.93, 13.51, 12.85, 11.00, 6.15.

Deposition Numbers 2047370 (for 2), 2047371 (for 4), 2047372 (for 8), and 2047373 (for 9) contain 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 www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Acknowledgements

We are grateful to the CONACYT-México (Grant Cátedra-CONACYT-2016-222) and CONACYT (project 0223800) for financial support.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Iridium · Tp ligands · Mercaptopyridines · mechanisms · X-ray diffraction

- [1] a) *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance*, E. I. Stiefel, K. Matsumoto, Eds.; ACS: Washington DC, 1996; b) H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653; c) H. Ogino, S. Inomata, H. Tobita, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2083; d) A. N. Startsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 353.
- [2] a) E. Bouwman, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *219–221*, 1055; b) J. A. Kovacs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 823; c) E. R. T. Tiekink, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2003**, *1*, 53; d) P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 201; e) A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 1055; f) R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239; g) W. N. Lipscomb, N. Straeter, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2375; h) J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *154*, 163; i) B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769.
- [3] a) C. Bianchini, A. Mell, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 109; b) M. D. Curtis, S. H. Druker, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1027; c) C. Bianchini, A. Mell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 801; d) R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal. A* **1994**, *86*, 287.
- [4] L. L. Hedgus, R. W. McCabe, *Catalyst Poisoning*; Marcel Dekker: New York, 1984.
- [5] See for example: a) R. E. Cordero-Rivera, D. Rendon-Nava, C. Angel-Jijon, D. R. Suarez-Castillo, D. Mendoza-Espinosa, *Organometallics* **2020**, *38*, 1887; b) G.-Z. Lu, Z.-L. Tu, L. Liu, W.-W. Zhang, Y.-X. Zheng, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7273; c) M. Ferrer, D. Gomez-Bautista, A. Gutierrez, J. R. Miranda, G. Orduña-Marco, L. A. Oro, J. J. Perez-Torrente, O. Rosell, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1099; d) M. T. Räsänen, N. Runeberg, M. Klinga, M. Nieger, M. Bolte, P. Pyykkö, M. Leskela, T. Repo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9954; e) K. Nunokawa, S. Onaka, Y. Mizuno, K. Okazaki, T. Sunahara, M. Ito, M. Yaguchi, H. Imai, K. Inoue, T. Ozeki, H. Chiba, T. Yosida, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 48; f) K. Nunokawa, S. Onaka, T. Tatsumatsu, M. Ito, J. Sakai, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *322*, 50; g) S. Onaka, M. Yaguchi, R. Yamauchi, T. Ozeki, M. Ito, T. Sunahara, Y. Sugura, M. Shiotsuka, K. Nunokawa, M. Horibe, K. Okazaki, A. Iida, H. Chiba, K. Inoue, H. Imai, K. Saka, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 57; h) B.-C. Tzeng, Y.-C. Huang, W.-M. Wu, S.-Y. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 63; i) S. Friedrichs, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **2004**, *59b*, 1429; j) E. Schultz Lang, R. M. Jr Fernandes, S. Souza Lemos, L. Schulz Lang, R. A. Burrow, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, m409; k) C. A. Dodds, M. Garner, J. Reglinski, M. D. Spicer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2733; l) S. Ahmad, A. A. Isab, H. P. Perzanowski, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1279; m) A. A. Isab, S. Ahmad, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *88*, 53.
- [6] a) B. P. Kennedy, A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3488; b) E. Binamira-Sorlaga, M. Lundeen, K. Seff, *Acta Crystallogr.* **1979**, *35*, 2873; c) S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoyanova, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1482.
- [7] a) A. J. Deeming, M. N. Meah, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *17*, L13; b) A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. N. Meah, P. A. Bates, H. M. Dawes, M. B. Hurthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 227.
- [8] See for example: a) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *33*, 199; b) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 475.
- [9] a) A. V. Chuchuryukin, P. A. Chase, A. M. Mills, M. Lutz, A. L. Speik, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2043; b) O. S. Abdel-Rahmah, J. Meurer, S. Zalis, R. F. Winter, *Organometallics* **2015**, *34*, 3011.
- [10] a) Y. Alvarado, O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, P. J. Pérez, C. Ruiz, C. Bianchini, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 800; b) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 791; c) M. Paneque, M. Poveda, V. Salazar, S. Taboada, E. Carmona, *Organometallics* **1999**, *18*, 139.
- [11] a) M. Paneque, M. Poveda, L. Rey, S. Taboada, E. Carmona, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 147; b) O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7288; c) Y. Alvarado, P. Daff, P. Pérez, M. Poveda, R. Sánchez-Delgado, E. Carmona, *Organometallics* **1996**, *15*, 2192; d) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, L. Poveda, S. Taboada, M. Trujillo, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 346.
- [12] a) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022; b) J. P. Morales-Ceron, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, J. G. Alvarado-Rodriguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-Lopez, J. M. Perez-Vasquez, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 13881; c) R. Padilla, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, J. M. Vázquez-Pérez, N. Andrade-López, J. Tamariz, J. G. Alvarado-Rodriguez, J. Cruz-Borbolla, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 16878.
- [13] a) V. Salazar, O. R. Suárez-Castillo, R. Padilla, J. C. Macías, M. A. Méndez, J. Tamariz, A. Benavides, *Organometallics* **2006**, *25*, 172; b) A. Priante-Flores, V. Salazar-Pereda, A. L. Rheingold, D. Mendoza-Espinosa, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 15333.
- [14] See for example: a) H. Wang, X.-Q. Guo, R. Zhong, Y.-J. Lin, P.-C. Zhang, X.-F. Hou, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3362; b) L. Dahlenburg, M. Kühnlein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2117.
- [15] a) K. Ilg, M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendón, L. L. Santos, E. Carmona, K. Mereiter, *Organometallics* **2006**, *25*, 2230; b) J. Ougaard, R. P. Müller, W. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 352.
- [16] F. Vattier, V. Salazar, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Álvarez, *Organometallics* **2014**, *33*, 498.
- [17] a) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Perez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2225; b) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Perez, M. L. Poveda, L. Rey, C. Ruiz, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4538.
- [18] M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.
- [19] a) Y. Alvarado, O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, P. J. Pérez, C. Ruiz, C. Bianchini, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 800.
- [20] E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 791.
- [21] O. Boutry, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 143.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXS-2014, Program for Crystal Structure Solution and Refinement; Institut Für Anorganische Chemie, Göttingen, Germany, 2013.

Manuscript received: December 22, 2020
Revised manuscript received: January 25, 2021
Accepted manuscript online: January 27, 2021

Contenido

Abreviaturas y símbolos	14
Compuestos sintetizados.....	16
Introducción.....	17
Capítulo 1. Marco Teórico	19
1.1 Tipos de ligantes	19
1.2 Ligantes tiolato (RS ⁻).....	19
1.3 Ligantes mercaptopiridínicos	21
1.4 La importancia de los metales de transición con mercaptopiridinas ...	21
1.5 Antecedentes	23
1.6 Reactividad del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₂ H ₄) ₂].....	24
1.7 Reactividad del complejo [Tp ^{Me2} Ir(CH ₂ =C(Me)C(Me)=CH ₂)]	25
1.8 Reactividad del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₆ H ₅) ₂ N ₂].....	26
Capítulo 2. Objetivo general.....	28
2.1 Objetivos específicos.....	28
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	29
3.1 Reactividad del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₂ H ₄) ₂] frente a la 2-mercaptopiridina	29
3.2 Reactividad del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₂ H ₄) ₂] frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina.....	32
3.3 Propuesta mecanística para la formación de los complejos 1 y 2	37
3.4 Reactividad del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₂ H ₄) ₂] frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.....	38
3.5 Propuesta mecanística para la formación de los complejos 3, 4, 5 y 6.54	

3.6 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ frente a la 2-mercaptopiridina, 6-metil-2-mercaptopiridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.....	56
3.6 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina.....	65
3.6 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.....	69
Capítulo 4. Parte Experimental	84
4.1 $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$	85
4.2 Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio (KTp^{Me_2})	86
4.3 $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	87
4.4 $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$	88
4.5 $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$	89
4.6 Complejo 1	90
4.7 Complejo 2	91
4.8 Complejo 3	92
4.9 Complejo 4	93
4.10 Complejo 5	94
4.11 Complejo 6	95
4.12 Complejo 7	96
4.13 Complejo 8	97
4.14 Complejo 9	98
4.15 Complejo 10	99
4.16 Complejo 11	100
4.17 Complejo 12	101
4.18 Complejo 13	102

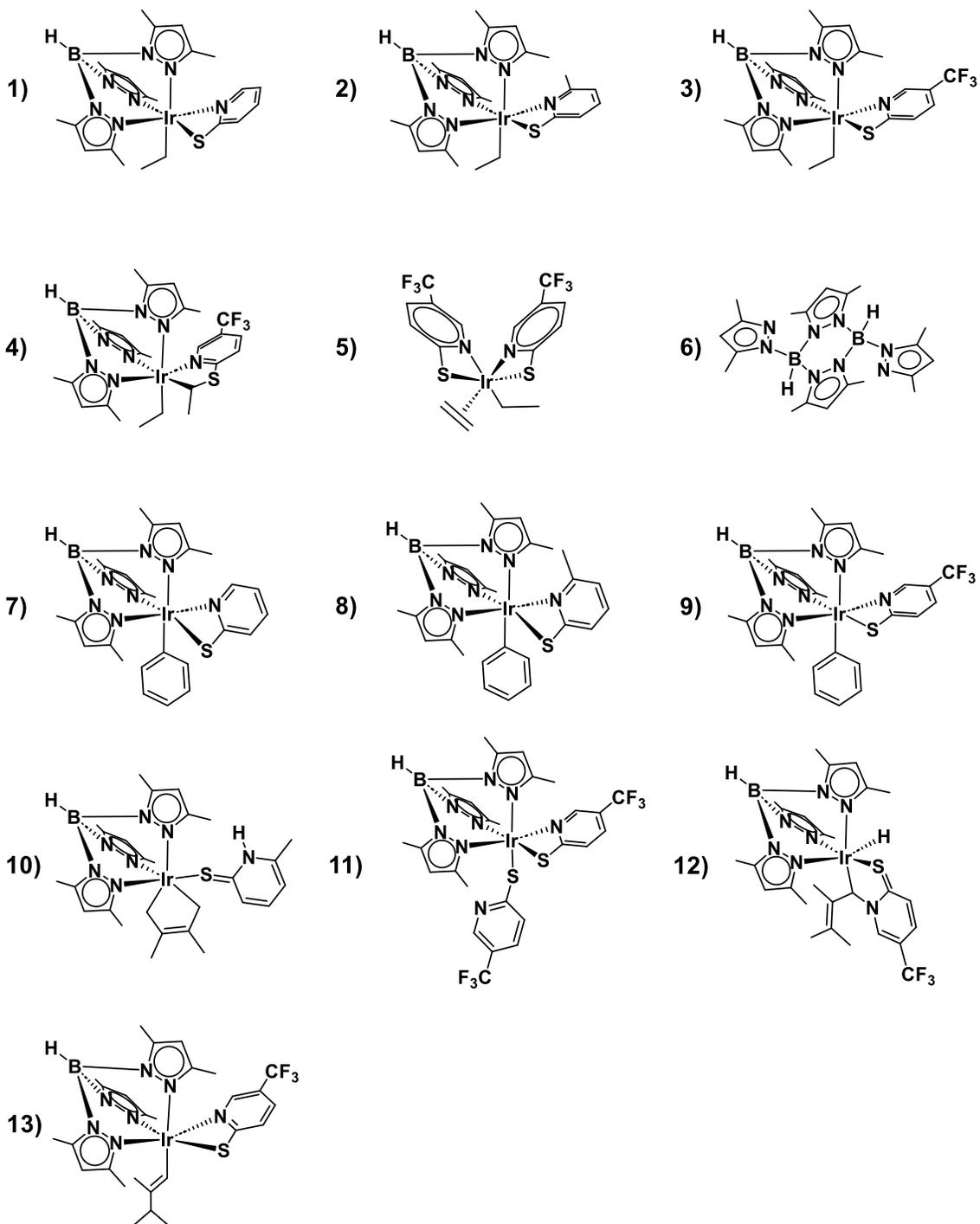
Capítulo 5. Conclusiones	103
Capítulo 6. Apéndice RMN	104
Capítulo 7. Apéndice Cristalografía	134
Capítulo 8. Referencias.....	147

Abreviaturas y símbolos

Å	Angstrom
°C	Grados Celsius
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
COSY	Del inglés Correlation Spectroscopy
Cq	Carbono cuaternario
Cy	Ciclohexano
δ	Desplazamiento químico
d	Doble
dd	Doble de dobles
dq	Doble de cuádruples
DMAD	Dimetilacetilendicarboxilato
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Del inglés Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
[Ir]	Fragmento Tp ^{Me2} Ir
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
KTp ^{Me2}	Hidrotris (3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio
L	Ligante
m	Múltiple
MHz	Megahertz
mmol	Milimol
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (Por sus siglas en inglés)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoids Plot (Por sus siglas en inglés)
ppm	Partes por millón
Ph	Grupo fenilo
pz	Pirazol
Py	Piridina
q	Cuádruple
RMN	Resonancia magnética nuclear

RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de carbono trece desacoplado a protón
s	Simple
t	Triple
t.a.	Temperatura ambiente
Tp^{Me_2}	Hidrotris (3,5-dimetil-1-pirazolil)borato

Compuestos sintetizados



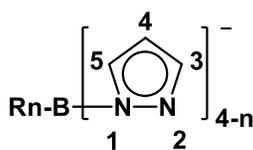
Introducción

El iridio es un metal de color blanco, con número atómico 77, descubierto en 1804 por el químico británico Smithson Tennant, quien llamó al metal en honor a la diosa Iris debido a los diversos y llamativos colores de sus sales. Este metal es muy escaso en la corteza terrestre (0.001 ppm), con un peso atómico de 192.2 g/mol. Debido a su dureza, fragilidad y su alto punto de fusión (2460 °C) es difícil trabajar con iridio sólido como se haría con otros metales de transición, por lo que su manejo se prefiere en forma de polvo o sales.

Los estados de oxidación más favorables para el iridio son Ir (I) e Ir (III).^[1] Cuando este se presenta con un estado de oxidación I, el átomo metálico posee una configuración d^8 , de aquí que los derivados de iridio pueden existir como especies diamagnéticas con geometría en algunos casos tetra o pentacoordinada, este tipo de compuestos usualmente contienen en su esfera de coordinación ligandos CO, fosfinas terciarias, alquenos, iones halogenuros entre otros.

Cuando el iridio se presenta en estado de oxidación (III), este posee una configuración d^6 , lo que permite formar una gran variedad de complejos octaédricos, principalmente en aquellos cuya coordinación provenga de ligandos con átomos de nitrógeno y oxígeno.^[2]

Por otro lado, los ligandos poli(1-pirazolil)-boratos, $R_nB(pz)_{4-n}$ (**Figura 1**), constan de anillos de pirazol, los cuales tienen una interacción adecuada con el centro metálico de iridio,^[3] esto es debido a la estabilidad que alcanzan mediante factores electrónicos y/o geométricos.



R= H, alquilo, arilo, arilosustituido.

Figura 1: Representación general del poli(1-pirazolil)borato.^[3]

Por lo que, los complejos de metales de transición con ligandos del tipo tris(pirazolil)borato (TP^R) donde (R = CH_3 -, H-, C_6H_5 - entre otros) han sido de gran

interés debido a que pueden ser utilizados como catalizadores a nivel industrial. Los ligantes Tp^R son estéricamente voluminosos, en donde los grupos alquilo pueden estar en las posiciones 3, 4 y 5 de los anillos de pirazol, estos regulan las características electrónicas del metal al ser grupos electrodonadores y por lo tanto dar estabilidad a través del efecto inductivo. La geometría del ligante facilita la coordinación octaédrica con el centro metálico, lo que permite generar sistemas más reactivos.

En este trabajo se mostrará el estudio de la reactividad de complejos de la agrupación $Tp^{Me_2}Ir$ en la formación de nuevos complejos organometálicos que contienen mercaptopiridinas sustituidas en su esfera de coordinación, estos sustratos orgánicos han demostrado ser de utilidad en la química de coordinación debido a sus características electrónicas y la posible aplicación de los compuestos obtenidos.^[4] Los complejos reportados en este trabajo se caracterizaron por experimentos de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Tipos de ligantes

Un ligante es un ion o molécula que se enlaza a un átomo metálico central para formar un complejo de coordinación, en la química organometálica, debe haber al menos un enlace entre un átomo de carbono de un ligante y el centro metálico. Los ligantes se pueden clasificar de diferentes formas, puede ser por denticidad y tipo de enlace. [5,6] Tomando en cuenta el tipo de enlace que presenta el ligante, se pueden clasificar como se muestran en la **Figura 2**.

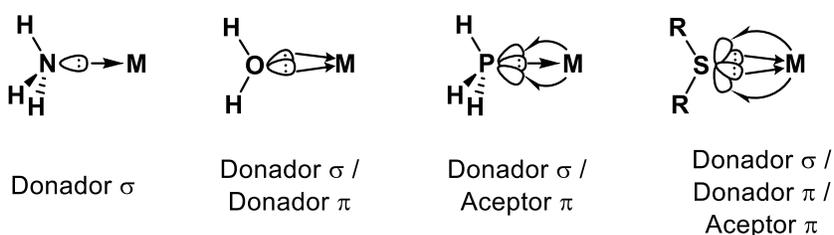


Figura 2: Tipos de ligantes utilizados en la química organometálica.

1.2 Ligantes tiolato (RS^-)

Los ligantes tiolato comúnmente se representan de la forma RS^- (**Figura 3**), poseen en su estructura un heteroátomo de azufre con tres pares de electrones, por lo tanto, presenta una carga negativa formal, son fuertes donadores de densidad electrónica con alta afinidad por la mayoría de los iones metálicos. [7]



Figura 3: Ligante tiolato.

Normalmente son buenos donadores σ y ayudan a estabilizar centros metálicos con un estado de oxidación alto, mientras que los ligantes R_2S son buenos aceptores π que pueden dar mayor estabilidad a centros metálicos con un estado de oxidación bajo. [8]

Un aspecto importante de los ligantes tiolato (RS^-), es la disminución de la tendencia a formar enlaces entre varios centros metálicos conforme aumenta la

electronegatividad del grupo R, lo cual es consecuencia de la disminución de la basicidad en el átomo de azufre. [9]

Existe una subclasificación denominada “tiolatos asistidos”, los cuales son ligantes en donde existen uno o más heteroátomos adicionales al átomo de azufre y que además tienen interacción con el centro metálico. Existen en la literatura estudios relativos a los modos de interacción y reactividad de complejos de metales de transición que contienen ligantes tiolato asistidos en donde se encuentran presentes heteroátomos de azufre y nitrógeno. [10]

Los tiolatos asistidos que poseen heteroátomos de azufre y nitrógeno presentan tautomerismo tiol-tiona [10] (**Figura 4**).

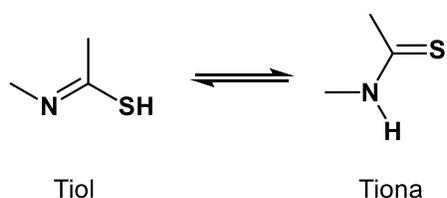


Figura 4: Tautomerismo tiol-tiona.

El equilibrio en disolución de los tautómeros puede alterarse mediante cambios en el pH, en medios ácidos fuertes se formarán especies protonadas (**A**), mientras que para valores de pH entre 5 a 11, se lleva a cabo la desprotonación y se obtiene el anión tiolato correspondiente (**B**) (**Figura 5**).

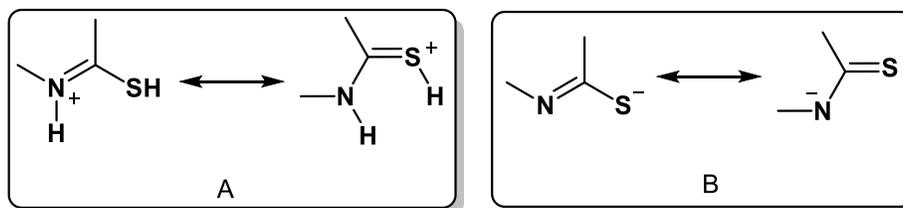


Figura 5: Especies resonantes tiol-tiona.

Dependiendo de las condiciones de reacción, estos ligantes se coordinan hacia metales de transición en su forma neutra o como anión tiolato, [7] los ligantes en su forma neutra pueden coordinarse de cuatro formas monodentadas, como tiona (I y II) y/o como tiol (III y IV), (**Figura 6**).

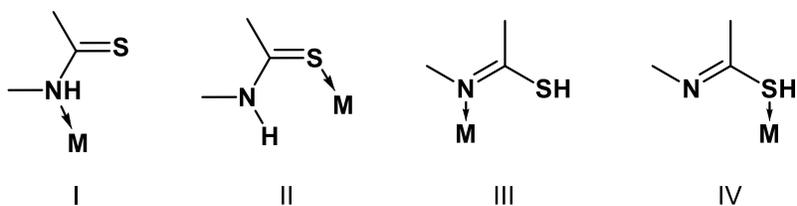


Figura 6: Modos de coordinación de los ligantes tipo tiolato en su forma neutra.

Cuando el ligante se encuentra en su forma aniónica puede coordinarse a un solo centro metálico de forma monodentada generando un enlace covalente, puede llevarse a cabo por el átomo de azufre o el de nitrógeno (V y VI) o de manera bidentada (VII) [7] (**Figura 7**).

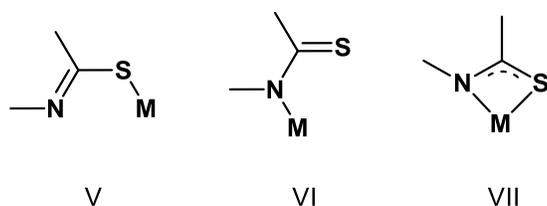


Figura 7: Modos de coordinación de los ligantes tipo tiolato en su forma aniónica.

1.3 Ligantes mercaptopiridínicos

En la literatura se puede encontrar reportado que algunos ligantes del tipo 2-mercaptopiridínicos presentan 3 modos de coordinación hacia centros metálicos (**Figura 8**), [11] estos ligantes son capaces de coordinarse de manera bidentada (VIII y IX) formando complejos tipo quelato o de forma monodentada a través de los átomos de azufre y/o nitrógeno.

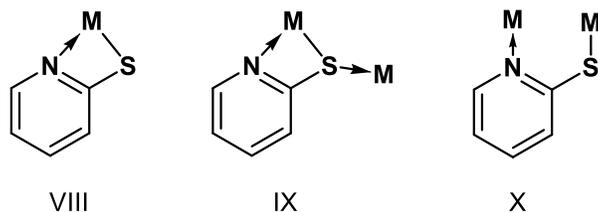
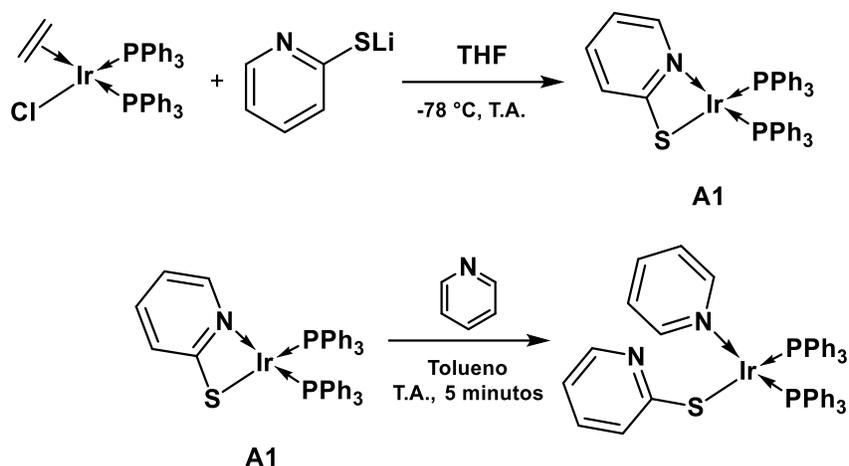


Figura 8: Modos de coordinación de la 2-mercaptopiridina.

1.4 La importancia de los metales de transición con mercaptopiridinas

Los complejos formados entre ligantes mercaptopiridínicos y metales de transición suelen ser muy estables. Las 2-mercaptopiridinas pueden actuar como ligantes bidentados y quelatar al centro metálico, un ejemplo de ello es el trabajo reportado

en 2007 por Ogata y colaboradores [12] (**Esquema 1**), en donde obtuvieron complejos de Ir (I) empleando como fuente de iridio al complejo $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.



Esquema 1: Reactividad del complejo de iridio frente a la 2-mercaptopiridina de litio.

Posteriormente, estos mismos autores intentaron sustituir el fragmento 2-mercaptopiridínico del complejo **A1** por piridina utilizando trifenilfosfina en reflujo de tolueno, la reacción no se llevó a cabo, de esta manera se confirmó la alta estabilidad del ligante mercaptopiridínico quelatado al centro metálico de iridio.

El uso de los ligantes mercaptopiridínicos y metales de transición es útil en diferentes áreas de investigación debido a su fácil manejo, en el 2009 Hassan y colaboradores [13] reportaron que las mercaptopiridinas eran excelentes inhibidores de corrosión en superficies metálicas como tuberías, turbinas, calentadores, refrigerantes, etc., esto debido a la gran afinidad del átomo de azufre por los metales, en el caso de los ligantes mercaptopiridínicos, estos generaban quelatos en las superficies metálicas protegiendo al metal de la corrosión generada por oxidantes del medio (**Figura 9**).

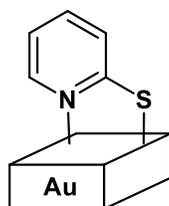


Figura 9: Estructura sugerida por los autores de la quelación del ligante mercaptopiridínico y una superficie de oro.

Otro ejemplo del uso de complejos metálicos con mercaptopiridinas es el reportado por Cervantes y colaboradores [14], en donde un complejo de Pt(III) con la 2-mercaptopiridina (**Figura 10**), presentó actividad antitumoral con una eficiencia al nivel de los tratamientos de uso cotidiano. Es así como, la estabilidad del complejo quelato y su relativa baja toxicidad han despertado el interés de estos complejos con organotioles en diferentes líneas de investigación.

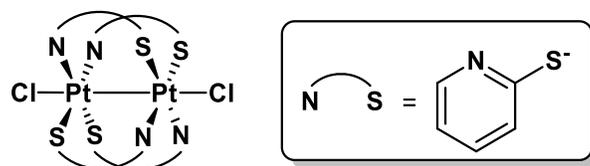
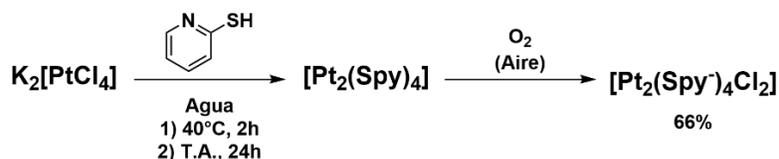


Figura 10: Complejo $[Pt_2(Spy)_4Cl_2]$.

1.5 Antecedentes

El uso de ligantes mercaptopiridínicos para la formación de complejos de coordinación y/o organometálicos depende de la naturaleza del metal de transición. [15] Cervantes et al. [14], propusieron la síntesis del complejo $[Pt_2(Spy^-)_4Cl_2]$ utilizando agua como disolvente y una temperatura elevada, generando un complejo intermediario de Pt(II) el cual se oxida con el aire del medio y es purificado por solubilidad obteniendo un rendimiento del 66% (**Esquema 2**).



Esquema 2: Síntesis del complejo $[Pt_2(Spy)_4Cl_2]$.

En el año 2000 Jung y colaboradores [16], sintetizaron un complejo de rodio (III) (**Figura 11**) utilizando metanol como disolvente a temperatura ambiente. La estructura propuesta parte de observar efectos dinámicos en el espectro de RMN 1H del compuesto durante su elucidación, las señales de los ligantes mercaptopiridínicos en el complejo, presentan un efecto de coalescencia cuando se llevaban a cabo los experimentos de RMN a temperatura ambiente, por lo tanto, el grupo de investigación llevo a cabo experimentos de RMN a diferentes temperaturas, basándose en los resultados obtenidos llegaron a la conclusión de

que a temperatura ambiente y en disolución, se encuentra presente un tautomerismo tiol-tiona.

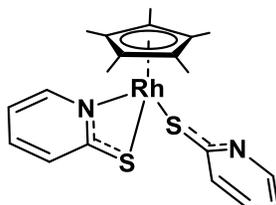
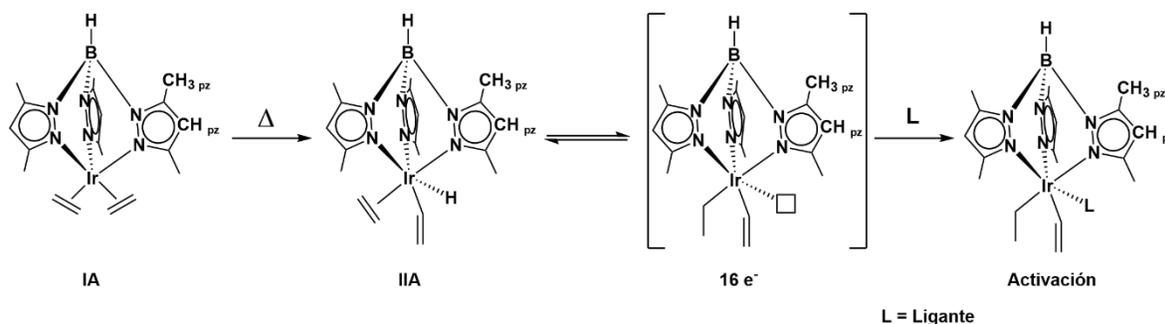


Figura 11: Estructura del $[Cp^*Rh^{III}(PyS)_2]$ sintetizada por Jung.^[16]

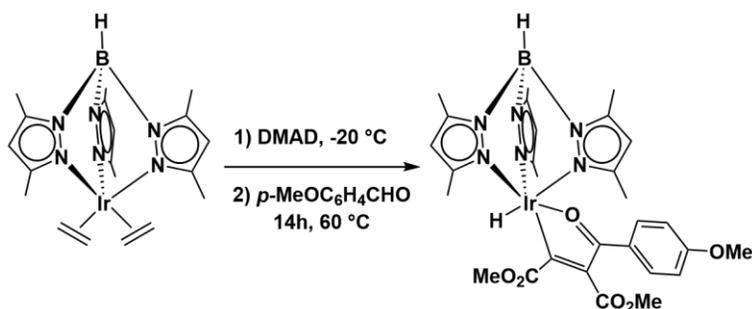
1.6 Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$

El complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ (**IA**) ha sido un importante tema de estudio desde hace algunos años por diferentes grupos de investigación.^[2] Carmona y colaboradores^[17], han demostrado que este tipo de complejos (**IA**) pueden formar especies reactivas cuando se calientan a una temperatura de 60 °C del tipo $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=CH_2)(CHCH_2)(H)]$ (**IIA**) y que en presencia del sustrato **L** con carácter nucleofílico, deriva en la activación de enlaces C-H o C-C según sea el caso (**Esquema 3**).



Esquema 3: Reactividad general del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$.

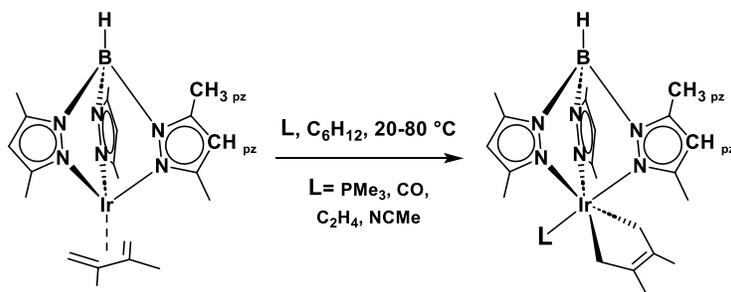
En el año 2010 Cristóbal y colaboradores,^[18] sintetizaron un nuevo complejo de iridio (III) (**Esquema 4**) partiendo del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ en presencia de DMAD y *p*-anisaldehído, se obtuvo un metalaciclo de cinco miembros el cual es resultado del acoplamiento entre el alquino con el aldehído.



Esquema 4: Ejemplo de reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$.

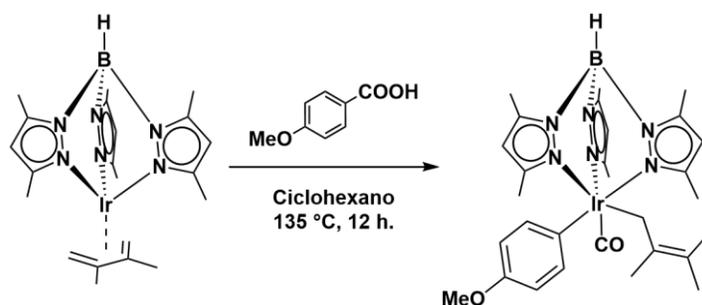
1.7 Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$

Paneque y colaboradores estudiaron reacciones que involucran activaciones C-H y C-C de complejos dieno, particularmente el complejo $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$ fue estudiado cuando se hace reaccionar con bases de Lewis en ciclohexano en donde se observó que el dieno cambia el modo de coordinación, dando lugar a la coordinación de la base de Lewis correspondiente, obteniendo el complejo de tipo $[Tp^{Me_2}Ir(\eta^2:\sigma^2-CH_2(Me)C=C(Me)CH_2)(L)]$, en esta reacción se generan especies de Ir(III) de $18 e^-$ como se muestra en el **Esquema 5**. [21]



Esquema 5: Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$.

La reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$ en presencia de aldehídos aromáticos fue evaluada por Salazar y colaboradores [19] (**Esquema 6**), el complejo fue puesto a reaccionar con *p*-anisaldehído en ciclohexano a $135\text{ }^\circ\text{C}$ logrando la descarbonilación del aldehído.

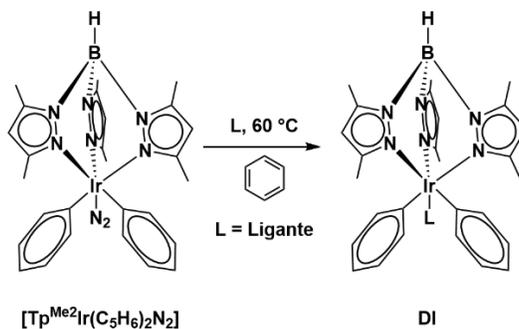


Esquema 6: Ejemplo de reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=C(Me)C(Me)=CH_2)]$.

1.8 Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2N_2]$

El complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2N_2]$ es el producto de la activación de benceno con el complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ bajo atmósfera de nitrógeno,^[22] posee un centro metálico Ir(III), los fenilos presentes en la esfera de coordinación, le dan una gran estabilidad en comparación con otros complejos de la agrupación $Tp^{Me_2}Ir$, por lo tanto, el complejo presenta la tendencia a perder una molécula de N_2 generando un sitio vacante sobre el átomo metálico, el cual puede estabilizarse con un ligante neutro o una molécula de disolvente para que el metal de transición pueda completar su esfera de coordinación.

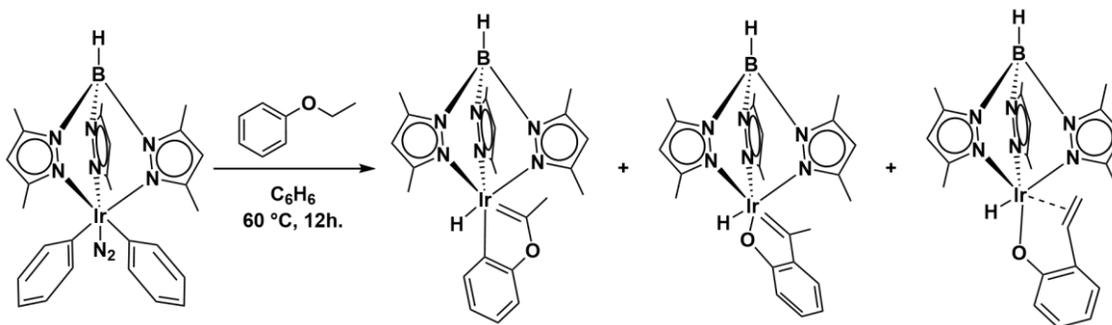
Por otro lado, se ha reportado que el enlace Ir-C₆H₅ tiene una rotación restringida^[21], probablemente por efectos estéricos, y su reactividad se da por vía metátesis del enlace σ antes que, por una vía de eliminación reductiva, es por ello que el estado de oxidación del iridio se mantiene constante en productos obtenidos a partir del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_5H_6)_2N_2]$ (**Esquema 7**).



Esquema 7: Reactividad del complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2N_2]$.

En el año 2010, Conejero y colaboradores^[20] reportaron una serie de complejos obtenidos al hacer reaccionar el complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_6H_5)_2N_2]$ con éteres (**Esquema 8**), la coordinación a través del átomo de oxígeno facilita la activación de enlaces C-

H y da pie a procesos intramoleculares que dan como resultado carbenos coordinados al iridio.



Esquema 8: Ejemplo de reactividad del complejo [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂N₂].

Capítulo 2. Objetivo general

Proponer un esquema de síntesis de los complejos del tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ y $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ en diferentes condiciones de reacción (disolventes y temperatura) para realizar el estudio sobre la reactividad en presencia de mercaptopiridinas monosustituidas.

2.1 Objetivos específicos

- Estudiar las reacciones del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con la 2-mercaptopyridina, 6-metil-2-mercaptopyridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopyridina a 100°C utilizando ciclohexano como disolvente.
- Estudiar las reacciones del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ con la 2-mercaptopyridina, 6-metil-2-mercaptopyridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopyridina a 100°C utilizando benceno como disolvente.
- Estudiar las reacciones del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ con la 6-metil-2-mercaptopyridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopyridina a 100°C utilizando ciclohexano como disolvente.
- Purificar los compuestos sintetizados mediante cromatografía en columna para su caracterización estructural.

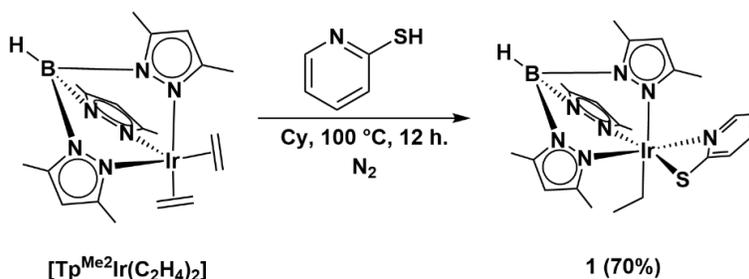
Capítulo 3. Resultados y discusión

Los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ y $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ fueron obtenidos de manera correcta y al ser caracterizados, corresponden a la información reportada. ^[23]

Después de caracterizar los complejos de iridio, se exploró primero la reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con la 2-mercaptopiridina con la finalidad de utilizar este ligante porque no presenta ningún carácter electrónico ni estérico al no presentar ningún sustituyente.

3.1 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 2-mercaptopiridina

La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con 2-mercaptopiridina (Estequiometría 1:1, ciclohexano, 100 °C) genera el complejo **1** con un rendimiento del 70% (**Esquema 9**).



Esquema 9: Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 2-mercaptopiridina.

Como puede observarse, el complejo **1** es resultado de la descoordinación de una de las dos moléculas de etileno y la inserción de un átomo de hidrogeno que proviene de la activación del enlace S-H de la 2-mercaptopiridina, el complejo **1** presenta una oxidación del centro metálico con respecto al complejo precursor (Ir I a Ir III), la coordinación bidentada del ligante mercaptopiridínico da lugar a una especie estable de 18 e⁻.

El complejo **1** se ha caracterizado por experimentos de resonancia magnética nuclear, en el espectro de RMN de ¹H (**Figura 12**) se pueden observar señales características del ligante Tp^{Me_2} en los desplazamientos 5.84, 5.74, 5.63 ppm (3 CH_{pz}), y 2.42, 2.39, 2.38, 2.35, 2.31, 1.60 ppm (6 CH₃_{pz}), el ligante mercaptopiridínico presenta señales con los desplazamientos 7.88, 7.26, 6.60, 6.56 ppm, finalmente el

fragmento etilo presenta dos señales en 3.26, 2.47 (dq) correspondientes a los protones Ir-**CH**₂ y en 0.31 para los protones Ir-CH₂-**CH**₃.

Es importante señalar que ya han sido reportados ejemplos de otros sistemas $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$, [24] donde la rotación del enlace Ir-CH_x es lenta en la escala de tiempo de RMN a 25 °C, por lo tanto, es posible observar señales independientes con multiplicidad dq para cada núcleo de ^1H correspondientes a los protones en posición α al iridio del fragmento etilo (**Figura 13**), estas señales pueden ser fácilmente asignadas a través de experimentos COSY y HSQC, este fenómeno se podrá observar en los complejos reportados en este trabajo y que contengan al fragmento $\text{Ir-CH}_2\text{CH}_3$ en su esfera de coordinación.

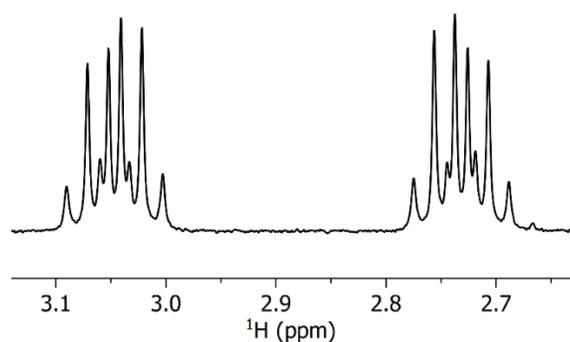
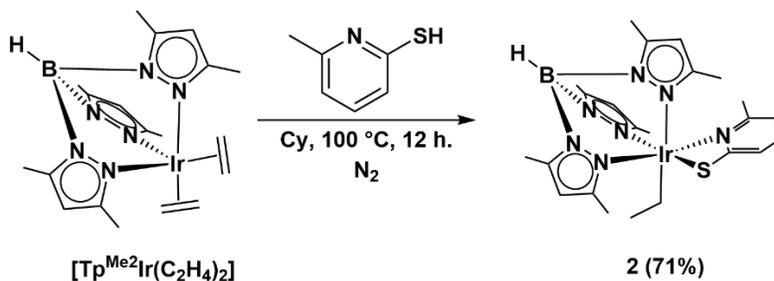


Figura 13: Señales correspondientes a los protones en posición α del fragmento $\text{Ir-CH}_2\text{CH}_3$.

3.2 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina

La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina (Estequiometría 1:1, ciclohexano, 100 °C) da paso a la formación del complejo **2** con un rendimiento del 71% (**Esquema 10**).



Esquema 10: Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina.

Cuando se analiza la conectividad del producto **2**, se puede observar que la presencia del metilo en la mercaptopiridina no modifica la reactividad de la misma, se obtiene un producto análogo al complejo **1**, en donde la formación del complejo **2** proviene de la activación del enlace S-H y su inserción en uno de los etilenos en la esfera de coordinación del complejo precursor, y la formación de un metalaciclo de 4 miembros para estabilizar al centro metálico.

