



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**ESTUDIO COMPARATIVO DE COMPUESTOS DE IRIDIO CON
LOS LIGANTES TIAPENTADIENILO Y DIOXO-TIAPENTADIENILO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL
P R E S E N T A:
ANTONIO ALDAIR CASTILLO GARCÍA

ASESOR: DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES PÁZ SANDOVAL

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M. -
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: **VOTO APROBATORIO**

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

Estudio comparativo de compuestos de iridio con los ligantes tiapentadienilo y dioxi-tiapentadienilo.

Que presenta el pasante: **Antonio Aldair Castillo García**

Con número de cuenta: **306259236** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura de Química Industrial**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Abril de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Enrique Ramón Angeles Anguiano	
VOCAL	Dra. María Inés Nicolás Vázquez	
SECRETARIO	Dr. Alejandro Solano Peralta	
1er. SUPLENTE	Dr. Fernando Ortega Jiménez	
2do. SUPLENTE	Q. Edna Berenice Zúñiga Zarza	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

Índice

Hipótesis y Objetivos	1
Resumen	2
Introducción general	4
Generalidades	8
Capítulo 1. <i>Estudio comparativo de la reactividad del compuesto de iridio (Me₃P)₃IrL con el ligante tiapentadienilo y dioxo-tiapentadienilo</i>	18
Relación de compuestos	19
1.1 Antecedentes	20
1.1.1 Ligante tiapentadienilo	21
1.1.2 Ligante dioxo-tiapentadienilo	22
1.1.3 Reactividad del compuesto IrCl(PMe ₃) ₃ con el tiapentadienuro de potasio	23
1.1.4 Compuestos de iridio con el ligante dioxo-tiapentadienilo	26
1.2 Resultados y discusión	
1.2.1 Síntesis y caracterización de (1,2,5-η-CH ₂ =CH-CH=CH-SO ₂)Ir(PMe ₃) ₃ (14)	29
1.2.2 Caracterización espectroscópica de RMN ¹ H, ¹³ C{ ¹ H} y ³¹ P{ ¹ H} de 14	30
1.2.3 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de 14	34
1.2.4 Caracterización por cristalografía de rayos X del compuesto 14	35
1.2.5 Síntesis y caracterización de [(2,5-η-MeCH-CH=CH-SO ₂)Ir(PMe ₃) ₃](BF ₄) (15)	38
1.2.6 Formación del aducto [(2,5-η-MeCH-CH=CH-SO ₂)Ir(CD ₃ CN)(PMe ₃) ₃](BF ₄) (15a) y caracterización espectroscópica de RMN ¹ H, ¹³ C{ ¹ H} y ³¹ P{ ¹ H}	39
1.2.7 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de 15	43
1.2.8 Transformación en disolución de 15 al isómero [[(2-4,6-η-Me-CHCHCH-SO ₂)](BF ₄)] (16)	43

1.2.9 Caracterización por cristalografía de rayos X del compuesto 16	44
1.2.10 Espectroscopía de infrarrojo de 16	47
1.2.11 Intento de reacción de interconversión térmica del compuesto 14	48
1.3. Estudio comparativo de la reactividad de los compuestos de iridio ricos en electrones tipo $\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3\text{L}$ con el ligante tiapentadienilo (1 , 2 , 3 y 4) y butadiensulfonilo (14 , 15 , 16)	50
1.3.2 Estudio comparativo de las estructuras cristalinas de 1 y 14	54
Capítulo 2. <i>Estudio comparativo de la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante tiapentadienilo y dioxo-tiapentadienilo</i>	55
Relación de compuestos	56
2.1 Antecedentes	
2.1.1 Síntesis y reactividad del complejo <i>trans</i> - $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (19)	57
2.2. Resultados y Discusión	
2.2.1 Síntesis de $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (24a , 24b)	63
2.2.2 Caracterización espectroscópica de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 24a y 24b	64
2.2.3 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de 24	68
2.2.4 Síntesis y caracterización de $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{-CH-CMe-CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (25a , 25b)	68
2.2.5 Caracterización espectroscópica de RMN de 25a y 25b	69
2.2.6 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de 25	71
2.3 Estudio comparativo de la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante tiapentadienilo (22) y dioxo-tiapentadienilo (24a , 24b , 25a , 25b)	73
2.3.1 Estudio comparativo de IR de 17 , 18 , 22 , 24 y 25	75

Capítulo 3. Parte experimental

3.1 Procedimientos de laboratorio, reactivos y equipos empleados	76
3.2 Síntesis de precursores	77
3.3 Síntesis de compuestos de iridio con el ligante dioxo-tiapentadienilo	80
Conclusiones	83
Referencias bibliográficas	85

Hipótesis

La presencia del grupo SO_2 en el ligante dioxo-tiapentadienilo, modificará el comportamiento químico de éste con respecto a la química reportada del ligante tiapentadienilo, en la síntesis y reactividad de nuevos compuestos organometálicos de iridio.

Objetivo General

Establecer un estudio comparativo de la síntesis y reactividad de compuestos organometálicos de iridio con los ligantes tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo, para determinar la influencia de los átomos de oxígeno en el comportamiento químico de estos sistemas.

Objetivos Particulares

- Sintetizar el compuesto dioxo-tiapentadienuro de potasio, a partir de una reacción de eliminación, para ser utilizado como especie precursora en la síntesis de nuevos compuestos organometálicos con el ligante dioxo-tiapentadienilo.
- Realizar la síntesis del compuesto organometálico de iridio rico en electrones $(Me_3P)_3IrCl$ y posteriormente observar su reactividad con el ligante dioxo-tiapentadienilo, para establecer un estudio comparativo con los compuestos análogos reportados en la literatura con el ligante tiapentadienilo.
- Determinar la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante dioxo-tiapentadienilo, con el fin de complementar la química reportada en la literatura relacionada a reacciones de adición oxidativa de diversas moléculas en dicho complejo.
- Emplear técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo, Espectrometría de Masas y de ser posible mediante Cristalografía de Rayos X, como métodos de caracterización de nuevos compuestos organometálicos.

Resumen

Con el objetivo de establecer un estudio comparativo de complejos organometálicos de iridio que contienen el ligante tiapentadienilo, se llevó a cabo la síntesis de complejos análogos con el derivado dioxo-tiapentadienilo, también llamado butadiensulfonilo, para determinar la influencia que ejercen los átomos de oxígeno en la reactividad y comportamiento químico de dicho ligante.

El ligante dioxo-tiapentadienilo se sintetizó a partir del precursor dioxotiapentadienuro de potasio (**2K**), el cual ha demostrado ser el precursor metálico más estable.

En el primer capítulo se presenta la reacción de **2K** con la especie reactiva $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$, dando como producto el compuesto $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**14**), el cual fue caracterizado en estado líquido mediante RMN y en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal, obteniendo así su estructura cristalina, donde se observa que el ligante dioxo-tiapentadienilo tiene un modo de coordinación η^{2-1} , al igual que el complejo análogo reportado con el ligante tiapentadienilo $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**1**).

La reactividad de **14** con especies electrofílicas ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), involucra la protonación del ligante butadiensulfonilo en el carbono C1 para la obtención del compuesto catiónico $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**), en donde el ligante dioxo-tiapentadienilo se encuentra coordinado η^1 a través del carbono C2 y el átomo de azufre, a diferencia de la reacción análoga con el compuesto **1**, en la que se reporta la obtención del producto $[(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CH=CH-CH=S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ (**2**) en el que el ligante tiapentadienilo tiene un modo de coordinación η^4 y el grupo sustituyente $-\text{CH}_3$ con una orientación *anti*.

El compuesto **15**, es un complejo inestable cuando se encuentra en disolución, aunque cuando se utiliza acetonitrilo- d_3 , el complejo adquiere una estabilidad importante, Se justifica dicha estabilidad debido a la coordinación del grupo acetonitrilo, permitiendo la formación del aducto $[(2,5\text{-}\eta\text{-MeCH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{CD}_3\text{CN})(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ **15a**, un compuesto catiónico de 19 electrones cuya caracterización se realizó mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Cuando se utiliza acetona- d_3 para su análisis por RMN, se da la transformación y cristalización al isómero $[(2\text{-}4,6\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**16**), donde ocurre una redistribución electrónica en el ligante dioxo-tiapentadienilo coordinándose η^3 a través de un radical alilo y η^1 a través de un átomo de oxígeno del grupo SO_2 , dicho compuesto se caracterizó en estado sólido mediante difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (KBr), además de determinar su masa molecular a través de la espectrometría de masas.

La reactividad del complejo *trans*-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)iridio(I) (**17**), también nombrado complejo de Vaska, frente al ligante tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo, es detallada en el capítulo dos, además de citar antecedentes de la reactividad del compuesto **17** con ligantes de interés, como la molécula de SO₂ y el ligante pentadienilo.

La reacción de metátesis del complejo de Vaska con el ligante dioxotiapentadienilo, tiene como producto el compuesto tipo medio sandwich (1,2,5- η -CH₂=CH-CH=CH-SO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**24**), el cual se caracteriza mediante RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}, donde se observa la obtención de la mezcla de dos compuestos isómeros.

Con base en antecedentes citados de compuestos tipo pentadienilo-rutenio-fosfinas y azapentadienilo-rutenio-fosfinas, los cuales presentan un comportamiento análogo, se propone que la diferencia entre ambos compuestos, se da en la posición espacial que ocupan las fosfinas, en el caso del isómero **24a**, situándose una fosfina del lado del grupo SO₂ del ligante dioxo-tiapentadienilo, mientras que el otro grupo PPh₃ se ubica en el lado abierto de dicho ligante, mientras que en el isómero **24b**, una trifenilfosfina se ubica opuesta al grupo SO₂, permaneciendo la otra fosfina del lado abierto.

La mezcla de isómeros fue caracterizada también mediante espectrometría de masas y en estado sólido a partir de la espectroscopia de infrarrojo, identificando la frecuencia de estiramiento $\nu_{C\equiv O}$ como una banda ancha, en 1900 cm⁻¹, la cual pertenece a ambos compuestos debido a su semejanza estructural.

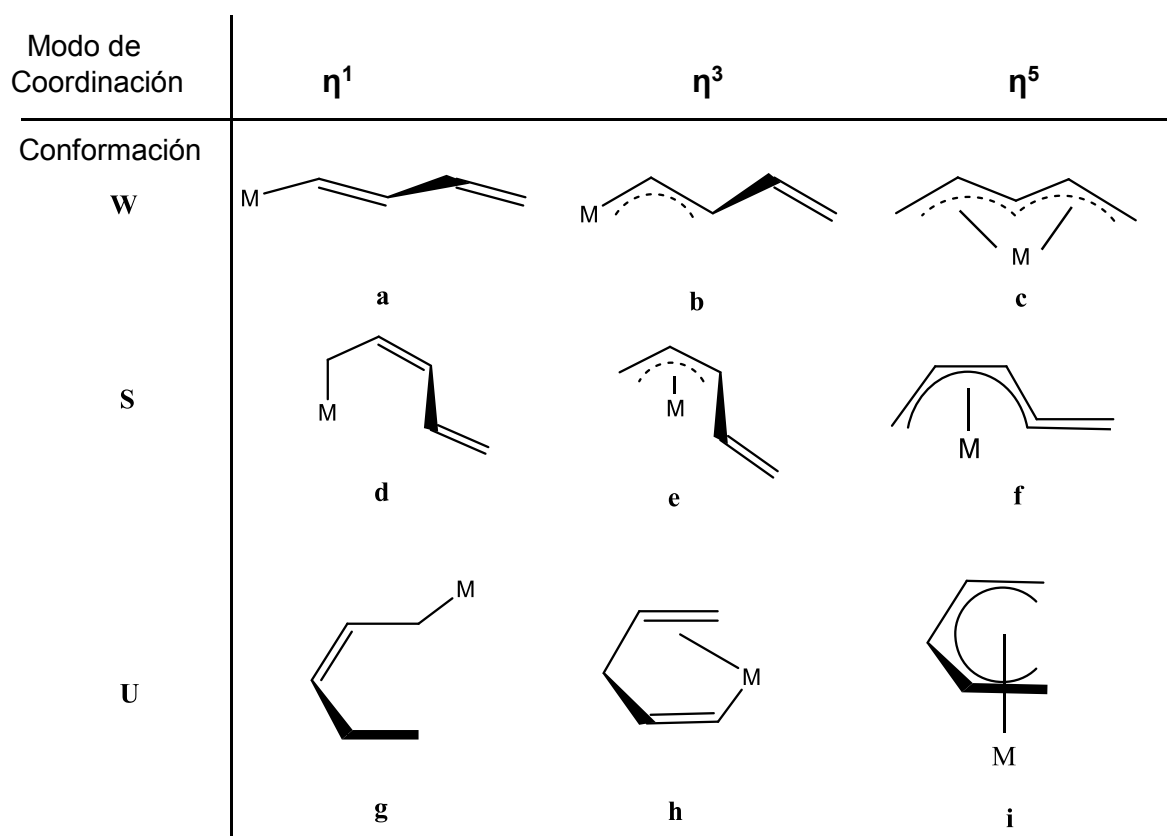
Se llevó a cabo la síntesis del compuesto [(1,2,5- η -CH₂=CH-CMe-CH-SO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂] (**25**), utilizando el precursor del ligante metilado [K⁺(O₂SCHCMeCHCH₂)] (**5K**), el cual presenta un mayor efecto estérico que la sal **2K**, observando mediante RMN la misma mezcla de isómeros que en el caso del compuesto **24**, lo cual indica que el equilibrio en el que se encuentran, es independiente al ligante dioxo-tiapentadienilo y del efecto estérico o electrónico que pueda ejercer el sustituyente metilo en el ligante, lo cual se adjudica a la falta de planaridad del dioxo-tiapentadienilo. La mezcla de isómeros también fue caracterizada mediante espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo.

En el capítulo tres se presentan las condiciones así como la metodología experimental, empleada para la realización del proyecto. Por último, se detallan las conclusiones y las referencias bibliográficas en las cuales se apoya y justifica este trabajo.

Introducción

La síntesis y reactividad de complejos metálicos con el ligante pentadienilo¹ y ligantes heteropentadienilo,^{2,3} (oxo-, aza-, tia- y fosfapentadienilo), han sido ampliamente desarrolladas durante las últimas tres décadas. El gran interés por este tipo de compuestos, se debe a la variedad de modos de coordinación que tienen dichos ligantes para unirse al centro metálico y la capacidad de interconvertirse entre ellos.

El estudio de la química de estos ligantes también resulta interesante debido a la conformación espacial que adquieren al unirse al ion metálico, observando la conformación tipo W- (esquema 1. a-c), S- (1.d-f) y U- (1. g- i), lo cual genera un comportamiento dinámico y una reactividad específica en estos sistemas³.

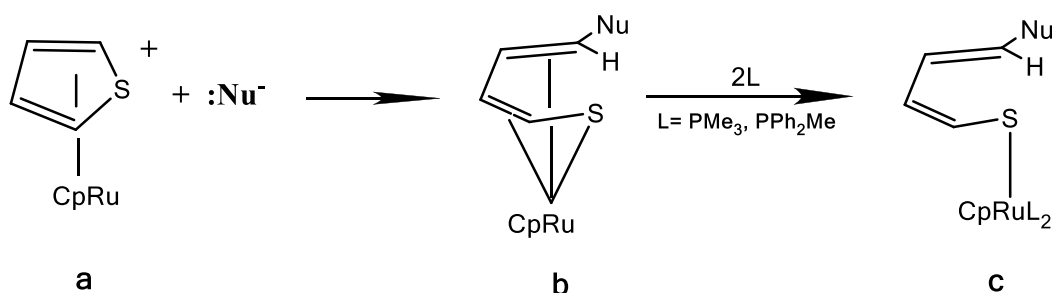


Esquema 1. Diferentes modos de coordinación del ligante pentadienilo al centro metálico.

El estudio sistemático de este tipo de compuestos ha permitido entender algunos de los mecanismos de reacción involucrados en procesos de catálisis homogénea y síntesis orgánica, así como importantes aplicaciones industriales, tales como el estudio del proceso catalítico de hidrodesulfuración del petróleo (HDS), en específico de compuestos heterocíclicos azufrados, como el tiofeno y benzotiofeno.⁴

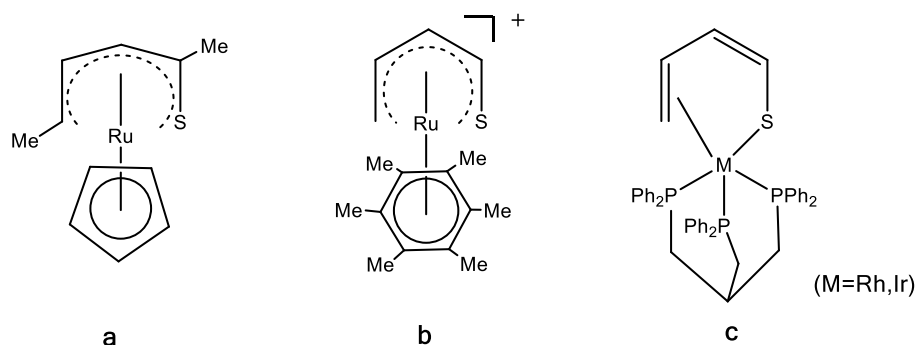
Uno de los primeros estudios de esta química fue el desarrollado por Angelici⁵ a partir de compuestos de rutenio del tipo $(\eta\text{-tiofeno})\text{RuCp}^+$ (tiofeno= tiofeno, 2-metiltiofeno o 2,5-dimetiltiofeno y $\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) (esquema 2.a), en donde la adición de un ligante nucleofílico como MeO^- , MeS^- , EtS^- y $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2^-$, provoca la activación del enlace C-S dando como producto el ligante butadientolato o también llamado tiapentadienilo, coordinado a través del azufre y por los cuatro átomos de carbono, (esquema 2.b).

Este compuesto al reaccionar con fosfinas terciarias, modifica su modo de coordinación, de tal manera que el ligante butadientolato se coordina únicamente por el átomo de azufre (esquema 2.c), lo que indica que las fosfinas ejercen una acción donadora en donde los ligantes pentadienilo y heteropentadienilo compensan con su capacidad de interconversión, el efecto estérico y electrónico de los nuevos compuestos formados.



Esquema 2. Activación del enlace C-S en compuestos del tipo $(\eta\text{-tiofeno})\text{RuCp}^+$

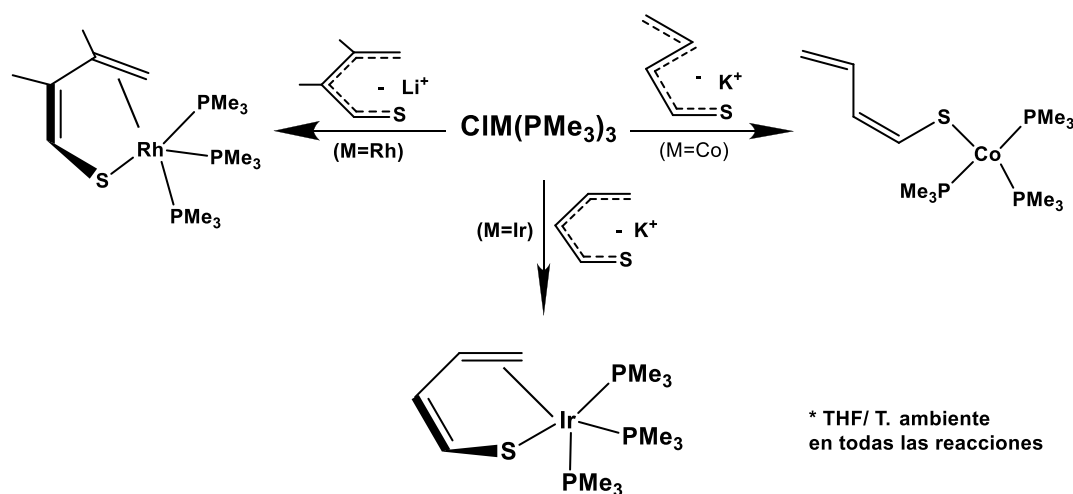
A partir de dichos estudios, una serie de complejos metálicos con el ligante tiapentadienilo fueron reportados, tales como $[\eta^5\text{-1,4-dimetil-5-tiapentadienil}]\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (esquema 3.a) reportado por el mismo Angelici⁵, $[(\eta^5\text{-tiapentadienil})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]^+$ (3.b) sintetizado por Rauchfuss⁶ y $((1,2,5\text{-}\eta)\text{-5-tiapentadienil})\text{M}(\text{trifos})$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (3.c), reportado por Bianchini⁷, entre otros, dichos productos son obtenidos a partir de reacciones que involucran al tiofeno coordinado al centro metálico como precursor.



Esquema 3. Primeros compuestos organometálicos con el ligante tiapentadienilo

Una ruta alterna para la síntesis de este tipo de compuestos ha sido exitosamente desarrollada por Bleeke, partiendo de heteropentadienilos metálicos y especies de metales de transición altamente reactivas como $\text{CIM}(\text{PR}_3)_3$ (donde $\text{M} = \text{Co}^{8a}$, Ir^{8b} , Rh^{8c} y $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PEt_3), lo que ha dado lugar a la síntesis de un gran número de complejos metálicos.

En el caso específico del ligante tiapentadienilo, Bleeke reporta eficientes métodos sintéticos para obtener dichos compuestos con cada uno de los metales mencionados, observando el diferente modo de coordinación del ligante, dependiendo del metal de transición y del tiapentadienuro metálico que se emplean como precursores de la reacción, esquema 4.



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención de compuestos organometálicos con el ligante tiapentadienilo.

El objetivo de esta tesis es establecer un estudio comparativo entre la química de los compuestos de iridio con el ligante tiapentadienilo y el derivado análogo dioxo-tiapentadienilo, también llamado butadiensulfonilo, ligante cuya química ha sido explorada a detalle por Paz-Sandoval⁹ y colaboradores durante los últimos años.

Así se establece en este trabajo la influencia de los átomos de oxígeno del grupo SO_2 en las propiedades físicas y químicas de los nuevos compuestos organometálicos con el ligante dioxo-tiapentadienilo, así como su estabilidad relativa y el modo de enlace del nuevo ligante coordinado.

Esta tesis consta de tres capítulos, en el primer capítulo se presenta la síntesis, caracterización y reactividad del compuesto de iridio $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrCl}$ con el ligante dioxo-tiapentadienilo, así como su estudio comparativo con la química análoga de compuestos con el ligante tiapentadienilo.

En el capítulo dos se presenta la reactividad del complejo metálico $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$, mejor conocido como complejo de Vaska frente al ligante tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo, donde se detalla la síntesis, caracterización y su correspondiente estudio comparativo.

En el capítulo tres se detalla la metodología experimental de la síntesis de los nuevos compuestos organometálicos con el ligante dioxo-tiapentadienilo, así como de las especies precursoras.

Finalmente se establecen las conclusiones obtenidas a partir de este trabajo y las referencias bibliográficas citadas.

Generalidades

1.1 Características generales de los compuestos organometálicos

La química organometálica de los metales de transición puede considerarse como una subdivisión de la química inorgánica que estudia la interacción entre los metales y moléculas orgánicas a través del enlace metal-carbono.

A lo largo del tiempo, los compuestos organometálicos han tenido un diferente impacto en la química, siendo su principal aplicación como catalizadores, los que optimizan las rutas sintéticas de diversos productos orgánicos, con la gran ventaja de que se requieren mínimas cantidades (en el orden de partes por millón), para llevar a cabo su función catalítica.^{10a}

Algunas aplicaciones industriales a destacar de estos compuestos, incluyen procesos catalíticos de hidrogenación de alquenos, polimerización de alquenos (polietileno, polipropileno) y reacciones específicas, como la reacción de hidroformilación para la producción de aldehídos, la reacción de hidrocianación del butadieno^{11a} para la producción de nylon y de hidrosililación para la producción de siliconas,^{11b} por citar algunos ejemplos. Así mismo, los compuestos organometálicos han establecido una importante relación en diversos campos, siendo la bioquímica un ejemplo, a partir del descubrimiento y estudio de algunas metaloenzimas¹² cuyo funcionamiento queda enmarcado en esta área de la química.

El estudio de la química de los metales de transición se fundamenta en su configuración electrónica, en donde los orbitales *d* se encuentran parcialmente ocupados, característica que permite al metal interactuar con moléculas que al unirse a éste reciben el nombre de ligantes, para formar complejos de coordinación. En el caso de los compuestos organometálicos, implica la existencia de al menos un enlace metal-carbono, por lo que tienden a ser compuestos más covalentes y con propiedades muy diferentes a los compuestos de coordinación. Así, la naturaleza del ligante orgánico determina las características intrínsecas del compuesto, por lo que los compuestos organometálicos de metales de transición se clasifican de acuerdo al tipo de ligante orgánico coordinado, en lugar del número de coordinación como ocurre en la clasificación de los compuestos de coordinación.

1.2 Clasificación de ligantes organometálicos

La mayoría de los ligantes organometálicos son bases de Lewis, es decir especies químicas con capacidad de donar electrones, ya sea aniónicas o neutras. Los ligantes se pueden clasificar según su carácter donador σ , aceptor π y donador π ,^{10b} también se clasifican de

acuerdo al número de electrones que dona al centro metálico, necesarios para alcanzar una configuración de gas noble.

Este tipo de unión o enlace se representa a través de la letra η^n (η del alfabeto griego, eta) la cual indica la hapticidad de un ligante (capacidad de coordinarse) y el número n indica el número de átomos del ligante que se encuentran directamente unidos al metal. Cabe mencionar que la hapticidad de un compuesto no necesariamente coincide con el número de electrones donados por un ligante al metal, sin embargo en la mayoría de los casos, y en particular en este trabajo coinciden. En la tabla 1.1 se muestran algunos de los ligantes más representativos y el número de electrones que aportan.

No. de electrones	Ligantes
1	Alquilos, arilos, halógenos, H, η^1 -alilo
2	CO, CS, CN ⁻ , fosfinas (PR ₃), monoolefinas
3	η^3 -alilo, ciclopropenilo (η^3 -C ₃ R ₃), η^3 -pentadienilo
4	Ciclobutadieno, 1,3-ciclopentadieno (η^4 -C ₅ H ₅), 1,3-butadieno.
5	Ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅), η^5 -pentadienilo
6	Benceno y 1,3,5-arenos.
7	Catión tropilo (η^7 -C ₇ H ₇) ⁺
8	ciclooctatetraeno (η^8 -C ₈ H ₈)

Tabla 1. Clasificación de algunos ligantes por el número de electrones que aportan.

1.3 Regla de los 18 electrones

La regla de los 18 electrones es una regla empírica que indica si un compuesto organometálico de un metal de transición es estable. Se basa en el número atómico efectivo, en donde el orbital s , los tres orbitales p y los cinco orbitales d poseen en total 18 electrones para completar los 9 orbitales.^{10c}

El metal de transición cuenta con una configuración electrónica determinada y los electrones faltantes para completar los 18 electrones están dados por los ligantes, por lo que dependiendo del número de electrones que donen, ciertos ligantes favorecen la formación de compuestos estables.

Existen excepciones a esta regla, principalmente debido a la geometría de los compuestos, como los compuestos con geometría cuadrado plana y configuración electrónica d^8 en donde

existen especies estables de 16 electrones, contrario a lo observado en una geometría octaédrica que favorecen los compuestos con 18 electrones.

1.4 Fosfinas terciarias

Las fosfinas terciarias (PR_3) constituyen una serie de ligantes de gran importancia en la química organometálica. Debido a su influencia en las propiedades electrónicas y estéricas de un sistema, se utilizan para modificar o controlar la reactividad en la síntesis de compuestos organometálicos, así como para aumentar la actividad y selectividad de catalizadores.

Como principales características, las fosfinas poseen un par de electrones libres en el átomo de fósforo, que pueden donar a un orbital vacío del metal, dando una interacción de tipo σ , aunque también presentan acidez π , esto es, que puede aceptar densidad electrónica del metal por medio de un enlace de retrodonación originado por el traslape de los orbitales d del metal con orbitales σ^* del ligante dando una interacción de tipo π , como se muestra en la figura 1.^{10d}

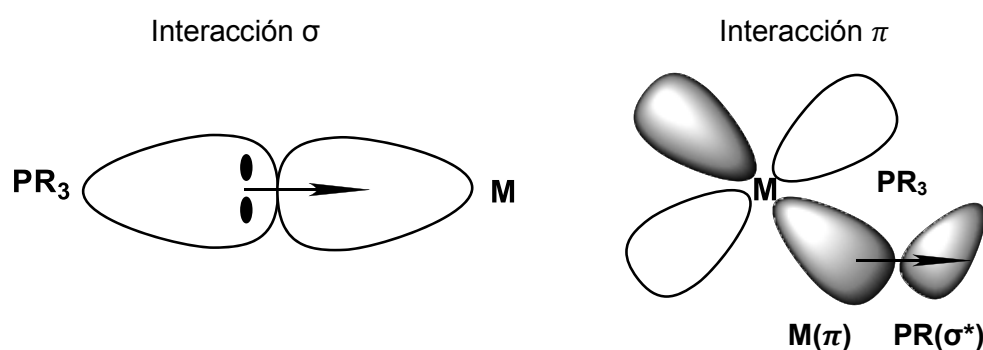


Figura 1. Tipos de interacciones del enlace metal-fósforo

El carácter ácido de las fosfinas terciarias aumenta conforme el grupo R es más electroattractor, esto quiere decir que existe una mayor estabilidad en el orbital σ^* del enlace P-R, por efecto de retrodonación.

El efecto estérico de las fosfinas y otros ligantes es descrito por Tolman^{10e}, quien definió como ángulo de cono, el ángulo θ de un cono que abarca el radio de Van der Waals átomos R-sustituídos en un ligante, en este caso, el fósforo enlazado a un metal. El ángulo θ determina la facilidad de disociación de la fosfina el espacio que ocupa ésta alrededor del metal, figura 2.

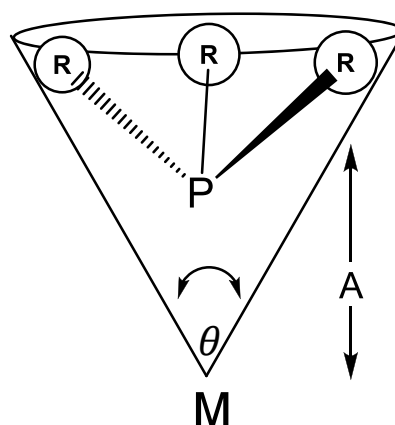


Figura 2. Representación del ángulo de cono de una fosfina

En la figura 3 se presenta la relación entre el grado de acidez π de algunas fosfinas y su respectivo ángulo de cono, confirmando el aumento de acidez π cuando R es un grupo más electroattractor.

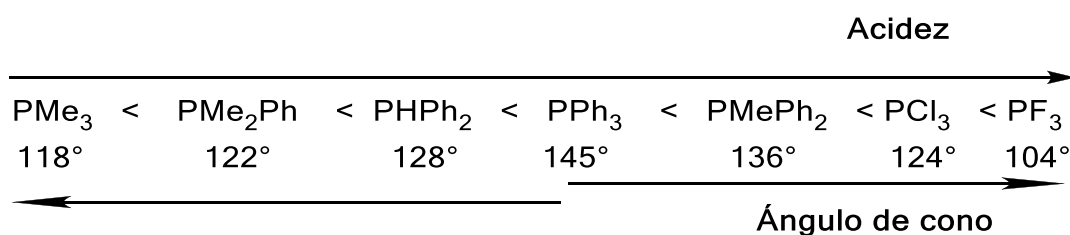


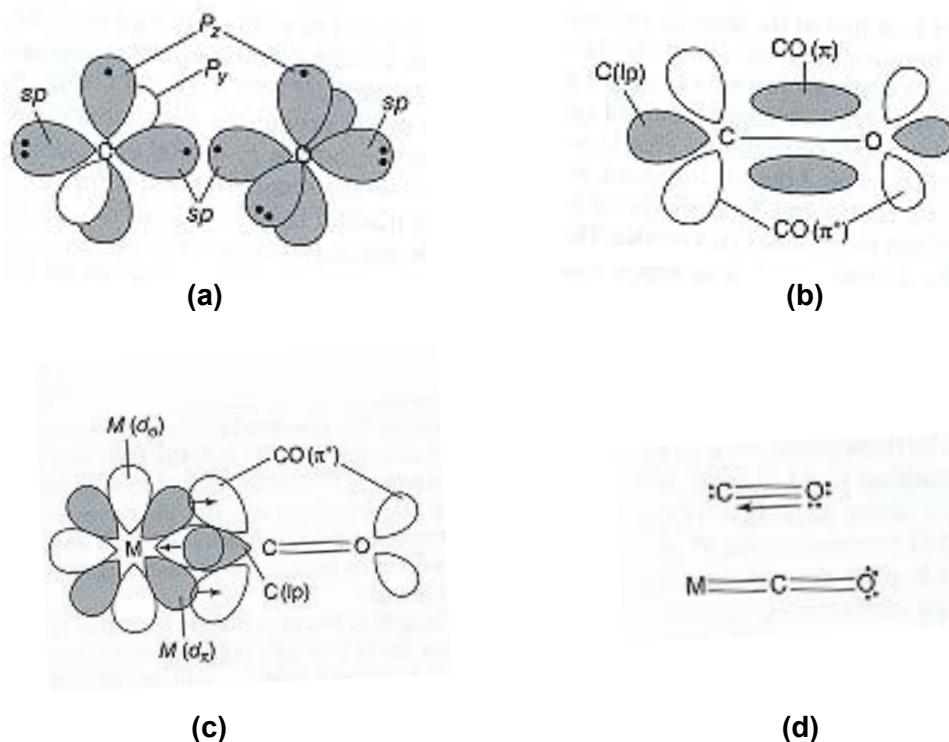
Figura 3. Grado de acidez y ángulo de cono (°) de algunas fosfinas terciarias.

1.5 Monóxido de Carbono

El monóxido de carbono es un ligante insaturado donador de 2 electrones y que al tener un múltiple enlace entre C-O, se considera un ligante suave debido a su capacidad de aceptar electrones $d\pi$ del metal por retrodonación, por lo que es un donador σ y un buen aceptor π . En la figura 4.a y 4.b se muestra la estructura electrónica del CO donde los orbitales híbridos sp y los orbitales p_z están ocupados formando un enlace σ y un enlace π respectivamente. El segundo enlace π se forma a partir del enlace dativo entre el orbital p_y lleno del oxígeno y el orbital p_y desocupado del carbono, por lo que la molécula de CO posee un triple enlace y un momento dipolar cercano a cero.

La figura 4.c ilustra el enlace M-CO en un complejo metálico. El orbital sp del carbono dona sus dos electrones libres al orbital vacío $d\sigma$ del metal, sin afectar considerablemente el enlace C-O. El orbital $d\pi$ del metal se une al orbital π^* mediante un efecto de retrodonación, provocando que el enlace M-C sea más fuerte que el enlace C-O y por consiguiente la unión

M-C pasa de ser un enlace simple a doble y la unión C-O se debilita de un enlace triple a uno doble, como se muestra en la estructura resonante 4.d.^{10f}



(lp) = par libre de electrones

Figura 4. Estructura electrónica del CO libre y en complejos metálicos.

1.6 Técnicas para el análisis y caracterización de compuestos químicos.

A lo largo del tiempo han existido diversos métodos de identificación de nuevos compuestos químicos que han ayudado a su análisis y caracterización, lo que permite el estudio completo de sus propiedades físicas y químicas.

Actualmente, la identificación de compuestos organometálicos en solución se lleva a cabo principalmente por métodos espectroscópicos y en fase sólida mediante técnicas cristalográficas.

1.6.1 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica, donde una muestra, bajo las condiciones adecuadas, puede absorber radiación electromagnética en la frecuencia de ondas de radio, esto es, en el orden de kHz a MHz, en donde la frecuencia de resonancia de un núcleo magnético es afectada por su entorno electrónico y la presencia de otros núcleos magnéticos cercanos.

La absorción de dicha radiación está en función de ciertos núcleos de la molécula y el grafico de señales de frecuencias de absorción contra picos de intensidad constituye un espectro de RMN.^{13a}

Todo núcleo atómico tiene una carga eléctrica, en algunos núcleos la carga gira alrededor del eje nuclear, comúnmente llamado espín, esta rotación de la carga, genera un dipolo magnético a lo largo del núcleo.

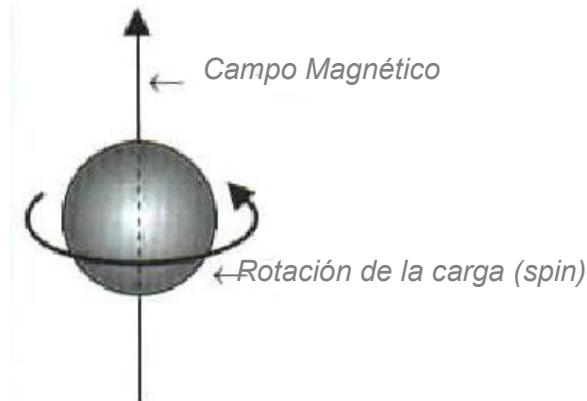


Figura 5. Spin de un protón que genera un dipolo magnético

En la espectroscopia de RMN únicamente generan señal los núcleos con un número impar de protones o neutrones, lo que da un número de spin (I) impar, como es el caso de ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , que tienen $I = 1/2$, lo cuales son de gran utilidad en la identificación de compuestos químicos, además de ^{14}N ($I = 1$), ^{11}B y ^{35}Cl ($I = 3/2$), entre otros.

Un espectrómetro de RMN se compone principalmente de las siguientes partes:

1. Transmisor de radiofrecuencia
2. Receptor de radiofrecuencia
3. Detector, calibrador e integrador
4. Portamuestra que introduce y homogeniza el spin de la muestra al campo magnético.
5. Ordenador donde se registran los datos.

En la figura 6 se muestra la imagen real de un equipo de resonancia magnética nuclear.



Figura 6. Espectrómetro de RMN

1.6.2 Espectroscopia de Infrarrojo

La radiación de infrarrojo abarca el intervalo del espectro electromagnético comprendido entre región visible y de microondas, convenientemente entre los 4000 cm^{-1} y los 666 cm^{-1} .

La radiación infrarroja es absorbida por moléculas orgánicas y convertida en energía de vibración molecular. Existen dos tipos de vibraciones moleculares: de estiramiento y de flexión.^{13b}

La vibración de estiramiento es el movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace, en donde la distancia interatómica crece y decrece durante la vibración. La vibración de flexión consiste en el cambio del ángulo entre enlaces con un ángulo en común o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento, figura 7.

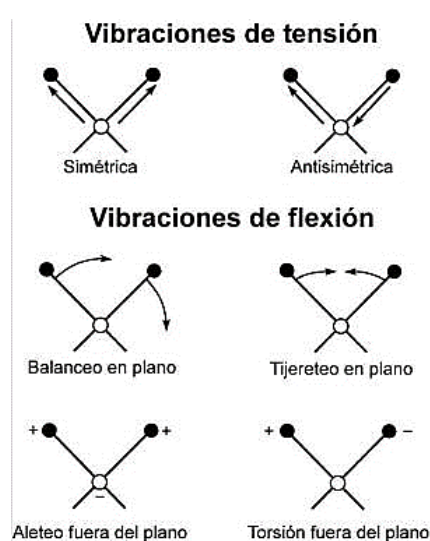


Figura 7. Tipos de vibraciones moleculares en espectroscopia de infrarrojo

El infrarrojo es particularmente útil en química organometálica para la identificación de los carbonilos metálicos, ya que la frecuencia de absorción de un carbonilo enlazado a un metal se observa en una región donde no hay traslape con bandas características de otro tipo de ligantes ($2100 - 1800\text{ cm}^{-1}$). Tanto la intensidad de las bandas, como la frecuencia en la que absorben permiten determinar el tipo de enlace del carbonilo: terminal o puente, así como el número y disposición de los carbonilos alrededor del metal.

El diagrama esquemático de los componentes de un espectrómetro de infrarrojo se muestra en la figura 8.

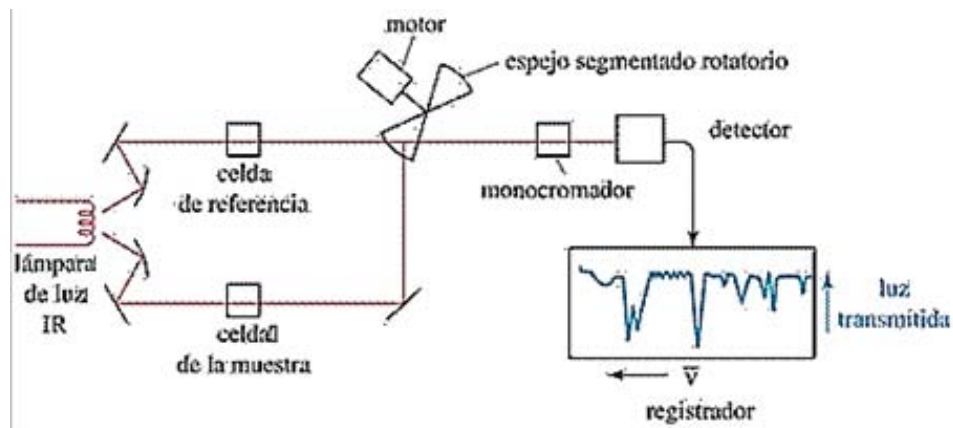


Figura 8. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de infrarrojo

1.6.3 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación o ionización de partículas moleculares o atómicas por su diferencia de masas. El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas: ¹⁴

- a) Introducción de la muestra: Para sólidos razonablemente puros, la muestra es colocada sobre la punta de una barra que es introducida dentro del espectrómetro a través de un sistema de vacío. La muestra es entonces evaporada o sublimada en una fase gaseosa, usualmente por medio de calor.
- b) Ionización de la muestra: A lo largo del tiempo han existido varias técnicas para la producción de iones en fase gaseosa entre las que destacan: impacto electrónico (EI), ionización química (CI), bombardeo rápido con átomos (FAB), ionización por electrospray (ESI), ionización de matriz asistida con láser (MALDI), entre otros.
- c) Analizador de masas: Los analizadores de masas llevan a cabo la separación de los iones producidos por diferentes métodos en una fuente de iones, de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) para que puedan llegar al detector, cuya unidad es el Thomson (Th). Una variedad de analizadores de masas están disponibles para realizar estas mediciones, siendo las más importantes: cuadrupolo (quadrupole), trampa de iones (ion-trap), tiempo de vuelo (time-of-flight), sector magnético (magnetic sector) y ciclotrón (ion cyclotron resonance).
- d) Adquisición y procesamiento de datos: La salida análoga del detector es típicamente una señal de voltaje que varía en función del tiempo, esta es convertida a una señal digital por medio de un convertidor análogo-digital. El sistema de datos almacena solo la información de los picos del espectro de masas (valor de m/z y la intensidad) para cada análisis. Los datos

procesados son entonces desplegados en formato de gráfica de barras. En la figura 9 se muestra un esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masas.

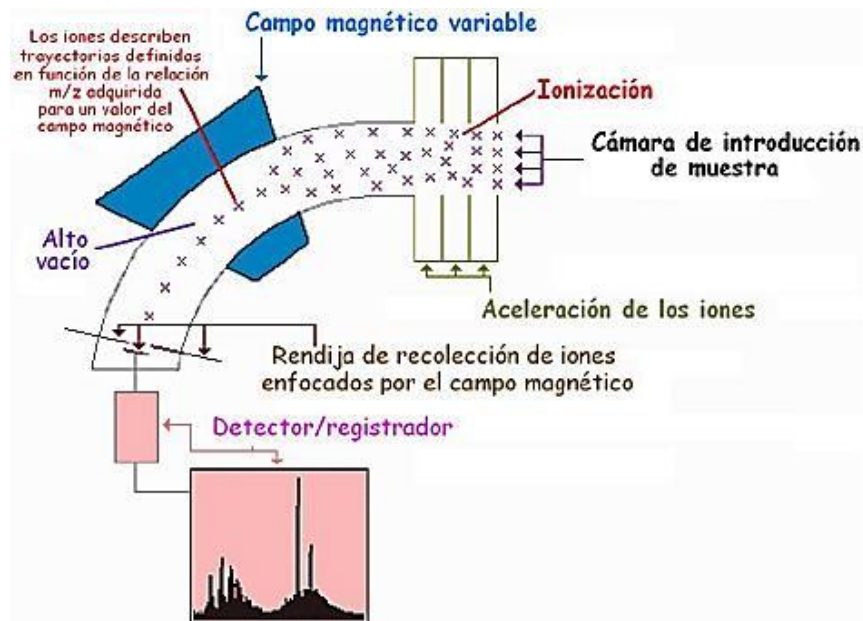


Figura 9. Diagrama esquemático de las funciones de un espectrómetro de masas

1.6.4 Cristalografía de rayos X

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal, al entrar en contacto con éste, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg, la cual indica que la difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unitaria del cristal en esa dirección,¹⁵ (figura 10).

Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda.

Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unitarias, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

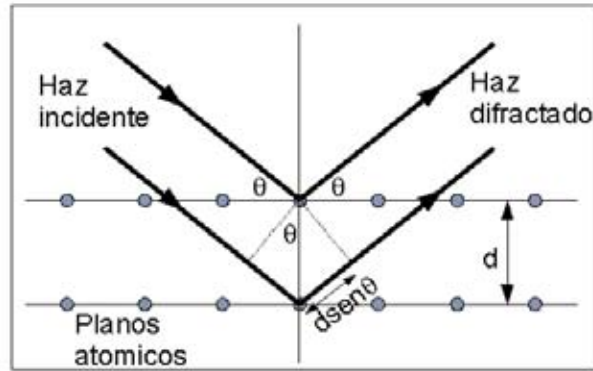


Figura 10. Fundamento de la ley de Bragg

Para obtener datos de difracción de un cristal, este debe cumplir ciertos requisitos en cuanto a tamaño, pureza y regularidad de la red cristalina. A menudo es necesario prepararlos mediante recristalización o precipitación del material en una solución líquida sobresaturada en condiciones controladas de concentración y temperatura.

En el método de cristalización por difusión de vapor, la solución que contiene el material a cristalizar junto con un precipitante alcanza un estado de equilibrio termodinámico con otra solución más concentrada del precipitante, por difusión del disolvente hacia ésta a través del espacio; esta técnica se usa tanto para moléculas de pocos átomos como para proteínas y otras macromoléculas. En la figura 11 se muestra la imagen de un equipo convencional de difracción de rayos X de monocristal.

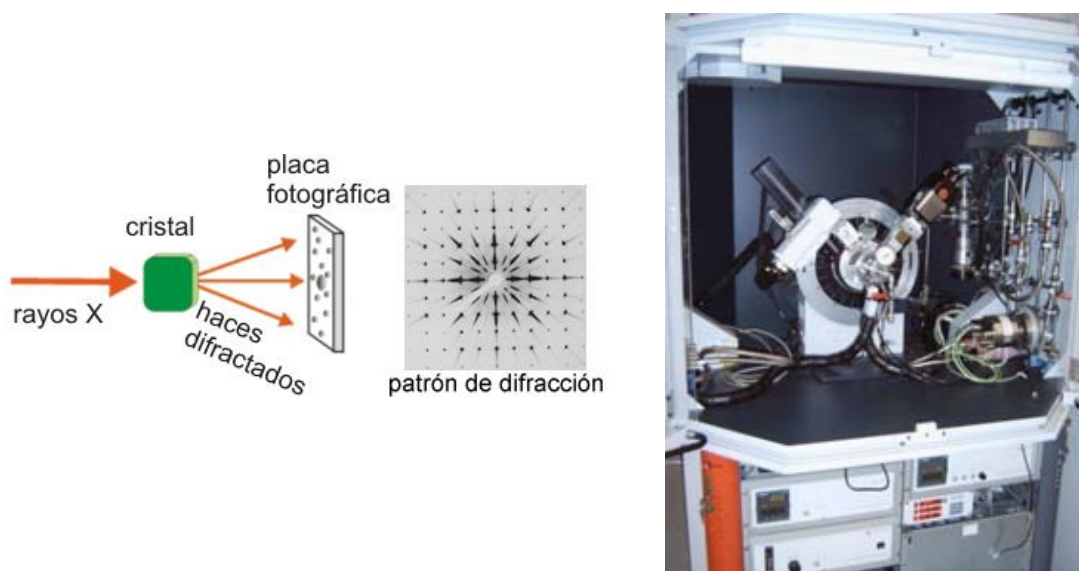
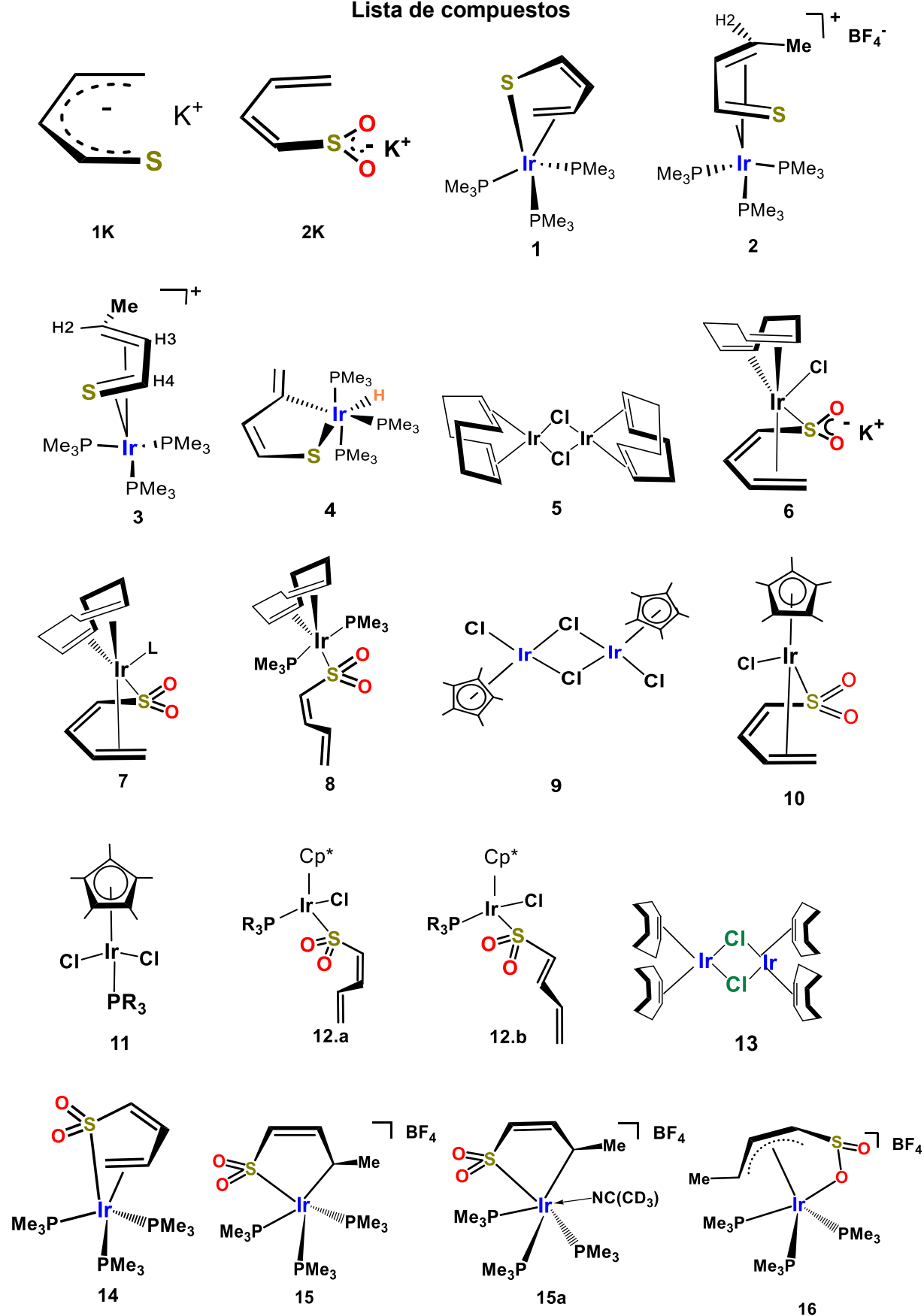


Figura 11. Funcionamiento general e imagen real de un difractor de rayos X.

CAPÍTULO 1

Estudio comparativo del compuesto de iridio rico en electrones $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrL}_n$ con el ligante tiapentadienilo y dioxo-tiapentadienilo

Lista de compuestos

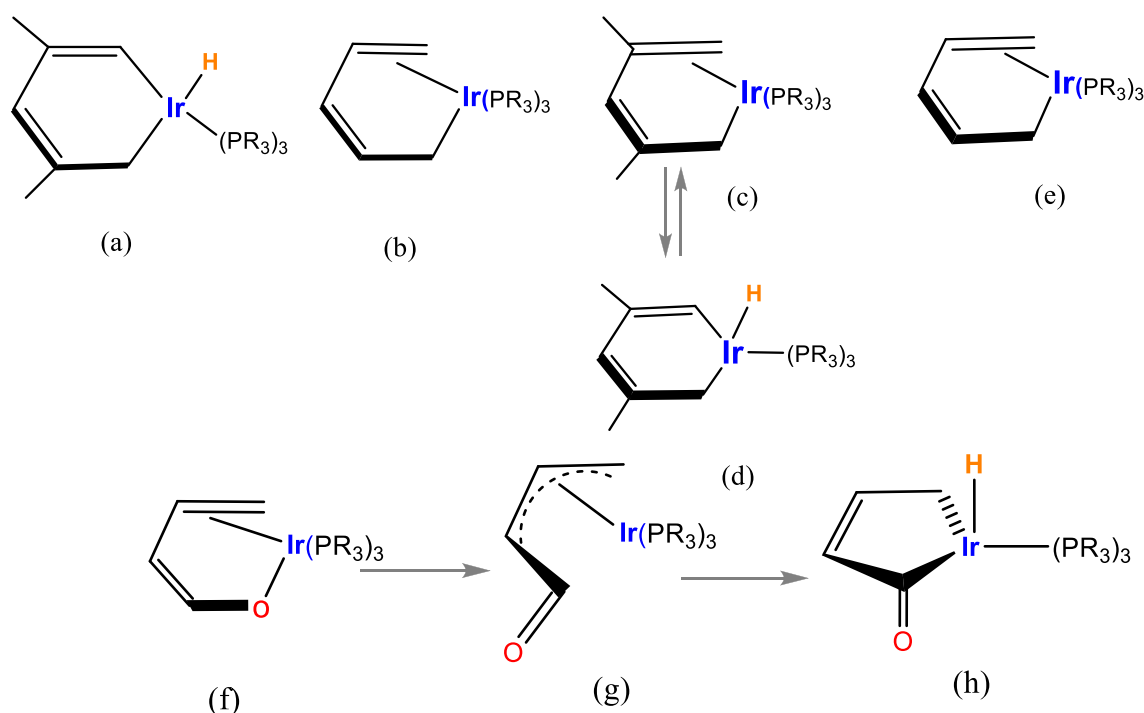


1.1 Antecedentes

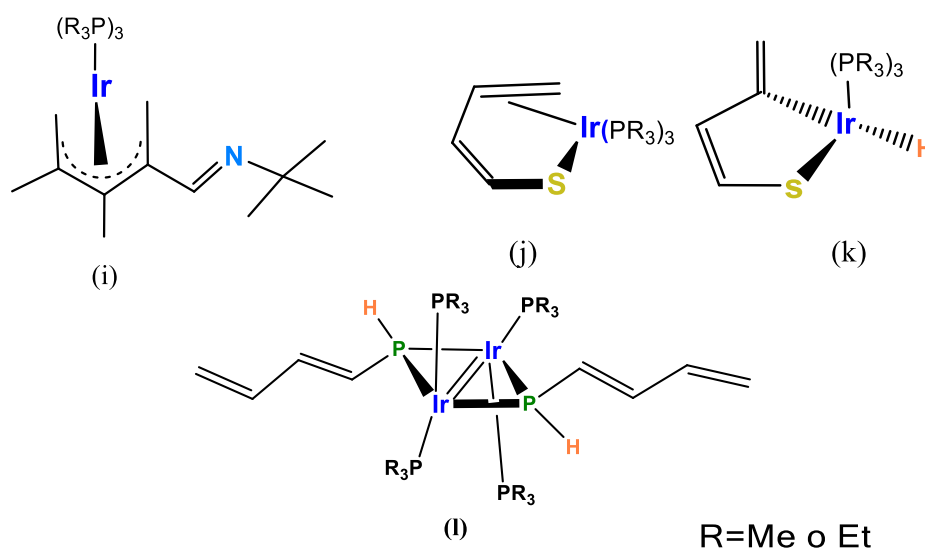
Los ligantes pentadienilo (1.1, a-e), como su nombre lo indica, están constituidos por cinco átomos de carbono, dos insaturaciones y los átomos de hidrógeno correspondientes. Mientras que en los ligantes heteropentadienilo, uno de los átomos terminales de carbono de la cadena es reemplazado por un átomo más electronegativo, tal como: oxígeno (oxopentadienilo, 1.1, f-h), nitrógeno (azapentadienilo, 1.1, i), azufre (tiapentadienilo, 1.1 j,k) o fósforo (fosfapentadienilo, 1.1 k).

En el caso concreto de compuestos de iridio, cuando reaccionan dichos ligantes con especies altamente reactivas, como es el caso de $\text{IrCl}(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), forman compuestos ricos en electrones, debido principalmente a que las fosfinas son excelentes ligantes donadores, lo que permite estabilizar compuestos organometálicos del tipo $(\text{R}_3\text{P})_n\text{ML}_n$ ($\text{L} =$ ligantes orgánicos saturados, insaturados o con heteroátomos).

Resulta interesante el estudio de dichos compuestos, ya que pueden interactuar con el centro metálico en diferentes tipos de hapticidades y geometrías, así como llevar a cabo interconversiones entre los diferentes modos de enlace que presenta. Uno de ellos es la activación del enlace C-H, obteniendo metalaciclos de cinco o seis miembros, (esquema 1.1 a, d, h, k). Todos estos modos de enlace han mostrado un papel fundamental en los procesos catalíticos a nivel industrial, tanto en química básica, fina y farmacéutica.



(continuación)



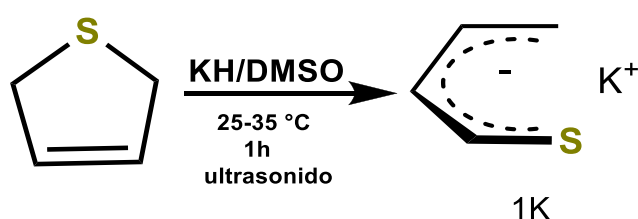
Esquema 1.1 Compuestos organometálicos de iridio con ligantes pentadienilo y heteropentadienilo

1.1.1 Ligante tiapentadienilo

El ligante tiapentadienilo puede ser introducido a metales de transición previa formación de la sal tiapentadienuro de potasio (**1K**), sintetizada a partir de la reducción del 2,5-dihidrotiofeno, utilizando el método de “cicloversión” de Kloosterziel¹⁶. Este método implica cierta dificultad y riesgo en el laboratorio ya que se debe manejar potasio metálico y amoníaco líquido.

Otra alternativa propuesta por Gamero-Melo¹⁷ consiste en un método directo para la obtención del tiapentadienuro de potasio como producto único, en el que se utiliza KH como base y DMSO como disolvente para promover la desprotonación del 2,5-dihidrotiofeno, lo que resulta en la apertura del heterociclo en condiciones de menor riesgo (esquema 1.2). La reacción se lleva a cabo en ultasonido durante un periodo de 1 h (solución color ámbar). También pueden prepararse los tiapentadienuros de sodio y litio por este método.

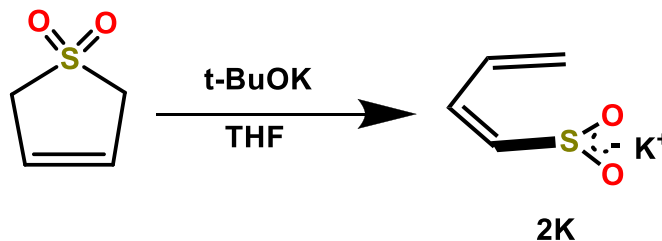
Todos los tiapentadienuros metálicos son estables en DMSO a temperatura ambiente, sin embargo en THF sufren un proceso de polimerización a temperaturas mayores a -35 °C.



Esquema 1.2 Reacción de síntesis del tiapentadienuro de potasio (**1K**)

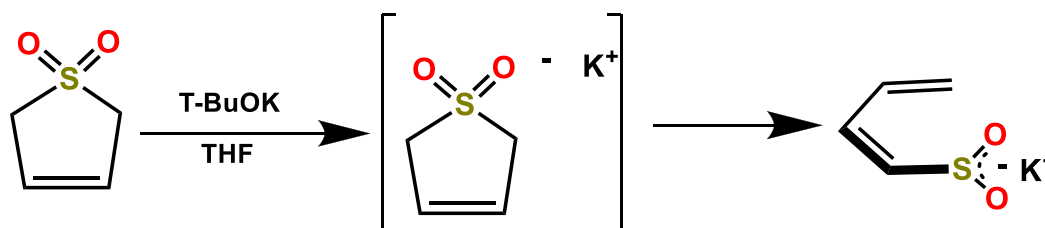
1.1.2 Ligante dioxo-tiapentadienilo

La síntesis del dioxo-tiapentadienuro de potasio (**2K**) se lleva a cabo mediante la reacción del 2,5-dihidrotiofeno-1,1-dioxido con *ter*-butóxido de potasio en THF, como se muestra en el esquema 1.3.