El complejo **2** ha sido caracterizado por experimentos de resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones. El análisis del espectro de RMN ^1H del complejo **2** (**Figura 14**) podemos observar las señales características del ligante Tp^{Me_2} . En 5.82, 5.70 y 5.65 ppm se encuentran los protones correspondientes a los CH de los anillos de pirazol, dependiendo de la simetría del complejo, estas señales pueden variar, cuando se tiene un complejo de baja simetría se presentan tres señales diferentes, la cantidad de señales correspondientes a los metilos de pirazol y el valor de su integral, estarán en función de la simetría del complejo, para el caso del complejo **2**, las señales correspondientes a los metilos de pirazol se encuentran en 2.43, 2.39, 2.36, 2.32 y 1.61 ppm.

El ligante mercaptopiridínico presenta tres señales en 7.17 ppm (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz), 6.46 ppm (d, 1H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz) y 6.38 ppm (d, 1H, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz) correspondientes al anillo de la piridina, la señal del metilo se encuentra a frecuencias más bajas en 1.93 ppm (s, 3H). Por otro lado, el fragmento Ir-CH₂CH₃ vuelve a presentar dos señales con multiplicidad *dq* correspondientes a los protones del grupo metileno, en posición α al iridio con los desplazamientos en 3.05 ppm (dq, $^3J_{HH} = 7.58$ Hz, $^2J_{HH} = 12.10$ Hz) y 2.73 ppm (dq, $^3J_{HH} = 7.58$ Hz, $^2J_{HH} = 12.10$ Hz), los cuales resultaron ser diasterotópicos, típico para estos ligantes enlazados a un átomo metálico.

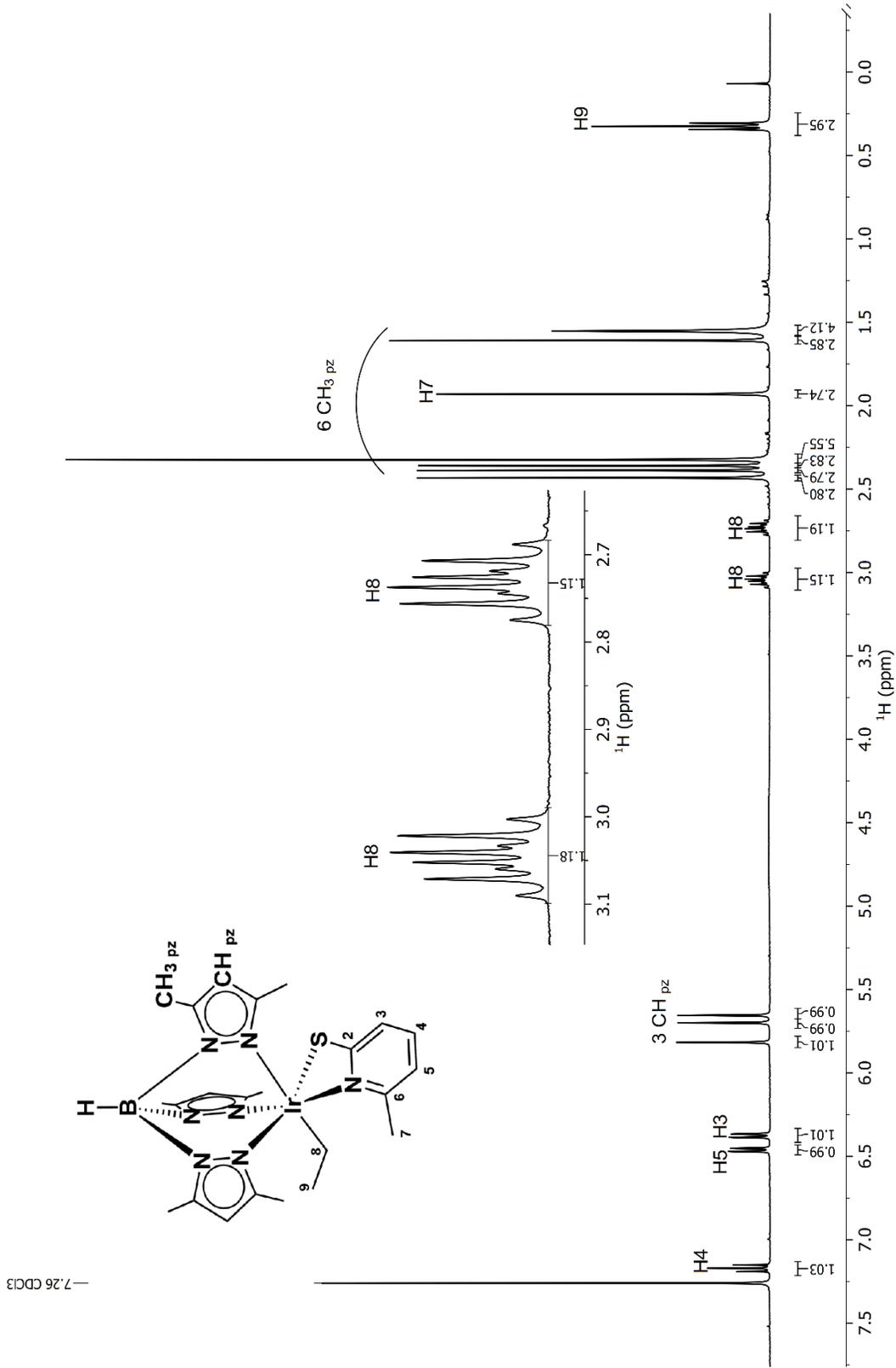


Figura 14: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto 2 a 400 MHz en CDCl₃.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **2** (**Figura 15**), presenta señales características del ligante Tp^{Me_2} , seis señales con los desplazamientos químicos en 152.7, 152.0, 151.8, 143.5, 143.1, 142.8 ppm, correspondientes a los carbonos cuaternarios de los anillos de pirazol, tres señales en 107.4, 107.2, 107.1 que corresponden a los CH de pirazol y los seis metilos presentan un desplazamiento químico entre 13.9 y 11.4 ppm.

El ligante mercaptopiridínico presenta señales en la región aromática como es de esperarse, el único núcleo de ^{13}C dentro del anillo con un desplazamiento fuera de la región aromática es el de la posición 2 (186.2 ppm), esto se debe al efecto de desprotección generado por los heteroátomos de azufre y nitrógeno.

El fragmento $\text{Ir-CH}_2\text{CH}_3$ presenta un enlace organometálico, el efecto de protección inducido por el iridio hacia el carbono en α a través del enlace σ lo lleva a campos altos, por lo que su desplazamiento químico se encuentra en -16.5 ppm.

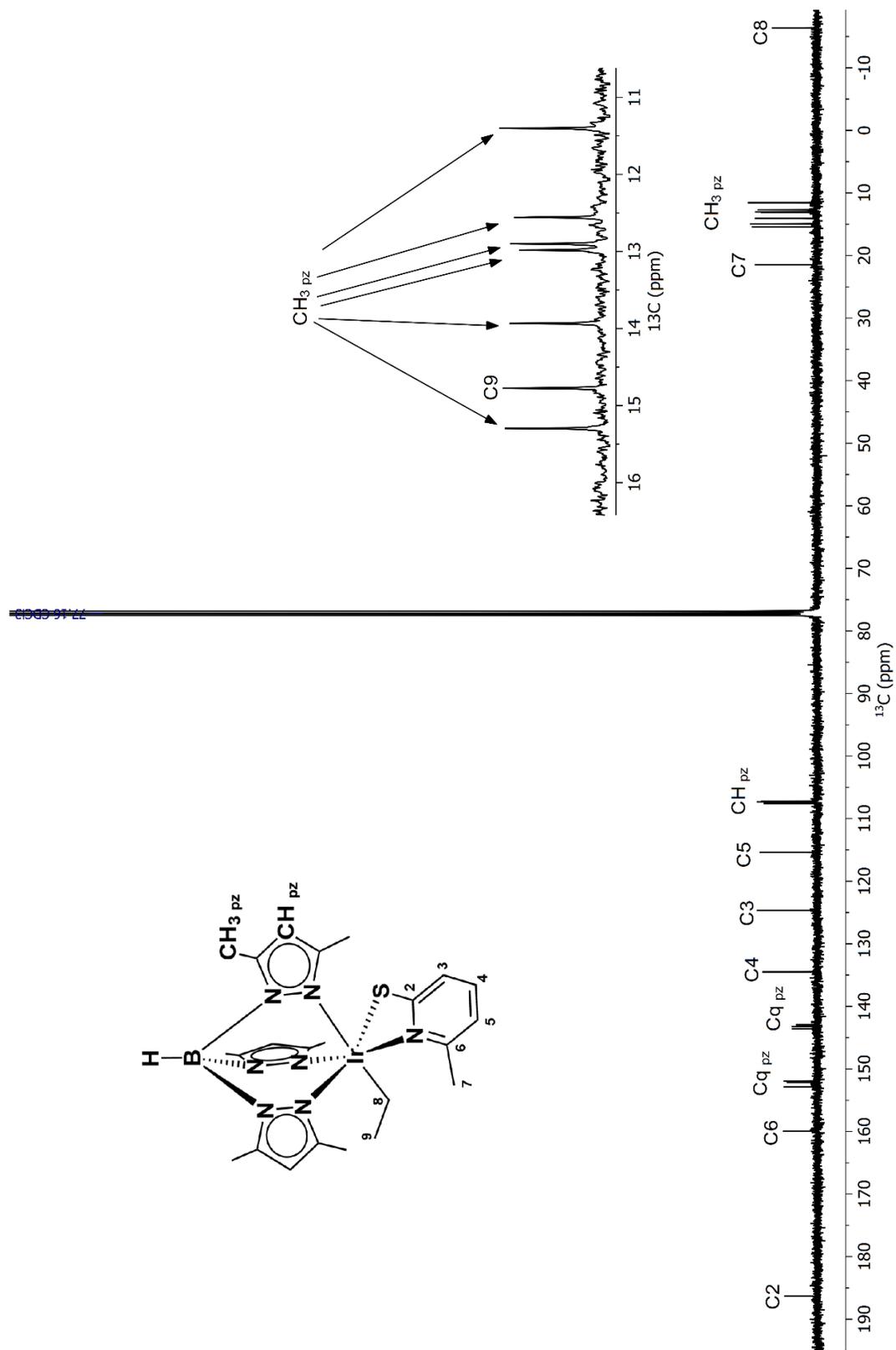
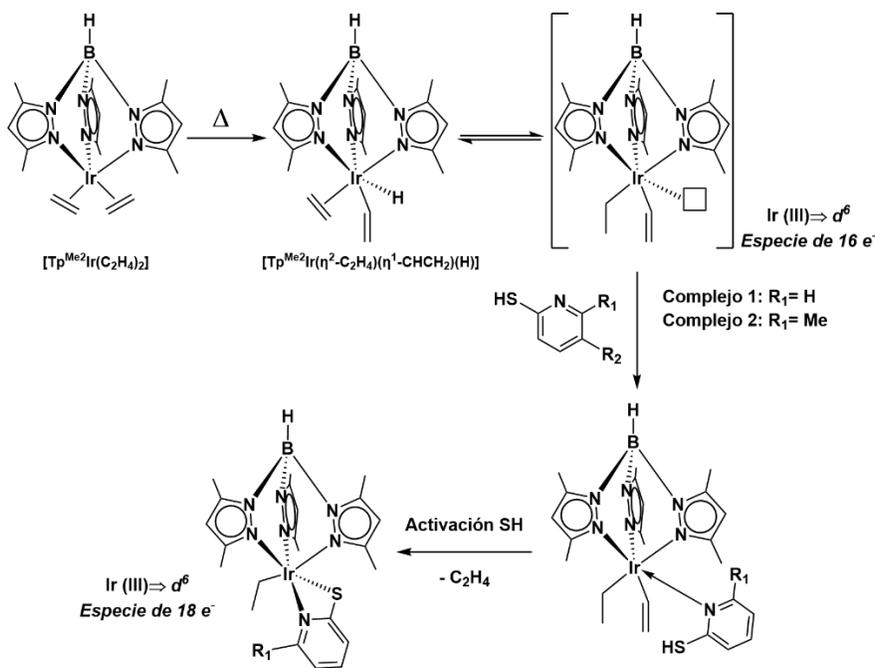


Figura 15: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 2 a 100 MHz en CDCl_3 .

3.3 Propuesta mecanística para la formación de los complejos 1 y 2

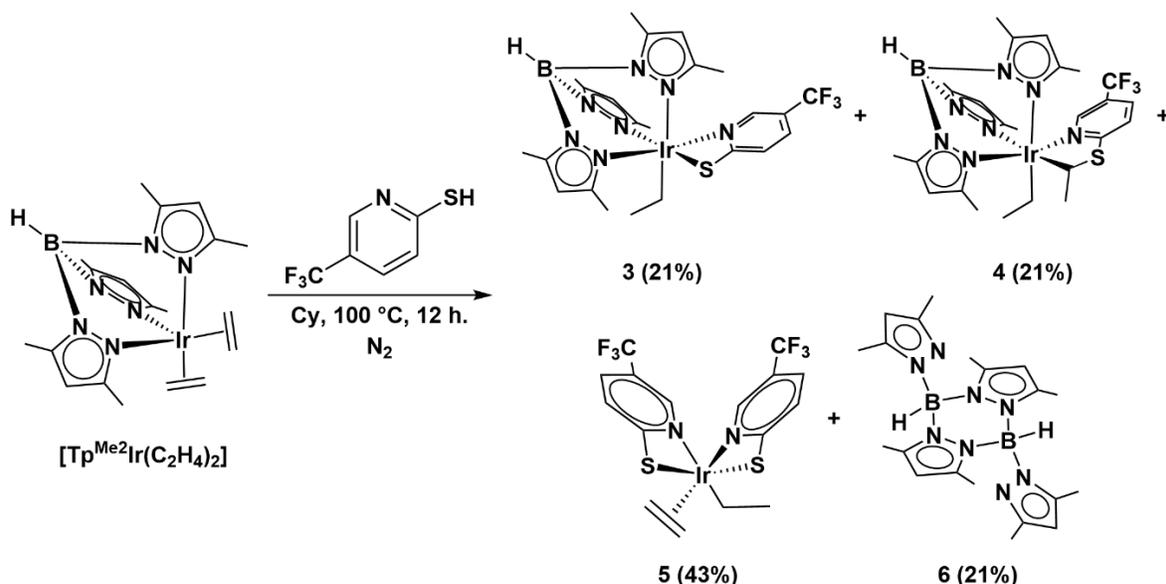
Los complejos **1** y **2** presentan características estructurales similares entre sí, por lo tanto, se propone un mecanismo de reacción que pueda explicar la formación de ambos complejos. Si se analiza el mecanismo propuesto en el **Esquema 11**, se parte de la activación térmica del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ a su forma $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^1\text{-CHCH}_2)(\text{H})]$ y cambia el modo de coordinación de η^2 a η^1 , mediante un proceso de adición oxidativa, pasando el átomo de un estado de oxidación (I) a (III), Posteriormente, estos hidruros metálicos mediante una inserción de un átomo de hidrogeno hacia el fragmento $\text{Ir}-(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ conduce a la formación de una especie Ir (III) (d^6) con 16 e^- en su esfera de coordinación,^[19] es en este punto donde la mercaptopiridina coordina a través del átomo de nitrógeno al iridio, la disposición del hidrogeno en el enlace $-\text{SH}$, permite al iridio activar el enlace e insertarlo en el fragmento $\text{Ir}-(\eta^1\text{-CH=CH}_2)$, al liberarse una molécula de etileno, el átomo de azufre al haber sido desprotonado, se enlaza como ligante aniónico al iridio satisfaciendo su estado de oxidación Ir (III) y dando pie a la formación de un complejo neutro y estable de 18 e^- .



Esquema 11: Mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo 1 y 2.

3.4 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina

La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (Estequiometría 1:1, ciclohexano, 100 °C) da pie a la formación de los productos **3** (21%), **4** (21%), **5** (43%) y **6** (21%) (**Esquema 12**).



Esquema 12: Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.

Cuando analizamos los productos obtenidos de esta reacción, podemos observar que solo el complejo **3** sigue la tendencia en reactividad que se presentó en la formación de los complejos **1** y **2**. La presencia del grupo $-\text{CF}_3$ en el ligante mercaptopiridínico dio lugar a que el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ presentara una reactividad diferente bajo condiciones de reacción iguales.

Los complejos **3** y **4** no pudieron ser separados por cromatografía en columna utilizando sílica gel como fase estacionaria, a través del uso de la técnica de cromatografía en capa fina fue posible separar una pequeña fracción del complejo **3**, lo cual permitió la caracterización de los complejos **3** y **4** mediante experimentos de RMN en una y dos dimensiones. Cabe hacer mención que para el complejo **4** los espectros de RMN se presentan como mezcla con el complejo **3**.

En la **Figura 16** se presenta el espectro de RMN ^1H del complejo **3**, se pueden observar señales características (CH_{pz} , CH_3_{pz}) del ligante Tp^{Me_2} presentes en la esfera de coordinación del complejo, el ligante mercaptopiridínico presenta una señal en 8.15 ppm (s, 1H, H_6) y dos señales dobles en 7.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H_4), 6.64 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H_3) correspondientes a los hidrógenos del heterociclo, el fragmento $\text{Ir-CH}_2\text{CH}_3$ presenta dos señales con multiplicidad dq que se pueden encontrar en 3.22 y 2.39 ppm (dq, 1H cada una, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$, H_8), la señal en 2.39 ppm se encuentra traslapada con señales correspondientes a CH_3_{pz} del ligante Tp^{Me_2} , pero su presencia puede ser fácilmente corroborada al analizar la correlación $^1\text{H-}^1\text{H}$ en el espectro COSY (**Figura 17**), la correlación se puede observar mutuamente entre ambos núcleos en α y la correlación que ambos tienen con el metilo en β , el espectro COSY del complejo **3** puede encontrarse completo en la sección de apéndice.

—7.26 CDCl₃

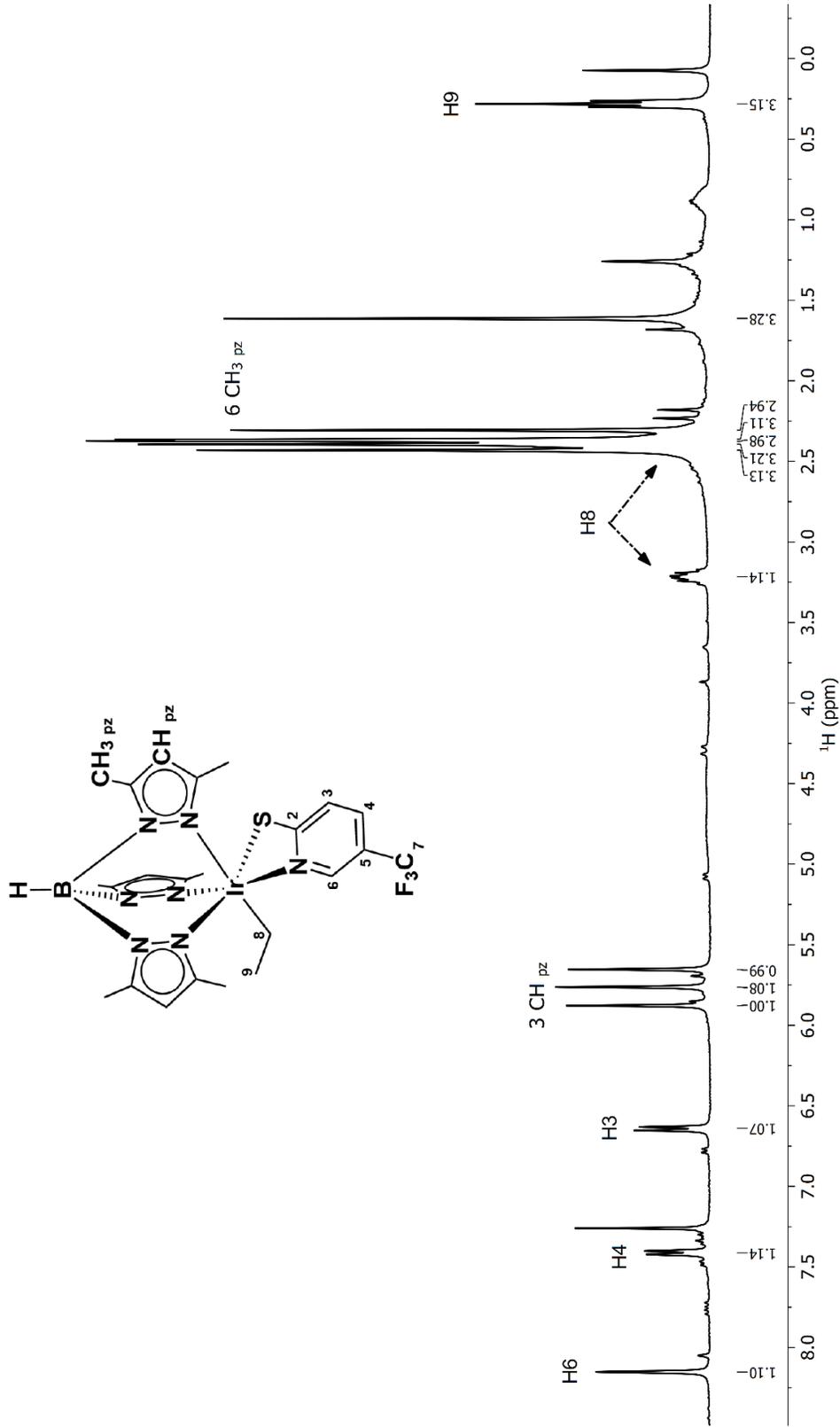


Figura 16: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **3** a 400 MHz en CDCl₃.

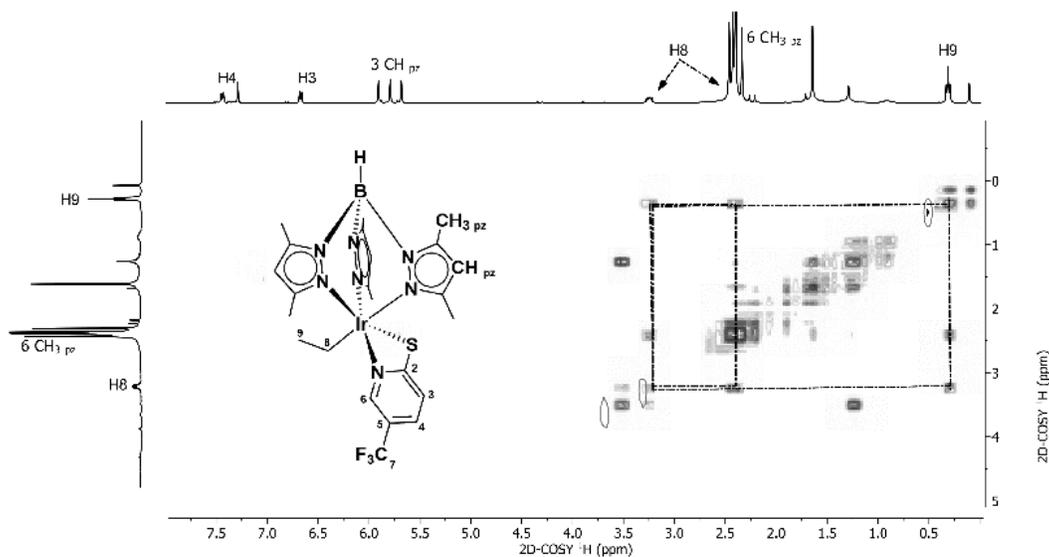


Figura 17: Fragmento del espectro COSY del complejo 4.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 18**) se puede destacar la señal en 191.8 ppm correspondiente al carbono cuaternario del anillo aromático del ligante mercaptopiridínico, desplazado a frecuencias altas por el efecto de los heteroátomos azufre y nitrógeno, mientras que a frecuencias bajas en -16.5 ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono en α del fragmento Ir-CH₂CH₃, el cual presenta este desplazamiento tan característico por presentar un enlace covalente organometálico.

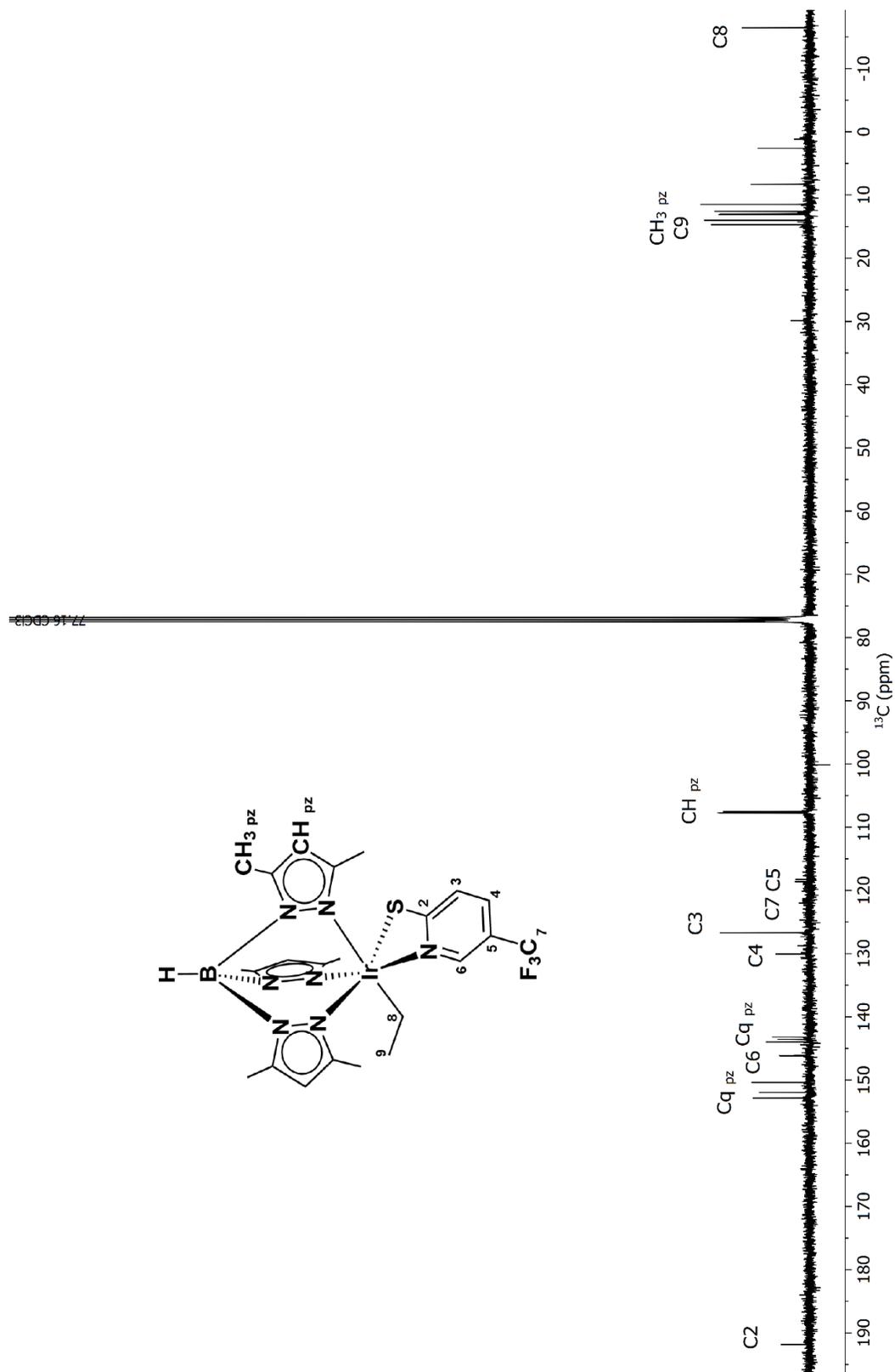


Figura 18: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) para el compuesto **3** a 100 MHz en CDCl_3 .

Como se mencionó anteriormente, en la reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina se obtiene una mezcla de al menos 4 compuestos, referente al complejo **4** este no se aisló de forma pura ya que tiene un Rf similar al complejo **3**, por lo que en su espectro de RMN ^1H (**Figura 19**) se puede observar una mezcla de ambos complejos en relación 1:1.

Respecto al complejo **4**, se observa que los dos etilenos del complejo precursor $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ fueron modificados por dos activaciones diferentes, además del fragmento $\text{Ir}-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Podemos observar la presencia de un metalaciclo de 5 miembros, el cual es probable que se haya formado por el acoplamiento del átomo mediante una activación de un enlace C-S de la mercaptopiridina correspondiente y el ligante etileno del complejo metálico.

Las señales correspondientes al anillo aromático se encuentran en 8.34 ppm (s, 1H, *H6*), 7.50 ppm (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, *H4*) y 7.24 ppm (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, *H3*). Por otro lado, el protón de la posición 8 presenta una señal en 7.02 ppm (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, *H8*) el cual posiblemente presenta un desplazamiento químico a frecuencias altas por su cercanía a los heteroátomos azufre y nitrógeno.

El fragmento $\text{Ir}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ presenta dos señales correspondientes al metileno enlazado al átomo de iridio en 2.09 ppm (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.04$ Hz, *H10*) y 1.33 ppm (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.65$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.04$ Hz, *H10*), estos protones diasterotópicos presentan valores iguales en sus constantes de acoplamiento, pero difieren en desplazamiento químico, probablemente el protón a frecuencias más altas reciba mayor efecto de protección por parte del átomo de nitrógeno, por otro lado; el metilo en 0.40 ppm (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, *H11*) presenta un desplazamiento químico típico al igual que su constante de acoplamiento.

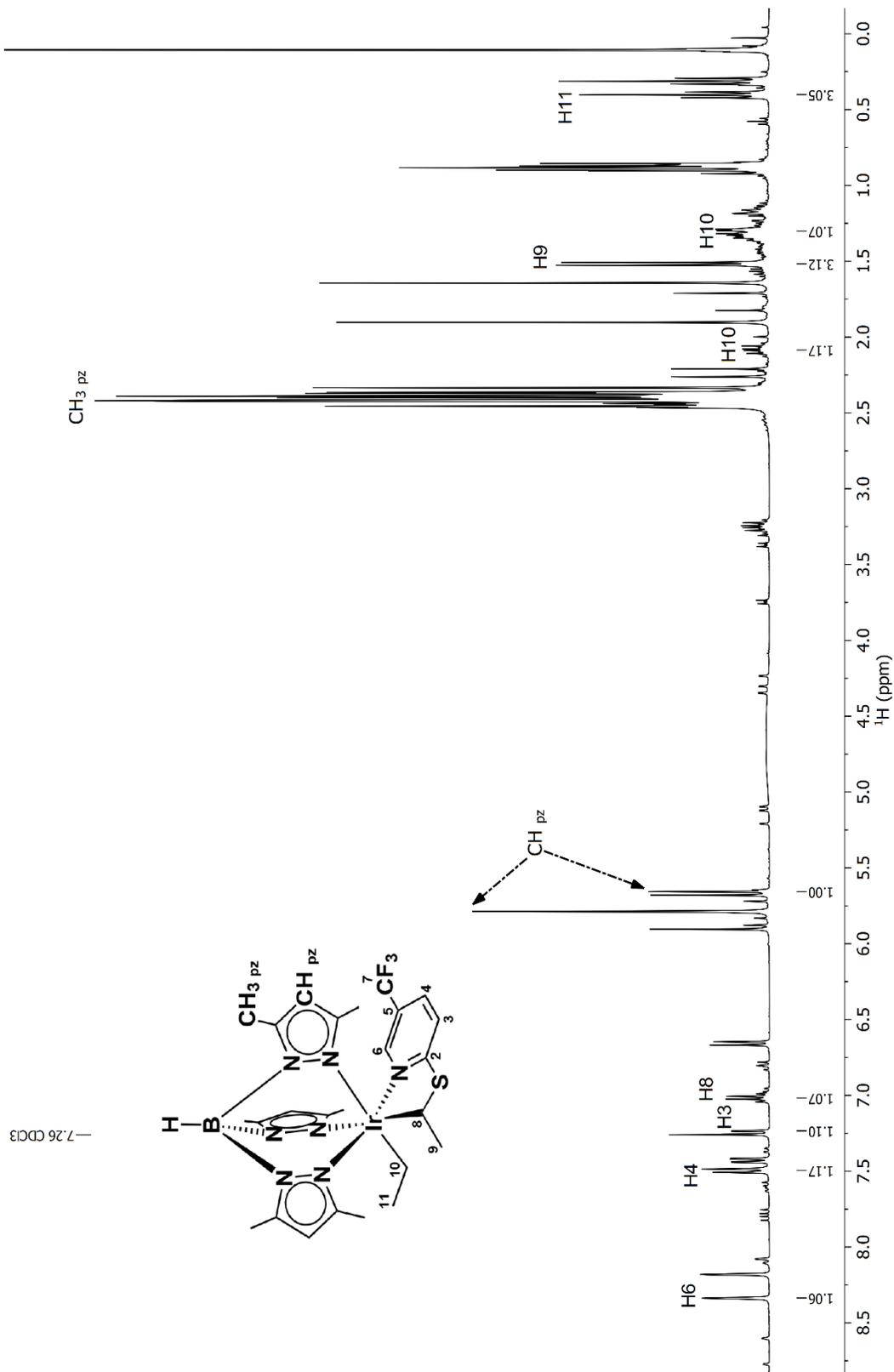


Figura 19: Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **4** a 400 MHz en CDCl_3 .

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 20**) podemos observar señales de la mezcla de los complejos **4** y **3**, la asignación de señales del complejo **4** se llevó a cabo utilizando los experimentos de RMN HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ y HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, ambos espectros pueden encontrarse en la sección de apéndice.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan los desplazamientos químicos habituales para el ligante Tp^{Me_2} y de la misma forma el fragmento $\text{Ir}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ presenta una señal en -13.1 ppm correspondiente al carbono en posición α al metal, por otro lado, se esperaría encontrar al segundo carbono organometálico de la posición **8** en un desplazamiento químico similar; sin embargo, este presenta una señal en 52.0 ppm, esta modificación en su desplazamiento químico podría deberse al efecto ejercido por el heteroátomo de azufre enlazado a él, y a la poca movilidad al haberse formado el metalacilo, los desplazamientos químicos en ^{13}C son sensibles a la geometría molecular.

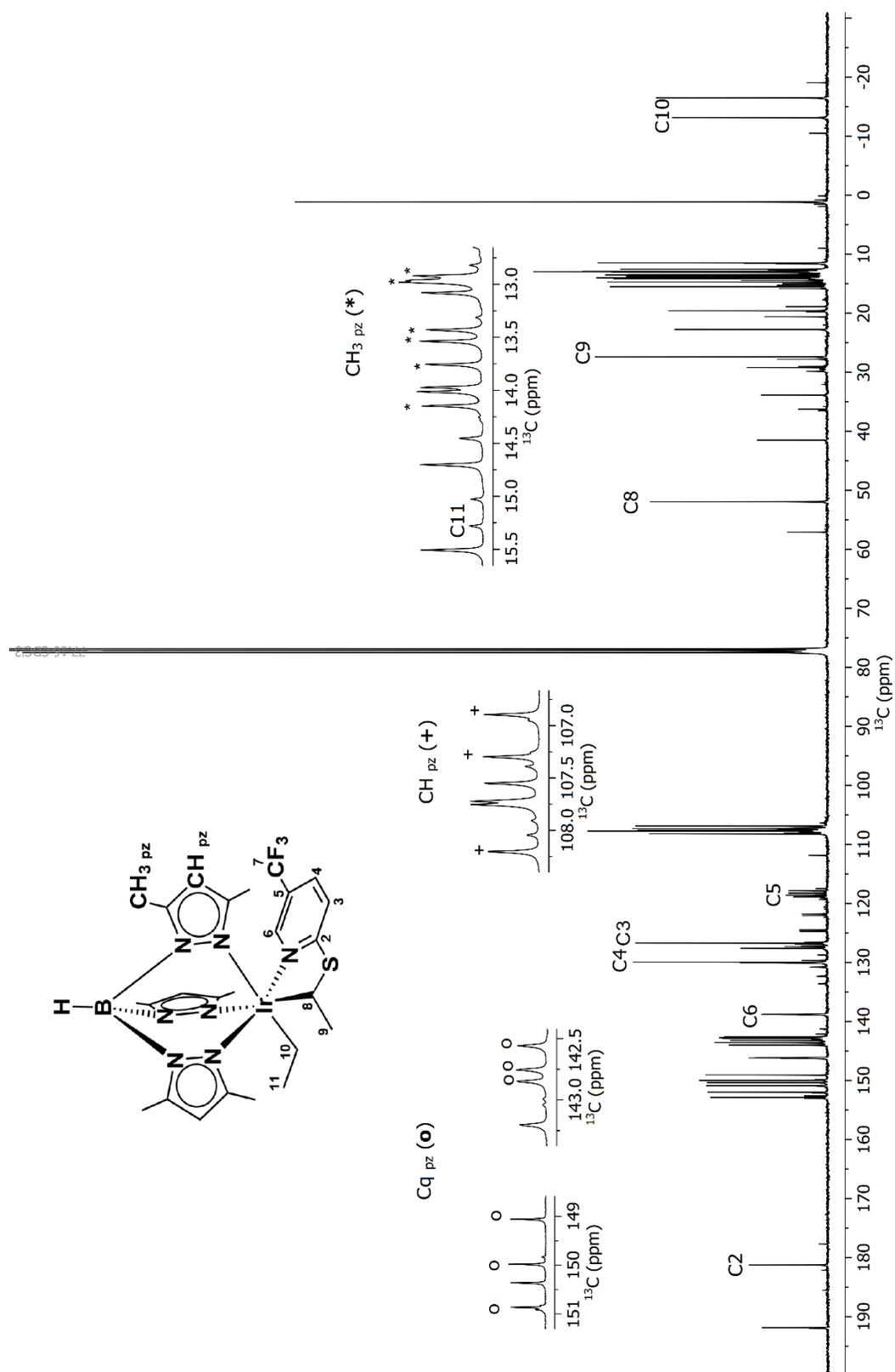


Figura 20: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **4** a 100 MHz en CDCl_3 .

El complejo **5** presenta la descoordinación del ligante Tp^{Me_2} del centro metálico, por lo tanto, para recuperar su estabilidad electrónica, se lleva a cabo la coordinación de un segundo equivalente del ligante mercaptopiridínico, lo cual no es muy común, los complejos de la agrupación Tp^{Me_2} tienden a mantener al ligante en su estructura durante una reacción, de lo contrario se descomponen, recordemos que la función del ligante Tp^{Me_2} es dar estabilidad al iridio por efectos estéricos y electrónicos, el complejo **5** podría dar pie a una nueva serie de experimentos para evaluar su reactividad en la búsqueda de activaciones de enlaces en diferentes sustratos orgánicos, esto debido a la presencia de la molécula de etileno coordinada de modo η^2 , la cual podría ser desplazada y generar una vacante de coordinación.

El complejo **5** fue caracterizado por experimentos de RMN y difracción de rayos X, cuando analizamos el espectro de RMN ^1H (**Figura 21**), podemos observar que se encuentran presentes dos conjuntos de señales diferentes para ambos ligantes mercaptopiridínicos, los fragmentos $\text{Ir}-(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ e $\text{Ir}-(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_3)$ disminuyen la simetría del complejo y no permite que exista una operación de simetría que haga equivalentes a ambos ligantes mercaptopiridínicos. El etileno coordinado de modo η^2 presenta dos señales en 3.73, 3.35 ppm (m, 2H cada uno, H_{14} , H_{15}) y el fragmento $\text{Ir-CH}_2\text{CH}_3$ presenta los mismos efectos de multiplicidad discutidos anteriormente.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 22**) se puede confirmar la pérdida del ligante Tp^{Me_2} al no encontrar señales características de los núcleos de carbono observados comúnmente (CH_{pz} , Cq_{pz} , CH_3_{pz}), al tener una muestra con alta pureza, es posible observar y diferenciar las señales de los grupos $-\text{CF}_3$, los cuales presentan señales en 120.8 ppm y multiplicidad cuádruple debido al acoplamiento de los núcleos ^{19}F - ^{13}C .

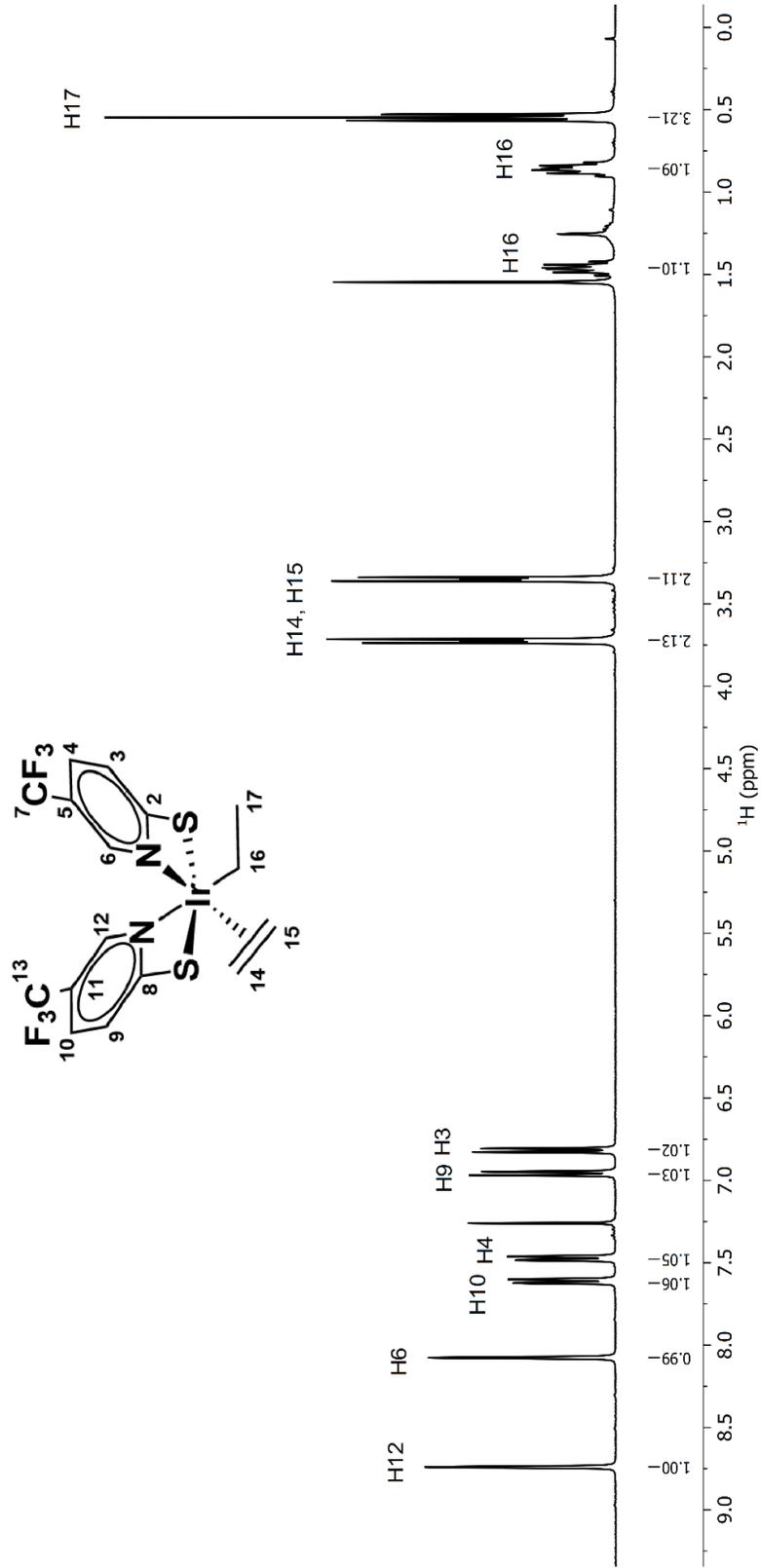


Figura 21: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **5** a 400 MHz en CDCl₃.