Esquema 1.3 Síntesis de dioxo-tiapentadienuro de potasio (**2K**)

La reacción es instantánea, formando un sólido amarillo mostaza que disminuye en intensidad conforme avanza la reacción. El mecanismo de reacción que Gamero Melo propone, inicia por la formación de un anión cíclico como intermediario de la alquilación del 3-sulfoleno, la aparición de la tonalidad amarillo mostaza se adjudica a la formación de este intermediario descrito en el esquema 1.4.



Esquema 1.4 Mecanismo de reacción de síntesis del butadiensulfoniluro de potasio

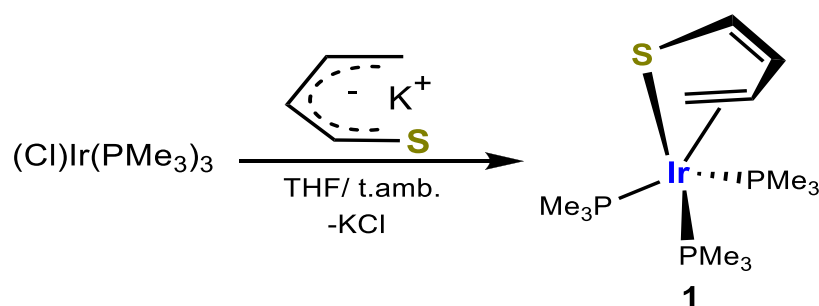
El producto final es un sólido color crema con un rendimiento del 90%. Es importante resguardar el compuesto en un matraz Schlenk bajo atmósfera inerte, ya que es altamente higroscópico, aunque cabe mencionar que no reacciona con el agua, al hidratarse, puede afectar el rendimiento de las reacciones posteriores. También se recomienda la sublimación de los reactivos precursores para garantizar su pureza y un alto rendimiento¹⁷.

Se decidió utilizar como precursor a la sal de potasio para la introducción del ligante dioxo-tiapentadienilo **2K** al compuesto de iridio $(PMe_3)_3IrCl$, debido a que la estabilidad de los butadiensulfoniluros, está en función del tamaño del metal alcalino. Para comprobar dicha hipótesis, se realizaron estudios comparativos entre los butadiensulfoniluros metálicos (K, Na y Li), donde los resultados demostraron, que entre más grande sea el metal, más estable es la sal formada.

1.1.3 Reactividad del compuesto $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$ con el tiapentadienuro de potasio.

A partir de la adición de **1K** a la especie reactiva $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$ se obtiene el compuesto $[(1,2,5\eta)\text{-5-(S-CH=CH-CH=CH}_2\text{)Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ (**1**) con hapticidad η^3 , coordinándose el ligante tiapentadienilo por el átomo de azufre y el enlace olefínico terminal, en un rendimiento del 60% (esquema 1.5).^{8b}

La reacción se lleva a cabo en THF, a temperatura ambiente, el producto se extrae con pentano y se recristaliza a partir de una solución de éter etílico a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo cristales de color amarillo (punto de fusión no reportado).



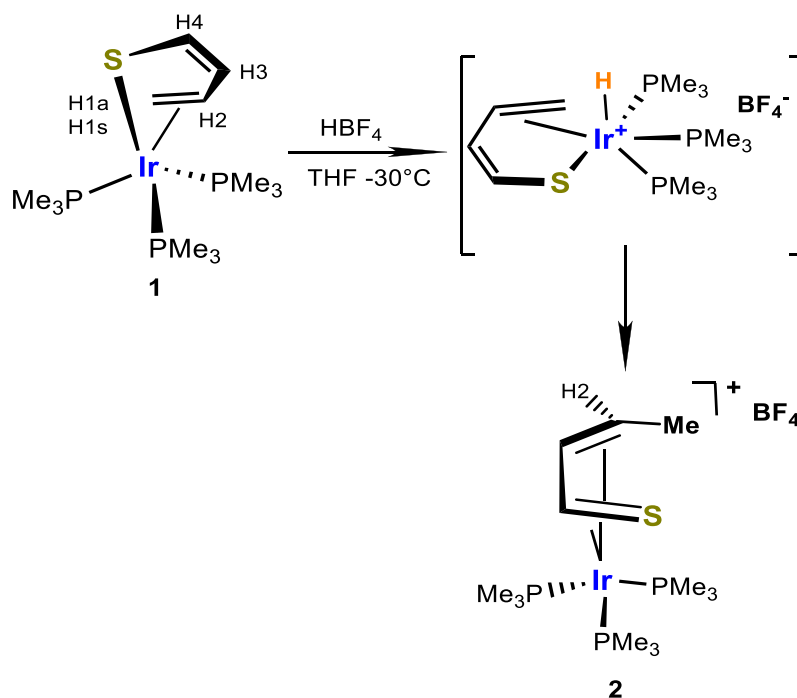
Esquema 1.5 Síntesis del compuesto $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-S)Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**1**)

En el capítulo de Resultados y Discusión se presenta el estudio comparativo entre la reacción de $(\text{Cl})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$, con el tiapentadienuro de potasio y la reacción análoga con el ligante dioxo-tiapentadienuro con su correspondiente caracterización.

1.1.3.1 Reactividad del compuesto $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-S)-Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**1**)

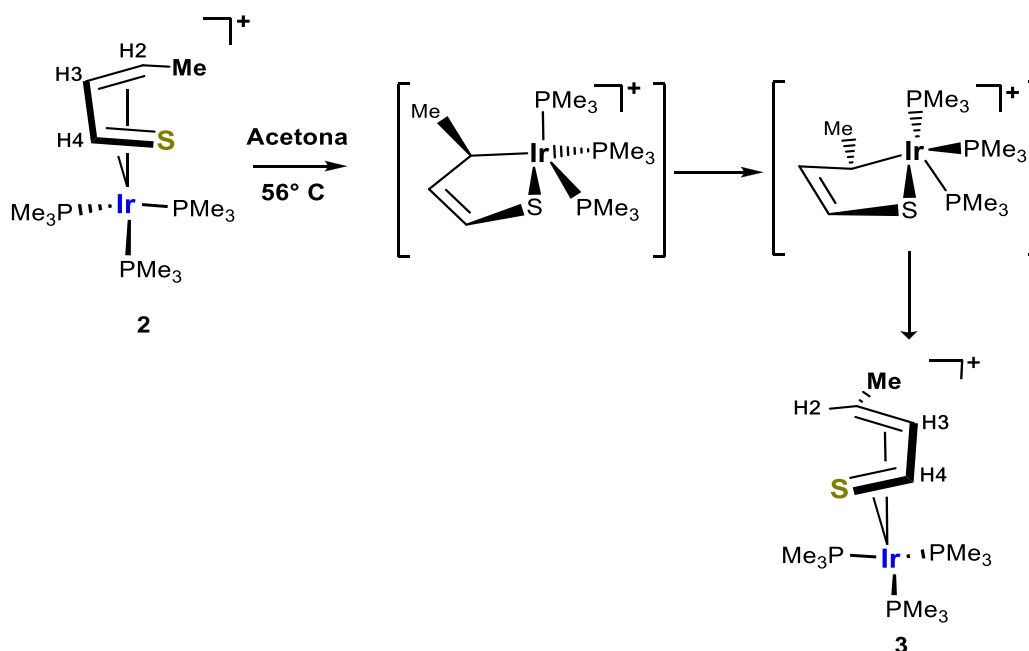
El tratamiento de **1** con ácido tetrafluorobórico ($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) en THF bajo condiciones muy suaves de reacción ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) da como resultado la formación del compuesto catiónico $[(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CH=CH-CH=S)Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ (**2**), en donde el ligante tiapentadienilo se interconvierte de un modo de enlace η^{2-1} a η^4 .^{8b}

El mecanismo de reacción propuesto, involucra la protonación inicial del iridio, seguida de la migración del hidruro al C1 del tiapentadienilo, dicho arreglo da lugar a un sustituyente metilo con una orientación *anti*, (esquema 1.6).



Esquema 1.6 Formación de $[(2,3,4,5-\eta\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ (**2**)

Cuando el compuesto **2** refluje en acetona (56°C) durante 4 horas, ocurre su isomerización dando el producto *syn* (**3**) el cual resulta menos impedido estéricamente. El mecanismo de reacción propone la ruptura del enlace C3-C4 al centro metálico, seguido de un giro en el anillo por medio de un intermediario iridatiaclopenteno. Posteriormente se vuelve a coordinar el enlace C3-C4 al iridio η^4 con el sustituyente metilo en posición *anti*, (esquema 1.7). Este tipo de de mecanismos han sido propuestos para la interconversión de sustituyentes *syn* y *anti* en ligantes η^4 -butadieno¹⁸.

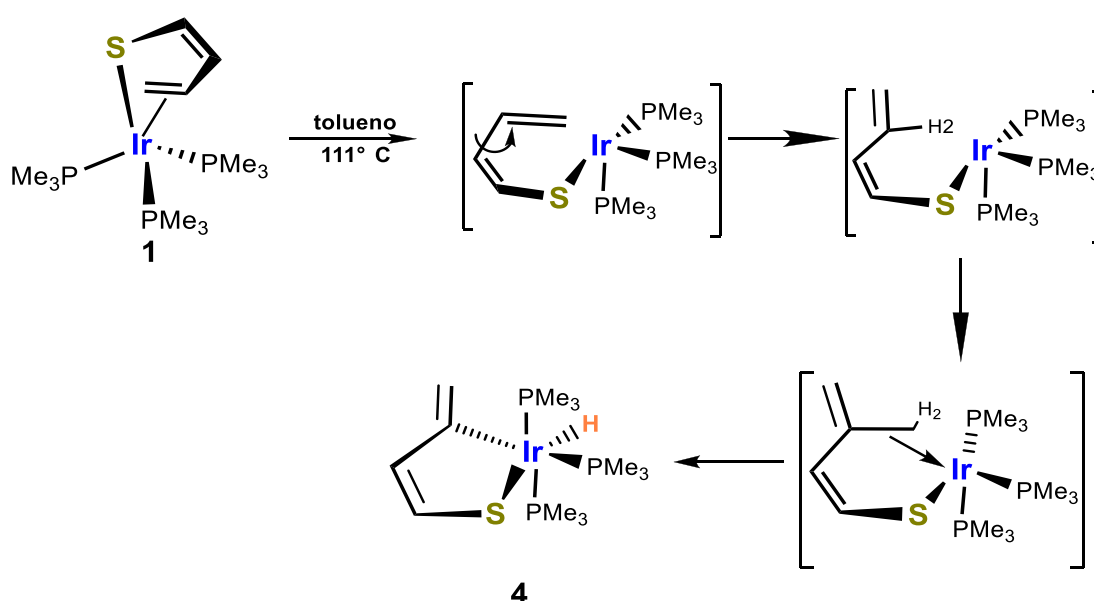


Esquema 1.7 Rearreglo del isómero *anti* (**2**) al isómero *syn* (**3**)

El compuesto **1** es estable en solución a temperatura ambiente, sin embargo, cuando se somete a reflujo en tolueno durante 4 horas, se lleva a cabo su transformación al compuesto *mer*-(2,5- η -CH₂=C-CH=CH-S)Ir(H)(PMe₃)₃ (**4**).

Es necesario el uso de disolventes con alto punto de ebullición como el tolueno (111 °C) para romper el enlace de la olefina terminal al centro metálico en **1**, lo que permite la activación del enlace C-H y con ello la formación del iridatiaciclopenteno.

Esta reacción involucra una adición oxidativa, en donde el mecanismo propuesto considera la activación del enlace C2-H2, con la generación de especies intermediarias de 16 e⁻ coordinadas η^1 por el átomo de azufre, como se muestra en el esquema 1.8.



Esquema 1.8 Activación del enlace C2-H2 para la obtención de **4**.

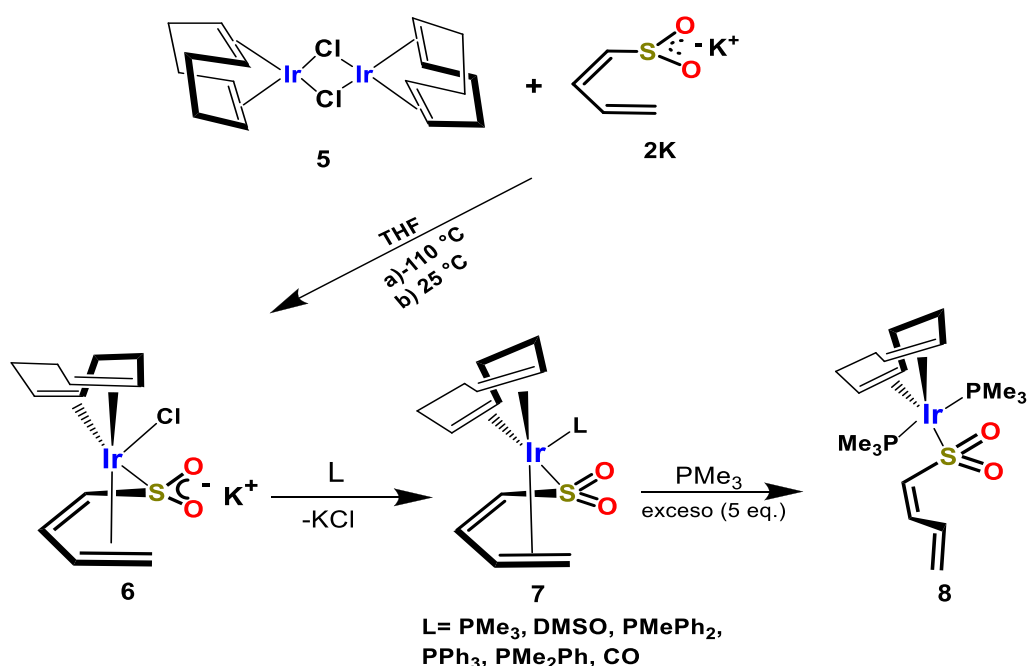
1.1.4 Compuestos de iridio con el ligante dioxo-tiapentadienilo.

1.1.4.1 Reactividad con el dímero [(cod)IrCl]₂

En la última década, las sales dioxo-tiapentadienuro de metales alcalinos han demostrado ser excelentes precursores para la síntesis de una variedad de compuestos organometálicos de metales de transición, principalmente de iridio, rodio y rutenio. Como se mencionó anteriormente el butadiensulfoniluro de potasio ha favorecido la formación de compuestos más estables que facilitan la purificación de los mismos, a diferencia de los compuestos formados a partir del butadiensulfoniluro de litio, lo cuales, son difíciles de purificar debido a que el LiCl tiende a interactuar fuertemente con los oxígenos del grupo sulfona.

En el caso de compuestos de iridio, se encontró que incluso el dioxo-tiapentadienuro de potasio tiene preferencia por enlazarse al dímero metálico $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ (cod= ciclooctadieno) (**5**) de modo η^1 por el azufre y η^2 por el doble enlace terminal para formar el compuesto de 18 electrones $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-})(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2\text{K})]$ (**6**), este modo de enlace es igual al que se observa para los tiapentadienilos de iridio desarrollados por Bleeke.

El compuesto **6** es estable, pero el metal puede actuar como un ácido de Lewis y en presencia de ligantes donadores de electrones puede reaccionar para dar $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-}\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{SO}_2)\text{L}]$ (**7**) ya sea con donadores σ como DMSO, PMe_3 o bien, donadores σ aceptores π , como PMePh_2 , PPh_3 , PMe_2Ph y CO .¹⁹



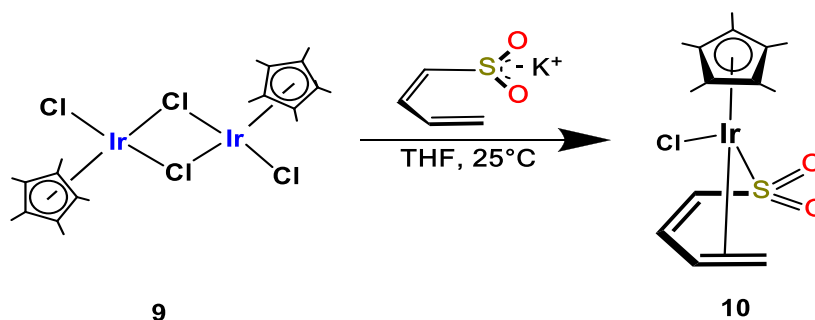
Esquema 1.9 Reactividad de **5** con el ligante **2K**.

En el caso de los compuestos con fosfinas, los que se obtienen con un mayor rendimiento son aquellos donde el ligante tiene una fosfina con grupos aromáticos, mientras que se obtiene el rendimiento más bajo con la PMe_3 , que es la fosfina más básica. Este último, al agregarse un exceso de cinco equivalentes, se obtiene el compuesto disustituido (**8**), donde el butadiensulfonilo tiene un modo de enlace η^1 .

1.1.4.2 Reactividad con el dímero $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$

La reactividad de **2K** con el dímero de iridio $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (**9**) es diferente en comparación a la del dímero $[(\text{cod})\text{IrCl}_2]_2$, debido principalmente al ambiente estérico y electrónico del pentametilciclopentadienilo (Cp)¹⁹.

La reacción entre el dímero de iridio y el butadiensulfoniluro de potasio se lleva a cabo en THF a temperatura ambiente para obtener un producto de metátesis donde el butadiensulfonilo se encuentra coordinado al ligante por el átomo de azufre y el doble enlace terminal (**10**), con un rendimiento del 83%, esquema 1.10.



Esquema 1.10 Reactividad de **9** con el ligante **2K**.

A partir del compuesto **9**, Paz-Michel²⁰, desarrolló el estudio de la reactividad con fosfinas terciarias para obtener el compuesto diclorado $\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{PR}_3)$ (**11**) (R= Me, Ph), que al reaccionar con el butadiensulfoniluro de potasio en exceso en THF a temperatura ambiente (R = Ph), o bien, a reflujo (R = Me), permite la formación del compuesto $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PR}_3)(\eta^1\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2)$ (**12.a**), como se muestra en el esquema 1.11.

La cuantitatividad de la reacción está en función de la naturaleza de la fosfina, esto se ve reflejado en el bajo rendimiento del derivado con trifenilfosfina, la cual puede labilizarse fácilmente del centro metálico, a diferencia del alto rendimiento obtenido con una fosfina con menor volumen y más básica como es la trimetilfosfina.

En el caso del derivado con PMe_3 , cuando es sometido a condiciones de reacción más severas (reflujo de THF/ 82 horas) se observa la formación del isómero W- (**12.b**) en una relación 6.1:1.0.

1.2 Resultados y Discusión

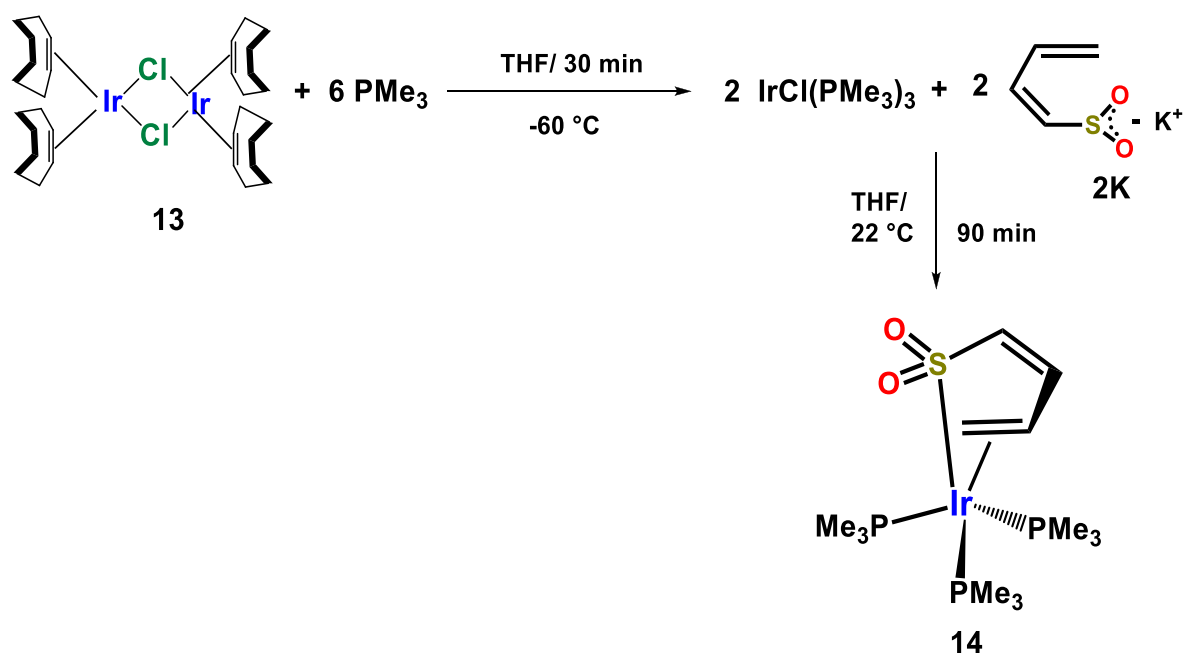
A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la síntesis, caracterización y reactividad del compuesto de iridio rico en electrones $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrL}_n$ con el ligante dioxo-tiapentadienilo y su correspondiente estudio comparativo con la química del ligante tiapentadienilo, la cual ha sido detallada en los antecedentes de este capítulo.

1.2.1 Síntesis y caracterización de $[(1,2,5-\eta\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHSO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ (**14**).

La síntesis del compuesto **14** se lleva a cabo a partir de la ruta descrita en el esquema 2.1, donde una solución del dímero de iridio $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ (coe= cicloocteno)²¹ (**13**) en THF reacciona con seis equivalentes de trimetilfosfina, previamente diluida en THF, bajo condiciones muy suaves de reacción (-60 °C), y en ausencia de aire, debido a las características pirofóricas del reactivo. La adición de la fosfina se lleva a cabo gota a gota vía una cánula de metal, lo que permite la completa reacción de la fosfina en condiciones controladas.

De esta manera, se genera la especie reactiva $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$, la cual se identifica al cambiar la coloración de la solución de un color naranja claro a un color amarillo ámbar, que posteriormente reacciona estequiométricamente con una suspensión de la sal dioxo-tiapentadienuro de potasio en THF a temperatura ambiente, observándose la precipitación de KCl como un polvo blanco insoluble, subproducto de la reacción de metátesis, el cual es filtrado y separado totalmente vía cánula de metal.

El producto de reacción, precipitado en pentano, es un sólido color beige que se purifica a partir de 3 lavados con acetona (3 o 4 ml), en donde se separa la fracción soluble de aspecto ámbar oscuro, obteniendo un sólido crema claro con punto de fusión de 224-227 °C, el cual funde con descomposición. Dicho sólido es soluble en cloroformo, nitrometano y THF, parcialmente soluble en acetona y tolueno, e insoluble en disolventes no polares como hexano y pentano.



Esquema 1.12 Síntesis del [(1,2,5- η -CH₂=CH-CH=CH-SO₂)Ir(PMe₃)₃] (**14**).

1.2.2 Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de **14**.

El espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H del compuesto **14** (figura 1.1) muestra los desplazamientos químicos de los protones del ligante dioxo-tiapentadienilo, los cuales presentan un patrón correspondiente a un modo de coordinación η^2 por el enlace olefínico terminal del ligante y otro doble enlace no coordinado al metal, por lo que se deduce que el átomo de azufre también se encuentra coordinado η^1 .

Debido al efecto de apantallamiento nuclear que ejerce el centro metálico en los núcleos coordinados, se observan dos señales a campo alto, una en $\delta = 1.71$, que se asigna a H1_{syn} y H1_{anti}, la cual integra para dos protones. Esta señal se encuentra prácticamente traslapada con los protones alquílicos de una de las tres fosfinas no equivalentes entre sí y coordinadas al iridio, lo cual se deduce al observar tres dobletes en $\delta = 1.40$ (d, J_{H-P} = 8.6 Hz), 1.53 (d, J_{H-P} = 8.3 Hz) y 1.68 (d, J_{H-P} = 8.7 Hz), los dobletes se deben al acoplamiento con los núcleos de fósforo y la integración de las señales es para nueve protones. El desplazamiento químico en $\delta = 2.40$ es asignado a H2 el cual se observa como un multiplete debido al acoplamiento de los núcleos de fósforo de las tres trimetilfosfinas coordinadas al centro metálico; tomando en cuenta que para que exista un efecto de acoplamiento, los átomos no deben estar separados por más de tres enlaces, lo cual se cumple en este caso²².

Las señales que aparecen a campo bajo, en $\delta = 6.20$ (m) corresponde a H3, y en $\delta = 5.29$ (dd, J = 2.35, 6.85 Hz), que se asigna a H4, confirman el modo de coordinación del ligante butadiensulfonilo al iridio, únicamente por la olefina terminal y el átomo de azufre. ($\delta = \text{ppm}$)

La señal de H4 se ve desplazada a una frecuencia menor a la de H3, debido al efecto de apantallamiento por parte del dióxido de azufre, donde el átomo de azufre, al ser un heteroátomo más electronegativo, ejerce un efecto inductivo²³ en la cadena hidrocarbonada, siendo el carbono vecino C4 el más afectado.

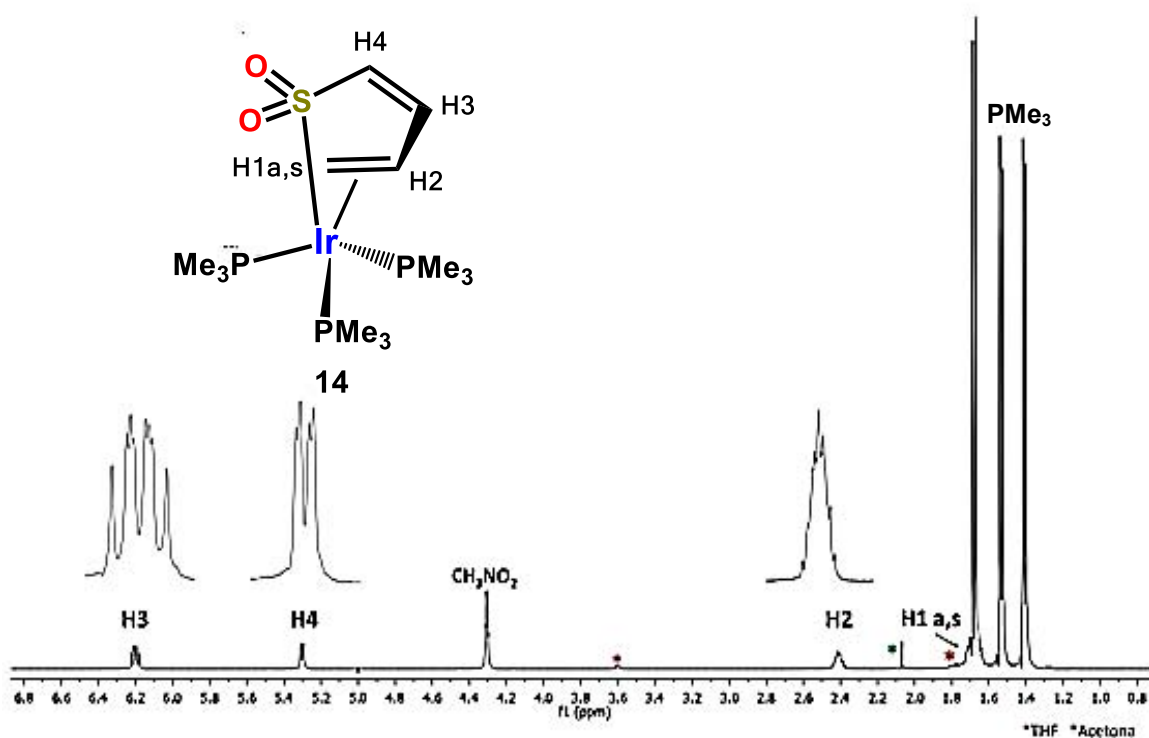


Figura 1.1 Espectro de RMN ^1H (CD_3NO_2) del compuesto **14**.

El espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de **14** (figura 1.2) muestra el mismo patrón de señales que en el caso de la resonancia magnética nuclear de ^1H , en donde los carbonos C1 ($\delta = 27.40$, d, $J_{\text{C-P}} = 29.0$ Hz) y C2 ($\delta = 37.50$, d, $J_{\text{C-P}} = 27.0$ Hz), correspondientes al enlace olefínico terminal coordinado, son desplazados a campo alto, los cuales también se observan como señales complejas debido al fuerte acoplamiento con los átomos de fósforo de las fosfinas coordinadas. El carbono C3 se asigna en $\delta = 144.02$ (s) y C4 en $\delta = 140.56$ (d, $J_{\text{C-P}} = 11.52$ Hz).

La correcta asignación de ^1H y ^{13}C se confirma mediante el experimente bidimensional HETCOR (Heteronuclear Correlation)²⁴, el cual es un espectro de correlación entre dos diferentes núcleos a través de su enlace, que es de gran utilidad para relacionar los carbonos del ligante dioxo-tiapentadienilo con su protón correspondiente, figura 1.3.

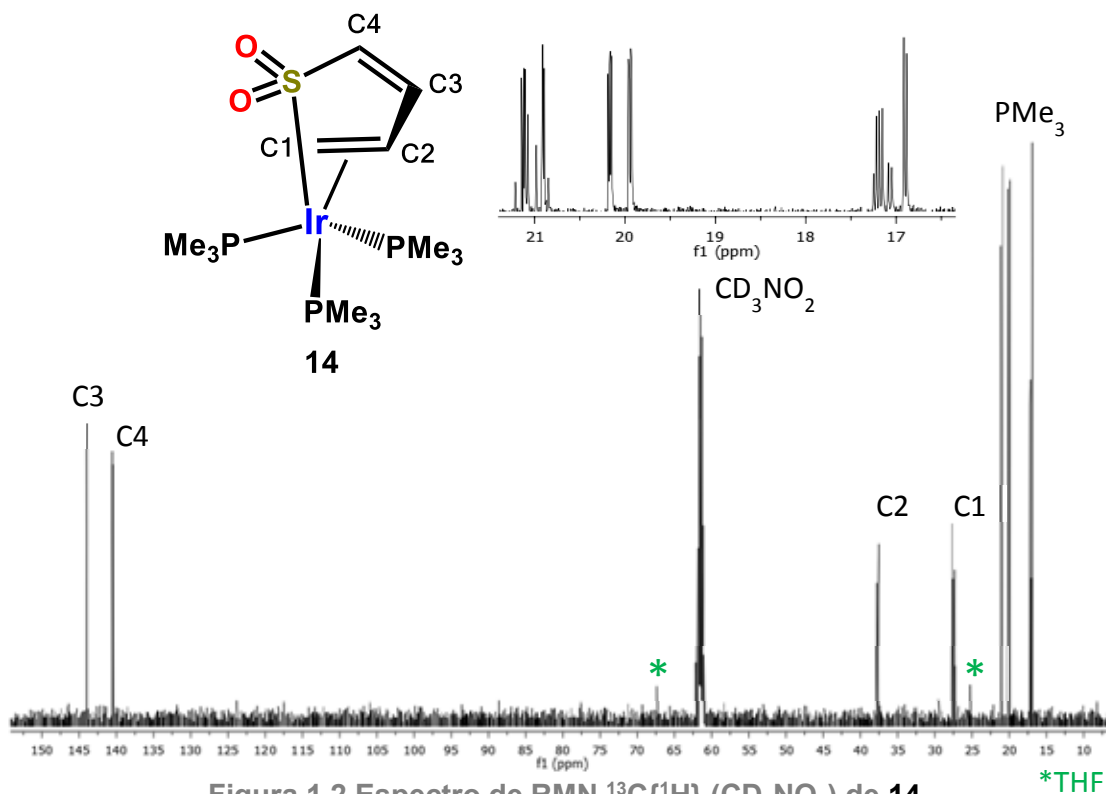


Figura 1.2 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3NO_2) de 14

*THF

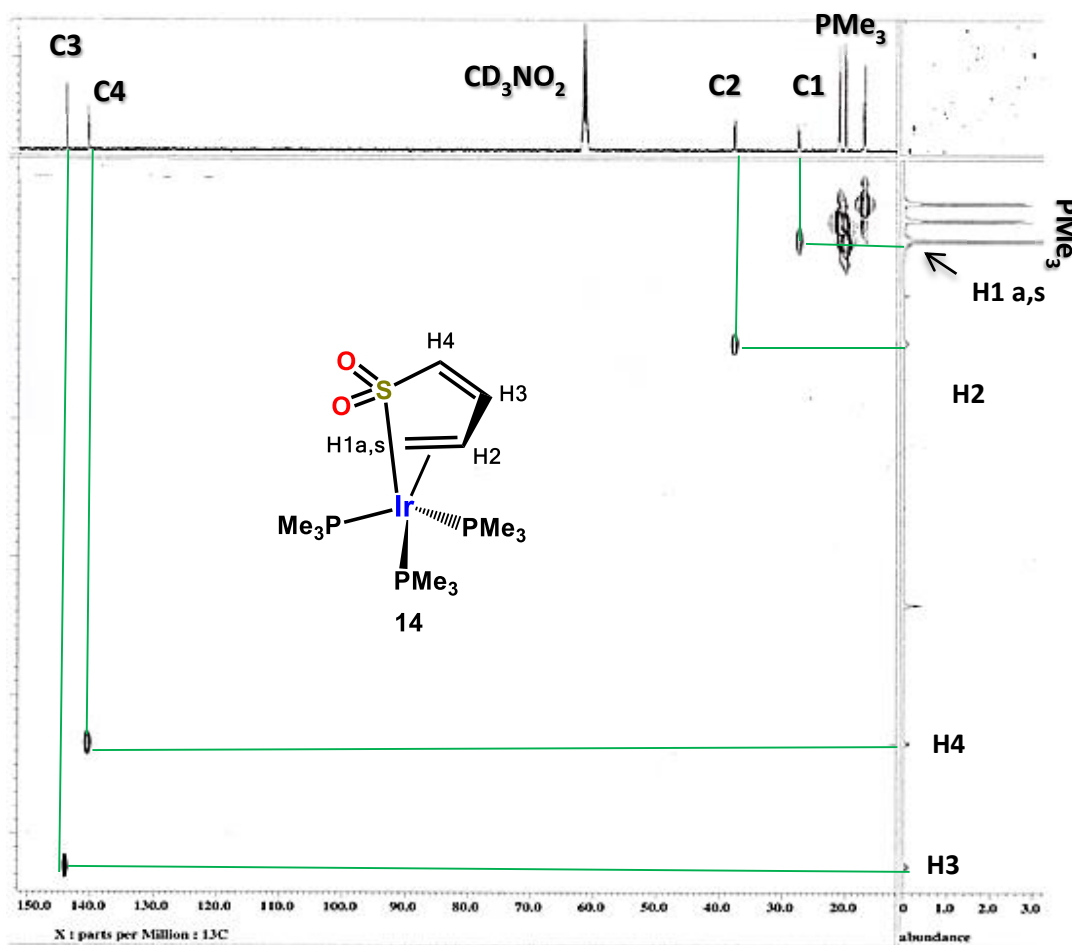


Figura 1.3 Espectro de dos dimensiones HETCOR de 14

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **14** (figura 1.4) se asemeja a un patrón de señales tipo ABX²⁵, en dicho patrón, los desplazamientos de dos núcleos (A y B), se encuentran casi en la misma frecuencia, por lo que sus señales se traslapan, mientras que el desplazamiento del núcleo X se encuentra más distante, con una multiplicidad de un doblete dobleteado.

En este caso, las señales traslapadas se encuentran en $\delta = -52.74$ la cual, tiene una multiplicidad de “doblete tripleteado” ($J_{\text{P-P}} = 16.3, 38.1$ Hz) y corresponde a dos fosfinas químicamente equivalentes. Aunque se observa que uno de los dobletes aparece como un singlete, probablemente la temperatura a la que se realizó el experimento de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (20.8 °C), no permitió el correcto desdoblamiento de la señal. Se deberá llevar a cabo experimentos de irradiación selectiva en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para simplificar el espectro y asignar las constantes de acoplamiento individuales.

La señal en $\delta = -53.53$ (dd, $J_{\text{P-P}} = 21.8, 32.7$ Hz) corresponde a una fosfina químicamente no equivalente, dicha señal a campo bajo se asigna tentativamente a la fosfina que se encuentra del lado opuesto al dioxi-tiapentadienilo, por lo que dicho ligante no influye significativamente en el ambiente electrónico de la fosfina y sugiera la falta de planaridad del ligante dioxi-tiapentadienilo.

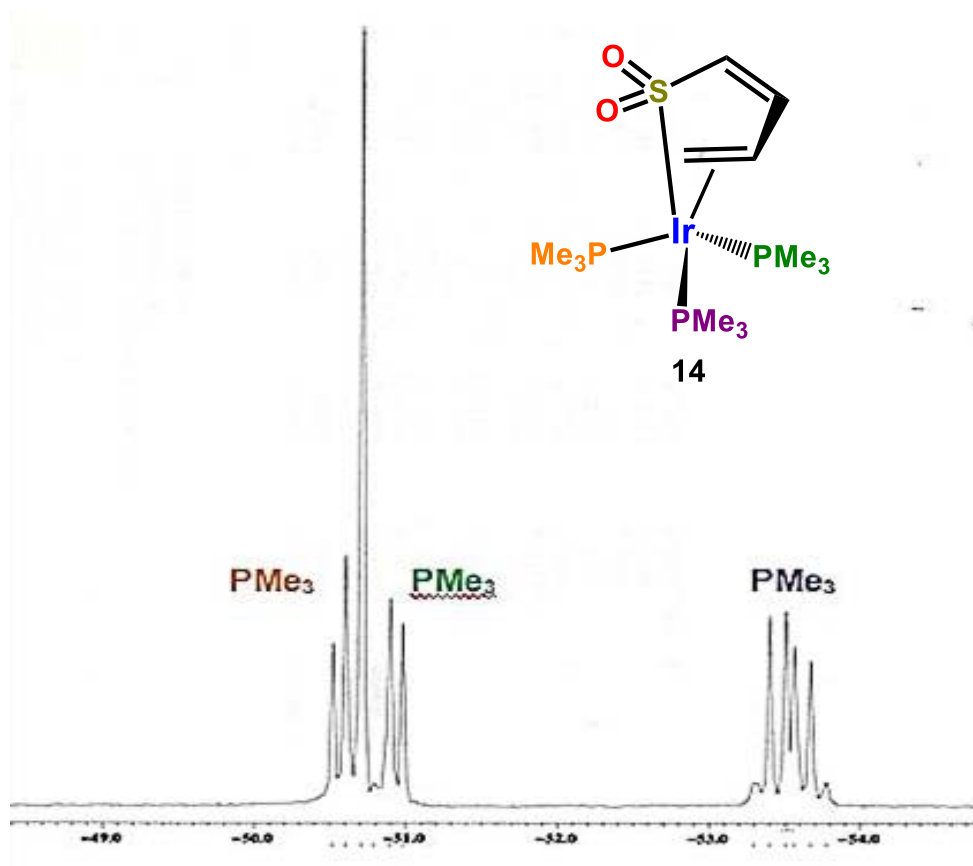


Figura 1.4 Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3NO_2) de **14**.

1.2.3 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de **14**.

En el espectro de infrarrojo de **14**, ilustrado en la figura 1.5, se observan bandas características de la vibración de tensión simétrica (1030 cm^{-1}) y asimétrica ($1146, 1086, 1072\text{ cm}^{-1}$) del enlace S=O del grupo SO_2 , las cuales se ven desplazadas a una frecuencia menor, debido al efecto de retrodonación que ejerce dicho grupo en el centro metálico, con respecto a las bandas de estiramiento de la molécula libre de SO_2 , las cuales se observan entre $\nu_{\text{sim}} 1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{asim}} 1350\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.^{13d}

También se observan bandas características de los grupos metilo de la trimetilfosfina, debido a la vibración de estiramiento del enlace C-H, la cual se asigna a la banda en $2966\text{-}2904\text{ cm}^{-1}$ y la vibración de tensión en $\nu_{\text{sim}} 1283\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{asim}} 1424\text{ cm}^{-1}$, además de que se identifica las bandas de absorción del grupo PMe_3 , las cuales absorben respectivamente como una banda débil y otra muy fuerte en 1336 cm^{-1} y 944 cm^{-1} .^{13c}

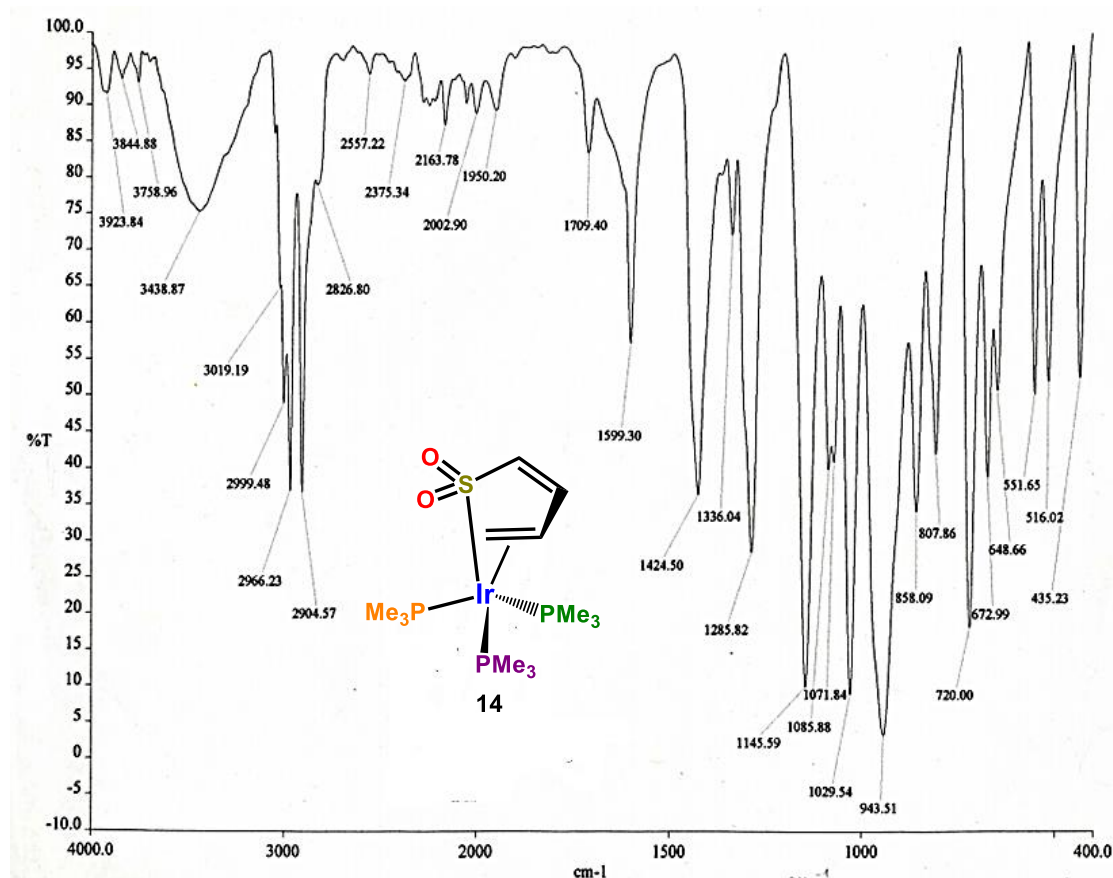


Figura 1.5 Espectro de infrarrojo (KBr) de **14**

1.2.4 Caracterización por cristalografía de rayos X del compuesto **14**.

La colección de datos de difracción de rayos X se llevó a cabo a 173 K, los principales datos cristalográficos se muestran en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Datos cristalográficos del compuesto **14**

Fórmula molecular	$C_{13}H_{32}IrO_2P_3S$
Peso molecular	537.56
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
Parámetros de celda	$a = 8.8890(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 14.6480(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99.882(2)^\circ$ $c = 15.0144(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen (\AA^3)	1925.96(9) \AA^3
Z	4
Densidad (mg/m^3)	1.854 mg/m^3
Coefficiente de absorción	7.289 mm^{-1}
Tamaño de cristal	0.30 x 0.25 x 0.15 mm
Temperatura	173(2) °K
Rango de colección 2	7.26 - 55.00°
Rangos h, k, l	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 18$ $-15 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas	15750
Reflexiones independientes	4390
R final [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0302 , wR2 = 0.0702
GOOFF on F^2	1.073

A partir de la proyección ORTEP de la estructura cristalina del compuesto **14**, que se muestra en la figura 1.6, se confirma en estado sólido, el modo de coordinación del ligante dioxo-tiapentadienilo por el enlace olefínico terminal y por el átomo de azufre para formar la especie neutra de 18 electrones, cuya geometría es la de un octaedro distorsionado, lo cual se debe a la rigidez del dioxo-tiapentadienilo.

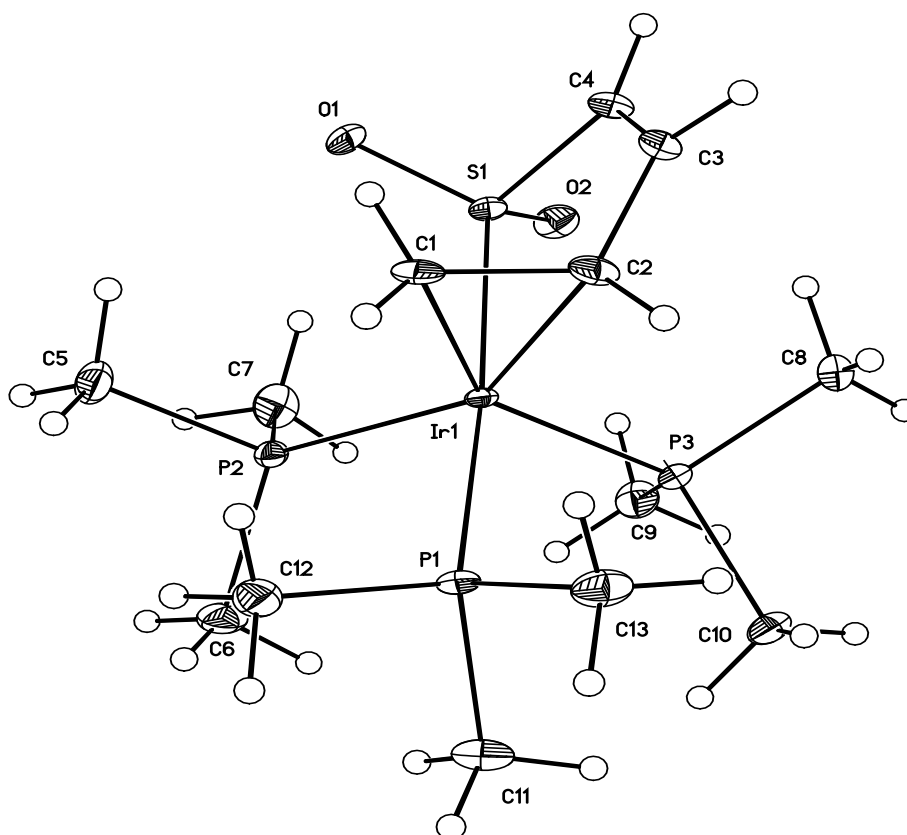


Figura 1.6 Estructura cristalina del compuesto **14**

En la tabla 1.2 se presentan las distancias de enlace seleccionados para el compuesto **14**, en donde la distancia de enlace C1-C2 (1.469(5) Å), es sustancialmente mayor con respecto a la distancia de enlace C3-C4 (1.320(6) Å), esto se debe al efecto de retrodonación que ejerce la interacción del centro metálico con la olefina coordinada. La longitud de enlace C3-C4 es característica de un doble enlace carbono-carbono sin coordinar.²⁶

Como se había mencionado en la caracterización espectroscópica por RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, se observa en estado sólido la equivalencia entre las fosfinas P2 y P3, donde la longitud del enlace Ir-P2 es de 2.3248 (10) Å y la de Ir-P3 es de 2.3203 (10) Å. La fosfina P1 se encuentra ligeramente más alejada del centro metálico de acuerdo a la longitud de enlace Ir-P1 de 2.3416 (10) Å. Lo anterior confirma que se tiene la misma estructura en estado sólido y en solución.

También es de esperarse que el enlace S=O (1.474 Å) tenga un pequeño alargamiento con respecto a la distancia de dicho enlace en la molécula de SO_2 (1.430 Å),²⁶ debido al efecto de retrodonación por parte del iridio al átomo de azufre.

Tabla 1.2 Longitudes de enlace (Å) seleccionados del compuesto **14**

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C(1)-C(2)	1.469(5)	O(1)-S(1)	1.473(3)
C(2)-C(3)	1.478(5)	O(2)-S(1)	1.476(2)
C(3)-C(4)	1.320(5)	C(5)-P(2)	1.826(4)
C(4)-S(1)	1.776(4)	C(6)-P(2)	1.813(4)
C(1)-Ir(1)	2.131(3)	C(7)-P(2)	1.823 (4)
C(2)-Ir(1)	2.145(3)	C(8)-P(3)	1.824 (3)
S(1)-Ir(1)	2.3312(9)	C(9)-P(3)	1.822 (3)
P(1)-Ir(1)	2.3416(10)	C(10)-P(3)	1.827 (4)
P(2)-Ir(1)	2.3248(10)	C(11)-P(1)	1.832(4)
P(3)-Ir(1)	2.3203(9)	C(12)-P(1)	1.820(4)
		C(13)-P(1)	1.821(4)

En la tabla 1.3 se presentan algunos ángulos seleccionados del compuesto **16**, en donde el ángulo del enlace S1-Ir-P1 (170.89 (3)°) indica que dicha fosfina se encuentra totalmente opuesta al grupo SO₂, a diferencia de las fosfinas P2 y P3, las cuales se encuentran en ángulo casi recto con respecto a la sulfona, lo que confirma la equivalencia en su comportamiento químico. También se observa la reducción significativa del ángulo O1-S1-O2, con respecto a la molécula libre de SO₂ (120°),³⁰ como consecuencia de la coordinación al centro metálico.

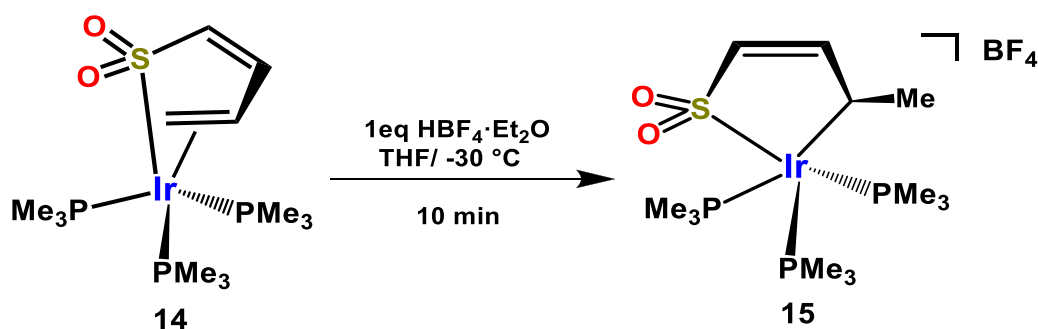
Tabla 1.3 Ángulos (°) seleccionados del compuesto **14**

C(1)-C(2)-C(3)	116.2(4)	C(1)-Ir(1)-P(1)	85.47(12)
C(2)-C(3)-C(4)	121.7(4)	C(1)-Ir(1)-P(2)	110.65(12)
C(3)-C(4)-S(1)	116.9(3)	C(1)-Ir(1)-P(3)	145.44(12)
C(1)-C(2)-Ir(1)	69.5(2)	C(2)-Ir(1)-P(1)	92.30(11)
C(2)-C(1)-Ir(1)	70.5(2)	C(2)-Ir(1)-P(2)	149.38(12)
C(3)-C(2)-Ir(1)	114.7(3)	C(2)-Ir(1)-P(3)	105.43(12)
C(4)-S(1)-Ir(1)	101.85(14)	P(1)-Ir(1)-S(1)	170.89(3)
C(1)-Ir(1)-C(2)	40.02(16)	P(2)-Ir(1)-S(1)	88.62(4)
C(1)-Ir(1)-S(1)	85.49(12)	P(3)-Ir(1)-S(1)	90.18(3)
C(2)-Ir(1)-S(1)	81.47(11)	P(1)-Ir(1)-P(2)	93.52(4)
O(1)-S(1)-Ir(1)	114.93(13)	P(2)-Ir(1)-P(3)	103.49(4)
O(2)-S(1)-Ir(1)	116.14(11)	P(1)-Ir(1)-P(3)	97.92(3)
O(2)-S(1)-O(1)	111.84(18)		

1.2.5 Síntesis y caracterización de $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**)

La reacción de protonación del compuesto **14** con el ácido tetrafluorobórico en éter etílico ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) es descrita en el esquema 2.2, la cual se lleva a cabo en THF, a baja temperatura ($-30\text{ }^\circ\text{C}$), debido a las propiedades exotérmicas que posee el reactivo $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a temperatura ambiente. La reacción es instantánea precipitando un sólido blanco, que se filtra y posteriormente se lava con THF para solubilizar y separar el precursor **14** que no hubiese reaccionado, el sólido obtenido se seca a vacío durante 2 horas, obteniendo un rendimiento del 80%.

La insolubilidad de dicho producto en un disolvente con baja constante dieléctrica como el THF ($\mu = 7.4$), indica que se trata de un compuesto iónico. Dicho compuesto es soluble en acetona, nitrometano, acetonitrilo y alcoholes primarios como metanol y etanol, teniendo un punto de fusión mayor a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (descompone a $160\text{ }^\circ\text{C}$).

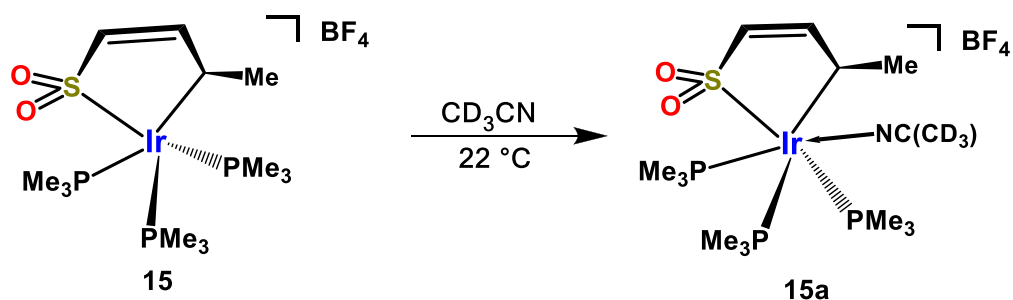


Esquema 1.13 Síntesis del compuesto de $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**)

1.2.6 Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de **15**

En la caracterización del compuesto **15** por resonancia magnética nuclear, se observó que el compuesto es inestable cuando se encuentra en disolución. Al realizar seguimientos mediante dicha técnica se detecta la aparición de nuevas señales conforme transcurre el tiempo en disolución del producto, por lo que se probaron varios disolventes deuterados con el fin de encontrar el medio donde fuese más estable.

Para ello, se utilizaron diferentes disolventes deuterados (acetona, acetonitrilo, nitrometano y metanol), siendo acetonitrilo- d_3 donde el compuesto **15** presenta una mayor estabilidad al paso de 9 días de seguimiento. Lo anterior sugiere la coordinación del disolvente (el cual tiene propiedades de ser un ligante aceptor π), al centro metálico, favoreciendo la formación del aducto de 19 electrones **15a**, esquema 1.14.



Esquema 1.14 Formación del aducto



En la figura 1.7 se muestra el espectro de RMN ^1H (CD_3CN) de **15**

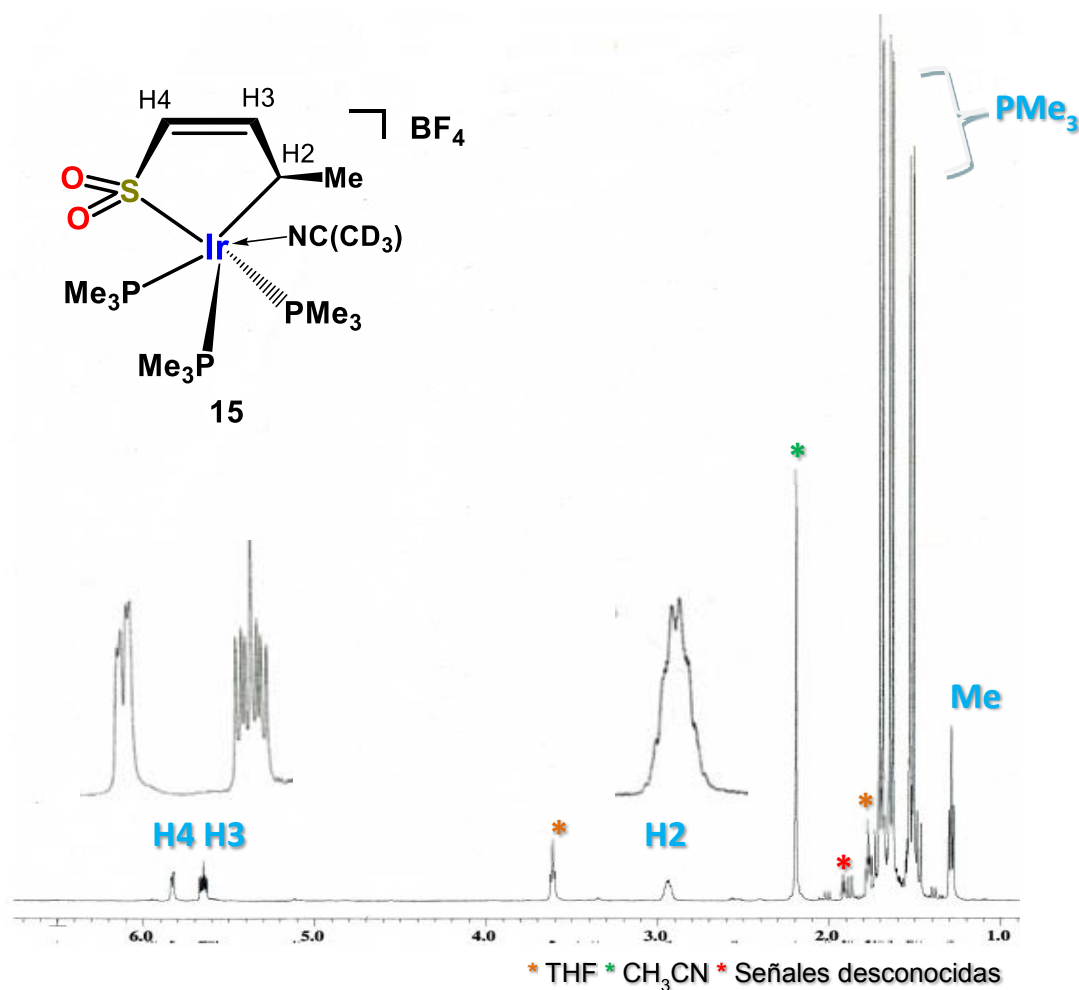


Figura 1.7 Espectro de RMN ^1H (CD_3CN) de **15**

Se observa una señal en $\delta = 1.28$ (t, $J = 6.4, 7.1$ Hz), una región característica para el sustituyente metilo, lo que se confirma al integrar para tres protones. El desplazamiento químico en $\delta = 2.93$ (m) corresponde a H2, la cual aparece como una señal múltiple, que como en el caso del compuesto **15** se debe al efecto de acoplamiento con los átomos de fósforo coordinados al centro metálico y que se acoplan al carbono C2.

Las dos señales a mayor frecuencia, en $\delta = 5.85$ (dd, $J = 6.8, 4.4$ Hz) y $\delta = 5.65$ (m), corresponden a los protones H4 y H3, en donde ambos presentan acoplamiento con los fósforos. Además de hacer notar que el H3 tiene un mayor acoplamiento y se desplaza a mayor frecuencia respecto a **14**, en donde H4 se observa a mayor frecuencia, con una multiplicidad igual a la observada en **14**. Lo anterior se confirmó con el experimento bidimensional COSY,²⁴ el cual correlaciona la interacción de los núcleos de ^1H a través de sus enlaces (figura 1.8).