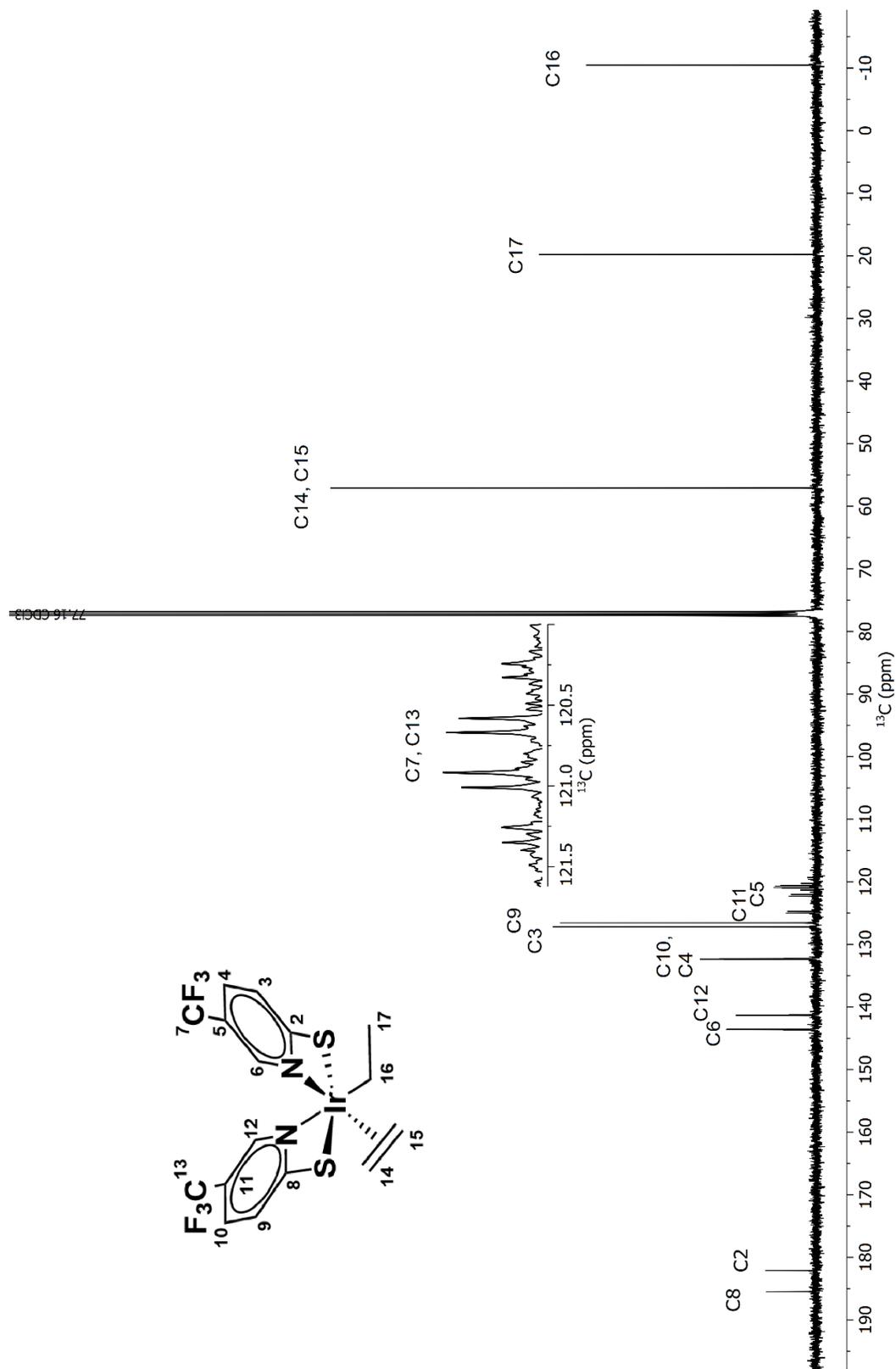


Figura 22: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **5** a 100 MHz en CDCl_3 .

La estructura propuesta para el complejo **5** se ha confirmado en estado sólido mediante un experimento de difracción de rayos X, en la **Figura 23** se muestra una representación ORTEP. La distancia de enlace C(14)-C(15), de 1.376(8) Å, corresponde a un enlace doble, al igual que la disposición espacial frente al átomo de iridio corroboran la hapticidad η^2 del etileno, los enlaces Ir(1)-N(1) e Ir(1)-N(2) presentan distancias de enlace 2.071(3) y 2.180(3) Å respectivamente, lo cual confirma que son enlaces de coordinación, mientras que los enlaces Ir(1)-S(1) e Ir(1)-S(2) presentan distancias de enlace 2.381(12) y 2.401(11) Å respectivamente, corroborando enlaces covalentes Ir-S.^[25] El átomo de iridio se encuentra en un entorno pseudo octaédrico, los ligantes mercaptopiridínicos presentan los ángulos N(1)-Ir(1)-S(1), N(2)-Ir(1)-S(2) de 68.02(10) y 67.08(9)° respectivamente, indicando una deformación de la geometría.

Los ángulos C(3)-C(2)-(S(1)) y C(9)-C(8)-S(2) presentan los valores de 131.0(4) y 129.0(3)° respectivamente, estas distorsiones de los ángulos se deben a la formación de los metalociclo de cuatro miembros con ambos ligantes mercaptopiridínicos.

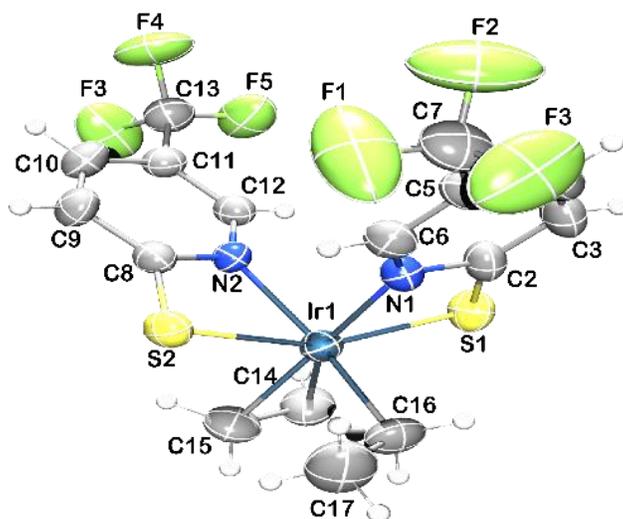


Figura 23: Representación ORTEP del complejo **5** (Elipsoides al 50% de probabilidad).

Como parte del tratamiento de la reacción, después de terminar la reacción (**Esquema 12**) se observó la formación de un sólido blanco, la espectroscopia por RMN de ^1H indica la presencia de **6** (**Figura 24**), correspondiente a un dímero de boro denominado pirazabol, este compuesto dimérico se reportó en 2022,^[26] cuya obtención se lleva a cabo a elevadas temperaturas con ligantes heteroescorpionatos.

El compuesto **6** fue caracterizado por experimentos de RMN y difracción de rayos X, en la **Figura 25** se puede observar el espectro de RMN ^1H y en la **Figura 26** se presenta el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6** respectivamente, ambos espectros son muy simples y no requieren mayor discusión.

La representación ORTEP (**Figura 27**) para el compuesto **6**, se puede corroborar la presencia de dos átomos de boro en la estructura, los cuales se encuentran dentro de un anillo de seis miembros a través de dos moléculas de pirazol.

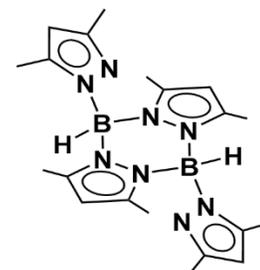


Figura 24: Compuesto **6** (Pirazabol).

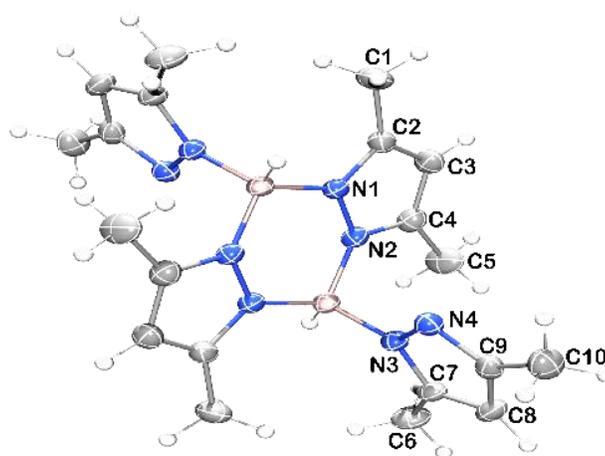


Figura 27: Representación ORTEP del compuesto **6** (Elipsoides al 50% de probabilidad).

—7.26 CDCl₃

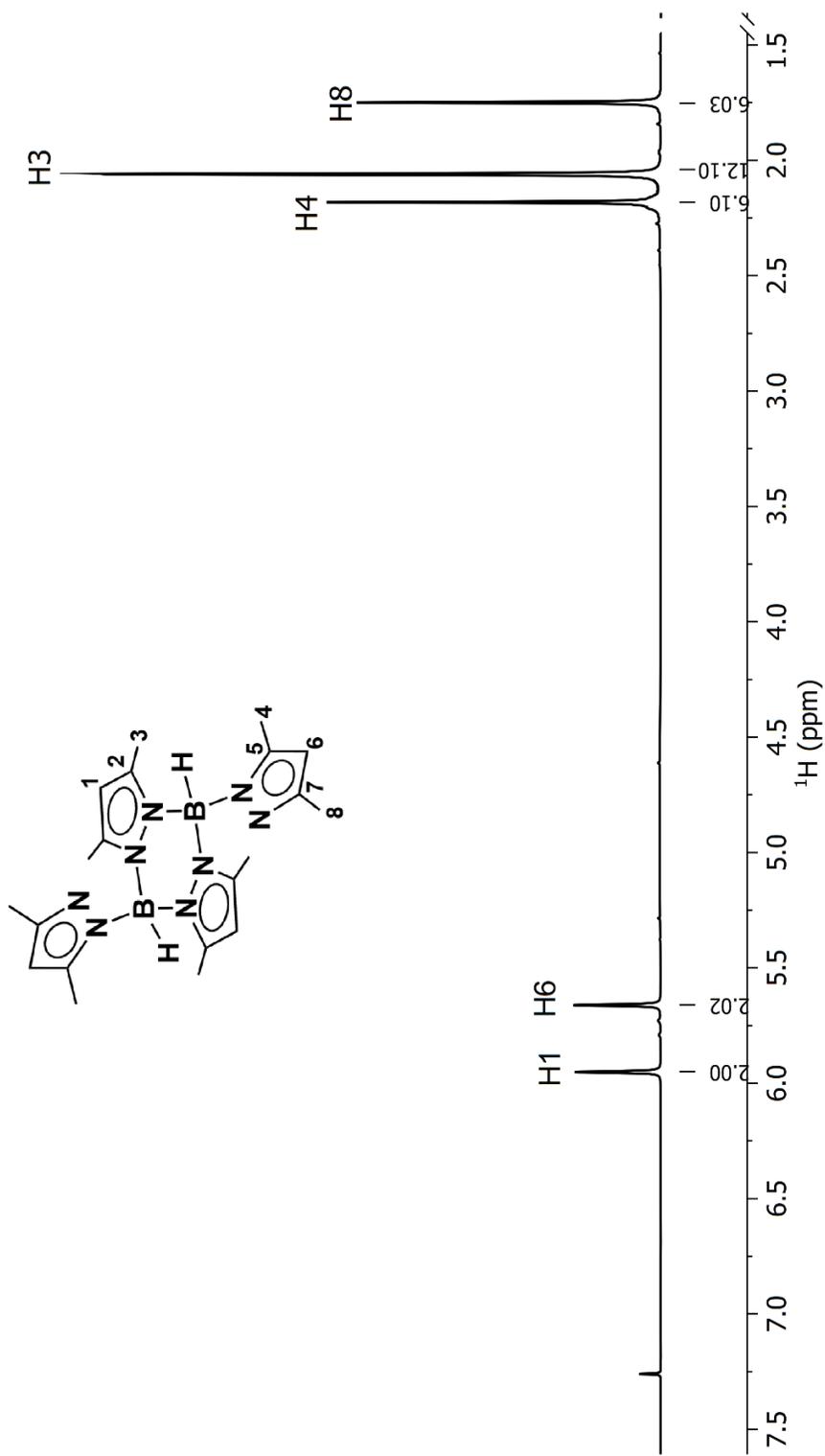


Figura 25: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto 6 a 400 MHz en CDCl₃.

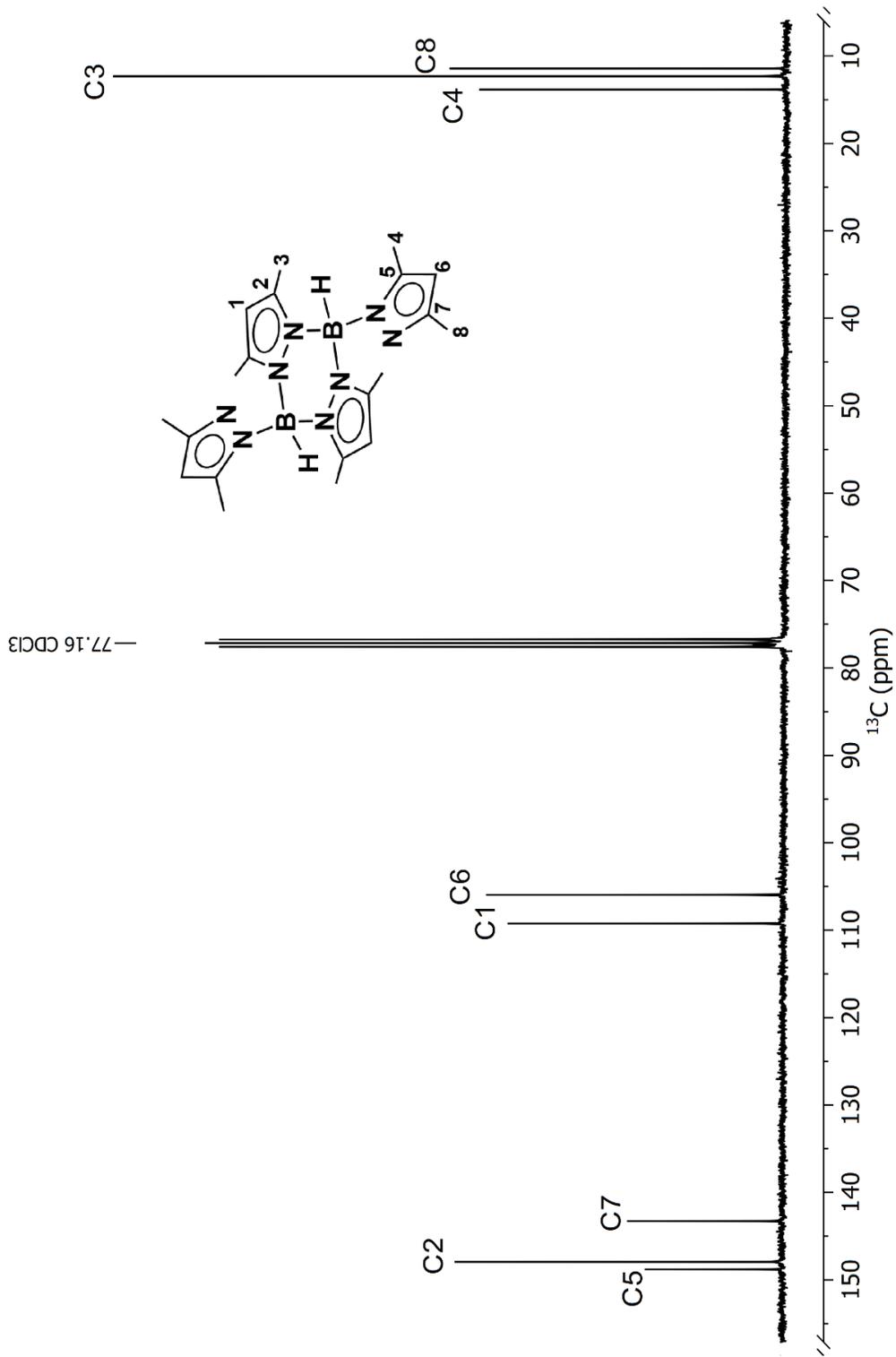


Figura 26: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **6** a 100 MHz en CDCl_3 .

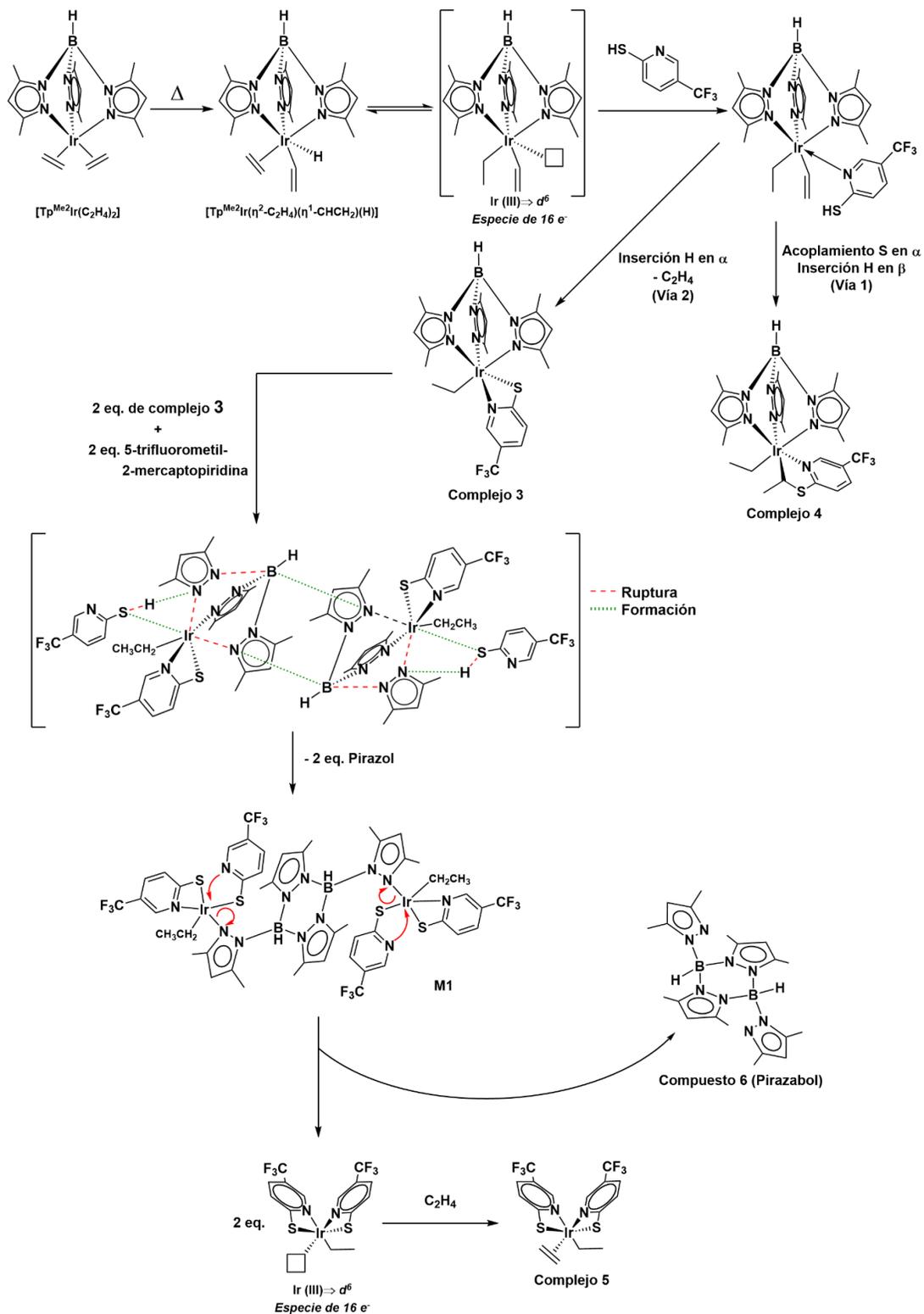
3.5 Propuesta mecanística para la formación de los complejos 3, 4, 5 y 6.

El análisis de los productos obtenidos para esta reacción (**Esquema 12**), del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ en presencia de 3 mercaptopiridinas diferentes bajo las mismas condiciones de reacción, y ciclohexano como disolvente, fue posible analizar los productos obtenidos de la interacción entre el complejo de iridio y la mercaptopiridina, sin tener la influencia del disolvente como sucede en otros casos. La 5-trifluoro-2-mercaptopiridina dio una serie de productos que salieron de la tendencia de hidrogenar al vinilo organometálico y quelatar al iridio, lo más probable sea que el sustituyente $-\text{CF}_3$ en el anillo de la mercaptopiridina, al ser un desactivante fuerte por efecto inductivo, haya tenido un gran impacto en la acidez del fragmento tiol (-SH), y por ello, el iridio pudiera activar con mayor velocidad el enlace S-H y no ser tan selectivo al momento de acoplarlo en el carbono alfa como fue el caso de los productos **1** y **2**.

Debido a que el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ es una especie muy reactiva, al entrar en contacto con una fuente de energía, inevitablemente oxidara a la especie $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^1\text{-CHCH}_2)(\text{H})]$ (**Esquema 13**), el iridio generara una vacante de coordinación, la cual es ocupada por la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina a través del átomo de nitrógeno, el iridio llevara a cabo la activación del enlace S-H y puede tomar dos rutas donde puede acoplar ese hidrogeno, la primera vía sería insertarlo en la posición β del vinilo organometálico, esto daría pie a la formación de un carbocatión en α , el cual sería estabilizado por el acoplamiento con el tiolato, esto da la formación del complejo **4**, la segunda vía da como resultado el complejo **3**, el cual mantiene la tendencia de hidrogenar el carbono α y liberar una molécula de etileno.

Al analizar el complejo **5** y el compuesto **6** podemos observar que la formación de ambos productos va de la mano, probablemente hay una reacción concertada entre dos equivalentes del complejo **3** y dos equivalentes de 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina libre (**Esquema 13**), en donde se da pie a la formación de dos equivalentes de pirazol y la especie **M1**, en donde habrá la sustitución del enlace $\text{N}_{\text{pz}}\text{-Ir}$ por el enlace $\text{N}_{\text{merc}}\text{-Ir}$, y de esta forma generar el compuesto **6** (Pirazabol) y

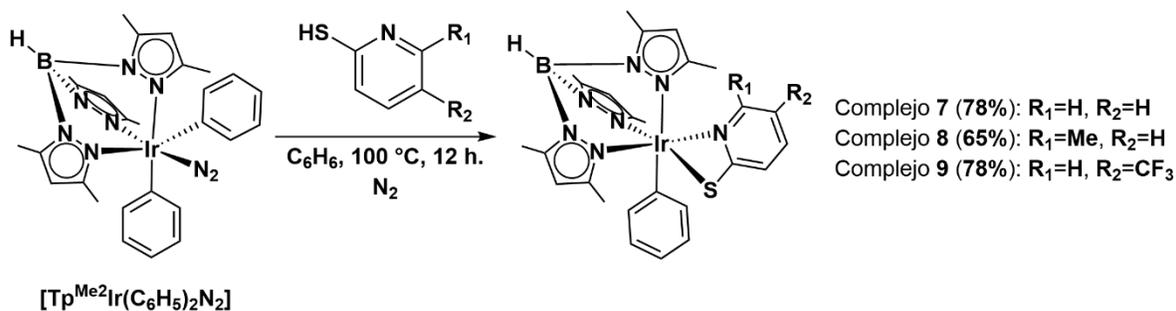
dos equivalentes de un precursor del complejo **5**, el cual completa su esfera de coordinación tomando etileno liberado por la formación del complejo **3**.



Esquema 13: Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos **3**, **4**, **5** y **6**.

3.6 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ frente a la 2-mercaptopiridina, 6-metil-2-mercaptopiridina y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina

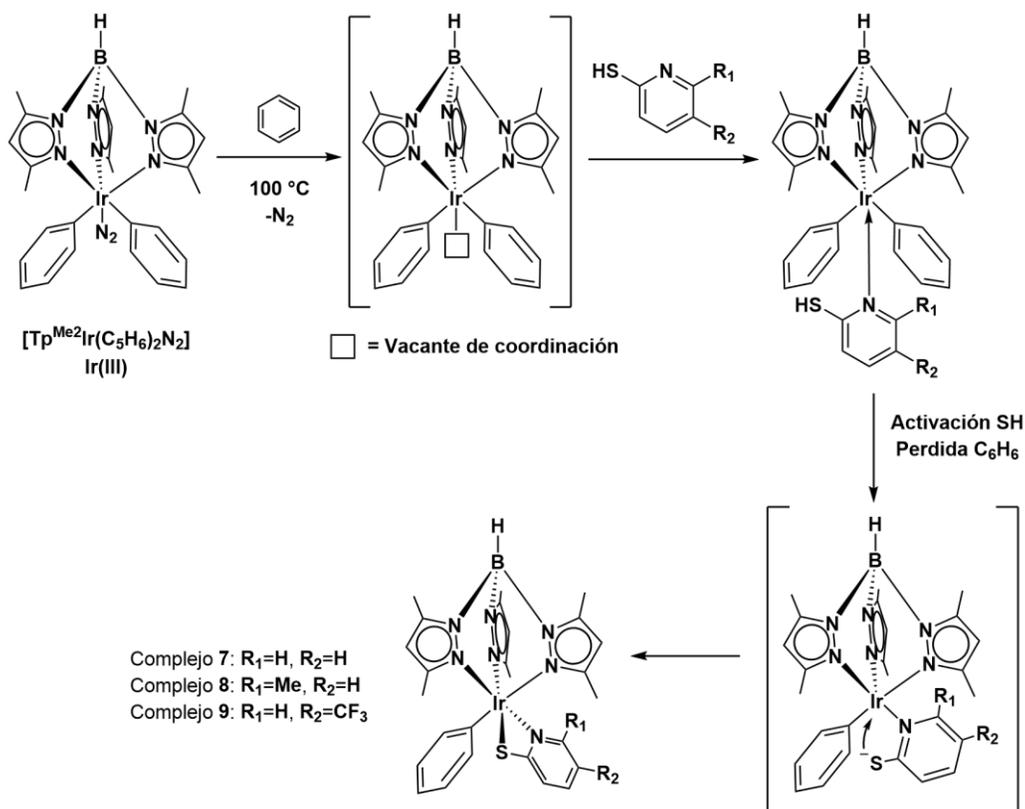
El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ se hizo reaccionar con las tres mercaptopiridinas bajo las condiciones de reacción que se muestran en el **Esquema 14**, se obtienen buenos rendimientos para los tres productos (complejo **7** [78%], complejo **8** [65%], complejo **9** [78%]), después de su purificación por cromatografía en columna utilizando mezclas éter de petróleo - éter etílico.



Esquema 14: Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ frente a la 2-mercaptopiridina, 6-metil-2-mercaptopiridina, 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.

Cuando se analizan los tres productos, se puede observar que el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ presentó una reactividad general en todos los casos, la reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ va más a la tendencia de generar aductos, y las modificaciones estructurales que pueda llevar a cabo en el ligante se van por vía metátesis de enlaces σ .

La propuesta mecanística de la formación de los complejos **7**, **8** y **9** se basa en la tendencia que presenta el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ de descoordinar la molécula de N_2 cuando recibe el aumento necesario de energía (**Esquema 15**), el ligante mercaptopiridínico ocupa la vacante de coordinación a través del átomo de nitrógeno, el iridio lleva a cabo la activación del enlace S-H y genera un acoplamiento C-H con uno de los fenilos presentes en su esfera de coordinación, liberando una molécula de benceno, posteriormente el tiolato se enlaza al iridio y de esta forma satisface el estado de oxidación Ir(III), dando un producto estable y neutro.



Esquema 15: Propuesta mecánica para la formación de los complejos 7, 8, 9.

Los complejos 7, 8 y 9 fueron caracterizados por experimentos de RMN en una y dos dimensiones, en esta sección se muestran los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} para los tres complejos (**Figura 28 a Figura 33**), no se discutirán los seis espectros por separado puesto a que tanto los espectros de RMN de ¹H comparten características entre sí, como los espectros de ¹³C{¹H}.

Cuando se analizan los espectros de RMN ¹H, se pueden observar señales características del ligando Tp^{Me2} en rangos de desplazamiento químico de 5.8-5.4 ppm para los CH_{pz}, así como de 2.6-1.2 ppm para los CH₃_{pz}, en la región aromática podemos observar una gran cantidad de señales correspondientes al fenilo y a la mercaptopiridina correspondiente. Al analizar los espectros de RMN de ¹³C{¹H}, podemos encontrar a frecuencias altas una señal en el rango de 193.2-187.5 ppm, en los tres espectros de ¹³C, al átomo de carbono en la posición 2 de los anillos mercaptopiridínicos. Esta señal desplazada a frecuencias altas por el efecto de los heteroátomos vecinos, se tomó como referencia en el espectro de HMBC ¹H-¹³C, para asignar los protones a tres enlaces, ya que se observó la correlación con los

núcleos de ^1H en el mismo anillo a través del espectro COSY, de esta forma fue posible asignar las señales de protones aromáticos del ligante fenilo y el ligante mercaptopiridínico. Un fenómeno interesante en los tres espectros de RMN de ^1H , es que se puede observar una señal para cada uno de los átomos de hidrógeno en el fenilo; esto se debe a que la rotación del enlace Ir-C₆H₅ es lenta, probablemente por efectos estéricos, por lo tanto, el equipo de RMN puede observar individualmente a los cinco núcleos de ^1H .

Del complejo **9** fue posible obtener monocristales adecuados para realizar un experimento de difracción de rayos X, en la **Figura 34** se muestra la representación ORTEP del complejo **9**, los ángulos formados entre los nitrógenos de pirazol y el átomo de iridio presentan valores comunes de la agrupación Tp^{Me2}Ir, por ejemplo el valor del ángulo N(7)-Ir(1)-N(3) de 86.3(4)°, la distancia de enlace S(1)-Ir(1) tiene un valor de 2.384(3) Å, corroborando la presencia de un enlace covalente entre el tiolato y el centro metálico, el enlace N(1)-Ir(1) presenta un valor de 2.050(11) Å, característico de un enlace de coordinación N-Ir.

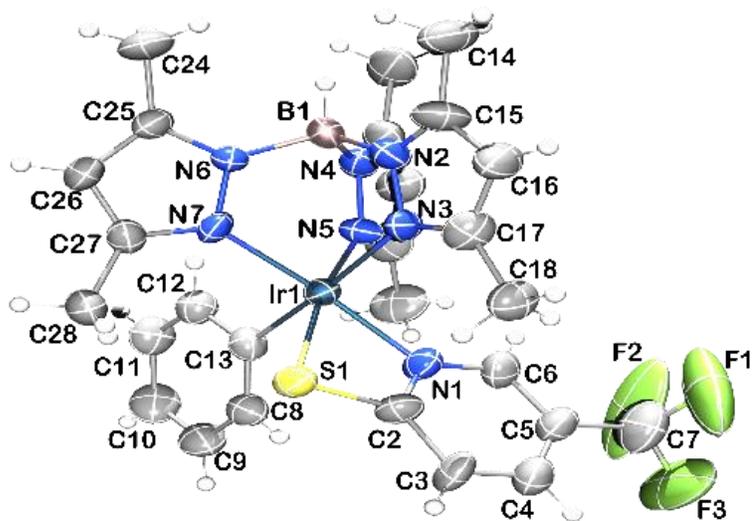


Figura 34: Representación ORTEP del complejo **9** (Elipsoides al 50% de probabilidad).

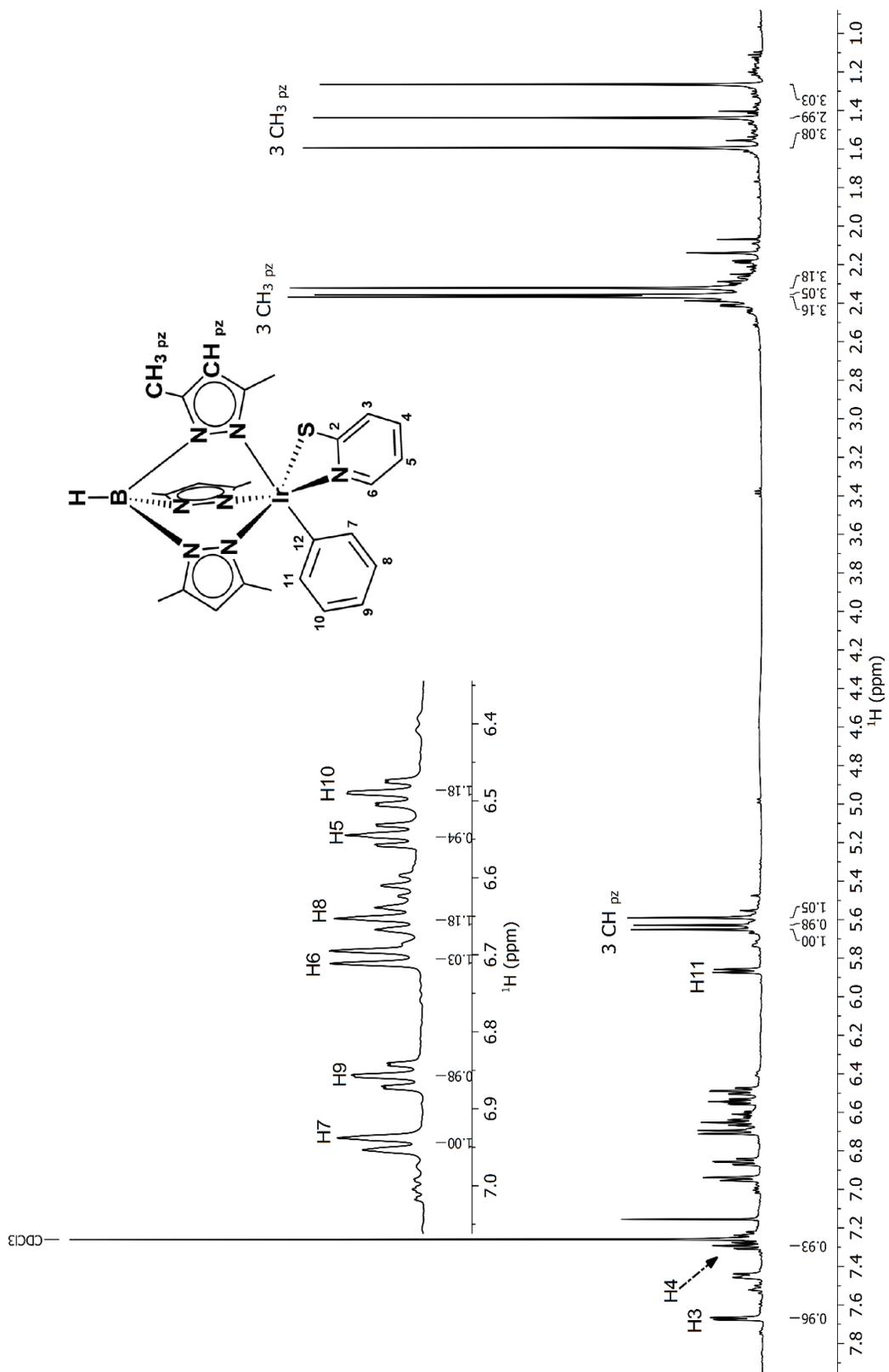


Figura 28: Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **7** a 400 MHz en CDCl_3 .



Figura 29: Espectro de RMN de ¹³C(1H) para el compuesto 7 a 100 MHz en CDCl₃.

-7.26 CDCl₃

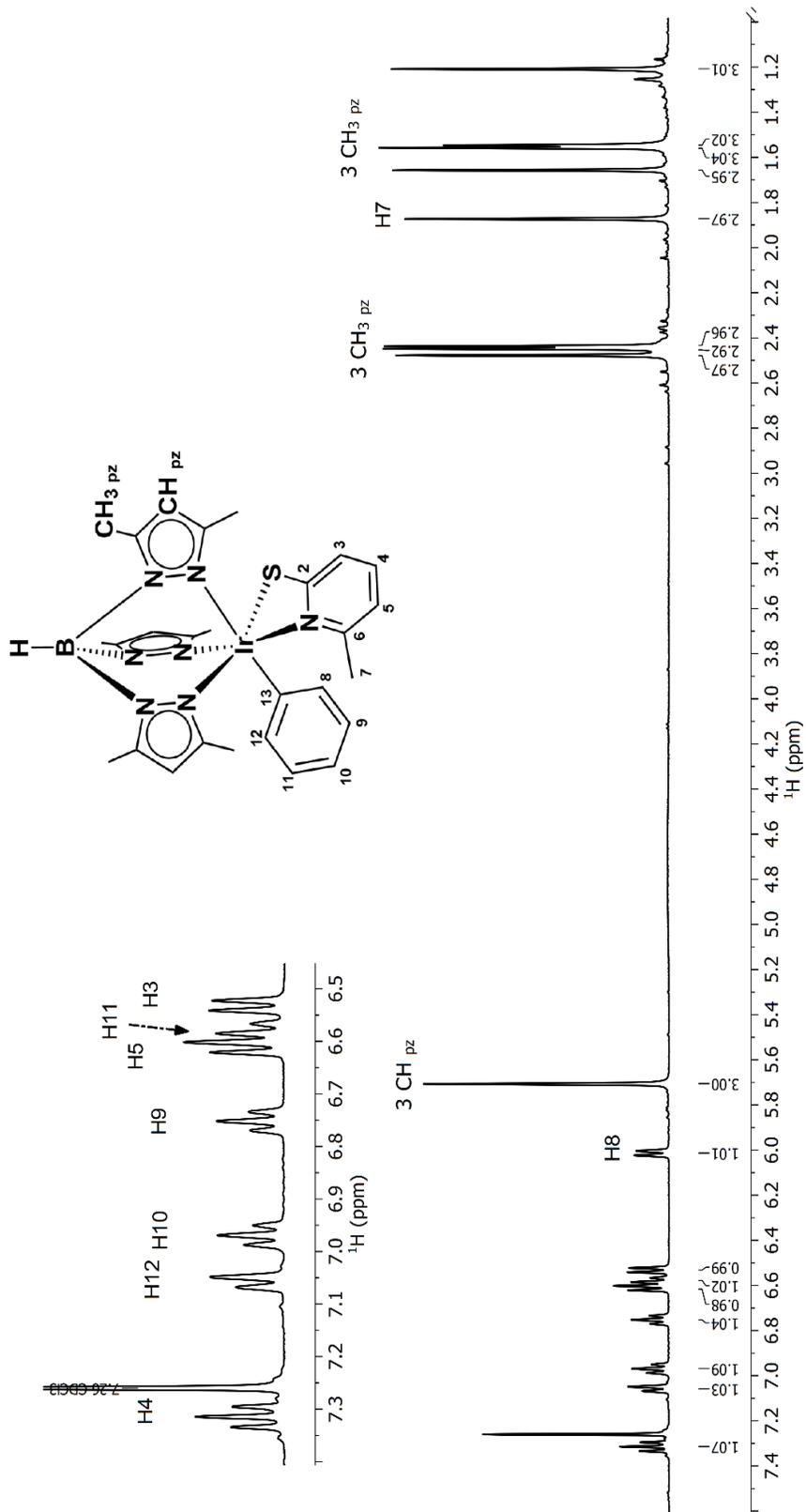


Figura 30: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **8** a 400 MHz en CDCl₃.

—77.16 CDCl₃

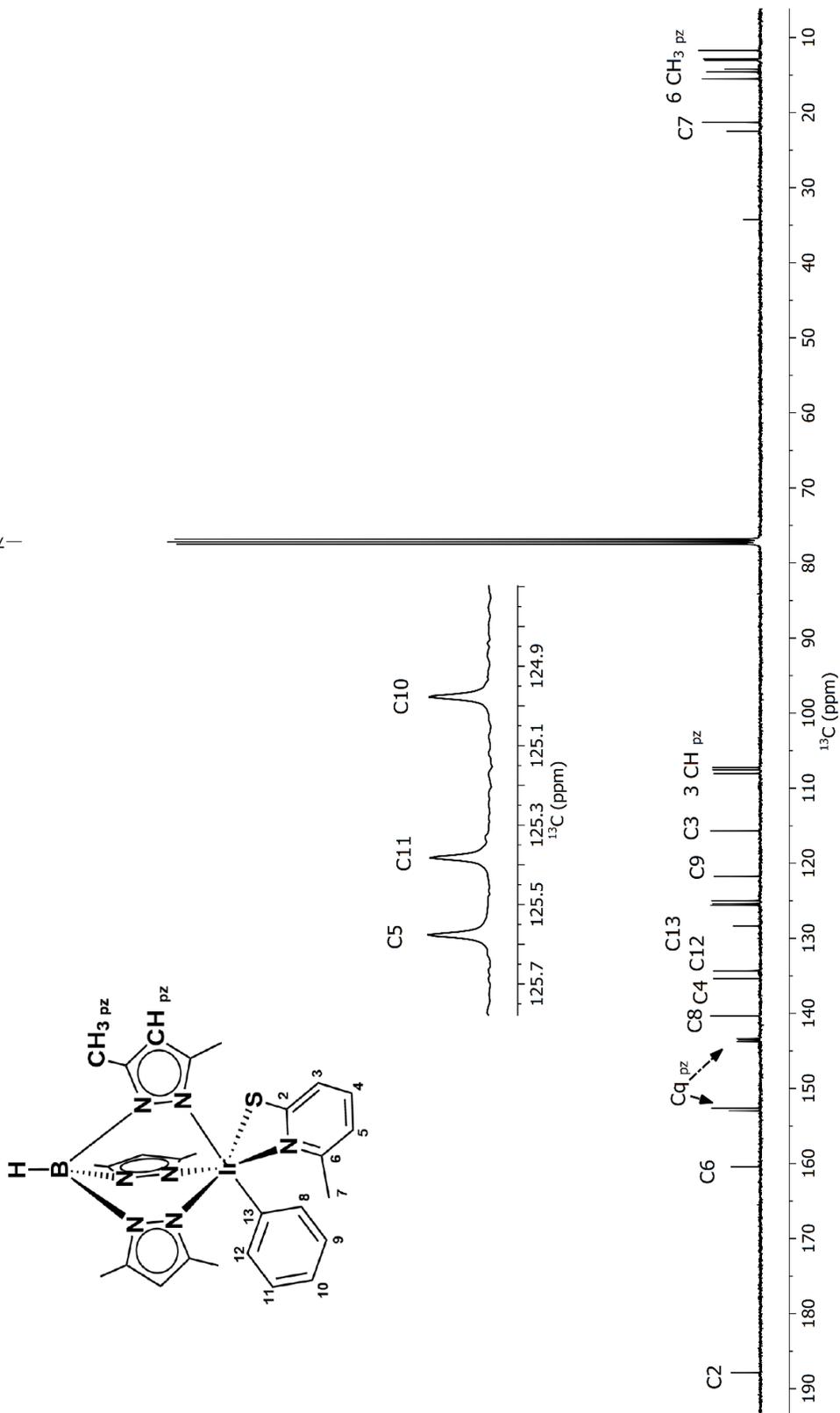


Figura 31: Espectro de RMN de ¹³C{¹H} para el compuesto **8** a 100 MHz en CDCl₃.

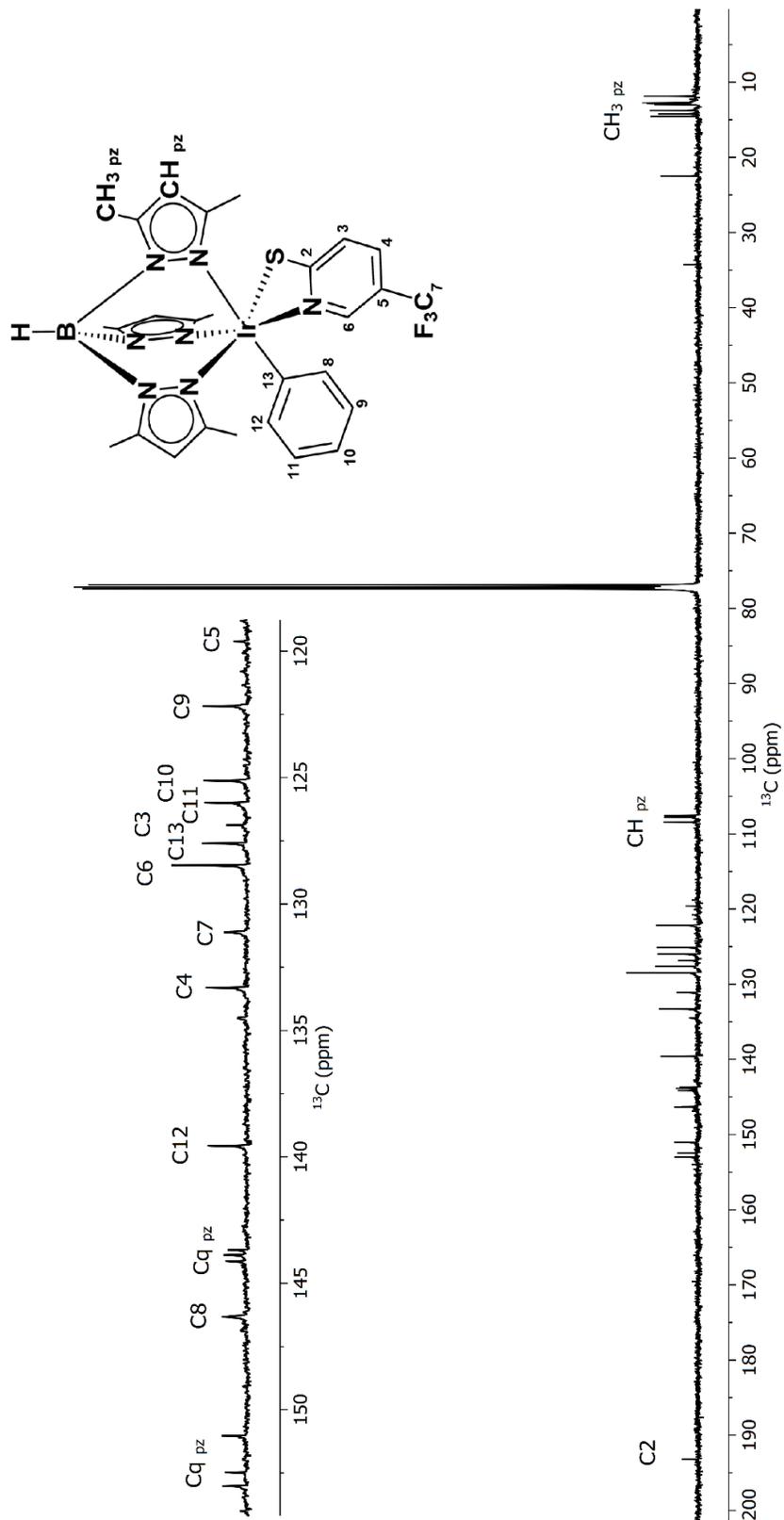
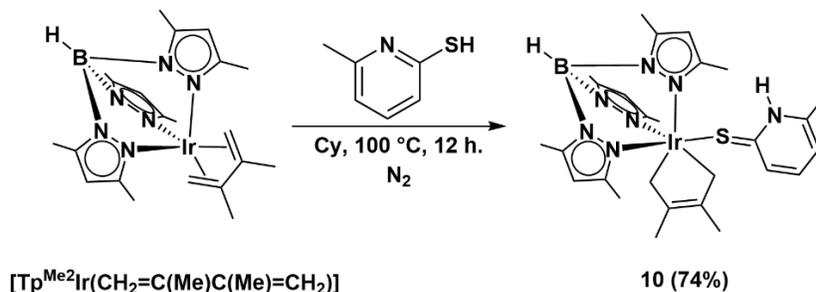


Figura 33: Espectro de RMN de ¹³C{¹H} para el compuesto **9** a 100 MHz en CDCl₃.

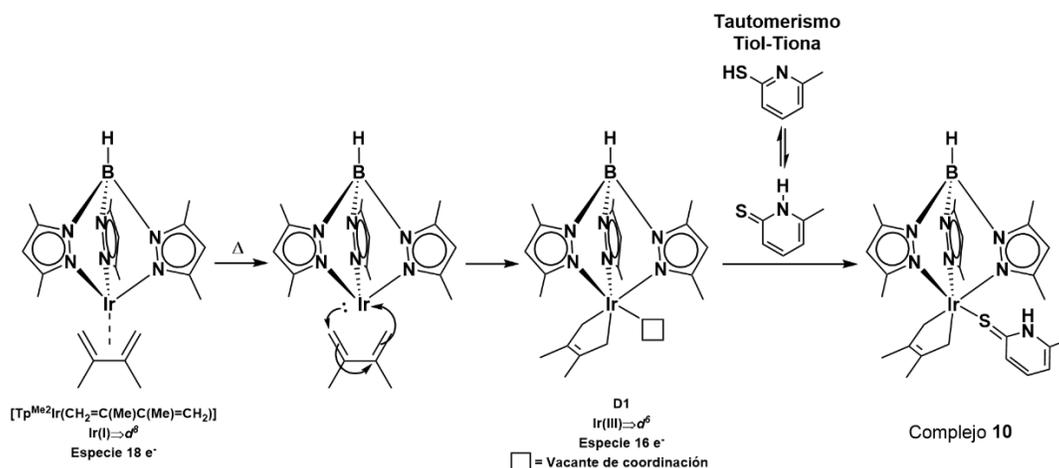
3.6 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina

La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina (Estequiometría 1:1, ciclohexano, 100 °C) da paso a la formación del complejo **10** con un rendimiento del 74% (**Esquema 16**).



Esquema 16: Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 6-metil-2-mercaptopiridina.

El complejo **10** es el primer producto de la serie en donde podemos observar la presencia del tautomerismo tiol-tiona, probablemente esto se deba a la naturaleza del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$. En el **Esquema 17** se presenta la propuesta mecanística para la formación del complejo **10**, cuando se le aplica la cantidad de energía suficiente, el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ presenta un reordenamiento en donde pasa de un modo de coordinación η^4 a η^2 , la especie resultante es un metalacido de Ir(III) con 16 e⁻, aunque el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ ha demostrado ser una especie muy reactiva, parece ser que las características electrónicas de la 6-metil-2-mercaptopiridina no son las adecuadas para que el complejo precursor pueda llevar a cabo la activación del enlace S-H como se hubiera esperado, probablemente el efecto inductivo del metilo en el anillo del ligante mercaptopiridínico disminuya la acidez del enlace S-H. Adicionalmente, el efecto estérico del metilo en posición α al heteroátomo nitrógeno, haya dificultado que la coordinación se diera a través del heteroátomo de nitrógeno. Ya que el átomo de Ir(III) posee en su esfera de coordinación tres ligandos aniónicos, por lo tanto, la única forma de alcanzar los 18 e⁻ a través de la 6-metil-2-mercaptopiridina es a través de su tautómero tiona, dando pie a un aducto estable.



Esquema 17: Propuesta mecanística para la formación del complejo 10.

El complejo **10** fue caracterizado por experimentos de RMN, la **Figura 35** se muestra su espectro de RMN de ^1H , en donde se observan señales características del ligante $\text{Tp}^{\text{Me}2}$. Por otro lado, cuando el ligante 2,3-dimetilbutadieno cambia su modo de coordinación η^4 a η^2 , presenta un sistema AB característico (**Figura 36**) en 2.94 y 2.77 ppm con constante de acoplamiento a dos enlaces H-H de 14.1 Hz, por lo tanto, es simple determinar el modo de coordinación del ligante 2,3-dimetilbutadieno en la esfera de coordinación, finalmente a frecuencias altas en 10.29 ppm, se puede observar una señal ancha correspondiente al enlace N-H, corroborando la presencia de la 6-metil-2-mercaptopiridina en su forma tiona.

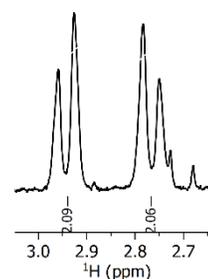


Figura 36: Señales correspondientes a los enlaces $\text{Ir}-\eta^2-\text{CH}_2$.

En la **Figura 37** se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **10**, en el espectro podemos observar una disminución del número de señales en comparación a cuando el ligante mercaptopiridínico quelata al centro metálico debido a un incremento en la simetría del complejo. Por otro lado, C2 presenta una pequeña disminución en su desplazamiento químico al modificar su conectividad con el átomo de azufre, ya que cuando el tautómero tiol predominaba, este carbono se observa después de los 181 ppm, mientras que para el complejo **10**, el C2 presenta un desplazamiento químico en 176.1 ppm, resultado de la modificación del efecto ejercido por el átomo de azufre.

—7.26 CDCl₃

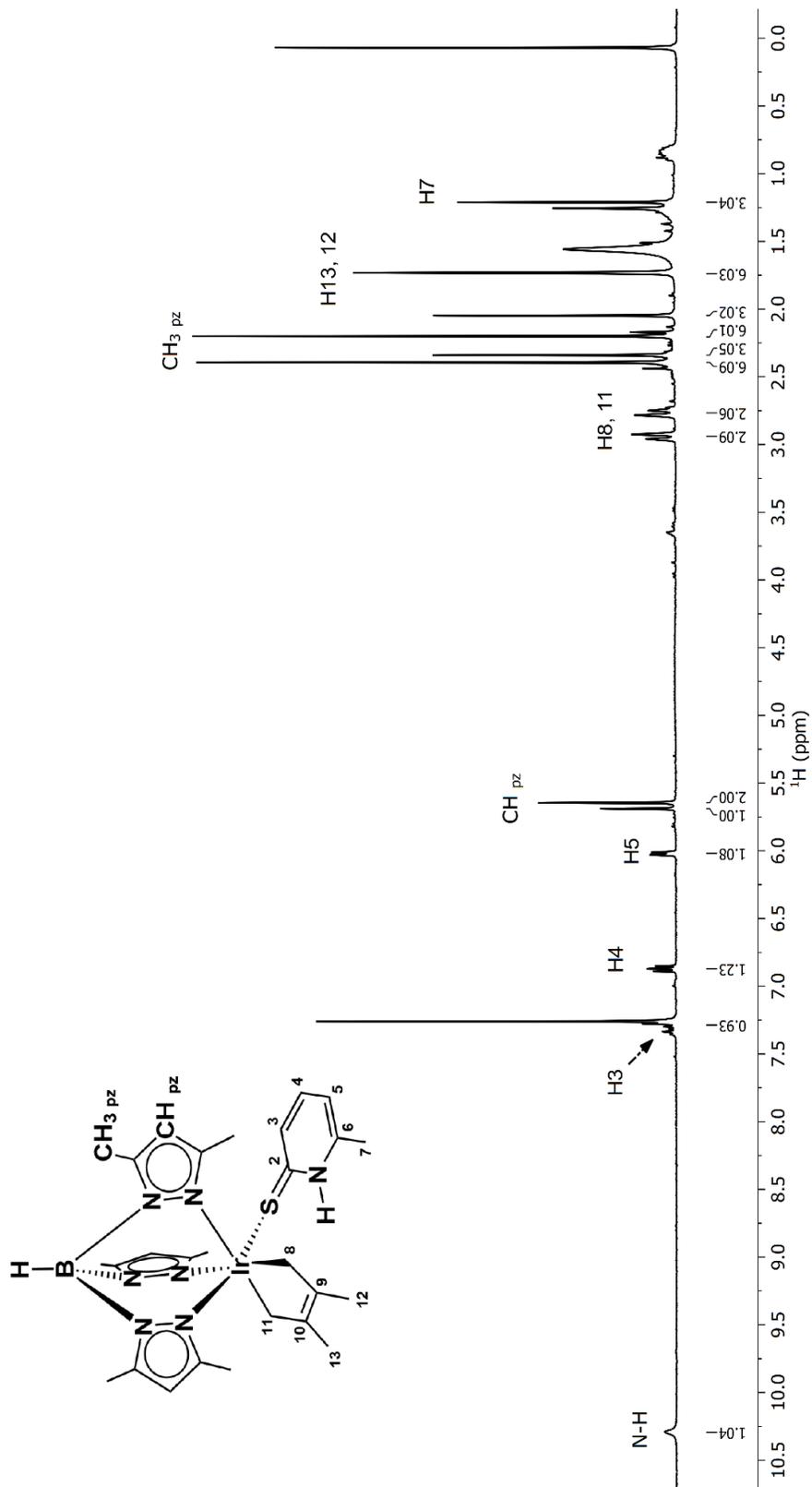


Figura 35: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **10** a 400 MHz en CDCl₃.

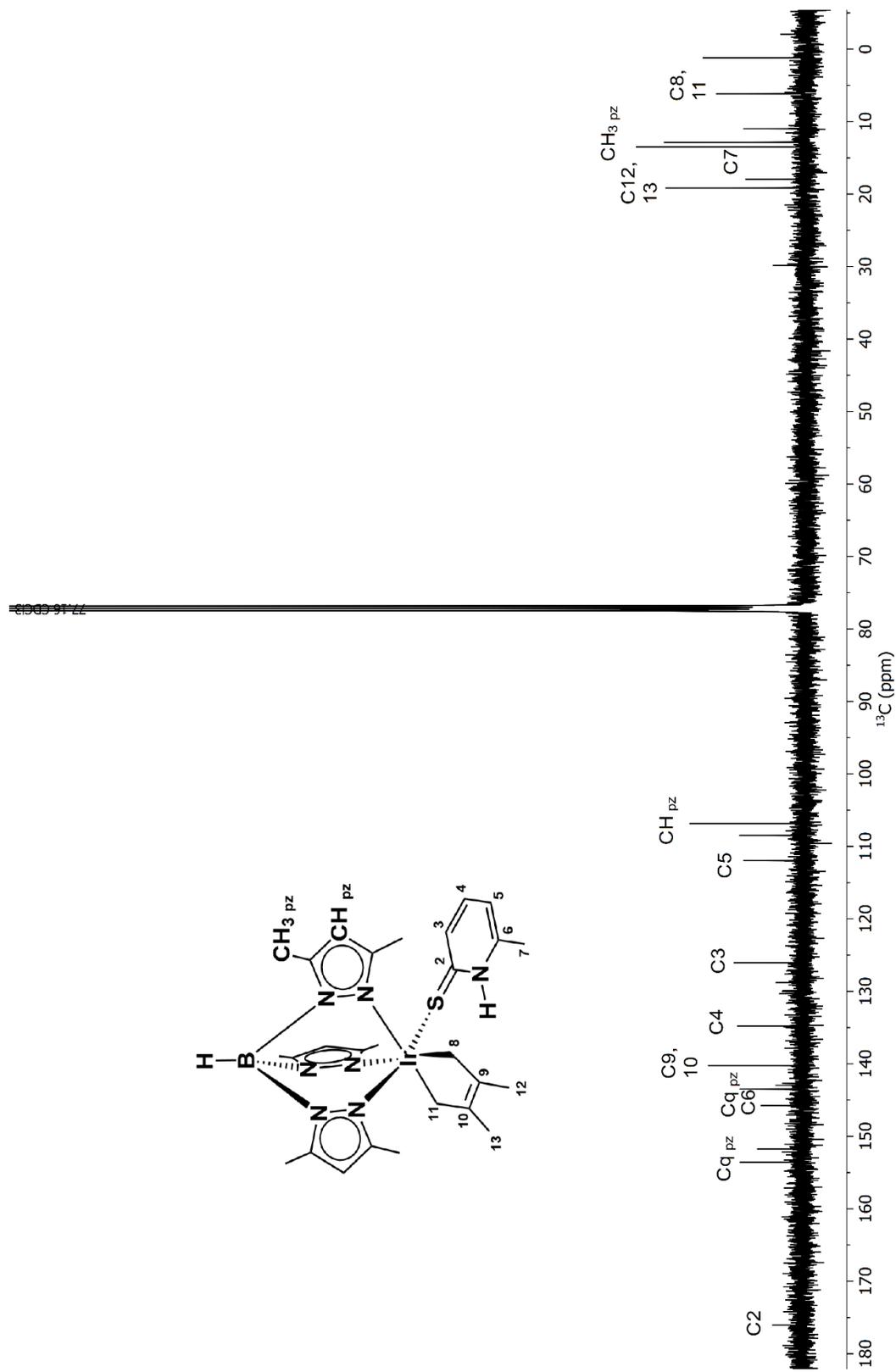
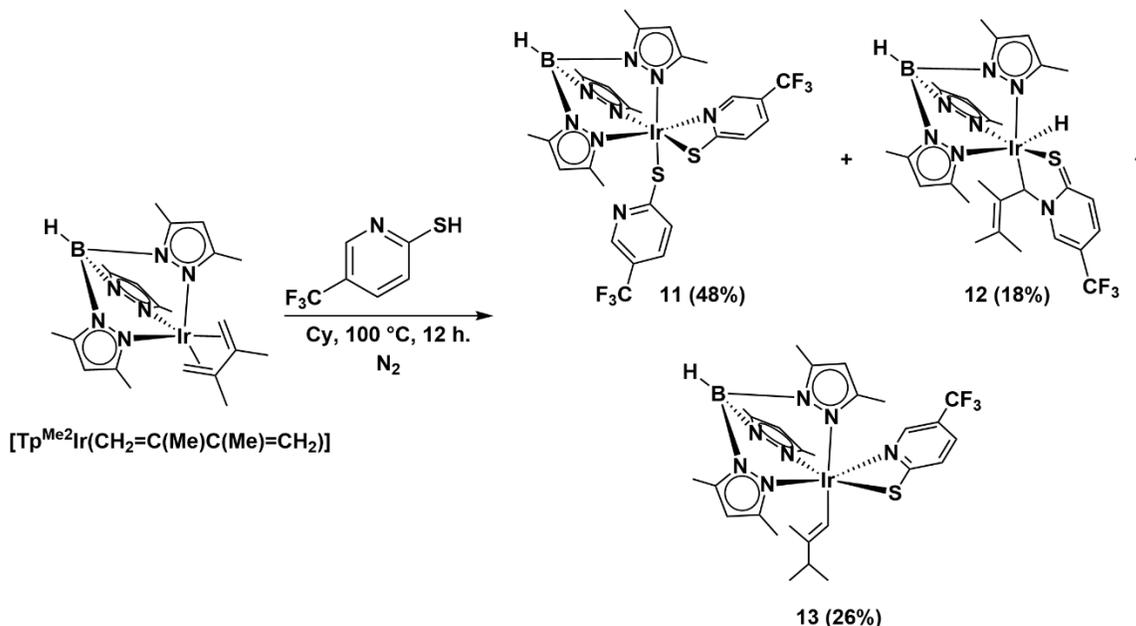


Figura 37: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 10 a 100 MHz en CDCl_3 .

3.6 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina

La reacción del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (Estequiometría 1:1, ciclohexano, 100 °C) da pie a la formación de los complejos **11** (48%), **12** (18%), y **13** (26%) (**Esquema 18**).

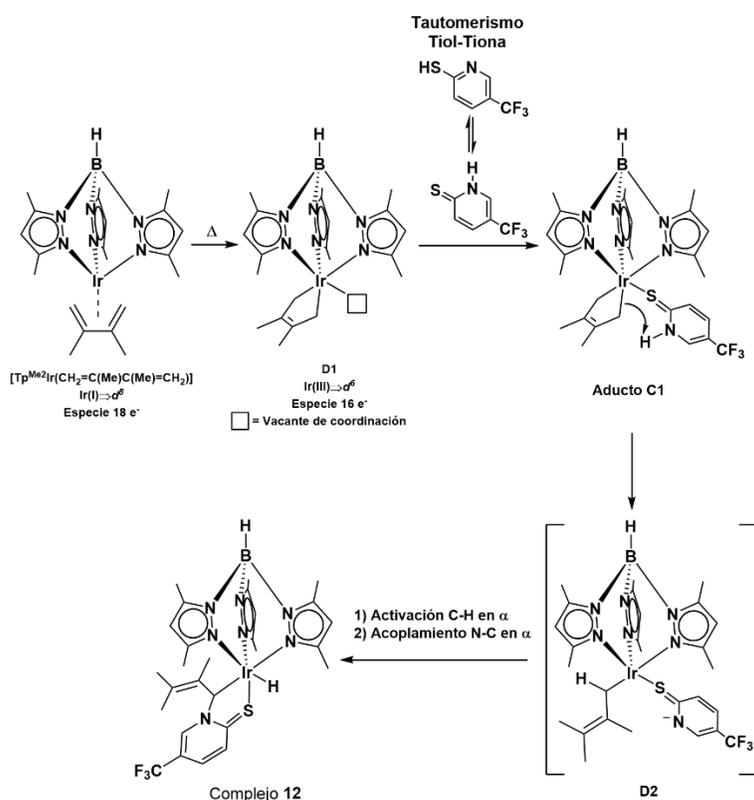


Esquema 18: Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ frente a la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.

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 la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, conduce a la formación de tres productos con una gran diferencia estructural entre sí. El complejo **11** es el producto mayoritario, en el podemos observar la presencia de dos equivalentes del ligante mercaptopiridínico en su esfera de coordinación, uno de ellos quelata al centro metálico, mientras que el segundo se enlaza a través de un enlace covalente al iridio a través del átomo de azufre.

El complejo **12** es el más inestable de los tres productos, cuando se encuentra en disolución se descompone en 30 minutos, por lo tanto, debe ser almacenado en estado sólido y a baja temperatura, su separación utilizando la técnica de cromatografía en columna debe ser rápida y utilizando pentano como eluyente, de lo contrario se descompone antes de ser aislado.

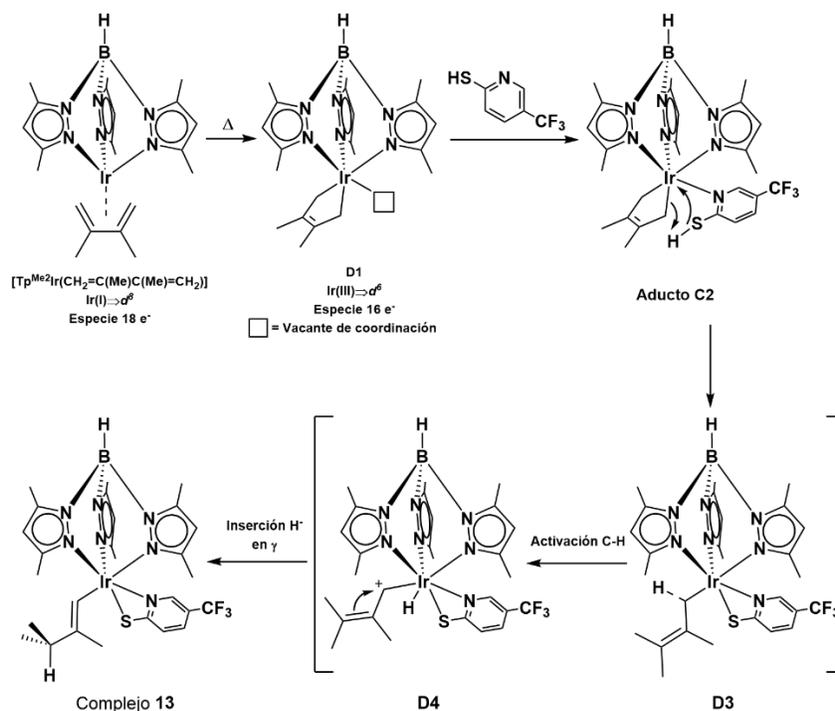
Es probable que el complejo **12** sea el resultado de la activación S-H que no pudimos observar en la formación del complejo **10** al utilizar la 6-metil-2-mercaptopiridina. En el **Esquema 19** se propone el mecanismo para la formación del complejo **12**, en donde posterior a la formación de la vacante de coordinación en la especie *D1*, se dé la formación del aducto *C1* a través del azufre del ligante mercaptopiridínico en su forma tiona, posiblemente el enlace organometálico *Ir-CH₂* desprotone el hidrogeno del enlace N-H, y en un proceso rápido, lleve a cabo una activación C-H en la posición α del fragmento organometálico (*D2*), el acoplamiento del átomo de nitrógeno (N-C $_{\alpha}$) daría paso a la formación del complejo **12**.



Esquema 19: Propuesta mecanística para la formación del complejo **12**.

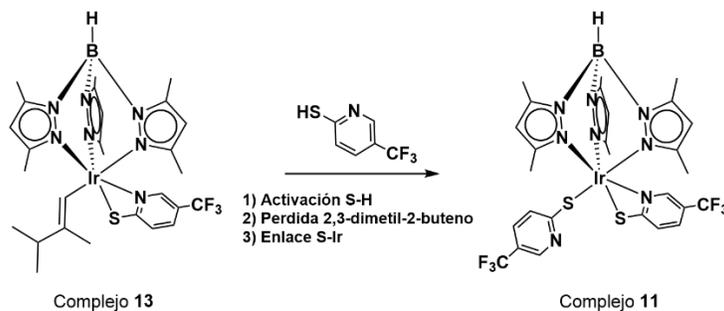
Por otro lado, cuando analizamos la estructura del complejo **13**, podemos observar la tendencia estructural de cuando se lleva a cabo la activación del enlace S-H del tautómero tiol de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina. En el **Esquema 20** se encuentra la propuesta mecanística del complejo **13**, se puede observar que nuevamente se propone la formación de un aducto (*C2*), sobre el cual se lleva a cabo la activación del enlace S-H, y un acoplamiento del átomo de hidrogeno sobre

el metileno de uno de los enlaces $Ir-CH_2$, esta posible especie $D3$ lleva a cabo una activación C-H en posición α y un reordenamiento del enlace π de $C_\beta=C_\gamma$ a $C_\alpha=C_\beta$, y finalmente el iridio hace el acoplamiento del hidruro metálico al C_γ , dando pie a la formación del complejo **13**.



Esquema 20: Propuesta mecánica para la formación del complejo **13**.

Es probable que el complejo **13** sea un intermediario en la formación del complejo **11** (**Esquema 21**), en donde en un segundo equivalente de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina se presente una activación S-H, y el átomo de iridio haga una sustitución del fragmento organometálico por el tiolato correspondiente, liberando una molécula de 2,3-dimetil-2-buteno.



Esquema 21: Posible formación del complejo **11**.

Los complejos **11**, **12** y **13** fueron caracterizados por experimentos de RMN en una y dos dimensiones, de los tres compuestos fue posible obtener monocristales adecuados para realizar experimentos de difracción de rayos X.

En la **Figura 38** se presenta el espectro de RMN ^1H del complejo **11**, en donde se observan dos juegos de señales diferentes para cada ligante mercaptopiridínico, esto debido a que no comparten el mismo modo de coordinación, la disminución de la simetría efectuada por la quelación de un ligante mercaptopiridínico al centro metálico, se puede ver reflejada en la presencia de tres señales diferentes para cada CH_{pz} del ligante Tp^{Me_2} .

Por otro lado, si analizamos el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la **Figura 39**, podemos observar en 191.4 y 173.4 ppm, las señales correspondientes a C2 y C8 respectivamente, estas señales corroboran la presencia de dos ligantes mercaptopiridínicos en la esfera de coordinación del complejo **11**, y la diferencia de desplazamiento químico probablemente se deba a que la densidad electrónica del átomo de nitrógeno no este comprometida en un enlace de coordinación con el iridio.

El complejo **11** puede cristalizar fácilmente utilizando un sistema de cristalización por difusión liquido-vapor (éter etílico, éter de petróleo), en la **Figura 40** se muestra la representación ORTEP del monocristal difractado.

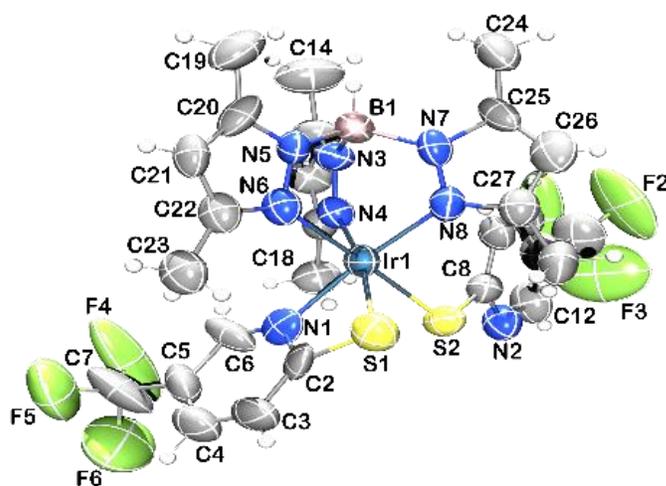


Figura 40: Representación ORTEP del complejo **11** (Elipsoides al 50% de probabilidad).

Las distancias de enlace Ir(1)-S(1) e Ir(1)-S(2) son de 2.373(3) y 2.362(3) Å respectivamente, las cuales no presentan mucha diferencia y corrobora que son enlaces covalentes entre los tiolatos y el iridio, por otro lado se puede observar que los ángulos C(2)-S(1)-Ir(1) y C(8)-S(2)-Ir(1) son de 81.0(4) y 113.9(4)° respectivamente, esto debido a que ambos ligantes no presentan el mismo modo de coordinación al iridio.

—7.26 CDCl₃

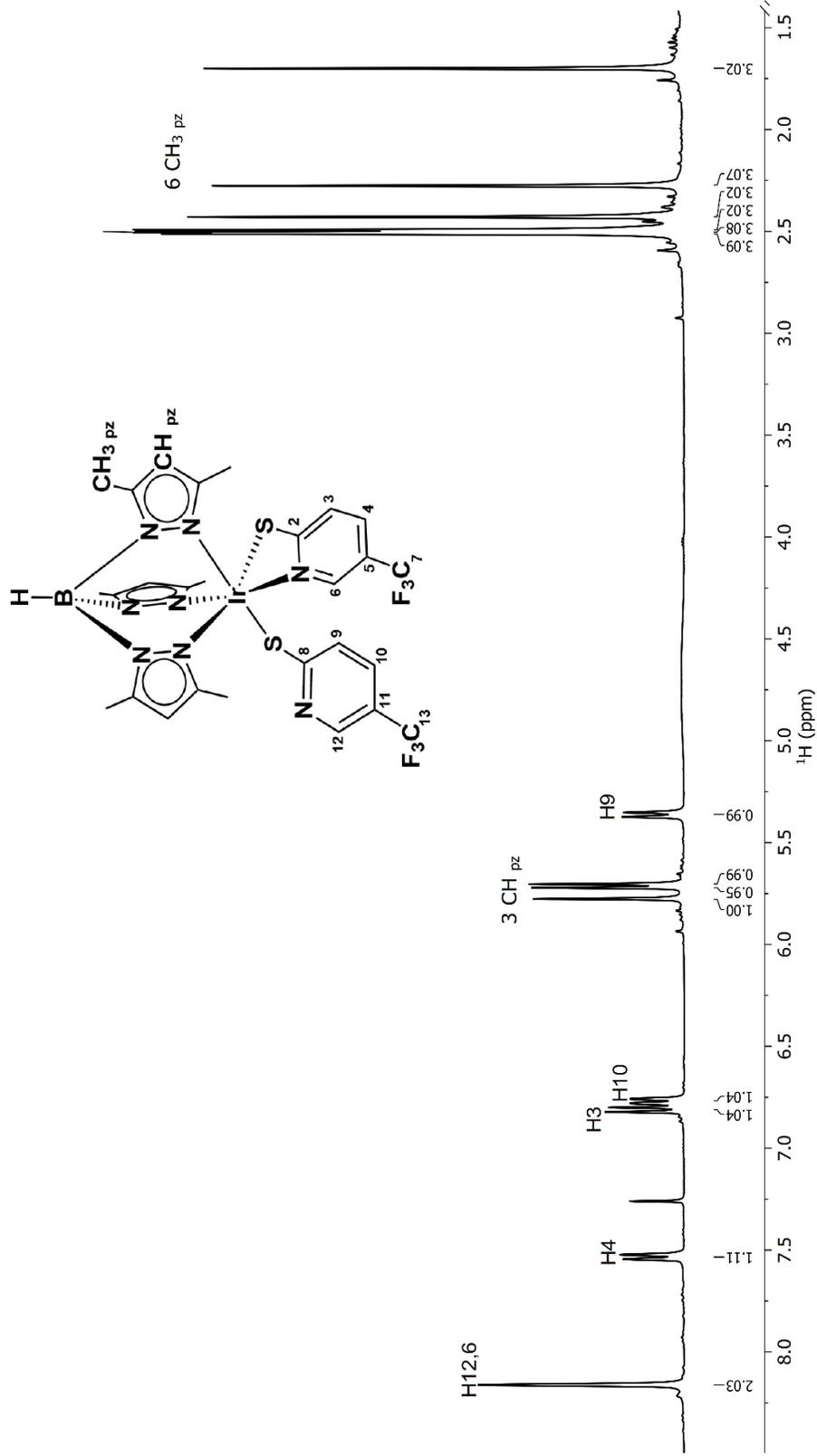


Figura 38: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto 11 a 400 MHz en CDCl₃.

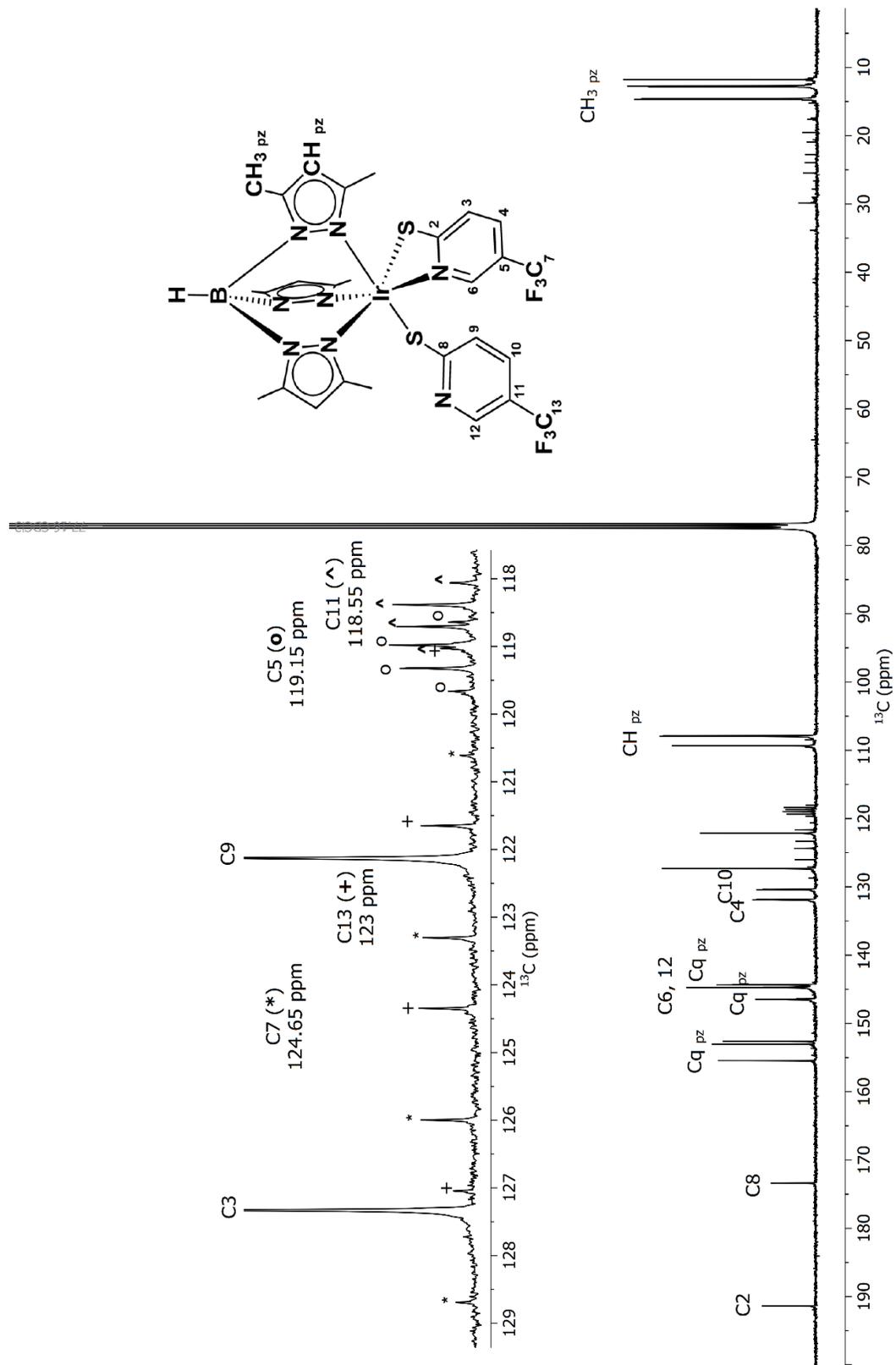


Figura 39: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 11 a 100 MHz en CDCl_3 .

Como se mencionó anteriormente, el complejo **12** es muy inestable en disolución, por lo tanto, los experimentos de RMN deben llevarse a cabo utilizando benceno deuterado como disolvente para proteger al hidruro metálico, en la **Figura 41** se encuentra el espectro de RMN de ^1H , se pueden observar señales características del ligante Tp^{Me_2} (CH_{pz} y CH_3_{pz}) en sus desplazamientos químicos habituales, probablemente las señales más relevantes sean el hidruro metálico (Ir-H) en -23.4 ppm y el *H8* en 8.58 ppm, desplazado a frecuencias altas probablemente por la influencia de los heteroátomos vecinos.

Por otro lado, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figura 42**), podemos observar una breve disminución en el desplazamiento químico de C2 (183.1 ppm) como fue el caso del complejo **10**, en donde también observamos la coordinación del tautómero tiona, otra señal interesante es la de C8, ubicada en 57.5 ppm, su desplazamiento químico se ve influenciado por estar enlazado al iridio y al heteroátomo de nitrógeno.

Del complejo **12** se pueden obtener monocristales utilizando un sistema de cristalización por difusión líquido-líquido (éter etílico-éter de petróleo) a baja temperatura. En la **Figura 43** se encuentra la representación ORTEP del complejo **12**, a continuación, en la **Tabla 1** se comparten las distancias de enlace más relevantes que respaldan la estructura propuesta.

Enlace	Distancia/Å	Tipo de enlace
Ir1-S1	2.2676(13)	Coordinación
C2-S1	1.683(5)	Doble
C8-N1	1.572(6)	Covalente
C9-C10	1.347(8)	Doble

Tabla 1: Distancias de enlace relevantes del complejo **12**.

El complejo **12** presenta una geometría pseudo octaédrica por poseer ángulos de enlace diferentes a 60° , por ejemplo C(8)-Ir(1)-S(1) con valor de $86.47(12)^\circ$ y N(3)-Ir(1)-N(5) con un ángulo de $78.9(16)^\circ$, las distancias de enlace son comparables con ejemplos similares reportados en la literatura.^[27]

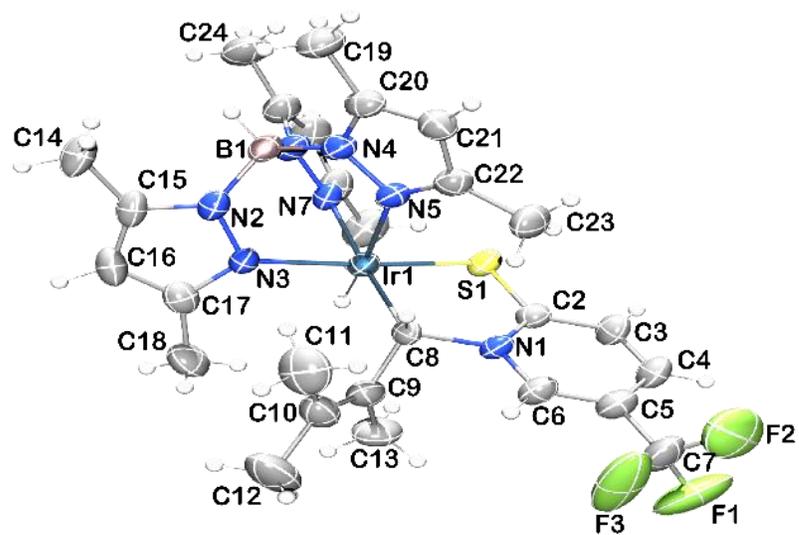


Figura 43: Representación ORTEP del complejo 12 (Elipsoides al 50% de probabilidad).