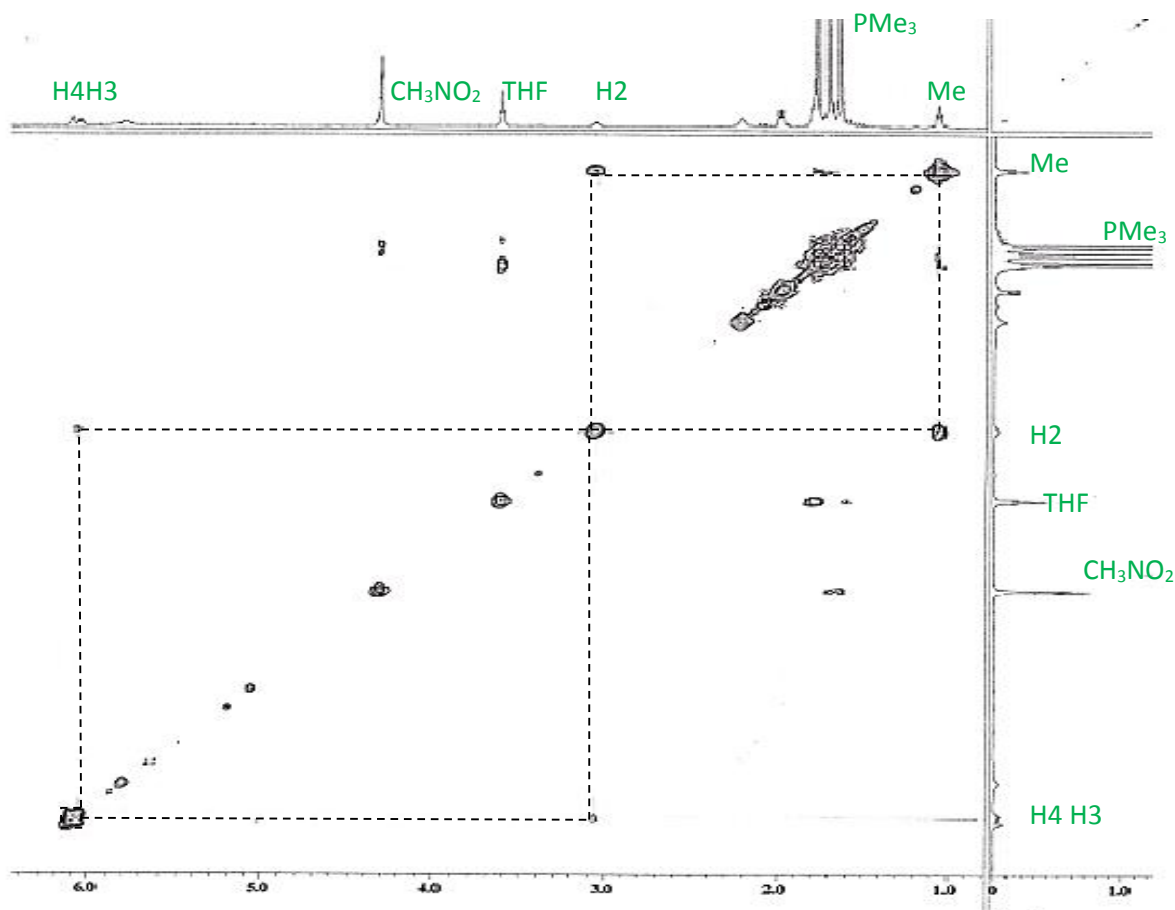


Figura 1.8 Espectro COSY (CD_3NO_2) del compuesto **15**

Con base en lo anterior, se propone la formación de un compuesto cationico donde el ligante dioxo-tiapentadienilo, tiene un modo de coordinación η^1 a través del C2 y por el átomo de azufre, con el grupo BF_4^- como contraión, cuya presencia se confirma con la espectroscopia de RMN de ^{11}B , en donde se observa una singulete en $\delta = -1.81$ y en la RMN de ^{19}F un singulete ancho en $\delta = -418.5$.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ (figura 1.9), se justifica la propuesta de la formación del aducto **15a** al observar la señal correspondiente al grupo CD_3 del acetonitrilo ($\delta = 0.38$), la

cual se desplaza ligeramente a una frecuencia menor con respecto al desplazamiento reportado ($\delta = 1.79$),²⁷ confirmando así la coordinación del acetonitrilo al centro metálico.

También se observan dos señales a frecuencia alta, que corresponden a C3 ($\delta = 147.17$) y C4 ($\delta = 143.31$, d, $J_{C-P} = 10.3$ Hz), lo que indica que dichos átomos no se encuentran coordinados al iridio. El desplazamiento en $\delta = 25.45$ (d, $J_{C-P} = 63.03$ Hz) corresponde a C2, que al estar coordinado al centro metálico, se desplaza a menor frecuencia, mientras que el desplazamiento químico del sustituyente metilo se observa en $\delta = 23.09$.

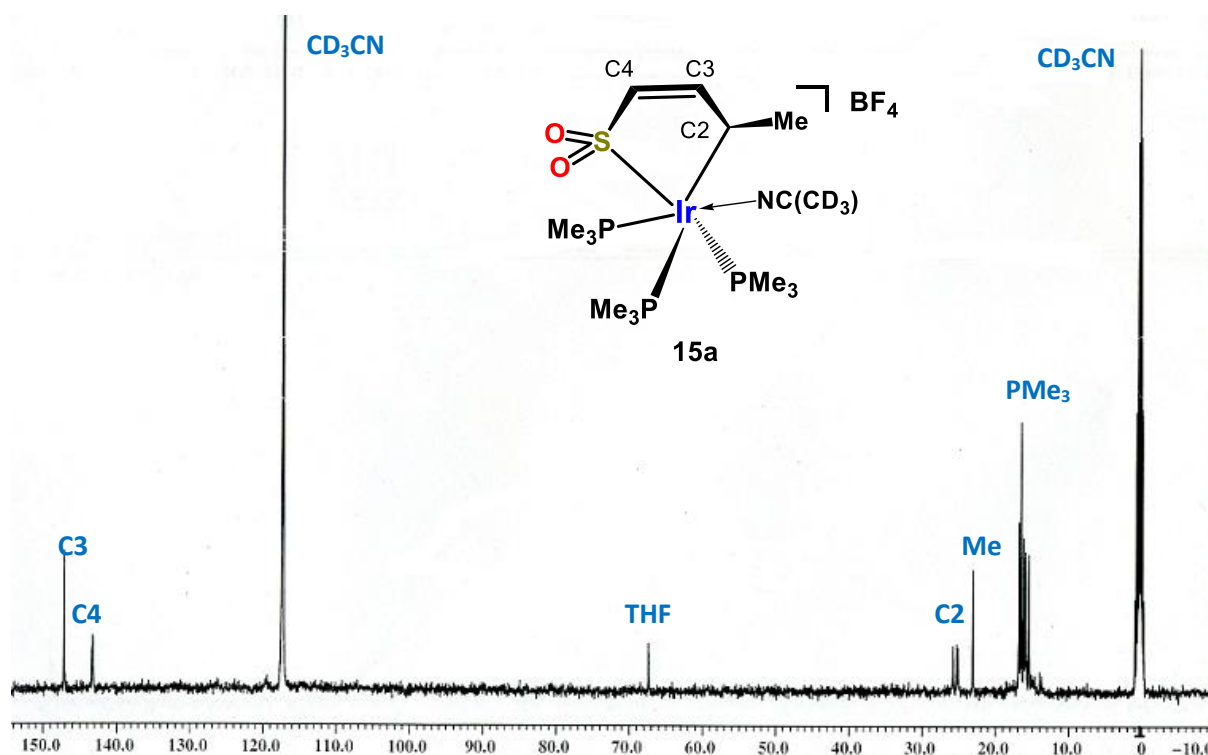


Figura 1.9 Espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ (CD_3CN) de **15a**

El espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ de **15a**, al igual que el compuesto **14**, muestra dos señales a una frecuencia cercana para dos fosfinas magnéticamente equivalentes, en $\delta = -52.06$ (t, $J_{P-P} = 16.4, 10.9$ Hz) y $\delta = -53.53$ (t, $J_{P-P} = 21.8, 10.9$ Hz) y una señal ancha en $\delta = -46.45$ ($J_{P-P} = 16.4$) que corresponde a la fosfina que se encuentra “*trans*” al grupo SO_2 .

Como se mencionó anteriormente, el compuesto tiende a ser inestable en disolución, por lo que al ser altamente sensible el experimento de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$, se observa la aparición en trazas de una serie de señales que no pudieron ser asignadas a otro compuesto organometálico.

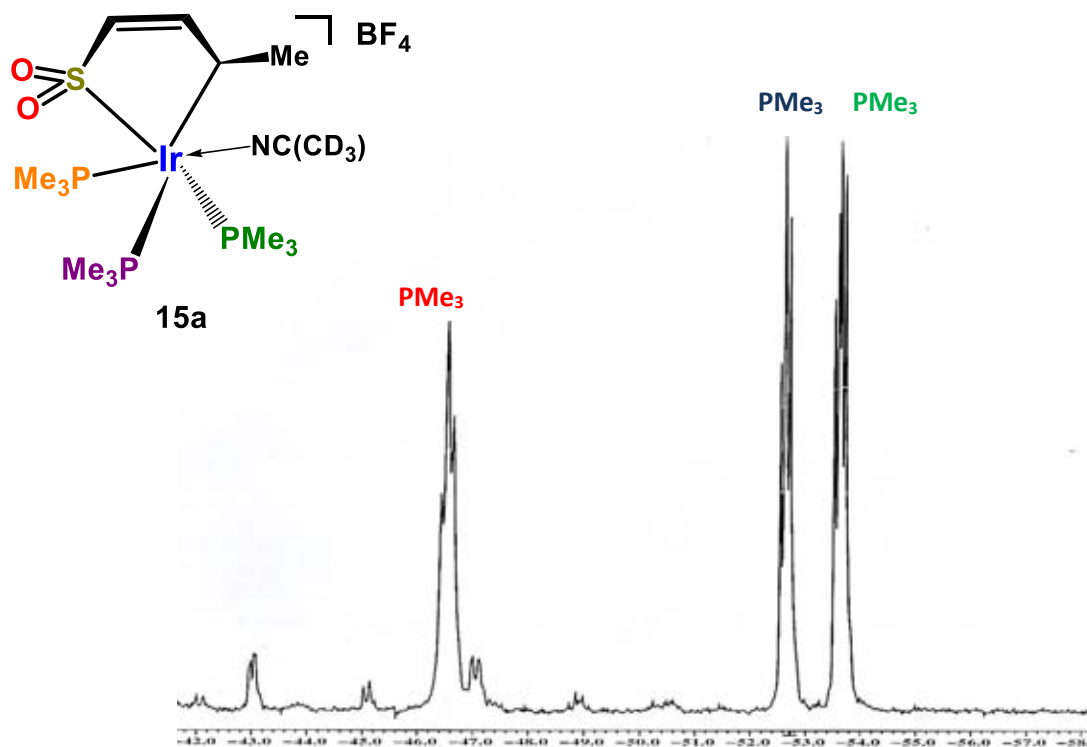


Figura 1.9 Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN) de **15a**

1.2.7 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de **15**

En el espectro de infrarrojo del compuesto **15**, ilustrado en la figura 1.10, se observa la banda de estiramiento intensa a una frecuencia de 1058 cm^{-1} debida al enlace B-F del contraión BF_4 confirmando por esta técnica la presencia del contraión. Se encuentran traslapadas en la misma región las bandas de estiramiento del enlace S=O ($\nu_{\text{sim}} 1032$ y $\nu_{\text{asim}} 1127, 1094\text{ cm}^{-1}$)

Estudios realizados por G. J. Kubas *et.al.*^{28a} demuestran la relación que existe entre la geometría y hapticidad que adopta el grupo SO_2 en compuestos organometálicos, con su frecuencia de estiramiento en el infrarrojo, en donde influye el carácter anfotérico de dicha molécula, ya que puede actuar como donador σ o bien, como aceptor π , dependiendo del sistema.

Con base en dicha correlación, es posible afirmar que la región en el que se encuentran las bandas de estiramiento $\nu\text{S=O}$ corresponden a una geometría piramidal del SO_2 , coordinándose al iridio a través del átomo de azufre. Lo anterior se aplica tanto al compuesto **15** como al precursor **14**, en donde se confirma a partir de la estructura cristalina y el ángulo de enlace O1-S-O2 ($111.84 (18)^\circ$), el cual es característico para este tipo de geometría.

La banda de estiramiento C-H correspondiente al grupo metilo se encuentra en frecuencias de $\nu_{\text{sim}} 2865$ y $\nu_{\text{asim}} 2925 \text{ cm}^{-1}$, además de observar las bandas de absorción de las fosfinas las cuales se encuentran en 1299 y 953 cm^{-1} .

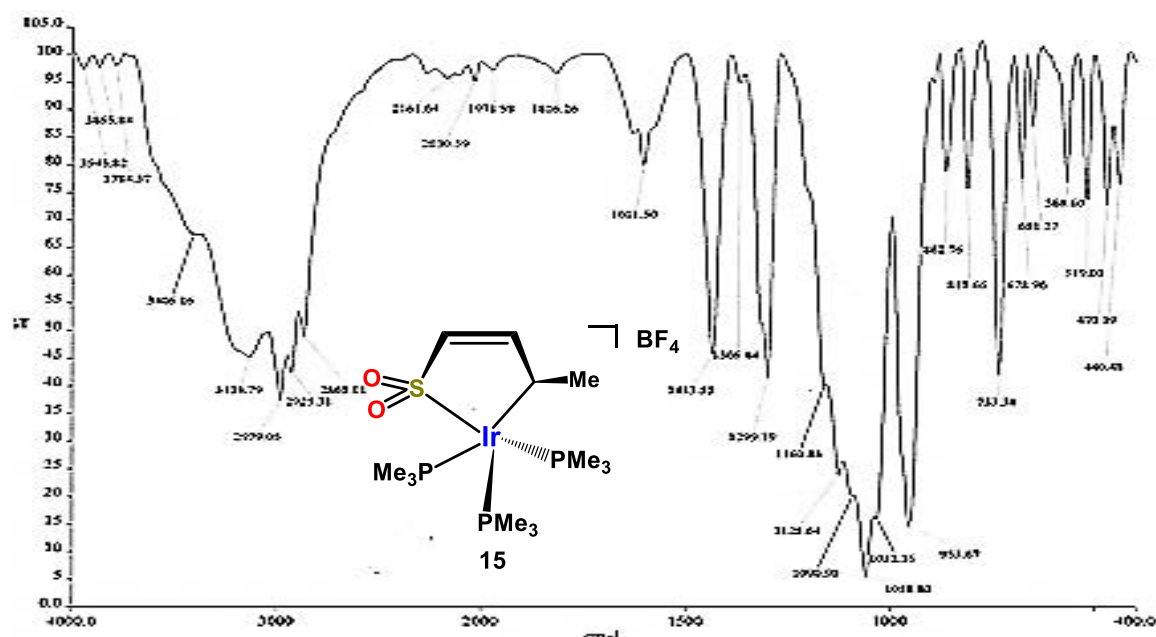
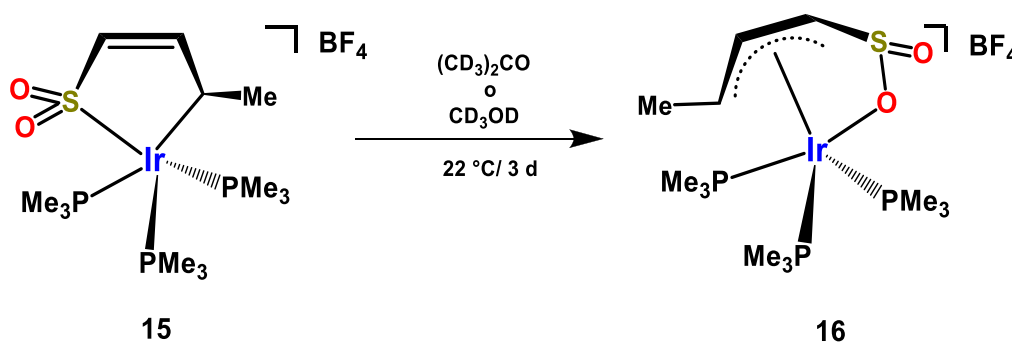


Figura 1. 10 Espectro de infrarrojo (KBr) de **15**

1.2.8 Transformación en disolución de $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH-CH=SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**) al isómero $[(2\text{-}4,6\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2)](\text{BF}_4)$ (**16**)

A partir de la disolución de **15** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ y CD_3OD para el seguimiento por resonancia magnética nuclear; se obtuvo un sólido cristalino color amarillo claro. Dicho producto de la isomerización de **15** en el compuesto $[(2\text{-}4,6\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2)](\text{BF}_4)$ (**16**) fue analizado por difracción de rayos X, elucidando su estructura cristalina, en la que se observa el ligante dioxo-tiapentadienilo coordinado en modo η^3 por medio de un alilo y η^1 por un átomo de oxígeno del grupo SO_2 como se muestra en el esquema 1.15.



Esquema 1.15 Transformación de **15** en el isómero η^{3-1} **16**

En el compuesto **15** la coordinación del dioxo-tiapentadienilo a través del enlace C2 y del átomo de azufre (unido a C4 por un doble enlace) genera suficiente tensión en la molécula, debido a la rigidez del iridaciclo de cinco átomos, lo que favorece su isomerización a un producto menos tensionado. El efecto de resonancia en la cadena alifática, provoca una redistribución de la densidad electrónica, siendo la coordinación a través de un alilo la estructura de resonancia más estable, en donde el grupo SO₂ se coordina por el átomo de oxígeno, el cual posee mayor electronegatividad, liberando así de cierta tensión al ligante.

1.2.8 Caracterización por cristalografía de rayos X del compuesto **16**

La colección de datos de difracción de rayos X se llevó a cabo a 173 K, los principales datos cristalográficos se muestran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Datos cristalográficos del compuesto **16**

Fórmula molecular	C ₁₃ H ₃₃ B F ₄ Ir O ₂ P ₃ S
Peso molecular	625.37
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P21/n
Parámetros de celda	a = 8.3424(17) Å α = 90.00 ° b = 14.055(3) Å β = 90.00 ° c = 18.840(4) Å γ = 90.00 °
Volumen (Å ³)	2209.0(8) Å ³
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.880 mg/m ³
Coefficiente de absorción	6.394 mm ⁻¹
Tamaño de cristal	0.22 x 0.15 x 0.1 mm
Temperatura	173(2) °K
Rango de colección 2	6.08 - 54.88°
Rangos h, k, l	-10 ≤ h ≤ 10 -18 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 2
Reflexiones colectadas	20593
Reflexiones independientes	5035
R final [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0455 , wR2 = 0.1020
GOOFF on F ²	1.019

La representación ORTEP del compuesto **16** se muestra en la Figura 1.10 y en la tabla 1.5 se muestran las distancias de enlace más importantes, destacando el alargamiento del enlace O1-S1 (1.567 (7) Å), con respecto a la distancia del enlace O2-S1 (1.454 (9) Å), como consecuencia de la coordinación del átomo de oxígeno al centro metálico.

La coordinación del grupo SO₂ a través del átomo de oxígeno se debe principalmente a la interconversión en el modo de coordinación del ligante, en donde el átomo de azufre se encuentra a una distancia que dificulta la interacción con el centro metálico (2.879 (3) Å), la cual es significativamente mayor a la distancia estándar reportada en la literatura para un enlace Ir-S (2.350 Å).²⁹

Lo anterior se puede explicar mediante los radios atómicos de Van der Waals, que de acuerdo a la literatura³⁰ son de 1.02 Å para azufre y de 2.03 Å para iridio, lo que indica que la interacción internuclear iridio-azufre es poco probable, por lo que no se favorece dicho enlace.

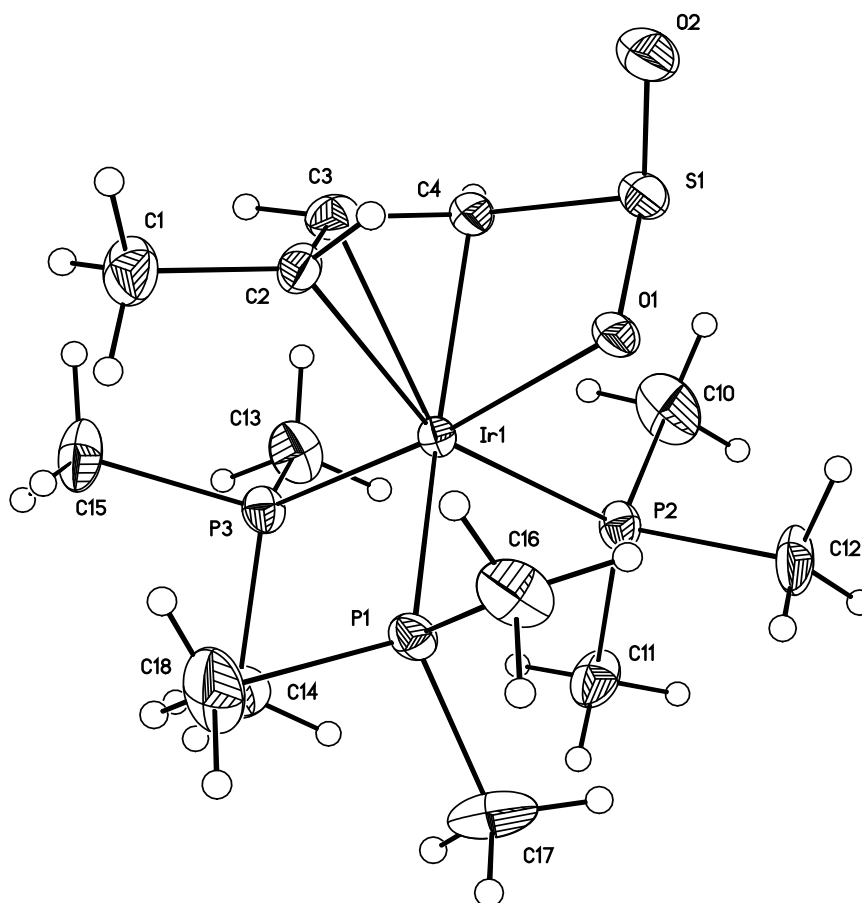


Figura 1.10 Representación ORTEP de **16**

Tabla 1.5 Longitudes de enlace (Å) seleccionadas para **16**

C(1)-C(2)	1.503(14)	O(1)-S(1)	1.564(7)
C(2)-C(3)	1.415(16)	O(2)-S(1)	1.454(9)
C(3)-C(4)	1.412(14)	P(1)-Ir(1)	2.325(2)
C(4)-S(1)	1.793(9)	P(2)-Ir(1)	2.321(3)
C(2)-Ir(1)	2.331(10)	P(3)-Ir(1)	2.282(3)
C(3)-Ir(1)	2.224(10)	S(1)-Ir(1)*	2.879(3)
C(4)-Ir(1)	2.188(10)	B(1)-F(1)	1.406 (16)
O(1)-Ir(1)	2.162(6)		

* Longitud de no enlace

Los ángulos seleccionados para el compuesto **16** se muestran en la tabla 1.6, en donde se observa la equivalencia de los ángulos de enlace O1-Ir-P1 y O1-Ir-P2, los cuales son cercanos a un ángulo recto, en contraste con el ángulo del enlace O1-Ir-P3 (173.0 °(2)) el cual indica que la fosfina P3 se encuentra opuesta al grupo SO₂ y con la menor longitud de enlace al centro metálico.

También se observa que el ángulo O=S=O (110.3 (5)°) del ligante alílico funcionalizado es considerablemente menor con respecto al ángulo reportado en la literatura para la molécula de SO₂ (120.0°).³¹

Tabla 1.6 Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **16**

C(1)-C(2)-C(3)	121.0(10)	O(1)-S(1)-Ir(1)	47.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)	126.1(9)	O(2)-S(1)-Ir(1)	133.2(4)
C(3)-C(4)-S(1)	120.2(8)	O(1)-S(1)-C(4)	94.7(4)
C(1)-C(2)-Ir(1)	131.7(8)	O(2)-S(1)-C(4)	110.3(5)
C(2)-C(3)-Ir(1)	76.1(6)	O(1)-Ir(1)-P(1)	90.27(19)
C(3)-C(2)-Ir(1)	67.8(6)	O(1)-Ir(1)-P(2)	86.97(19)
C(3)-C(4)-Ir(1)	72.7(6)	O(1)-Ir(1)-P(3)	173.0 (2)
C(4)-C(3)-Ir(1)	70.0(6)	P(1)-Ir(1)-P(2)	98.88(10)
C(3)-Ir(1)-C(2)	36.1(4)	P(2)-Ir(1)-P(3)	93.53(9)
C(4)-Ir(1)-C(2)	67.7(4)	P(3)-Ir(1)-P(1)	96.56(9)
C(3)-Ir(1)-S(1)	64.7(3)	O(2)-S(1)-O(1)	110.3(5)
C(4)-Ir(1)-S(1)	38.5(2)		
C(4)-S(1)-Ir(1)	49.4(3)		

1.2.9 Espectroscopía de infrarrojo del compuesto **16**

En la figura 1.11 se muestra el espectro de infrarrojo de **16**, en el que se observa la frecuencia de estiramiento característica del grupo BF₄⁻ en 1055 cm⁻¹, la cual se observa como una banda de fuerte intensidad.

De acuerdo a la literatura³², la frecuencia de vibración para el grupo alilo con hapticidad η³, presenta tres bandas características de 1510 a 1375 cm⁻¹, que pueden asignarse a la

vibración del enlace $\nu_{\text{antisim}}\text{C-C-C}$, $\nu_{\text{antisim}}\text{C-H}_2$ y $\nu_{\text{sim}}\text{C-H}_2$, respectivamente, con una intensidad moderada. Se puede observar la aparición de tres bandas de fuerza media en dicha región, (1498, 1431 y 1385 cm^{-1}), las cuales se adjudican a la presencia del grupo alilo.

Como se mencionó anteriormente, existe una relación entre la geometría y el modo de enlace del grupo SO_2 con su frecuencia de estiramiento en el infrarrojo. Una herramienta útil en este caso es la que propone Kubas,^{28b} a partir del valor de Δ (cm^{-1}) entre las frecuencias de estiramiento simétrica (ν_{sim}) y asimétrica (ν_{asim}), donde un $\Delta \geq 190 \text{ cm}^{-1}$ es característico de un enlace a partir de un átomo de oxígeno, o en algunos casos de un modo de coordinación η^2 a través del azufre y el oxígeno.

Para el compuesto **16**, el cálculo de dicha diferencia, se dificulta debido al traslape de ν_{asim} (1101 cm^{-1}) con la frecuencia del contraion BF_4^- , aunado a la presencia de la banda de estiramiento de PMe_3 (949 cm^{-1}), región en la que se encuentra la ν_{sim} cuando el grupo SO_2 se coordina a través del oxígeno, observando una banda ancha probablemente debido al traslape de dichas frecuencias, por lo que la espectroscopia de IR de **16** no es del todo útil confirmar el modo de enlace observado mediante la difracción de rayos X de monocristal.

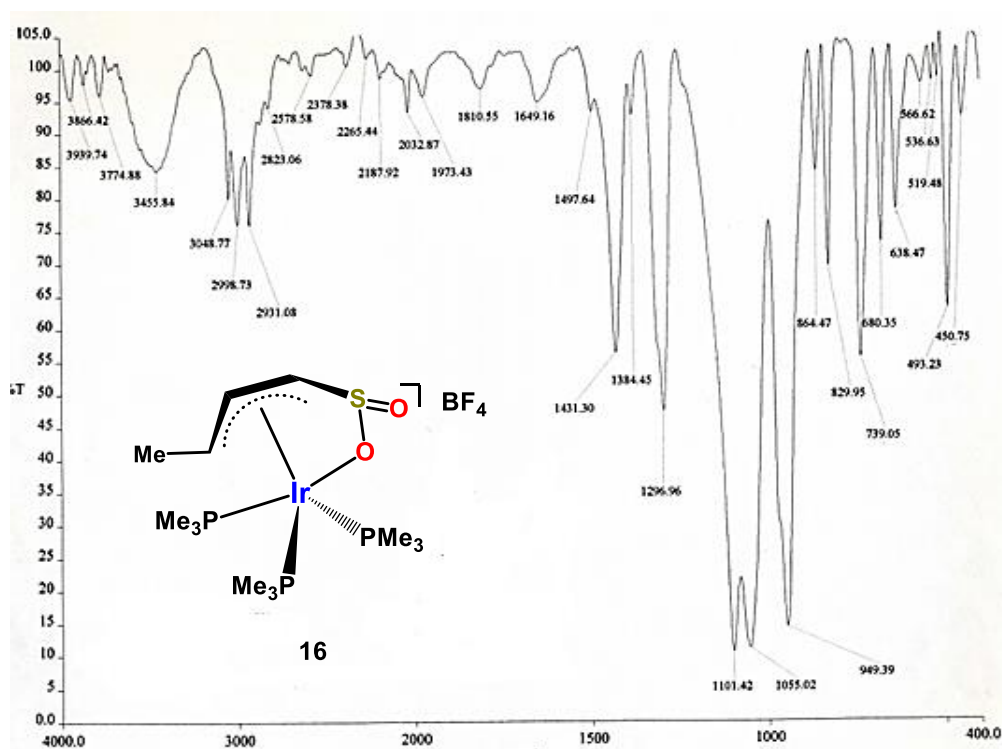
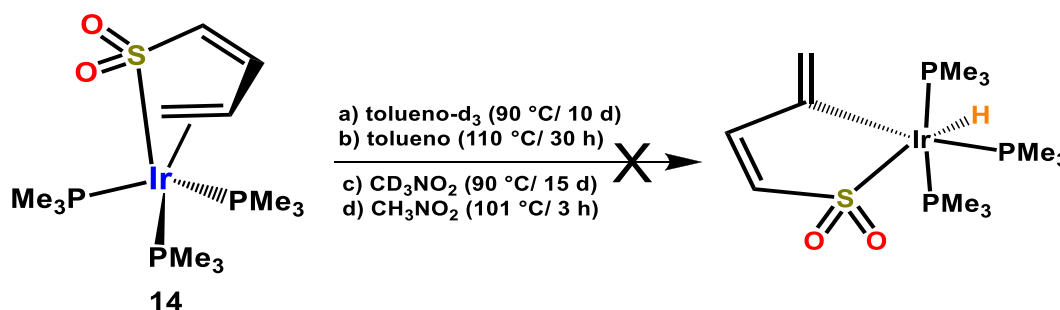


Figura 1.11 Espectro de infrarrojo del compuesto **16**

2.4 Intento de reacción de interconversión térmica del compuesto **14**

De acuerdo con los antecedentes citados, en donde se lleva a cabo una interconversión del compuesto **1** al compuesto iridatiaciclopenteno **4**, mediante tratamiento térmico, poniendo a reflujo dicho compuesto en tolueno durante 4 horas, se llevó a cabo la reacción análoga con el compuesto **14**, bajo las condiciones de reacción que se muestran en el esquema 1.16.

La elección de los disolventes tolueno y nitrometano, se debió al alto punto de ebullición que estos presentan, encontrando que el compuesto **14** es muy poco soluble en tolueno, incluso a temperatura de reflujo (110 °C), contrastando con la solubilidad del compuesto **1** con el ligante tiapentadienilo, por lo que la reacción no se llevó a cabo bajo estas condiciones, lo cual se confirmó mediante un seguimiento por resonancia magnética nuclear de ¹H. (Figura 1.12)



Esquema 1.16 Intento de interconversión térmica de **14**

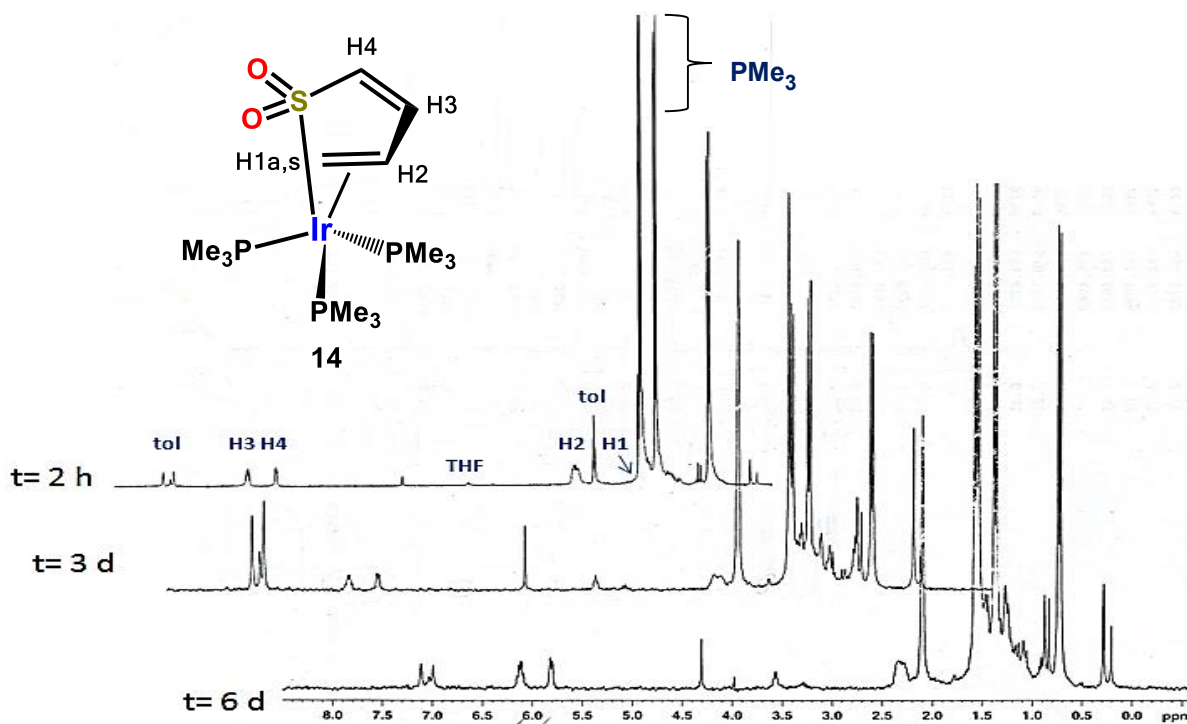


Figura 1.12 Seguimiento del tratamiento térmico (90 °C) de **16** mediante RMN ¹H (tol-d₈)

Cuando se utiliza nitrometano como disolvente, la solubilidad del compuesto es total pero no ocurre la interconversión en el modo de enlace del ligante aún después de 15 días a 90 °C. Lo anterior se observó a través de un seguimiento a nivel tubo de resonancia con CD_3NO_2 . En los espectros se observan en trazas algunas señales características de un modo coordinación η^1 del ligante, sin embargo, en lugar de incrementarse con el tiempo ocurre la descomposición gradual de **14**.

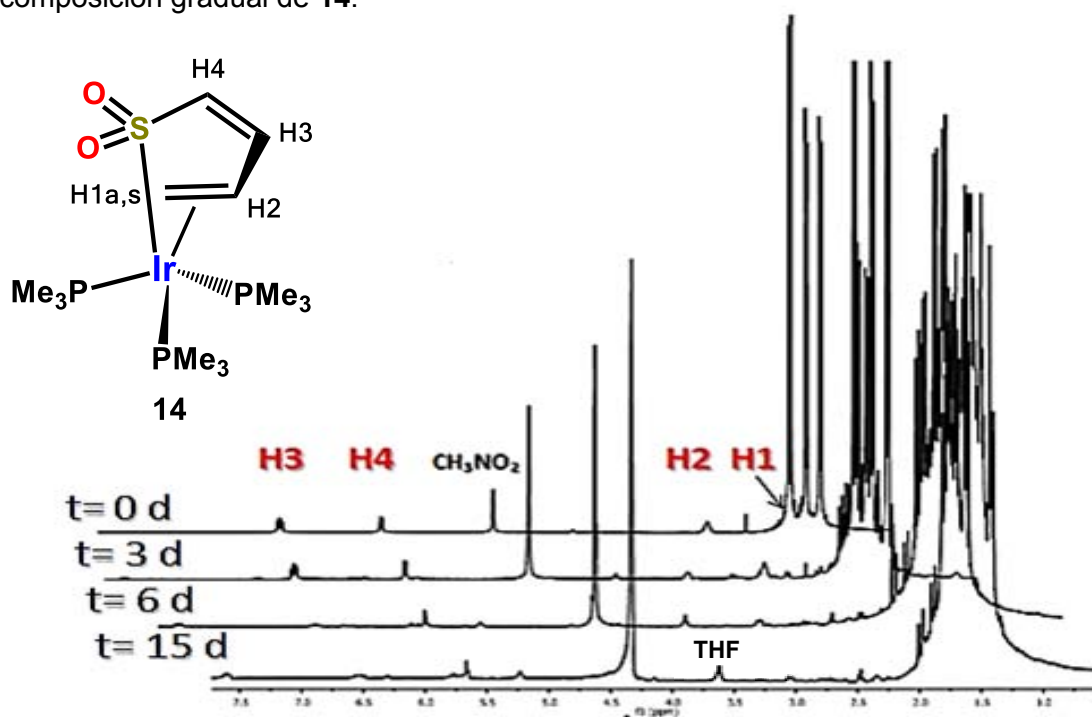


Figura 1.13 Seguimiento del tratamiento térmico (90 °C) de **16** mediante RMN ^1H (CD_3NO_2)

Como último experimento, se intentó la interconversión térmica utilizando disolvente prótico (CH_3NO_2), a temperatura de reflujo, observando que al paso de 3 horas, la disolución cambia de un color amarillo claro a naranja, pero al realizar el análisis de RMN de ^1H y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ se observa que el compuesto de partida no ha sufrido ningún cambio, por lo que se confirma que no procede la formación del metalacido análogo a **4** y se establece que el compuesto **14** es estable térmicamente, incluso a altas temperaturas, manteniendo la coordinación $\eta^{2,1}$.

2.5 Estudio comparativo de la reactividad del compuesto de iridio rico en electrones (Ir(PMe₃)₃L) con el ligante tiapentadienilo (**1**, **2**, **3** y **4**) y dioxo-tiapentadienilo (**14**, **15a**).

Con base en los antecedentes reportados en la síntesis de compuestos con el ligante tiapentadienilo, se siguió una metodología experimental análoga para la síntesis de compuestos con el ligante butadiensulfonilo, cuyas propiedades y comportamiento químico son influenciados por la presencia del grupo SO₂ en el ligante.

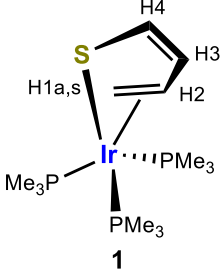
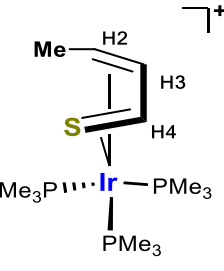
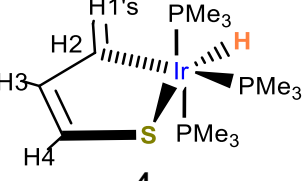
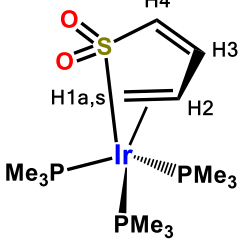
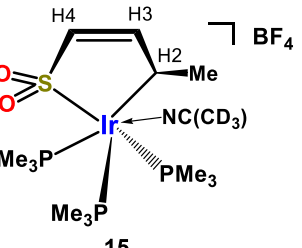
En el caso del compuesto **16**, tiene una mayor solubilidad en disolventes polares como acetona y nitrometano, con respecto al compuesto análogo **1**, esto debido a la presencia de los átomos de oxígeno, que inducen una densidad de carga mayor en el ligante, aumentando así la polaridad de éste. Cabe mencionar que prevalece el modo de coordinación $\eta^{2,1}$ tanto en el ligante tiapentadienilo, como en el dioxo-tiapentadienilo.

El tratamiento térmico de **14** demostró una mayor estabilidad termodinámica en comparación con lo observado para **1**.

La reacción de protonación con HBF₄·Et₂O de **1** tiene como producto el compuesto [(2,3,4,5- η -CH₃CH=CH-CH=S)Ir(PMe₃)₃]⁺BF₄⁻ (**2**) con el ligante tiapentadienilo coordinado η^4 al iridio, a diferencia de la reacción análoga del derivado **14**, en donde se propone, de acuerdo a la espectroscopia de RMN, que el ligante butadiensulfonilo se coordina η^1 por el carbono C2 y el átomo de azufre en [(2,5- η -CH₃CHCHCHSO₂)Ir(PMe₃)₃](BF₄) (**15**), el cual se isomeriza al compuesto [(2-4,6- η -CH₃CHCHCHSO₂)](BF₄) (**16**), la cual tiene el butadiensulfonilo coordinado al iridio en un modo η^3 por un grupo alilo y η^1 por un átomo de oxígeno. Cabe mencionar que la especie análoga de **15** con el ligante tiapentadienilo, también es propuesta por Bleeke, como un compuesto intermediario en el mecanismo de isomerización de la especie catiónica **2** (isómero *anti*) al compuesto **3** (isómero *syn*) tal como se explicó en el esquema 1.9.

La RMN de ¹H, ¹³C {¹H} y ³¹P {¹H} de los compuestos **1**, **2**, **4**, **14** y **15**, se describe en las tablas 1.7 – 1.9, observando desplazamientos análogos para los derivados neutros **1** y **14**. En el caso de los derivados catiónicos, **2** y **15** los desplazamientos de RMN ¹H son también similares, sin embargo a partir de los desplazamientos de RMN ¹³C {¹H} se justifica el modo de enlace de **15**, donde el doble enlace interno del dioxo-tiapentadienilo no se coordina al centro metálico, a diferencia de **2** y **3**, donde el ligante tiapentadienilo se coordina en modo η^4 . En lo que respecta al compuesto **4**, del cual no se obtuvo la especie análoga con el ligante dioxo-tiapentadienilo, se presenta su espectroscopia de RMN con el fin de identificar los desplazamientos químicos para este tipo de metalaciclos.

Tabla 1.7 Estudio comparativo de RMN ^1H de los compuestos **1**, **2**, **4**, $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$, **16** (CD_3NO_2), **17** (CD_3CN).

Compuesto	H1 _{sin}	H1 _{anti}	H2	H3	H4	PMe ₃	Me, H
 <p>1</p>	1.10 (m)	1.37 (m)	2.67 (m)	5.72 (m)	5.17 (m)	1.51 (d, $J_{\text{H-P}} = 7.1$) 1.47 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.7$) 1.59 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.7$)	
 <p>2</p>			2.76 (m)	5.84 (m)	6.12 (m)	1.68 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.6$) 1.71 (d, $J_{\text{H-P}} = 10.2$) 1.95 (d, $J_{\text{H-P}} = 10.5$)	1.59 (m)
 <p>4</p>	5.05 (m)	5.83 (m)		5.88 (m)	6.17 (m)	1.44 (d, $J_{\text{H-P}} = 6.8$) 1.61 (d, $J_{\text{H-P}} = 7.1$)	-15.42 (q, $J_{\text{H-P}} = 16.1$)
 <p>14</p>	1.71 (a)	1.71 (a)	2.40 (a)	6.20 (m)	5.29 (d, $J = 6.9$)	1.40 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.6$) 1.53 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.3$) 1.68 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.7$)	
 <p>15</p>			2.93 (a)	5.66 (m)	5.83 (d, $J = 6.7$)	1.52 (d, $J_{\text{H-P}} = 10.6$) 1.63 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$) 1.70 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$)	1.29 (t, $J = 6.7,$ 7.4)

δ (ppm), (s)= singulete, (m)= multiplete, (a)= señal ancha, (d)= doblete, (t)= triplete, J= constante de acoplamiento (Hz), (dd)= doble de dobles, (dt)= doble de triples.

Tabla 1.8 Estudio comparativo de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1**, **2**, **4**, **16** y **17**.

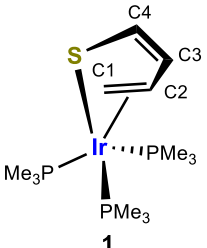
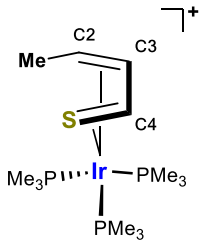
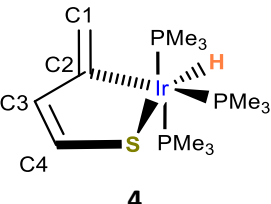
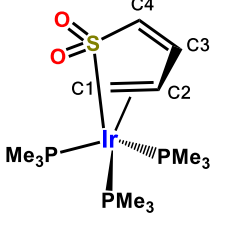
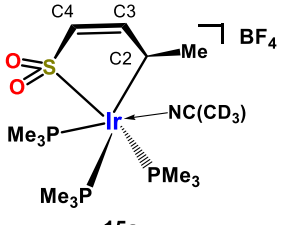
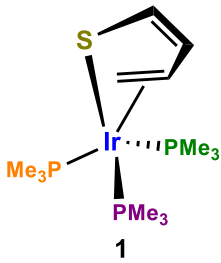
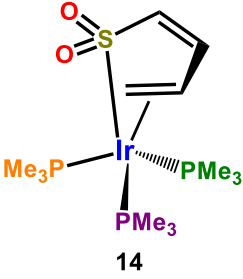
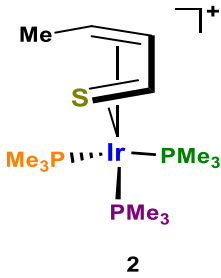
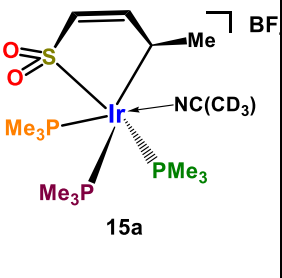
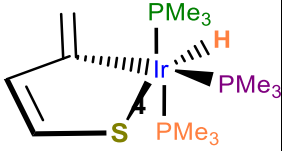
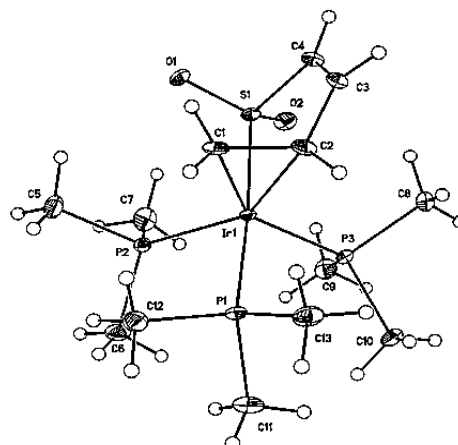
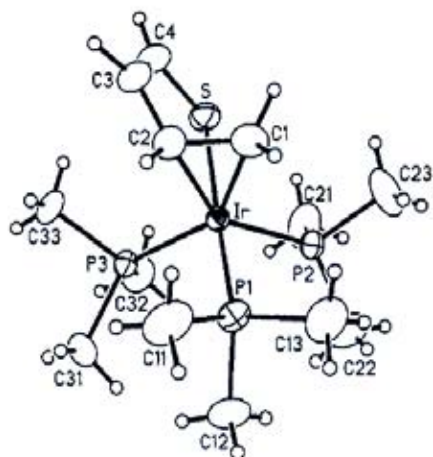
Compuesto	C1	C2	C3	C4	PMe ₃
 <p>1</p>	18.4 (d, J _{C-P} = 33.1)	41.0 (d, J _{C-P} = 28.3)	134.0 (s)	126.4 (d, J _{C-P} = 17.6)	19.4 (d, J _{C-P} = 37.5) 20.2 (d, J _{C-P} = 23.5) 23.1 (d, J _{C-P} = 22.4)
 <p>2</p>	9.8 (s)	42.3 (d, J _{C-P} = 41.3)	97.1 (s)	95.1 (d, J _{C-P} = 9.4)	18.7 (d, J _{C-P} =38.2) 19.0 (d, J _{C-P} =35.2) 21.7 (d, J _{C-P} = 36.7)
 <p>4</p>	119.3 m	163.0 (dt, J _{C-P} = 78.5, 14.5)	144.3 (s)	141.4 (d, J _{C-P} = 11.9)	17.8 (t, J _{C-P} = 37.5) 22.7 (d, J _{C-P} = 25.8)
 <p>14</p>	27.40 (d, J _{C-P} = 29.0)	37.50 (d, J _{C-P} = 27.0)	144.02 (s)	140.56 (d, J _{C-P} = 11.52)	17.08 (d J _{C-P} = 34.54) 20.05 (d, J _{C-P} = 27.41) 21.10 (d, J _{C-P} = 24.95)
 <p>15a</p>	23.08 (s)	25.46 (d, J _{C-P} = 63.03)	147.17 (s)	143.34 (dd, J _{C-P} = 4.2, 12.3)	16.0 (d, J _{C-P} = 43.0) 16.5 (d, J _{C-P} = 32.3) 16.9 (d, J _{C-P} = 30.0)

Tabla 1.9 Estudio comparativo de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1**, **2**, **4**, **16** y **17**.

Compuesto	PMe_3	Compuesto	PMe_3
 1	-37.0 (dd, $J_{\text{P-P}} = 17.6,$ 16.0) -51.6 (dd, $J_{\text{P-P}} = 42.3,$ 10.8) -52.1 (dd, $J_{\text{P-P}} = 42.3,$ 16.0)	 14	-52.74 (dt, $J_{\text{P-P}} = 16.3,$ 38.1) -53.53 (dd, $J_{\text{P-P}} = 21.8,$ 32.7)
 2	-33.6 (dd, $J_{\text{P-P}} = 16.6,$ 16.0) -39.9 (dd, $J_{\text{P-P}} = 10.8,$ 10.8) -51.6 (dd, $J_{\text{P-P}} = 16.6,$ 10.8)	 15a	-52.06 (t, $J_{\text{P-P}} = 16.4,$ 10.9) -53.53 (t, $J_{\text{P-P}} = 21.8,$ 10.9) -46.45 (a, $J_{\text{P-P}} = 16.4$)
	-42.4 (d, $J_{\text{P-P}} = 21.1,$ 16.0) -53.4 (t, $J_{\text{P-P}} = 21.1$)		

En relación a las estructuras cristalinas de **14** y su análogo **1** se presentan las longitudes (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados, en donde observa un acortamiento significativo en la distancia del enlace Ir-S en **14**, por el contrario, se incrementa la distancia en los enlaces Ir-P1 e Ir-P2 con respecto al análogo **1**, lo que se atribuye a la influencia del grupo SO_2 en el ambiente estérico y electrónico del complejo.

En lo que respecta a los ángulos de enlace ($^\circ$), se aprecia un aumento considerable de dos a cinco grados en los enlaces, P2-Ir-S, P3-Ir-S, así como la reducción de los ángulos C3-C4-S, P1-Ir-P2, P1-Ir-P3, P2-Ir-P3, P1-Ir-S en uno a cuatro grados con respecto a dichos enlaces en **1**, como resultado de la presencia de los átomos de oxígeno sustituidos en el átomo de azufre, mismos que modifican la reactividad y modo de enlace del ligante dioxo-tiapentadienilo.

Tabla 1.10 Estudio comparativo de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de las estructuras cristalinas de **14 versus 1**.


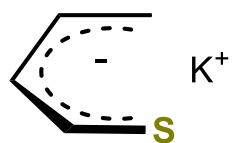
1	Distancia de enlace (Å)	14
2.417 (3)	Ir-S	2.331 (9)
2.110 (9)	Ir-C1	2.131 (3)
2.139 (9)	Ir-C2	2.145 (3)
1.441 (15)	C1-C2	1.469 (5)
1.316 (13)	C3-C4	1.320 (5)
1.758 (11)	C4-S	1.776 (4)
2.261 (9)	Ir-P1	2.341 (10)
2.293 (3)	Ir-P2	2.324 (10)
2.323 (2)	Ir-P3	2.320 (9)
	S-O1	1.473 (3)
	S-O2	1.476 (2)

1	Ángulos de enlace (°)	16
95.8 (1)	P1-Ir-P2	93.52 (4)
99.3 (1)	P1-Ir-P3	97.92 (3)
106.1 (1)	P2-Ir-P3	103.49 (4)
174.4 (1)	P1-Ir-S	170.89 (3)
86.4 (1)	P2-Ir-S	88.62 (4)
85.0 (1)	P3-Ir-S	90.18 (3)
39.6 (4)	C1-Ir-C2	40.02 (16)
116.7 (9)	C1-C2-C3	116.2 (4)
121.0 (9)	C2-C3-C4	121.7 (4)
120.8 (8)	C3-C4-S	116.9 (3)
	O1-S-O2	111.84 (18)

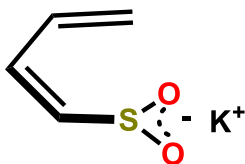
CAPÍTULO 2

**Estudio comparativo de la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante
tiapentadienilo y dioxo-tiapentadienilo**

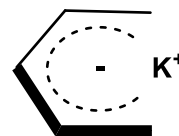
Lista de compuestos



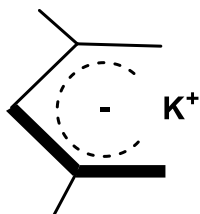
1K



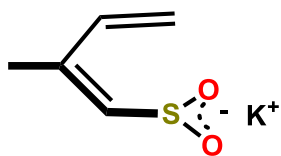
2K



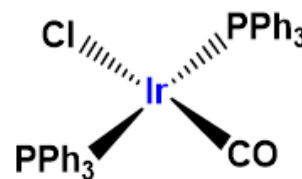
3K



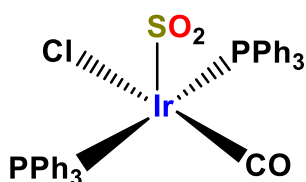
4K



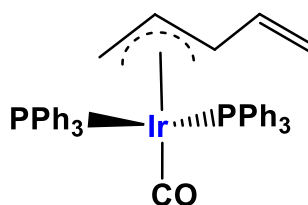
5K



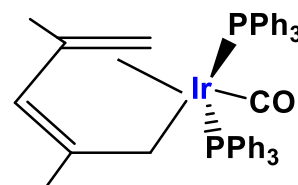
17



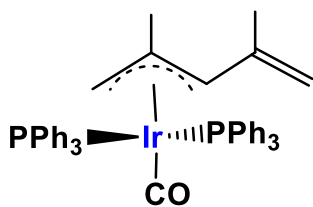
18



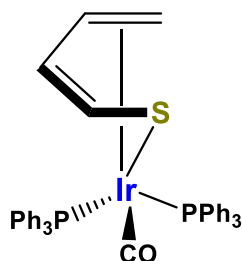
19



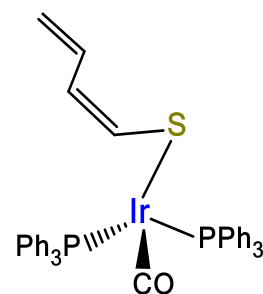
20



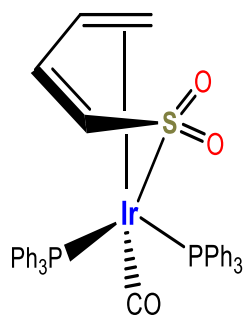
21



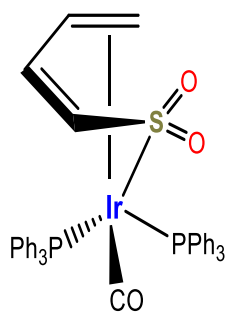
22



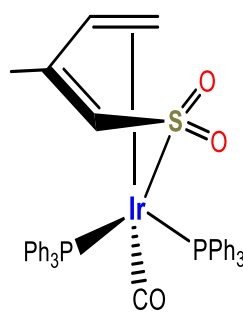
23



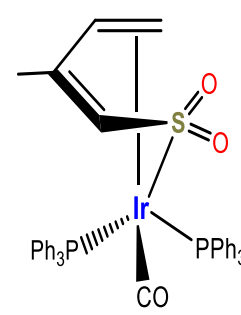
24a



24b



25a



25b

2.1 Antecedentes

2.1.1 Compuestos de iridio con el complejo *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**17**)

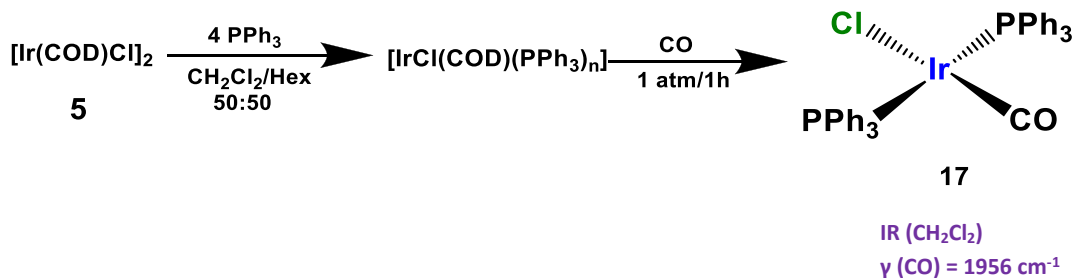
2.1.1.1 Síntesis del complejo *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] y su importancia en los procesos catalíticos

El descubrimiento del compuesto organometálico tetracoordinado *trans*-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)iridio(I) también nombrado “Complejo de Vaska”, en honor a Lauri Vaska y J.W. Di Luzio,³³ quienes reportaron por primera vez su síntesis en 1961, significó el primer compuesto de iridio con importantes aportaciones básicas y aplicaciones catalíticas, ya que contribuyó al estudio de la reacción de adición oxidativa, reacción fundamental en diversos procesos de catálisis homogénea.

El complejo de Vaska es estable térmicamente y al medio ambiente, lo cual ha facilitado el estudio de su comportamiento químico y de reactividad, que involucra reacciones de adición oxidativa en condiciones estándar, entre las que destacan la adición oxidativa de O₂, H₂, entre otros. En el caso de H₂ permitió el estudio la activación del enlace C-H.³⁴

La ruta de síntesis reportada por Vaska y Di Luzio indica la obtención del compuesto a partir de la reacción de IrCl₃(H₂O)_x o (NH₄)₂IrCl₆ y trifenilfosfina, empleando disolventes de alto punto de ebullición como etilenglicol a temperatura de reflujo, con rendimientos entre 75% y 86%. Posteriormente, Collman y Kang,³⁵ propusieron una ruta alterna utilizando dimetilformamida como disolvente, aunque el rendimiento se vio favorecido al 87-90%, el tiempo de reacción se incrementa de 2 a 12 horas de reflujo.

Finalmente, R. H. Crabtree y M. J. Burk³⁶ optimizaron la ruta de síntesis, obteniendo el compuesto en condiciones de reacción mucho menos drásticas, en un menor tiempo y con un mayor rendimiento. Partieron del dímero [IrCl(COD)]₂ (**5**), el cual reacciona con cuatro equivalentes de trifenilfosfina a temperatura ambiente en una mezcla de Hexano/CH₂Cl₂ (50:50). Crabtree argumenta que el uso de hexano en la reacción, se debe a que previene la expulsión del ion cloruro de la esfera de coordinación del iridio, evitando así que actúe como contraión, ya que al emplear un disolvente no ionizante, las fosfinas terciarias pueden labilizar exclusivamente el enlace puente del cloro en el dímero [IrCl(cod)]₂. Después de la reacción del dímero de iridio y la trifenilfosfina durante 10 minutos para formar la especie [IrCl(COD)(PPh₃)_n], se introduce la corriente de 1 atm de CO durante una hora para formar el compuesto *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**17**), obteniendo un rendimiento del 95% de un sólido color amarillo brillante con un punto de fusión de 215 °C (funde con descomposición).

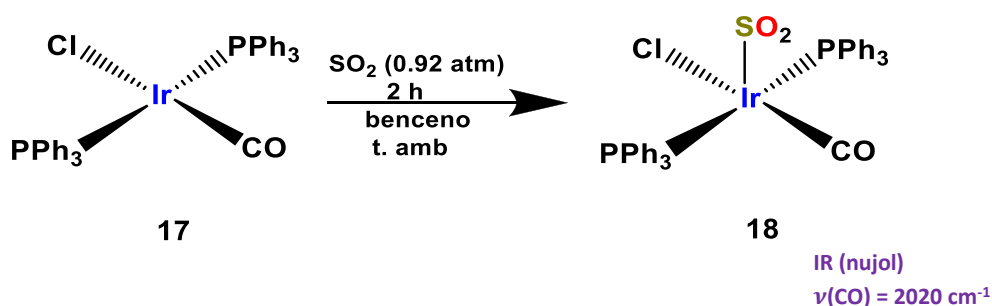


Esquema 2.1 Síntesis del complejo
trans-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)iridio(I) (17)

2.1.1.2 Reacción de adición de dióxido de azufre al complejo *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (18)

Una de las primeras moléculas utilizadas en las reacciones de adición oxidativa al complejo de Vaska fue el dióxido de azufre, molécula que resulta de gran interés en el estudio del comportamiento químico de los compuestos de iridio con el ligante tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo.

Vaska y Bath³⁷ realizaron la síntesis del compuesto de 18 electrones $[(\text{SO}_2)\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (18) a partir de una solución del catalizador de Vaska 17 en benceno o tolueno bajo atmósfera inerte, se le introdujo una corriente de SO_2 a 0.92 atm durante 2 horas a 25°C , produciendo una disolución verde, de la cual se obtienen cristales del mismo color, con un rendimiento del 97%.



Esquema 2.2 Síntesis del compuesto $(\text{SO}_2)\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (18)

En la molécula de SO_2 , el átomo de azufre se considera como un débil donador σ o como un aceptor π moderado. En la espectroscopia de infrarrojo (nujol) del compuesto 18 se observa que la frecuencia de estiramiento del enlace S-O, tiende a disminuir con respecto a la frecuencia de estiramiento del SO_2 (sólido) de 1147 cm^{-1} a 1048 cm^{-1} , debido al efecto de retrodonación π del iridio en la molécula de SO_2 .

La espectroscopia de infrarrojo también muestra que la adición de SO_2 al compuesto de Vaska, provoca el desplazamiento que la banda de estiramiento del CO a una frecuencia

mayor, de 1956 cm^{-1} a 2020 cm^{-1} , lo cual también indica la contribución retrodonadora del SO_2 en el centro metálico.

La estructura molecular de dicho compuesto fue determinada por S. J. La Placa y J.A. Ibers³⁸ mediante difracción de rayos X de cristal único, donde se observa que la molécula de SO_2 está unida al iridio por el azufre (la distancia Ir-S es de $2.49(1)\text{ \AA}$), con una geometría de pirámide tetragonal, situándose justo en el vértice, como se muestra en la figura 2.1.

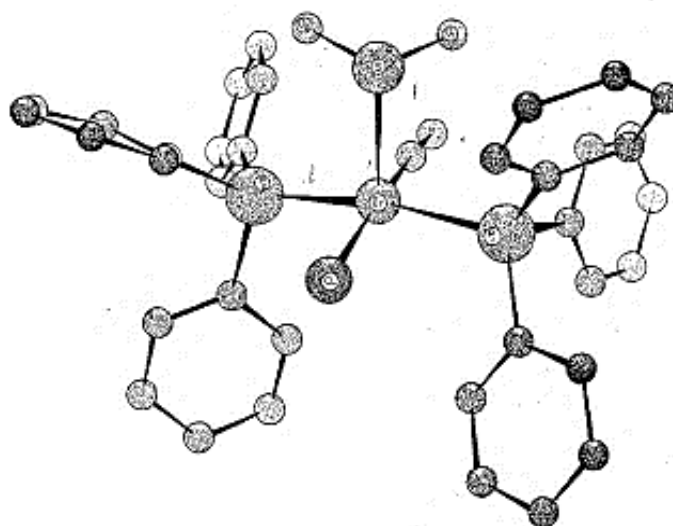
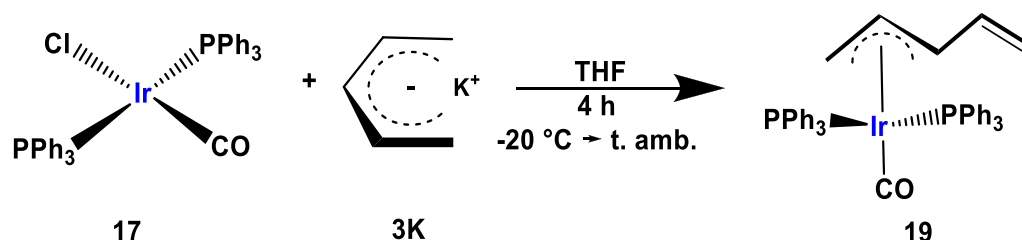


Figura 2.1 Representación ORTEP de la estructura cristalina de **18**

2.1.1.3 Reacción del *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] con el ligante pentadienilo (**3K**).

Bleeke³⁹ reporta la reacción entre el complejo **17** y el compuesto **3K**, utilizando THF como disolvente y una estequiometría 1:1, obteniendo un sólido cristalino color amarillo correspondiente al (1-3-η-pentadienilo)Ir(PPh₃)₂(CO) (**19**) con un rendimiento del 80%, en donde el ligante pentadienilo se encuentra coordinado al iridio por medio de tres átomos de carbono y quedando una insaturación terminal sin coordinar, como se muestra en el esquema 2.3.



Esquema 2.3 Síntesis del (1-3-η-pentadienilo)Ir(PPh₃)₂(CO) (**19**)

A partir del estudio de difracción de rayos X de cristal único (Figura 2.2), Bleeke observó que el ligante pentadienilo adopta la geometría *syn*, esto quiere decir que adquiere una conformación *W*, donde los ángulos de torsión de C(1)-C(2)-C(3)-C(4) y de C(2)-C(3)-C(4)-C(5) son de 176° y 156.7°, respectivamente. De acuerdo a la estereoquímica *Z* o conformación *W* y al modo de enlace η^3 del pentadienilo, los átomos C(1)-C(2)-C(3)-C(4) tienen un ángulo de enlace de 176.6°, lo cual indica la coplanaridad entre dichos átomos, mientras que el ángulo de enlace C(2)-C(3)-C(4)-C(5), es de 156.7°, lo que indica que el carbono C5 se encuentra fuera del plano del ligante.

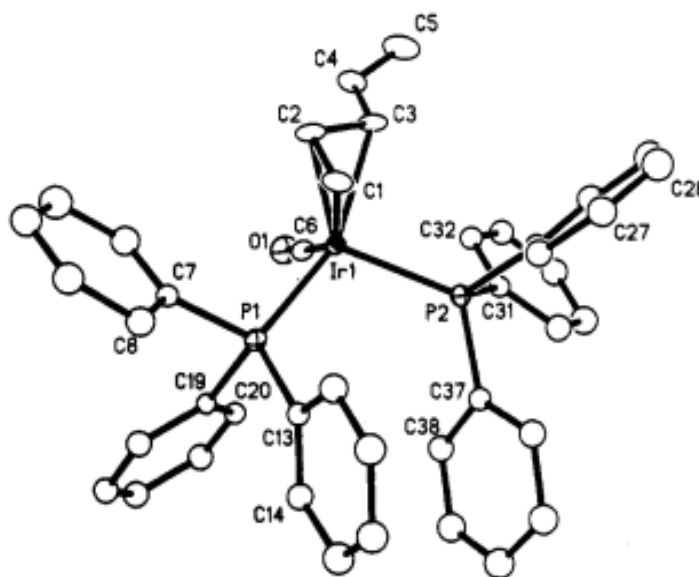
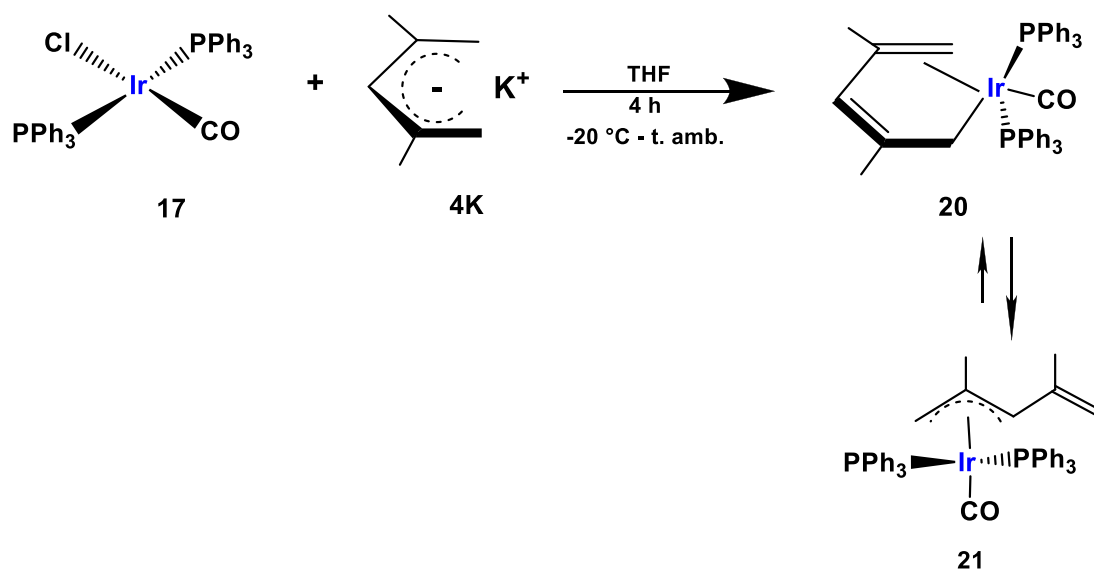


Figura 2.2 Representación ORTEP de la estructura cristalina de **19**

La reacción análoga con el ligante 2,4-dimetilpentadienilo (**4K**) da como resultado una mezcla en equilibrio de los productos (2,4-dimetil-1,4,5- η -pentadienilo)Ir(PPh₃)₂ (**20**), con un modo de enlace η^{2-1} y el (2,4-dimetil-1-3- η -pentadienilo)Ir(PPh₃)₂ (**21**) coordinado al iridio en un modo η^3 , predominando éste último en una relación 1.0:1.5. La menor solubilidad del compuesto **20** le permite cristalizar a partir de una mezcla THF/pentano, utilizando la técnica de difusión lenta.



Esquema 2.4 Reacción del complejo de Vaska (**17**) con el ligante **4K**

El análisis de resonancia magnética nuclear del compuesto fue realizado a una temperatura de -40 °C a partir de la disolución de los cristales de **20** en CD₂Cl₂, donde la principal diferencia entre ambos isómeros es el desplazamiento químico en RMN ¹³C {¹H} del C(1) en donde el compuesto **20** presenta un desplazamiento químico en $\delta = 22.2$, observándose como un multiplete, debido al acoplamiento que presenta con el átomo de fósforo de la trifenilfosfina, mientras que para el compuesto **21** es un singulete en $\delta = 36.5$, ya que no presenta acoplamiento con los átomos de fósforo debido a que se encuentra en posición *trans* con respecto al grupo carbonilo, lo cual se determina a partir del análisis de difracción de rayos X de cristal único, confirmando la misma estructura en estado sólido y en solución. (Figura 2.3).

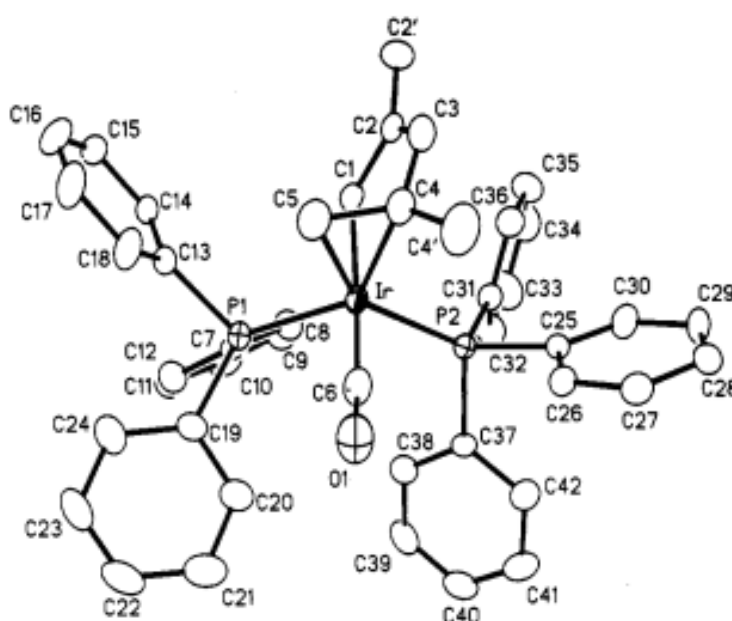
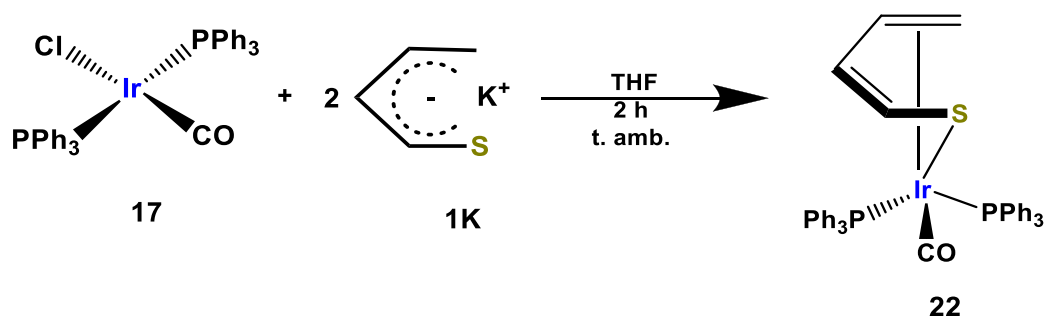


Figura 2.3 Representación ORTEP de la estructura cristalina de **20**

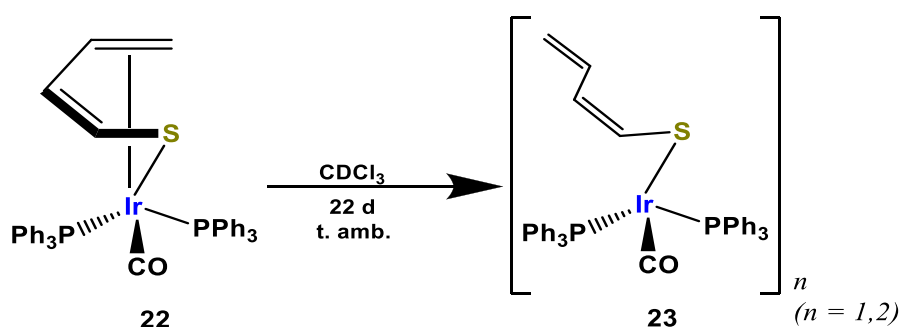
2.1.1.4 Reacción del *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] con el ligante tiapentadienilo (**1K**)

P. Gamero Melo¹⁹ *et. al* llevó a cabo la síntesis del compuesto (1-2,5-tiapentadienilo)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**22**) a partir de la reacción del complejo de Vaska, con dos equivalentes del compuesto **1K** disueltos en DMSO. La reacción se lleva a cabo en THF a temperatura ambiente durante de 2 horas, obteniendo un sólido crema con un punto de fusión de 140-143 °C y un rendimiento del 82%, esquema 2.5.



Esquema 2.5 Reacción del complejo de Vaska (**19**) con el ligante **1K**

Mediante el estudio de resonancia magnética nuclear de ¹H y ³¹P de **22** en CDCl₃ a temperatura ambiente se observó después de 22 días la transformación del modo de enlace del tiapentadienilo de un modo η^{2,1} a un modo η¹, donde el ligante tiapentadienilo adopta una estereoquímica E o una conformación S en (5-tiapentadienilo)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**23**), aunque también se propone la formación de un compuesto dimetalico, coordinando de igual manera, ambos centros metalicos a través de los átomos de azufre, esquema 2.6.



Esquema 2.6 Transformación de **22** al isómero coordinado η¹ (**23**)

El análisis espectroscópico de la reacción entre el complejo de Vaska y el tiapentadienuro de potasio se presenta en el capítulo de resultados y discusión con el correspondiente estudio comparativo con la reacción análoga utilizando el dioxotiapentadienilo (tablas 2.1-2.3).

2.2 Resultados y Discusión

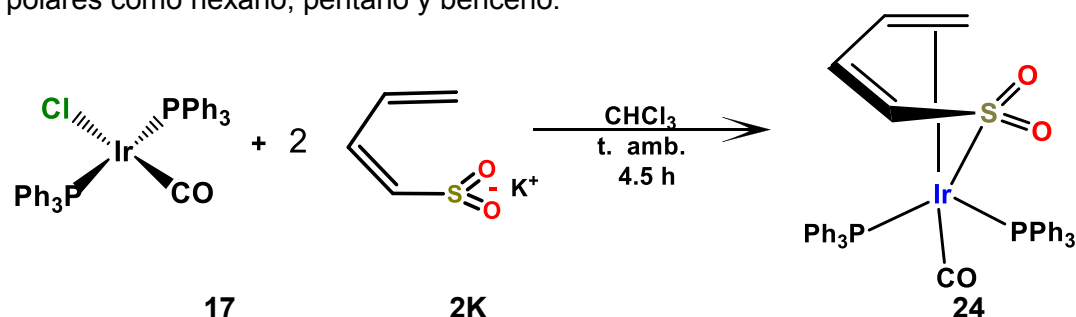
2.2.1 Síntesis de (1,2,5- η -CH₂=CH-CH=CH-SO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**24a**, **24b**)

La síntesis del compuesto **24** se llevó a cabo de acuerdo al esquema 2.6, en donde a una disolución del compuesto **17** en cloroformo, se le adiciona vía cánula de metal, una suspensión de la sal **2K** en dicho disolvente. Durante la optimización del método experimental, se observó que el compuesto **17** no reacciona cuantitativamente cuando la estequiometría es 1:1, encontrando un mayor rendimiento cuando se adiciona la sal **2K** en una relación 1:2.

La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, observando al inicio una disolución color amarillo intenso, en donde el compuesto **2K**, al ser insoluble en cloroformo, se aprecia como un sólido sobrenadante. Al paso de 4.5 horas la disolución se torna casi incolora con la presencia de KCl como un polvo blanquecino fino, como subproducto de reacción, además del exceso del compuesto **2K**. Mediante RMN de ¹H, se observa que la reacción no presenta un avance significativo desde 4.5 hasta 12 horas de seguimiento, observando siempre trazas del compuesto **17** sin reaccionar, además del exceso de **2K** precipitado en el medio de reacción.

La disolución resultante es concentrada aproximadamente a una cuarta parte de su volumen y posteriormente se induce con pentano la precipitación de un sólido blanquecino. Dicho sólido se deja sedimentar durante 12 horas, se filtra y se hacen dos o tres lavados con la mínima cantidad de THF para separar el precursor **17** sin reaccionar. Una vez filtrado el sólido, se seca a vacío durante cuatro horas, obteniendo un rendimiento del 44%.

El producto obtenido tiene un punto de fusión de 203-205 °C (funde con descomposición), es soluble en cloroformo y diclorometano, poco soluble en THF e insoluble en disolventes no polares como hexano, pentano y benceno.



Esquema 2.6 Reacción de síntesis del compuesto **24**

2.2.2 Caracterización espectroscópica de RMN del compuesto **24**

El espectro de RMN de ^1H de **24** (figura 2.4), presenta un patrón de señales donde el ligante dioxo-tiapentadienilo tiene un modo de coordinación $\eta^{2,1}$ a través del enlace olefínico terminal y el átomo de azufre; sin embargo, se observan dos juegos de señales correspondientes a un producto mayoritario **24a** y un compuesto minoritario **24b** en una relación 1.0:0.3.

Por lo anterior se procedió a realizar un monitoreo de la mezcla mediante la RMN ^1H , para saber si se favorecía alguno de los dos productos detectados. Después de 20 días a temperatura ambiente, la presencia de ambos compuestos permaneció constante, en la misma proporción que al inicio; por lo que se procedió a un tratamiento térmico (CDCl_3 , 60°C) en un tubo de RMN, con el objetivo de establecer si hubiese una preferencia termodinámica por alguno de los dos productos, encontrando resultados similares al monitoreo a temperatura ambiente, lo que indica que la mezcla de compuestos se encuentra en un equilibrio dinámico, que son independientes y suficientemente rígidos en solución.

La evidencia espectroscópica aunada a la similitud de las señales en la RMN justifica la propuesta de la formación de los isómeros **24a** y **24b**.

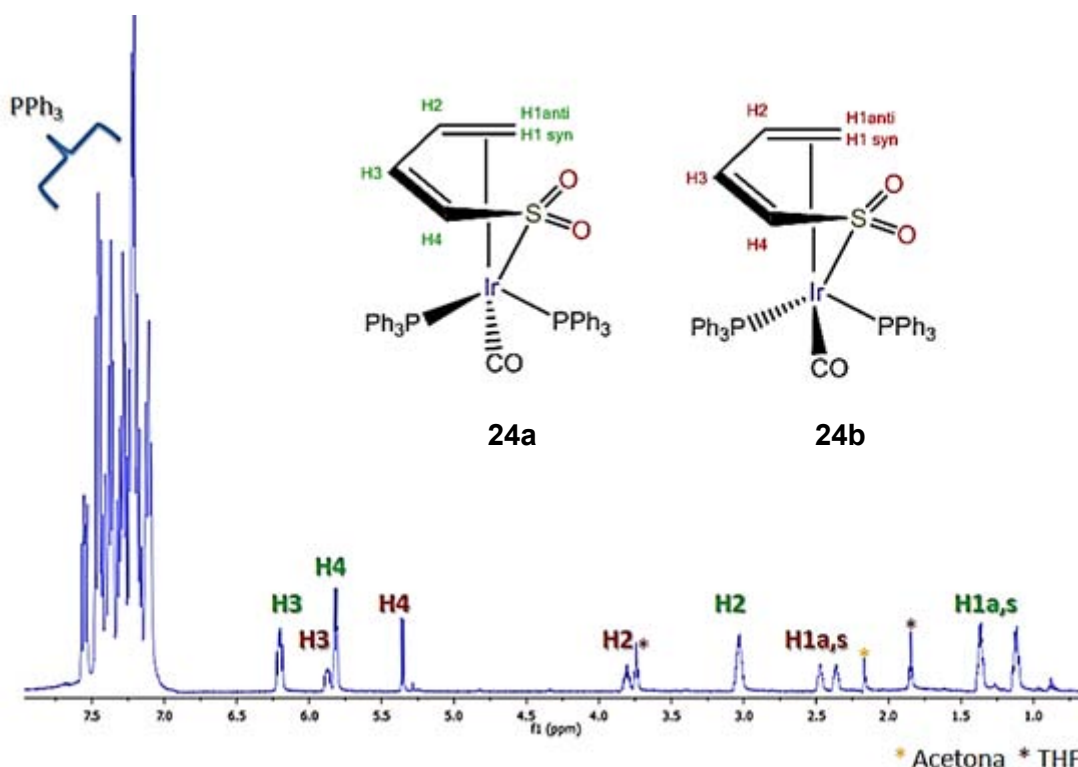


Figura 2.4 Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) del compuesto **24**

Se puede observar el juego de señales para los hidrógenos H1 y H2 del isómero **24a** se desplazan a menor frecuencia con respecto a las señales del producto minoritario **24b**, dichos desplazamientos se aprecian como señales complejas por el acoplamiento con las

trifenilfosfinas. Los hidrógenos H3 y H4 presentan la tendencia inversa, en donde los desplazamientos químicos del isómero mayoritario **24a** se observan a mayor frecuencia en comparación con **24b**. H3 muestra en ambos casos un mayor acoplamiento en comparación con H4. El espectro de RMN de ^1H da evidencia de un enlace olefínico coordinado y otro no coordinado, confirmando el modo de coordinación $\eta^{2,1}$ del dioxo-tiapentadienilo.

El espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (figura 2.5), muestra el mismo patrón de juegos de señales parecidas para ambos productos. Se aprecian dos señales en $\delta = 177.63$ (t, $J = 13.44, 10.55$ Hz) y $\delta = 172.62$ (t, $J = 7.67$ Hz), región característica para los ligantes carbonilo.

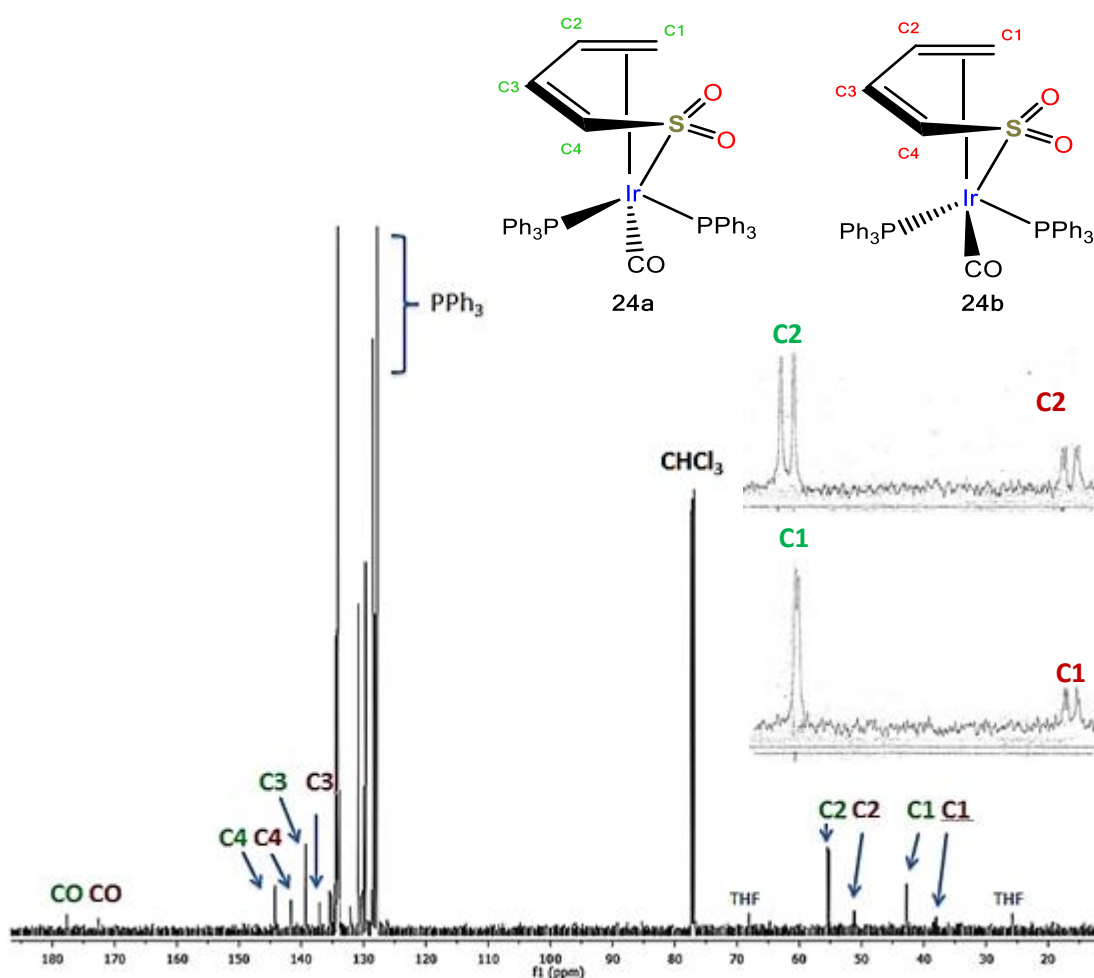


Figura 2.5 Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del compuesto **24a** y **24b**

Las señales correspondientes al compuesto **24a**, donde C1 ($\delta = 42.8$, d, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz) y C2 ($\delta = 55.3$, d, $J_{\text{C-P}} = 24$ Hz) aparecen como dobletes a baja frecuencia debido a la coordinación al centro metálico, destacando una constante de acoplamiento mayor $J_{\text{C-P}}$ de C2, la cual refleja la influencia *trans* de la fosfina ubicada del lado abierto del ligante. Los desplazamientos químicos de los carbonos C3 ($\delta = 139.3$, s) y C4 ($\delta = 144.21$, t, $J = 2.8, 7.7$ Hz), se localizan, como es de esperarse en desplazamientos correspondientes a olefinas no coordinadas,

siendo C3 el que se encuentra a mayor frecuencia, lo cual se confirma mediante un experimento bidimensional HETCOR.

En el caso del compuesto minoritario **24b** resulta interesante observar el desdoblamiento como doble de dobles, de las señales correspondientes a C1 ($\delta = 37.9$, dd, $J = 5.8, 26.87$ Hz) y C2 ($\delta = 51.1$, dd, $J = 5.8, 24.0$ Hz), cuyas constantes de acoplamiento dan evidencia del efecto *trans* que ejerce la fosfina ubicada del lado abierto del ligante en C2, mientras que en C1 dicho efecto lo ejerce la fosfina que se encuentra en el vértice del ligante, lo que fundamenta el arreglo espacial propuesto para este compuesto.

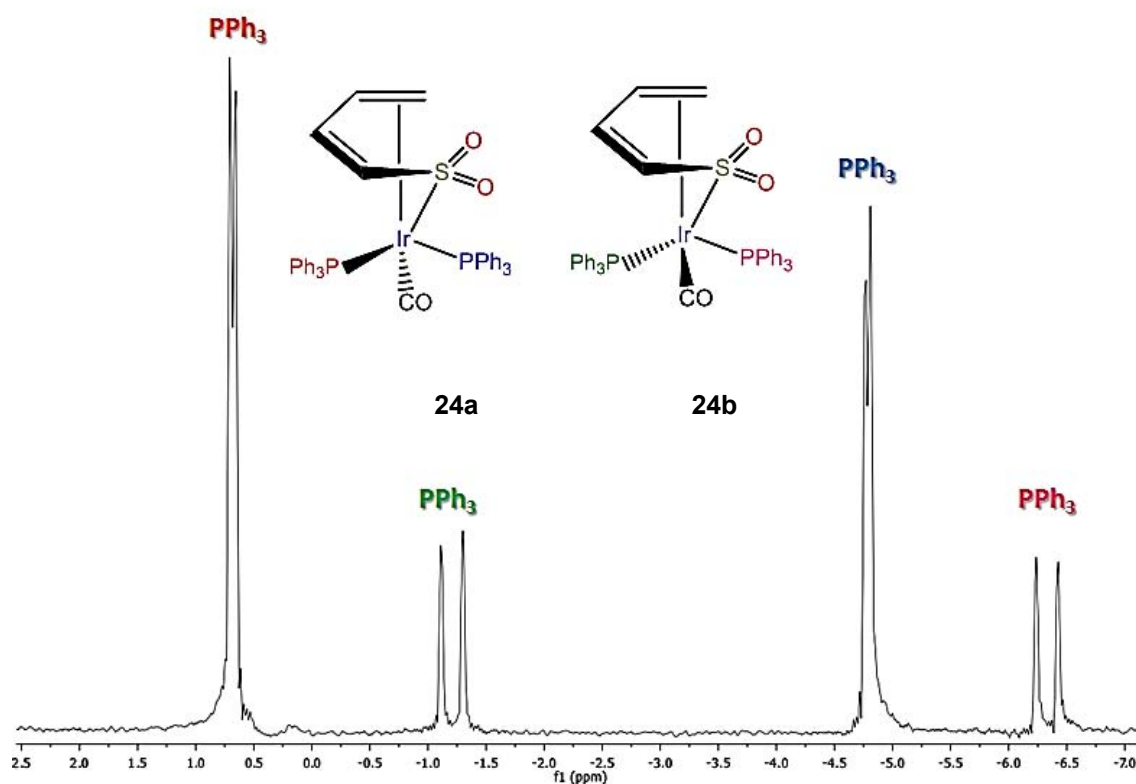


Figura 2.6 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del compuesto **24a** y **24b**

De la espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (figura 2.6), cabe mencionar que, de acuerdo a compuestos análogos reportados con ligantes pentadienilo y fosfinas terciarias, el desplazamiento de la fosfina coordinada del lado abierto del ligante dioxo-tiapentadienilo, siempre tiende a desplazarse a menor frecuencia, asignando de esta manera ambos desplazamientos químicos.^{40a} La constante de acoplamiento $J_{\text{P-P}} = 37.86$ Hz para las fosfinas del producto minoritario **24b** es considerablemente mayor a la constante $J_{\text{P-P}}$ de **24a** (10.9 Hz), esto debido al acomodo de las fosfinas alrededor del ligante asimétrico dioxo-tiapentadienilo, cuya influencia en la densidad electrónica de dichos núcleos les distingue magnéticamente.

Se propone entonces, que en el caso de **24a**, uno de los ligantes PPh_3 se encuentra en el lado abierto del dioxo-tiapentadienilo mientras que el otro ligante PPh_3 se encuentra en uno de los vértices y del mismo lado del fragmento SO_2 , y el ligante CO estará en dirección opuesta al fragmento mencionado.

En el isómero minoritario **24b**, al igual que **24a**, uno de los ligantes PPh_3 se encuentra del lado abierto del dioxo-tiapentadienilo, mientras que los ligantes PPh_3 y CO intercambian su posición.

Existen compuestos análogos reportados por Bleeke, del tipo pentadienilo-rutenio-fosfinas,^{40a} donde establece por medio de un estudio de RMN a baja temperatura ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) que una de las fosfinas se encuentra invariablemente del lado abierto del ligante pentadienilo, mientras que la otra se encuentra debajo del vértice de C2.

También se encuentran complejos tipo medio sándwich azapentadienilo-rutenio-fosfinas, reportados por A. Reyna,^{40b} en donde a partir de la sustitución de una fosfina terciaria (PPh_3) por una fosfina secundaria (PPh_2), se obtiene una mezcla de isómeros, la cual al ser caracterizada inequívocamente por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se determina que la diferencia entre isómeros se debe al acomodo espacial de las fosfinas, ya que en un isómero, la fosfina PPh_2 se ubica del lado abierto del ligante azapentadienilo y la fosfina terciaria PPh_3 en uno de los vértices de dicho ligante, mientras que en el otro isómero dichas posiciones se intercambian.

De acuerdo a lo anterior, la isomería observada en estos compuestos de tipo medio-sandwich no radica en el modo de enlace ni en la conformación espacial del dioxo-tiapentadienilo, sino en la distribución de los sustituyentes PPh_3 y CO respecto a dicho ligante, en donde el ambiente estérico fundamentalmente, y el ambiente electrónico de los sustituyentes determinan la formación de los dos isómeros y como se observa no hay una preferencia significativa por alguno de estos.

2.2.3 Caracterización espectroscópica de infrarrojo del compuesto **24**

En la figura 2.7 se muestra el espectro de infrarrojo (KBr) de los isómeros **24a** y **24b**, el cual es de gran utilidad en la identificación del grupo carbonilo, cuya frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{C=O}}$ se encuentra en 1990 cm^{-1} como una señal muy intensa en la región característica para este ligante.

Es interesante observar que se tiene una sola banda, lo que sugiere un posible traslape debido a la semejanza estructural de los isómeros.

Las frecuencias de estiramiento del enlace $\nu_{S=O}$ se asignan en 1046 (sim), 1094 y 1159 (asim) cm^{-1} . Dichas bandas, se desplazan ligeramente a mayor frecuencia con respecto al compuesto **14** (1029 (sim), 1086 y 1145 (asim) cm^{-1}) descrito en el capítulo uno, el cual es un complejo rico en electrones con ligantes trimetilfosfina, con capacidad donadora σ . En el caso del compuesto **24**, la presencia de los ligantes PPh_3 , los cuales son donadores σ pero también aceptores π y la presencia del grupo carbonilo, contribuye de manera importante al efecto retrodonador en el centro metálico, por lo que el grupo sulfona no es tan buen aceptor como en el caso de **14**.

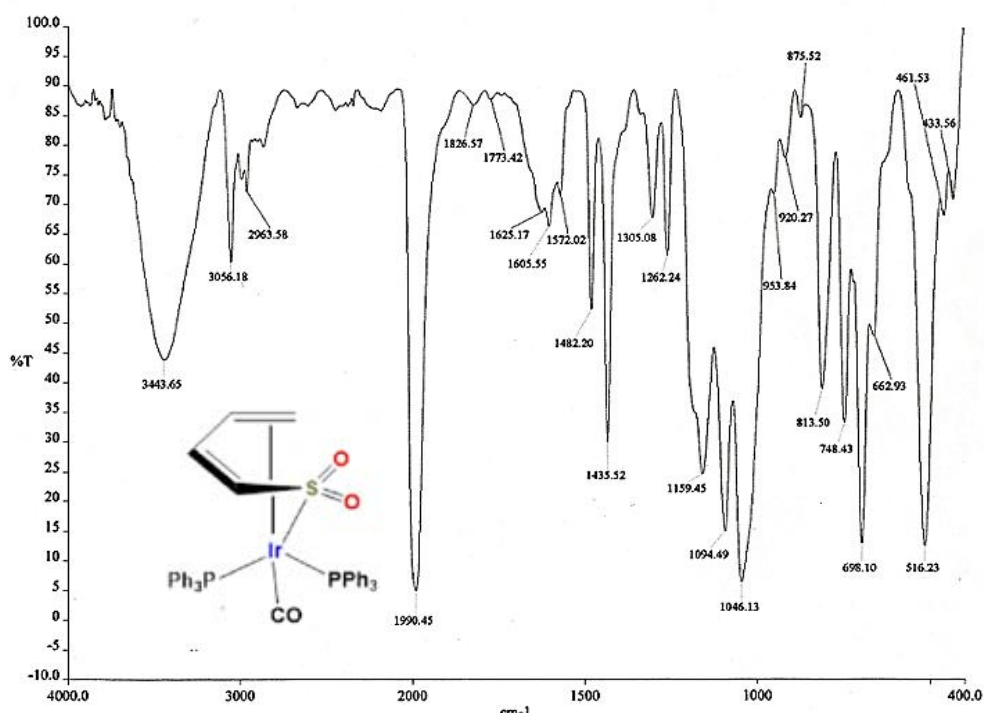


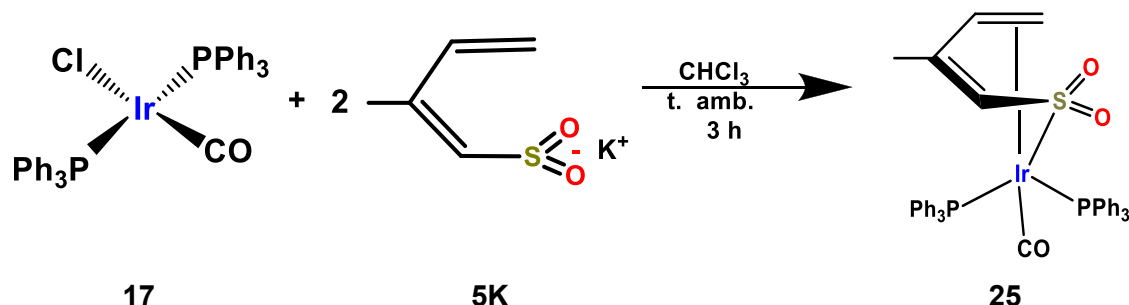
Figura 2.7 Espectro de infrarrojo (KBr) de **24**

2.2.4 Síntesis y caracterización de $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**25a**, **25b**)

Con base en los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización del compuesto **24**, en donde se obtiene una mezcla de isómeros, se realizó la síntesis del compuesto análogo $[(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**25**) utilizando como precursor la sal metilada del dioxo-tiapentadienuro de potasio **5K**, con el objetivo de comparar la reactividad de esta sal con la **2K**. En **5K** se buscó inducir un efecto tanto estérico como inductivo, al sustituir un metilo en el C3, buscando establecer si habría una mayor selectividad en el producto de la reacción de **5K** y **19**.

La reacción se llevó a cabo empleando condiciones experimentales análogas a las descritas para el compuesto **24**, observando que la sal **5K** es mucho más reactiva que **2K**, por lo que el tiempo de reacción se redujo a tres horas, probablemente debido a que **5K** posee una mayor solubilidad en cloroformo.

Se obtuvo un sólido blanquecino, con un rendimiento del 57%, el cual tiene un punto de fusión de 210- 213 °C y funde con descomposición. El compuesto **25** es soluble en cloroformo, diclorometano y THF, e insoluble en pentano, hexano y benceno.



Esquema 2.7 Síntesis del compuesto $(1,2,5-\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

2.2.5 Caracterización espectroscópica de RMN de **25a** y **25b**

En el espectro de RMN de ^1H (figura 2.7) se observa, al igual que en el compuesto **24**, la presencia de dos isómeros **25a** y **25b**, en este caso en una relación 1:2, prevaleciendo el modo de coordinación $\eta^{2,1}$.

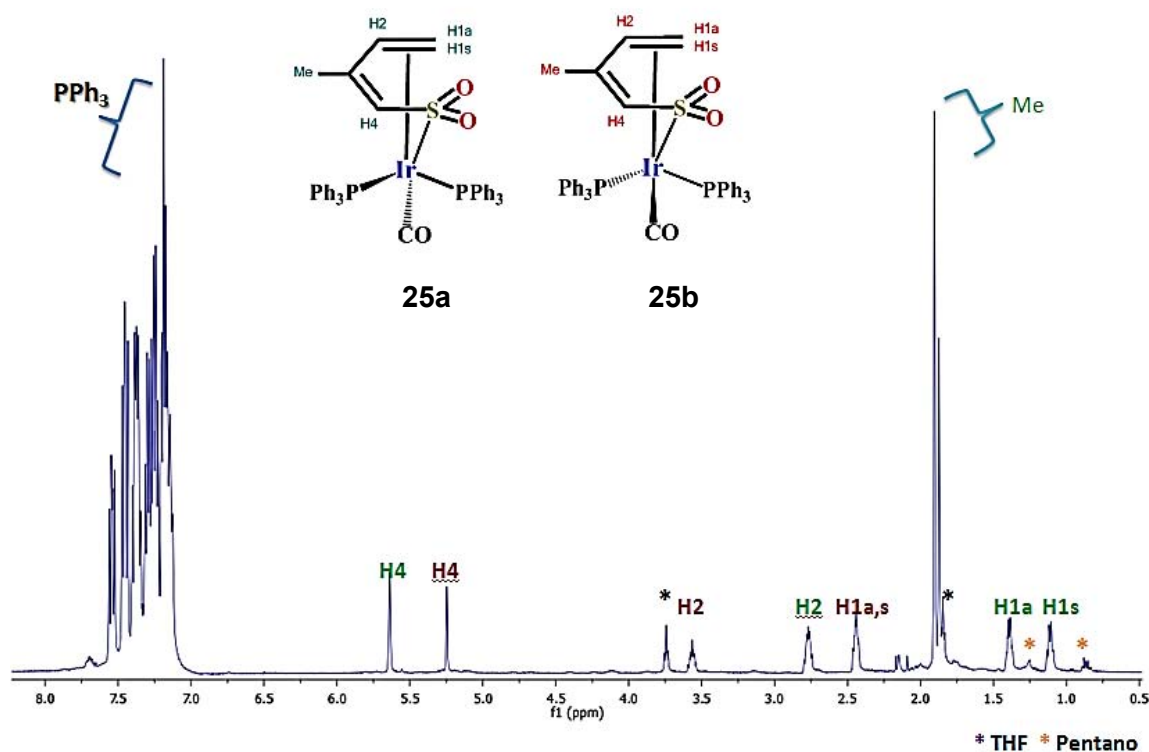


Figura 2.7 Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de los isómeros **25a** y **25b**

De acuerdo a lo anterior, la distribución de los ligantes PPh_3 y CO en el compuesto de tipo medio-sandwich es independiente del tipo de ligante dioxo-tiapentadienilo empleado; sin embargo, es evidente que la presencia del grupo metilo favorece la formación del isómero minoritario, obteniéndose en una relación 0.5:1 *versus* 0.3:1.0 para el derivado de **2K**.

La RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 2.8), confirma lo observado en la RMN de ^1H y los desplazamientos químicos de **25a** y **25b**, como era de esperarse son muy parecidos a los isómeros **24a** y **24b**, como se aprecia en las Tablas 2.1 y 2.2.

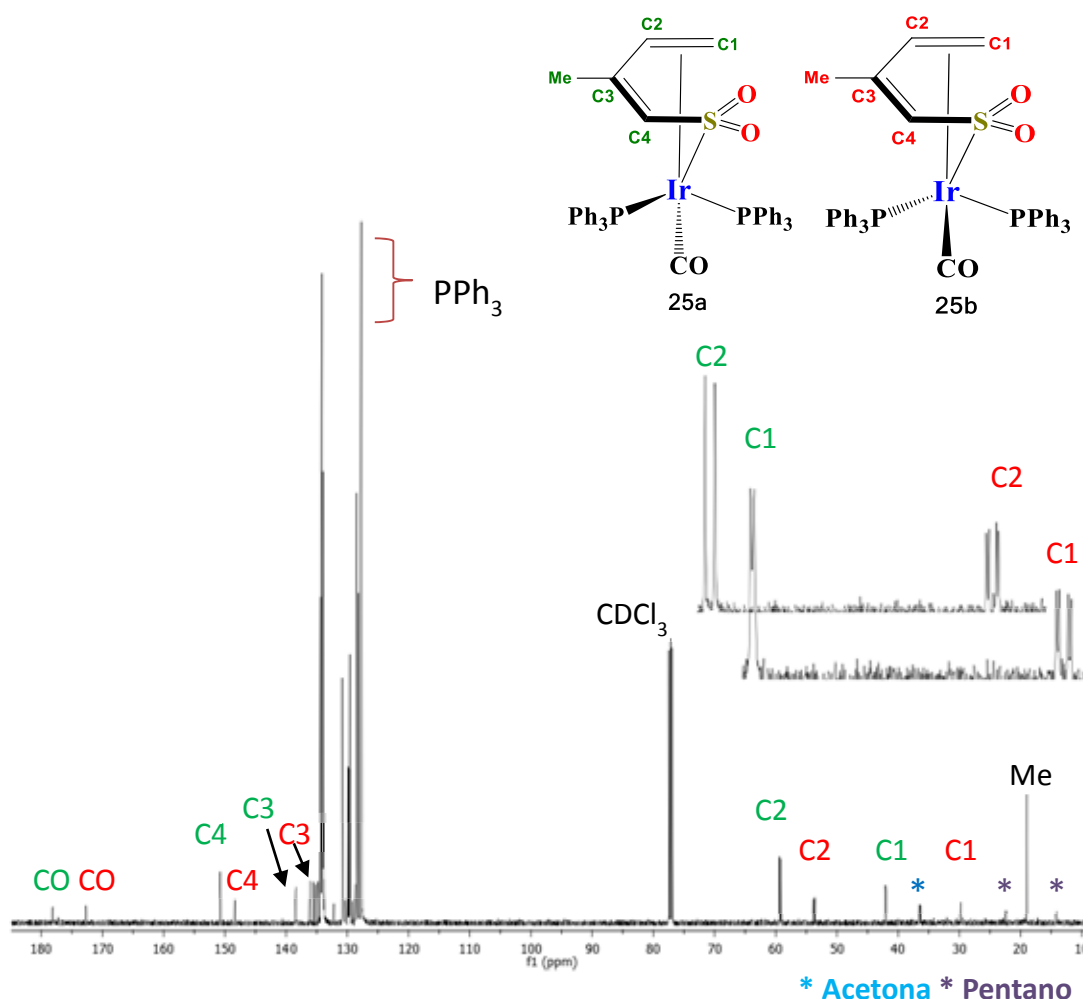


Figura 2.8 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del compuesto **25a** y **25b**

2.2.6 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de **25a** y **25b**

En la figura 2.9 se muestra el espectro de infrarrojo (KBr) de los compuestos isómeros de **25a** y **25b**, donde se vuelve a observar una sola banda en 1987 cm^{-1} , aunque es ancha en la parte superior derecha, lo que sugiere un posible traslape de los carbonilos de ambos isómeros. La banda de estiramiento $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ está en una frecuencia muy parecida a la observada para los isómeros **24** (1990 cm^{-1}).

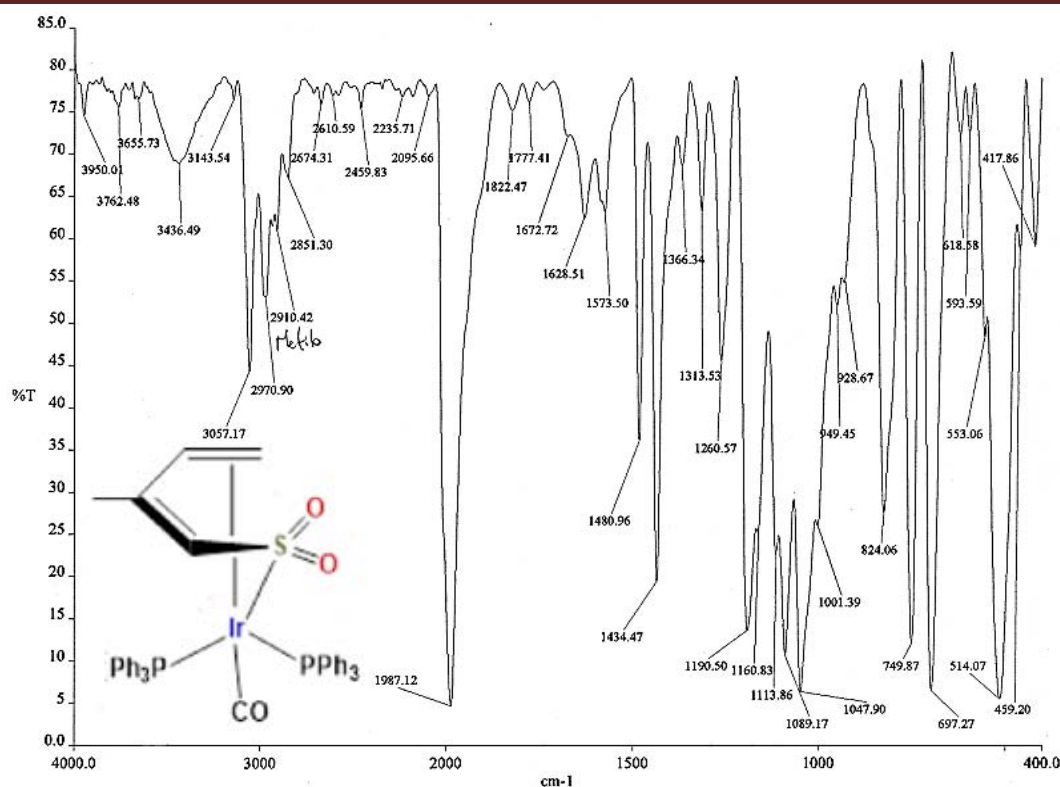


Figura 2.9 Espectro de infrarrojo del compuesto 25

2.3 Estudio comparativo de la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante tiapentadienilo (24) y dioxo-tiapentadienilo (24a, 24b, 25a, 25b).

Se presenta el estudio comparativo de resonancia magnética nuclear del catalizador de Vaska **17** con los ligantes tiapentadienilo, (1-2,5-tiapentadienilo)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**22**) y dioxo-tiapentadienilo (**24a,b** y **24a,b**) en donde se conserva en ambos el modo de coordinación $\eta^{2,1}$ de acuerdo a la semejanza de sus desplazamientos químicos descritos en las Tablas 2.1 y 2.2.

La diferencia en la reactividad de los ligantes radica, en el caso del ligante tiapentadienilo, en la presencia de una especie coordinada únicamente a través del átomo de azufre y sin la coordinación de ambas insaturaciones (5-CH₂=CH-CH=CH-S)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**23**); en contraste, el ligante dioxo-tiapentadienilo muestra la presencia de mezclas de isómeros, incluso cuando se emplea este ligante metilado en la posición C3, lo cual se atribuye a la falta de planaridad de dicho ligante.

Adicionalmente se establece un estudio comparativo de la frecuencia de estiramiento del enlace $\nu_{C\equiv O}$ en el infrarrojo para los compuestos **17**, **18**, **22**, **24** y **25**, estableciendo la influencia del ligante L en compuestos de iridio del tipo [(L)Ir(CO)(PPh₃)₂], siendo el bióxido de azufre (SO₂) en el compuesto **20**, el ligante con mayor contribución en el efecto

retrodonador hacia el centro metálico, lo que provoca el desplazamiento a mayor frecuencia de la banda de estiramiento $\nu_{C\equiv O}$ en comparación con el complejo de Vaska (**17**).

Por otra parte, se observa que la presencia del grupo SO_2 en el ligante dioxo-tiapentadienilo también influye en una mayor capacidad retrodonadora en comparación al ligante tiapentadienilo, lo cual se deduce al observar que la banda $\nu_{C\equiv O}$ correspondiente al compuesto **22** se desplaza a una frecuencia menor. En el caso **24** y **25**, la capacidad aceptora π del CO es mayor que para el complejo **18**, observándose lo opuesto al comparar **24** y **25** con **22**.

La frecuencia de estiramiento simétrica correspondiente al enlace $\nu_{S=O}$, del grupo SO_2 en los compuestos **18**, **24** y **25**, no presenta variaciones significativas entre estos, debido a que la coordinación de dicho grupo deriva en una contribución retrodonadora al centro metálico en los tres complejos, sin embargo es evidente una mayor capacidad aceptora π en los complejos con el dioxo-tiapentadienilo, desplazando a frecuencias menores las bandas de estiramiento características, con respecto a la de SO_2 no coordinada

Tabla 2.1 Estudio comparativo de RMN ^1H de los compuestos **22**, **24a**, **24b**, **25a** y **25b** en CDCl_3 .

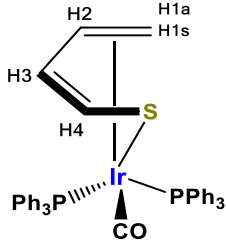
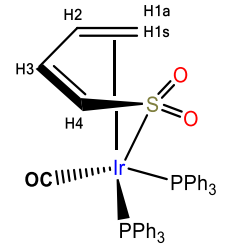
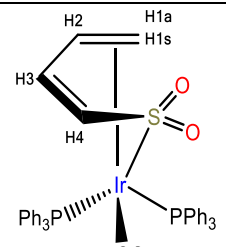
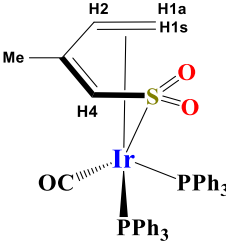
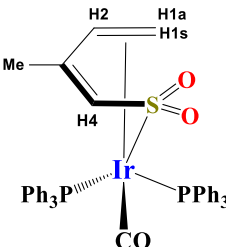
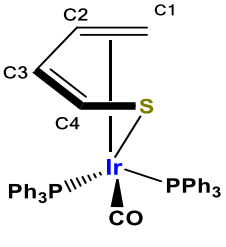
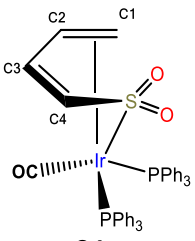
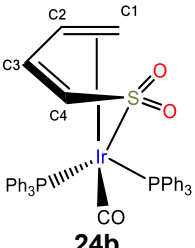
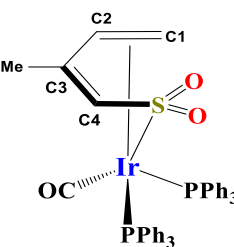
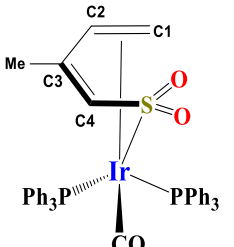
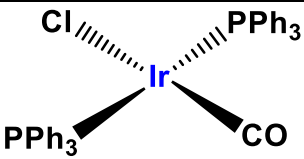
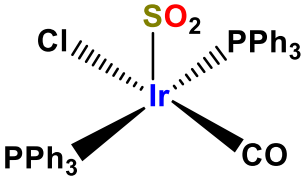
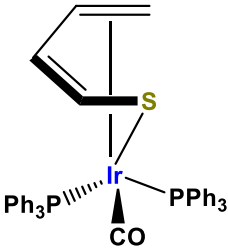
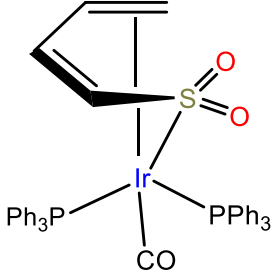
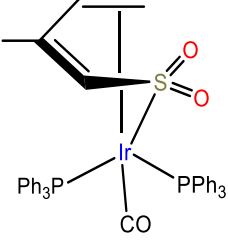
Compuesto	H1 sin anti	H1 anti	H2	H3	H4	PPh_3	Me
 <p>22</p>	1.85 (d, $J=8.1$)	2.60 (a)	4.16 (a)	5.72 (a)	5.45 (d $J=6.2$)	7.24 (m, 15H) 7.31 (m, 15H)	
 <p>23a</p>	1.12 (a)	1.37 (a)	3.02 (a)	6.19 (m)	5.81 (dd, $J=2.8,$ 7.7)	7.04-7.32 (m, 30 H)	
 <p>24b</p>	2.35 (a)	2.46 (a)	3.80 (a)	5.82 (m)	5.35 (d, $J=5.8$)	7.32- 7.55 (m, 30H)	
 <p>25a</p>	1.10 (a)	1.39 (a)	2.77 (a)		5.64 (s)	7.10- 7.35 (m, 30H)	1.90 (s)
 <p>25b</p>	2.44 (a)	2.44 (a)	3.56 (a)		5.24 (s)	7.35- 7.57 (m, 30H)	1.87 (s)

Tabla 2.2 Estudio comparativo de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **22**, **24a**, **24b**, **25a** y **25b** (CDCl_3).

Compuesto	C1	C2	C3	C4	CO	Me	^{31}P
 <p>22</p>	31.70 (a)	58.58 (a)	130.79 (a)	129.10 (a)	174.28 (t, J=6.1)		-1.41 (d, J=37.2) -7.76 (d, J=37.2)
 <p>24a</p>	42.78 (d, J=5.8)	55.34 (d, J=24.0)	139.29 (s)	144.21 (t, J=7.7)	177.63 (t, J=10.5)		0.67 (d, J=10.9) -4.81 (d, J=10.9)
 <p>24b</p>	37.95 (dd, J=5.8, 26.87)	51.15 (dd, J=5.8, 24.0)	137.08 (s, a)	141.65 (d, J=5.8)	172.62 (t, J=7.67)		-1.07 (d, J=37.86) -6.26 (d, J=37.89)
 <p>25a</p>	42.04 (d, J=6.7)	59.22 (d, J=24.0)	138.41 (m)	150.75 (s, a)	178.04 (t, J=11.5)	19.10 (s)	0.64 (d, J=10.9) -4.81 (d, J=38.2)
 <p>25b</p>	36.35 (dd, J=6.7, 24.9)	53.76 (dd, J=5.7, 24.9)	134.26 (d, J=29.65)	148.37 (s, a)	172.71 (t, J=10.8)	19.10 (s)	-1.17 (d, J=38.2) -6.01 (d, J=38.2)

δ (ppm), (s)= singulete, (m)= multiplete, (a)= señal ancha, (d)= doblete, (t)= triplete, J= constante de acoplamiento (Hz), (dd)= doble de dobles, (dt)= doble de triples

Tabla 2.3 Estudio comparativo de las frecuencias de estiramiento $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) en el infrarrojo (KBr) de los compuestos 17, 18, 22, 24 y 25

Compuesto	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{SO_2} (cm^{-1})
 <p>17</p>	1956	-
 <p>18</p>	2020	1048 (sim) 1198, 1185 (asim)
 <p>22</p>	1982	-
 <p>24</p>	1990	1046 (sim) 1160, 1095 (asim)
 <p>25</p>	1987	1048 (sim) 1191, 1089 (asim)

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimientos de laboratorio, reactivos y condiciones experimentales utilizados.

Toda la manipulación fue desarrollada utilizando la técnica Schlenk en una línea de vacío utilizando argón como atmósfera inerte (figura 3.1). Los disolventes empleados se secaron y destilaron siguiendo los métodos estándar bajo atmósfera de argón, (THF: Na⁰/benzofenona; acetona: K₂CO₃; cloruro de metileno, cloroformo y nitrometano: CaCl₂).

Los compuestos químicos para la síntesis de precursores, así como disolventes próticos, se adquirieron directamente de Sigma-Aldrich, Strem Chemicals, Merck, J.T. Baker y los disolventes deuterados de Cambridge Isotopes. Los tanques de argón, nitrógeno y monóxido de carbono de INFRA.



Figura 3.1 Línea de vacío / atmósfera inerte

En el caso de las reacciones bajo atmósfera de CO, se utilizó un reactor cilíndrico de vidrio de alta presión con un manómetro adaptado a un sistema tubular en forma “T” con dos válvulas de paso, como se muestra en la figura 3.2.

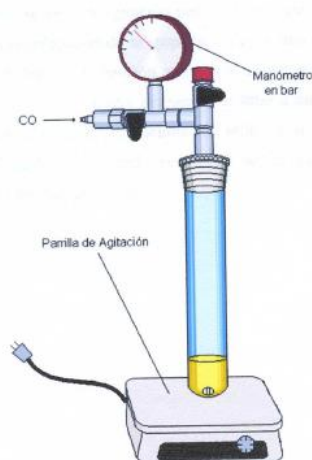
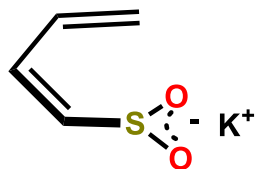


Figura 3.2 Reactor de vidrio de alta presión

3.2 Síntesis de precursores

3.2.1 Síntesis de la sal $[K^+(O_2SCHCHCH_2)]$ (**2K**)⁹



En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético, se añadieron 2.0 g (12.82 mmol) de *ter*-butóxido de potasio (previamente pesado bajo atmósfera inerte) en 80 ml de THF recién destilado.

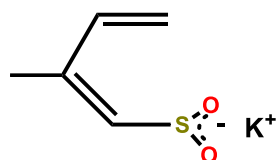
A la solución resultante se le adicionaron lentamente una disolución de 2.5 g (21.26 mmol) de 2,5-dihidrotiofeno-1,1-dióxido en 20 mL de THF.

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, terminada la adición, se dejó la suspensión formada con agitación constante por 1h. Se observó una decoloración de la suspensión de un amarillo mostaza a un color crema pálido. A la suspensión resultante se le evaporó el disolvente y el sólido se lavó 5 veces con THF (15 mL).

El sólido se secó a vacío por 4h. Se obtuvieron 2.76 g (17.66 mmol) de compuesto, que representa un rendimiento del 90.1% con respecto al reactivo limitante.

El producto final es un sólido color crema. Como se mencionó es importante resguardar el compuesto en un matraz Schlenk bajo atmosfera inerte, ya que es altamente higroscópico, aunque cabe mencionar que no reacciona con el agua, al hidratarse, puede afectar la estequiometria empleada en reacciones posteriores, también se recomienda la previa sublimación de los reactivos para garantizar su pureza.