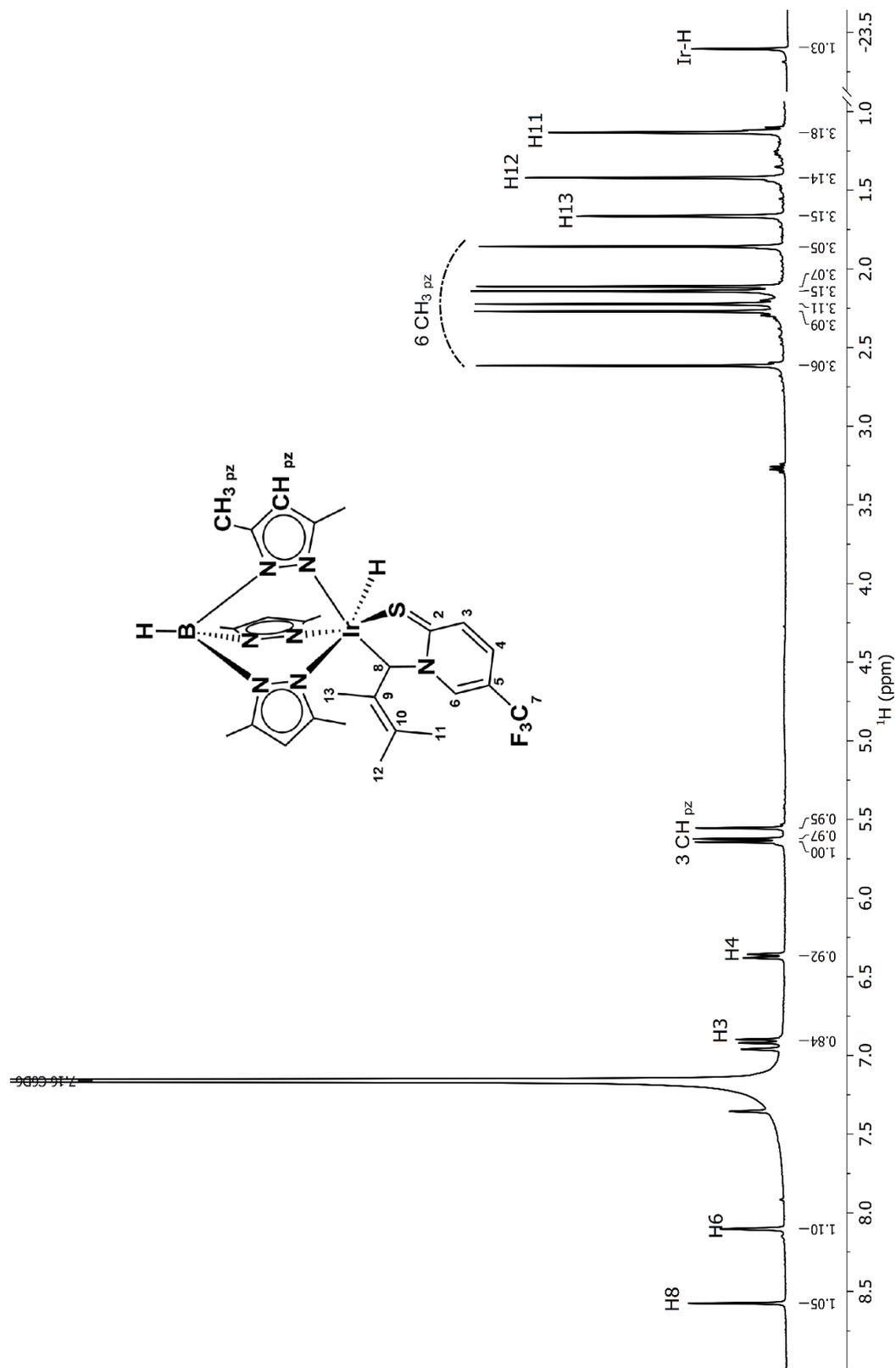


Figura 41: Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **12** a 400 MHz en C_6D_6 .

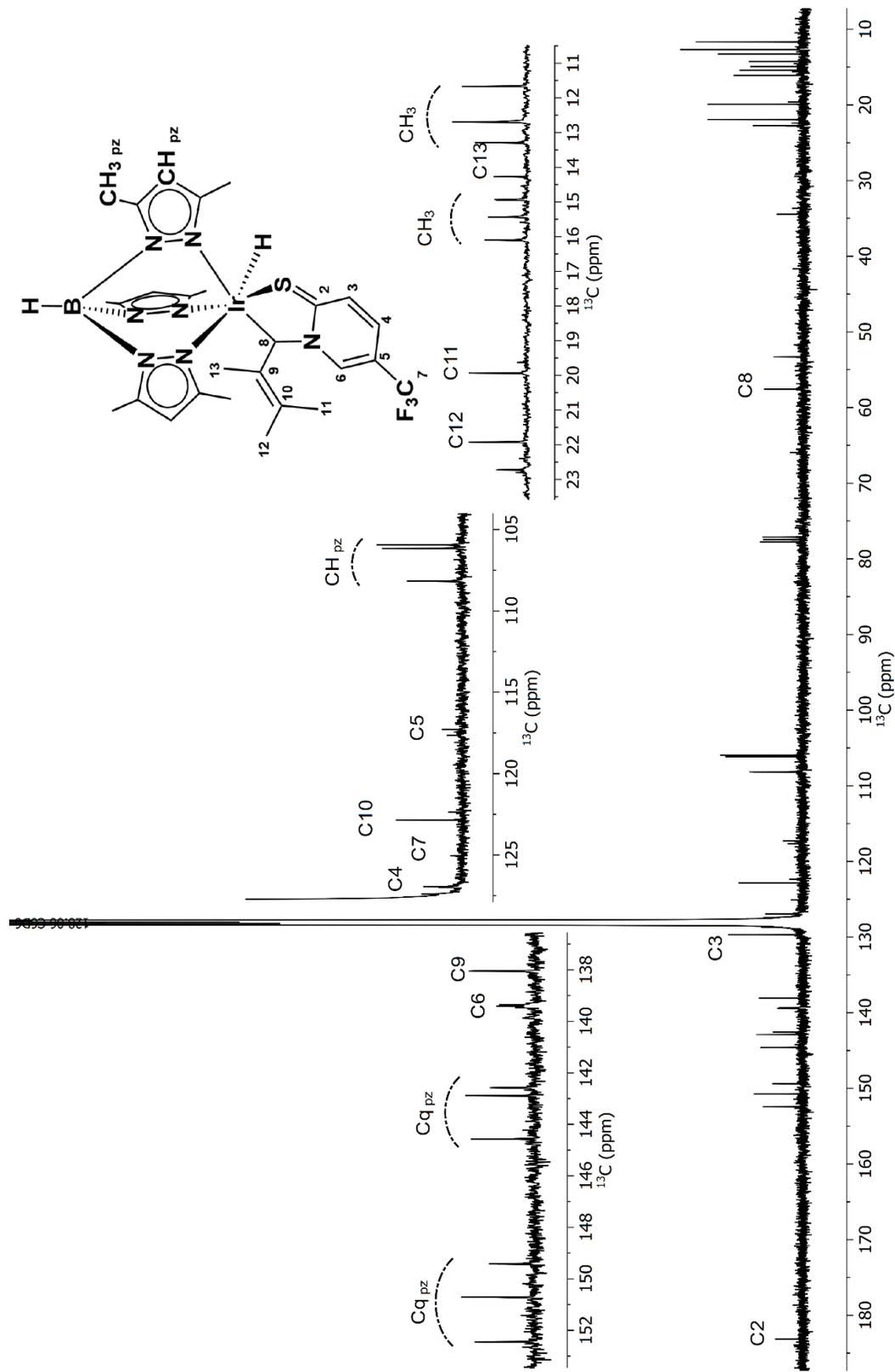


Figura 42: Espectro de RMN de ^{13}C (^1H) para el compuesto 12 a 100 MHz en C_6D_6 .

En la **Figura 44** se muestra el espectro de RMN de ^1H del complejo **13**, en 8.05 (s, 1H, *H6*), 7.45 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, *H4*), 6.77 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, *H3*) se pueden observar las señales correspondientes al ligante mercaptopiridínico, las señales correspondientes al ligante Tp^{Me_2} (CH_{pz} , CH_3_{pz}) se presentan en regiones habituales; por otro lado, el ligante organometálico $\eta^{1-2,3}$ -dimetil-1-buteno presenta la señal del núcleo *H8* a frecuencias altas (6.65 ppm) para ser un hidrogeno de alqueno, esta modificación de su desplazamiento probablemente se deba a estar ubicado en una posición α al iridio. Además, los heteroátomos N y S se encuentran a 2.750 y 2.883 Å respectivamente del protón en cuestión, por lo tanto, esto podría modificar su desplazamiento químico; a frecuencias más bajas se encuentra una señal múltiple en 0.92 – 0.77 ppm (m, 1H, *H10*) y dos señales dobles que se acoplan entre sí en 0.40 (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, *H11*) y 0.35 ppm (d, 3H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, *H12*). (correlación vista en COSY) correspondientes al isopropilo.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la **Figura 45**, se puede observar en 191.7 ppm la señal correspondiente al C2, el cual presenta un desplazamiento químico similar a otros en la serie cuando el ligante mercaptopiridínico se encuentra en su forma tiol, se pueden observar una gran cantidad de señales correspondientes al ligante Tp^{Me_2} debido a la baja simetría presente en el complejo, el C8 presenta un desplazamiento químico de 107.7 ppm, probablemente por los mismos efectos que modifican el comportamiento de *H8*.

Para el complejo **13** se obtuvieron cristales de color naranja mediante evaporación de una fracción obtenida de la purificación mediante cromatografía en columna, en la **Figura 46** se muestra la representación ORTEP del complejo **13**, las distancias de enlace más relevantes que corroboran la propuesta estructural se presentan en la **Tabla 2**, en donde podemos observar que el enlace C(8)-C(9) tiene un valor de 1.372(15) Å, lo cual corresponde a un enlace doble, el complejo **13** presenta una geometría pseudo octaédrica debido a los ángulos de enlace entre el ligante Tp^{Me_2} hacia el centro metálico.

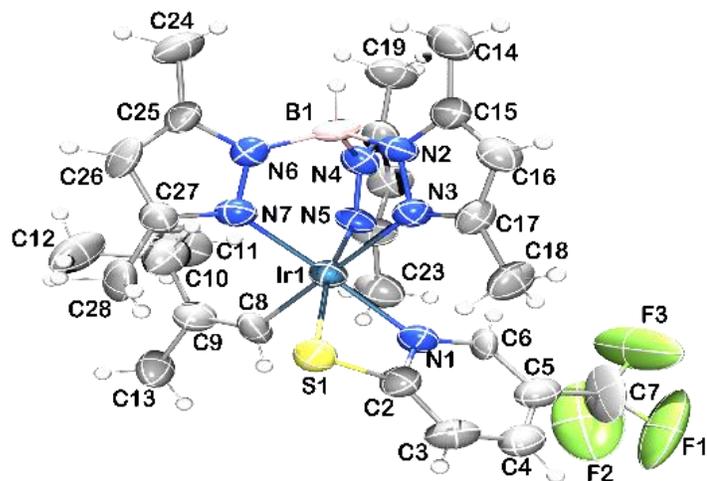


Figura 46: Representación ORTEP del complejo 13 (Elipsoides al 50% de probabilidad).

Enlace	Distancia/Å	Tipo de enlace
Ir1-S1	2.391(3)	Covalente
Ir1-N1	2.049(10)	Coordinación
C8-C9	1.372(15)	Doble
Ir1-C8	2.035(11)	Covalente
S1-C2	1.713(13)	Simple

Tabla 2: Distancias de enlace relevantes del complejo 13.

—7.26 CDCl₃

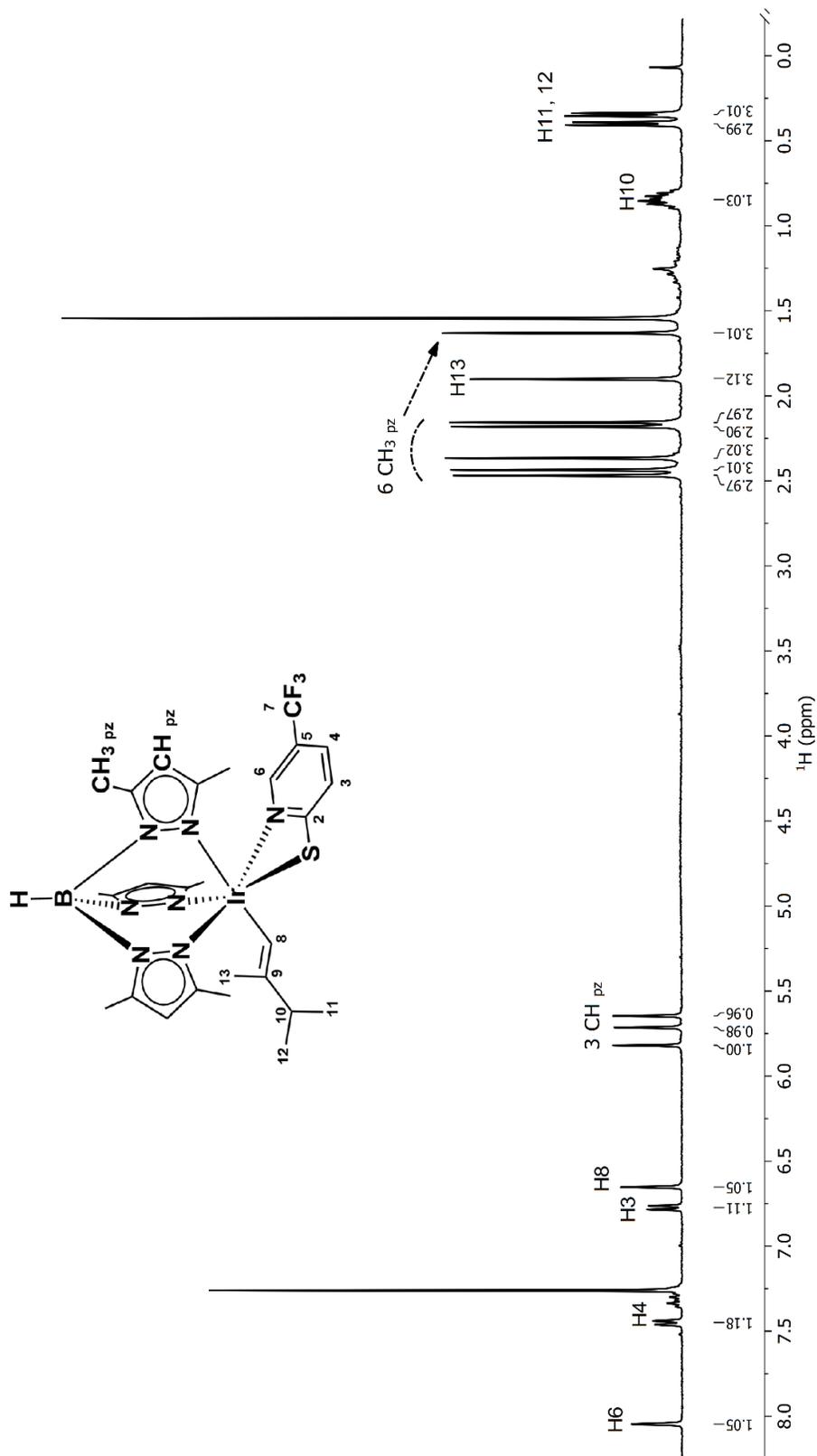


Figura 44: Espectro de RMN de ¹H para el compuesto **13** a 400 MHz en CDCl₃.

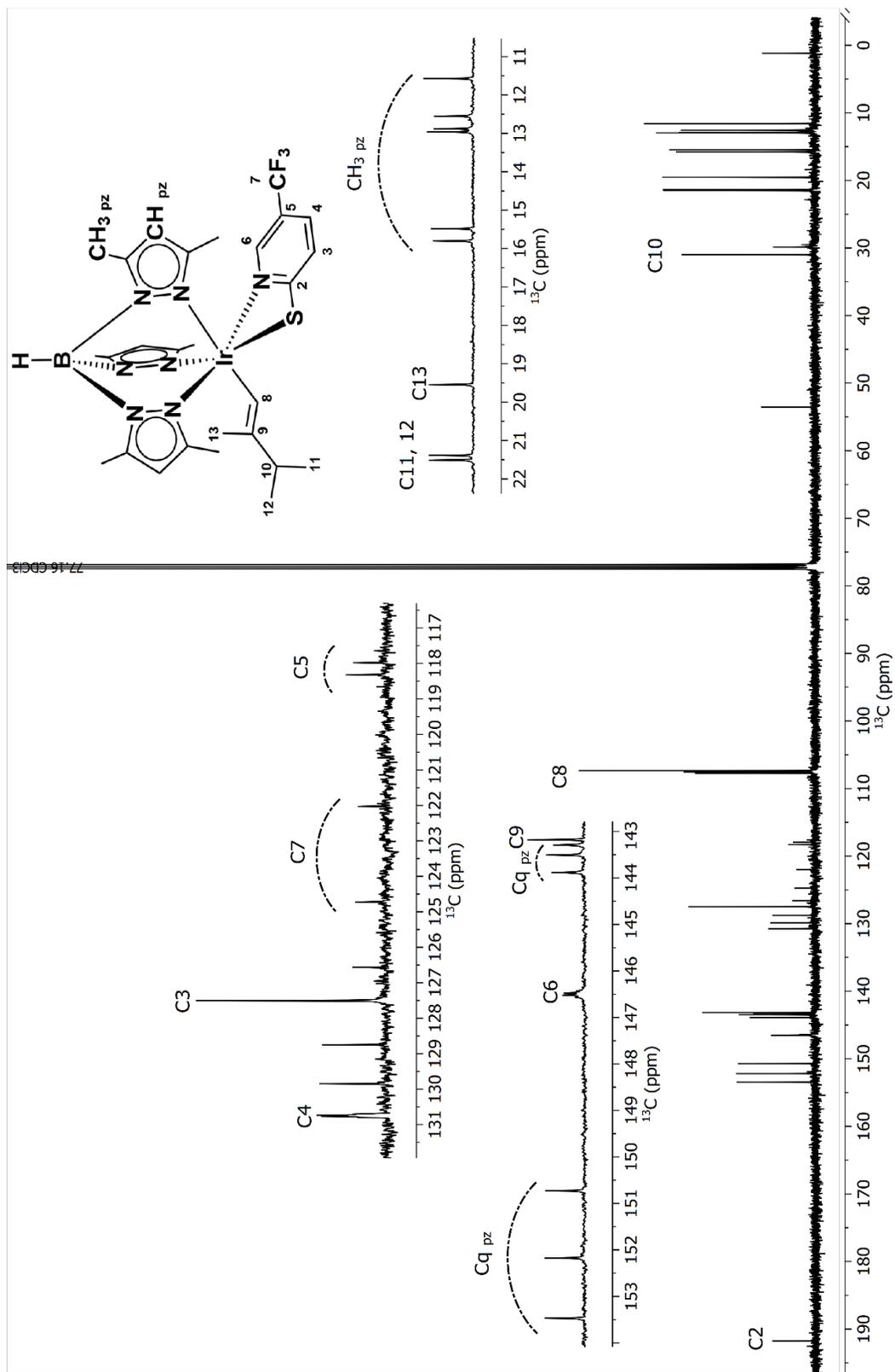
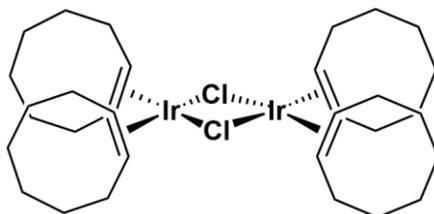


Figura 45: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **13** a 100 MHz en CDCl_3 .

Capítulo 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 al vacío. Los disolventes se secaron por métodos estándar (diclorometano con CaH_2 ; metanol mediante agitación con Na_2SO_4 , éter dietílico y THF con Na/benzofenona; hexano con Na/benzofenona). Los espectros de IR se registraron utilizando un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system. Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^1H se obtuvieron en el equipo Bruker de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich. Los desplazamientos químicos en los espectros de ^1H , ^{13}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 ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HSQC ^1H - ^{13}C , HMBC ^1H - ^{13}C , COSY).

4.1 $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$



Preparación

Se suspenden 15 g (34 mmol) de $[(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6]$ en una mezcla de agua destilada (135 mL), isopropanol (75 mL) y cicloocteno (30 mL) y se calienta a reflujo (alrededor de 110 °C) durante 6 h. Al cabo de este tiempo se decanta cuidadosamente el líquido sobrenadante y se añaden 190 mL de etanol absoluto sobre el sólido aceitoso de color naranja que se ha formado durante la reacción. Se agita vigorosamente la mezcla y se vuelve a eliminar el líquido, esta vez, mediante un filtro, dado que el producto se presenta en forma de polvo cristalino. Se repite esta operación una vez más con etanol y otra con éter de petróleo y el sólido que resulta se seca en vacío a 60 °C durante 3 h. Se obtienen 25 g de $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ en forma de polvo de color naranja, rendimiento del 80%.

Datos espectroscópicos y analíticos

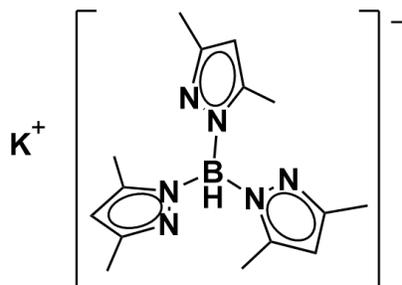
Sólido naranja

Fórmula Molecular: $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Ir}_2$

PM: 896.1 g/mol

Anal. Calc. para $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Ir}_2$ (%): C, 42.89; H, 6.25; Cl, 7.93. **Exp:** C, 43.12; H, 5.97; N, 7.84.

4.2 Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio (KTP^{Me2})



Preparación

A un matraz balón de tres bocas provisto de un refrigerante, termómetro y una llave conectada a un sistema de nitrógeno, se agregan 8 g (148 mmol) de KBH_4 y un exceso de 3,5-dimetilpirazol (60 g, 625 mmol), la mezcla se calienta a 190 °C por un periodo de 6 horas aproximadamente. En este tiempo las paredes del matraz y del condensador son calentadas mediante una pistola de calentamiento con intervalos de 10 min. Terminado el tiempo de reacción se agregaron 150 mL de tolueno caliente recién destilado. La suspensión se filtró con un embudo de placa porosa. El sólido se lava con éter de petróleo y se seca al vacío, se obtienen 33.3 g con un rendimiento del 65%.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido Blanco

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

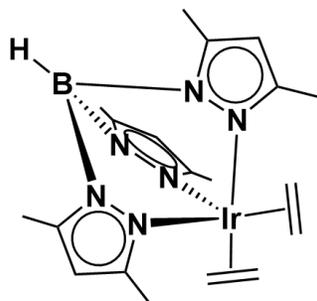
Peso molecular: 297.0 g/mol

IR ν (cm^{-1}): 38(BH).

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 5.71, 5.58 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 2.15, 2.09, 1.79 (s, 4:1:1, 6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

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

4.3 [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂]



Preparación

En un matraz Schlenk colocado en un baño de hielo, se suspenden 0.5 g (0.56 mmol) de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ en 15 mL de THF; a la mezcla de reacción se le burbujea etileno hasta que la solución amarilla tome una coloración amarilla transparente, inmediatamente se añadieron 0.331 g (1.11 mmol) de KTp^{Me_2} ; concluida la adición se retira el baño de hielo y se deja en agitación por 5 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evapora y el sólido obtenido se extrae con una mezcla 1:1 cloruro de metileno ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$), posteriormente se filtró y se concentró hasta la aparición de un sólido café, se obtienen 0.21 g presentando un rendimiento del 70%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido café.

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

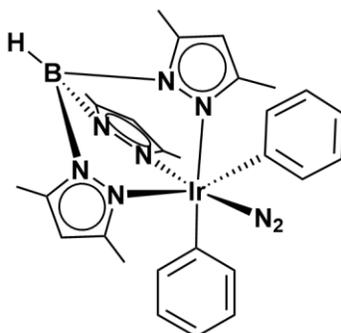
Peso molecular: 545.52 g/mol.

IR (KBr) cm^{-1} : 2957, 2920 (CH_3), 2522 (BH), 1547 (C=C).

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 5.51 (s, 3H, 3 CH_{pz}), 2.40 (s, 8H, 2 C_2H_4), 2.39 (s, 9H, 3 Me_{pz}).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 151.5, 143.4 (1:1, C-Me), 107.6 (CH_{pz}), 26.2 (C_2H_4), $^1J_{\text{C-H}} = 154$ Hz), 14.7, 12.5 (1:1 $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

4.4 [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂N₂]



Preparación

Una disolución de [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] 350 mg. (0.550 mmol) en 5 mL de benceno se calentó a 60 °C en un tubo con presión de N₂ a 5 atm, con agitación, durante 5 h. Después del calentamiento se obtuvo una disolución de color marrón oscuro. Terminado el tiempo de reacción el disolvente en exceso se eliminó bajo presión reducida. El residuo se trató con 15 mL de éter de petróleo, obteniendo un sólido de color marrón el cual se filtró y posteriormente por enfriamiento a temperatura de -20 °C, se obtuvo 0.150 g del producto (90.0 %).

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido marrón

Fórmula Molecular: C₂₇H₃₂N₈BIr

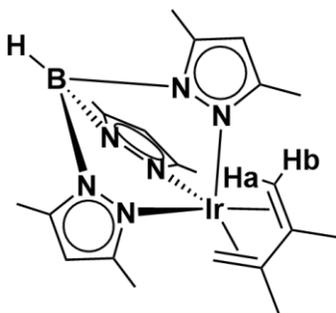
PM: 671.6 g/mol

Datos espectroscópicos

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

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

4.5 [Tp^{Me2}Ir(CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)]



Preparación

En un matraz Schlenk a temperatura ambiente, se suspendieron 0.5 g (0.56 mmol) de [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ en 15 mL de THF; posteriormente se adicionó 1 mL (10 mmol) de 2,3-dimetilbutadieno; se dejó en agitación por 3 h. La disolución tomó un color amarillo claro, con la aparición de un precipitado blanco. Transcurrido el tiempo de reacción se agregó una disolución de 380 mg de KTp^{Me2} en 15 mL de THF, la mezcla se agitó durante 5 horas más. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo se extrajo con una mezcla de éter de petróleo (15 mL) y éter etílico (25 mL). El producto se concentró a vacío y se enfrió a -20 °C, se tuvo un rendimiento del 90%.

Datos espectroscópicos y analíticos

Solido amarillo

Fórmula Molecular: C₂₁H₃₆BIrN₆

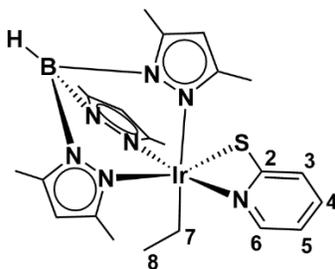
PM: 571.5 g/mol

IR ν (cm⁻¹): 2920(CH₃); 2525 (BH); 1550 (C=N); 3005, 2865 (C=C).

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 5.55 (s, 3H CH_{pz}), 2.87 (d, 1H, ²J_{HH}= 4 Hz, Ha), 2.20 (s, 6H, CH_{3 dieno}), 2.21 (s, 6H, CH_{3 pz}), 2.10 (s, 12H, CH_{3 pz}), 0.52 (d, 1H, ²J_{HH}= 3.7 Hz, Hb)

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 142.0 (Cq_{pz}), 107.2 (CH_{pz}), 86.8 (Cq_{dieno}), 21.1 (CH_{3 dieno}), 15.1, 12.6 (CH_{3 pz}).

4.6 Complejo 1



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0917 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y 10.3 mg (0.0917 mmol) de la 2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente, se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adicionó 1 mL de ciclohexano. La disolución se agitó por 12 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, terminado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente al vacío, el compuesto se purificó a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y una mezcla éter petróleo / éter etílico (0.7:0.3) como eluyente, se obtuvieron 39.2 mg (0.0623 mmol) del compuesto **1** con rendimiento del (68%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}\text{Ir}\text{N}_7\text{S}$

PM: 628.6 g/mol

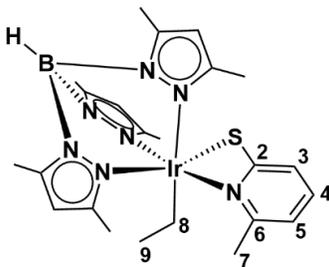
Anal. Calc. para $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{B}\text{Ir}\text{N}_7\text{S}$ (%): C, 42.03; H, 4.97; N, 15.60. **Exp:** C, 41.82; H, 5.12; N, 15.34.

IR ν (cm^{-1}): 2926.2, 2843.5 (CH_3); 2512.8 (BH); 1524 (C=N); 694.2 (C=C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm): 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7\text{ Hz}$, H6), 7.26 (t, 1H, H4), 6.60 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, H5), 6.56 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, H3), 5.84, 5.74, 5.63 (s, 1H cada uno, 3 CH_{pz}), 3.26, 2.47 (dq, 1H cada uno, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 12.1\text{ Hz}$, H7), 2.42, 2.39, 2.38, 2.35, 2.31, 1.60 (s, 3H cada uno, 6 CH_3_{pz}), 0.31 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, H8).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm): 186.2 (C2), 152.8, 151.8, 150.3 (Cq_{pz}), 148.8 (C6), 143.5, 143.2, 142.8 (Cq_{pz}), 133.4 (C4), 127.4 (C3), 115.0 (C5), 107.4, 107.3 (CH_{pz}), 14.7, 14.0, 13.8, 13.0, 12.8, 12.4 (CH_3_{pz}), 11.3 (C8), -16.9 (C7).

4.7 Complejo 2



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0917 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y 11.8 mg (0.0917) de la 6-metil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y éter petróleo o pentano como eluyente, se obtienen 41.8 mg (0.0651 mmol) del compuesto **2** con rendimiento del (71%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Solido rojo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BIrN}_7\text{S}$

PM: 642.6 g/mol

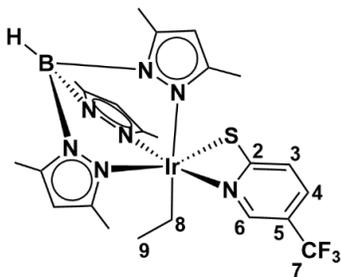
Anal. Calc. para $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BIrN}_7\text{S}$ (%): C, 42.99; H, 5.18; N, 15.26. **Exp:** C, 43.08; H, 5.31; N, 12.53.

IR ν (cm^{-1}): 2937.5, 2862.3 (CH_3); 2509.5 (BH); 1529 (C=N); 702.1 (C=C).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 7.17 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H4), 6.46 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H5), 6.38 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H3), 5.82 (s, 1H, CH_{pz}), 5.70 (s, 1H, CH_{pz}), 5.65 (s, 1H, CH_{pz}), 3.05 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 7.58$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.10$ Hz, H8), 2.73 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 7.58$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.10$ Hz, H8), 2.43, 2.39, 2.36, 2.32 (s, 3H, CH_3_{pz}), 1.93 (s, 3H, H7), 1.61 (s, 3H, CH_3_{pz}), 0.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H9).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 186.2 (C2), 159.8 (C6), 152.7, 152.0, 151.8, 143.5, 143.1, 142.8 ($\text{C}_{\text{q pz}}$), 134.3 (C4), 124.5 (C3), 115.2 (C5), 107.4, 107.2, 107.1 (CH_{pz}), 21.3 (C7), 15.3 (CH_3_{pz}), 14.8 (C9), 13.9, 13.0, 12.9, 12.6, 11.4 (CH_3_{pz}), -16.5 (C8).

4.8 Complejo 3



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0917 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y 16.9 mg (0.0917 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a temperatura ambiente, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se aísla en mezcla junto con el compuesto **4** a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y pentano como eluyente, se obtienen 13.4 mg (0.0192 mmol) del compuesto **3** con rendimiento del (21%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

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

PM: 696.6 g/mol

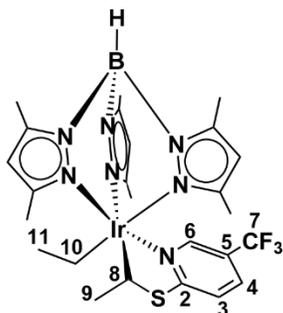
Anal. Calc. para $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$ (%): C, 39.77; H, 4.06; N, 14.12. **Exp:** C, 40.08; H, 4.26; N, 14.20.

IR ν (cm^{-1}): 2916 (CH_3); 2532 (B-H); 1597 (C=N); 1548 (C=C); 1303 (CF_3); 1209 (C-N).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.15 (s, 1H, H6), 7.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H4), 6.64 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H3), 5.88, 5.76, 5.65 (s, 1H cada una, 3 CH_{pz}), 3.22, 2.39 (dq, 1H cada una, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$, H8), 2.43, 2.39, 2.37, 2.36, 2.31, 1.61 (s, 3H cada una, CH_3_{pz}), 0.28 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H9).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 191.8 (C2), 152.9, 152.0, 150.4 (Cq_{pz}), 146.1 (C6), 144.0, 143.6, 143.2 (Cq_{pz}), 130.0 (C4), 126.7 (C3), 124.7 (C7), 118.4 (C5), 107.8, 107.7, 107.5 (CH_{pz}), 4.9 (C9), 14.7, 14.1, 14.0, 13.1, 13.0, 12.6 (CH_3_{pz}), -16.5 (C8).

4.9 Complejo 4



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0917 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y 16.9 mg (0.0917 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a temperatura ambiente, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se aísla en mezcla junto con el compuesto **3** a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y pentano como eluyente, se obtienen 13.9 mg (0.0192 mmol) del compuesto **4** con rendimiento del (21%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido rojo

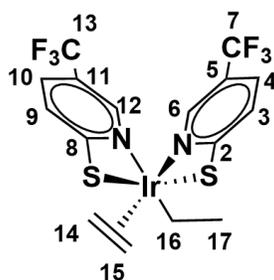
Fórmula Molecular: $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

PM: 724.7 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 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 181.3 (C2), 150.9, 145.0, 149.1, 142.9, 142.8, 142.6 (6 C_{q pz}), 138.7 (C6), 129.9 (C4), 126.7 (C3), 118.3 (C5), 108.2, 107.3, 106.9 (3 CH_{pz}), 52.0 (C8), 27.4 (C9), 15.3 (C11), 14.2, 13.8, 13.5, 13.4, 13.0, 12.9 (6 CH_{3 pz}), -13.1 (C10).

4.10 Complejo 5



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg, (0.09166 mmol) del complejo [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] y 17.01 mg (0.09209 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N₂ gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N₂ gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a temperatura ambiente, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y una mezcla éter petróleo / éter etílico (0.8:0.2) como eluyente, se obtienen 23.9 mg (0.0394 mmol) del compuesto **5** con rendimiento del (43%). El compuesto cristaliza en el mismo sistema de disolventes con el cual fue aislado por columna cromatográfica, obteniéndose cristales de coloración naranja.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido naranja

Fórmula Molecular: C₁₆H₁₅F₆IrN₂S₂

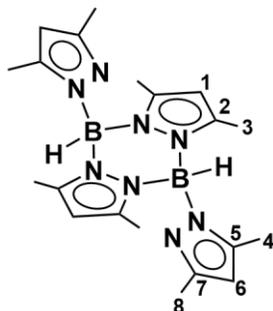
PM: 605.6 g/mol

Anal. Calc. para C₁₆H₁₅F₆IrN₂S₂ (%): C, 31.73; H, 2.50; N, 4.63. **Exp:** C, 31.70 H, 2.90; N, 5.0.

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz, 25°C) δ (ppm): (s, 1H, H₁₂), 8.08 (s, 1H, H₆), 7.61 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, H₁₀), 7.47 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, H₄), 6.96 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, H₉), 6.82 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.7 Hz, H₃), 3.73, 3.35 (m, 2H cada uno, H₁₄, H₁₅), 1.46 (dq, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ²J_{HH} = 10.9 Hz, H_{16a}), 0.86 (dq, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ²J_{HH} = 11.0 Hz, H_{16b}), 0.55 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H₁₇).

RMN de ¹³C{¹H} (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).

4.11 Complejo 6



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0917 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y 16.9 mg (0.0917 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a temperatura ambiente, terminado el tiempo de reacción, el compuesto se observa como un sólido blanco precipitado de la mezcla de reacción, el compuesto es filtrado y lavado con éter de petróleo, se obtienen 7.8 mg (0.0192 mmol) del compuesto **6** con rendimiento del (21%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido blanco

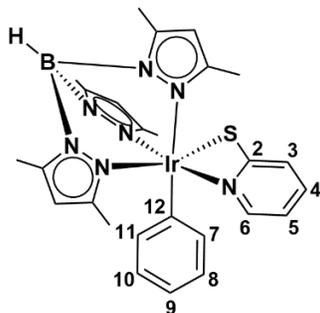
Fórmula Molecular: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_8$

PM: 404.1 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 , 100 MHz, 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).

4.12 Complejo 7



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0744 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ y 8.4 mg (0.0744 mmol) de la 2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de benceno. La disolución se agita por 12 horas a 60 °C, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y una mezcla éter petróleo / éter etílico (0.8:0.2) como eluyente, se obtienen 39.3 mg (0.0581 mmol) del compuesto **7** con rendimiento del (78%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{B}\text{I}\text{r}\text{N}_7\text{S}$

PM: 676.7 g/mol

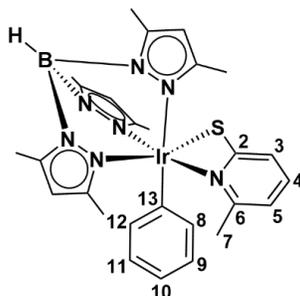
Anal. Calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{B}\text{I}\text{r}\text{N}_7\text{S}$ (%): C, 46.15; H, 4.62; N, 14.49. **Exp:** C, 46.38; H, 4.46; N, 14.31.

IR ν (cm^{-1}): 2920(CH_3); 2525 (BH); 2012 (CH piridina); 3039 (C-C stretching aromático); 1211 (C-N piridina).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 7.67 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H3), 7.29 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H4), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H7), 6.86 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, H9), 6.70 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H6), 6.65 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H8), 6.54 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H5), 5.87 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H10), 5.65, 5.63, 5.59 (s, 1H cada una, CH_{pz}), 2.37, 2.36, 2.32, 1.59, 1.44, 1.26 (s, 3H cada una, CH_3_{pz}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 187.5 (C2), 153.0, 152.5, 151.0 ($\text{C}_{\text{q pz}}$), 149.1 (C6), 143.8, 143.6, 143.4 ($\text{C}_{\text{q pz}}$), 139.7 (C5), 134.5 (C4), 133.8 (C5), 128.3 (C8), 125.6 (C7), 125.0 (C11), 121.7 (C9), 115.4 (C12), 108.2, 107.5, 107.4 (CH_{pz}), 14.5, 13.9, 13.0, 12.9, 12.8, 11.8 (CH_3_{pz}).

4.13 Complejo 8



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0744 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ 9.6 mg, (0.0744 mmol) de la 6-metil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de benceno. La disolución se agita por 12 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y pentano como eluyente, se obtienen 33.5 mg (0.0484 mmol) del compuesto **8** con rendimiento del (65%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BIrN}_7\text{S}$

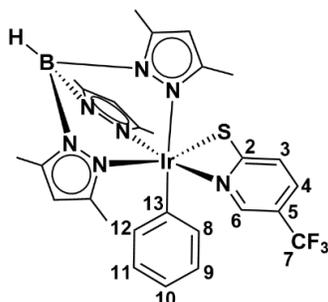
PM: 691.5 g/mol

Anal. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BIrN}_7\text{S}$ (%): C, 46.95; H, 4.82; N, 14.20. **Exp:** C, 47.12; H, 4.71; N, 14.01.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 7.31 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H4), 7.06 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, H12), 6.97 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H10), 6.75 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H9), 6.61 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H5), 6.58 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H11), 6.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H3), 6.01 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, H8), 5.71 (s, 3H, CH_{pz}), 2.48, 2.45, 2.44 (s, 3H, CH_3_{pz}), 1.87 (s, 3H, H7), 1.66, 1.56, 1.21 (s, 3H, CH_3_{pz}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 187.9 (C2), 160.5 (C6), 153.0, 152.6, 143.8, 143.6, 143.4 ($\text{C}_{\text{q pz}}$), 140.4 (C8), 135.4 (C4), 134.3 (C12), 128.3 (C13), 125.6 (C5), 125.4 (C11), 125.0 (C10), 121.7 (C9), 115.70 (C3), 108.0, 107.5, 107.3 (CH_3_{pz}), 21.3 (C7), 15.5, 14.6, 13.1, 13.0, 12.9, 11.7 (CH_3_{pz}).

4.14 Complejo 9



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0744 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y 13.8 mg (0.0744 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de benceno. La disolución se agita por 12 horas a 100°C , terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y éter de petróleo o pentano como eluyente, se obtienen 41.6 mg (0.0558 mmol) del compuesto **9** con rendimiento del (75%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido rojo

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

PM: 744.6 g/mol

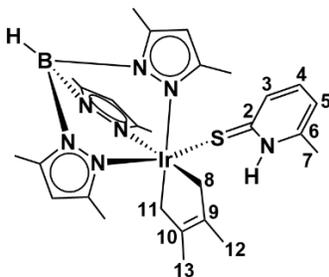
Anal. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$ (%): C, 43.55; H, 4.06; N, 13.17. **Exp:** C, 43.21; H, 4.23; N, 13.03.

IR ν (cm^{-1}): 3053 (CH_3); 2528 (BH); 2347.4 (CH piridina); 3053 (C-C stretching aromático); 1210 (C-N piridina); 1323 (CF_3).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.03 (s, 1H, H6), 7.55 (d, H3, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H3), 6.98 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H10), 6.94 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H8), 6.90 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H4), 6.77 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H9), 6.60 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, H11), 5.91 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H12), 5.79, 5.75, 5.71 (s, 1H cada una, CH_{pz}), 2.48, 2.47, 2.43 1.70, 1.52, 1.36 (s, 3H cada una, CH_3_{pz}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 193.2 (C2), 153.0, 152.5, 151.0 (Cq_{pz}), 146.3 (C8), 144.1, 143.9, 143.7 (Cq_{pz}), 139.6 (C12), 133.3 (C4), 131.1 (C7), 128.5 (C6), 127.6 (C13), 126.9 (C3), 126.0 (C11), 125.1 (C10), 122.2 (C9), 119.6 (C5), 108.4, 107.8, 107.5 (CH_{pz}), 14.6, 14.2, 13.8, 13.0, 12.9, 12.8 (CH_3_{pz}).

4.15 Complejo 10



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0875 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y 11.3 mg (0.0875 mmol) de la 6-metil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a 100 °C, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y una mezcla pentano / éter etílico (0.9:0.1) como eluyente, se obtienen 45 mg (0.0647 mmol) del compuesto **10** con rendimiento del (74%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

Fórmula Molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{B}\text{Ir}\text{N}_7\text{S}$

PM: 695.7 g/mol

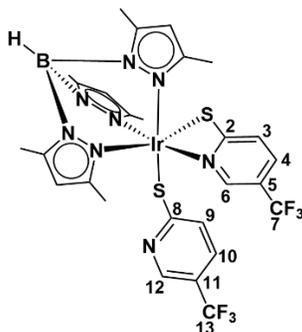
Anal. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{B}\text{Ir}\text{N}_7\text{S}$ (%): C, 46.54; H, 5.64; N, 14.07. **Exp:** C, 45.83; H, 5.32; N, 14.34.

IR ν (cm^{-1}): 2926.2, 2843.5 (CH_3); 2512.8 (BH); 2347.4 (CH piridina); 3243.1 (N-H); 1524 (C=N); 694.2 (C=C).