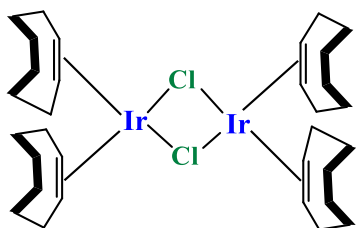
3.2.2 Síntesis de la sal $[K^+(O_2SCHMeCHCH_2)]$ (**5K**)²⁰



En un Schlenk provisto de agitador magnético, se colocan 200 mg (1.78 mmol) de *ter*-butóxido de potasio previamente medidos en caja de guantes y se le adicionan 20 mL de THF recién destilado.

En otro Schlenk se colocan se colocan 250 mg (1.89 mmol) de 3-metil-2,5-dihidrotiofeno-1,1-dióxido en 20 mL de THF. Posteriormente se adiciona la solución vía cánula a la solución de *ter*-butóxido de potasio y la reacción se lleva a cabo durante 75 minutos a temperatura ambiente. Finalmente se elimina el disolvente mediante vacío y el sólido se lava 5 veces con 5 mL de THF en cada lavado y se seca a vacío durante 3 horas. El producto que se obtiene es un sólido color blanco, con un rendimiento del 87% (1.64 mmol, 280.0 mg), con un punto de fusión mayor a 300 °C. El sólido se resguarda bajo atmósfera inerte en un matraz Schlenk.

3.1.3 Síntesis del dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ (**13**)²¹



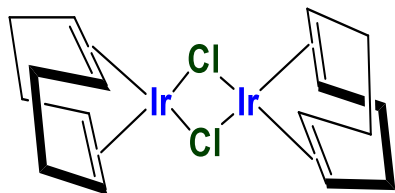
En un matraz bola de 250 mL provisto de agitador magnético se adaptó un condensador con entrada de corriente de argón y se agregaron 5.0 g de hexacloroiridato (IV) de amonio (0.01 mmol), previamente pesados en caja de guantes.

Posteriormente se añadieron 100 mL de una mezcla de isopropanol/agua (1:3), que anteriormente fue desgasificada en un matraz Schlenk y 10 mL de cicloocteno.

La mezcla se llevó a reflujo con corriente continua de argón y una agitación vigorosa por 4 horas. Después de dejar enfriar la reacción, se filtró la suspensión a un matraz Schlenk donde se separa la mezcla isopropanol/agua quedando una fracción concentrada color naranja con apariencia aceitosa.

Una vez concentrado el producto, se agregó etanol a 0°C, obteniendo un sólido amarillo naranja, al cual se le hicieron lavados nuevamente con etanol. Se llevó a sequedad a vacío durante 4 horas y se resguardó saturado con atmósfera de argón. El rendimiento de la reacción fue de 6.21 g, lo que corresponde a un rendimiento del 69% (6.9 mmol). El compuesto tiene un punto de fusión de 148°C y funde con descomposición.

3.1.4 Síntesis del dímero $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (**5**)²¹

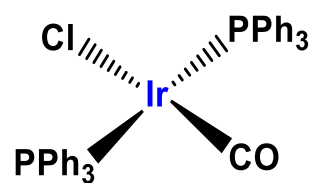


En un matraz bola de 250 ml provisto de agitador magnético se adaptó un condensador con entrada de corriente de argón y se agregaron 2.0 g de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5.6 mmol), así como 6 mL de 1,5-ciclooctadieno (55.5 mmol) y 35 mL de etanol al 95%. La mezcla se llevó a reflujo durante

24 horas bajo agitación y corriente continua de argón. Después del tiempo de reflujo se formó una suspensión rojo intenso que se transfirió antes de llegar a temperatura ambiente a un matraz Schlenk y se puso en refrigeración durante 16 horas para precipitar el producto.

Posteriormente se filtró el sólido y se lavó 5 veces con 15 mL de metanol frío hasta eliminar todo el 1,5-ciclooctadieno sin reaccionar. El producto se secó a vacío durante 12 horas, obteniendo 1.338 g de un sólido rojo cristalino, que corresponde a un 70.37% de rendimiento y tiene un punto de fusión mayor a 200 °C con descomposición.

3.1.5 Síntesis del compuesto *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**17**)³⁶



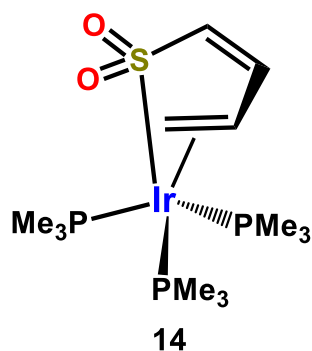
rojizo.

En un reactor de vidrio de presión provisto de una barra magnética, se agita durante 10 minutos una solución con 400 mg de [Ir(cod)Cl]₂ (0.59 mmol) en 100 mL de una mezcla de CH₂Cl₂/Hexano (1:1), bajo corriente continua de argón, dicha solución es de color naranja

Posteriormente se adapta un manómetro de acero inoxidable a la boca del reactor y se intercambia la atmósfera inerte por una corriente de CO a 1 atm de presión, durante 1 hora con agitación constante. La solución adquiere un color amarillo claro, formándose un precipitado del mismo color, el cual es filtrado y secado a vacío durante 1 hora. El producto es lavado tres veces con 15 mL de hexano o hasta no observar coloración alguna en el disolvente. Se obtuvieron 0.61 g (0.78 mmol) del producto, correspondientes al 65% de rendimiento, con un punto de fusión de 210-212 °C con descomposición.

3.3 Síntesis de compuestos de iridio con el ligante dioxo-tiapentadienilo.

3.3.1 Síntesis de $[(1,2,5-\eta\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHSO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ (**14**)



En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético se disuelven 300.0 mg (0.33 mmol) del compuesto dimérico $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ en 30 mL de THF recién destilado y se somete a agitación constante en un baño de etanol/nitrógeno líquido a -60°C bajo atmósfera inerte de argón, la coloración de esta solución es amarillo naranja.

A esta solución se le añade cuidadosamente 0.21 mL de PMe_3 (2.0 mmol) disueltos en 10 mL de THF en un matraz bola. El proceso de la adición consiste en transferir la solución de fosfina al matraz Schlenk, gota a gota de forma constante con ayuda de una cánula de metal. Terminada la adición, la mezcla adquiere un color amarillo ámbar, por la formación del complejo reactivo $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$.

Posteriormente se agregan 106.0 mg (0.67 mmol) de la sal **2K**, disuelta en 20 mL de THF, transfiriendo de igual manera por cánula.

Debido a la poca solubilidad de la sal en dicho disolvente, se agrega poco a poco THF y la adición al matraz se realiza con agitación vigorosa para poder homogeneizar la mezcla de reacción.

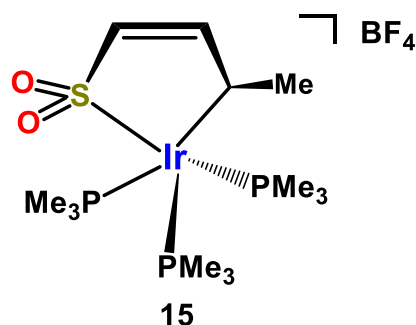
Una vez hecha la adición del butadiensulfoniluro de potasio, se retira el baño de etanol, se deja llegar a temperatura ambiente la reacción y se agita durante 1 hora 30 minutos.

Terminada la reacción se observa la precipitación de KCl como polvo fino blanquecino, el cual se separa por filtración vía cánula. La solución se evapora a vacío con una trampa intermedia entre el matraz Schlenk y la línea de vacío.

Al sólido resultante, de un color amarillo café, se le hacen dos lavados de 4 o 5 mL de acetona cada uno (degasificada previamente), hasta obtener un sólido color crema (el residuo de los lavados con acetona es de un color ámbar).

El producto se lleva a sequedad con vacío, dando un rendimiento del 52% (184 mg, 0.35 mmol). El sólido color crema funde entre $224\text{-}228^\circ\text{C}$ con descomposición. **ESI+TOF m/z**: 539.1039 uma (error = 0.2948 ppm). **Análisis Elemental** (P.M: 538.10 g/mol), teórico (C, 29.04%; H, 6.00%), experimental (C, 29.58%; H, 6.16%)

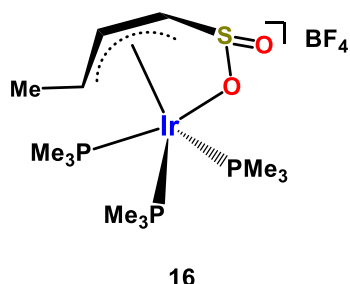
3.3.2 Síntesis de $[(2,5-\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH-CH=SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**)



En un matraz Schlenk provisto con agitador magnético se disuelven 100 mg (0.19 mmol) del compuesto **14** en 20 mL de THF, se coloca un baño de etanol / nitrógeno líquido a una temperatura de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y se adicionan cuidadosamente $25\ \mu\text{L}$ (0.186 mmol) de ácido tetrafluorobórico ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), manteniendo la agitación. Se observa la precipitación instantánea de un sólido blanco, al finalizar el tiempo de

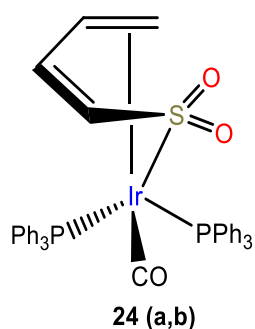
agitación se filtra la solución y el sólido se seca a vacío durante 1 hora, dando un rendimiento del 80% (95.0 mg, 0.15 mmol). Dicho sólido blanco descompone a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y no funde a temperaturas menores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. **ESI+TOF m/z**: 539.1038 uma (error= 0.0556 ppm). **Análisis elemental** (P.M: 626.11 g/mol), teórico (C, 24.97%; H, 5.32%), experimental (C, 24.95%; H, 4.92%).

3.3.3 Síntesis de $[(2-4,6-\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2)](\text{BF}_4)$ (**16**)



En un tubo de resonancia magnética nuclear se disolvieron 30 mg del compuesto **15** en aproximadamente 3 mL de etanol- d_6 o acetona- d_6 sellando el tubo con septo, observando la aparición de un sólido cristalino color amarillo pálido. Dicho sólido descompone a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y no funde a temperaturas menores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. **ESI+TOF m/z**: 539. 1038 uma (error= 0.0667 ppm). **Análisis elemental** (P.M.: 626.11 g/mol) teórico (C, 24.97%; H, 5.32%), experimental (C, 25.09%, 5.13%)

3.3.4 Síntesis de $(1,2,5-\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**24a**, **24b**)

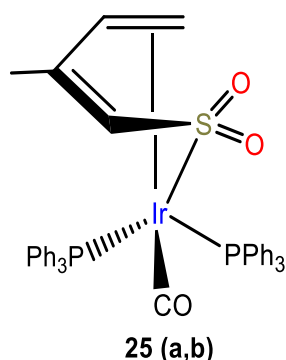


En un matraz Schlenk provisto con agitador magnético se disuelven 250 mg (0.35 mmol) del complejo $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en 25 mL de cloroformo, formándose una solución de color amarillo intenso, a la cual se le agrega, vía cánula, una suspensión de 109 mg (0.69 mmol) de la sal **2K**, previamente pesada bajo atmósfera inerte, en 20 mL de cloroformo, la adición se realiza con agitación vigorosa. Después de la adición, la solución continúa con un color amarillo aunque presenta turbidez,

debido a la insolubilidad del butadiensulfoniluro de potasio, se continúa la agitación a temperatura ambiente durante 3 horas y 30 minutos, observando un cambio de coloración de amarillo intenso a una solución transparente ligeramente blanquecina, debido a la formación de KCl como subproducto de reacción, el cual es un polvo blanco fino.

Posteriormente, se detiene la agitación y se filtra la solución, la cual se concentra aproximadamente a 6 o 7 mL, evaporando a vacío con una trampa intermedia entre el matraz de reacción y la línea de vacío. A partir de dicha solución, se induce la precipitación de un sólido blanco ligeramente crema con 40 mL de pentano, dicho sólido se filtra y se le hacen dos o tres lavados con THF (2 mL), posteriormente se filtra el sólido y se seca a vacío durante 4 horas, obteniendo un rendimiento del 44 % (133 mg, 0.153 mmol). Dicho sólido, tiene un punto de fusión de 203-205 °C y funde con descomposición. **ESI+TOF m/z**: 863.1484 uma (error= 0.5162 ppm, DBE: 26.0). **Análisis elemental** (P.M: 862.14 g/mol), teórico (C, 57.13%; H, 4.09%), experimental (C, 57.54%; H, 4.06%).

3.3.5 Síntesis de (1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**25a**, **25b**).



En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético se disuelven 250 mg (0.35 mmol) del complejo [IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**19**) en 25 ml de cloroformo, formándose una solución de color amarillo intenso, a dicha solución se le agrega una suspensión de 119 mg (0.70 mmol) de la sal **5K** en 20 ml de cloroformo con agitación vigorosa.

La reacción se agita de manera constante durante 3 horas, observando el cambio de color de un amarillo intenso a una solución blanquecina, la cual se filtra para separar el KCl formado como subproducto de reacción y se concentra evaporando a vacío, hasta unos 6 o 7 mL.

Posteriormente se agregan 40 mL de pentano, precipitando un sólido blanco, el cual se filtra y se seca a vacío durante 4 horas, obteniendo un rendimiento del 57 % (176 mg, 0.20 mmol). El producto tiene un punto de fusión de 223-226°C y funde con descomposición. **ESI+TOF m/z**: 877.1640 uma (error = 0.1111 ppm, DBE: 26.0). **Análisis elemental** (P.M: 877.14 g/mol), teórico (C, 57.59%; H, 4.26%), experimental (C, 57.46%; H, 3.52%).

Conclusiones

- La síntesis y caracterización del compuesto **14** permitió establecer la influencia de los átomos de oxígeno del ligante dioxo-tiapentadienilo en un estudio comparativo con el compuesto análogo **1**.
- Se demostró la diferente reactividad de **14** en la reacción de protonación con el ácido tetra fluoroborico, caracterizando el compuesto **15**, del cual no hay precedente con respecto a la química del ligante tiapentadienilo.
- Se demostró la capacidad de **14** de sufrir una activación C-H para dar lugar al metalacido de cinco miembros **15** y de no reaccionar bajo condiciones térmicas como se observó para el compuesto **1**.
- El compuesto **15** en presencia de acetonitrilo deuterado mostró la mayor estabilidad observada en disolución, donde se propone la formación del aducto **15a**, cuyo enlace es lábil en presencia de otros disolventes menos coordinantes, como etanol o acetona.
- Se estableció el rearrreglo del metalacido **15**, para dar el producto acíclico **16**, con menor tensión estérica, obteniendo su estructura cristalina, la cual mostró la preferencia de coordinación de uno de los oxígenos del grupo SO₂ en lugar de S observado en **14** y **15**, observando también la deslocalización alílica del dioxo-tiapentadienilo, sin antecedentes en la literatura.
- La síntesis y caracterización de los isómeros **24a** y **24b** permitió establecer la influencia de los átomos de oxígeno del dioxo-tiapentadienilo en un estudio comparativo con el compuesto **22** y otros compuestos análogos citados para la química del complejo de Vaska
- Se llevó a cabo la síntesis del compuesto **25**, obteniendo la mezcla de **25a** y **25b**, aun cuando la sustitución de un grupo metilo en el carbono 3 del ligante dioxo-tiapentadienilo supone una mayor influencia estérica y electrónica, se observa el mismo comportamiento del compuesto **24**.
- La resonancia magnética nuclear de ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} resultó de gran utilidad en la asignación de la disposición espacial de los ligantes trifenilfosfina en cada mezcla de isómeros de **24** y **25**.

- Se confirma la diferente reactividad que presenta el compuesto **22**, el cual se transforma al compuesto coordinado η^1 **23**, en comparación a **24** y **25**, donde se observa una mezcla de isómeros en equilibrio.
- El estudio de las frecuencias de estiramiento asimétricas del enlace S=O, dan evidencia de una mayor capacidad aceptora π del grupo SO₂ del ligante dioxo-tiapentadienilo en **24** y **25**, en comparación con el dióxido de azufre coordinado en **18**. Las frecuencias de estiramiento del grupo carbonilo muestran una mayor capacidad aceptora π de los carbonilos en **24** y **25** respecto de **18** y menor capacidad con respecto a **22**.

Referencias Bibliográficas

1. a) Ernst, R.D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255. b) Yasuda, H.; Nakamura, A.J. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 15. c) Bleeke, J. R.; Boorsma, D.; Chiang, M. Y.; Clayton, T. W. *Organometallics* **1991**, *10*, 2391. d) Paz-Sandoval, M. A.; Powell P.; Drew M.; Perutz R. N. *Organometallics* **1984**, *3*, 1026.
2. Bleeke, J. R. *Organometallics* **2005**, *24*, 5190.
3. Paz-Sandoval, M. A.; Rangel-Salas, I. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1071.
4. Chianelli, R.R.; Pecoraro, T. A. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430.
5. a) Spies, G.H.; Angelici, R. *J. Organometallics* **1987**, *6*, 1897. b) Hachgenei, J.W.; Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 359.
6. a) Luo, S. ; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8515. b) Luo, S. ; Rauchfuss, T. B. ; Gan, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4943.
7. a) Bianchini, C. ; Meli, A. ; Peruzzini, M. ; Vizza, F. ; Fredini, P. ; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2731. b) Bianchini, C. ; Jimenez, M. V. ; Meli, A. ; Vizza, F. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3196.
8. a) Bleeke, J. R., Lutes B. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 4577. b) Bleeke, J. R.; Ortwerth, M. F.; Rohde, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 2813. c) Bleeke, J.R., Shokee, M., Wise, E. S. *Organometallics* **2006**, *25*, 2486.
9. Gamero-Melo, P.; Villanueva-García, M.; Robles, J.; Contreras, R.; Paz-Sandoval, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (5), 1379.
10. Crabtree, R.H., *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley & Sons, 5^a ed, **2009**, a) pp 1-4 b) pp 19-27, c) pp 30-11, d) pp 15-18 e) pp 100-103 f) pp 88-90.
11. a) Bini, L.; Muller, C.; Wilting, J.; von Chzanowski, L.; Spek, A. L.; Dieter, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12622. b) Gevorgyan, V.; Borisova, L.; Popelis, J.; Lukevics, E.; Flotynowics, Z.; Gulinski, J.; Marciniec, B. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 15.
12. Yu, F.; Cangelosi, V. M.; Zastrow, M. L.; Tegoni, M.; Plegaria, J.; Tebo, A. G.; Mocny, C. S.; Ruckthong, L.; Qayyum, H.; Pecoraro, V. L. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3495.
13. Silverstein, R. M.; Clayton, G.; Morrill, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley & Sons, 4^a ed, **1981**, a) pp 181- 189, b) pp 95- 102, c) pp 133, d) pp 166-170.

14. www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Spec_Masas.pdf, consultado el 21/ 07/2014.
15. <http://bifi.es/~jsancho/estructuramacromoleculas/16rayosx/16rayosx.htm>, consultado el 21/07/2014
16. Kloosterziel, H.; Van Drunen, J. A.; Galama, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 885.
17. Gamero Melo, P. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1379-1396
18. a) Faller, J. W.; Rosan, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4858. b) Benn, R.; Schrouf, G. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 71.
19. Gamero-Melo, P.; Melo-Trejo, P. A.; Cervantes-Vásquez, M.; Mendizabal-Navarro N. P.; Paz-Michel, B.; Villar-Masetto, T. I.; González-Fuentes, M. A.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics* **2012**, 31, 170.
20. Paz-Michel, B.; Cervantes-Vasquez, M.; Paz-Sandoval, M. A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3094.
21. Van der Ent, A.; Onderdelinden, A. L. *Inorganic Syntheses* **1973**, 14, 92.
22. <http://www.bmb.uga.edu/bcmb4190/lectures/coupling.pdf>, consultado el 21/07/2014
23. McMurry J. *Organic Chemistry*, Pacific Grove CA: Brooks/Cole, 4a ed., **1996**, 583.
24. Derome, A.E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon: Oxford, **1987**.
25. <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-12-abx.htm>, consultado el 21/07/2014.
26. http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html, consultado el 21/07/2014.
27. Fulmer, G.; Miller, A. J.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E. ; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **29**, 9, 2010, 2177.
28. a) Kubas, G.J. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 182. b) Kubas, G.J. *Inorganic Chemistry: Structure and Bonding* **1981**, 46, 47
29. Weber, T.; Prins, R.; van Santen, R. A. *Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, **1998**, pp 102.

30. Batsanov, S. S., *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 871.
31. <http://www.chem.wisc.edu/deptfiles/genchem/sstutorial/Text7/Tx73/tx73.html>, consultado el 21/07/ 2014.
32. Maslowsky Jr. *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley & Sons, **1977**, pp 265- 269.
33. a) Vaska, L.; DiLuzio, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679. b) Vaska, L; *ibid.*; **1966**, 5325.
34. Vaska, L.; Bath, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784.
35. Kang, J.W.; Collman, J. P.; Sears Jr, C. T.; Kubota, M. *Inorganic Syntheses* **1968**, *11*, 335.
36. Crabtree, R. H. Burk, M.J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 931.
37. Vaska, L.; Bath, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1333.
38. La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 405.
39. Bleeke, J. R.; Boorsma, D.; Chiang, M. Y.; Clayton Jr., T. W.; Haile, T.; Beatty, A. M.; Yung-Feng, X. *Organometallics* **1993**, *12*, 2391.
40. a) Bleeke, J.R.; Rauscher, D.J. *Organometallics* **1988**, *7*, 2328. b) Reyna, A.; Moreno-Gurrola, A.; Camacho-Pérez, O.; Navarro-Clemente, M.A.; Juárez-Saavedra, P.; Leyva-Ramirez, M.A.; Ernst, R.D. *Organometallics* **2012**, *31*, 7125.
41. Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. *Inorganic Syntheses*, **1975**, *15*, 18.

Hipótesis

La presencia del grupo SO_2 en el ligante dioxo-tiapentadienilo, modificará el comportamiento químico de éste con respecto a la química reportada del ligante tiapentadienilo, en la síntesis y reactividad de nuevos compuestos organometálicos de iridio.

Objetivo General

Establecer un estudio comparativo de la síntesis y reactividad de compuestos organometálicos de iridio con los ligantes tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo, para determinar la influencia de los átomos de oxígeno en el comportamiento químico de estos sistemas.

Objetivos Particulares

- Sintetizar el compuesto dioxo-tiapentadienuro de potasio, a partir de una reacción de eliminación, para ser utilizado como especie precursora en la síntesis de nuevos compuestos organometálicos con el ligante dioxo-tiapentadienilo.
- Realizar la síntesis del compuesto organometálico de iridio rico en electrones $(Me_3P)_3IrCl$ y posteriormente observar su reactividad con el ligante dioxo-tiapentadienilo, para establecer un estudio comparativo con los compuestos análogos reportados en la literatura con el ligante tiapentadienilo.
- Determinar la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante dioxo-tiapentadienilo, con el fin de complementar la química reportada en la literatura relacionada a reacciones de adición oxidativa de diversas moléculas en dicho complejo.
- Emplear técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo, Espectrometría de Masas y de ser posible mediante Cristalografía de Rayos X, como métodos de caracterización de nuevos compuestos organometálicos.

Resumen

Con el objetivo de establecer un estudio comparativo de complejos organometálicos de iridio que contienen el ligante tiapentadienilo, se llevó a cabo la síntesis de complejos análogos con el derivado dioxo-tiapentadienilo, también llamado butadiensulfonilo, para determinar la influencia que ejercen los átomos de oxígeno en la reactividad y comportamiento químico de dicho ligante.

El ligante dioxo-tiapentadienilo se sintetizó a partir del precursor dioxotiapentadienuro de potasio (**2K**), el cual ha demostrado ser el precursor metálico más estable.

En el primer capítulo se presenta la reacción de **2K** con la especie reactiva $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$, dando como producto el compuesto $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**14**), el cual fue caracterizado en estado líquido mediante RMN y en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal, obteniendo así su estructura cristalina, donde se observa que el ligante dioxo-tiapentadienilo tiene un modo de coordinación η^{2-1} , al igual que el complejo análogo reportado con el ligante tiapentadienilo $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**1**).

La reactividad de **14** con especies electrofílicas ($\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$), involucra la protonación del ligante butadiensulfonilo en el carbono C1 para la obtención del compuesto catiónico $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**), en donde el ligante dioxo-tiapentadienilo se encuentra coordinado η^1 a través del carbono C2 y el átomo de azufre, a diferencia de la reacción análoga con el compuesto **1**, en la que se reporta la obtención del producto $[(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CH=CH-CH=S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ (**2**) en el que el ligante tiapentadienilo tiene un modo de coordinación η^4 y el grupo sustituyente $-\text{CH}_3$ con una orientación *anti*.

El compuesto **15**, es un complejo inestable cuando se encuentra en disolución, aunque cuando se utiliza acetonitrilo- d_3 , el complejo adquiere una estabilidad importante, Se justifica dicha estabilidad debido a la coordinación del grupo acetonitrilo, permitiendo la formación del aducto $[(2,5\text{-}\eta\text{-MeCH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{CD}_3\text{CN})(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ **15a**, un compuesto catiónico de 19 electrones cuya caracterización se realizó mediante RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Cuando se utiliza acetona- d_3 para su análisis por RMN, se da la transformación y cristalización al isómero $[(2\text{-}4,6\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**16**), donde ocurre una redistribución electrónica en el ligante dioxo-tiapentadienilo coordinándose η^3 a través de un radical alilo y η^1 a través de un átomo de oxígeno del grupo SO_2 , dicho compuesto se caracterizó en estado sólido mediante difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo (KBr), además de determinar su masa molecular a través de la espectrometría de masas.

La reactividad del complejo *trans*-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)iridio(I) (**17**), también nombrado complejo de Vaska, frente al ligante tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo, es detallada en el capítulo dos, además de citar antecedentes de la reactividad del compuesto **17** con ligantes de interés, como la molécula de SO₂ y el ligante pentadienilo.

La reacción de metátesis del complejo de Vaska con el ligante dioxotiapentadienilo, tiene como producto el compuesto tipo medio sandwich (1,2,5- η -CH₂=CH-CH=CH-SO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**24**), el cual se caracteriza mediante RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}, donde se observa la obtención de la mezcla de dos compuestos isómeros.

Con base en antecedentes citados de compuestos tipo pentadienilo-rutenio-fosfinas y azapentadienilo-rutenio-fosfinas, los cuales presentan un comportamiento análogo, se propone que la diferencia entre ambos compuestos, se da en la posición espacial que ocupan las fosfinas, en el caso del isómero **24a**, situándose una fosfina del lado del grupo SO₂ del ligante dioxo-tiapentadienilo, mientras que el otro grupo PPh₃ se ubica en el lado abierto de dicho ligante, mientras que en el isómero **24b**, una trifenilfosfina se ubica opuesta al grupo SO₂, permaneciendo la otra fosfina del lado abierto.

La mezcla de isómeros fue caracterizada también mediante espectrometría de masas y en estado sólido a partir de la espectroscopia de infrarrojo, identificando la frecuencia de estiramiento $\nu_{C\equiv O}$ como una banda ancha, en 1900 cm⁻¹, la cual pertenece a ambos compuestos debido a su semejanza estructural.

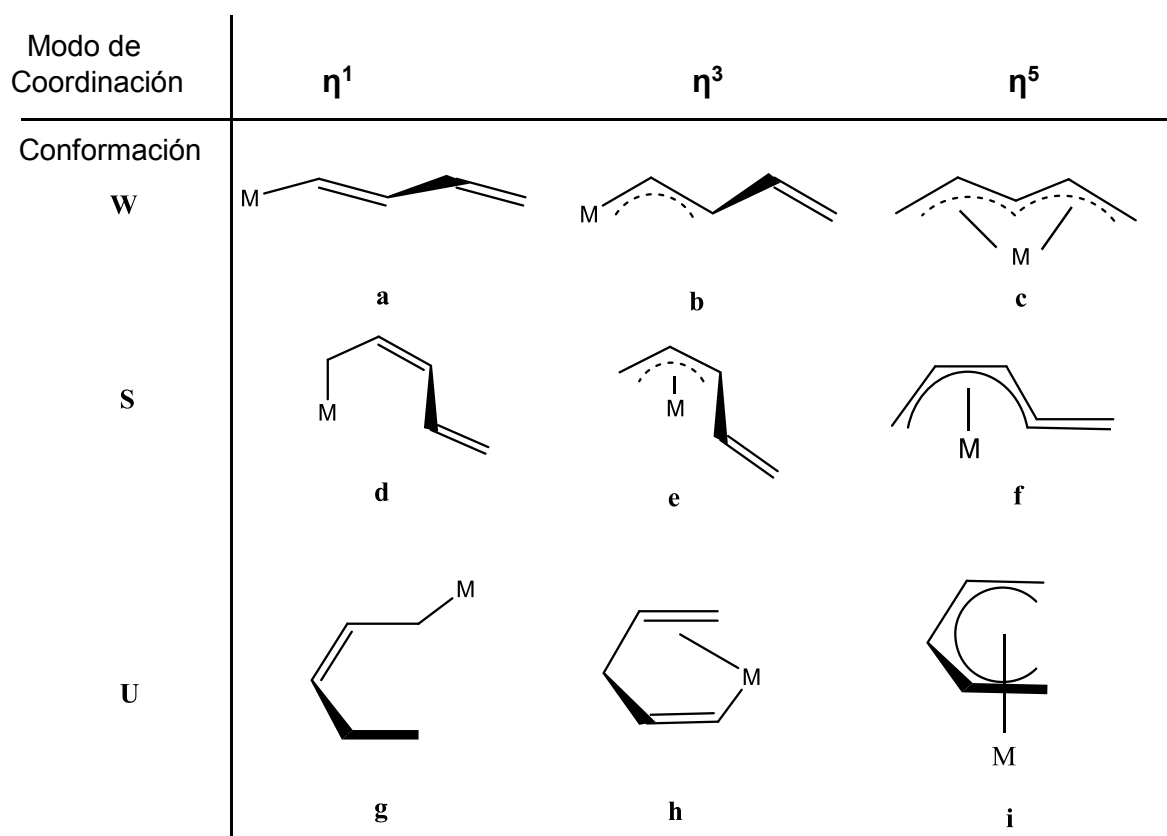
Se llevó a cabo la síntesis del compuesto [(1,2,5- η -CH₂=CH-CMe-CH-SO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂] (**25**), utilizando el precursor del ligante metilado [K⁺(O₂SCHCMeCHCH₂)] (**5K**), el cual presenta un mayor efecto estérico que la sal **2K**, observando mediante RMN la misma mezcla de isómeros que en el caso del compuesto **24**, lo cual indica que el equilibrio en el que se encuentran, es independiente al ligante dioxo-tiapentadienilo y del efecto estérico o electrónico que pueda ejercer el sustituyente metilo en el ligante, lo cual se adjudica a la falta de planaridad del dioxo-tiapentadienilo. La mezcla de isómeros también fue caracterizada mediante espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo.

En el capítulo tres se presentan las condiciones así como la metodología experimental, empleada para la realización del proyecto. Por último, se detallan las conclusiones y las referencias bibliográficas en las cuales se apoya y justifica este trabajo.

Introducción

La síntesis y reactividad de complejos metálicos con el ligante pentadienilo¹ y ligantes heteropentadienilo,^{2,3} (oxo-, aza-, tia- y fosfapentadienilo), han sido ampliamente desarrolladas durante las últimas tres décadas. El gran interés por este tipo de compuestos, se debe a la variedad de modos de coordinación que tienen dichos ligantes para unirse al centro metálico y la capacidad de interconvertirse entre ellos.

El estudio de la química de estos ligantes también resulta interesante debido a la conformación espacial que adquieren al unirse al ion metálico, observando la conformación tipo W- (esquema 1. a-c), S- (1.d-f) y U- (1. g- i), lo cual genera un comportamiento dinámico y una reactividad específica en estos sistemas³.

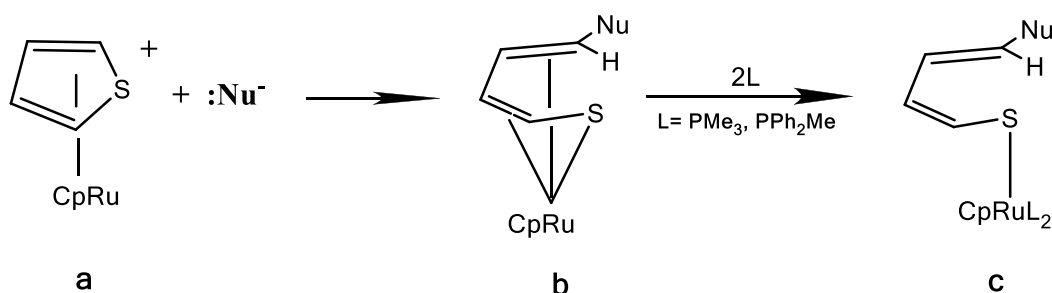


Esquema 1. Diferentes modos de coordinación del ligante pentadienilo al centro metálico.

El estudio sistemático de este tipo de compuestos ha permitido entender algunos de los mecanismos de reacción involucrados en procesos de catálisis homogénea y síntesis orgánica, así como importantes aplicaciones industriales, tales como el estudio del proceso catalítico de hidrodesulfuración del petróleo (HDS), en específico de compuestos heterocíclicos azufrados, como el tiofeno y benzotiofeno.⁴

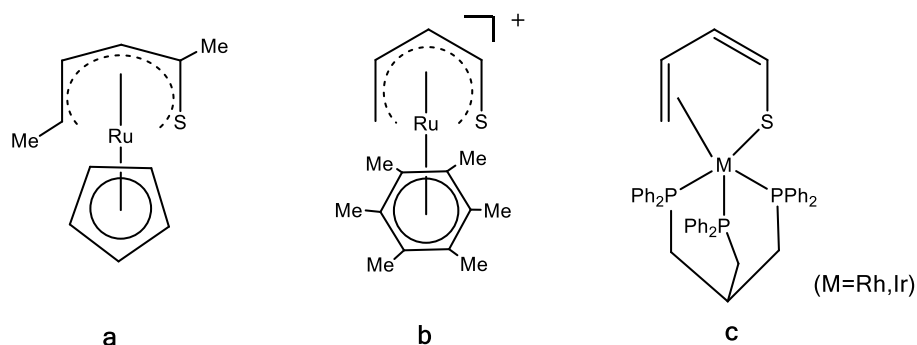
Uno de los primeros estudios de esta química fue el desarrollado por Angelici⁵ a partir de compuestos de rutenio del tipo $(\eta\text{-tiofeno})\text{RuCp}^+$ (tiofeno= tiofeno, 2-metiltiofeno o 2,5-dimetiltiofeno y $\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$) (esquema 2.a), en donde la adición de un ligante nucleofílico como MeO^- , MeS^- , EtS^- y $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2^-$, provoca la activación del enlace C-S dando como producto el ligante butadientolato o también llamado tiapentadienilo, coordinado a través del azufre y por los cuatro átomos de carbono, (esquema 2.b).

Este compuesto al reaccionar con fosfinas terciarias, modifica su modo de coordinación, de tal manera que el ligante butadientolato se coordina únicamente por el átomo de azufre (esquema 2.c), lo que indica que las fosfinas ejercen una acción donadora en donde los ligantes pentadienilo y heteropentadienilo compensan con su capacidad de interconversión, el efecto estérico y electrónico de los nuevos compuestos formados.



Esquema 2. Activación del enlace C-S en compuestos del tipo $(\eta\text{-tiofeno})\text{RuCp}^+$

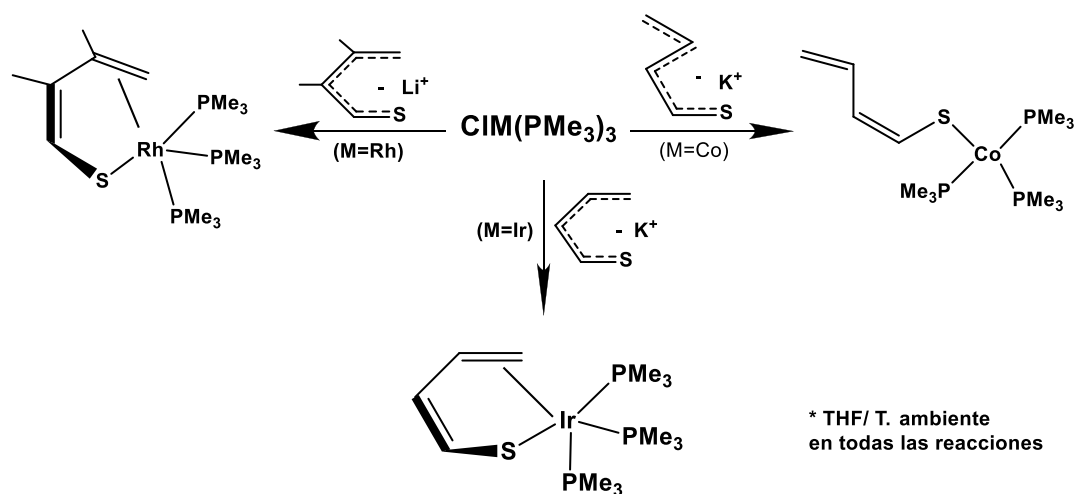
A partir de dichos estudios, una serie de complejos metálicos con el ligante tiapentadienilo fueron reportados, tales como $[\eta^5\text{-1,4-dimetil-5-tiapentadienil}]\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (esquema 3.a) reportado por el mismo Angelici⁵, $[(\eta^5\text{-tiapentadienil})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]^+$ (3.b) sintetizado por Rauchfuss⁶ y $((1,2,5\text{-}\eta)\text{-5-tiapentadienil})\text{M}(\text{trifos})$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) (3.c), reportado por Bianchini⁷, entre otros, dichos productos son obtenidos a partir de reacciones que involucran al tiofeno coordinado al centro metálico como precursor.



Esquema 3. Primeros compuestos organometálicos con el ligante tiapentadienilo

Una ruta alterna para la síntesis de este tipo de compuestos ha sido exitosamente desarrollada por Blecke, partiendo de heteropentadienilos metálicos y especies de metales de transición altamente reactivas como $\text{CIM}(\text{PR}_3)_3$ (donde $\text{M} = \text{Co}^{8a}$, Ir^{8b} , Rh^{8c} y $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$, PEt_3), lo que ha dado lugar a la síntesis de un gran número de complejos metálicos.

En el caso específico del ligante tiapentadienilo, Blecke reporta eficientes métodos sintéticos para obtener dichos compuestos con cada uno de los metales mencionados, observando el diferente modo de coordinación del ligante, dependiendo del metal de transición y del tiapentadienuro metálico que se emplean como precursores de la reacción, esquema 4.



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención de compuestos organometálicos con el ligante tiapentadienilo.

El objetivo de esta tesis es establecer un estudio comparativo entre la química de los compuestos de iridio con el ligante tiapentadienilo y el derivado análogo dioxo-tiapentadienilo, también llamado butadiensulfonilo, ligante cuya química ha sido explorada a detalle por Paz-Sandoval⁹ y colaboradores durante los últimos años.

Así se establece en este trabajo la influencia de los átomos de oxígeno del grupo SO_2 en las propiedades físicas y químicas de los nuevos compuestos organometálicos con el ligante dioxo-tiapentadienilo, así como su estabilidad relativa y el modo de enlace del nuevo ligante coordinado.

Esta tesis consta de tres capítulos, en el primer capítulo se presenta la síntesis, caracterización y reactividad del compuesto de iridio $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrCl}$ con el ligante dioxo-tiapentadienilo, así como su estudio comparativo con la química análoga de compuestos con el ligante tiapentadienilo.

En el capítulo dos se presenta la reactividad del complejo metálico $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$, mejor conocido como complejo de Vaska frente al ligante tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo, donde se detalla la síntesis, caracterización y su correspondiente estudio comparativo.

En el capítulo tres se detalla la metodología experimental de la síntesis de los nuevos compuestos organometálicos con el ligante dioxo-tiapentadienilo, así como de las especies precursoras.

Finalmente se establecen las conclusiones obtenidas a partir de este trabajo y las referencias bibliográficas citadas.

Generalidades

1.1 Características generales de los compuestos organometálicos

La química organometálica de los metales de transición puede considerarse como una subdivisión de la química inorgánica que estudia la interacción entre los metales y moléculas orgánicas a través del enlace metal-carbono.

A lo largo del tiempo, los compuestos organometálicos han tenido un diferente impacto en la química, siendo su principal aplicación como catalizadores, los que optimizan las rutas sintéticas de diversos productos orgánicos, con la gran ventaja de que se requieren mínimas cantidades (en el orden de partes por millón), para llevar a cabo su función catalítica.^{10a}

Algunas aplicaciones industriales a destacar de estos compuestos, incluyen procesos catalíticos de hidrogenación de alquenos, polimerización de alquenos (polietileno, polipropileno) y reacciones específicas, como la reacción de hidroformilación para la producción de aldehídos, la reacción de hidrocianación del butadieno^{11a} para la producción de nylon y de hidrosililación para la producción de siliconas,^{11b} por citar algunos ejemplos. Así mismo, los compuestos organometálicos han establecido una importante relación en diversos campos, siendo la bioquímica un ejemplo, a partir del descubrimiento y estudio de algunas metaloenzimas¹² cuyo funcionamiento queda enmarcado en esta área de la química.

El estudio de la química de los metales de transición se fundamenta en su configuración electrónica, en donde los orbitales *d* se encuentran parcialmente ocupados, característica que permite al metal interactuar con moléculas que al unirse a éste reciben el nombre de ligantes, para formar complejos de coordinación. En el caso de los compuestos organometálicos, implica la existencia de al menos un enlace metal-carbono, por lo que tienden a ser compuestos más covalentes y con propiedades muy diferentes a los compuestos de coordinación. Así, la naturaleza del ligante orgánico determina las características intrínsecas del compuesto, por lo que los compuestos organometálicos de metales de transición se clasifican de acuerdo al tipo de ligante orgánico coordinado, en lugar del número de coordinación como ocurre en la clasificación de los compuestos de coordinación.

1.2 Clasificación de ligantes organometálicos

La mayoría de los ligantes organometálicos son bases de Lewis, es decir especies químicas con capacidad de donar electrones, ya sea aniónicas o neutras. Los ligantes se pueden clasificar según su carácter donador σ , aceptor π y donador π ,^{10b} también se clasifican de

acuerdo al número de electrones que dona al centro metálico, necesarios para alcanzar una configuración de gas noble.

Este tipo de unión o enlace se representa a través de la letra η^n (η del alfabeto griego, eta) la cual indica la hapticidad de un ligante (capacidad de coordinarse) y el número n indica el número de átomos del ligante que se encuentran directamente unidos al metal. Cabe mencionar que la hapticidad de un compuesto no necesariamente coincide con el número de electrones donados por un ligante al metal, sin embargo en la mayoría de los casos, y en particular en este trabajo coinciden. En la tabla 1.1 se muestran algunos de los ligantes más representativos y el número de electrones que aportan.

No. de electrones	Ligantes
1	Alquilos, arilos, halógenos, H, η^1 -alilo
2	CO, CS, CN ⁻ , fosfinas (PR ₃), monoolefinas
3	η^3 -alilo, ciclopropenilo (η^3 -C ₃ R ₃), η^3 -pentadienilo
4	Ciclobutadieno, 1,3-ciclopentadieno (η^4 -C ₅ H ₅), 1,3-butadieno.
5	Ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅), η^5 -pentadienilo
6	Benceno y 1,3,5-arenos.
7	Catión tropilo (η^7 -C ₇ H ₇) ⁺
8	ciclooctatetraeno (η^8 -C ₈ H ₈)

Tabla 1. Clasificación de algunos ligantes por el número de electrones que aportan.

1.3 Regla de los 18 electrones

La regla de los 18 electrones es una regla empírica que indica si un compuesto organometálico de un metal de transición es estable. Se basa en el número atómico efectivo, en donde el orbital s , los tres orbitales p y los cinco orbitales d poseen en total 18 electrones para completar los 9 orbitales.^{10c}

El metal de transición cuenta con una configuración electrónica determinada y los electrones faltantes para completar los 18 electrones están dados por los ligantes, por lo que dependiendo del número de electrones que donen, ciertos ligantes favorecen la formación de compuestos estables.

Existen excepciones a esta regla, principalmente debido a la geometría de los compuestos, como los compuestos con geometría cuadrado plana y configuración electrónica d^8 en donde

existen especies estables de 16 electrones, contrario a lo observado en una geometría octaédrica que favorecen los compuestos con 18 electrones.

1.4 Fosfinas terciarias

Las fosfinas terciarias (PR_3) constituyen una serie de ligantes de gran importancia en la química organometálica. Debido a su influencia en las propiedades electrónicas y estéricas de un sistema, se utilizan para modificar o controlar la reactividad en la síntesis de compuestos organometálicos, así como para aumentar la actividad y selectividad de catalizadores.

Como principales características, las fosfinas poseen un par de electrones libres en el átomo de fósforo, que pueden donar a un orbital vacío del metal, dando una interacción de tipo σ , aunque también presentan acidez π , esto es, que puede aceptar densidad electrónica del metal por medio de un enlace de retrodonación originado por el traslape de los orbitales d del metal con orbitales σ^* del ligante dando una interacción de tipo π , como se muestra en la figura 1.^{10d}

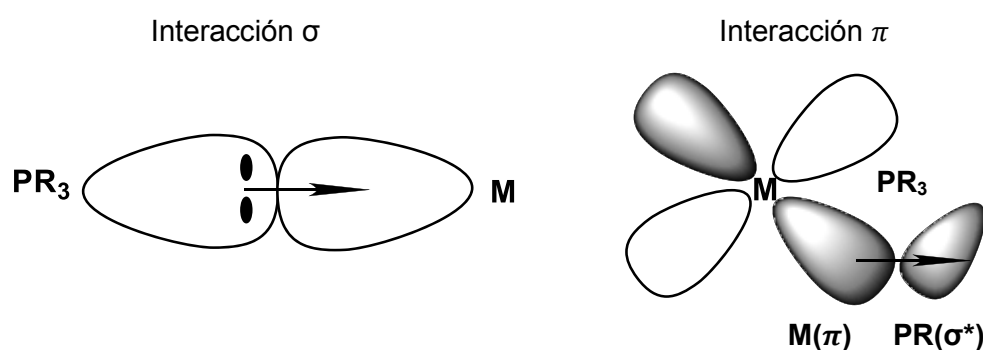


Figura 1. Tipos de interacciones del enlace metal-fósforo

El carácter ácido de las fosfinas terciarias aumenta conforme el grupo R es más electroattractor, esto quiere decir que existe una mayor estabilidad en el orbital σ^* del enlace P-R, por efecto de retrodonación.

El efecto estérico de las fosfinas y otros ligantes es descrito por Tolman^{10e}, quien definió como ángulo de cono, el ángulo θ de un cono que abarca el radio de Van der Waals átomos R-sustituídos en un ligante, en este caso, el fósforo enlazado a un metal. El ángulo θ determina la facilidad de disociación de la fosfina el espacio que ocupa ésta alrededor del metal, figura 2.

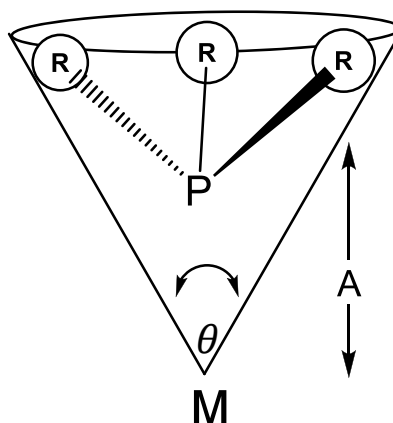


Figura 2. Representación del ángulo de cono de una fosfina

En la figura 3 se presenta la relación entre el grado de acidez π de algunas fosfinas y su respectivo ángulo de cono, confirmando el aumento de acidez π cuando R es un grupo más electroattractor.

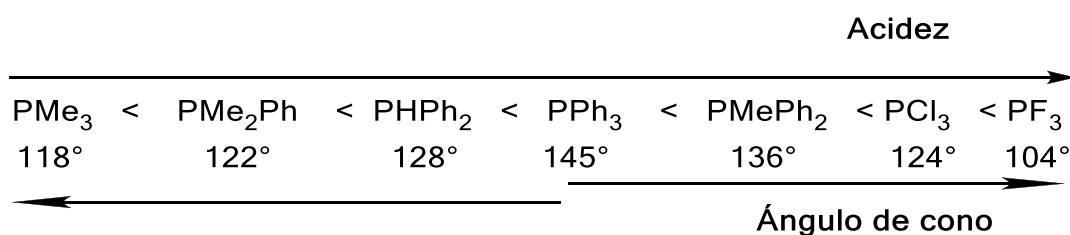


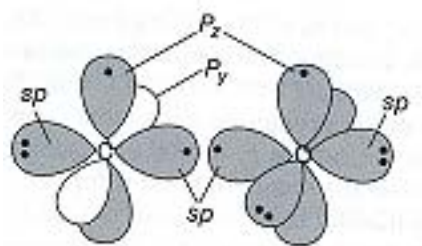
Figura 3. Grado de acidez y ángulo de cono (°) de algunas fosfinas terciarias.

1.5 Monóxido de Carbono

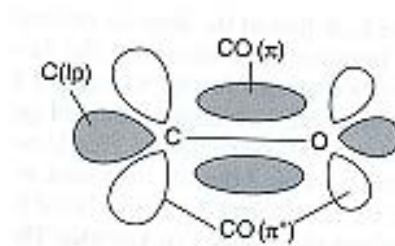
El monóxido de carbono es un ligante insaturado donador de 2 electrones y que al tener un múltiple enlace entre C-O, se considera un ligante suave debido a su capacidad de aceptar electrones $d\pi$ del metal por retrodonación, por lo que es un donador σ y un buen aceptor π . En la figura 4.a y 4.b se muestra la estructura electrónica del CO donde los orbitales híbridos sp y los orbitales p_z están ocupados formando un enlace σ y un enlace π respectivamente. El segundo enlace π se forma a partir del enlace dativo entre el orbital p_y lleno del oxígeno y el orbital p_y desocupado del carbono, por lo que la molécula de CO posee un triple enlace y un momento dipolar cercano a cero.

La figura 4.c ilustra el enlace M-CO en un complejo metálico. El orbital sp del carbono dona sus dos electrones libres al orbital vacío $d\sigma$ del metal, sin afectar considerablemente el enlace C-O. El orbital $d\pi$ del metal se une al orbital π^* mediante un efecto de retrodonación, provocando que el enlace M-C sea más fuerte que el enlace C-O y por consiguiente la unión

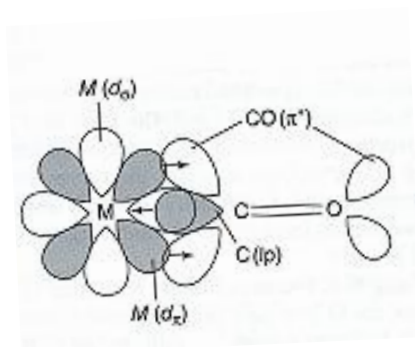
M-C pasa de ser un enlace simple a doble y la unión C-O se debilita de un enlace triple a uno doble, como se muestra en la estructura resonante 4.d.^{10f}



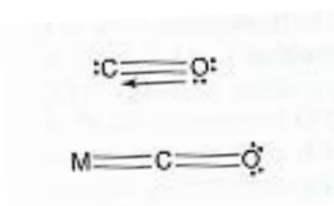
(a)



(b)



(c)



(d)

(lp) = par libre de electrones

Figura 4. Estructura electrónica del CO libre y en complejos metálicos.

1.6 Técnicas para el análisis y caracterización de compuestos químicos.

A lo largo del tiempo han existido diversos métodos de identificación de nuevos compuestos químicos que han ayudado a su análisis y caracterización, lo que permite el estudio completo de sus propiedades físicas y químicas.

Actualmente, la identificación de compuestos organometálicos en solución se lleva a cabo principalmente por métodos espectroscópicos y en fase sólida mediante técnicas cristalográficas.

1.6.1 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica, donde una muestra, bajo las condiciones adecuadas, puede absorber radiación electromagnética en la frecuencia de ondas de radio, esto es, en el orden de kHz a MHz, en donde la frecuencia de resonancia de un núcleo magnético es afectada por su entorno electrónico y la presencia de otros núcleos magnéticos cercanos.

La absorción de dicha radiación está en función de ciertos núcleos de la molécula y el gráfico de señales de frecuencias de absorción contra picos de intensidad constituye un espectro de RMN.^{13a}

Todo núcleo atómico tiene una carga eléctrica, en algunos núcleos la carga gira alrededor del eje nuclear, comúnmente llamado espín, esta rotación de la carga, genera un dipolo magnético a lo largo del núcleo.

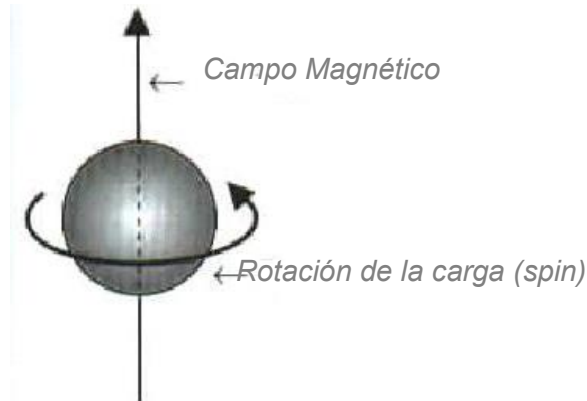


Figura 5. Spin de un protón que genera un dipolo magnético

En la espectroscopia de RMN únicamente generan señal los núcleos con un número impar de protones o neutrones, lo que da un número de spin (I) impar, como es el caso de ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , que tienen $I = 1/2$, los cuales son de gran utilidad en la identificación de compuestos químicos, además de ^{14}N ($I = 1$), ^{11}B y ^{35}Cl ($I = 3/2$), entre otros.

Un espectrómetro de RMN se compone principalmente de las siguientes partes:

1. Transmisor de radiofrecuencia
2. Receptor de radiofrecuencia
3. Detector, calibrador e integrador
4. Portamuestra que introduce y homogeniza el spin de la muestra al campo magnético.
5. Ordenador donde se registran los datos.

En la figura 6 se muestra la imagen real de un equipo de resonancia magnética nuclear.



Figura 6. Espectrómetro de RMN

1.6.2 Espectroscopia de Infrarrojo

La radiación de infrarrojo abarca el intervalo del espectro electromagnético comprendido entre región visible y de microondas, convenientemente entre los 4000 cm^{-1} y los 666 cm^{-1} .

La radiación infrarroja es absorbida por moléculas orgánicas y convertida en energía de vibración molecular. Existen dos tipos de vibraciones moleculares: de estiramiento y de flexión.^{13b}

La vibración de estiramiento es el movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace, en donde la distancia interatómica crece y decrece durante la vibración. La vibración de flexión consiste en el cambio del ángulo entre enlaces con un ángulo en común o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula sin movimiento, figura 7.

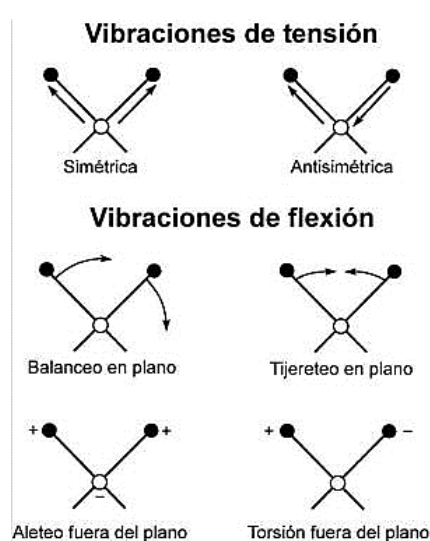


Figura 7. Tipos de vibraciones moleculares en espectroscopia de infrarrojo

El infrarrojo es particularmente útil en química organometálica para la identificación de los carbonilos metálicos, ya que la frecuencia de absorción de un carbonilo enlazado a un metal se observa en una región donde no hay traslape con bandas características de otro tipo de ligantes ($2100 - 1800\text{ cm}^{-1}$). Tanto la intensidad de las bandas, como la frecuencia en la que absorben permiten determinar el tipo de enlace del carbonilo: terminal o puente, así como el número y disposición de los carbonilos alrededor del metal.

El diagrama esquemático de los componentes de un espectrómetro de infrarrojo se muestra en la figura 8.

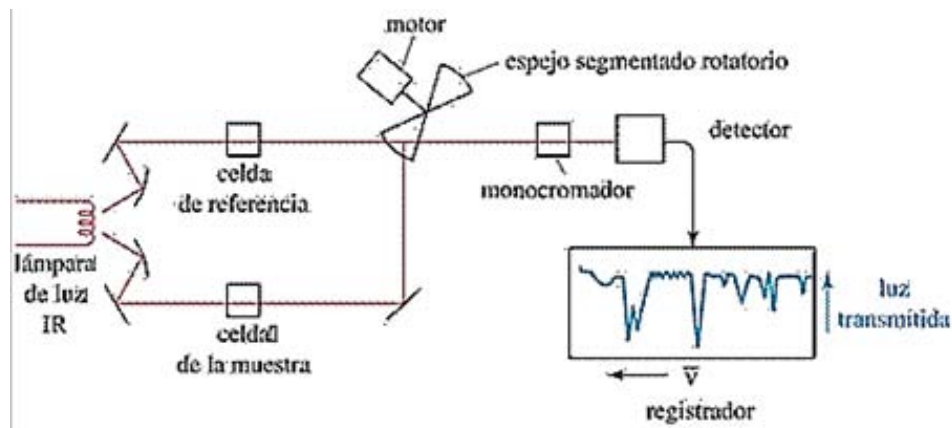


Figura 8. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de infrarrojo

1.6.3 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación o ionización de partículas moleculares o atómicas por su diferencia de masas. El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas: ¹⁴

- a) Introducción de la muestra: Para sólidos razonablemente puros, la muestra es colocada sobre la punta de una barra que es introducida dentro del espectrómetro a través de un sistema de vacío. La muestra es entonces evaporada o sublimada en una fase gaseosa, usualmente por medio de calor.
- b) Ionización de la muestra: A lo largo del tiempo han existido varias técnicas para la producción de iones en fase gaseosa entre las que destacan: impacto electrónico (EI), ionización química (CI), bombardeo rápido con átomos (FAB), ionización por electrospray (ESI), ionización de matriz asistida con láser (MALDI), entre otros.
- c) Analizador de masas: Los analizadores de masas llevan a cabo la separación de los iones producidos por diferentes métodos en una fuente de iones, de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) para que puedan llegar al detector, cuya unidad es el Thomson (Th). Una variedad de analizadores de masas están disponibles para realizar estas mediciones, siendo las más importantes: cuadrupolo (quadrupole), trampa de iones (ion-trap), tiempo de vuelo (time-of-flight), sector magnético (magnetic sector) y ciclotrón (ion cyclotron resonance).
- d) Adquisición y procesamiento de datos: La salida análoga del detector es típicamente una señal de voltaje que varía en función del tiempo, esta es convertida a una señal digital por medio de un convertidor análogo-digital. El sistema de datos almacena solo la información de los picos del espectro de masas (valor de m/z y la intensidad) para cada análisis. Los datos

procesados son entonces desplegados en formato de gráfica de barras. En la figura 9 se muestra un esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masas.

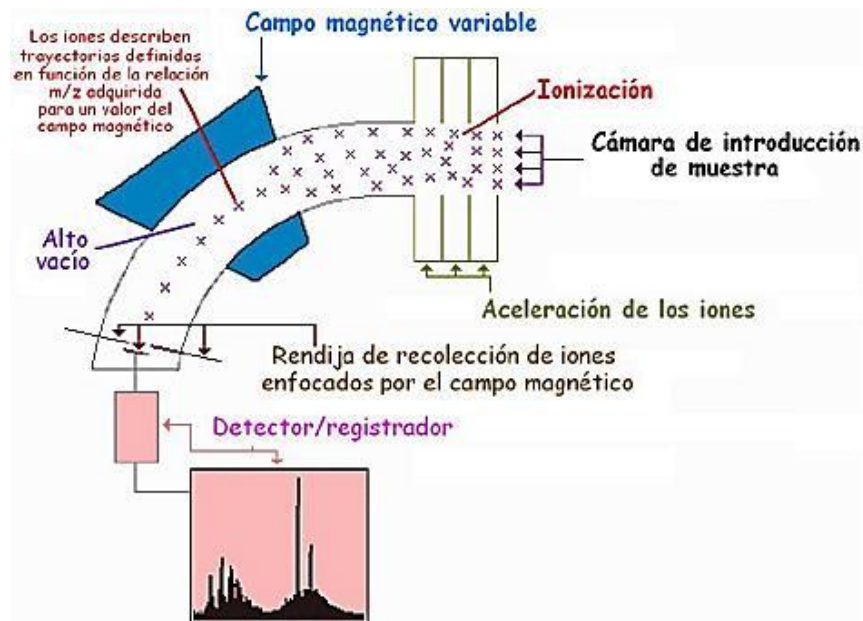


Figura 9. Diagrama esquemático de las funciones de un espectrómetro de masas

1.6.4 Cristalografía de rayos X

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal, al entrar en contacto con éste, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg, la cual indica que la difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unitaria del cristal en esa dirección,¹⁵ (figura 10).

Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante; cuando la diferencia de fase es de 180 grados, las ondas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda.

Puesto que un cristal está compuesto de un gran número celdas unitarias, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

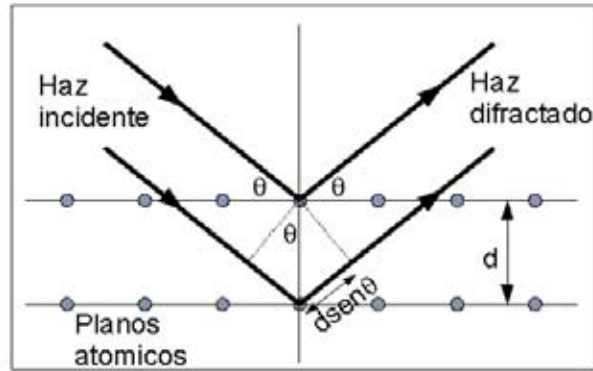


Figura 10. Fundamento de la ley de Bragg

Para obtener datos de difracción de un cristal, este debe cumplir ciertos requisitos en cuanto a tamaño, pureza y regularidad de la red cristalina. A menudo es necesario prepararlos mediante recristalización o precipitación del material en una solución líquida sobresaturada en condiciones controladas de concentración y temperatura.

En el método de cristalización por difusión de vapor, la solución que contiene el material a cristalizar junto con un precipitante alcanza un estado de equilibrio termodinámico con otra solución más concentrada del precipitante, por difusión del disolvente hacia ésta a través del espacio; esta técnica se usa tanto para moléculas de pocos átomos como para proteínas y otras macromoléculas. En la figura 11 se muestra la imagen de un equipo convencional de difracción de rayos X de monocristal.

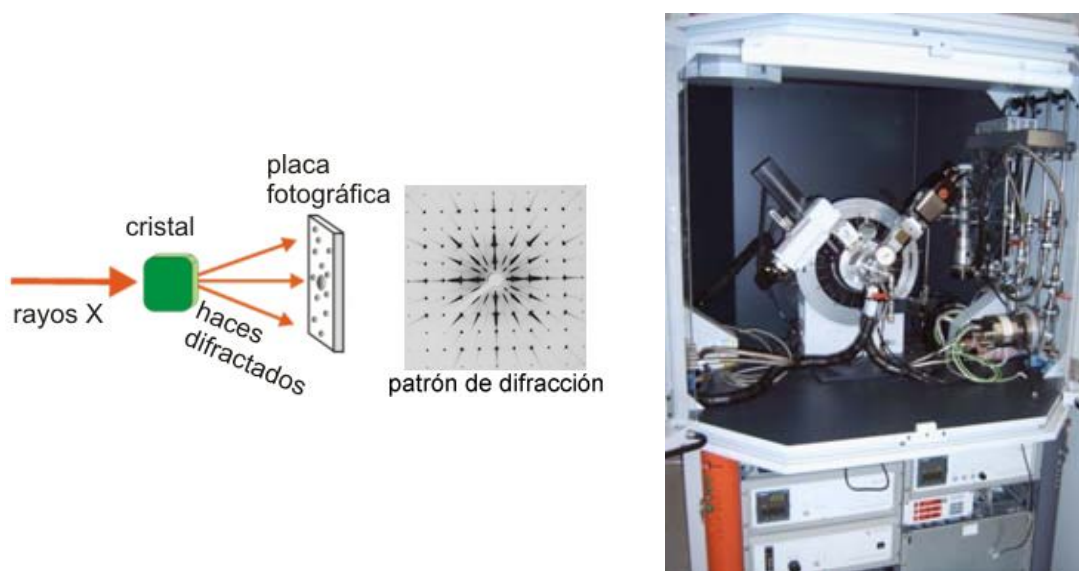
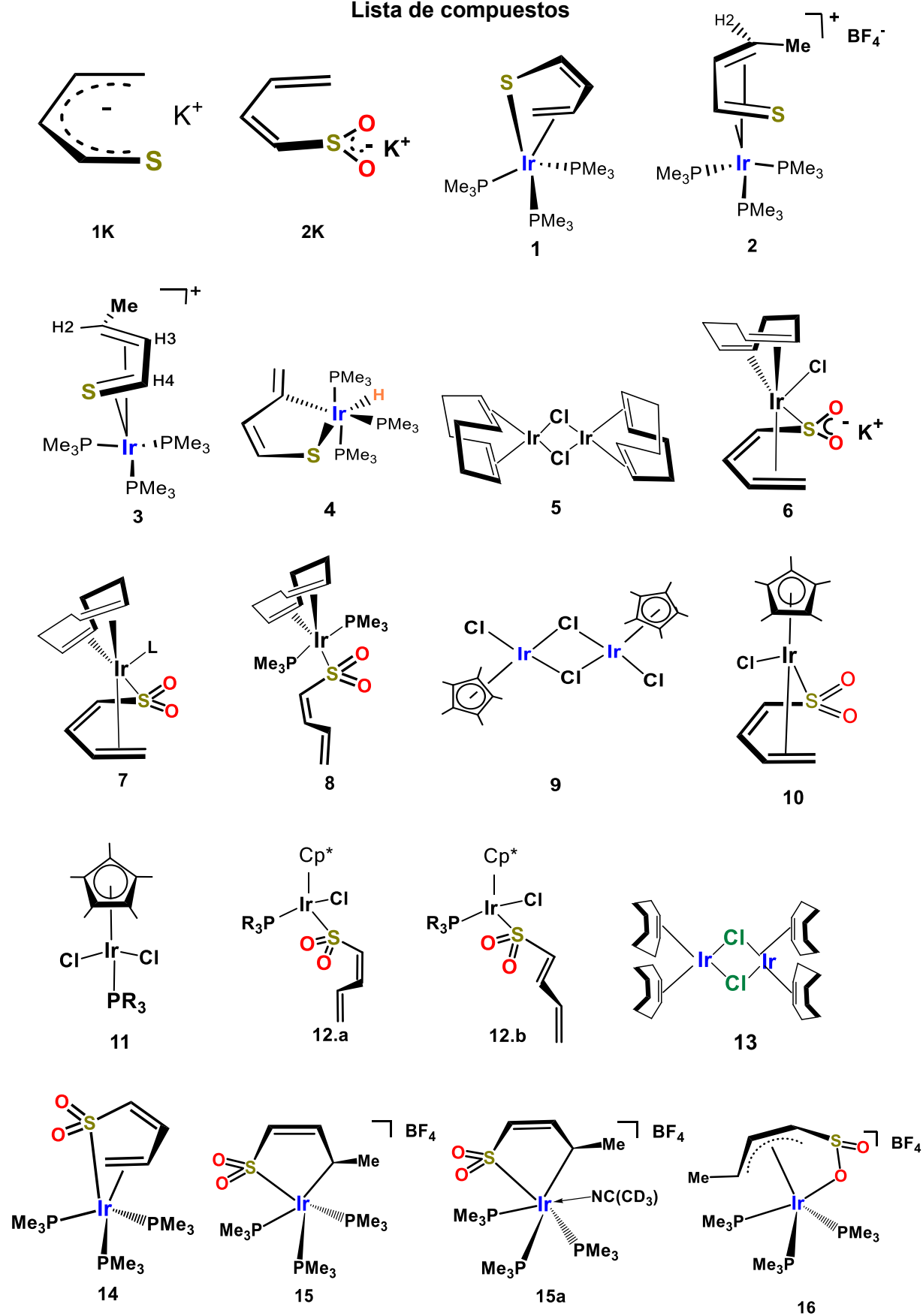


Figura 11. Funcionamiento general e imagen real de un difractor de rayos X.

CAPÍTULO 1

Estudio comparativo del compuesto de iridio rico en electrones $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrL}_n$ con el ligante tiapentadienilo y dioxo-tiapentadienilo

Lista de compuestos

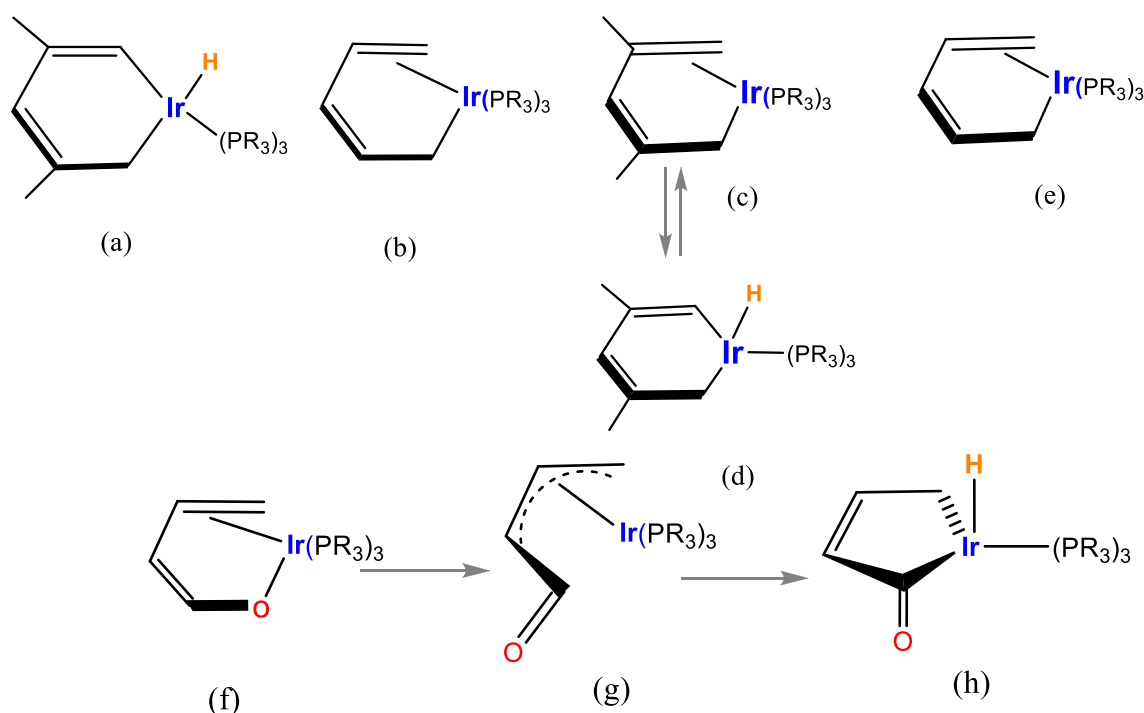


1.1 Antecedentes

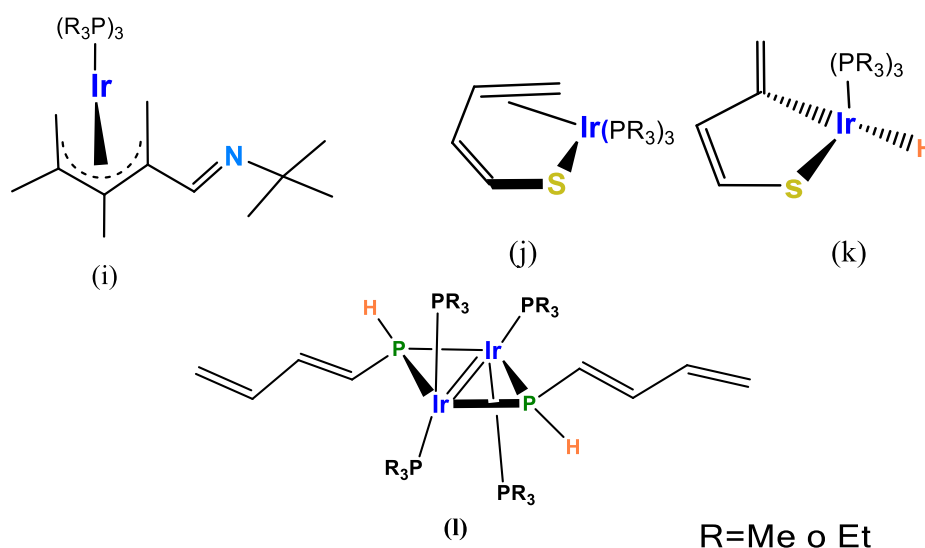
Los ligantes pentadienilo (1.1, a-e), como su nombre lo indica, están constituidos por cinco átomos de carbono, dos insaturaciones y los átomos de hidrógeno correspondientes. Mientras que en los ligantes heteropentadienilo, uno de los átomos terminales de carbono de la cadena es reemplazado por un átomo más electronegativo, tal como: oxígeno (oxopentadienilo, 1.1, f-h), nitrógeno (azapentadienilo, 1.1, i), azufre (tiapentadienilo, 1.1 j,k) o fósforo (fosfapentadienilo, 1.1 k).

En el caso concreto de compuestos de iridio, cuando reaccionan dichos ligantes con especies altamente reactivas, como es el caso de $\text{IrCl}(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), forman compuestos ricos en electrones, debido principalmente a que las fosfinas son excelentes ligantes donadores, lo que permite estabilizar compuestos organometálicos del tipo $(\text{R}_3\text{P})_n\text{ML}_n$ ($\text{L} =$ ligantes orgánicos saturados, insaturados o con heteroátomos).

Resulta interesante el estudio de dichos compuestos, ya que pueden interactuar con el centro metálico en diferentes tipos de hapticidades y geometrías, así como llevar a cabo interconversiones entre los diferentes modos de enlace que presenta. Uno de ellos es la activación del enlace C-H, obteniendo metalaciclos de cinco o seis miembros, (esquema 1.1 a, d, h, k). Todos estos modos de enlace han mostrado un papel fundamental en los procesos catalíticos a nivel industrial, tanto en química básica, fina y farmacéutica.



(continuación)



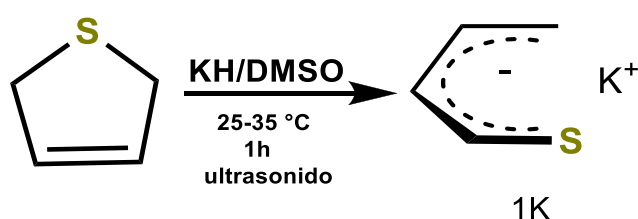
Esquema 1.1 Compuestos organometálicos de iridio con ligantes pentadienilo y heteropentadienilo

1.1.1 Ligante tiapentadienilo

El ligante tiapentadienilo puede ser introducido a metales de transición previa formación de la sal tiapentadienuro de potasio (**1K**), sintetizada a partir de la reducción del 2,5-dihidrotiofeno, utilizando el método de “cicloversión” de Kloosterziel¹⁶. Este método implica cierta dificultad y riesgo en el laboratorio ya que se debe manejar potasio metálico y amoníaco líquido.

Otra alternativa propuesta por Gamero-Melo¹⁷ consiste en un método directo para la obtención del tiapentadienuro de potasio como producto único, en el que se utiliza KH como base y DMSO como disolvente para promover la desprotonación del 2,5-dihidrotiofeno, lo que resulta en la apertura del heterociclo en condiciones de menor riesgo (esquema 1.2). La reacción se lleva a cabo en ultasonido durante un periodo de 1 h (solución color ámbar). También pueden prepararse los tiapentadienuros de sodio y litio por este método.

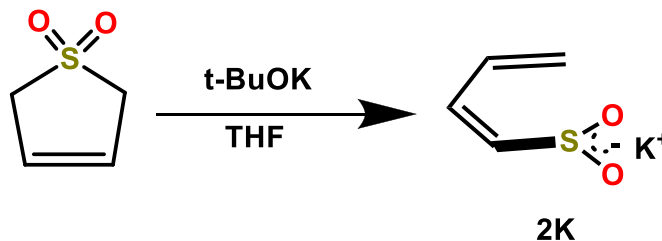
Todos los tiapentadienuros metálicos son estables en DMSO a temperatura ambiente, sin embargo en THF sufren un proceso de polimerización a temperaturas mayores a -35 °C.



Esquema 1.2 Reacción de síntesis del tiapentadienuro de potasio (**1K**)

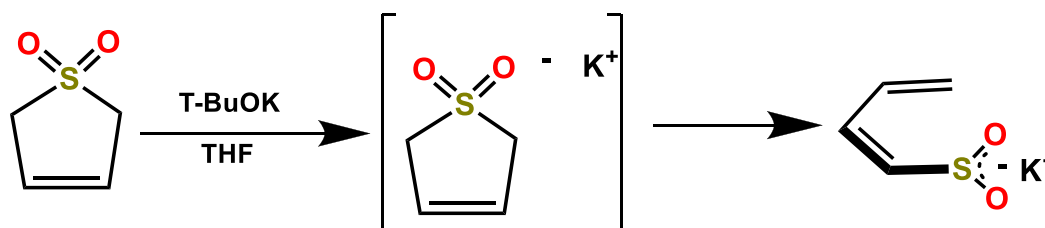
1.1.2 Ligante dioxo-tiapentadienilo

La síntesis del dioxo-tiapentadienuro de potasio (**2K**) se lleva a cabo mediante la reacción del 2,5-dihidrotiofeno-1,1-dioxido con *ter*-butóxido de potasio en THF, como se muestra en el esquema 1.3.



Esquema 1.3 Síntesis de dioxo-tiapentadienuro de potasio (**2K**)

La reacción es instantánea, formando un sólido amarillo mostaza que disminuye en intensidad conforme avanza la reacción. El mecanismo de reacción que Gamero Melo propone, inicia por la formación de un anión cíclico como intermediario de la alquilación del 3-sulfoleno, la aparición de la tonalidad amarillo mostaza se adjudica a la formación de este intermediario descrito en el esquema 1.4.



Esquema 1.4 Mecanismo de reacción de síntesis del butadiensulfoniluro de potasio

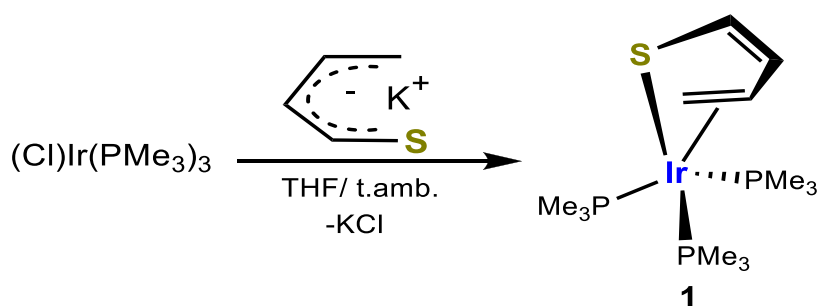
El producto final es un sólido color crema con un rendimiento del 90%. Es importante resguardar el compuesto en un matraz Schlenk bajo atmósfera inerte, ya que es altamente higroscópico, aunque cabe mencionar que no reacciona con el agua, al hidratarse, puede afectar el rendimiento de las reacciones posteriores. También se recomienda la sublimación de los reactivos precursores para garantizar su pureza y un alto rendimiento¹⁷.

Se decidió utilizar como precursor a la sal de potasio para la introducción del ligante dioxo-tiapentadienilo **2K** al compuesto de iridio $(\text{PMe}_3)_3\text{IrCl}$, debido a que la estabilidad de los butadiensulfoniluros, está en función del tamaño del metal alcalino. Para comprobar dicha hipótesis, se realizaron estudios comparativos entre los butadiensulfoniluros metálicos (K, Na y Li), donde los resultados demostraron, que entre más grande sea el metal, más estable es la sal formada.

1.1.3 Reactividad del compuesto $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$ con el tiapentadienuro de potasio.

A partir de la adición de **1K** a la especie reactiva $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$ se obtiene el compuesto $[(1,2,5\eta)\text{-5-(S-CH=CH-CH=CH}_2\text{)Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ (**1**) con hapticidad η^3 , coordinándose el ligante tiapentadienilo por el átomo de azufre y el enlace olefínico terminal, en un rendimiento del 60% (esquema 1.5).^{8b}

La reacción se lleva a cabo en THF, a temperatura ambiente, el producto se extrae con pentano y se recristaliza a partir de una solución de éter etílico a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo cristales de color amarillo (punto de fusión no reportado).



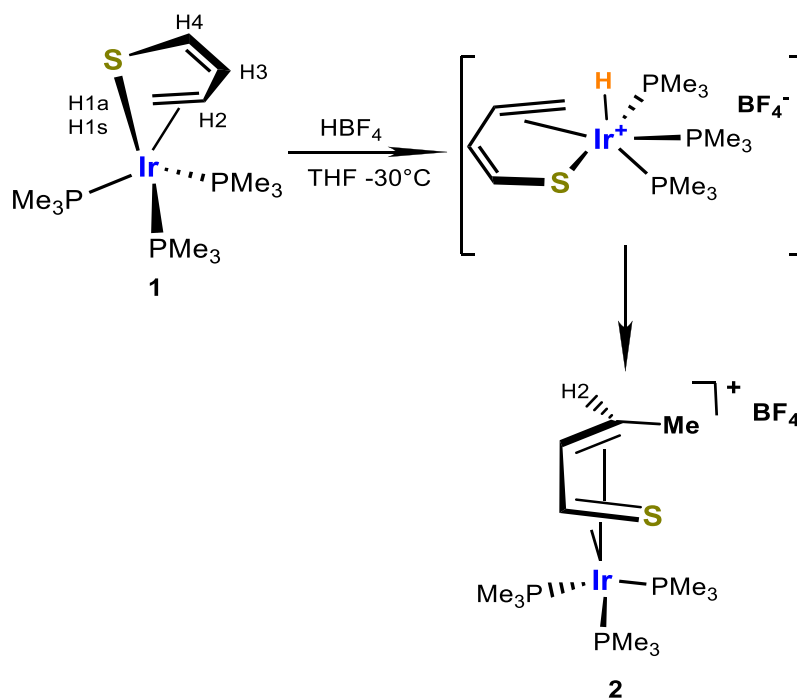
Esquema 1.5 Síntesis del compuesto $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**1**)

En el capítulo de Resultados y Discusión se presenta el estudio comparativo entre la reacción de $(\text{Cl})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3$, con el tiapentadienuro de potasio y la reacción análoga con el ligante dioxo-tiapentadienuro con su correspondiente caracterización.

1.1.3.1 Reactividad del compuesto $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-S})\text{-Ir}(\text{PMe}_3)_3$ (**1**)

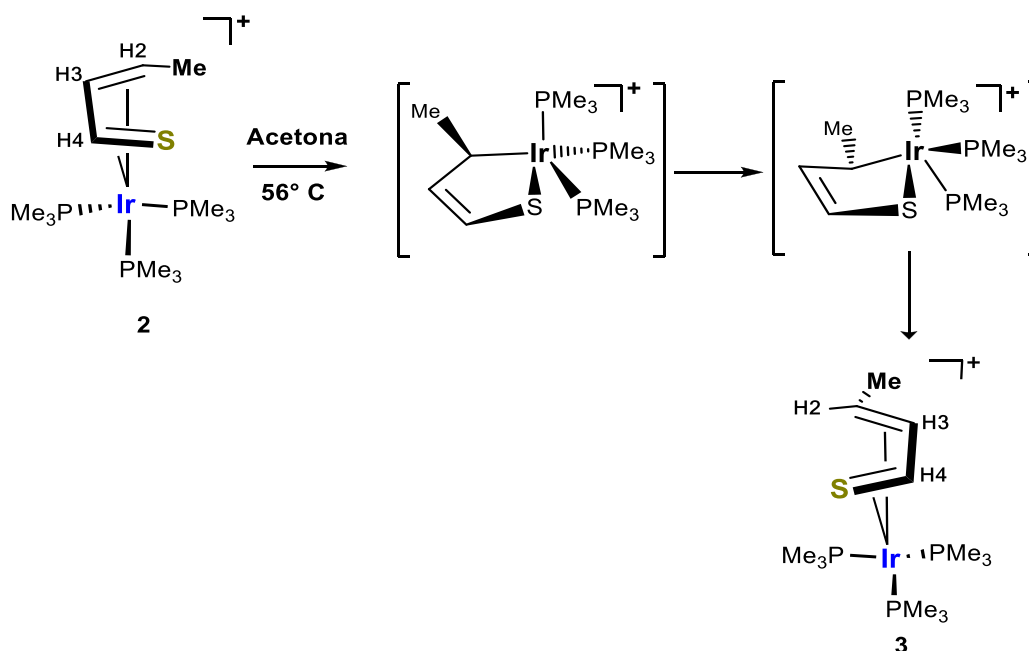
El tratamiento de **1** con ácido tetrafluorobórico ($\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) en THF bajo condiciones muy suaves de reacción ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) da como resultado la formación del compuesto catiónico $[(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CH=CH-CH=S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ (**2**), en donde el ligante tiapentadienilo se interconvierte de un modo de enlace η^{2-1} a η^4 .^{8b}

El mecanismo de reacción propuesto, involucra la protonación inicial del iridio, seguida de la migración del hidruro al C1 del tiapentadienilo, dicho arreglo da lugar a un sustituyente metilo con una orientación *anti*, (esquema 1.6).



Esquema 1.6 Formación de $[(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CH=CH-CH=S})\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]^+\text{BF}_4^-$ (**2**)

Cuando el compuesto **2** refluje en acetona (56°C) durante 4 horas, ocurre su isomerización dando el producto *syn* (**3**) el cual resulta menos impedido estéricamente. El mecanismo de reacción propone la ruptura del enlace C3-C4 al centro metálico, seguido de un giro en el anillo por medio de un intermediario iridatiaclopenteno. Posteriormente se vuelve a coordinar el enlace C3-C4 al iridio η^4 con el sustituyente metilo en posición *anti*, (esquema 1.7). Este tipo de mecanismos han sido propuestos para la interconversión de sustituyentes *syn* y *anti* en ligantes η^4 -butadieno¹⁸.

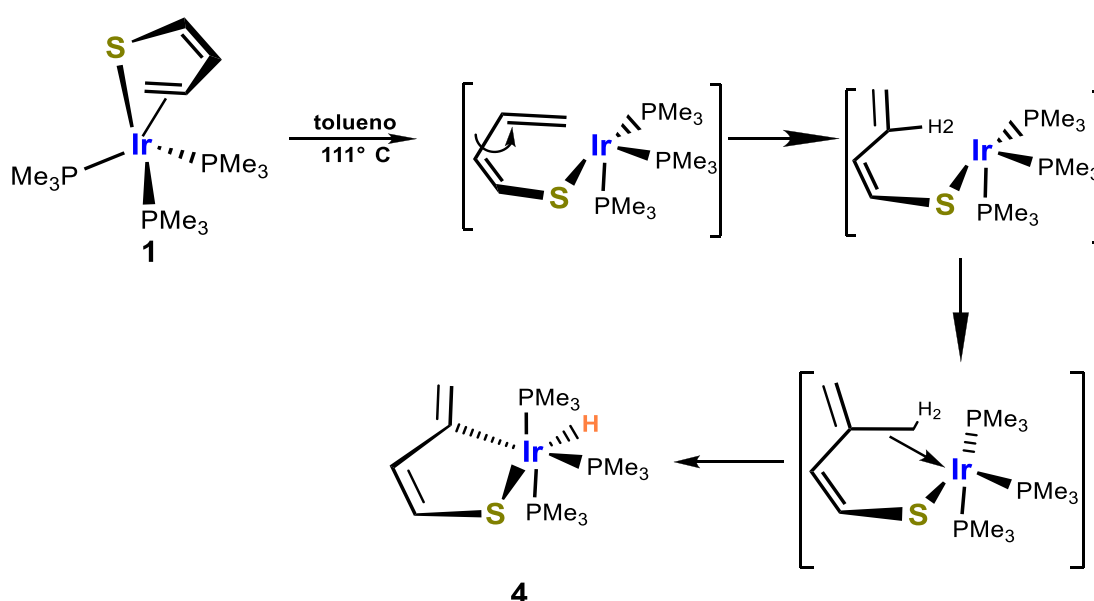


Esquema 1.7 Rearreglo del isómero *anti* (**2**) al isómero *syn* (**3**)

El compuesto **1** es estable en solución a temperatura ambiente, sin embargo, cuando se somete a reflujo en tolueno durante 4 horas, se lleva a cabo su transformación al compuesto *mer*-(2,5- η -CH₂=C-CH=CH-S)Ir(H)(PMe₃)₃ (**4**).

Es necesario el uso de disolventes con alto punto de ebullición como el tolueno (111 °C) para romper el enlace de la olefina terminal al centro metálico en **1**, lo que permite la activación del enlace C-H y con ello la formación del iridatiaciclopenteno.

Esta reacción involucra una adición oxidativa, en donde el mecanismo propuesto considera la activación del enlace C2-H2, con la generación de especies intermediarias de 16 e⁻ coordinadas η^1 por el átomo de azufre, como se muestra en el esquema 1.8.



Esquema 1.8 Activación del enlace C2-H2 para la obtención de **4**.

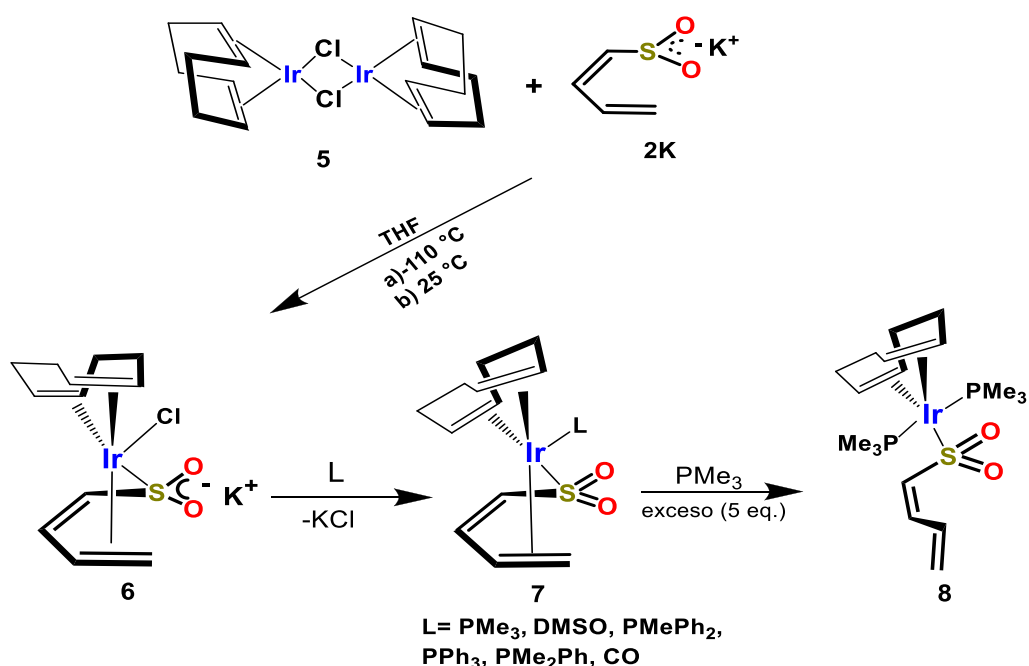
1.1.4 Compuestos de iridio con el ligante dioxo-tiapentadienilo.

1.1.4.1 Reactividad con el dímero [(cod)IrCl]₂

En la última década, las sales dioxo-tiapentadienuro de metales alcalinos han demostrado ser excelentes precursores para la síntesis de una variedad de compuestos organometálicos de metales de transición, principalmente de iridio, rodio y rutenio. Como se mencionó anteriormente el butadiensulfoniluro de potasio ha favorecido la formación de compuestos más estables que facilitan la purificación de los mismos, a diferencia de los compuestos formados a partir del butadiensulfoniluro de litio, lo cuales, son difíciles de purificar debido a que el LiCl tiende a interactuar fuertemente con los oxígenos del grupo sulfona.

En el caso de compuestos de iridio, se encontró que incluso el dioxo-tiapentadienuro de potasio tiene preferencia por enlazarse al dímero metálico $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ (cod= ciclooctadieno) (**5**) de modo η^1 por el azufre y η^2 por el doble enlace terminal para formar el compuesto de 18 electrones $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-})(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SO}_2\text{K})]$ (**6**), este modo de enlace es igual al que se observa para los tiapentadienilos de iridio desarrollados por Bleeke.

El compuesto **6** es estable, pero el metal puede actuar como un ácido de Lewis y en presencia de ligantes donadores de electrones puede reaccionar para dar $[(\eta^4\text{-COD})\text{IrCl}(1,2,5\text{-}\eta\text{-}\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{SO}_2)\text{L}]$ (**7**) ya sea con donadores σ como DMSO, PMe_3 o bien, donadores σ aceptores π , como PMePh_2 , PPh_3 , PMe_2Ph y CO .¹⁹



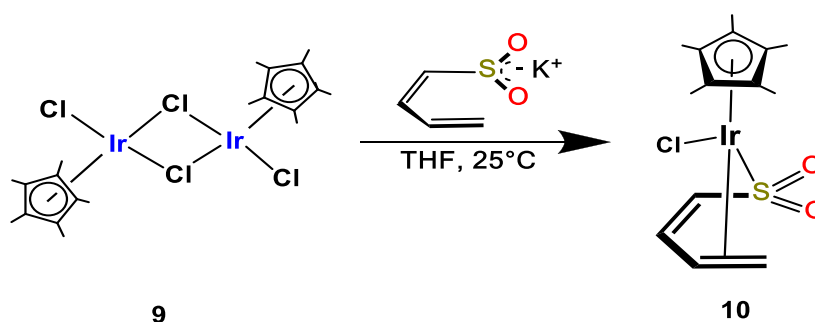
Esquema 1.9 Reactividad de **5** con el ligante **2K**.

En el caso de los compuestos con fosfinas, los que se obtienen con un mayor rendimiento son aquellos donde el ligante tiene una fosfina con grupos aromáticos, mientras que se obtiene el rendimiento más bajo con la PMe_3 , que es la fosfina más básica. Este último, al agregarse un exceso de cinco equivalentes, se obtiene el compuesto disustituido (**8**), donde el butadiensulfonilo tiene un modo de enlace η^1 .

1.1.4.2 Reactividad con el dímero $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$

La reactividad de **2K** con el dímero de iridio $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (**9**) es diferente en comparación a la del dímero $[(\text{cod})\text{IrCl}_2]_2$, debido principalmente al ambiente estérico y electrónico del pentametilciclopentadienilo (Cp)¹⁹.

La reacción entre el dímero de iridio y el butadiensulfoniluro de potasio se lleva a cabo en THF a temperatura ambiente para obtener un producto de metátesis donde el butadiensulfonilo se encuentra coordinado al ligante por el átomo de azufre y el doble enlace terminal (**10**), con un rendimiento del 83%, esquema 1.10.

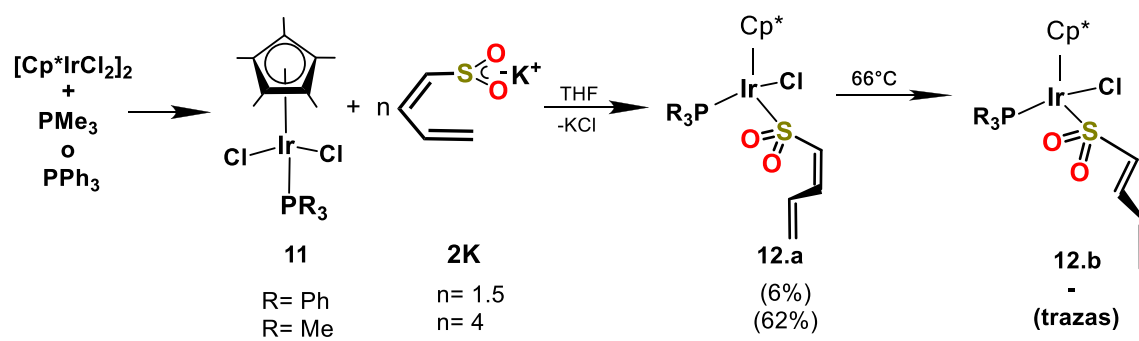


Esquema 1.10 Reactividad de **9** con el ligante **2K**.

A partir del compuesto **9**, Paz-Michel²⁰, desarrolló el estudio de la reactividad con fosfinas terciarias para obtener el compuesto diclorado $\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{PR}_3)$ (**11**) (R= Me, Ph), que al reaccionar con el butadiensulfoniluro de potasio en exceso en THF a temperatura ambiente (R = Ph), o bien, a reflujo (R = Me), permite la formación del compuesto $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})(\text{PR}_3)(\eta^1\text{-CH}_2=\text{CH-CH=CH-SO}_2)$ (**12.a**), como se muestra en el esquema 1.11.

La cuantitatividad de la reacción está en función de la naturaleza de la fosfina, esto se ve reflejado en el bajo rendimiento del derivado con trifenilfosfina, la cual puede labilizarse fácilmente del centro metálico, a diferencia del alto rendimiento obtenido con una fosfina con menor volumen y más básica como es la trimetilfosfina.

En el caso del derivado con PMe_3 , cuando es sometido a condiciones de reacción más severas (reflujo de THF/ 82 horas) se observa la formación del isómero W- (**12.b**) en una relación 6.1:1.0.



Esquema 1.11 Reacción del dímico 12 con el ligante 2K y fosfinas terciarias.

1.2 Resultados y Discusión

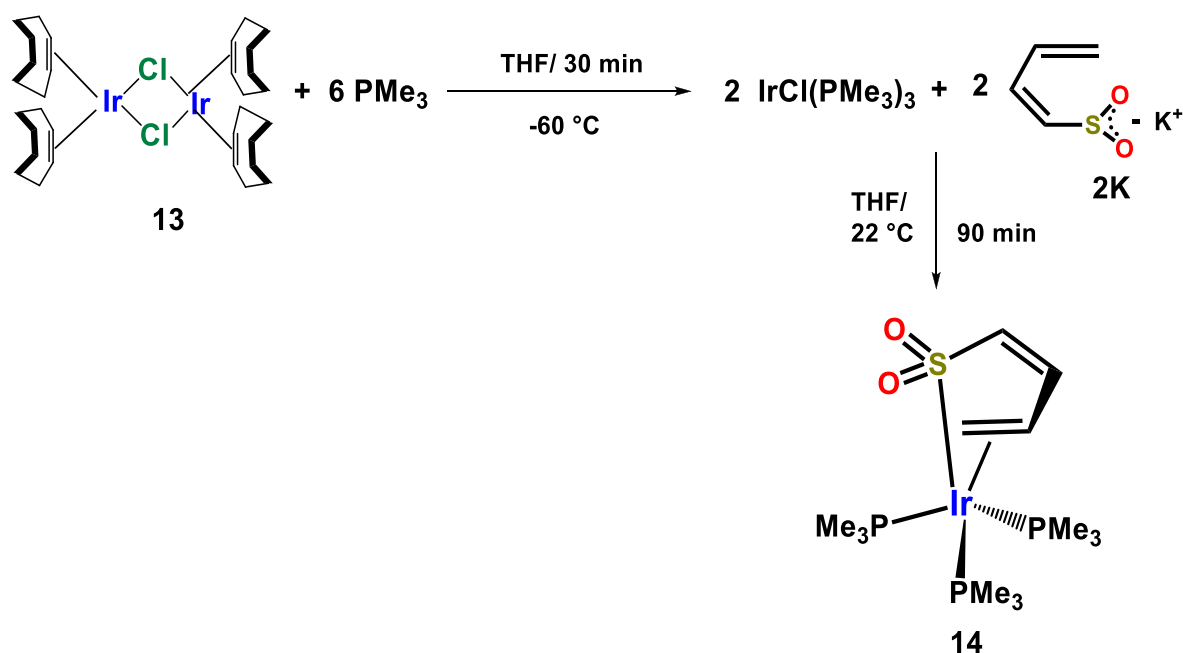
A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la síntesis, caracterización y reactividad del compuesto de iridio rico en electrones $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{IrL}_n$ con el ligante dioxo-tiapentadienilo y su correspondiente estudio comparativo con la química del ligante tiapentadienilo, la cual ha sido detallada en los antecedentes de este capítulo.

1.2.1 Síntesis y caracterización de $[(1,2,5-\eta\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHSO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ (**14**).

La síntesis del compuesto **14** se lleva a cabo a partir de la ruta descrita en el esquema 2.1, donde una solución del dímero de iridio $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ (coe= cicloocteno)²¹ (**13**) en THF reacciona con seis equivalentes de trimetilfosfina, previamente diluida en THF, bajo condiciones muy suaves de reacción (-60 °C), y en ausencia de aire, debido a las características pirofóricas del reactivo. La adición de la fosfina se lleva a cabo gota a gota vía una cánula de metal, lo que permite la completa reacción de la fosfina en condiciones controladas.

De esta manera, se genera la especie reactiva $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$, la cual se identifica al cambiar la coloración de la solución de un color naranja claro a un color amarillo ámbar, que posteriormente reacciona estequiométricamente con una suspensión de la sal dioxo-tiapentadienuro de potasio en THF a temperatura ambiente, observándose la precipitación de KCl como un polvo blanco insoluble, subproducto de la reacción de metátesis, el cual es filtrado y separado totalmente vía cánula de metal.

El producto de reacción, precipitado en pentano, es un sólido color beige que se purifica a partir de 3 lavados con acetona (3 o 4 ml), en donde se separa la fracción soluble de aspecto ámbar oscuro, obteniendo un sólido crema claro con punto de fusión de 224-227 °C, el cual funde con descomposición. Dicho sólido es soluble en cloroformo, nitrometano y THF, parcialmente soluble en acetona y tolueno, e insoluble en disolventes no polares como hexano y pentano.



Esquema 1.12 Síntesis del [(1,2,5- η -CH₂=CH-CH=CH-SO₂)Ir(PMe₃)₃] (**14**).

1.2.2 Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de **14**.

El espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H del compuesto **14** (figura 1.1) muestra los desplazamientos químicos de los protones del ligante dioxo-tiapentadienilo, los cuales presentan un patrón correspondiente a un modo de coordinación η^2 por el enlace olefínico terminal del ligante y otro doble enlace no coordinado al metal, por lo que se deduce que el átomo de azufre también se encuentra coordinado η^1 .

Debido al efecto de apantallamiento nuclear que ejerce el centro metálico en los núcleos coordinados, se observan dos señales a campo alto, una en $\delta = 1.71$, que se asigna a H1_{syn} y H1_{anti}, la cual integra para dos protones. Esta señal se encuentra prácticamente traslapada con los protones alquílicos de una de las tres fosfinas no equivalentes entre sí y coordinadas al iridio, lo cual se deduce al observar tres dobletes en $\delta = 1.40$ (d, J_{H-P} = 8.6 Hz), 1.53 (d, J_{H-P} = 8.3 Hz) y 1.68 (d, J_{H-P} = 8.7 Hz), los dobletes se deben al acoplamiento con los núcleos de fósforo y la integración de las señales es para nueve protones. El desplazamiento químico en $\delta = 2.40$ es asignado a H2 el cual se observa como un multiplete debido al acoplamiento de los núcleos de fósforo de las tres trimetilfosfinas coordinadas al centro metálico; tomando en cuenta que para que exista un efecto de acoplamiento, los átomos no deben estar separados por más de tres enlaces, lo cual se cumple en este caso²².

Las señales que aparecen a campo bajo, en $\delta = 6.20$ (m) corresponde a H3, y en $\delta = 5.29$ (dd, J = 2.35, 6.85 Hz), que se asigna a H4, confirman el modo de coordinación del ligante butadiensulfonilo al iridio, únicamente por la olefina terminal y el átomo de azufre. ($\delta = \text{ppm}$)

La señal de H4 se ve desplazada a una frecuencia menor a la de H3, debido al efecto de apantallamiento por parte del dióxido de azufre, donde el átomo de azufre, al ser un heteroátomo más electronegativo, ejerce un efecto inductivo²³ en la cadena hidrocarbonada, siendo el carbono vecino C4 el más afectado.

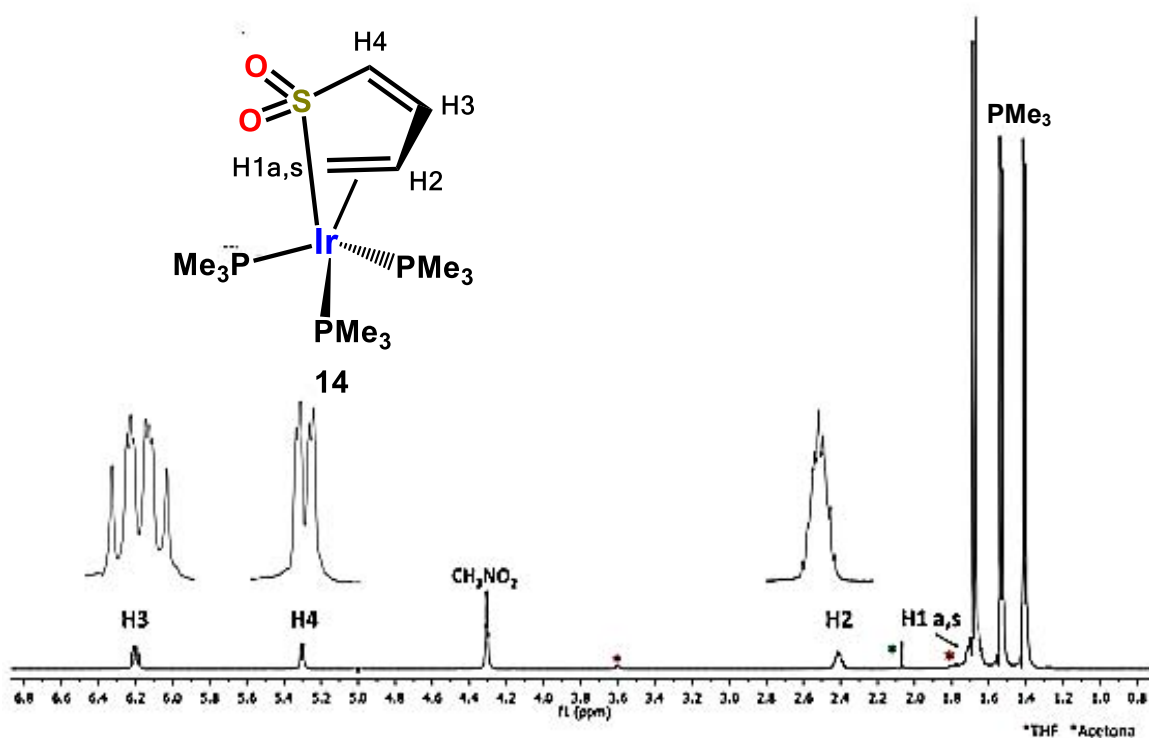


Figura 1.1 Espectro de RMN ¹H (CD₃NO₂) del compuesto 14.

El espectro de RMN ¹³C {¹H} de 14 (figura 1.2) muestra el mismo patrón de señales que en el caso de la resonancia magnética nuclear de ¹H, en donde los carbonos C1 ($\delta = 27.40$, d, $J_{C-P} = 29.0$ Hz) y C2 ($\delta = 37.50$, d, $J_{C-P} = 27.0$ Hz), correspondientes al enlace olefínico terminal coordinado, son desplazados a campo alto, los cuales también se observan como señales complejas debido al fuerte acoplamiento con los átomos de fósforo de las fosfinas coordinadas. El carbono C3 se asigna en $\delta = 144.02$ (s) y C4 en $\delta = 140.56$ (d, $J_{C-P} = 11.52$ Hz).

La correcta asignación de ¹H y ¹³C se confirma mediante el experimente bidimensional HETCOR (Heteronuclear Correlation)²⁴, el cual es un espectro de correlación entre dos diferentes núcleos a través de su enlace, que es de gran utilidad para relacionar los carbonos del ligante dioxo-tiapentadienilo con su protón correspondiente, figura 1.3.

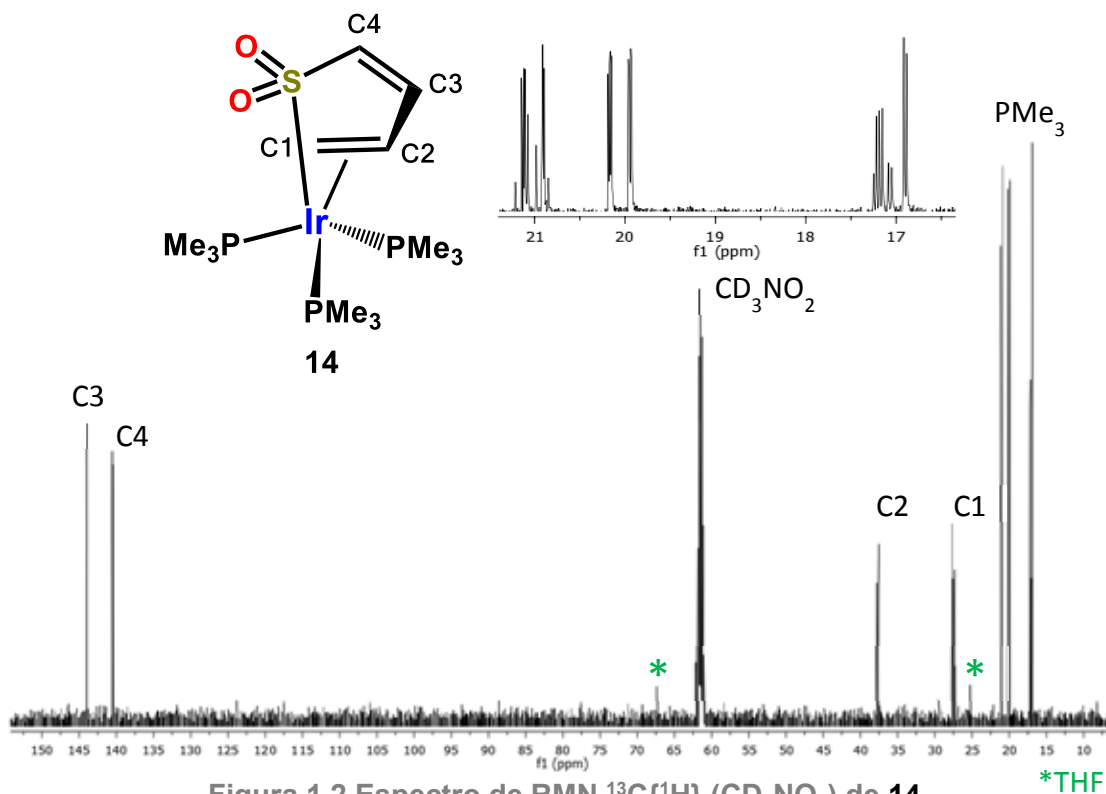


Figura 1.2 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3NO_2) de 14

*THF

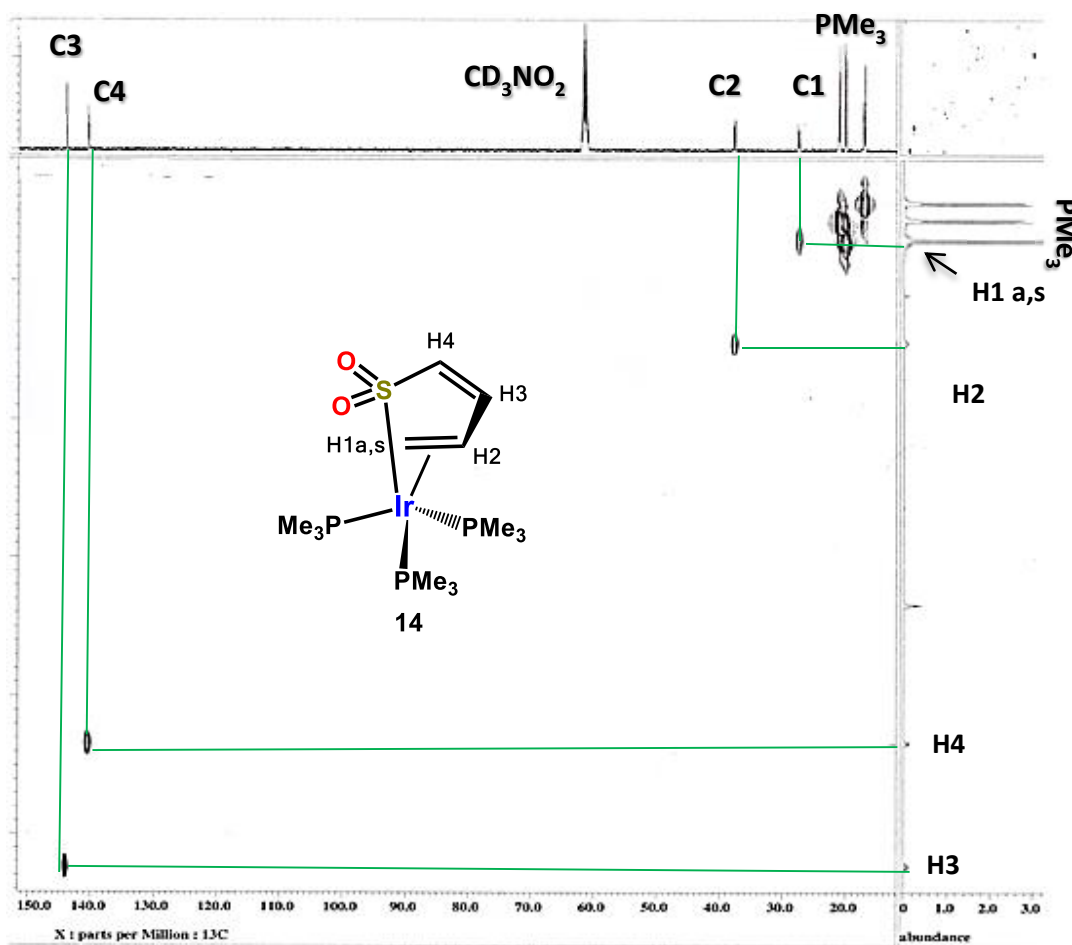


Figura 1.3 Espectro de dos dimensiones HETCOR de 14

El espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de **14** (figura 1.4) se asemeja a un patrón de señales tipo ABX²⁵, en dicho patrón, los desplazamientos de dos núcleos (A y B), se encuentran casi en la misma frecuencia, por lo que sus señales se traslapan, mientras que el desplazamiento del núcleo X se encuentra más distante, con una multiplicidad de un doblete dobleteado.

En este caso, las señales traslapadas se encuentran en $\delta = -52.74$ la cual, tiene una multiplicidad de “doblete tripleteado” ($J_{\text{P-P}} = 16.3, 38.1$ Hz) y corresponde a dos fosfinas químicamente equivalentes. Aunque se observa que uno de los dobletes aparece como un singlete, probablemente la temperatura a la que se realizó el experimento de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (20.8 °C), no permitió el correcto desdoblamiento de la señal. Se deberá llevar a cabo experimentos de irradiación selectiva en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para simplificar el espectro y asignar las constantes de acoplamiento individuales.

La señal en $\delta = -53.53$ (dd, $J_{\text{P-P}} = 21.8, 32.7$ Hz) corresponde a una fosfina químicamente no equivalente, dicha señal a campo bajo se asigna tentativamente a la fosfina que se encuentra del lado opuesto al dioxo-tiapentadienilo, por lo que dicho ligante no influye significativamente en el ambiente electrónico de la fosfina y sugiera la falta de planaridad del ligante dioxo-tiapentadienilo.

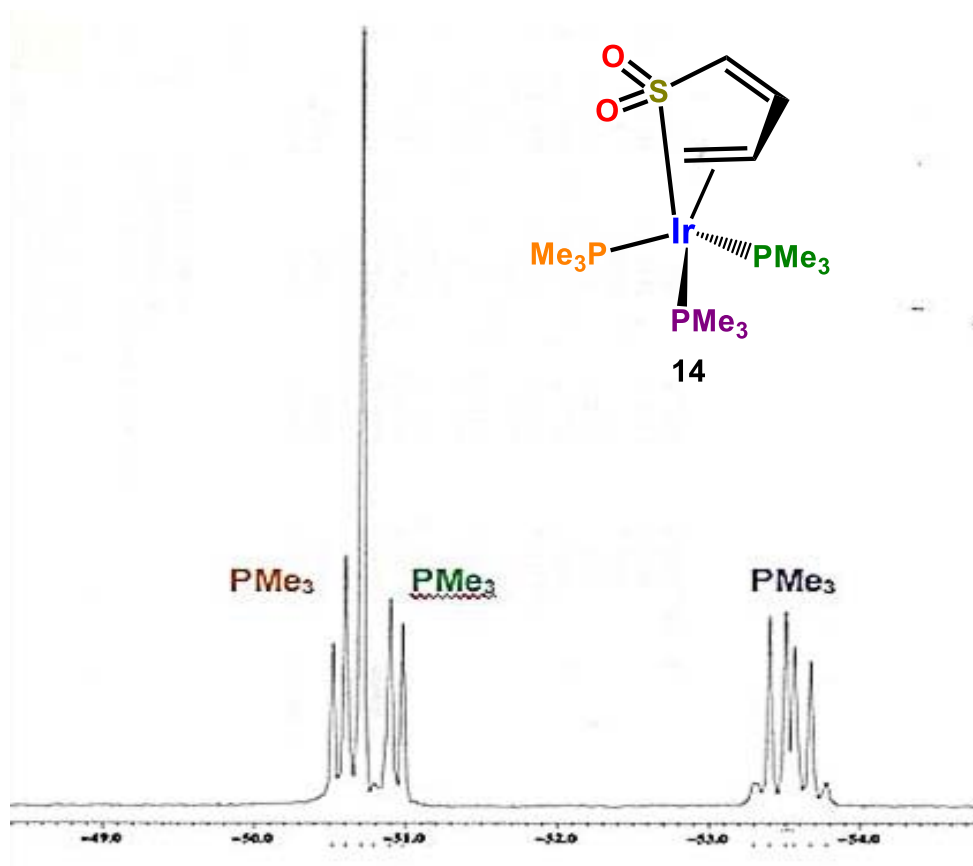


Figura 1.4 Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_3NO_2) de **14**.

1.2.3 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de **14**.

En el espectro de infrarrojo de **14**, ilustrado en la figura 1.5, se observan bandas características de la vibración de tensión simétrica (1030 cm^{-1}) y asimétrica ($1146, 1086, 1072\text{ cm}^{-1}$) del enlace S=O del grupo SO_2 , las cuales se ven desplazadas a una frecuencia menor, debido al efecto de retrodonación que ejerce dicho grupo en el centro metálico, con respecto a las bandas de estiramiento de la molécula libre de SO_2 , las cuales se observan entre $\nu_{\text{sim}} 1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{asim}} 1350\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.^{13d}

También se observan bandas características de los grupos metilo de la trimetilfosfina, debido a la vibración de estiramiento del enlace C-H, la cual se asigna a la banda en $2966\text{-}2904\text{ cm}^{-1}$ y la vibración de tensión en $\nu_{\text{sim}} 1283\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{asim}} 1424\text{ cm}^{-1}$, además de que se identifica las bandas de absorción del grupo PMe_3 , las cuales absorben respectivamente como una banda débil y otra muy fuerte en 1336 cm^{-1} y 944 cm^{-1} .^{13c}

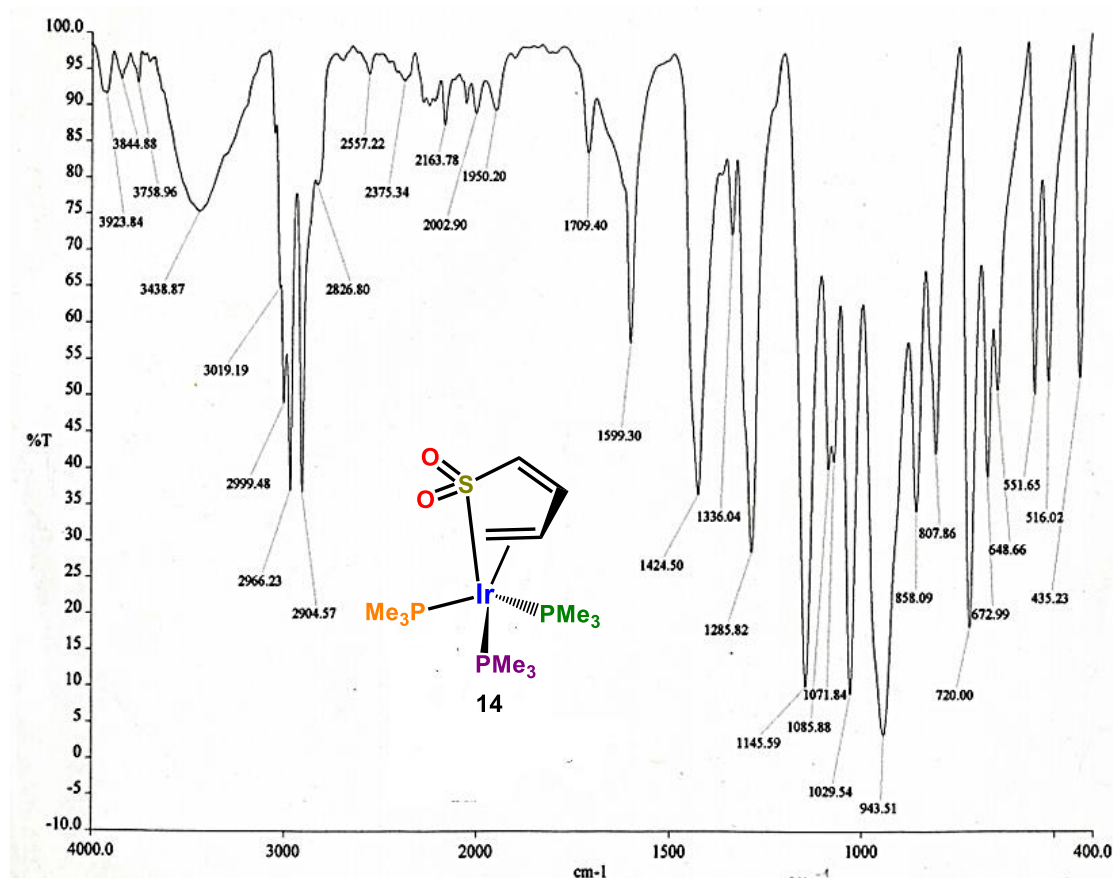


Figura 1.5 Espectro de infrarrojo (KBr) de **14**

1.2.4 Caracterización por cristalografía de rayos X del compuesto **14**.

La colección de datos de difracción de rayos X se llevó a cabo a 173 K, los principales datos cristalográficos se muestran en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Datos cristalográficos del compuesto **14**

Fórmula molecular	$C_{13}H_{32}IrO_2P_3S$
Peso molecular	537.56
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
Parámetros de celda	$a = 8.8890(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 14.6480(4) \text{ \AA}$ $\beta = 99.882(2)^\circ$ $c = 15.0144(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volumen (\AA^3)	1925.96(9) \AA^3
Z	4
Densidad (mg/m^3)	1.854 mg/m^3
Coefficiente de absorción	7.289 mm^{-1}
Tamaño de cristal	0.30 x 0.25 x 0.15 mm
Temperatura	173(2) °K
Rango de colección 2	7.26 - 55.00°
Rangos h, k, l	$-11 \leq h \leq 11$ $-19 \leq k \leq 18$ $-15 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas	15750
Reflexiones independientes	4390
R final [$F > 4\sigma(F)$]	R1 = 0.0302 , wR2 = 0.0702
GOOFF on F^2	1.073

A partir de la proyección ORTEP de la estructura cristalina del compuesto **14**, que se muestra en la figura 1.6, se confirma en estado sólido, el modo de coordinación del ligante dioxo-tiapentadienilo por el enlace olefínico terminal y por el átomo de azufre para formar la especie neutra de 18 electrones, cuya geometría es la de un octaedro distorsionado, lo cual se debe a la rigidez del dioxo-tiapentadienilo.