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 10.29 (s, 1H, N-H), 7.29 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H3), 6.87 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H4), 6.02 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, H5), 5.69 (s, 1H, CH $_{\text{pz}}$), 5.65 (s, 2H, CH $_{\text{pz}}$), 2.94, 2.77 (Sistema AB, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, H8, 11), 2.39, 2.34 (s, 3H, CH_3 $_{\text{pz}}$), 2.20 (s, 6H, CH_3 $_{\text{pz}}$), 2.05 (s, 3H, CH_3 $_{\text{pz}}$), 1.73 (s, 6H, H12, 13), 1.21 (s, 3H, H7).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 176.1 (C2), 153.6, 151.7 (Cq $_{\text{pz}}$), 145.8 (C6), 143.5 (Cq $_{\text{pz}}$), 140.2 (C9, 10), 134.8 (C4), 126.0 (C3), 112.0 (C5), 108.5, 106.9 (CH $_{\text{pz}}$), 19.1 (C12, 13), 17.9, 13.5, 12.9, 11.0 (CH_3 $_{\text{pz}}$), 6.2 (C8, 11).

4.16 Complejo 11



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0875 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y 16.2 mg (0.0875 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y pentano como eluyente, se obtienen 35.5 mg (0.0420 mmol) del compuesto **11** con rendimiento del (48%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

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

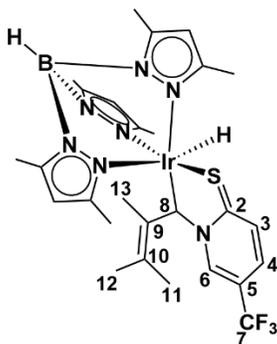
PM: 845.7 g/mol

Anal. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{BF}_6\text{IrN}_8\text{S}_2$ (%): C, 38.84; H, 3.38; N, 13.42. **Exp:** C, 37.78; H, 3.69; N, 12.34.

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.16 (s, 1H, H_{12} , 6), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_4), 6.81 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_3), 6.77 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H_{10}), 5.78, 5.72, 5.70 (s, 1H cada una, CH_{pz}), 5.36 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, H_9), 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 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 173.4 (C8), 155.5, 153.0, 152.7, 146.5 ($\text{C}_{\text{q,pz}}$), 144.8 (C6, 12), 144.4 ($\text{C}_{\text{q,pz}}$), 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 (3 CH_{pz}), 14.7, 14.6, 12.8, 12.7, 12.7, 11.8 (6 CH_3_{pz}).

4.17 Complejo 12



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0875 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y 16.2 mg (0.0875 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a 100°C , terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y pentano como eluyente, se obtienen 11.8 mg (0.0157 mmol) del compuesto **12** con rendimiento del (18%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido rojo

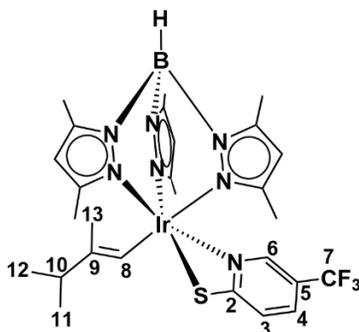
Fórmula Molecular: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{BF}_3\text{IrN}_7\text{S}$

PM: 750.7 g/mol

RMN de ^1H (C_6D_6 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.58 (s, 1H, *H8*), 8.10 (s, 1H, *H6*), 6.91 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, *H3*), 6.37 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, *H4*), 5.64, 5.62, 5.55 (s, 1H cada una, 3 *CH_{pz}*), 2.61, 2.27, 2.22, 2.14, 2.11, 1.86 (s, 3H cada una, 6 *CH_{3pz}*), 1.66 (s, 3H, *H13*), 1.42 (s, 3H, *H12*), 1.13 (s, 3H, *H11*), -23.40 (s, 1H, *Ir-H*).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 183.1 (*C2*), 152.4, 150.7, 149.4, 144.6, 142.9, 142.6 (6 *C_{qpz}*), 139.4 (*C6*), 138.1 (*C9*), 129.7 (*C3*), 126.9 (*C4*), 125.06 ($^1J_{\text{CF}} = 270.57$ Hz, *C7*), 122.6 (*C10*), 117.5 ($^2J_{\text{CF}} = 34.7$ Hz, *C5*), 108.2, 106.2, 105.9 (3 *CH_{pz}*), 57.5 (*C8*), 21.9 (*C12*), 19.9 (*C11*), 16.1 (*C13*), 15.44, 14.9, 13.29, 12.7, 11.7 (6 *CH_{3pz}*).

4.18 Complejo 13



Preparación

A un matraz Schlenk se le adicionan 50 mg (0.0875 mmol) del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y 16.2 mg (0.0875 mmol) de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, a continuación, se purga el matraz utilizando N_2 gaseoso y vacío alternadamente (3 repeticiones), posteriormente se mantiene un ambiente de N_2 gaseoso dentro del matraz y se adiciona 1 mL de ciclohexano. La disolución se agita por 12 horas a 100°C , terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, el compuesto se purifica a través de cromatografía en columna, utilizando silica gel como fase estacionaria y pentano como eluyente, se obtienen 17.1 mg (0.0227 mmol) del compuesto **13** con rendimiento del (26%).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido Naranja

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

PM: 750.7 g/mol

RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 8.05 (s, 1H, H6), 7.45 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H4), 6.77 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H3), 6.65 (s, 1H, H8), 5.82, 5.71, 5.65 (s, 1H cada una, 3 CH_{pz}), 2.47, 2.44, 2.37, 2.18, 2.16 (s, 3H cada una, 5 CH_3_{pz}), 1.90 (s, 3H, H13), 1.63 (s, 3H, CH_3_{pz}), 0.92 – 0.77 (m, 1H, H10), 0.40 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H11), 0.35 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H12).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 191.7 (C2), 153.5, 152.2, 150.7 (3 Cq_{pz}), 146.5 (C6), 143.9, 143.5, 143.3 (3 Cq_{pz}), 130.7 (C4), 127.5 (C3), 124.7, 122.0 ($^1J_{\text{CF}} = 271.1$ Hz, C7), 118.3, 117.9 ($^2J_{\text{CF}} = 33.7$ 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 (6 CH_3_{pz}).

Capítulo 5. Conclusiones

- El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ induce a la activación del enlace S-H de los ligantes 2-metilmercaptopiridina y 6-metil-2-mercaptopiridina para la formación de los complejos **1** y **2**, en donde hay una oxidación hacia el centro metálico y un cambio en el modo de coordinación del ligante etileno y el fragmento mercaptopiridinico adopta una denticidad κ^2 .
- El ligante 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, debido a la presencia del grupo CF_3 , modifica la acidez grupo tiol y por tanto la reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, de tal manera que el acoplamiento del átomo de H (activación S-H) se puede dar en el carbono α o β del enlace $\text{Ir}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ formando los complejos **3** a **6**.
- El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ presenta una reactividad general en presencia de la 2-mercaptopiridina, 6-metil-2-mercaptopiridina y 5-trifluoro-2-mercaptopiridina, en donde la activación del enlace S-H del ligante mercapto da lugar a la pérdida de un fenilo como benceno. Cabe mencionar que para los complejos de **7-9** los ligantes mercaptopiridínicos presentan una denticidad κ^2 .
- Cuando se parte del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ y la 6-metil-2-mercaptopiridina da la formación del complejo **10**, el cual es un aducto en donde el ligante mercaptopiridínico se coordina hacia el átomo de iridio en su forma *tiona*, a través del átomo de azufre.
- Para el caso de 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 la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, se pudo deducir que por efecto inductivo que genera el grupo $-\text{CF}_3$ se obtienen los complejos **11** a **13**, y esto se basa en la espectroscopia obtenida, corroborando la apertura del metalaciclo de iridio e incluso la descoordinación del ligante 2,3-dimetilbuteno para el caso del complejo **11**.

Capítulo 6. Apéndice RMN

En este apéndice se recopilan los datos de resonancia magnética nuclear en dos dimensiones en forma de **Figuras** numeradas consecutivamente desde **47** a **75**.

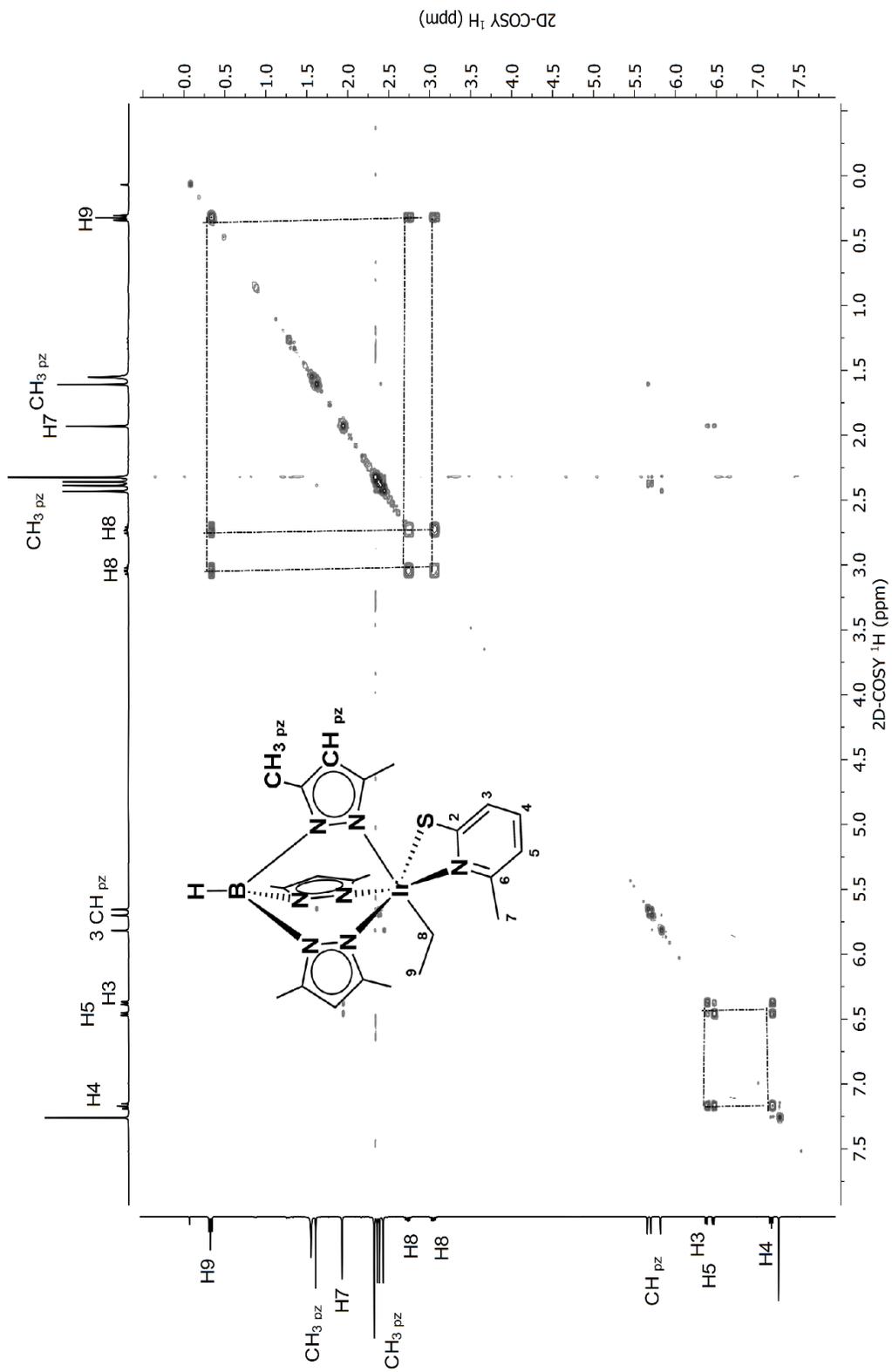


Figura 47: Espectro COSY para el complejo 2 en CDCl₃.

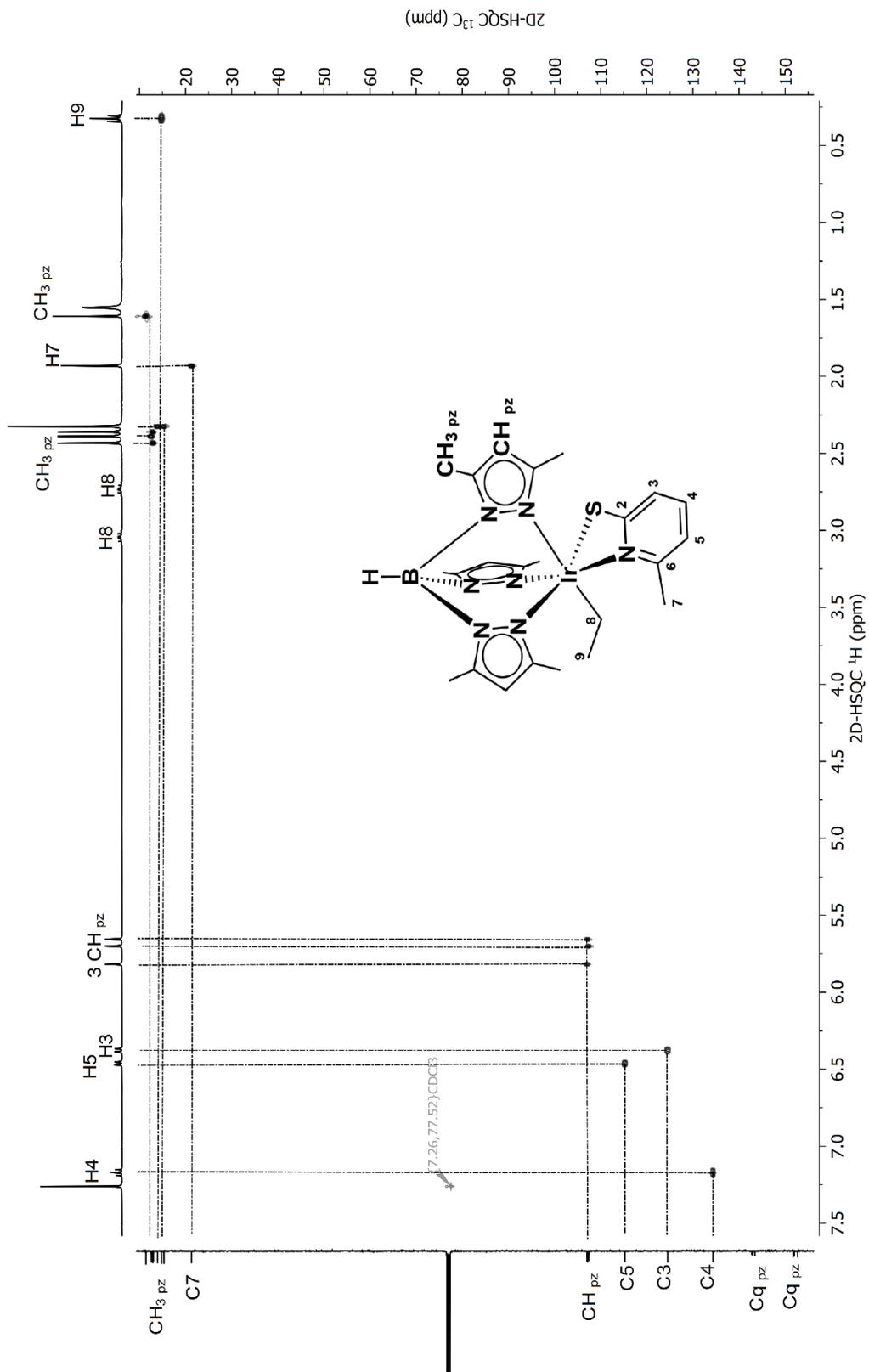


Figura 48: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo **2** en CDCl_3 .

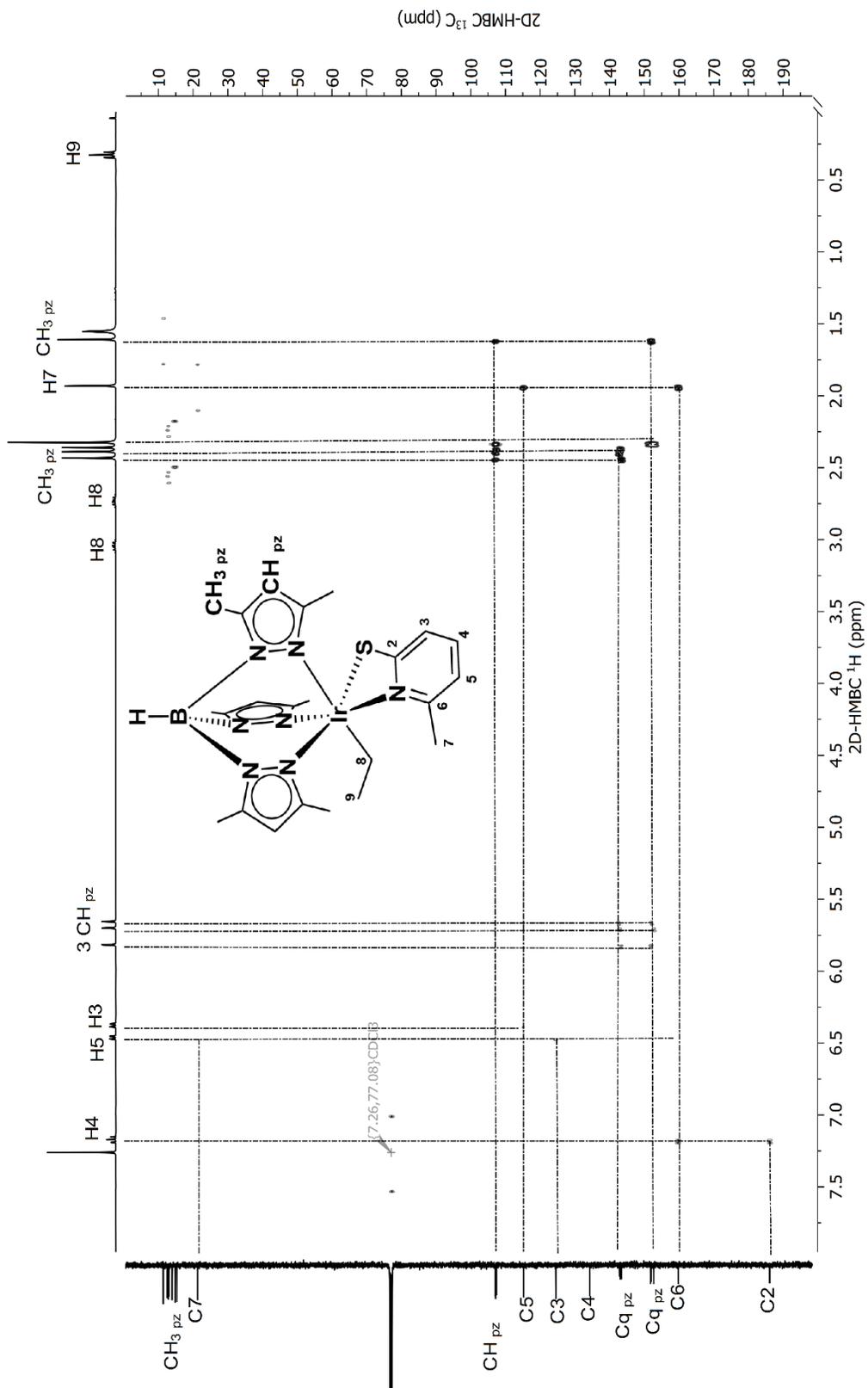


Figura 49: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo **2** en CDCl_3 .

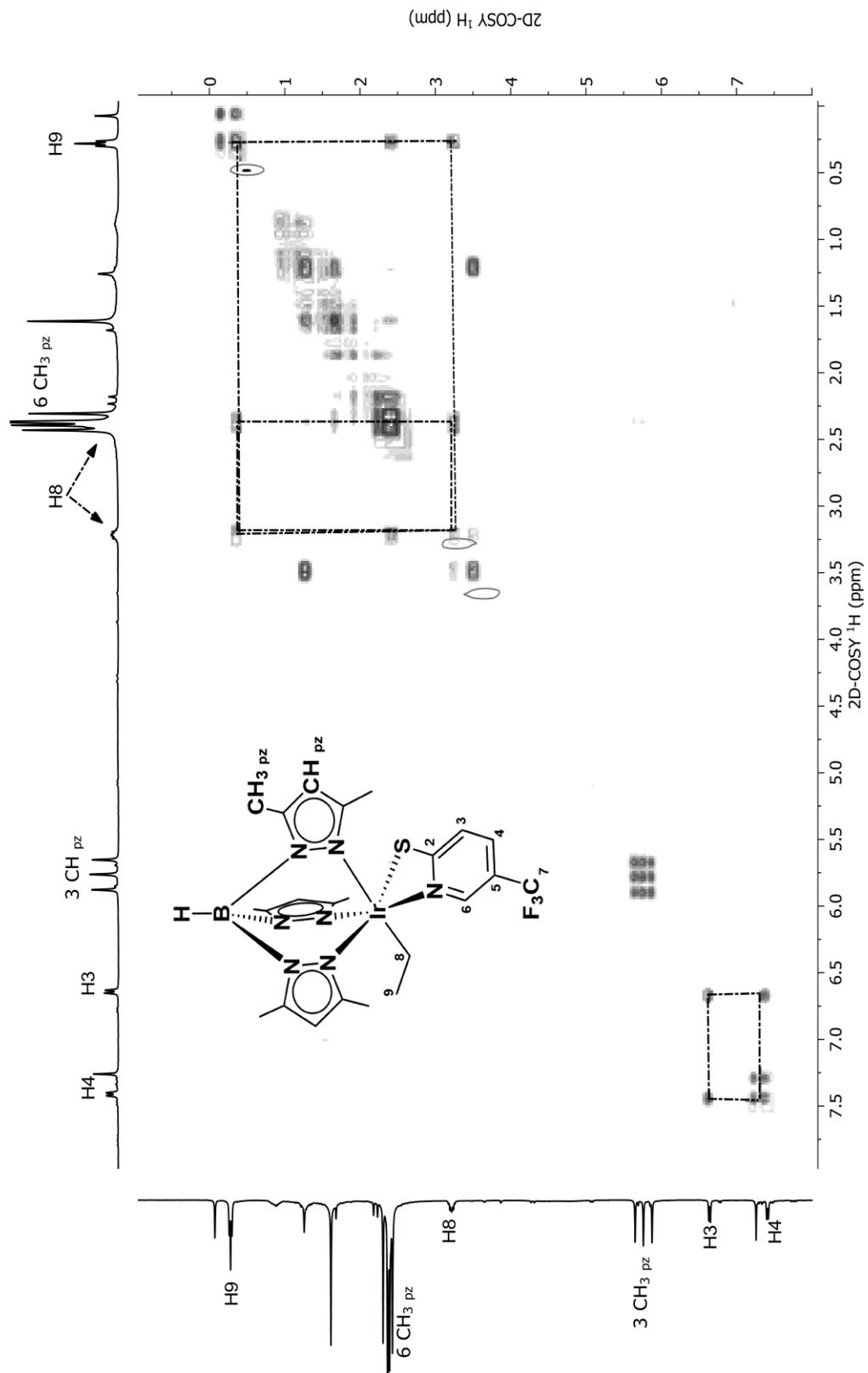


Figura 50: Espectro COSY para el complejo **3** en CDCl₃.

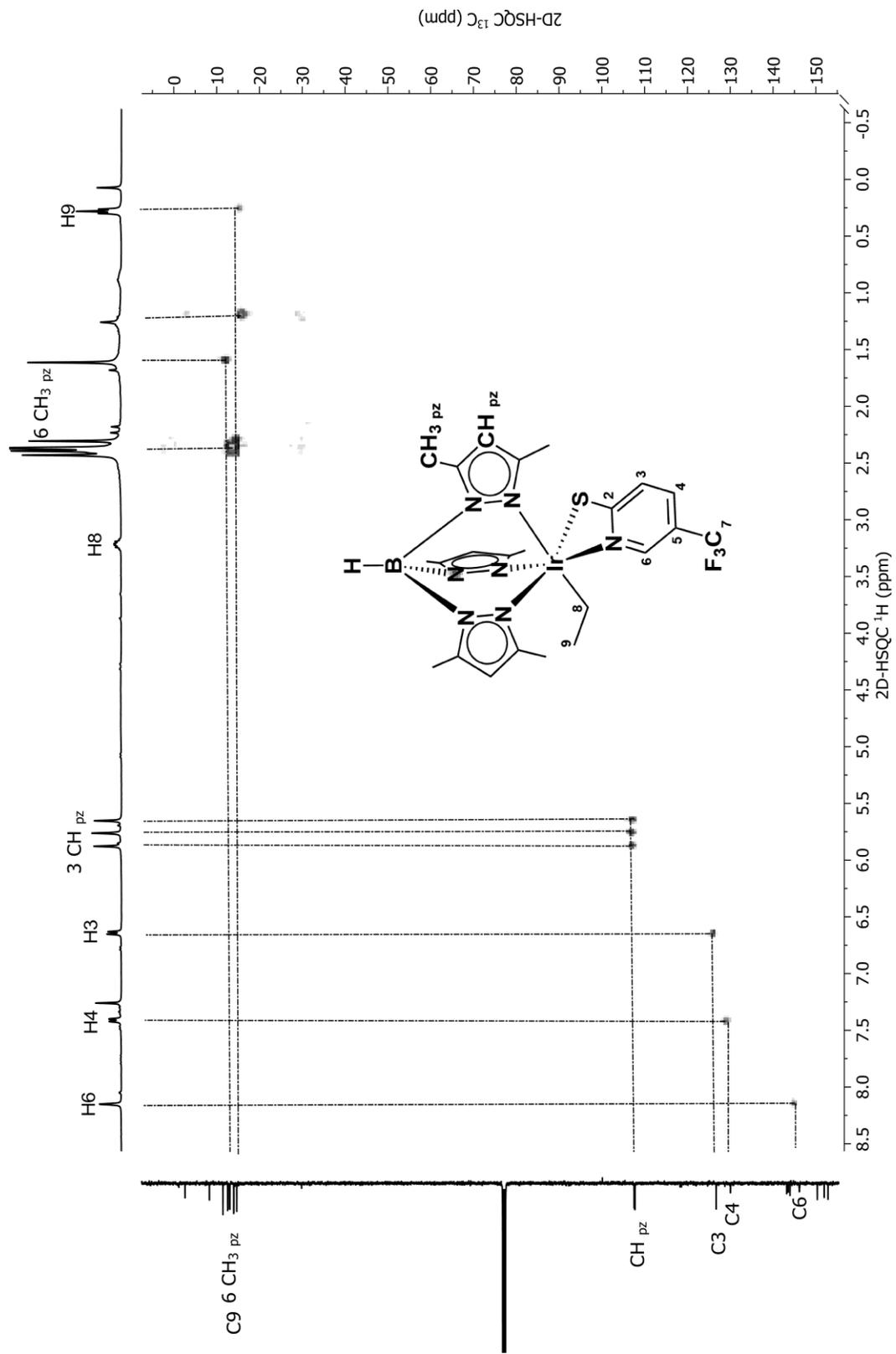


Figura 51: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo **3** en CDCl_3 .

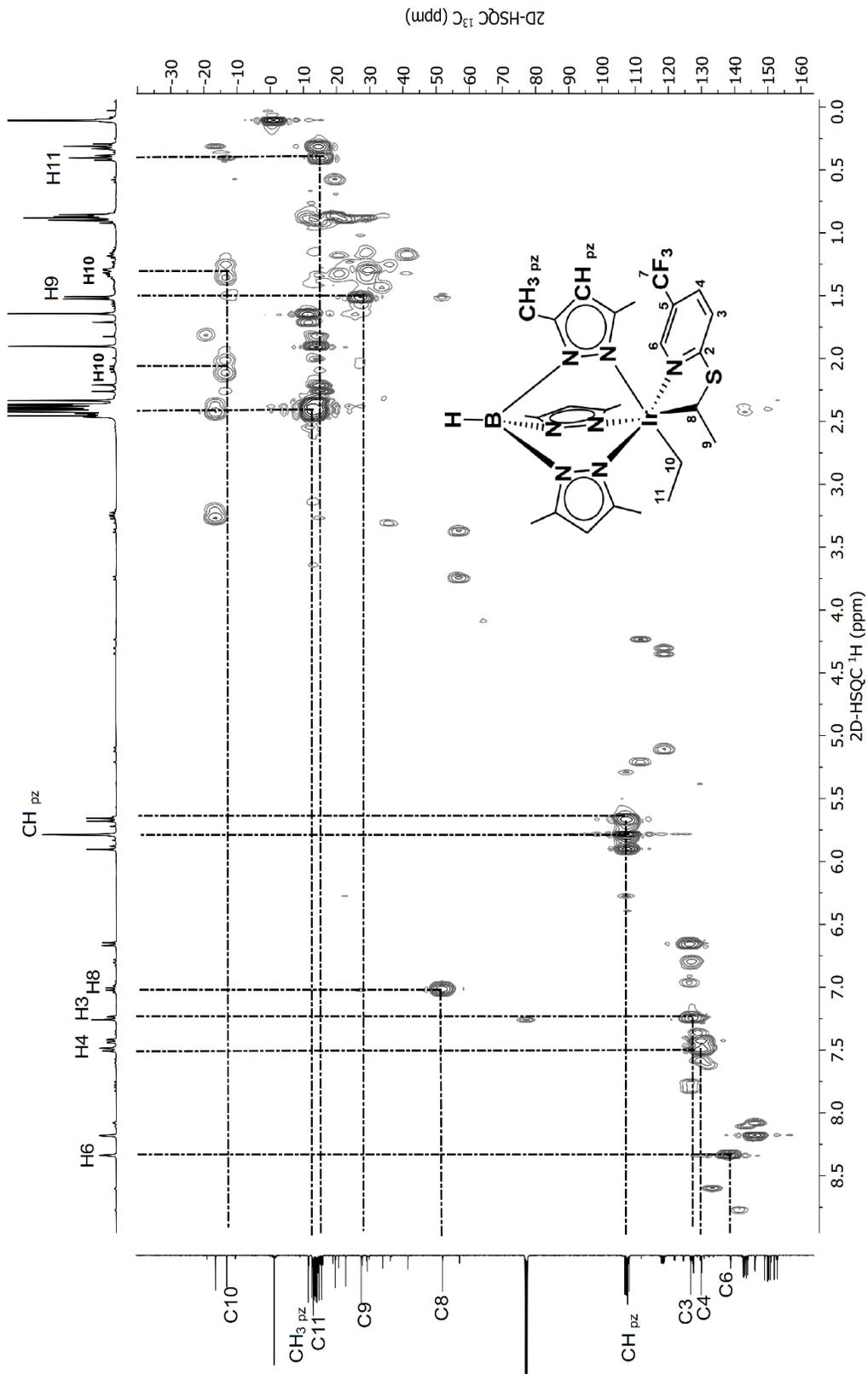


Figura 53: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo 4 en CDCl_3 .

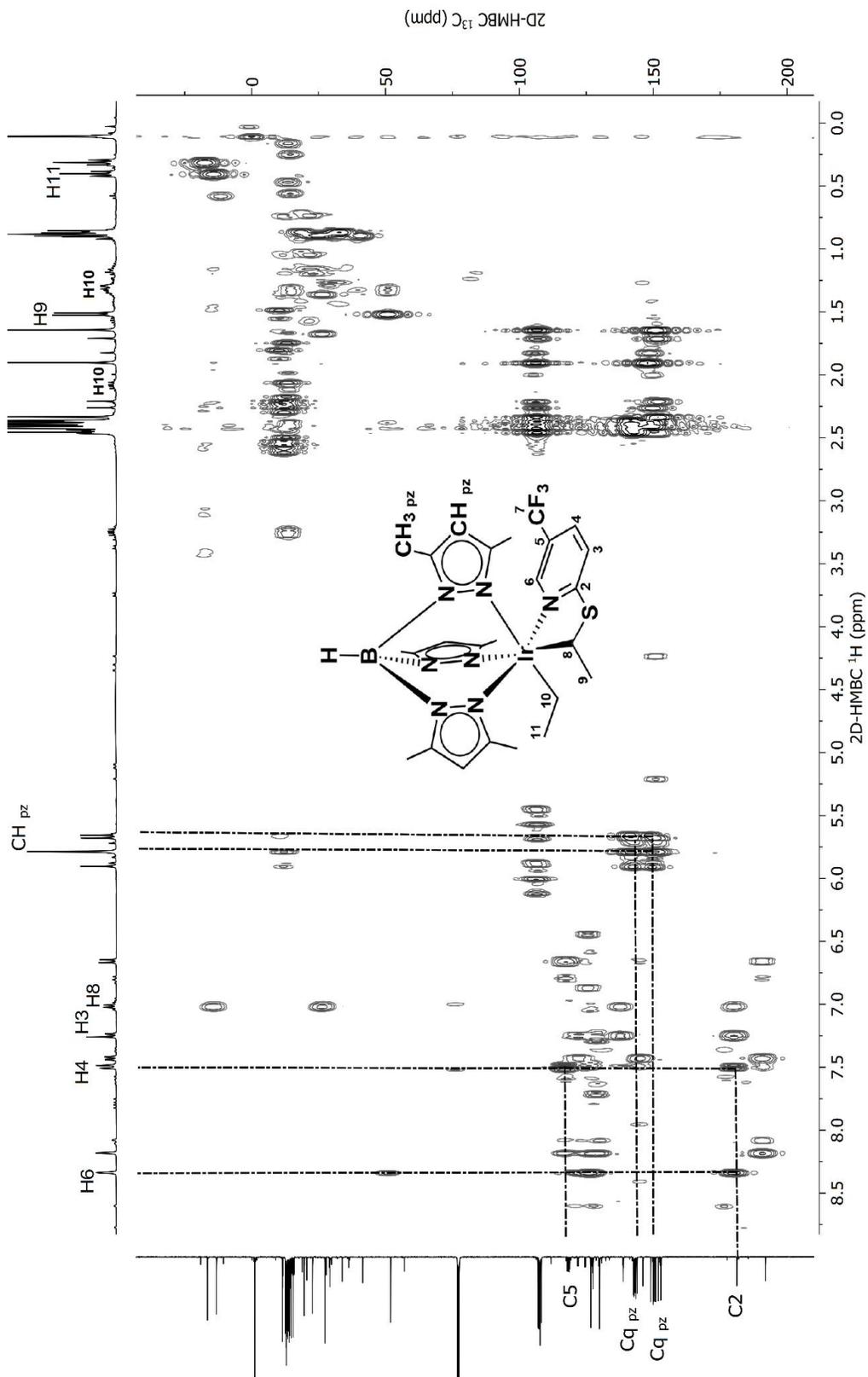


Figura 54: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo **4** en CDCl_3 .

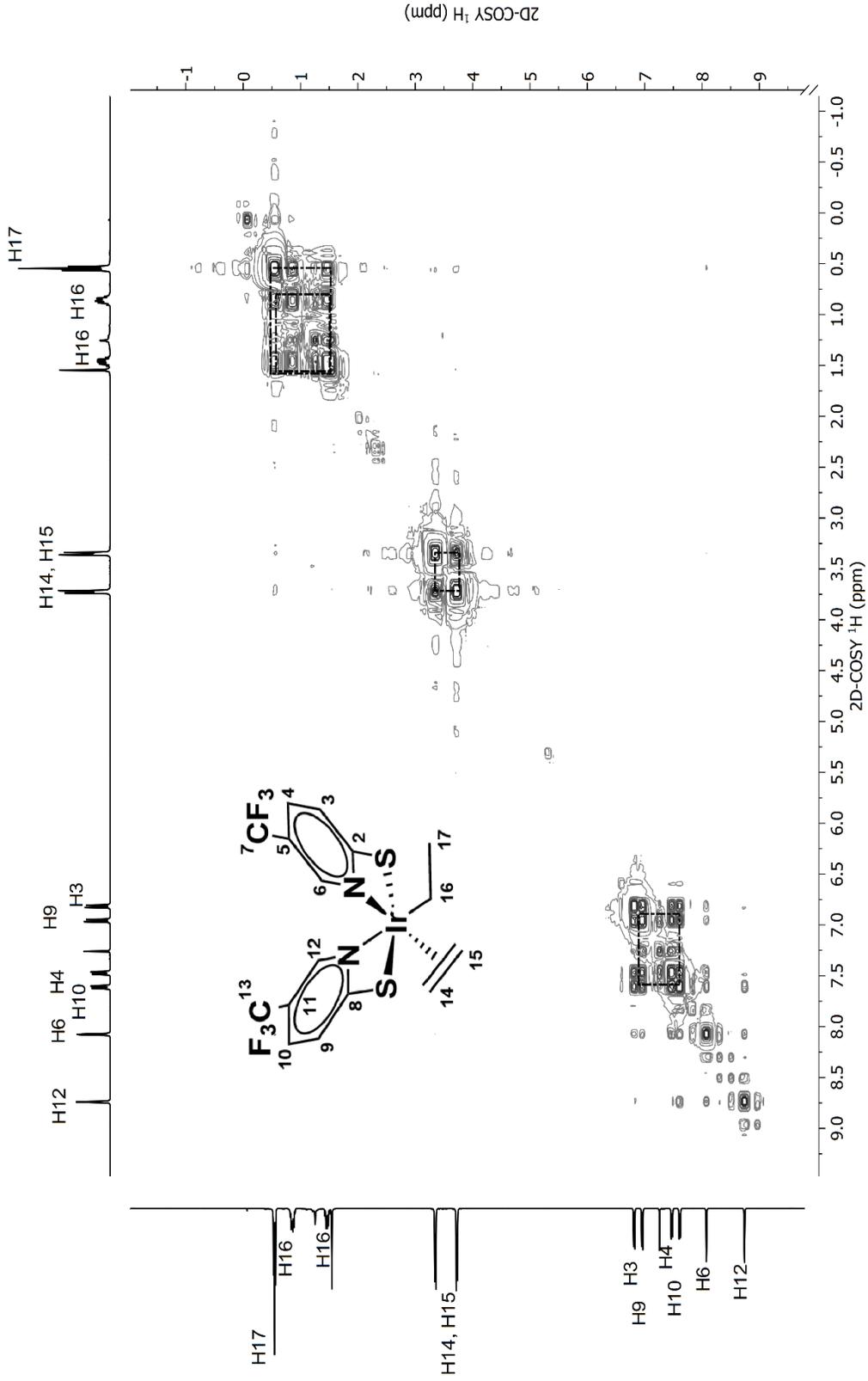


Figura 55: Espectro COSY para el complejo **5** en CDCl_3 .

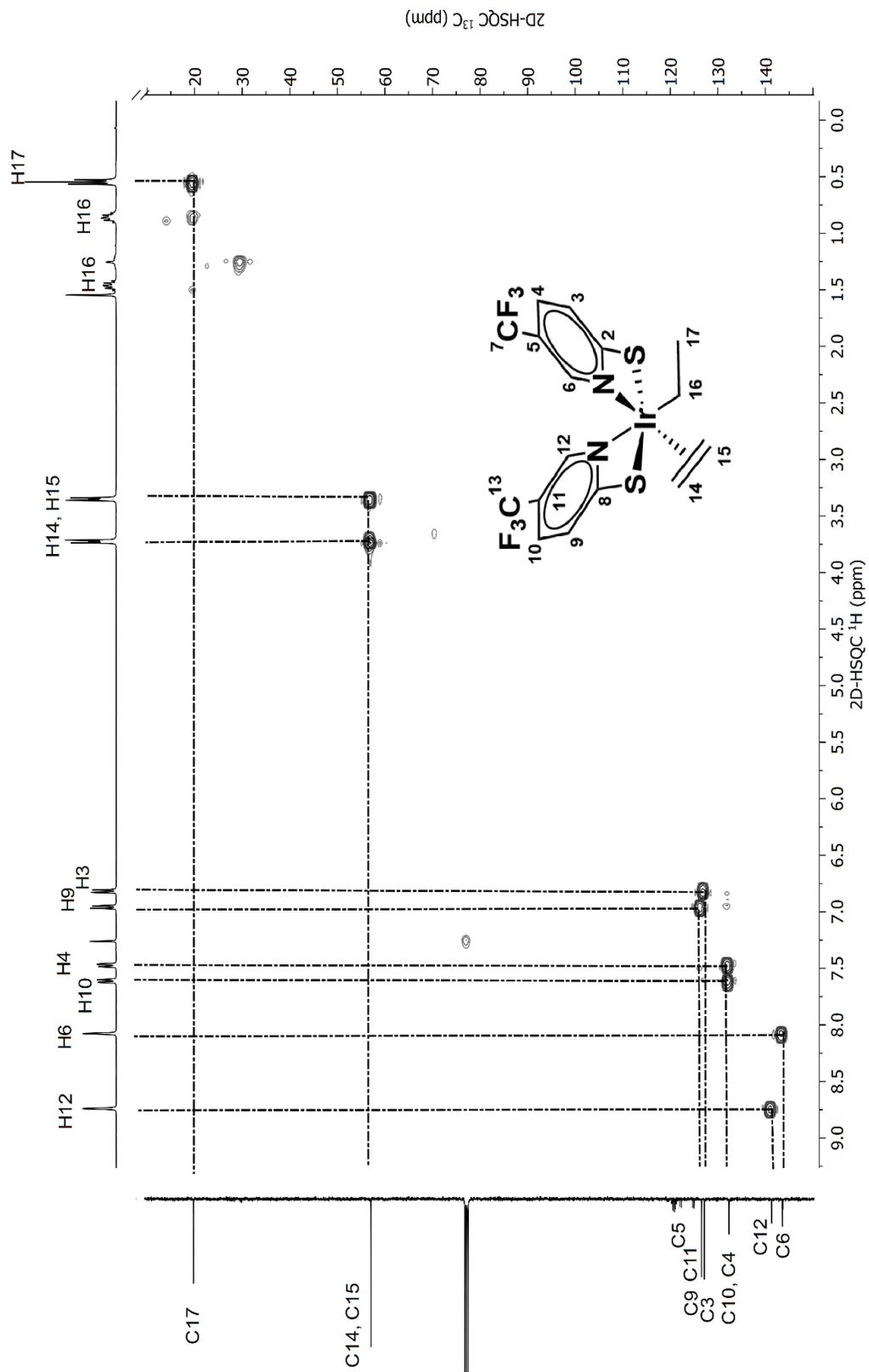


Figura 56: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo **5** en CDCl_3 .