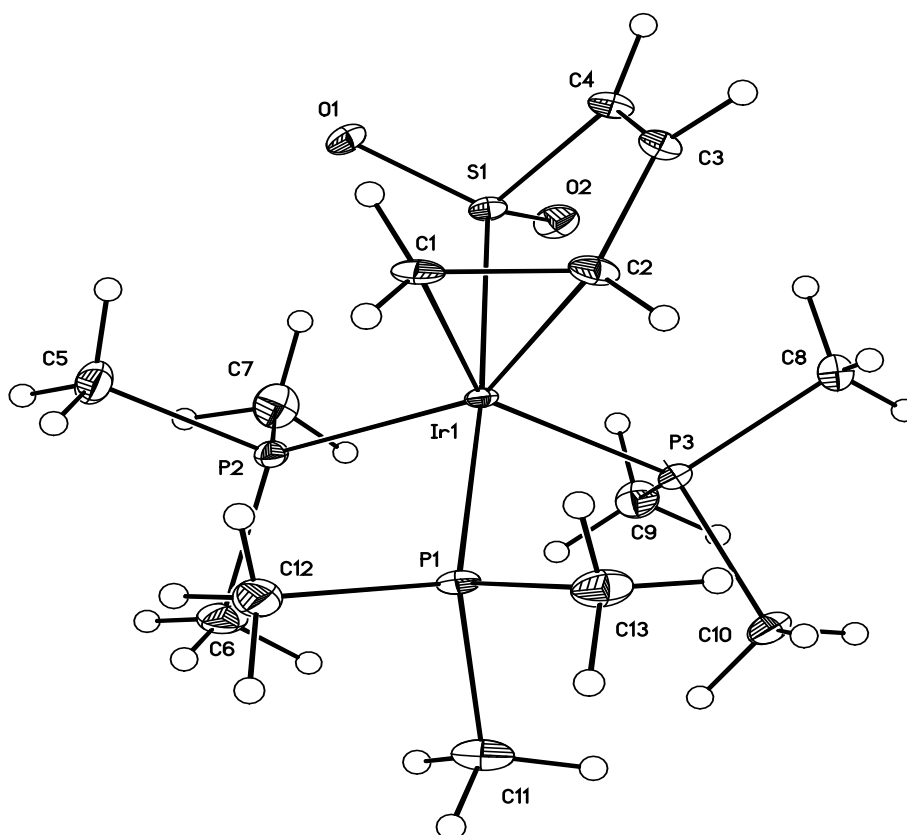


Figura 1.6 Estructura cristalina del compuesto **14**

En la tabla 1.2 se presentan las distancias de enlace seleccionados para el compuesto **14**, en donde la distancia de enlace C1-C2 (1.469(5) Å), es sustancialmente mayor con respecto a la distancia de enlace C3-C4 (1.320(6) Å), esto se debe al efecto de retrodonación que ejerce la interacción del centro metálico con la olefina coordinada. La longitud de enlace C3-C4 es característica de un doble enlace carbono-carbono sin coordinar.²⁶

Como se había mencionado en la caracterización espectroscópica por RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, se observa en estado sólido la equivalencia entre las fosfinas P2 y P3, donde la longitud del enlace Ir-P2 es de 2.3248 (10) Å y la de Ir-P3 es de 2.3203 (10) Å. La fosfina P1 se encuentra ligeramente más alejada del centro metálico de acuerdo a la longitud de enlace Ir-P1 de 2.3416 (10) Å. Lo anterior confirma que se tiene la misma estructura en estado sólido y en solución.

También es de esperarse que el enlace S=O (1.474 Å) tenga un pequeño alargamiento con respecto a la distancia de dicho enlace en la molécula de SO_2 (1.430 Å),²⁶ debido al efecto de retrodonación por parte del iridio al átomo de azufre.

Tabla 1.2 Longitudes de enlace (Å) seleccionados del compuesto **14**

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
C(1)-C(2)	1.469(5)	O(1)-S(1)	1.473(3)
C(2)-C(3)	1.478(5)	O(2)-S(1)	1.476(2)
C(3)-C(4)	1.320(5)	C(5)-P(2)	1.826(4)
C(4)-S(1)	1.776(4)	C(6)-P(2)	1.813(4)
C(1)-Ir(1)	2.131(3)	C(7)-P(2)	1.823 (4)
C(2)-Ir(1)	2.145(3)	C(8)-P(3)	1.824 (3)
S(1)-Ir(1)	2.3312(9)	C(9)-P(3)	1.822 (3)
P(1)-Ir(1)	2.3416(10)	C(10)-P(3)	1.827 (4)
P(2)-Ir(1)	2.3248(10)	C(11)-P(1)	1.832(4)
P(3)-Ir(1)	2.3203(9)	C(12)-P(1)	1.820(4)
		C(13)-P(1)	1.821(4)

En la tabla 1.3 se presentan algunos ángulos seleccionados del compuesto **16**, en donde el ángulo del enlace S1-Ir-P1 (170.89 (3)°) indica que dicha fosfina se encuentra totalmente opuesta al grupo SO₂, a diferencia de las fosfinas P2 y P3, las cuales se encuentran en ángulo casi recto con respecto a la sulfona, lo que confirma la equivalencia en su comportamiento químico. También se observa la reducción significativa del ángulo O1-S1-O2, con respecto a la molécula libre de SO₂ (120°),³⁰ como consecuencia de la coordinación al centro metálico.

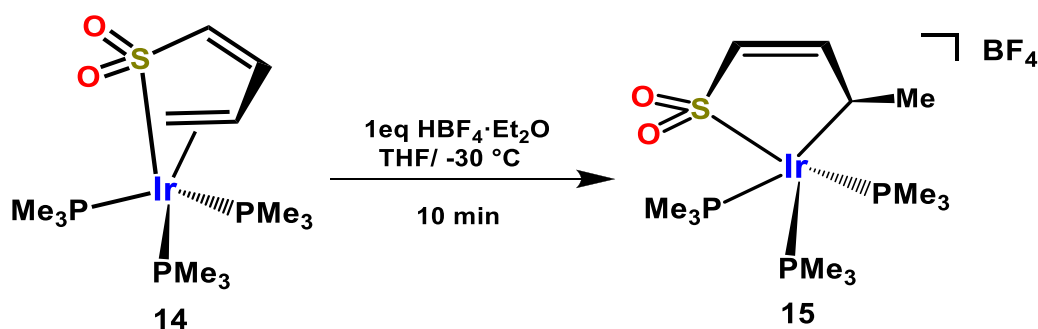
Tabla 1.3 Ángulos (°) seleccionados del compuesto **14**

C(1)-C(2)-C(3)	116.2(4)	C(1)-Ir(1)-P(1)	85.47(12)
C(2)-C(3)-C(4)	121.7(4)	C(1)-Ir(1)-P(2)	110.65(12)
C(3)-C(4)-S(1)	116.9(3)	C(1)-Ir(1)-P(3)	145.44(12)
C(1)-C(2)-Ir(1)	69.5(2)	C(2)-Ir(1)-P(1)	92.30(11)
C(2)-C(1)-Ir(1)	70.5(2)	C(2)-Ir(1)-P(2)	149.38(12)
C(3)-C(2)-Ir(1)	114.7(3)	C(2)-Ir(1)-P(3)	105.43(12)
C(4)-S(1)-Ir(1)	101.85(14)	P(1)-Ir(1)-S(1)	170.89(3)
C(1)-Ir(1)-C(2)	40.02(16)	P(2)-Ir(1)-S(1)	88.62(4)
C(1)-Ir(1)-S(1)	85.49(12)	P(3)-Ir(1)-S(1)	90.18(3)
C(2)-Ir(1)-S(1)	81.47(11)	P(1)-Ir(1)-P(2)	93.52(4)
O(1)-S(1)-Ir(1)	114.93(13)	P(2)-Ir(1)-P(3)	103.49(4)
O(2)-S(1)-Ir(1)	116.14(11)	P(1)-Ir(1)-P(3)	97.92(3)
O(2)-S(1)-O(1)	111.84(18)		

1.2.5 Síntesis y caracterización de $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**)

La reacción de protonación del compuesto **14** con el ácido tetrafluorobórico en éter etílico ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) es descrita en el esquema 2.2, la cual se lleva a cabo en THF, a baja temperatura ($-30\text{ }^\circ\text{C}$), debido a las propiedades exotérmicas que posee el reactivo $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a temperatura ambiente. La reacción es instantánea precipitando un sólido blanco, que se filtra y posteriormente se lava con THF para solubilizar y separar el precursor **14** que no hubiese reaccionado, el sólido obtenido se seca a vacío durante 2 horas, obteniendo un rendimiento del 80%.

La insolubilidad de dicho producto en un disolvente con baja constante dieléctrica como el THF ($\mu = 7.4$), indica que se trata de un compuesto iónico. Dicho compuesto es soluble en acetona, nitrometano, acetonitrilo y alcoholes primarios como metanol y etanol, teniendo un punto de fusión mayor a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (descompone a $160\text{ }^\circ\text{C}$).

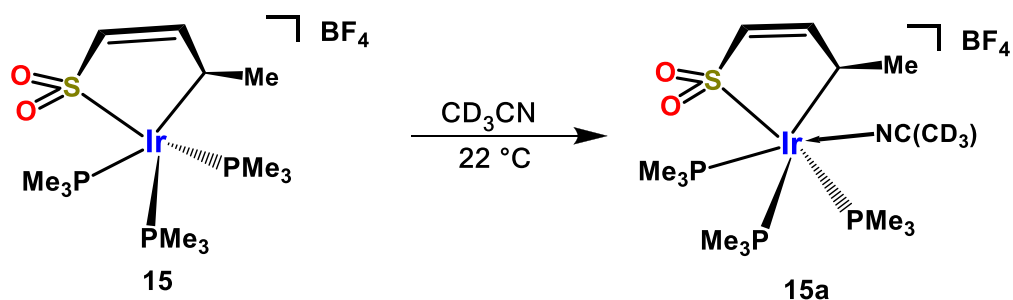


Esquema 1.13 Síntesis del compuesto de $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)$ (**15**)

1.2.6 Caracterización espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear de **15**

En la caracterización del compuesto **15** por resonancia magnética nuclear, se observó que el compuesto es inestable cuando se encuentra en disolución. Al realizar seguimientos mediante dicha técnica se detecta la aparición de nuevas señales conforme transcurre el tiempo en disolución del producto, por lo que se probaron varios disolventes deuterados con el fin de encontrar el medio donde fuese más estable.

Para ello, se utilizaron diferentes disolventes deuterados (acetona, acetonitrilo, nitrometano y metanol), siendo acetonitrilo- d_3 donde el compuesto **15** presenta una mayor estabilidad al paso de 9 días de seguimiento. Lo anterior sugiere la coordinación del disolvente (el cual tiene propiedades de ser un ligante aceptor π), al centro metálico, favoreciendo la formación del aducto de 19 electrones **15a**, esquema 1.14.



Esquema 1.14 Formación del aducto



En la figura 1.7 se muestra el espectro de RMN ^1H (CD_3CN) de **15**

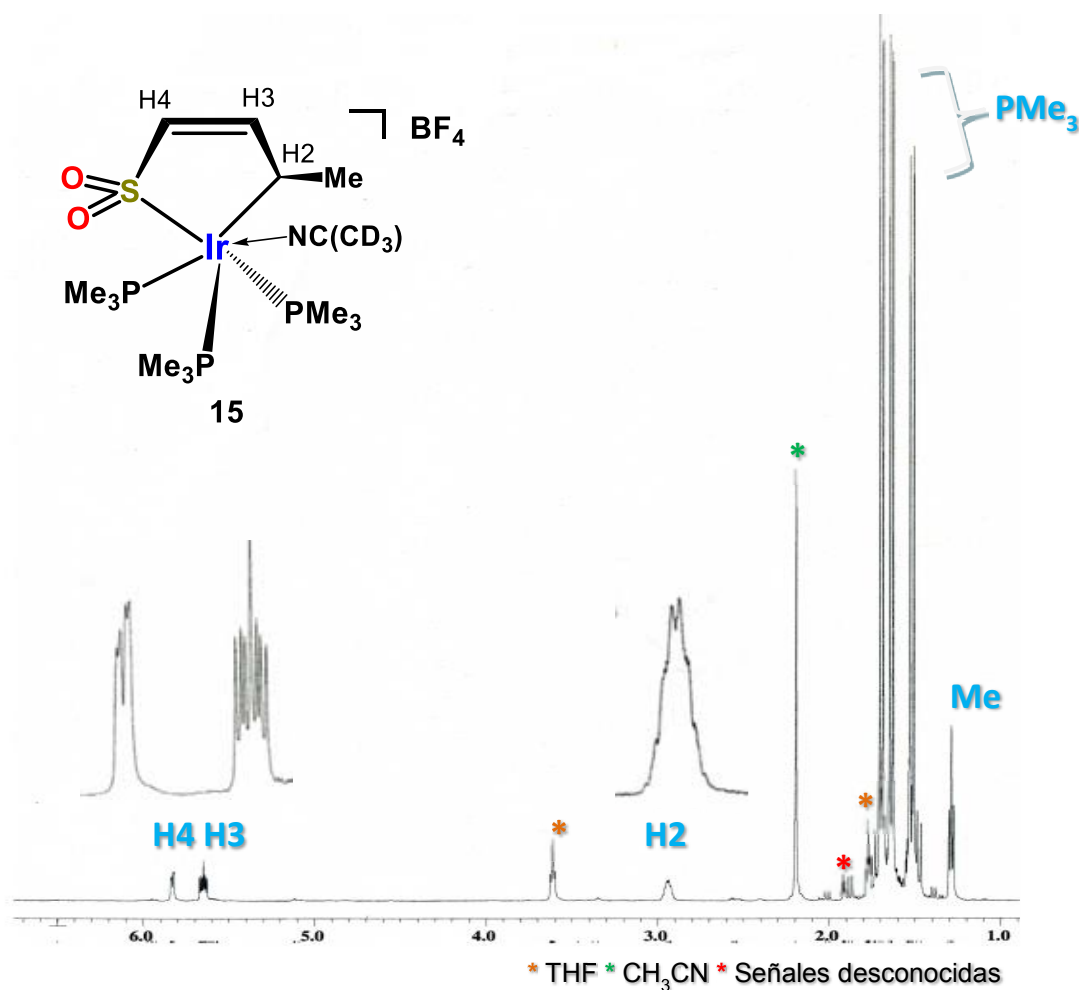


Figura 1.7 Espectro de RMN ^1H (CD_3CN) de **15**

Se observa una señal en $\delta = 1.28$ (t, $J = 6.4, 7.1$ Hz), una región característica para el sustituyente metilo, lo que se confirma al integrar para tres protones. El desplazamiento químico en $\delta = 2.93$ (m) corresponde a H2, la cual aparece como una señal múltiple, que como en el caso del compuesto **15** se debe al efecto de acoplamiento con los átomos de fósforo coordinados al centro metálico y que se acoplan al carbono C2.

Las dos señales a mayor frecuencia, en $\delta = 5.85$ (dd, $J = 6.8, 4.4$ Hz) y $\delta = 5.65$ (m), corresponden a los protones H4 y H3, en donde ambos presentan acoplamiento con los fósforos. Además de hacer notar que el H3 tiene un mayor acoplamiento y se desplaza a mayor frecuencia respecto a **14**, en donde H4 se observa a mayor frecuencia, con una multiplicidad igual a la observada en **14**. Lo anterior se confirmó con el experimento bidimensional COSY,²⁴ el cual correlaciona la interacción de los núcleos de ^1H a través de sus enlaces (figura 1.8).

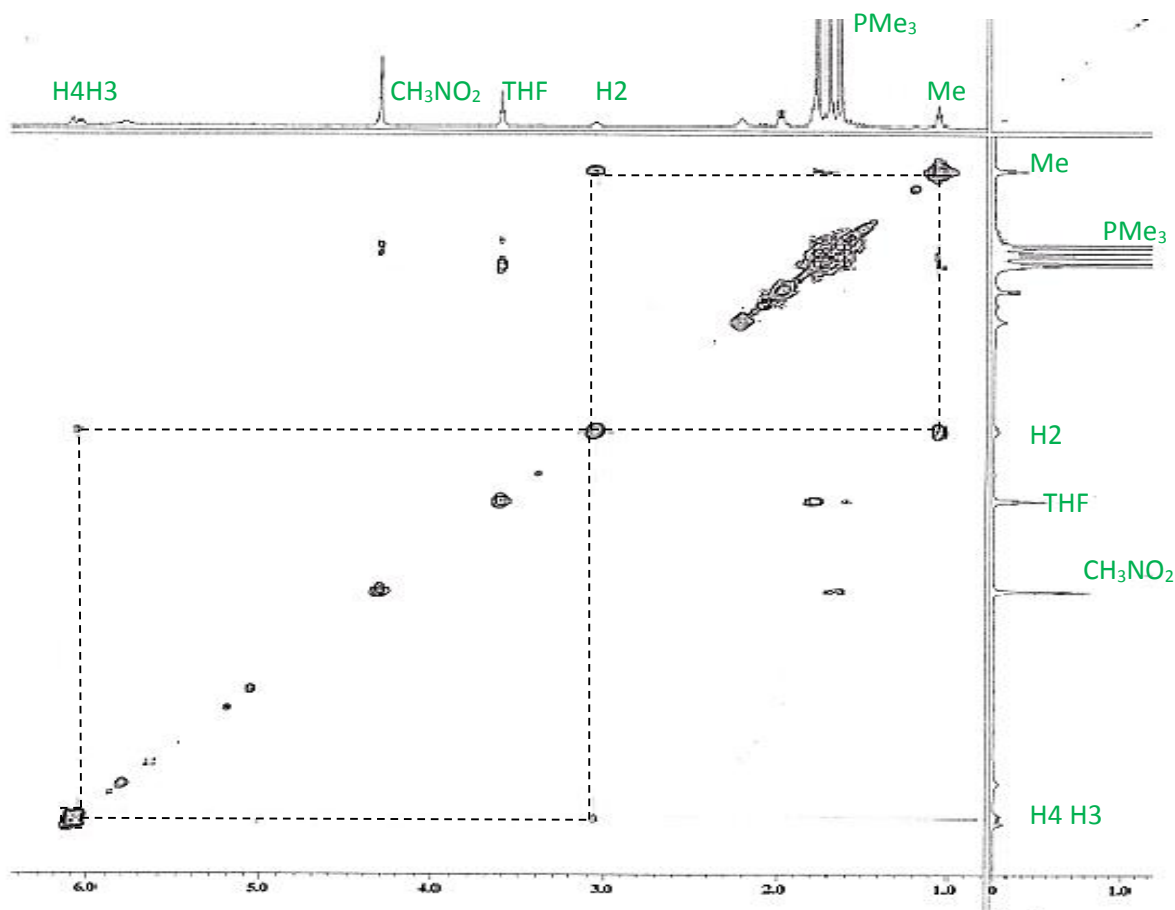


Figura 1.8 Espectro COSY (CD_3NO_2) del compuesto **15**

Con base en lo anterior, se propone la formación de un compuesto cationico donde el ligante dioxo-tiapentadienilo, tiene un modo de coordinación η^1 a través del C2 y por el átomo de azufre, con el grupo BF_4^- como contraión, cuya presencia se confirma con la espectroscopia de RMN de ^{11}B , en donde se observa una singulete en $\delta = -1.81$ y en la RMN de ^{19}F un singulete ancho en $\delta = -418.5$.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ (figura 1.9), se justifica la propuesta de la formación del aducto **15a** al observar la señal correspondiente al grupo CD_3 del acetonitrilo ($\delta = 0.38$), la

cual se desplaza ligeramente a una frecuencia menor con respecto al desplazamiento reportado ($\delta = 1.79$),²⁷ confirmando así la coordinación del acetonitrilo al centro metálico.

También se observan dos señales a frecuencia alta, que corresponden a C3 ($\delta = 147.17$) y C4 ($\delta = 143.31$, d, $J_{C-P} = 10.3$ Hz), lo que indica que dichos átomos no se encuentran coordinados al iridio. El desplazamiento en $\delta = 25.45$ (d, $J_{C-P} = 63.03$ Hz) corresponde a C2, que al estar coordinado al centro metálico, se desplaza a menor frecuencia, mientras que el desplazamiento químico del sustituyente metilo se observa en $\delta = 23.09$.

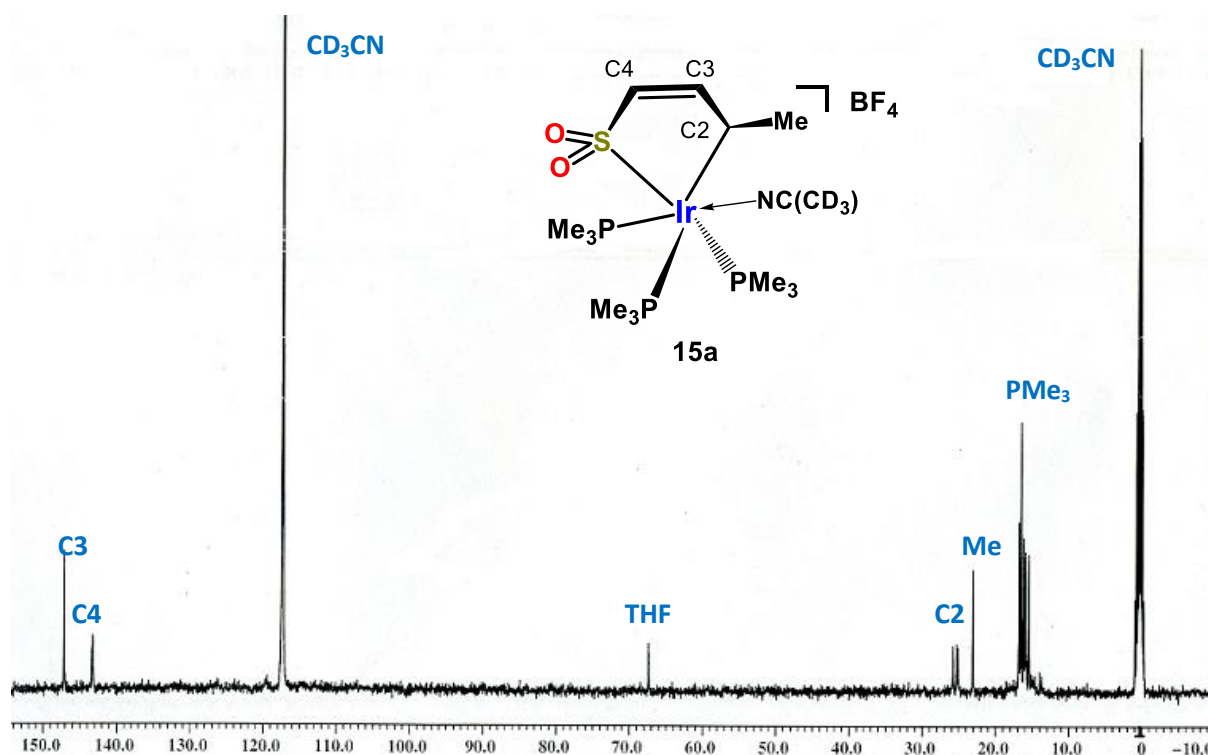


Figura 1.9 Espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ (CD_3CN) de **15a**

El espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ de **15a**, al igual que el compuesto **14**, muestra dos señales a una frecuencia cercana para dos fosfinas magnéticamente equivalentes, en $\delta = -52.06$ (t, $J_{P-P} = 16.4, 10.9$ Hz) y $\delta = -53.53$ (t, $J_{P-P} = 21.8, 10.9$ Hz) y una señal ancha en $\delta = -46.45$ ($J_{P-P} = 16.4$) que corresponde a la fosfina que se encuentra “*trans*” al grupo SO_2 .

Como se mencionó anteriormente, el compuesto tiende a ser inestable en disolución, por lo que al ser altamente sensible el experimento de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$, se observa la aparición en trazas de una serie de señales que no pudieron ser asignadas a otro compuesto organometálico.

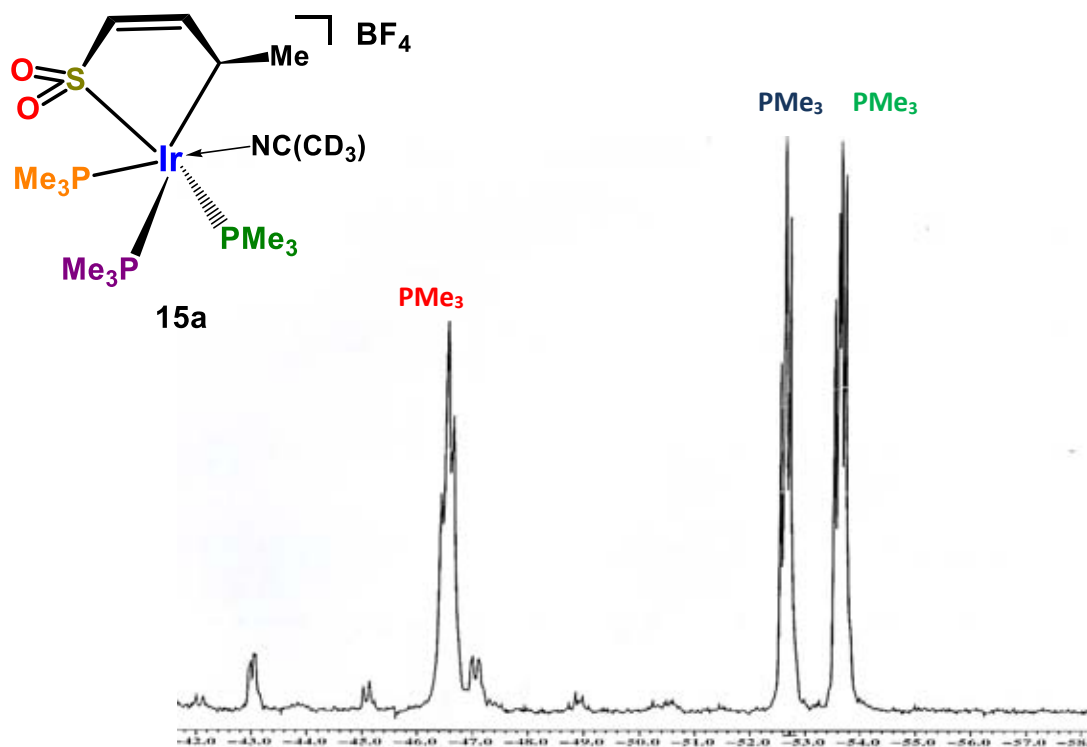


Figura 1.9 Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN) de **15a**

1.2.7 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de **15**

En el espectro de infrarrojo del compuesto **15**, ilustrado en la figura 1.10, se observa la banda de estiramiento intensa a una frecuencia de 1058 cm^{-1} debida al enlace B-F del contraión BF_4 confirmando por esta técnica la presencia del contraión. Se encuentran traslapadas en la misma región las bandas de estiramiento del enlace S=O ($\nu_{\text{sim}} 1032$ y $\nu_{\text{asim}} 1127, 1094\text{ cm}^{-1}$)

Estudios realizados por G. J. Kubas *et.al.*^{28a} demuestran la relación que existe entre la geometría y hapticidad que adopta el grupo SO_2 en compuestos organometálicos, con su frecuencia de estiramiento en el infrarrojo, en donde influye el carácter anfotérico de dicha molécula, ya que puede actuar como donador σ o bien, como aceptor π , dependiendo del sistema.

Con base en dicha correlación, es posible afirmar que la región en el que se encuentran las bandas de estiramiento $\nu_{\text{S=O}}$ corresponden a una geometría piramidal del SO_2 , coordinándose al iridio a través del átomo de azufre. Lo anterior se aplica tanto al compuesto **15** como al precursor **14**, en donde se confirma a partir de la estructura cristalina y el ángulo de enlace O1-S-O2 ($111.84 (18)^\circ$), el cual es característico para este tipo de geometría.

La banda de estiramiento C-H correspondiente al grupo metilo se encuentra en frecuencias de $\nu_{\text{sim}} 2865$ y $\nu_{\text{asim}} 2925 \text{ cm}^{-1}$, además de observar las bandas de absorción de las fosfinas las cuales se encuentran en 1299 y 953 cm^{-1} .

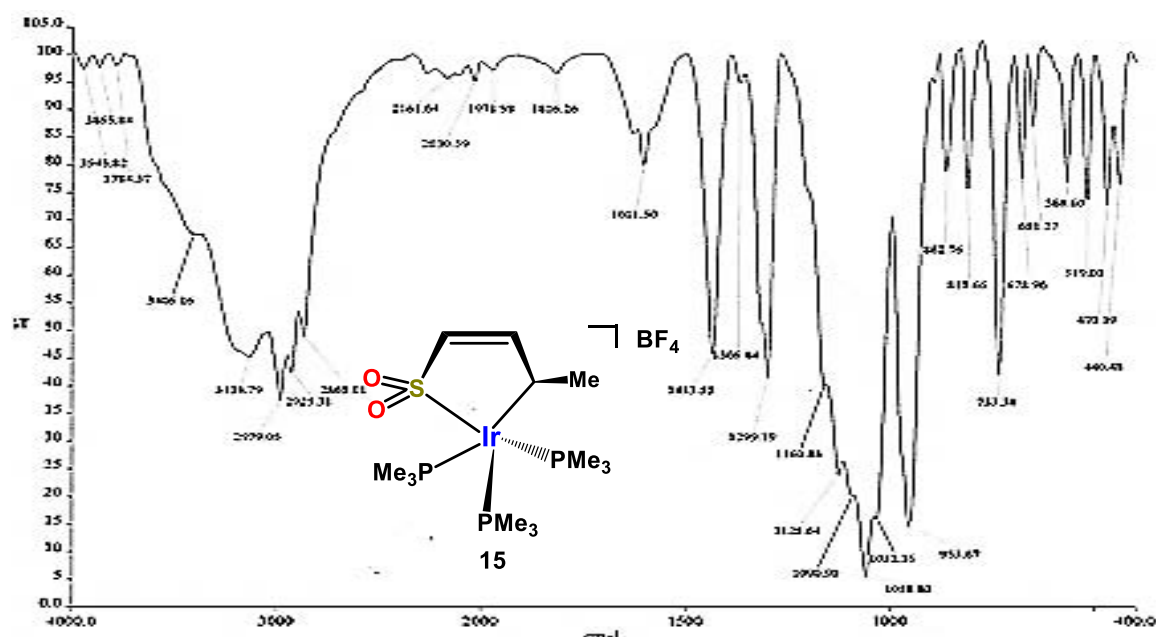
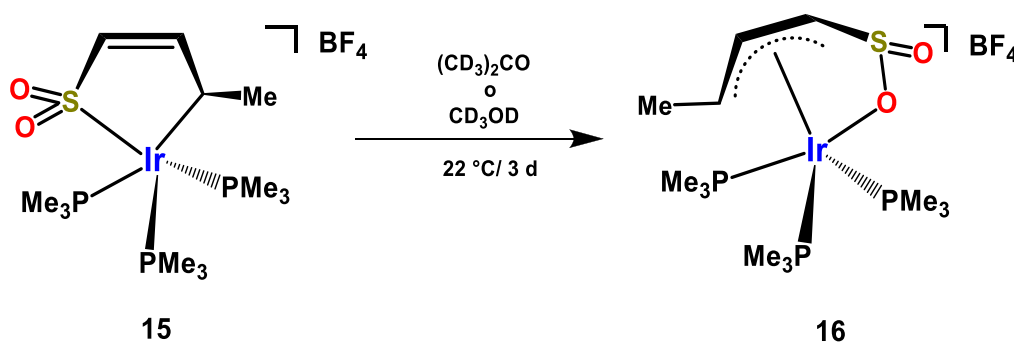


Figura 1. 10 Espectro de infrarrojo (KBr) de **15**

1.2.8 Transformación en disolución de $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH-CH=SO}_2\text{)Ir(PMe}_3\text{)}_3\text{](BF}_4\text{)}$ (**15**) al isómero $[(2\text{-}4,6\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2\text{)}\text{](BF}_4\text{)}$ (**16**)

A partir de la disolución de **15** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ y CD_3OD para el seguimiento por resonancia magnética nuclear; se obtuvo un sólido cristalino color amarillo claro. Dicho producto de la isomerización de **15** en el compuesto $[(2\text{-}4,6\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2\text{)}\text{](BF}_4\text{)}$ (**16**) fue analizado por difracción de rayos X, elucidando su estructura cristalina, en la que se observa el ligante dioxo-tiapentadienilo coordinado en modo η^3 por medio de un alilo y η^1 por un átomo de oxígeno del grupo SO_2 como se muestra en el esquema 1.15.



Esquema 1.15 Transformación de **15** en el isómero η^{3-1} **16**

En el compuesto **15** la coordinación del dioxo-tiapentadienilo a través del enlace C2 y del átomo de azufre (unido a C4 por un doble enlace) genera suficiente tensión en la molécula, debido a la rigidez del iridaciclo de cinco átomos, lo que favorece su isomerización a un producto menos tensionado. El efecto de resonancia en la cadena alifática, provoca una redistribución de la densidad electrónica, siendo la coordinación a través de un alilo la estructura de resonancia más estable, en donde el grupo SO₂ se coordina por el átomo de oxígeno, el cual posee mayor electronegatividad, liberando así de cierta tensión al ligante.

1.2.8 Caracterización por cristalografía de rayos X del compuesto **16**

La colección de datos de difracción de rayos X se llevó a cabo a 173 K, los principales datos cristalográficos se muestran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Datos cristalográficos del compuesto **16**

Fórmula molecular	C ₁₃ H ₃₃ B F ₄ Ir O ₂ P ₃ S
Peso molecular	625.37
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P21/n
Parámetros de celda	a = 8.3424(17) Å α = 90.00 ° b = 14.055(3) Å β = 90.00 ° c = 18.840(4) Å γ = 90.00 °
Volumen (Å ³)	2209.0(8) Å ³
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.880 mg/m ³
Coefficiente de absorción	6.394 mm ⁻¹
Tamaño de cristal	0.22 x 0.15 x 0.1 mm
Temperatura	173(2) °K
Rango de colección 2	6.08 - 54.88°
Rangos h, k, l	-10 ≤ h ≤ 10 -18 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 2
Reflexiones colectadas	20593
Reflexiones independientes	5035
R final [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0455 , wR2 = 0.1020
GOOFF on F ²	1.019

La representación ORTEP del compuesto **16** se muestra en la Figura 1.10 y en la tabla 1.5 se muestran las distancias de enlace más importantes, destacando el alargamiento del enlace O1-S1 (1.567 (7) Å), con respecto a la distancia del enlace O2-S1 (1.454 (9) Å), como consecuencia de la coordinación del átomo de oxígeno al centro metálico.

La coordinación del grupo SO₂ a través del átomo de oxígeno se debe principalmente a la interconversión en el modo de coordinación del ligante, en donde el átomo de azufre se encuentra a una distancia que dificulta la interacción con el centro metálico (2.879 (3) Å), la cual es significativamente mayor a la distancia estándar reportada en la literatura para un enlace Ir-S (2.350 Å).²⁹

Lo anterior se puede explicar mediante los radios atómicos de Van der Waals, que de acuerdo a la literatura³⁰ son de 1.02 Å para azufre y de 2.03 Å para iridio, lo que indica que la interacción internuclear iridio-azufre es poco probable, por lo que no se favorece dicho enlace.

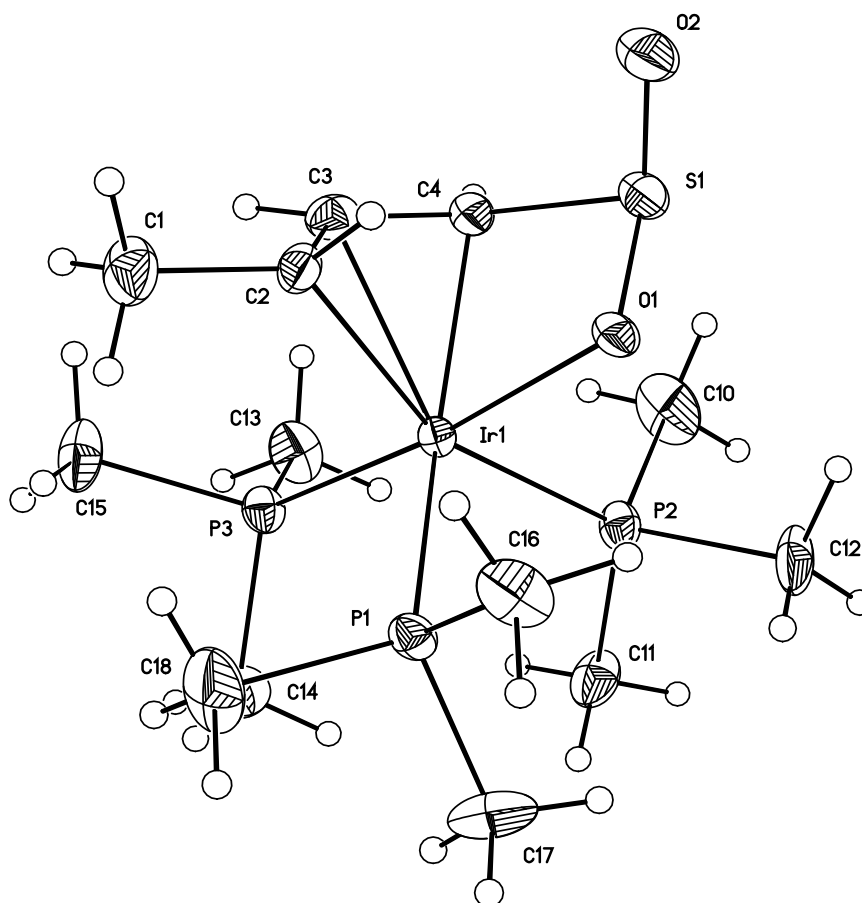


Figura 1.10 Representación ORTEP de **16**

Tabla 1.5 Longitudes de enlace (Å) seleccionadas para **16**

C(1)-C(2)	1.503(14)	O(1)-S(1)	1.564(7)
C(2)-C(3)	1.415(16)	O(2)-S(1)	1.454(9)
C(3)-C(4)	1.412(14)	P(1)-Ir(1)	2.325(2)
C(4)-S(1)	1.793(9)	P(2)-Ir(1)	2.321(3)
C(2)-Ir(1)	2.331(10)	P(3)-Ir(1)	2.282(3)
C(3)-Ir(1)	2.224(10)	S(1)-Ir(1)*	2.879(3)
C(4)-Ir(1)	2.188(10)	B(1)-F(1)	1.406 (16)
O(1)-Ir(1)	2.162(6)		

* Longitud de no enlace

Los ángulos seleccionados para el compuesto **16** se muestran en la tabla 1.6, en donde se observa la equivalencia de los ángulos de enlace O1-Ir-P1 y O1-Ir-P2, los cuales son cercanos a un ángulo recto, en contraste con el ángulo del enlace O1-Ir-P3 (173.0 °(2)) el cual indica que la fosfina P3 se encuentra opuesta al grupo SO₂ y con la menor longitud de enlace al centro metálico.

También se observa que el ángulo O=S=O (110.3 (5)°) del ligante alílico funcionalizado es considerablemente menor con respecto al ángulo reportado en la literatura para la molécula de SO₂ (120.0°).³¹

Tabla 1.6 Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **16**

C(1)-C(2)-C(3)	121.0(10)	O(1)-S(1)-Ir(1)	47.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)	126.1(9)	O(2)-S(1)-Ir(1)	133.2(4)
C(3)-C(4)-S(1)	120.2(8)	O(1)-S(1)-C(4)	94.7(4)
C(1)-C(2)-Ir(1)	131.7(8)	O(2)-S(1)-C(4)	110.3(5)
C(2)-C(3)-Ir(1)	76.1(6)	O(1)-Ir(1)-P(1)	90.27(19)
C(3)-C(2)-Ir(1)	67.8(6)	O(1)-Ir(1)-P(2)	86.97(19)
C(3)-C(4)-Ir(1)	72.7(6)	O(1)-Ir(1)-P(3)	173.0 (2)
C(4)-C(3)-Ir(1)	70.0(6)	P(1)-Ir(1)-P(2)	98.88(10)
C(3)-Ir(1)-C(2)	36.1(4)	P(2)-Ir(1)-P(3)	93.53(9)
C(4)-Ir(1)-C(2)	67.7(4)	P(3)-Ir(1)-P(1)	96.56(9)
C(3)-Ir(1)-S(1)	64.7(3)	O(2)-S(1)-O(1)	110.3(5)
C(4)-Ir(1)-S(1)	38.5(2)		
C(4)-S(1)-Ir(1)	49.4(3)		

1.2.9 Espectroscopía de infrarrojo del compuesto **16**

En la figura 1.11 se muestra el espectro de infrarrojo de **16**, en el que se observa la frecuencia de estiramiento característica del grupo BF₄⁻ en 1055 cm⁻¹, la cual se observa como una banda de fuerte intensidad.

De acuerdo a la literatura³², la frecuencia de vibración para el grupo alilo con hapticidad η³, presenta tres bandas características de 1510 a 1375 cm⁻¹, que pueden asignarse a la

vibración del enlace $\nu_{\text{antisim C-C-C}}$, $\nu_{\text{antisim C-H}_2}$ y $\nu_{\text{sim C-H}_2}$, respectivamente, con una intensidad moderada. Se puede observar la aparición de tres bandas de fuerza media en dicha región, (1498, 1431 y 1385 cm^{-1}), las cuales se adjudican a la presencia del grupo alilo.

Como se mencionó anteriormente, existe una relación entre la geometría y el modo de enlace del grupo SO_2 con su frecuencia de estiramiento en el infrarrojo. Una herramienta útil en este caso es la que propone Kubas,^{28b} a partir del valor de Δ (cm^{-1}) entre las frecuencias de estiramiento simétrica (ν_{sim}) y asimétrica (ν_{asim}), donde un $\Delta \geq 190 \text{ cm}^{-1}$ es característico de un enlace a partir de un átomo de oxígeno, o en algunos casos de un modo de coordinación η^2 a través del azufre y el oxígeno.

Para el compuesto **16**, el cálculo de dicha diferencia, se dificulta debido al traslape de ν_{asim} (1101 cm^{-1}) con la frecuencia del contraion BF_4^- , aunado a la presencia de la banda de estiramiento de PMe_3 (949 cm^{-1}), región en la que se encuentra la ν_{sim} cuando el grupo SO_2 se coordina a través del oxígeno, observando una banda ancha probablemente debido al traslape de dichas frecuencias, por lo que la espectroscopia de IR de **16** no es del todo útil confirmar el modo de enlace observado mediante la difracción de rayos X de monocristal.

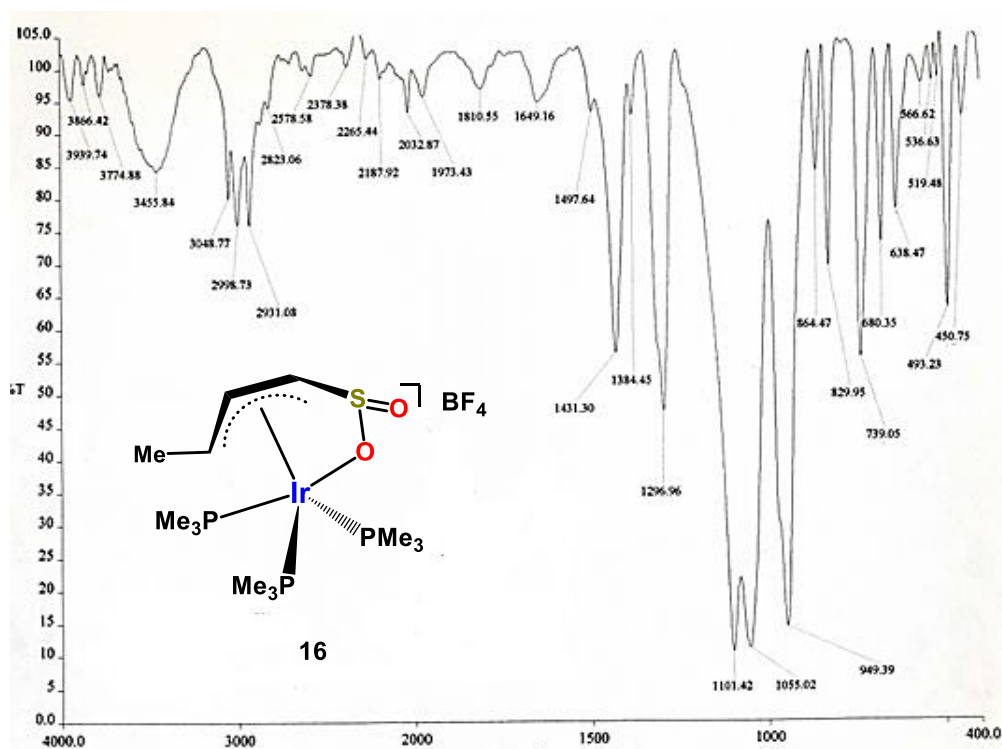
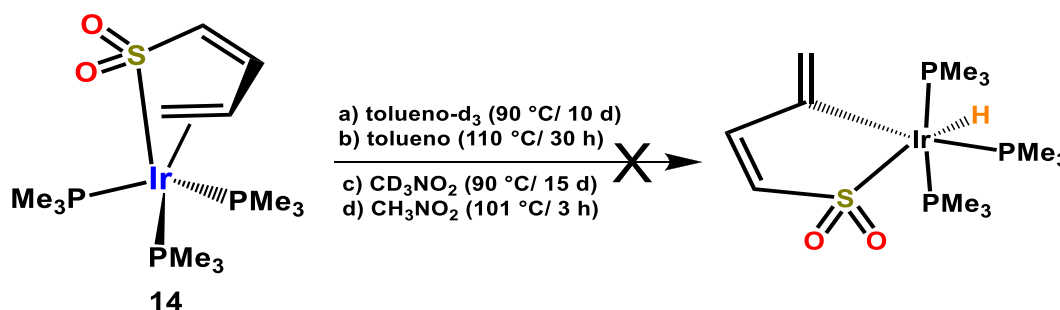


Figura 1.11 Espectro de infrarrojo del compuesto **16**

2.4 Intento de reacción de interconversión térmica del compuesto **14**

De acuerdo con los antecedentes citados, en donde se lleva a cabo una interconversión del compuesto **1** al compuesto iridatiaciclopenteno **4**, mediante tratamiento térmico, poniendo a reflujo dicho compuesto en tolueno durante 4 horas, se llevó a cabo la reacción análoga con el compuesto **14**, bajo las condiciones de reacción que se muestran en el esquema 1.16.

La elección de los disolventes tolueno y nitrometano, se debió al alto punto de ebullición que estos presentan, encontrando que el compuesto **14** es muy poco soluble en tolueno, incluso a temperatura de reflujo (110 °C), contrastando con la solubilidad del compuesto **1** con el ligante tiapentadienilo, por lo que la reacción no se llevó a cabo bajo estas condiciones, lo cual se confirmó mediante un seguimiento por resonancia magnética nuclear de ¹H. (Figura 1.12)



Esquema 1.16 Intento de interconversión térmica de **14**

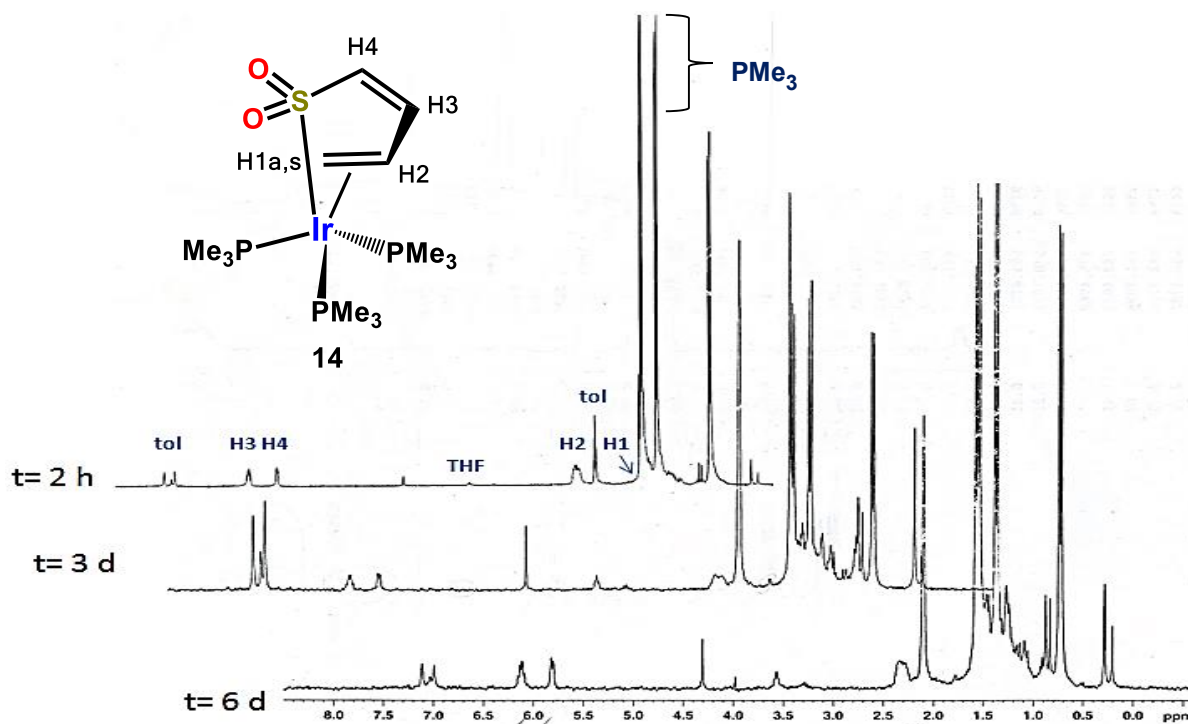


Figura 1.12 Seguimiento del tratamiento térmico (90 °C) de **16** mediante RMN ¹H (tol-d₈)

Cuando se utiliza nitrometano como disolvente, la solubilidad del compuesto es total pero no ocurre la interconversión en el modo de enlace del ligante aún después de 15 días a 90 °C. Lo anterior se observó a través de un seguimiento a nivel tubo de resonancia con CD_3NO_2 . En los espectros se observan en trazas algunas señales características de un modo coordinación η^1 del ligante, sin embargo, en lugar de incrementarse con el tiempo ocurre la descomposición gradual de **14**.

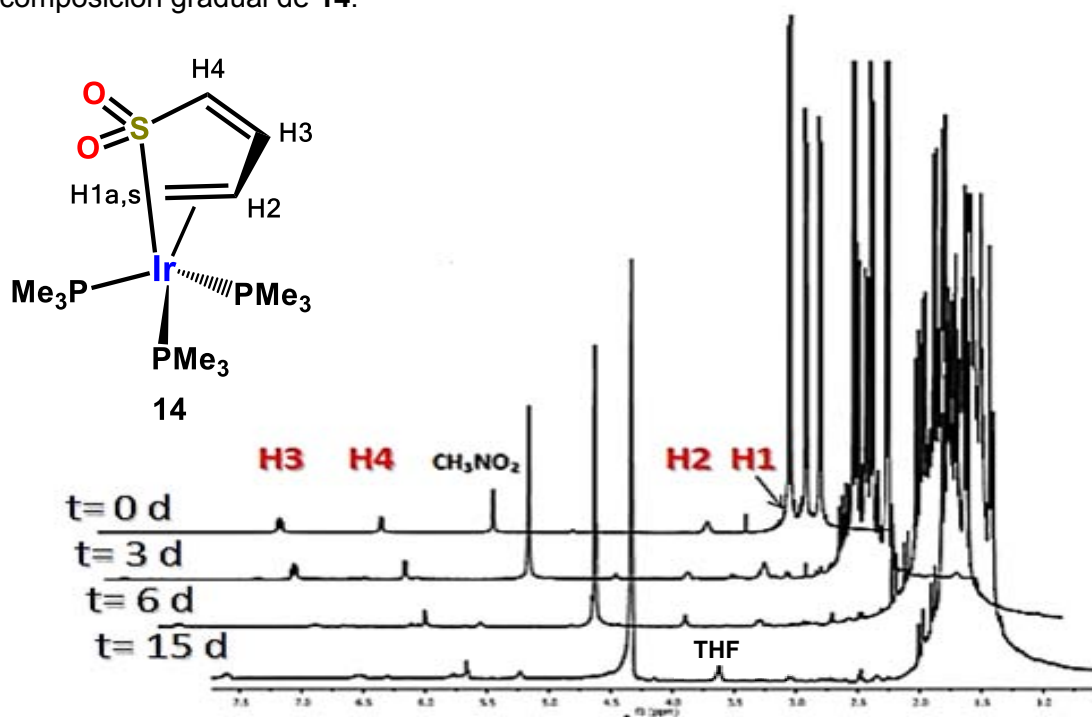


Figura 1.13 Seguimiento del tratamiento térmico (90 °C) de **16** mediante RMN ^1H (CD_3NO_2)

Como último experimento, se intentó la interconversión térmica utilizando disolvente prótico (CH_3NO_2), a temperatura de reflujo, observando que al paso de 3 horas, la disolución cambia de un color amarillo claro a naranja, pero al realizar el análisis de RMN de ^1H y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ se observa que el compuesto de partida no ha sufrido ningún cambio, por lo que se confirma que no procede la formación del metalacido análogo a **4** y se establece que el compuesto **14** es estable térmicamente, incluso a altas temperaturas, manteniendo la coordinación $\eta^{2,1}$.

2.5 Estudio comparativo de la reactividad del compuesto de iridio rico en electrones (Ir(PMe₃)₃L) con el ligante tiapentadienilo (**1**, **2**, **3** y **4**) y dioxo-tiapentadienilo (**14**, **15a**).

Con base en los antecedentes reportados en la síntesis de compuestos con el ligante tiapentadienilo, se siguió una metodología experimental análoga para la síntesis de compuestos con el ligante butadiensulfonilo, cuyas propiedades y comportamiento químico son influenciados por la presencia del grupo SO₂ en el ligante.

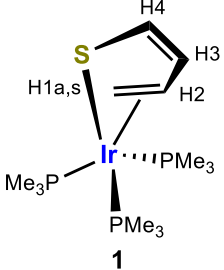
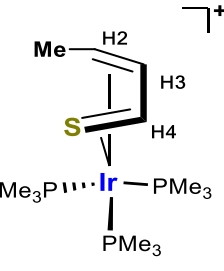
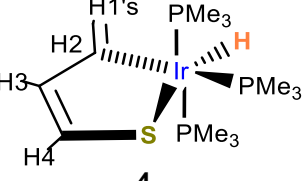
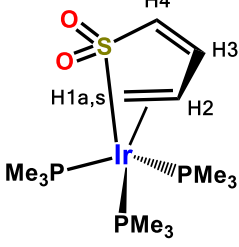
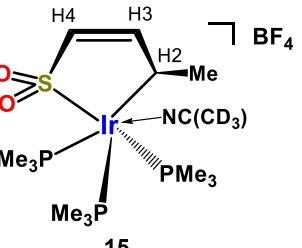
En el caso del compuesto **16**, tiene una mayor solubilidad en disolventes polares como acetona y nitrometano, con respecto al compuesto análogo **1**, esto debido a la presencia de los átomos de oxígeno, que inducen una densidad de carga mayor en el ligante, aumentando así la polaridad de éste. Cabe mencionar que prevalece el modo de coordinación $\eta^{2,1}$ tanto en el ligante tiapentadienilo, como en el dioxo-tiapentadienilo.

El tratamiento térmico de **14** demostró una mayor estabilidad termodinámica en comparación con lo observado para **1**.

La reacción de protonación con HBF₄·Et₂O de **1** tiene como producto el compuesto [(2,3,4,5- η -CH₃CH=CH-CH=S)Ir(PMe₃)₃]⁺BF₄⁻ (**2**) con el ligante tiapentadienilo coordinado η^4 al iridio, a diferencia de la reacción análoga del derivado **14**, en donde se propone, de acuerdo a la espectroscopia de RMN, que el ligante butadiensulfonilo se coordina η^1 por el carbono C2 y el átomo de azufre en [(2,5- η -CH₃CHCHCHSO₂)Ir(PMe₃)₃](BF₄) (**15**), el cual se isomeriza al compuesto [(2-4,6- η -CH₃CHCHCHSO₂)](BF₄) (**16**), la cual tiene el butadiensulfonilo coordinado al iridio en un modo η^3 por un grupo alilo y η^1 por un átomo de oxígeno. Cabe mencionar que la especie análoga de **15** con el ligante tiapentadienilo, también es propuesta por Bleeke, como un compuesto intermediario en el mecanismo de isomerización de la especie catiónica **2** (isómero *anti*) al compuesto **3** (isómero *syn*) tal como se explicó en el esquema 1.9.

La RMN de ¹H, ¹³C {¹H} y ³¹P {¹H} de los compuestos **1**, **2**, **4**, **14** y **15**, se describe en las tablas 1.7 – 1.9, observando desplazamientos análogos para los derivados neutros **1** y **14**. En el caso de los derivados catiónicos, **2** y **15** los desplazamientos de RMN ¹H son también similares, sin embargo a partir de los desplazamientos de RMN ¹³C {¹H} se justifica el modo de enlace de **15**, donde el doble enlace interno del dioxo-tiapentadienilo no se coordina al centro metálico, a diferencia de **2** y **3**, donde el ligante tiapentadienilo se coordina en modo η^4 . En lo que respecta al compuesto **4**, del cual no se obtuvo la especie análoga con el ligante dioxo-tiapentadienilo, se presenta su espectroscopia de RMN con el fin de identificar los desplazamientos químicos para este tipo de metalaciclos.

Tabla 1.7 Estudio comparativo de RMN ^1H de los compuestos **1**, **2**, **4**, $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$, **16** (CD_3NO_2), **17** (CD_3CN).

Compuesto	H1 _{sin}	H1 _{anti}	H2	H3	H4	PMe ₃	Me, H
 <p>1</p>	1.10 (m)	1.37 (m)	2.67 (m)	5.72 (m)	5.17 (m)	1.51 (d, $J_{\text{H-P}} = 7.1$) 1.47 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.7$) 1.59 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.7$)	
 <p>2</p>			2.76 (m)	5.84 (m)	6.12 (m)	1.68 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.6$) 1.71 (d, $J_{\text{H-P}} = 10.2$) 1.95 (d, $J_{\text{H-P}} = 10.5$)	1.59 (m)
 <p>4</p>	5.05 (m)	5.83 (m)		5.88 (m)	6.17 (m)	1.44 (d, $J_{\text{H-P}} = 6.8$) 1.61 (d, $J_{\text{H-P}} = 7.1$)	-15.42 (q, $J_{\text{H-P}} = 16.1$)
 <p>14</p>	1.71 (a)	1.71 (a)	2.40 (a)	6.20 (m)	5.29 (d, $J = 6.9$)	1.40 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.6$) 1.53 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.3$) 1.68 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.7$)	
 <p>15</p>			2.93 (a)	5.66 (m)	5.83 (d, $J = 6.7$)	1.52 (d, $J_{\text{H-P}} = 10.6$) 1.63 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$) 1.70 (d, $J_{\text{H-P}} = 9.2$)	1.29 (t, $J = 6.7,$ 7.4)

δ (ppm), (s)= singulete, (m)= multiplete, (a)= señal ancha, (d)= doblete, (t)= triplete, J= constante de acoplamiento (Hz), (dd)= doble de dobles, (dt)= doble de triples.