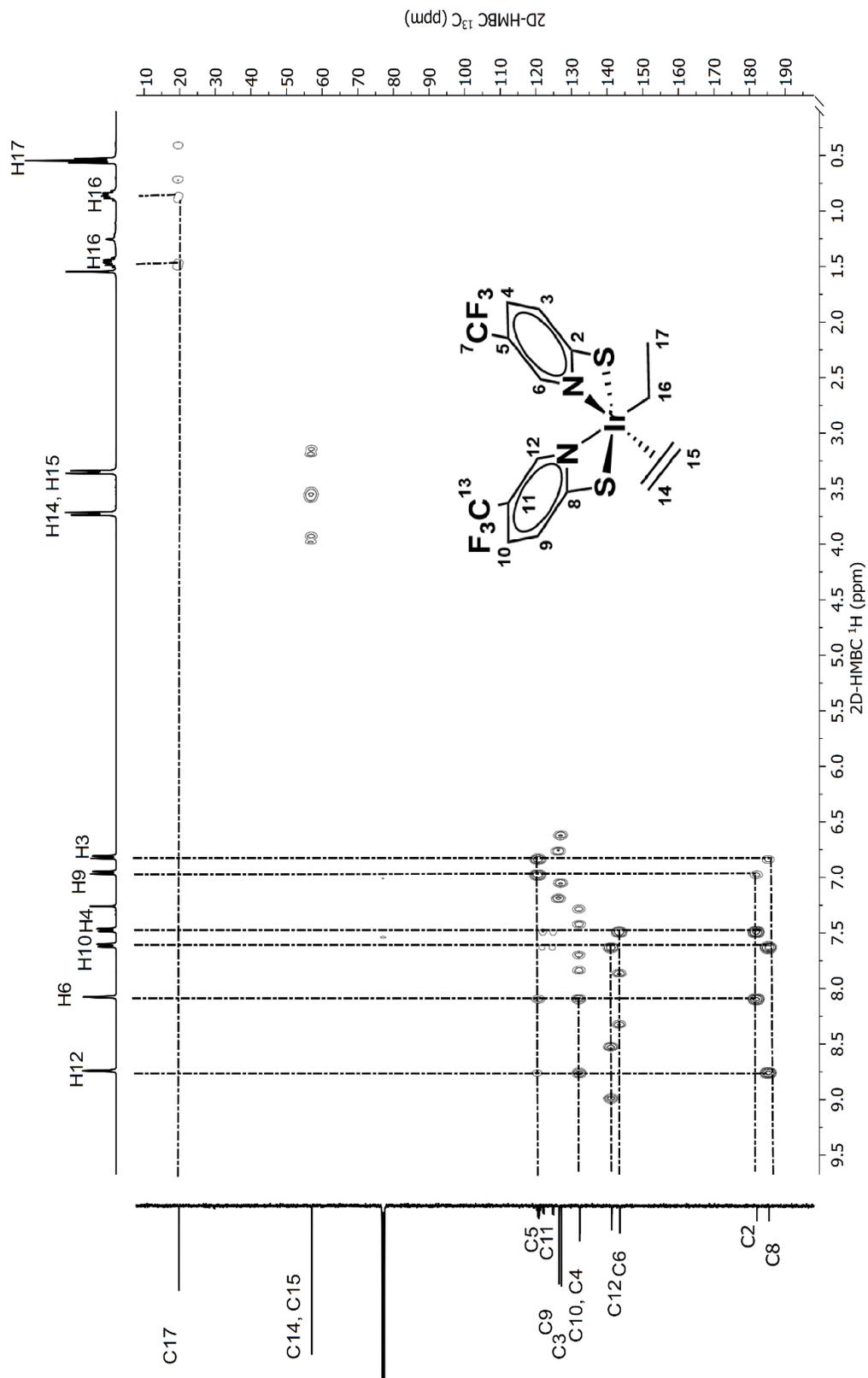


Figura 57: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo **5** en CDCl_3 .

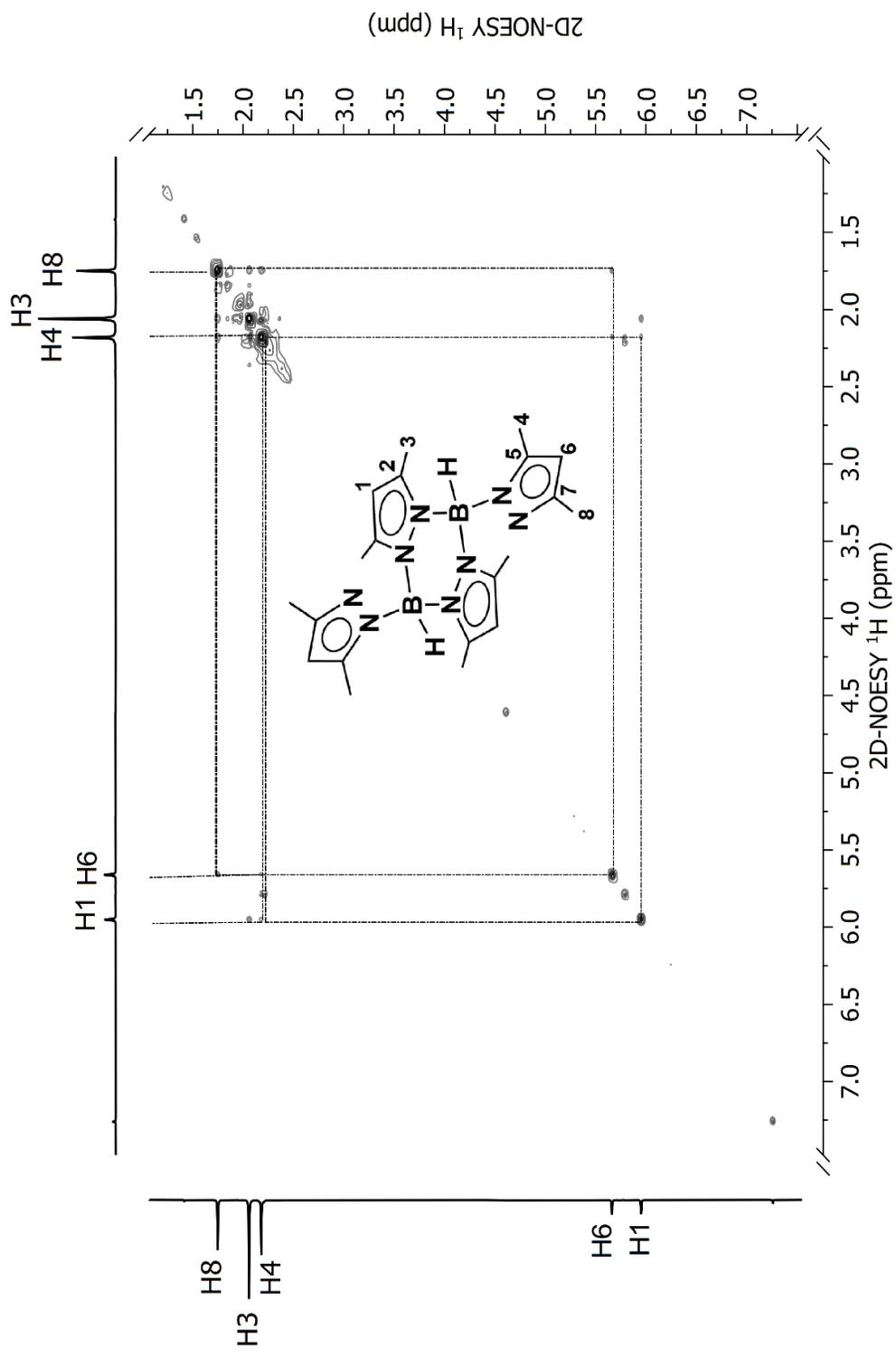


Figura 58: Espectro NOESY para el complejo **6** en CDCl₃.

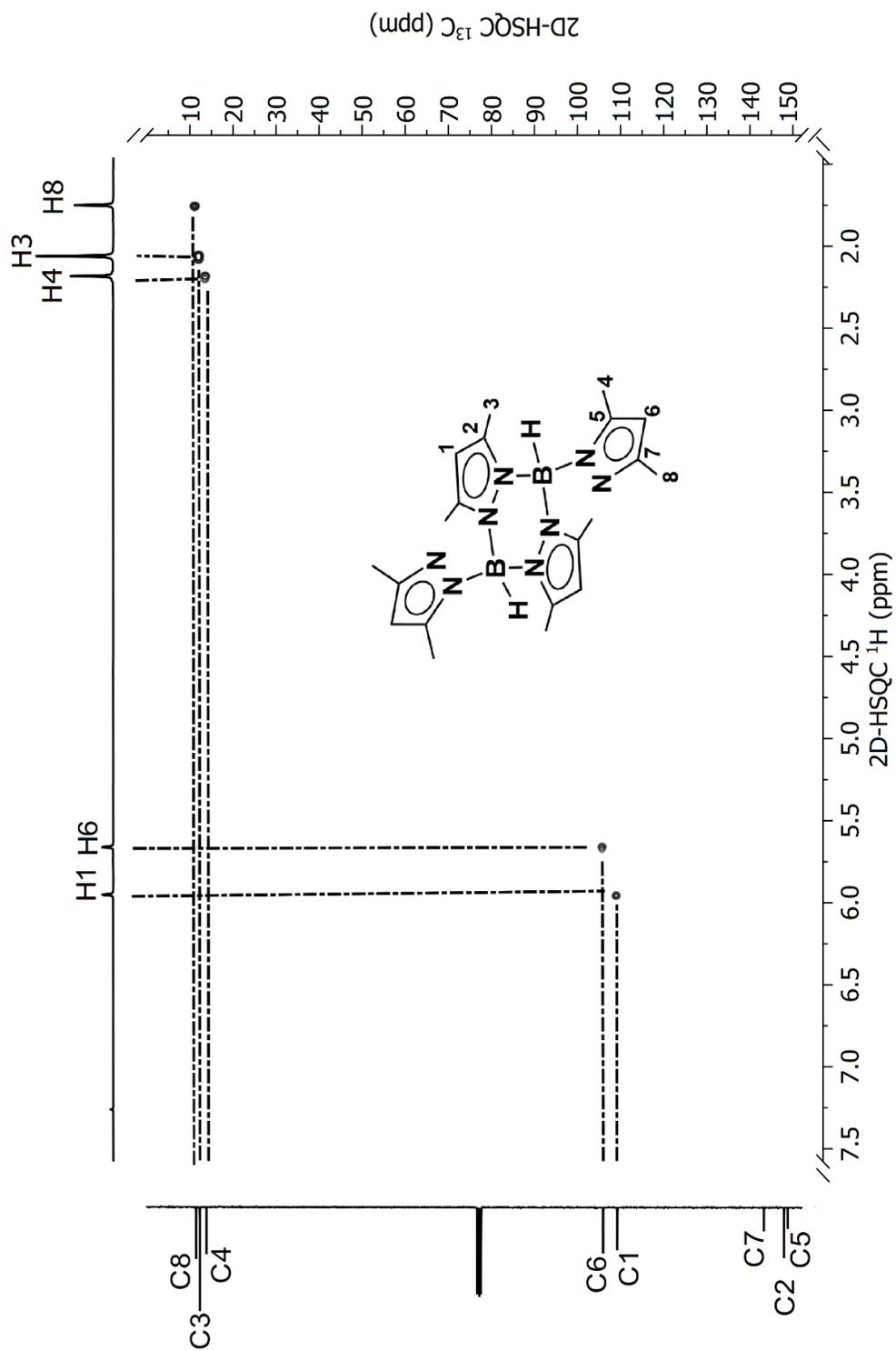


Figura 59: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo 6 en CDCl_3 .

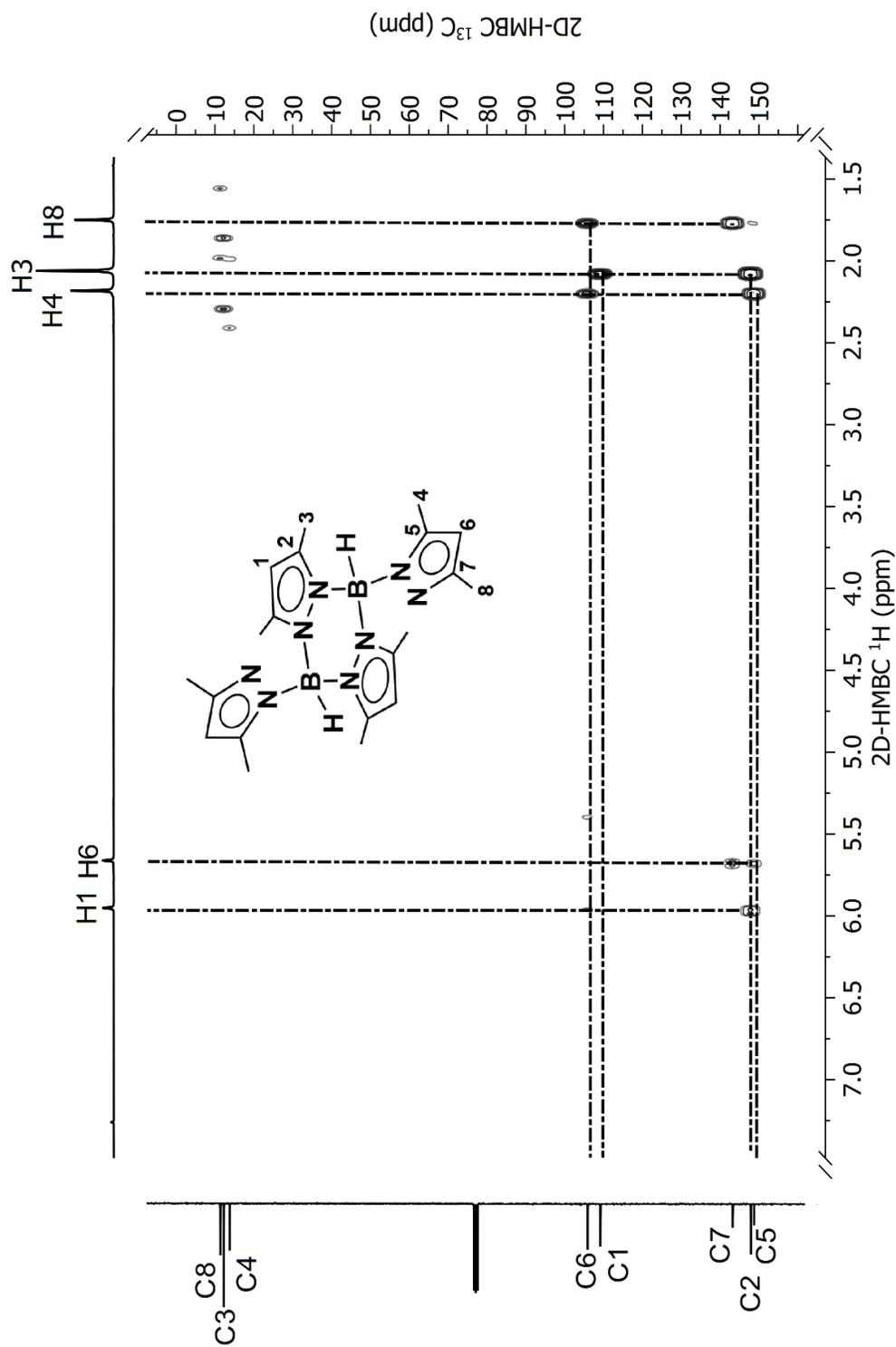


Figura 60: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo **6** en CDCl_3 .

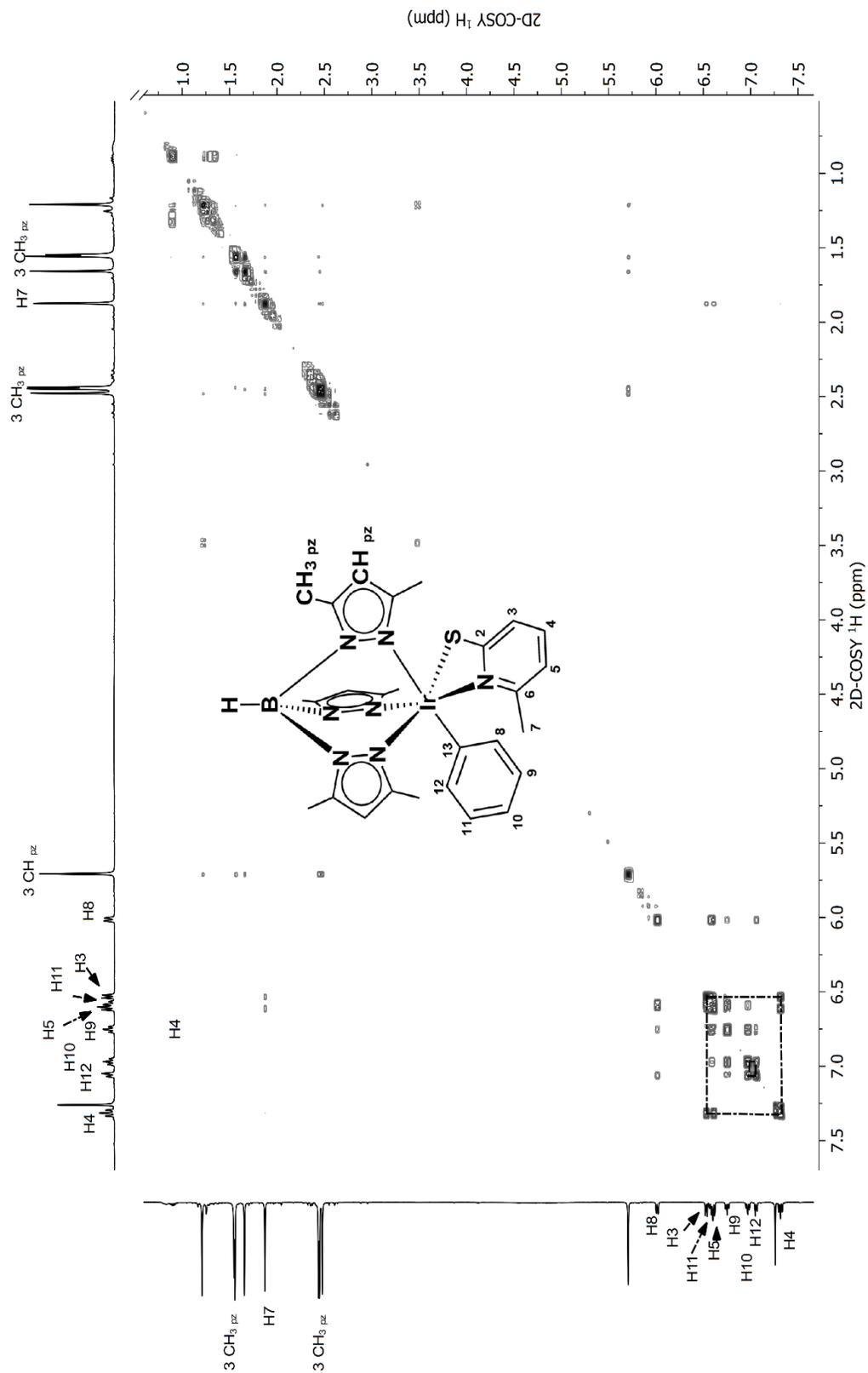


Figura 61: Espectro COSY para el complejo **8** en $CDCl_3$.

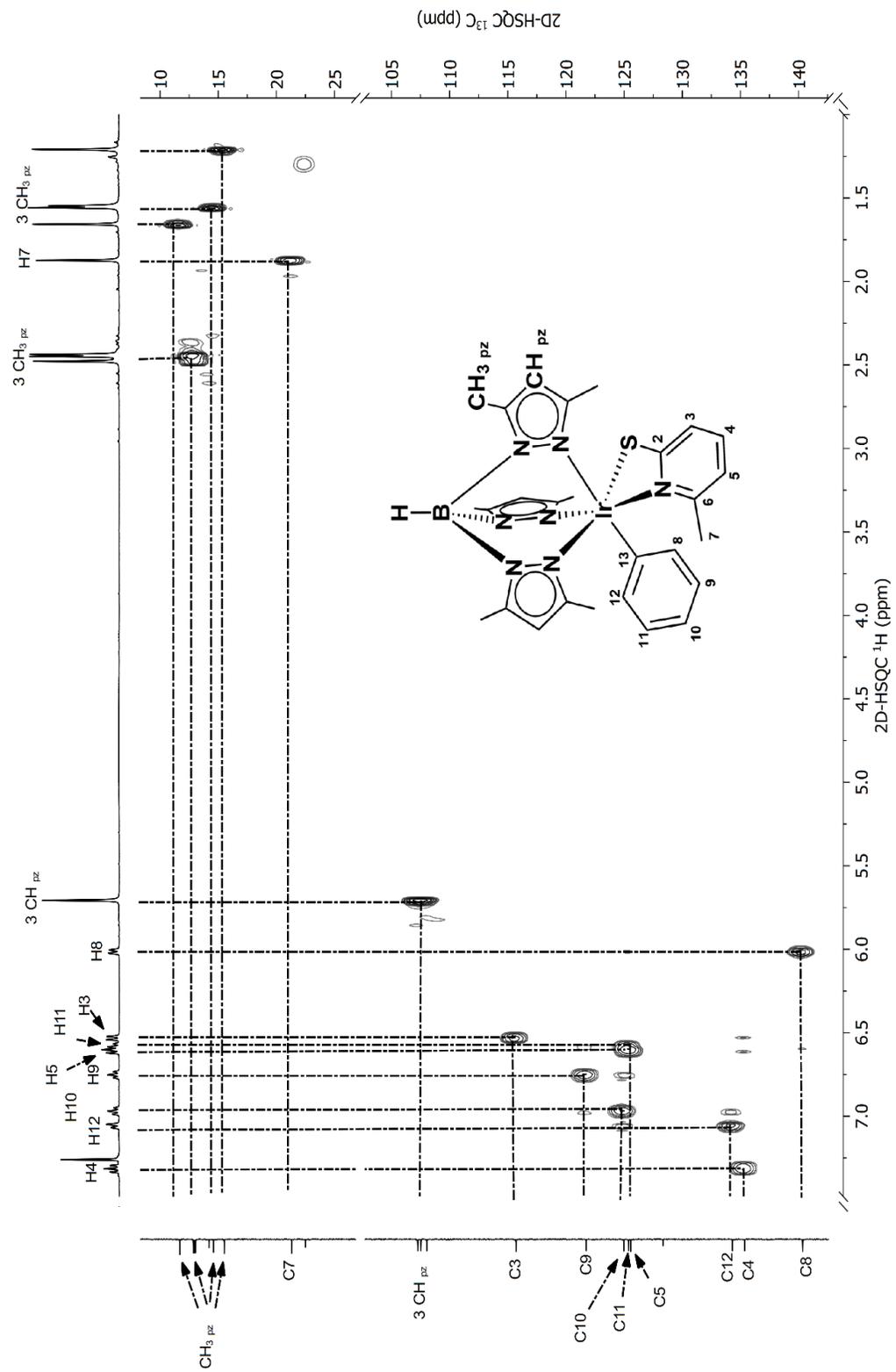


Figura 62: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo **8** en CDCl_3 .

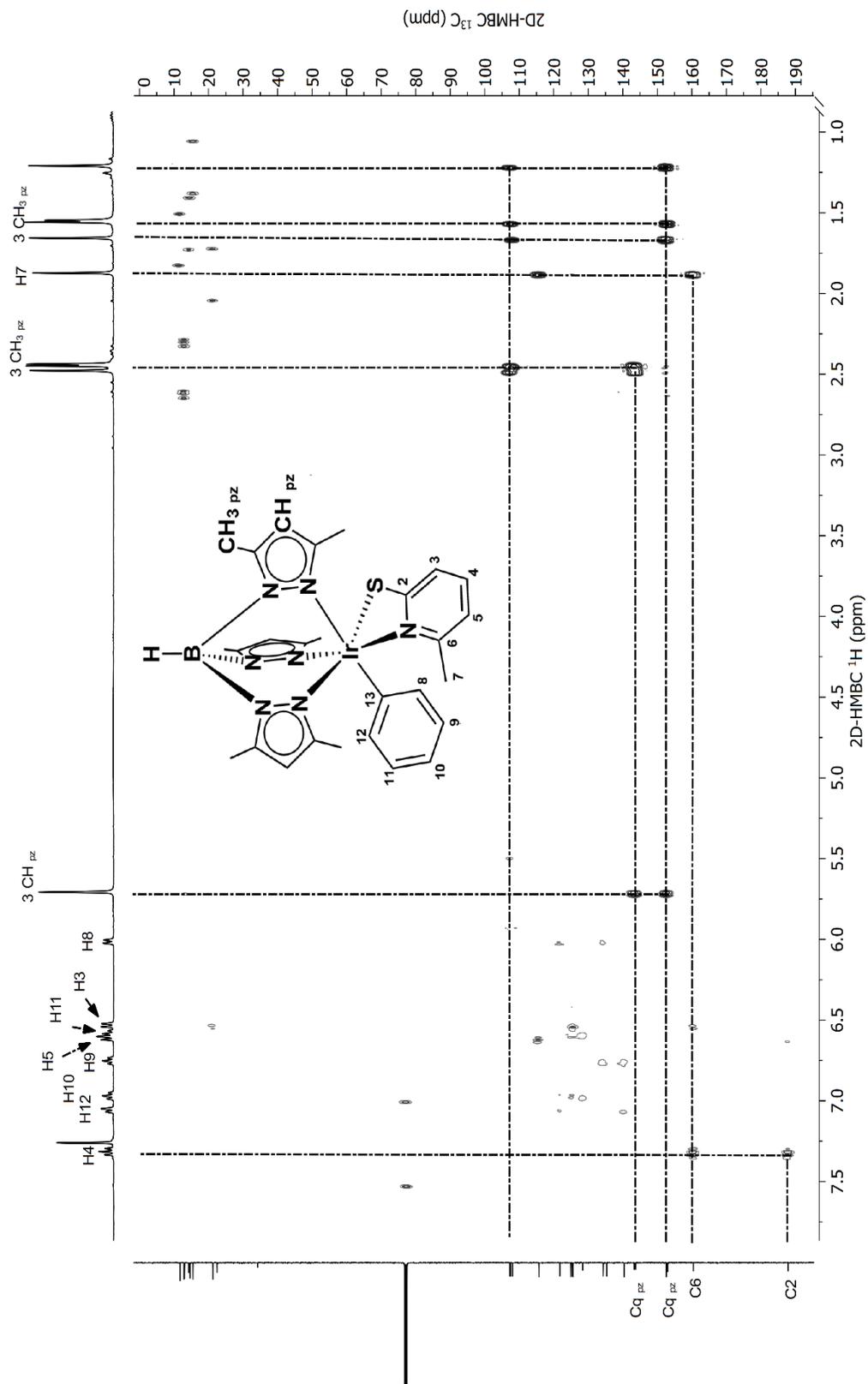


Figura 63: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo **8** en CDCl_3 .

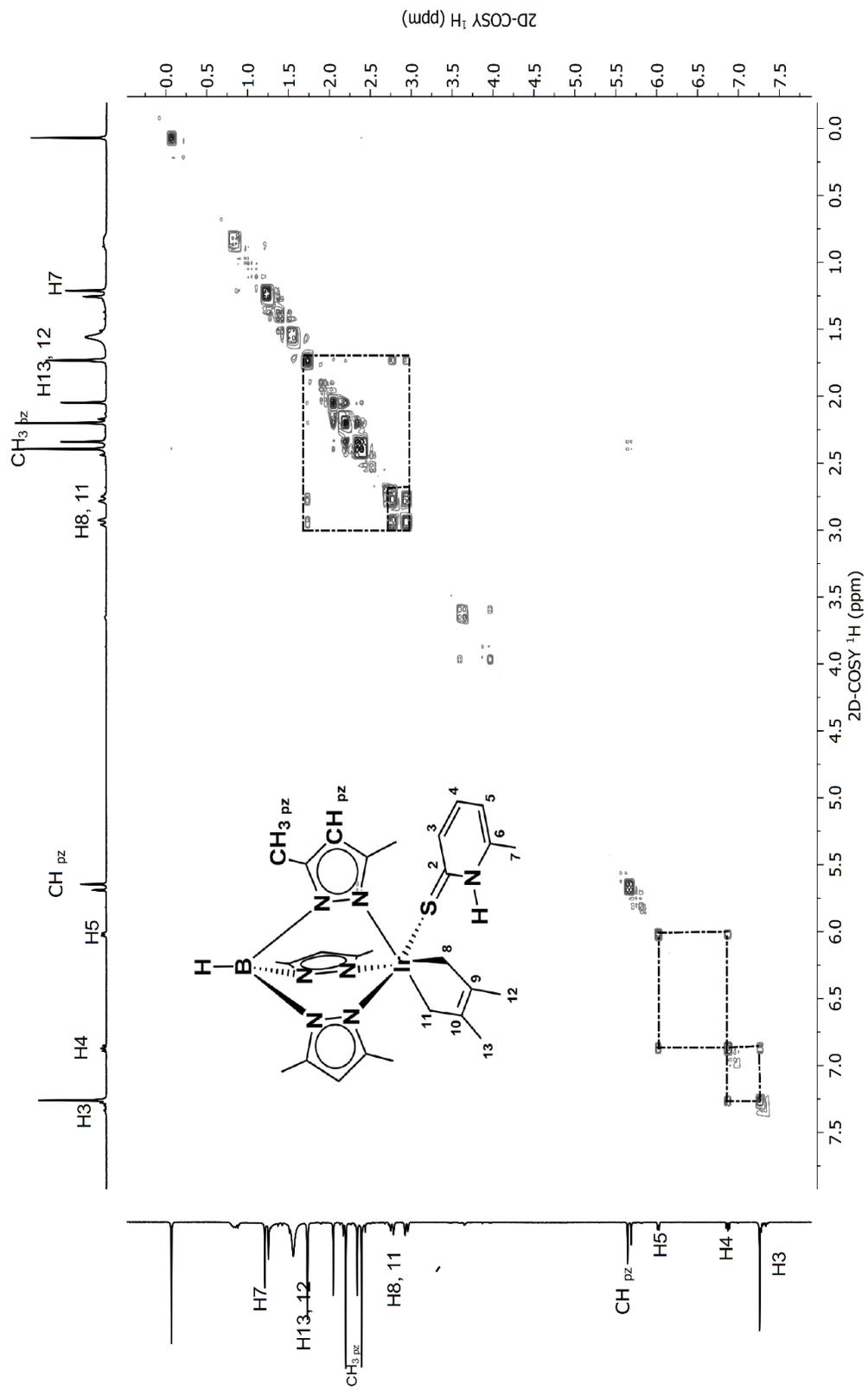


Figura 64: Espectro COSY para el complejo **10** en CDCl₃.

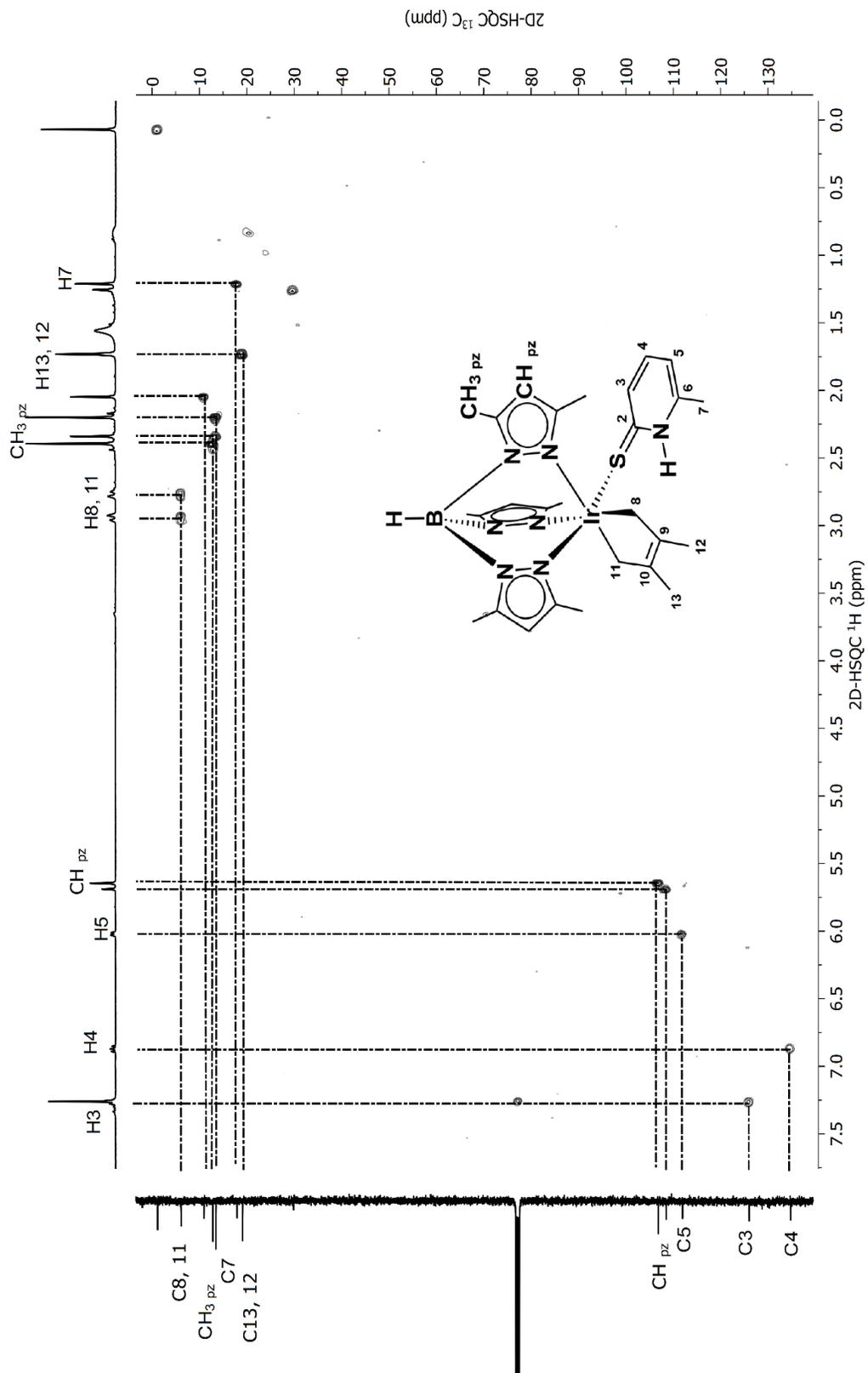


Figura 65: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo **10** en CDCl_3 .

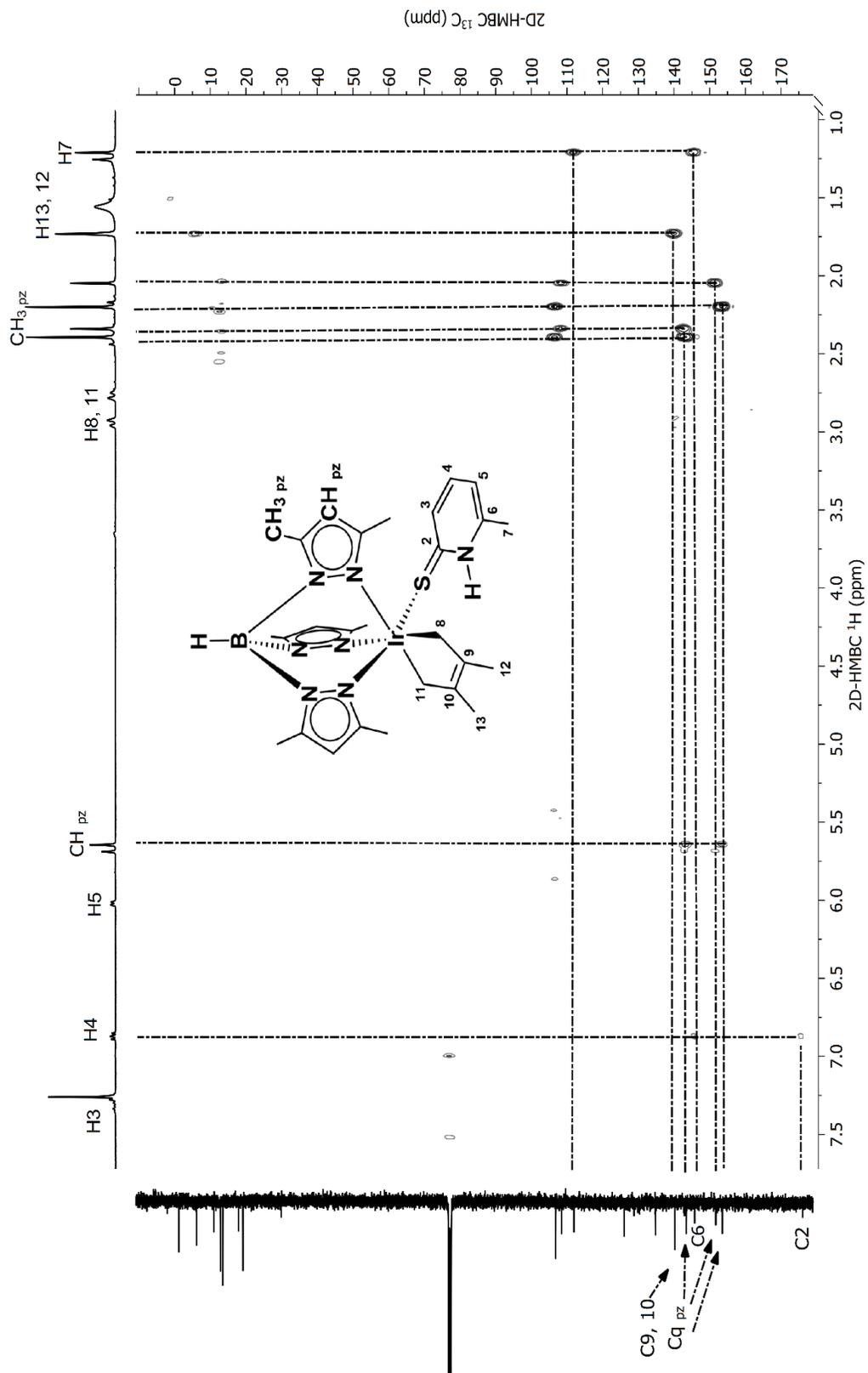


Figura 66: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo 10 en CDCl_3 .

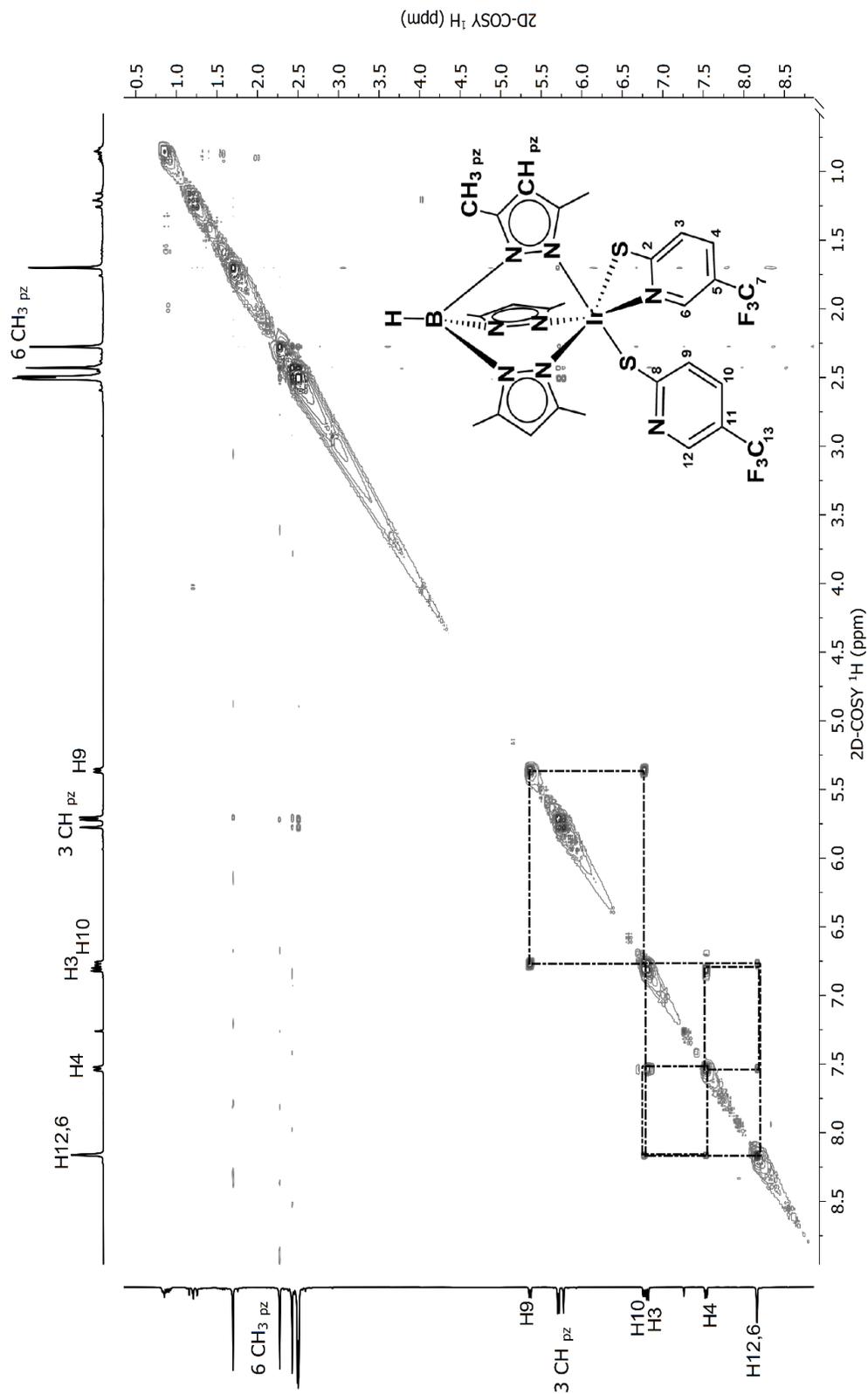


Figura 67: Espectro COSY para el complejo 11 en CDCl_3 .

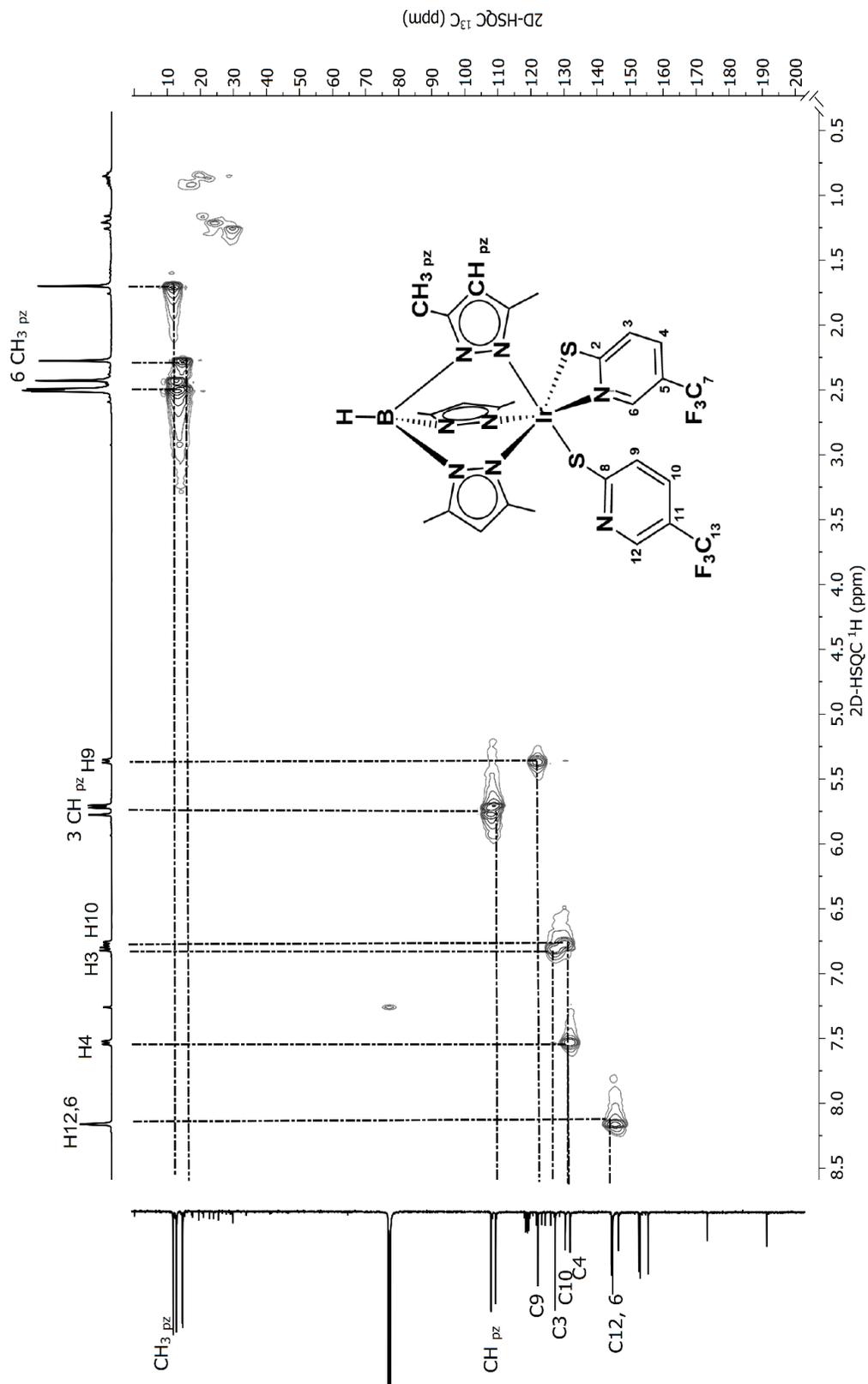


Figura 68: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo **11** en CDCl_3 .

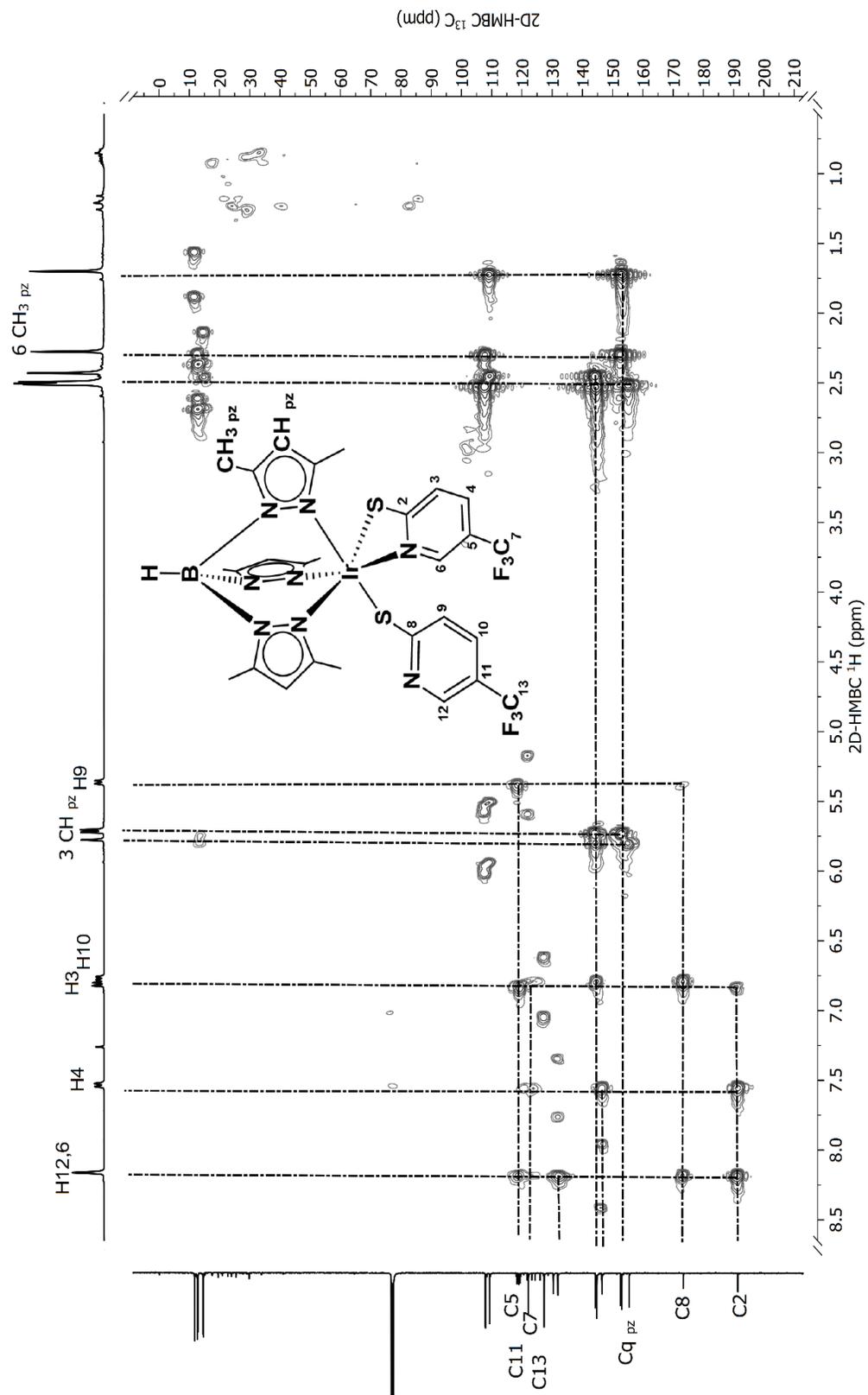


Figura 69: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo **11** en CDCl_3 .

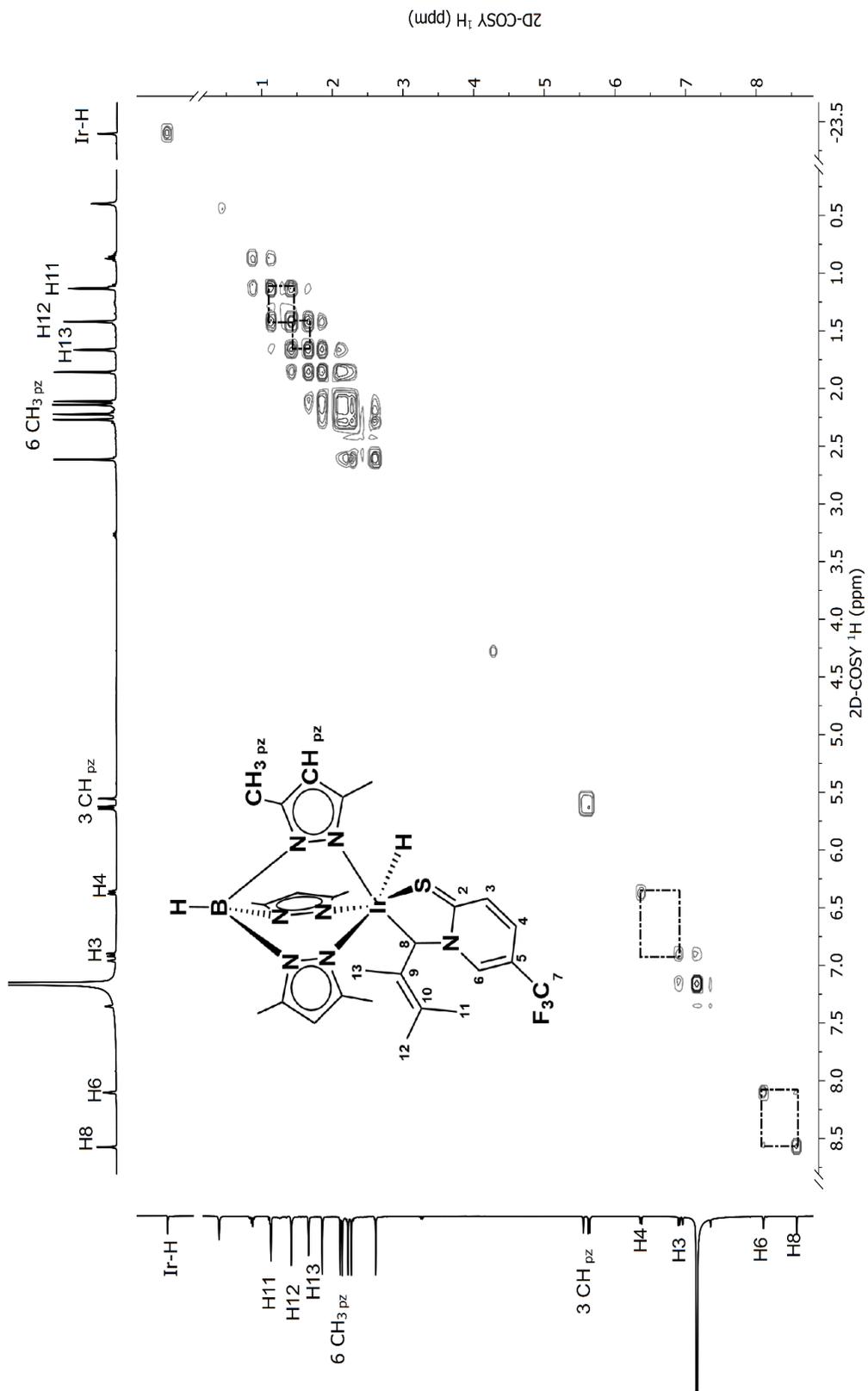


Figura 70: Espectro COSY para el complejo **12** en C_6D_6 .

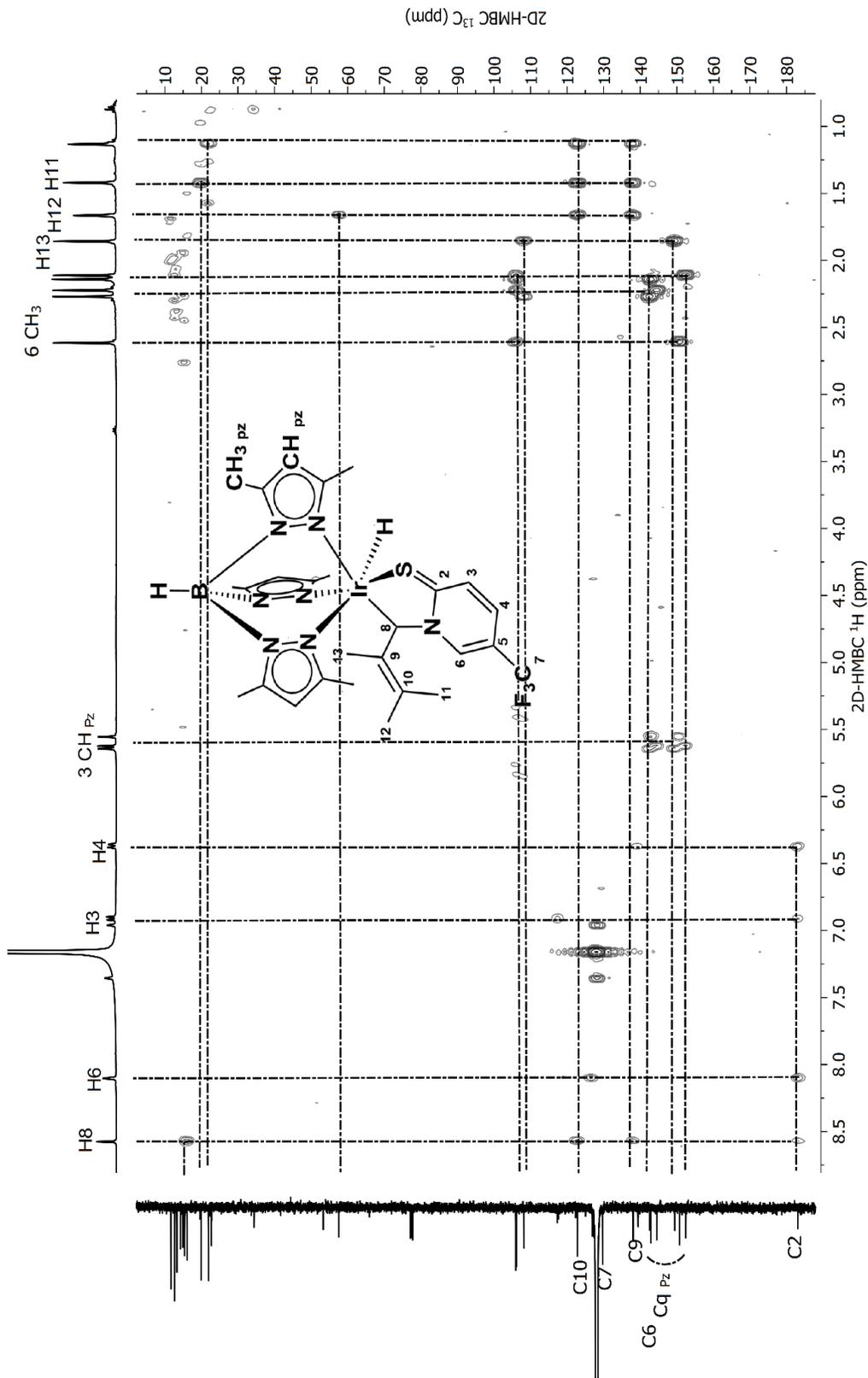


Figura 72: Espectro HMBC ^1H - ^{13}C para el complejo 12 en C_6D_6 .

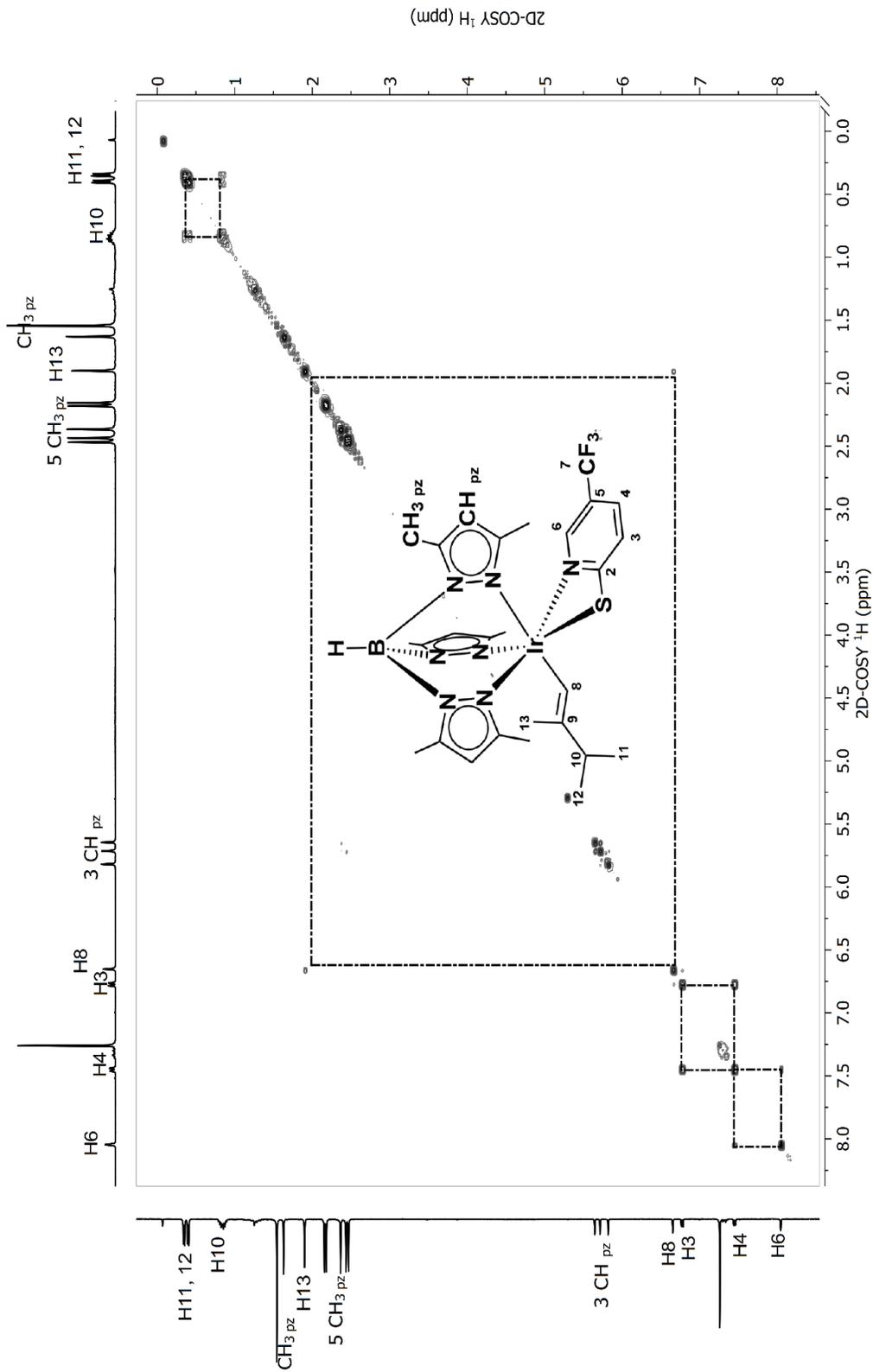


Figura 73: Espectro COSY para el complejo **13** en CDCl_3 .

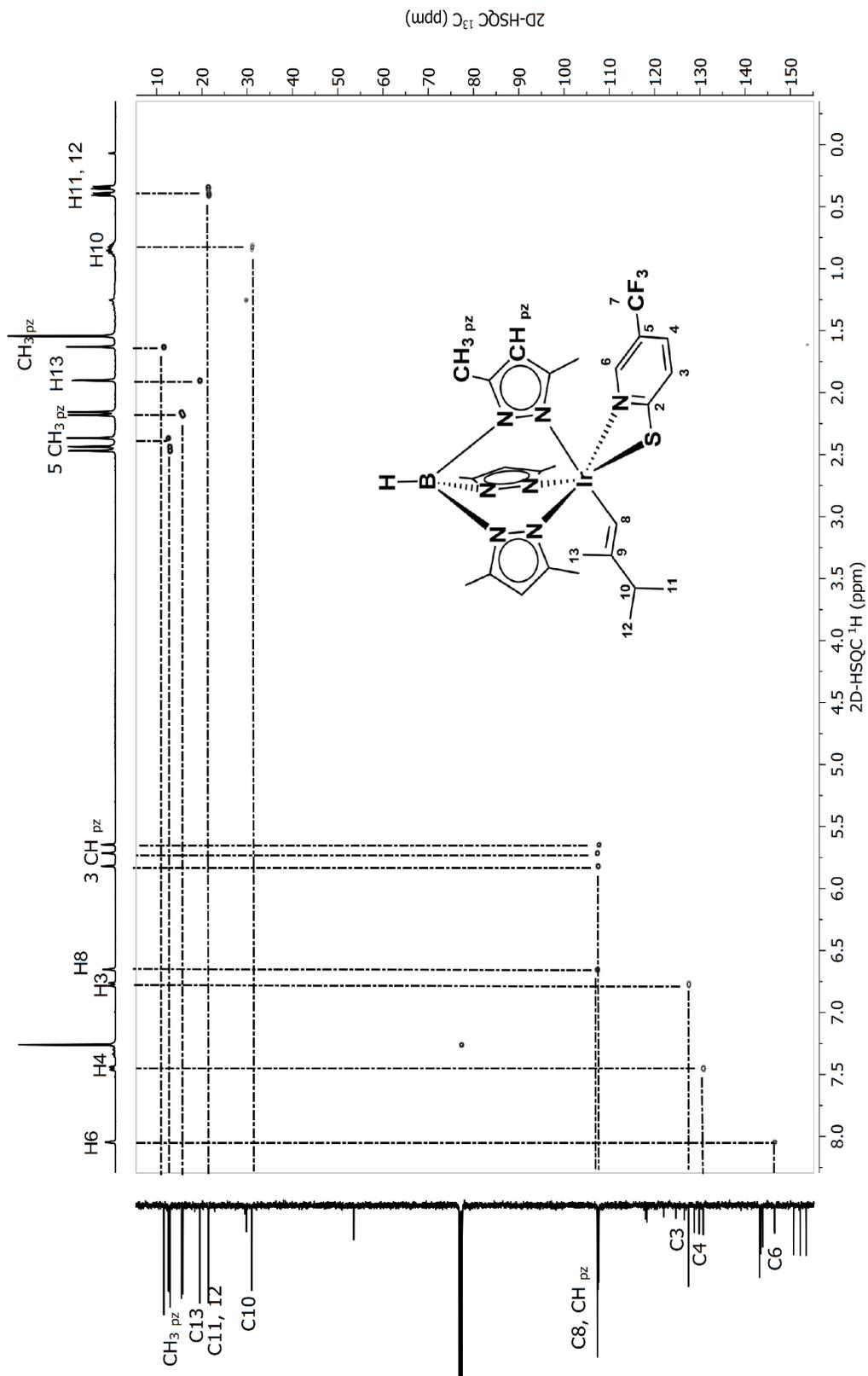


Figura 74: Espectro HSQC ^1H - ^{13}C para el complejo **13** en CDCl_3 .

Capítulo 7. Apéndice Cristalografía

En este Apéndice se recopilan los datos cristalográficos y una colección de distancias y ángulos de enlace seleccionados, en forma de Tablas numeradas consecutivamente desde **Tabla 3** a **20** para los complejos **5, 6, 9, 11, 12** y **13**, los cuales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal.

Complejo 5

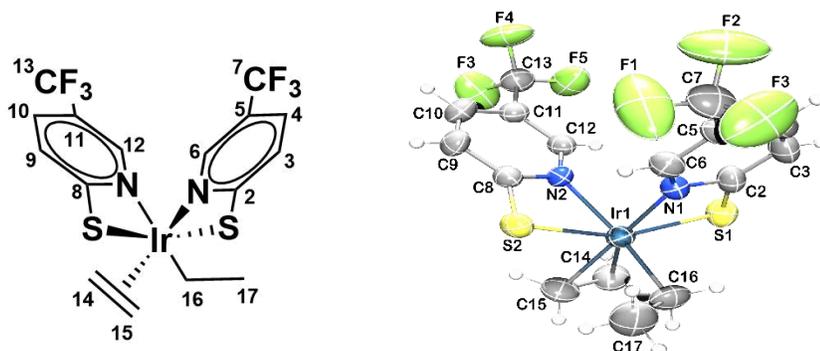


Tabla 3: Datos cristalográficos del complejo **5**.

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} /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 / e Å ⁻³	2.45/-0.98

Tabla 4: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 5.

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 5: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 5.

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)

Complejo 6

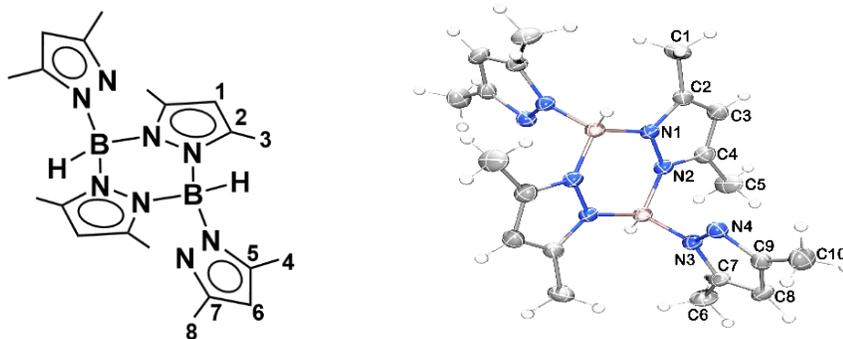


Tabla 6: Datos cristalográficos del complejo **6**.

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)
<i>b</i> /Å	11.053(3)
<i>c</i> /Å	14.205(3)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volume/Å ³	2202.1(9)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} /cm ³	1.219
μ /mm ⁻¹	0.076
<i>F</i> (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/°	5.5 to 50.484
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflections collected	44264
Independent reflections	1995 [<i>R</i> _{int} = 0.0403, <i>R</i> _{sigma} = 0.0201]
Data/restraints/parameters	1995/0/140
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.138
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0417, <i>wR</i> ₂ = 0.1207
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0445, <i>wR</i> ₂ = 0.1235
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.25/-0.27

Tabla 7: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 6.

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 8: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 6.

Átomos	Angulo/°	Átomos	Angulo/°
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)		

Complejo 9

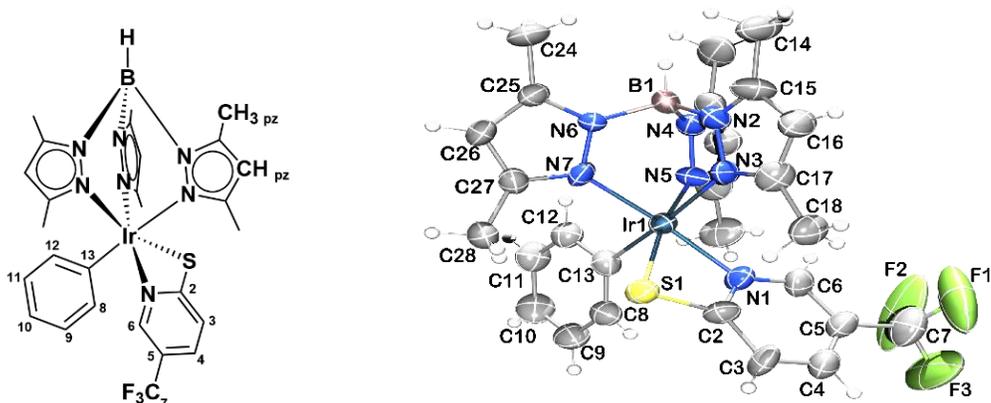


Tabla 9: Datos cristalográficos del complejo **9**.

Empirical formula	C ₂₇ H ₃₀ BF ₃ IrN ₇ S
Formula weight	744.645
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> ₂ 1/n
<i>a</i> /Å	11.3418(7)
<i>b</i> /Å	15.6560(9)
<i>c</i> /Å	18.4170(11)
α /°	90
β /°	92.598(6)
γ /°	90
Volume/Å ³	3266.9(3)
Z	4
ρ_{calc} /cm ³	1.514
μ /mm ⁻¹	4.195
F(000)	1461.7
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	6.16 to 59.32
Index ranges	-14 \leq h \leq 12, -21 \leq k \leq 21, -19 \leq l \leq 25
Reflections collected	29423
Independent reflections	8163 [R _{int} = 0.0658, R _{sigma} = 0.0843]
Data/restraints/parameters	8163/0/367
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0832, wR ₂ = 0.2494
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1317, wR ₂ = 0.2962
Largest diff. Peak/hole / e Å ⁻³	7.71/-2.06

Tabla 10: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo **9**.

Enlace	Distancia/Å	Enlace	Distancia/Å
Ir1-S1	2.384(3)	C2-C3	1.453(19)
Ir1-N1	2.050(11)	C3-C4	1.32(2)
Ir1-N3	2.168(11)	C4-C5	1.43(2)
Ir1-N5	2.064(11)	C5-C6	1.39(2)
Ir1-N7	2.041(10)	C5-C7	1.47(3)
Ir1-C13	2.047(13)	C8-C9	1.40(2)
S1-C2	1.748(14)	C8-C13	1.356(19)
F1-C7	1.29(3)	C9-C10	1.38(2)
F2-C7	1.26(3)	C10-C11	1.45(2)
F3-C7	1.26(3)	C11-C12	1.37(2)
N1-C2	1.300(17)	C12-C13	1.41(2)
N1-C6	1.349(18)	C14-C15	1.51(2)
N2-N3	1.386(15)	C15-C16	1.38(2)
N2-C15	1.286(19)	C16-C17	1.39(2)
N2-B1	1.55(2)	C17-C18	1.48(2)
N3-C17	1.415(19)	C19-C20	1.48(2)
N4-N5	1.390(15)	C20-C21	1.45(2)
N4-C20	1.323(18)	C21-C22	1.41(2)
N4-B1	1.51(2)	C22-C23	1.45(2)
N5-C22	1.360(19)	C24-C25	1.517(18)
N6-N7	1.371(14)	C25-C26	1.40(2)
N6-C25	1.334(16)	C26-C27	1.375(18)
N6-B1	1.528(17)	C27-C28	1.501(19)
N7-C27	1.339(17)		

Tabla 11: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo **9**.

Átomos	Angulo/°	Átomos	Angulo/°
N1-Ir1-S1	68.0(3)	C13-Ir1-N1	92.6(5)
N3-Ir1-S1	95.5(3)	C13-Ir1-N3	174.3(5)
N3-Ir1-N1	91.0(4)	C13-Ir1-N5	89.1(5)
N5-Ir1-S1	169.9(3)	C13-Ir1-N7	91.0(5)
N5-Ir1-N1	101.9(5)	C2-S1-Ir1	79.1(4)
N5-Ir1-N3	85.8(5)	C2-N1-Ir1	103.8(9)
N7-Ir1-S1	101.1(3)	C6-N1-Ir1	134.6(10)
N7-Ir1-N1	168.5(5)	N1-C2-S1	109.1(10)
N7-Ir1-N3	86.3(4)	C3-C2-S1	128.1(11)
N7-Ir1-N5	89.1(5)	C8-C13-Ir1	125.7(11)
C13-Ir1-S1	90.0(4)	C12-C13-Ir1	117.6(10)

Complejo 11

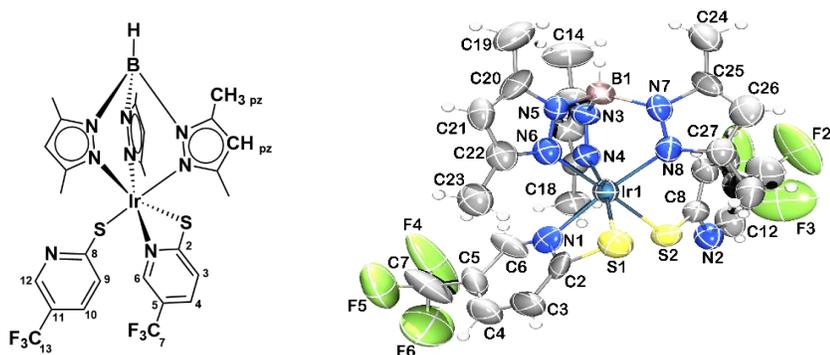


Tabla 12: Datos cristalográficos del complejo 11.

Empirical formula	C ₂₇ H ₂₈ BF ₆ IrN ₈ S ₂
Formula weight	845.6932
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	27.350(4)
b/Å	15.5640(18)
c/Å	19.806(3)
α/°	90
β/°	98.805(15)
γ/°	90
Volume/Å ³	8332(2)
Z	12
ρ _{calc} /cm ³	1.791
μ/mm ⁻¹	4.935
F(000)	4440
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.042 to 58.964
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -15 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	27246
Independent reflections	8719 [R _{int} = 0.0839, R _{sigma} = 0.1231]
Data/restraints/parameters	8719/0/412
Goodness-of-fit on F ²	1.016
Final R indexes [I ≥ 2σ (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 13: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 11.

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 14: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 11.

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)		

Compuesto 12

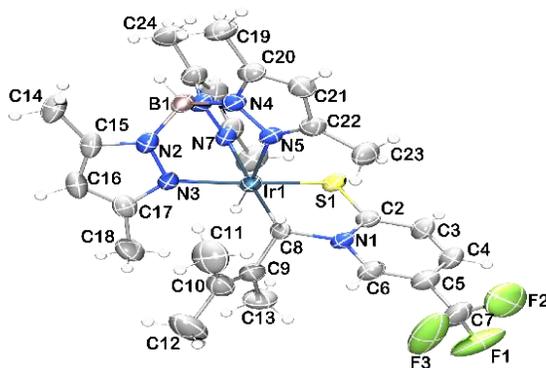
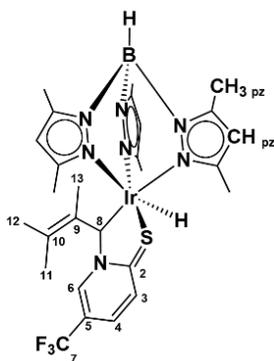


Tabla 15: Datos cristalográficos del complejo 12

Empirical formula	C ₂₇ H ₃₆ BF ₃ IrN ₇ S
Formula weight	750.7
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>I</i> 2/a
<i>a</i> /Å	14.5802(6)
<i>b</i> /Å	9.7115(5)
<i>c</i> /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 K α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	5.876 to 59.408
Index ranges	-19 \leq h \leq 19, -13 \leq k \leq 13, -59 \leq l \leq 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 \geq 2\sigma(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 16: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 12.

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 17: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 12.

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 13

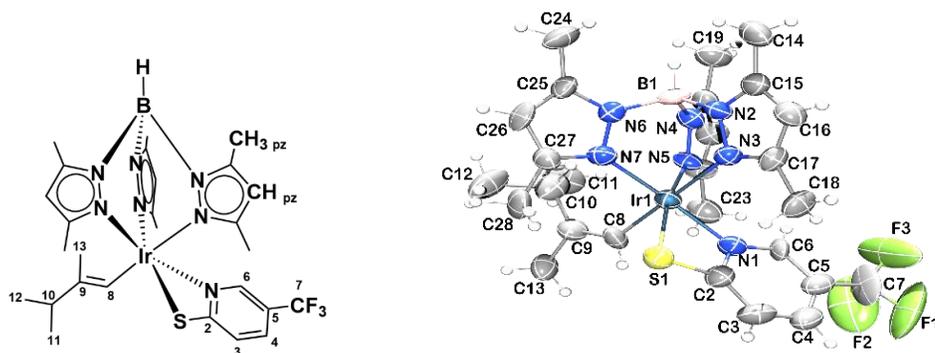


Tabla 18: Datos cristalográficos del complejo 13.

Empirical formula	C ₂₇ H ₃₆ BF ₃ IrN ₇ S
Formula weight	750.736
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	11.4515(17)
<i>b</i> /Å	19.314(3)
<i>c</i> /Å	14.269(2)
α /°	90
β /°	105.904(15)
γ /°	90
Volume/Å ³	3035.3(8)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} /cm ³	1.643
μ /mm ⁻¹	4.515
<i>F</i> (000)	1485.7
Radiation	Mo K α (λ = 0.71073)
2 θ range for data collection/°	5.86 to 59.34
Index ranges	-14 \leq <i>h</i> \leq 15, -25 \leq <i>k</i> \leq 20, -19 \leq <i>l</i> \leq 16
Reflections collected	25045
Independent reflections	7530 [<i>R</i> _{int} = 0.1595, <i>R</i> _{sigma} = 0.2366]
Data/restraints/parameters	7530/3/373
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.022
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> \geq 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0612, <i>wR</i> ₂ = 0.0989
Final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.2105, <i>wR</i> ₂ = 0.1595
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	4.90/-5.51

Tabla 19: Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 13.

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 20: Ángulos de enlace seleccionados para el complejo 13.

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)

Capítulo 8. Referencias

- [¹] Alper, H. *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; **1976**, 66.
- [²] a) M. Paneque, M. Poveda, L. Rey, S. Taboada, E. Carmona, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 504, 147; b) O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7288; c) Y. Alvarado, P. Daff, P. Pérez, M. Poveda, R. Sánchez-Delgado, E. Carmona, *Organometallics* **1996**, 15, 2192; d) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, L. Poveda, S. Taboada, M. Trujillo, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 346. e) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022; f) J. P. Morales-Ceron, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, J. G. Alvarado-Rodriguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-Lopez, J. M. Perez- Vasquez, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 13881; g) R. Padilla, V. Salazar-Pereda, D. Mendoza-Espinosa, J. M. Vázquez-Pérez, N. Andrade-López, J. Tamariz, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 16878.
- [³] M. J. Fernández, M. J. Rodríguez, L. A. Oro, F. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1989**, 2073.
- [⁴] a) Y. Alvarado, O. Boutry, 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; b) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 791; c) M. Paneque, M. Poveda, V. Salazar, S. Taboada, E. Carmona, *Organometallics* **1999**, 18, 139.
- [⁵] Green, M. L., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 500, 127.
- [⁶] Gibson, V. C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1607.
- [⁷] a) Bowler, P.J.; Dilworth, J.R., *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 121-185. b) R. E. Cordero-Rivera, D. Rendon-Nava, C. Angel-Jijon, O. R. Suarez-Castillo, D. Mendoza-Espinosa, *Organometallics* **2020**, 38,1887; c) G.-Z. Lu, Z.-L. Tu, L. Liu, W.-W. Zhang, Y.-X. Zheng, *J. Mater. Chem. C.* **2019**, 7, 7273; d) M. Ferrer, D. Gomez-Bautista, A. Gutierrez, J. R. Miranda, G. Orduña-Marco, L. A. Oro, J. J. Perez-Torrente, O. Rosell, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1699; e) M. T. Raisanen, N. Runeberg, M. Klinga, M. Nieger, M. Bolte, P. Pyykko, M. Leskela, T. Repo, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9954; f) K. Nunokawa, S. Onaka, Y.

Mizuno, K. Okazaki, T. Sunahara, M. Ito, M. Yaguchi, H. Imai, K. Inoue, T. Ozeki, H. Chiba, T. Yosida, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 48; g) K. Nunokawa, S. Onaka, T. Tatematsu, M. Ito, J. Sakai, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 322, 56; h) S. Onaka, M. Yaguchi, R. Yamauchi, T. Ozeki, M. Ito, T. Sunahara, Y. Sugiura, M. Shiotsuka, K. Nunokawa, M. Horibe, K. Okazaki, A. Iida, H. Chiba, K. Inoue, H. Imai, K. Sako, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 57; i) B.-C. Tzeng, Y.-C. Huang, W.-M. Wu, S.-Y. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 63; j) S. Friedrichs, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 1429; k) E. Schulz Lang, R. M. Jr Fernandes, S. Souza Lemos, L. Schulz Lang, R. A. Burrow, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, 58, m469; l) C. A. Dodds, M. Garner, J. Reglinski, M. D. Spicer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2733; m) S. Ahmad, A. A. Isab, H. P. Perzanowski, *Can. J. Chem.* **2002**, 80, 1279; n) A. A. Isab, S. Ahmad, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 88, 53.

[⁸] a) *Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance.*

E. I. Stiefel, K. Matsumoto, Eds.; ACS: Washington DC. **1996**; b) H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, 277, 653; c) H. Ogino, S. Inomata, H. Tobita, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2083; d) A. N. Startsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, 37, 353. e) E. Bouwman, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 219–221, 1055; f) J. A. Kovacs, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 825; g) E. R. T. Tiekink, *Bioinorg. Chem. Appl.* **2003**, 1, 53; h) P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 201; i) A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 1055; j) R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239; k) W. N. Lipscomb, N. Straeter, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2375; l) J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 154, 163; m) B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 769. n) Collman, J. P.; Hedgedus, L. S., *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, **1987**, 163.

[⁹] a) Roundhill, M.; *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 557. b) C. Bianchini, A. Meli, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 109; c) M. D. Curtis, S. H. Druker, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1027; d) C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 801; e) R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal. A* **1994**, 86, 287. f) L. L. Hegedus, R. W. McCabe, *Catalyst Poisoning*; Marcel Dekker: New York, **1984**.

- [10] Ruiz García, M. J. Nuevos Complejos Organometálicos de Titanio Y Circonio En Estado de Oxidación IV. Tesis doctoral, *Universidad de Castilla-La Mancha*, **1998**.
- [11] a) Harding, P.; Harding, D. J.; Pakawatchi C.; Walailak *J. Sci. & Tech.*, **2006**, 3, 69-78. b) B. P. Kennedy, A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, 3488; c) E. Binamira-Soriaga, M. Lundeen, K. Seff, *Acta Crystallogr.* **1979**, 35, 2875; d) S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoyanova, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1482. e) A. J. Deeming, M. N. Meah, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 17, L13; f) A. J. Deeming, K. I. Hardcastle, M. N. Meah, P. A. Bates, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 227.
- [12] Ogata, K.; Toyota, A.; *J. of Organomet. Chem.*, **2007**, 4139.
- [13] Hassan, N.; Holze R.; *J. Chem. Sci.*; **2009**, 121, 693–701.
- [14] Cervantes, G.; Marchal, S.; Prieto, M. J.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1999**, 77, 197–203.
- [15] a) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* 1996, 53, 199; b) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 475.
- [16] Jung, O. S.; Lee, Y.A.; Kim, Y. T.; Chae, H. K.; *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 299, 100–103.
- [17] Alvarado, Y., Boutry, O., Gutiérrez, E., Monge, A., Nicasio, M. C., Poveda, M. L., Pérez, P. J., Ruiz, C., Bianchini, C., Carmona, E., *Chem Eu. J.* **1997**, 3, 860.
- [18] Crispín Cristóbal, Silvia García-Rubín, Yohar A. Hernández, Joaquín López-Serrano, Margarita Paneque, Cristina M. Posadas, Manuel L. Poveda, Nuria Rendón, and Eleuterio Álvarez, *Organometallics*, **2010**, 5744-5747.
- [19] Gutiérrez-Puebla E., Monge A., Paneque M., Poveda M., Salazar V., Carmona E., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1, 248–249.
- [20] Salvador Conejero, Margarita Paneque, Manuel L. Poveda, Laura L. Santos, and Ernesto Carmona, *Accounts of Chemical Research*. **2010**, 4 (4), 572-580.
- [21] Paneque, M.; Poveda, M., L.; Salazar, V.; *Organometallics*, **2000**, 19, 3120-3126.
- [22] Gutiérrez-Puebla, E., Monge, Á., Nicasio, M.C., Pérez, P.J., Poveda, M.; Carmona, E.; *European Journal*, **1998**, 4, 2225-2236.
- [23] a) M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, *Organometallics* **2000**, 19, 3120. b) Y. Alvarado, O. Boutry, 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.c) E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 791.

[²⁴] Paneque, M.; Pérez, P.; Pizzano, A.; Poveda, M.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Carmona, E.; *Organometallics*, **1999**, 18, 21, 4304–4310.

[²⁵] a) V. Salazar, O. R. Suárez-Castillo, R. Padilla, J. C. Macías, M. A. Méndez, J. Tamariz, A. Benavides, *Organometallics* **2006**, 25, 172; b) A. Priante-Flores, V. Salazar-Pereda, A. L. Rheingold, D. Mendoza-Espinosa, *New J. Chem.* **2018**, 42, 15533. c) H. Wang, X.-Q. Guo, R. Zhong, Y.-J. Lin, P.-C. Zhang, X.-F. Hou, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3362; d) L. Dahlenburg, M. Kühnelin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2117.

[²⁶] Nieto, C.; Sanz, D.; Claramunt, R.; Alkorta, I.; Elguero, J.; *Coordination Chemistry Reviews*, **2022**, 473.

[²⁷] a) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Perez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225; b) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Perez, M. L. Poveda, L. Rey, C. Ruiz, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4538. c) F. Vattier, V. Salazar, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Alvarez, *Organometallics* **2014**, 33, 498.