Tabla 1.8 Estudio comparativo de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1**, **2**, **4**, **16** y **17**.

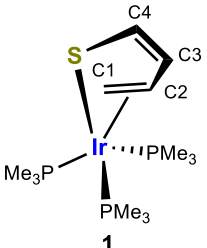
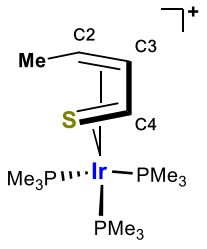
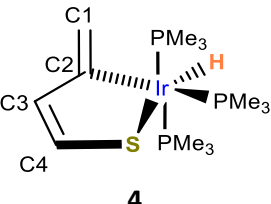
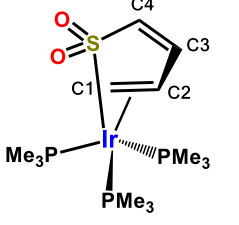
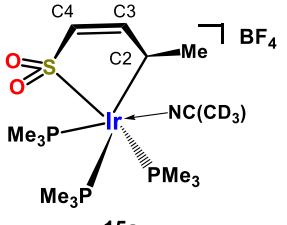
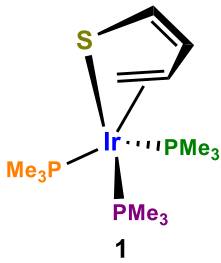
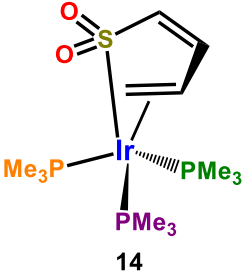
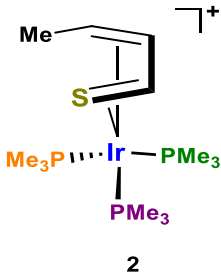
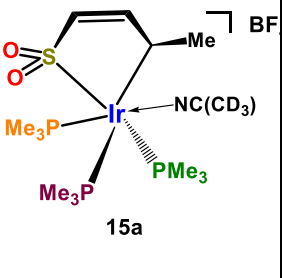
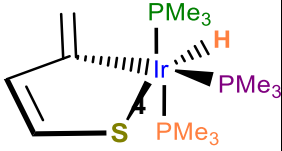
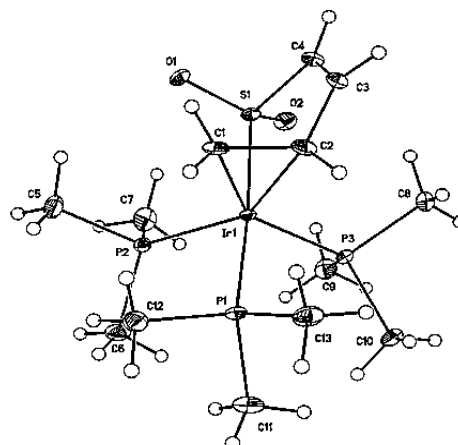
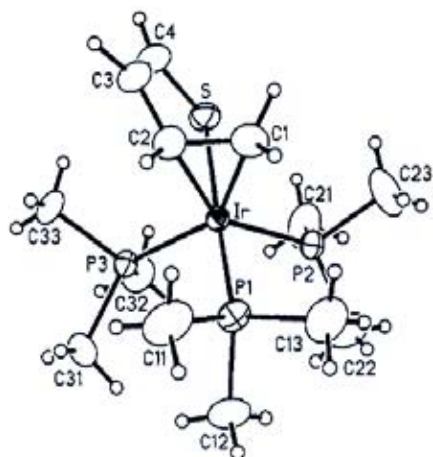
Compuesto	C1	C2	C3	C4	PMe ₃
 <p>1</p>	18.4 (d, J _{C-P} = 33.1)	41.0 (d, J _{C-P} = 28.3)	134.0 (s)	126.4 (d, J _{C-P} = 17.6)	19.4 (d, J _{C-P} = 37.5) 20.2 (d, J _{C-P} = 23.5) 23.1 (d, J _{C-P} = 22.4)
 <p>2</p>	9.8 (s)	42.3 (d, J _{C-P} = 41.3)	97.1 (s)	95.1 (d, J _{C-P} = 9.4)	18.7 (d, J _{C-P} =38.2) 19.0 (d, J _{C-P} =35.2) 21.7 (d, J _{C-P} = 36.7)
 <p>4</p>	119.3 m	163.0 (dt, J _{C-P} = 78.5, 14.5)	144.3 (s)	141.4 (d, J _{C-P} = 11.9)	17.8 (t, J _{C-P} = 37.5) 22.7 (d, J _{C-P} = 25.8)
 <p>14</p>	27.40 (d, J _{C-P} = 29.0)	37.50 (d, J _{C-P} = 27.0)	144.02 (s)	140.56 (d, J _{C-P} = 11.52)	17.08 (d J _{C-P} = 34.54) 20.05 (d, J _{C-P} = 27.41) 21.10 (d, J _{C-P} = 24.95)
 <p>15a</p>	23.08 (s)	25.46 (d, J _{C-P} = 63.03)	147.17 (s)	143.34 (dd, J _{C-P} = 4.2, 12.3)	16.0 (d, J _{C-P} = 43.0) 16.5 (d, J _{C-P} = 32.3) 16.9 (d, J _{C-P} = 30.0)

Tabla 1.9 Estudio comparativo de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1**, **2**, **4**, **16** y **17**.

Compuesto	PMe_3	Compuesto	PMe_3
 1	-37.0 (dd, $J_{\text{P-P}} = 17.6,$ 16.0) -51.6 (dd, $J_{\text{P-P}} = 42.3,$ 10.8) -52.1 (dd, $J_{\text{P-P}} = 42.3,$ 16.0)	 14	-52.74 (dt, $J_{\text{P-P}} = 16.3,$ 38.1) -53.53 (dd, $J_{\text{P-P}} = 21.8,$ 32.7)
 2	-33.6 (dd, $J_{\text{P-P}} = 16.6,$ 16.0) -39.9 (dd, $J_{\text{P-P}} = 10.8,$ 10.8) -51.6 (dd, $J_{\text{P-P}} = 16.6,$ 10.8)	 15a	-52.06 (t, $J_{\text{P-P}} = 16.4,$ 10.9) -53.53 (t, $J_{\text{P-P}} = 21.8,$ 10.9) -46.45 (a, $J_{\text{P-P}} = 16.4$)
 4	-42.4 (d, $J_{\text{P-P}} = 21.1,$ 16.0) -53.4 (t, $J_{\text{P-P}} = 21.1$)		

En relación a las estructuras cristalinas de **14** y su análogo **1** se presentan las longitudes (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) seleccionados, en donde observa un acortamiento significativo en la distancia del enlace Ir-S en **14**, por el contrario, se incrementa la distancia en los enlaces Ir-P1 e Ir-P2 con respecto al análogo **1**, lo que se atribuye a la influencia del grupo SO_2 en el ambiente estérico y electrónico del complejo.

En lo que respecta a los ángulos de enlace ($^\circ$), se aprecia un aumento considerable de dos a cinco grados en los enlaces, P2-Ir-S, P3-Ir-S, así como la reducción de los ángulos C3-C4-S, P1-Ir-P2, P1-Ir-P3, P2-Ir-P3, P1-Ir-S en uno a cuatro grados con respecto a dichos enlaces en **1**, como resultado de la presencia de los átomos de oxígeno sustituidos en el átomo de azufre, mismos que modifican la reactividad y modo de enlace del ligante dioxo-tiapentadienilo.

Tabla 1.10 Estudio comparativo de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de las estructuras cristalinas de **14 versus 1**.


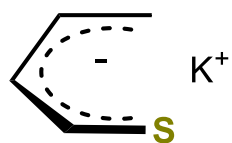
1	Distancia de enlace (Å)	14
2.417 (3)	Ir-S	2.331 (9)
2.110 (9)	Ir-C1	2.131 (3)
2.139 (9)	Ir-C2	2.145 (3)
1.441 (15)	C1-C2	1.469 (5)
1.316 (13)	C3-C4	1.320 (5)
1.758 (11)	C4-S	1.776 (4)
2.261 (9)	Ir-P1	2.341 (10)
2.293 (3)	Ir-P2	2.324 (10)
2.323 (2)	Ir-P3	2.320 (9)
	S-O1	1.473 (3)
	S-O2	1.476 (2)

1	Ángulos de enlace (°)	16
95.8 (1)	P1-Ir-P2	93.52 (4)
99.3 (1)	P1-Ir-P3	97.92 (3)
106.1 (1)	P2-Ir-P3	103.49 (4)
174.4 (1)	P1-Ir-S	170.89 (3)
86.4 (1)	P2-Ir-S	88.62 (4)
85.0 (1)	P3-Ir-S	90.18 (3)
39.6 (4)	C1-Ir-C2	40.02 (16)
116.7 (9)	C1-C2-C3	116.2 (4)
121.0 (9)	C2-C3-C4	121.7 (4)
120.8 (8)	C3-C4-S	116.9 (3)
	O1-S-O2	111.84 (18)

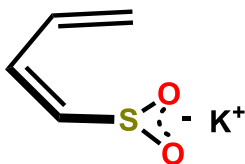
CAPÍTULO 2

**Estudio comparativo de la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante
tiapentadienilo y dioxo-tiapentadienilo**

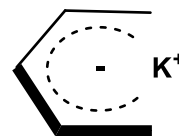
Lista de compuestos



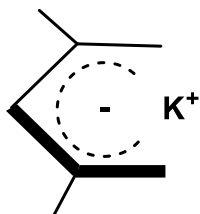
1K



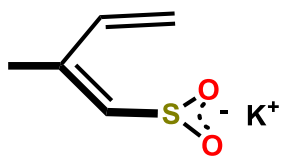
2K



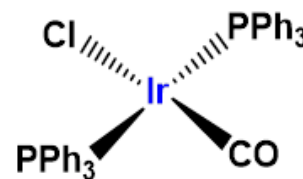
3K



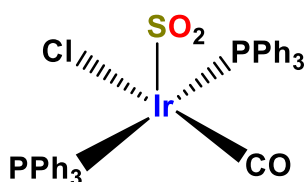
4K



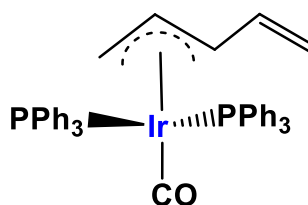
5K



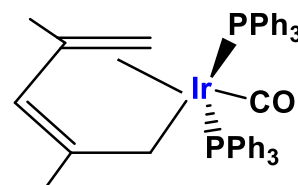
17



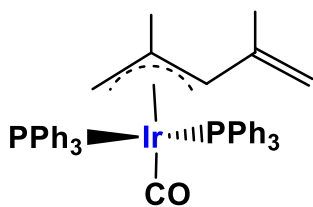
18



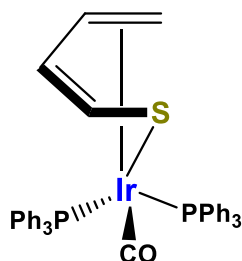
19



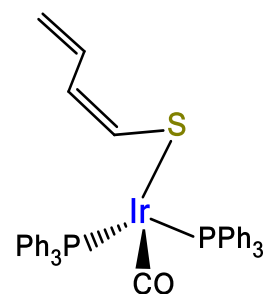
20



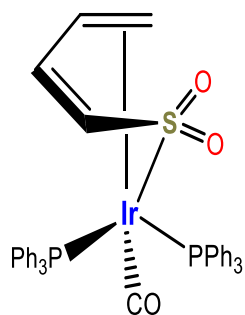
21



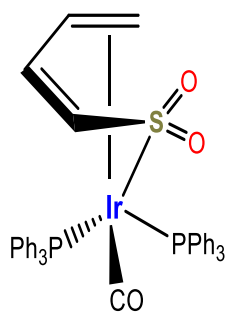
22



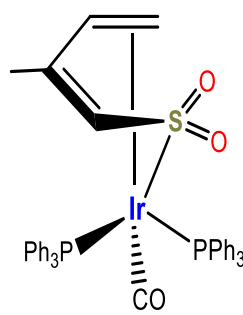
23



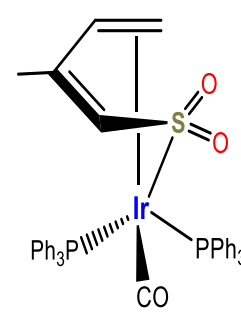
24a



24b



25a



25b

2.1 Antecedentes

2.1.1 Compuestos de iridio con el complejo *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**17**)

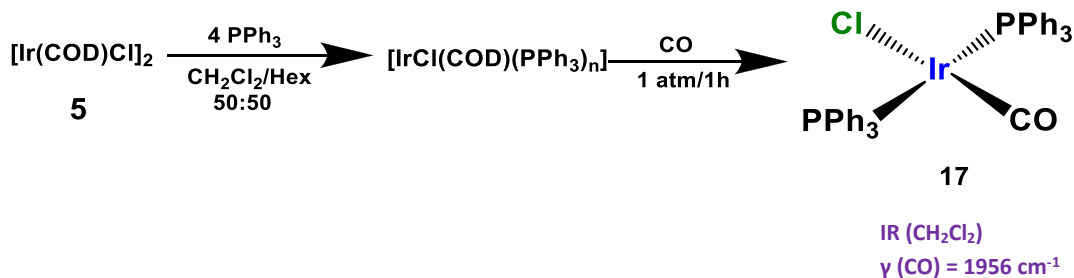
2.1.1.1 Síntesis del complejo *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] y su importancia en los procesos catalíticos

El descubrimiento del compuesto organometálico tetracoordinado *trans*-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)iridio(I) también nombrado “Complejo de Vaska”, en honor a Lauri Vaska y J.W. Di Luzio,³³ quienes reportaron por primera vez su síntesis en 1961, significó el primer compuesto de iridio con importantes aportaciones básicas y aplicaciones catalíticas, ya que contribuyó al estudio de la reacción de adición oxidativa, reacción fundamental en diversos procesos de catálisis homogénea.

El complejo de Vaska es estable térmicamente y al medio ambiente, lo cual ha facilitado el estudio de su comportamiento químico y de reactividad, que involucra reacciones de adición oxidativa en condiciones estándar, entre las que destacan la adición oxidativa de O₂, H₂, entre otros. En el caso de H₂ permitió el estudio la activación del enlace C-H.³⁴

La ruta de síntesis reportada por Vaska y Di Luzio indica la obtención del compuesto a partir de la reacción de IrCl₃(H₂O)_x o (NH₄)₂IrCl₆ y trifenilfosfina, empleando disolventes de alto punto de ebullición como etilenglicol a temperatura de reflujo, con rendimientos entre 75% y 86%. Posteriormente, Collman y Kang,³⁵ propusieron una ruta alterna utilizando dimetilformamida como disolvente, aunque el rendimiento se vio favorecido al 87-90%, el tiempo de reacción se incrementa de 2 a 12 horas de reflujo.

Finalmente, R. H. Crabtree y M. J. Burk³⁶ optimizaron la ruta de síntesis, obteniendo el compuesto en condiciones de reacción mucho menos drásticas, en un menor tiempo y con un mayor rendimiento. Partieron del dímero [IrCl(COD)]₂ (**5**), el cual reacciona con cuatro equivalentes de trifenilfosfina a temperatura ambiente en una mezcla de Hexano/CH₂Cl₂ (50:50). Crabtree argumenta que el uso de hexano en la reacción, se debe a que previene la expulsión del ion cloruro de la esfera de coordinación del iridio, evitando así que actúe como contraión, ya que al emplear un disolvente no ionizante, las fosfinas terciarias pueden labilizar exclusivamente el enlace puente del cloro en el dímero [IrCl(cod)]₂. Después de la reacción del dímero de iridio y la trifenilfosfina durante 10 minutos para formar la especie [IrCl(COD)(PPh₃)_n], se introduce la corriente de 1 atm de CO durante una hora para formar el compuesto *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**17**), obteniendo un rendimiento del 95% de un sólido color amarillo brillante con un punto de fusión de 215 °C (funde con descomposición).

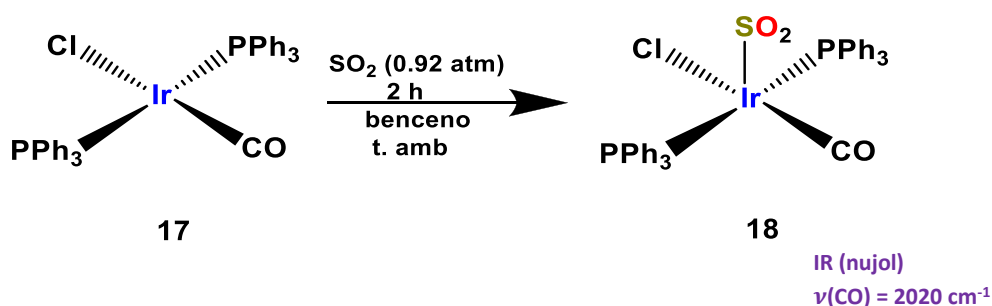


Esquema 2.1 Síntesis del complejo
trans-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)iridio(I) (**17**)

2.1.1.2 Reacción de adición de dióxido de azufre al complejo *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**)

Una de las primeras moléculas utilizadas en las reacciones de adición oxidativa al complejo de Vaska fue el dióxido de azufre, molécula que resulta de gran interés en el estudio del comportamiento químico de los compuestos de iridio con el ligante tiapentadienilo y el derivado dioxo-tiapentadienilo.

Vaska y Bath³⁷ realizaron la síntesis del compuesto de 18 electrones $[(\text{SO}_2)\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) a partir de una solución del catalizador de Vaska **17** en benceno o tolueno bajo atmósfera inerte, se le introdujo una corriente de SO_2 a 0.92 atm durante 2 horas a 25 °C, produciendo una disolución verde, de la cual se obtienen cristales del mismo color, con un rendimiento del 97%.



Esquema 2.2 Síntesis del compuesto $(\text{SO}_2)\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (18**)**

En la molécula de SO_2 , el átomo de azufre se considera como un débil donador σ o como un aceptor π moderado. En la espectroscopia de infrarrojo (nujol) del compuesto **18** se observa que la frecuencia de estiramiento del enlace S-O, tiende a disminuir con respecto a la frecuencia de estiramiento del SO_2 (sólido) de 1147 cm^{-1} a 1048 cm^{-1} , debido al efecto de retrodonación π del iridio en la molécula de SO_2 .

La espectroscopia de infrarrojo también muestra que la adición de SO_2 al compuesto de Vaska, provoca el desplazamiento que la banda de estiramiento del CO a una frecuencia

mayor, de 1956 cm^{-1} a 2020 cm^{-1} , lo cual también indica la contribución retrodonadora del SO_2 en el centro metálico.

La estructura molecular de dicho compuesto fue determinada por S. J. La Placa y J.A. Ibers³⁸ mediante difracción de rayos X de cristal único, donde se observa que la molécula de SO_2 está unida al iridio por el azufre (la distancia Ir-S es de $2.49(1)\text{ \AA}$), con una geometría de pirámide tetragonal, situándose justo en el vértice, como se muestra en la figura 2.1.

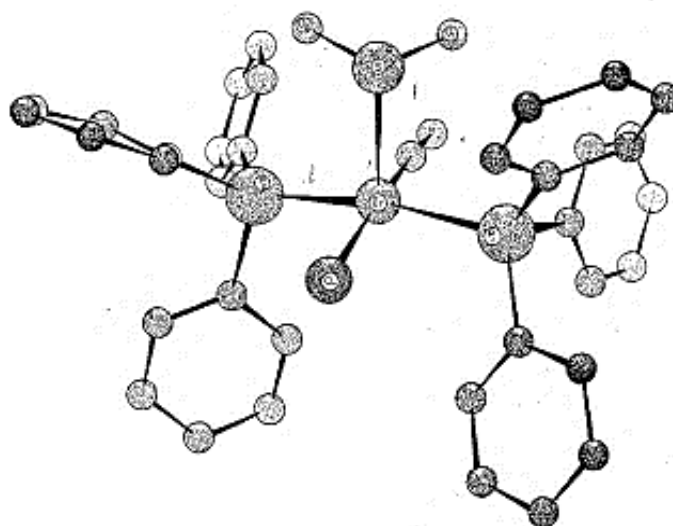
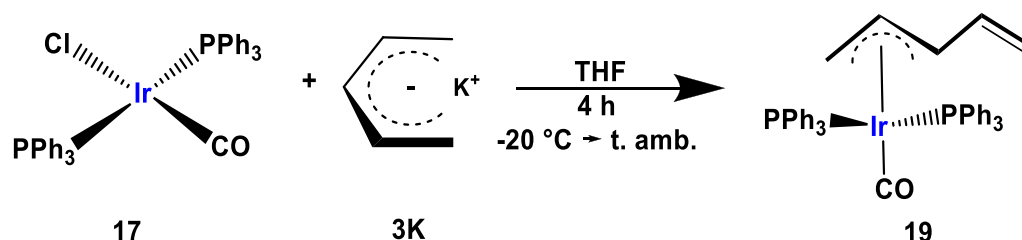


Figura 2.1 Representación ORTEP de la estructura cristalina de **18**

2.1.1.3 Reacción del *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] con el ligante pentadienilo (**3K**).

Bleeke³⁹ reporta la reacción entre el complejo **17** y el compuesto **3K**, utilizando THF como disolvente y una estequiometría 1:1, obteniendo un sólido cristalino color amarillo correspondiente al (1-3-η-pentadienilo)Ir(PPh₃)₂(CO) (**19**) con un rendimiento del 80%, en donde el ligante pentadienilo se encuentra coordinado al iridio por medio de tres átomos de carbono y quedando una insaturación terminal sin coordinar, como se muestra en el esquema 2.3.



Esquema 2.3 Síntesis del (1-3-η-pentadienilo)Ir(PPh₃)₂(CO) (**19**)

A partir del estudio de difracción de rayos X de cristal único (Figura 2.2), Bleeke observó que el ligante pentadienilo adopta la geometría *syn*, esto quiere decir que adquiere una conformación *W*, donde los ángulos de torsión de C(1)-C(2)-C(3)-C(4) y de C(2)-C(3)-C(4)-C(5) son de 176° y 156.7°, respectivamente. De acuerdo a la estereoquímica *Z* o conformación *W* y al modo de enlace η^3 del pentadienilo, los átomos C(1)-C(2)-C(3)-C(4) tienen un ángulo de enlace de 176.6°, lo cual indica la coplanaridad entre dichos átomos, mientras que el ángulo de enlace C(2)-C(3)-C(4)-C(5), es de 156.7°, lo que indica que el carbono C5 se encuentra fuera del plano del ligante.

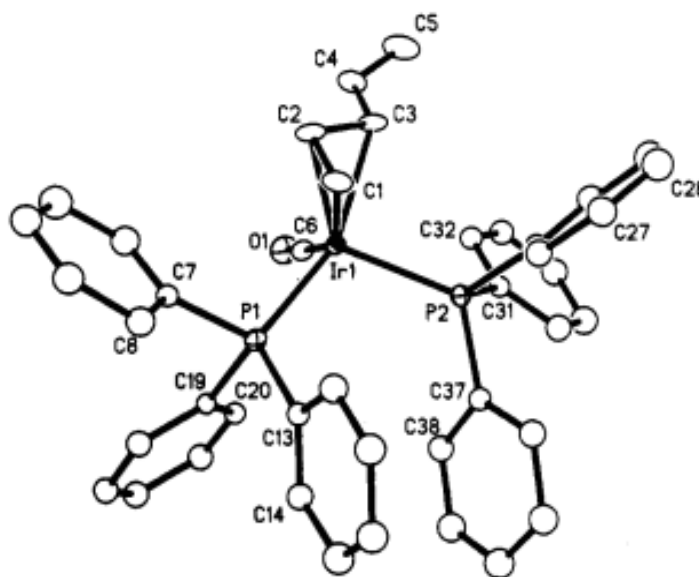
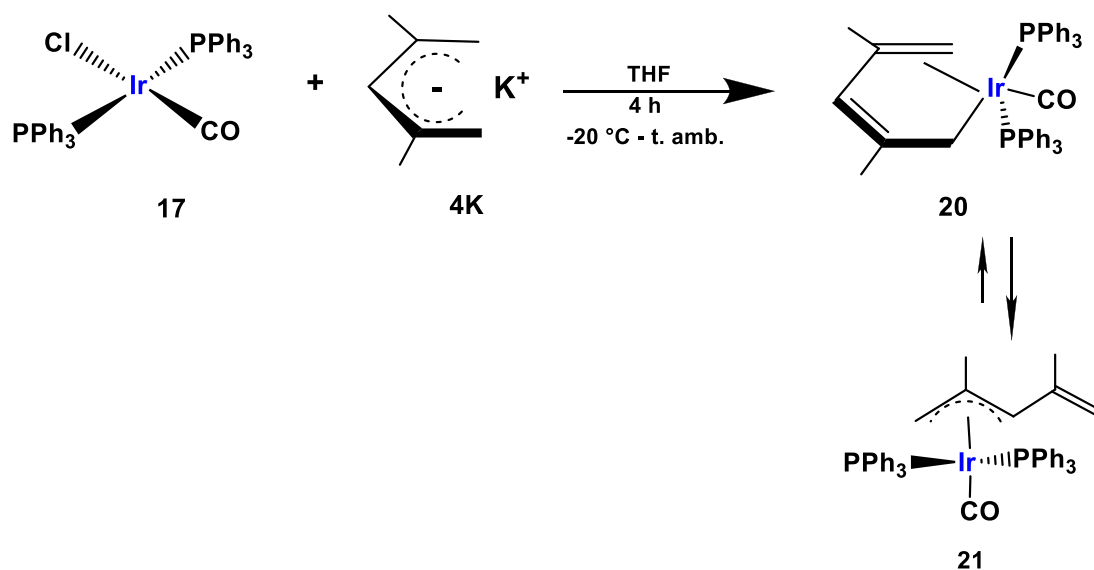


Figura 2.2 Representación ORTEP de la estructura cristalina de **19**

La reacción análoga con el ligante 2,4-dimetilpentadienilo (**4K**) da como resultado una mezcla en equilibrio de los productos (2,4-dimetil-1,4,5- η -pentadienilo)Ir(PPh₃)₂ (**20**), con un modo de enlace η^{2-1} y el (2,4-dimetil-1-3- η -pentadienilo)Ir(PPh₃)₂ (**21**) coordinado al iridio en un modo η^3 , predominando éste último en una relación 1.0:1.5. La menor solubilidad del compuesto **20** le permite cristalizar a partir de una mezcla THF/pentano, utilizando la técnica de difusión lenta.



Esquema 2.4 Reacción del complejo de Vaska (**17**) con el ligante **4K**

El análisis de resonancia magnética nuclear del compuesto fue realizado a una temperatura de -40 °C a partir de la disolución de los cristales de **20** en CD₂Cl₂, donde la principal diferencia entre ambos isómeros es el desplazamiento químico en RMN ¹³C {¹H} del C(1) en donde el compuesto **20** presenta un desplazamiento químico en δ = 22.2, observándose como un multiplete, debido al acoplamiento que presenta con el átomo de fósforo de la trifenilfosfina, mientras que para el compuesto **21** es un singulete en δ = 36.5, ya que no presenta acoplamiento con los átomos de fósforo debido a que se encuentra en posición *trans* con respecto al grupo carbonilo, lo cual se determina a partir del análisis de difracción de rayos X de cristal único, confirmando la misma estructura en estado sólido y en solución. (Figura 2.3).

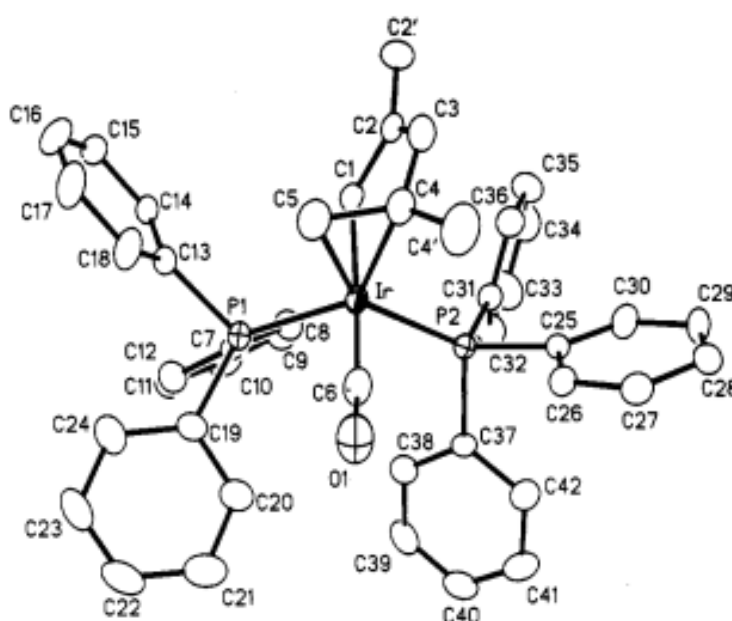
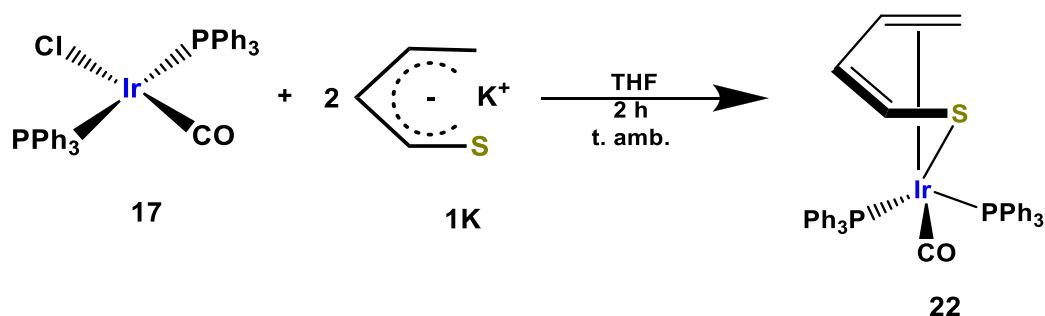


Figura 2.3 Representación ORTEP de la estructura cristalina de **20**

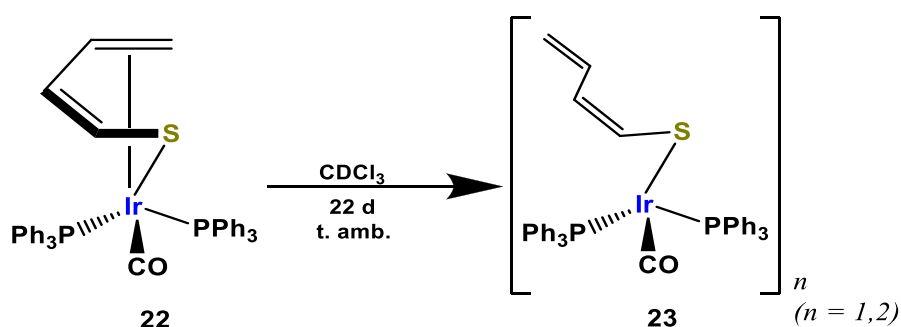
2.1.1.4 Reacción del *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] con el ligante tiapentadienilo (**1K**)

P. Gamero Melo¹⁹ *et. al* llevó a cabo la síntesis del compuesto (1-2,5-tiapentadienilo)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**22**) a partir de la reacción del complejo de Vaska, con dos equivalentes del compuesto **1K** disueltos en DMSO. La reacción se lleva a cabo en THF a temperatura ambiente durante de 2 horas, obteniendo un sólido crema con un punto de fusión de 140-143 °C y un rendimiento del 82%, esquema 2.5.



Esquema 2.5 Reacción del complejo de Vaska (**19**) con el ligante **1K**

Mediante el estudio de resonancia magnética nuclear de ¹H y ³¹P de **22** en CDCl₃ a temperatura ambiente se observó después de 22 días la transformación del modo de enlace del tiapentadienilo de un modo η^{2,1} a un modo η¹, donde el ligante tiapentadienilo adopta una estereoquímica E o una conformación S en (5-tiapentadienilo)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**23**), aunque también se propone la formación de un compuesto dimetalico, coordinando de igual manera, ambos centros metalicos a través de los átomos de azufre, esquema 2.6.



Esquema 2.6 Transformación de **22** al isómero coordinado η¹ (**23**)

El análisis espectroscópico de la reacción entre el complejo de Vaska y el tiapentadienuro de potasio se presenta en el capítulo de resultados y discusión con el correspondiente estudio comparativo con la reacción análoga utilizando el dioxotiapentadienilo (tablas 2.1-2.3).

2.2 Resultados y Discusión

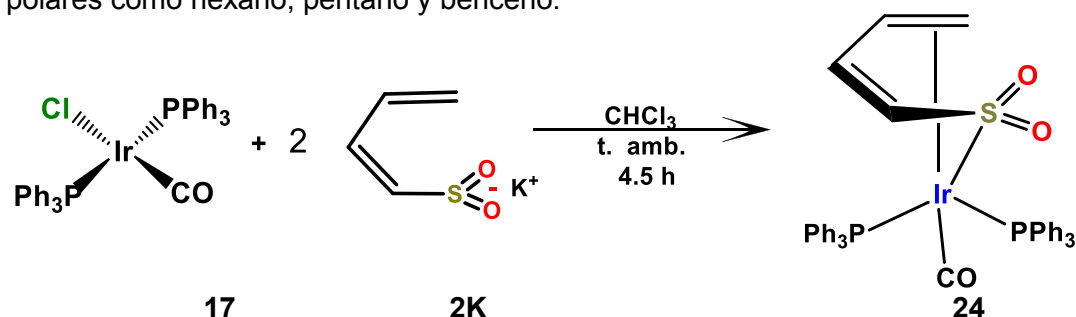
2.2.1 Síntesis de (1,2,5- η -CH₂=CH-CH=CH-SO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**24a**, **24b**)

La síntesis del compuesto **24** se llevó a cabo de acuerdo al esquema 2.6, en donde a una disolución del compuesto **17** en cloroformo, se le adiciona vía cánula de metal, una suspensión de la sal **2K** en dicho disolvente. Durante la optimización del método experimental, se observó que el compuesto **17** no reacciona cuantitativamente cuando la estequiometría es 1:1, encontrando un mayor rendimiento cuando se adiciona la sal **2K** en una relación 1:2.

La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, observando al inicio una disolución color amarillo intenso, en donde el compuesto **2K**, al ser insoluble en cloroformo, se aprecia como un sólido sobrenadante. Al paso de 4.5 horas la disolución se torna casi incolora con la presencia de KCl como un polvo blanquecino fino, como subproducto de reacción, además del exceso del compuesto **2K**. Mediante RMN de ¹H, se observa que la reacción no presenta un avance significativo desde 4.5 hasta 12 horas de seguimiento, observando siempre trazas del compuesto **17** sin reaccionar, además del exceso de **2K** precipitado en el medio de reacción.

La disolución resultante es concentrada aproximadamente a una cuarta parte de su volumen y posteriormente se induce con pentano la precipitación de un sólido blanquecino. Dicho sólido se deja sedimentar durante 12 horas, se filtra y se hacen dos o tres lavados con la mínima cantidad de THF para separar el precursor **17** sin reaccionar. Una vez filtrado el sólido, se seca a vacío durante cuatro horas, obteniendo un rendimiento del 44%.

El producto obtenido tiene un punto de fusión de 203-205 °C (funde con descomposición), es soluble en cloroformo y diclorometano, poco soluble en THF e insoluble en disolventes no polares como hexano, pentano y benceno.



Esquema 2.6 Reacción de síntesis del compuesto **24**

2.2.2 Caracterización espectroscópica de RMN del compuesto **24**

El espectro de RMN de ^1H de **24** (figura 2.4), presenta un patrón de señales donde el ligante dioxo-tiapentadienilo tiene un modo de coordinación $\eta^{2,1}$ a través del enlace olefínico terminal y el átomo de azufre; sin embargo, se observan dos juegos de señales correspondientes a un producto mayoritario **24a** y un compuesto minoritario **24b** en una relación 1.0:0.3.

Por lo anterior se procedió a realizar un monitoreo de la mezcla mediante la RMN ^1H , para saber si se favorecía alguno de los dos productos detectados. Después de 20 días a temperatura ambiente, la presencia de ambos compuestos permaneció constante, en la misma proporción que al inicio; por lo que se procedió a un tratamiento térmico (CDCl_3 , 60°C) en un tubo de RMN, con el objetivo de establecer si hubiese una preferencia termodinámica por alguno de los dos productos, encontrando resultados similares al monitoreo a temperatura ambiente, lo que indica que la mezcla de compuestos se encuentra en un equilibrio dinámico, que son independientes y suficientemente rígidos en solución.

La evidencia espectroscópica aunada a la similitud de las señales en la RMN justifica la propuesta de la formación de los isómeros **24a** y **24b**.

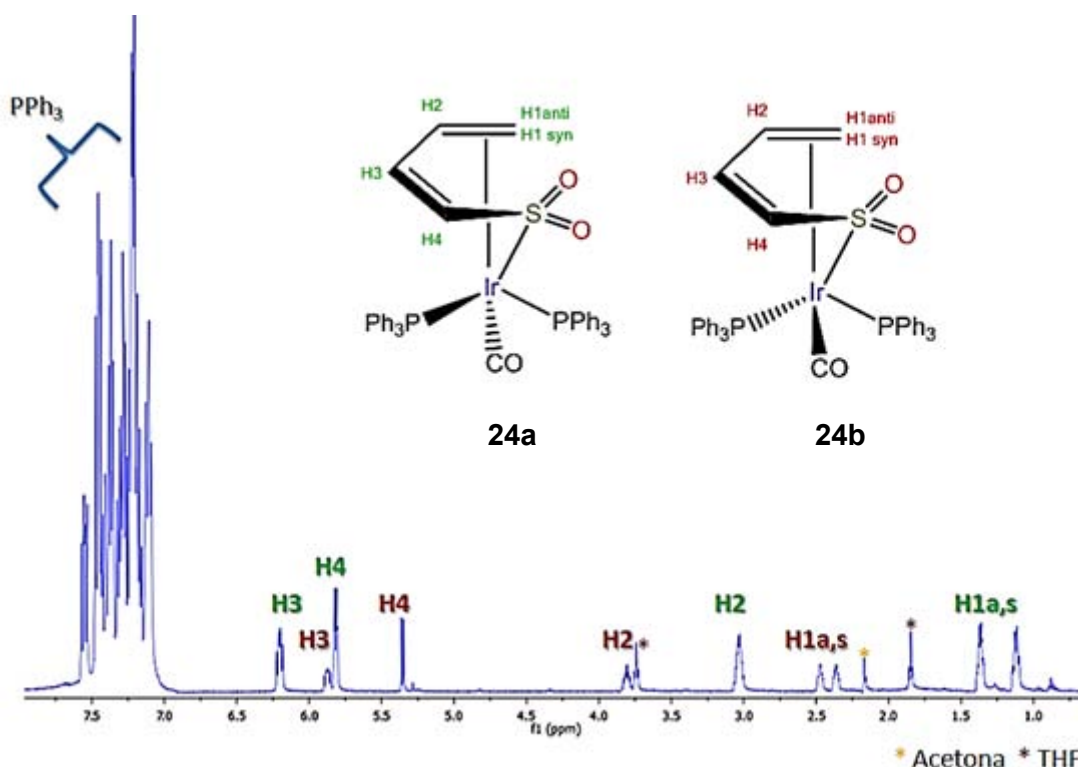


Figura 2.4 Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) del compuesto **24**

Se puede observar el juego de señales para los hidrógenos H1 y H2 del isómero **24a** se desplazan a menor frecuencia con respecto a las señales del producto minoritario **24b**, dichos desplazamientos se aprecian como señales complejas por el acoplamiento con las

trifenilfosfinas. Los hidrógenos H3 y H4 presentan la tendencia inversa, en donde los desplazamientos químicos del isómero mayoritario **24a** se observan a mayor frecuencia en comparación con **24b**. H3 muestra en ambos casos un mayor acoplamiento en comparación con H4. El espectro de RMN de ^1H da evidencia de un enlace olefínico coordinado y otro no coordinado, confirmando el modo de coordinación $\eta^{2,1}$ del dioxo-tiapentadienilo.

El espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (figura 2.5), muestra el mismo patrón de juegos de señales parecidas para ambos productos. Se aprecian dos señales en $\delta = 177.63$ (t, $J = 13.44, 10.55$ Hz) y $\delta = 172.62$ (t, $J = 7.67$ Hz), región característica para los ligantes carbonilo.

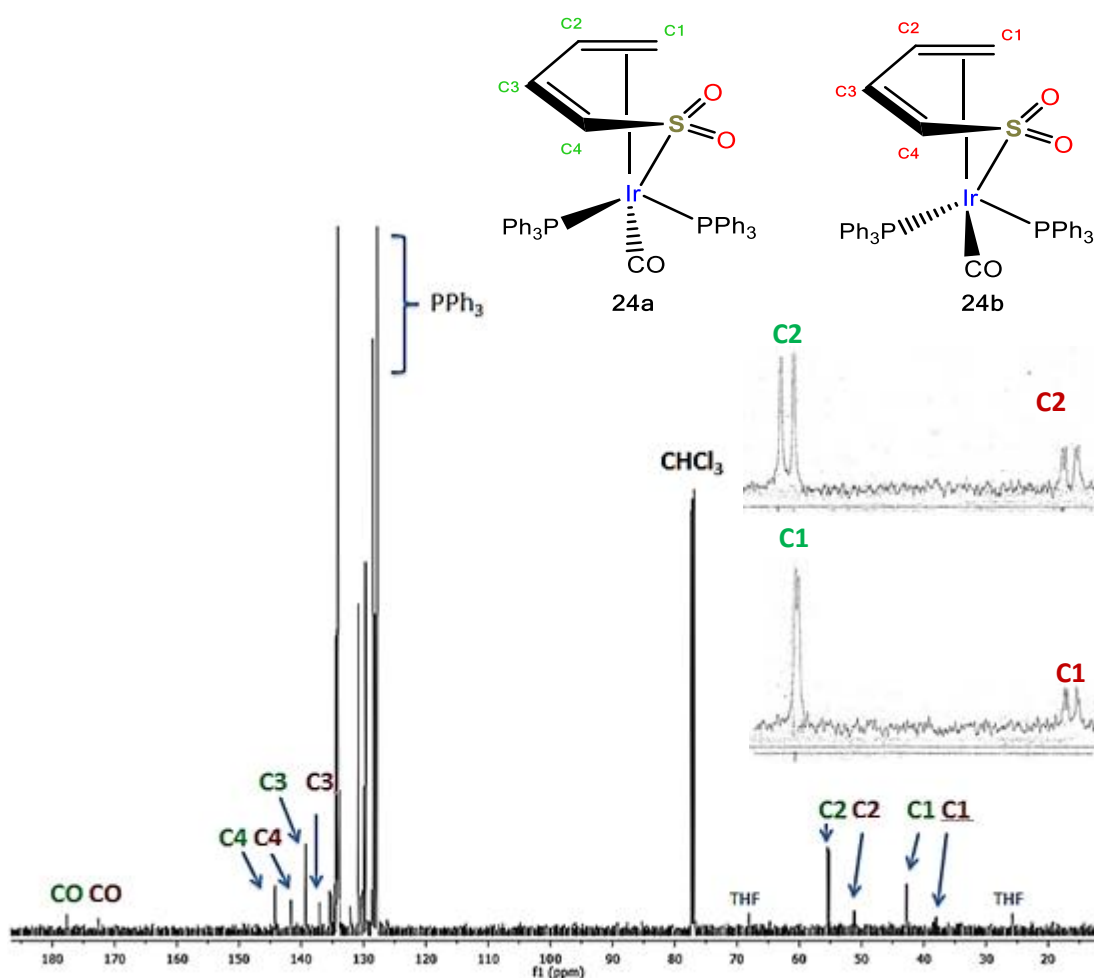


Figura 2.5 Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del compuesto **24a** y **24b**

Las señales correspondientes al compuesto **24a**, donde C1 ($\delta = 42.8$, d, $J_{\text{C-P}} = 5.8$ Hz) y C2 ($\delta = 55.3$, d, $J_{\text{C-P}} = 24$ Hz) aparecen como dobletes a baja frecuencia debido a la coordinación al centro metálico, destacando una constante de acoplamiento mayor $J_{\text{C-P}}$ de C2, la cual refleja la influencia *trans* de la fosfina ubicada del lado abierto del ligante. Los desplazamientos químicos de los carbonos C3 ($\delta = 139.3$, s) y C4 ($\delta = 144.21$, t, $J = 2.8, 7.7$ Hz), se localizan, como es de esperarse en desplazamientos correspondientes a olefinas no coordinadas,

siendo C3 el que se encuentra a mayor frecuencia, lo cual se confirma mediante un experimento bidimensional HETCOR.

En el caso del compuesto minoritario **24b** resulta interesante observar el desdoblamiento como doble de dobles, de las señales correspondientes a C1 ($\delta = 37.9$, dd, $J = 5.8, 26.87$ Hz) y C2 ($\delta = 51.1$, dd, $J = 5.8, 24.0$ Hz), cuyas constantes de acoplamiento dan evidencia del efecto *trans* que ejerce la fosfina ubicada del lado abierto del ligante en C2, mientras que en C1 dicho efecto lo ejerce la fosfina que se encuentra en el vértice del ligante, lo que fundamenta el arreglo espacial propuesto para este compuesto.

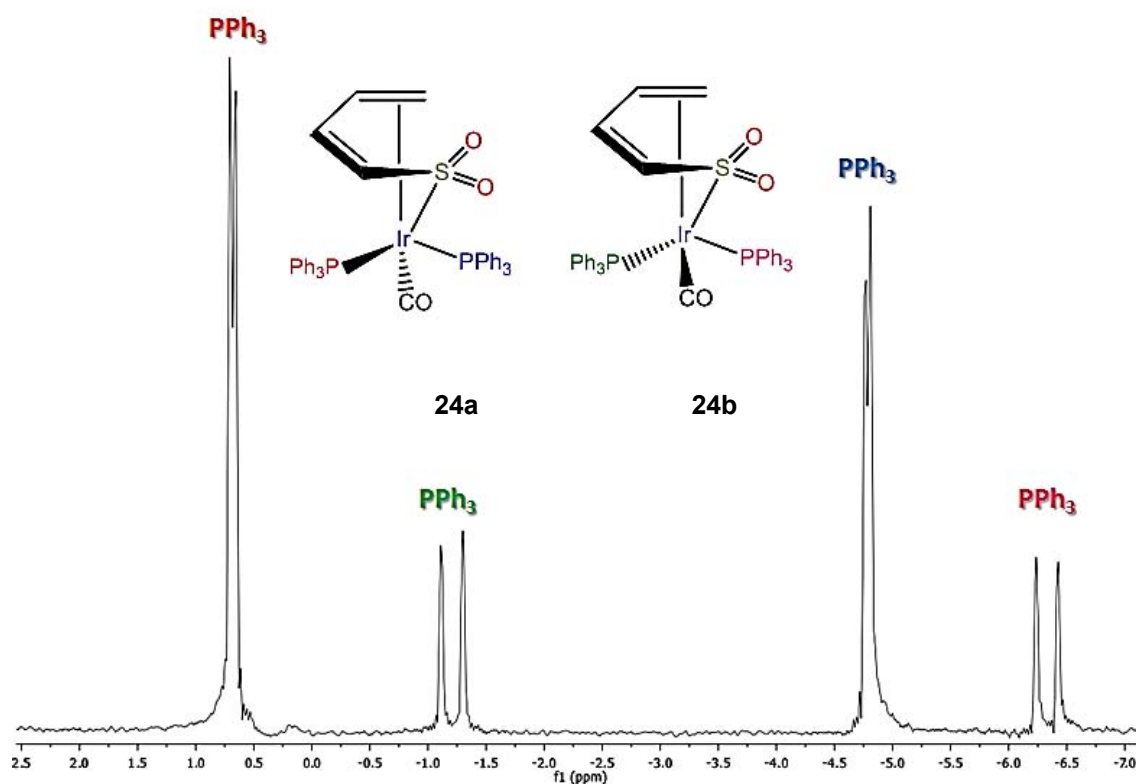


Figura 2.6 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del compuesto **24a** y **24b**

De la espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (figura 2.6), cabe mencionar que, de acuerdo a compuestos análogos reportados con ligantes pentadienilo y fosfinas terciarias, el desplazamiento de la fosfina coordinada del lado abierto del ligante dioxo-tiapentadienilo, siempre tiende a desplazarse a menor frecuencia, asignando de esta manera ambos desplazamientos químicos.^{40a} La constante de acoplamiento $J_{\text{P-P}} = 37.86$ Hz para las fosfinas del producto minoritario **24b** es considerablemente mayor a la constante $J_{\text{P-P}}$ de **24a** (10.9 Hz), esto debido al acomodo de las fosfinas alrededor del ligante asimétrico dioxo-tiapentadienilo, cuya influencia en la densidad electrónica de dichos núcleos les distingue magnéticamente.

Se propone entonces, que en el caso de **24a**, uno de los ligantes PPh_3 se encuentra en el lado abierto del dioxo-tiapentadienilo mientras que el otro ligante PPh_3 se encuentra en uno de los vértices y del mismo lado del fragmento SO_2 , y el ligante CO estará en dirección opuesta al fragmento mencionado.

En el isómero minoritario **24b**, al igual que **24a**, uno de los ligantes PPh_3 se encuentra del lado abierto del dioxo-tiapentadienilo, mientras que los ligantes PPh_3 y CO intercambian su posición.

Existen compuestos análogos reportados por Bleeke, del tipo pentadienilo-rutenio-fosfinas,^{40a} donde establece por medio de un estudio de RMN a baja temperatura ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) que una de las fosfinas se encuentra invariablemente del lado abierto del ligante pentadienilo, mientras que la otra se encuentra debajo del vértice de C2.

También se encuentran complejos tipo medio sándwich azapentadienilo-rutenio-fosfinas, reportados por A. Reyna,^{40b} en donde a partir de la sustitución de una fosfina terciaria (PPh_3) por una fosfina secundaria (PPh_2), se obtiene una mezcla de isómeros, la cual al ser caracterizada inequívocamente por RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se determina que la diferencia entre isómeros se debe al acomodo espacial de las fosfinas, ya que en un isómero, la fosfina PPh_2 se ubica del lado abierto del ligante azapentadienilo y la fosfina terciaria PPh_3 en uno de los vértices de dicho ligante, mientras que en el otro isómero dichas posiciones se intercambian.

De acuerdo a lo anterior, la isomería observada en estos compuestos de tipo medio-sandwich no radica en el modo de enlace ni en la conformación espacial del dioxo-tiapentadienilo, sino en la distribución de los sustituyentes PPh_3 y CO respecto a dicho ligante, en donde el ambiente estérico fundamentalmente, y el ambiente electrónico de los sustituyentes determinan la formación de los dos isómeros y como se observa no hay una preferencia significativa por alguno de estos.

2.2.3 Caracterización espectroscópica de infrarrojo del compuesto **24**

En la figura 2.7 se muestra el espectro de infrarrojo (KBr) de los isómeros **24a** y **24b**, el cual es de gran utilidad en la identificación del grupo carbonilo, cuya frecuencia de estiramiento $\nu_{\text{C=O}}$ se encuentra en 1990 cm^{-1} como una señal muy intensa en la región característica para este ligante.

Es interesante observar que se tiene una sola banda, lo que sugiere un posible traslape debido a la semejanza estructural de los isómeros.

Las frecuencias de estiramiento del enlace $\nu_{S=O}$ se asignan en 1046 (sim), 1094 y 1159 (asim) cm^{-1} . Dichas bandas, se desplazan ligeramente a mayor frecuencia con respecto al compuesto **14** (1029 (sim), 1086 y 1145 (asim) cm^{-1}) descrito en el capítulo uno, el cual es un complejo rico en electrones con ligantes trimetilfosfina, con capacidad donadora σ . En el caso del compuesto **24**, la presencia de los ligantes PPh_3 , los cuales son donadores σ pero también aceptores π y la presencia del grupo carbonilo, contribuye de manera importante al efecto retrodonador en el centro metálico, por lo que el grupo sulfona no es tan buen aceptor como en el caso de **14**.

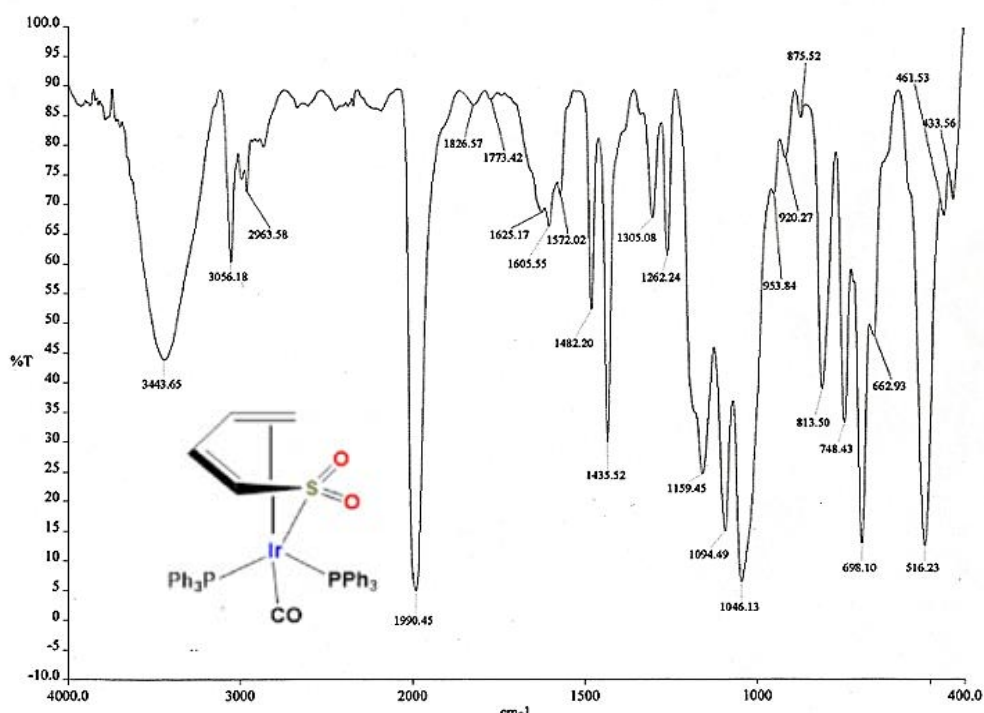


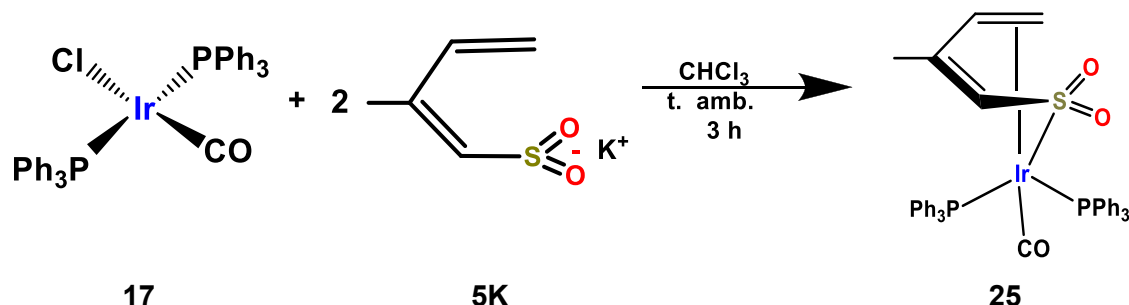
Figura 2.7 Espectro de infrarrojo (KBr) de **24**

2.2.4 Síntesis y caracterización de $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**25a**, **25b**)

Con base en los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización del compuesto **24**, en donde se obtiene una mezcla de isómeros, se realizó la síntesis del compuesto análogo $[(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**25**) utilizando como precursor la sal metilada del dioxo-tiapentadienuro de potasio **5K**, con el objetivo de comparar la reactividad de esta sal con la **2K**. En **5K** se buscó inducir un efecto tanto estérico como inductivo, al sustituir un metilo en el C3, buscando establecer si habría una mayor selectividad en el producto de la reacción de **5K** y **19**.

La reacción se llevó a cabo empleando condiciones experimentales análogas a las descritas para el compuesto **24**, observando que la sal **5K** es mucho más reactiva que **2K**, por lo que el tiempo de reacción se redujo a tres horas, probablemente debido a que **5K** posee una mayor solubilidad en cloroformo.

Se obtuvo un sólido blanquecino, con un rendimiento del 57%, el cual tiene un punto de fusión de 210- 213 °C y funde con descomposición. El compuesto **25** es soluble en cloroformo, diclorometano y THF, e insoluble en pentano, hexano y benceno.



Esquema 2.7 Síntesis del compuesto $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{CHCMeCHSO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

2.2.5 Caracterización espectroscópica de RMN de **25a** y **25b**

En el espectro de RMN de ^1H (figura 2.7) se observa, al igual que en el compuesto **24**, la presencia de dos isómeros **25a** y **25b**, en este caso en una relación 1:2, prevaleciendo el modo de coordinación $\eta^{2,1}$.

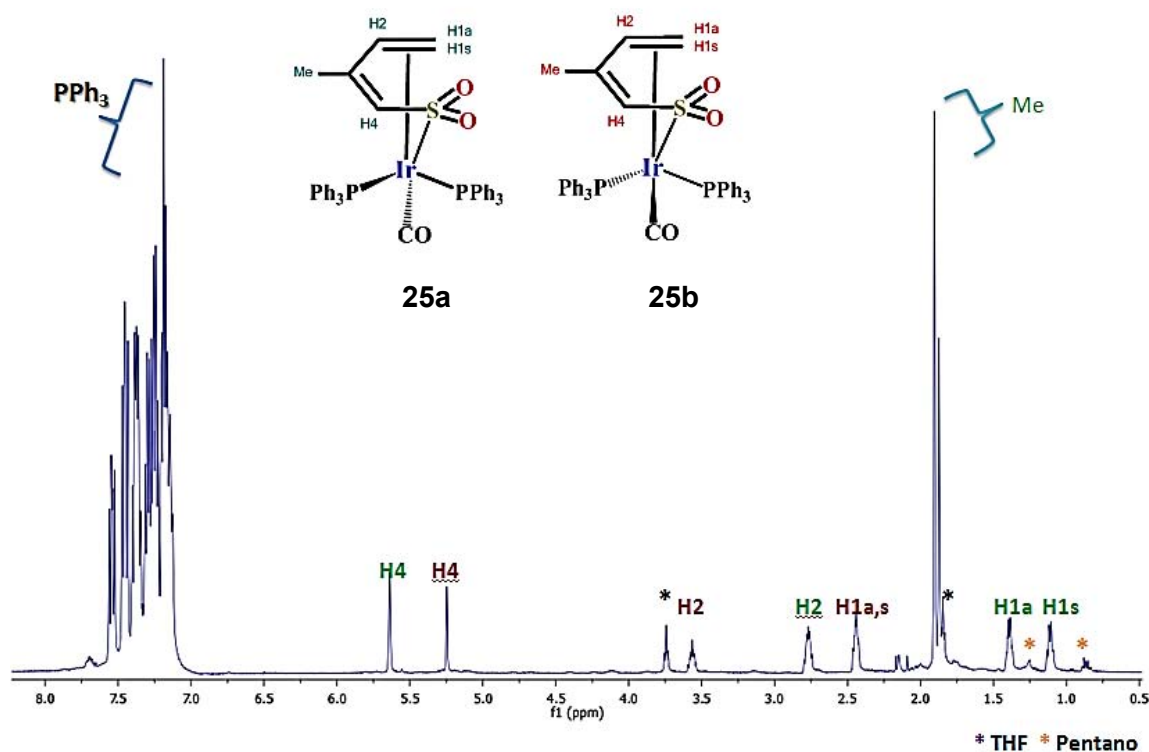


Figura 2.7 Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de los isómeros **25a** y **25b**

De acuerdo a lo anterior, la distribución de los ligantes PPh_3 y CO en el compuesto de tipo medio-sandwich es independiente del tipo de ligante dioxo-tiapentadienilo empleado; sin embargo, es evidente que la presencia del grupo metilo favorece la formación del isómero minoritario, obteniéndose en una relación 0.5:1 *versus* 0.3:1.0 para el derivado de **2K**.

La RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura 2.8), confirma lo observado en la RMN de ^1H y los desplazamientos químicos de **25a** y **25b**, como era de esperarse son muy parecidos a los isómeros **24a** y **24b**, como se aprecia en las Tablas 2.1 y 2.2.

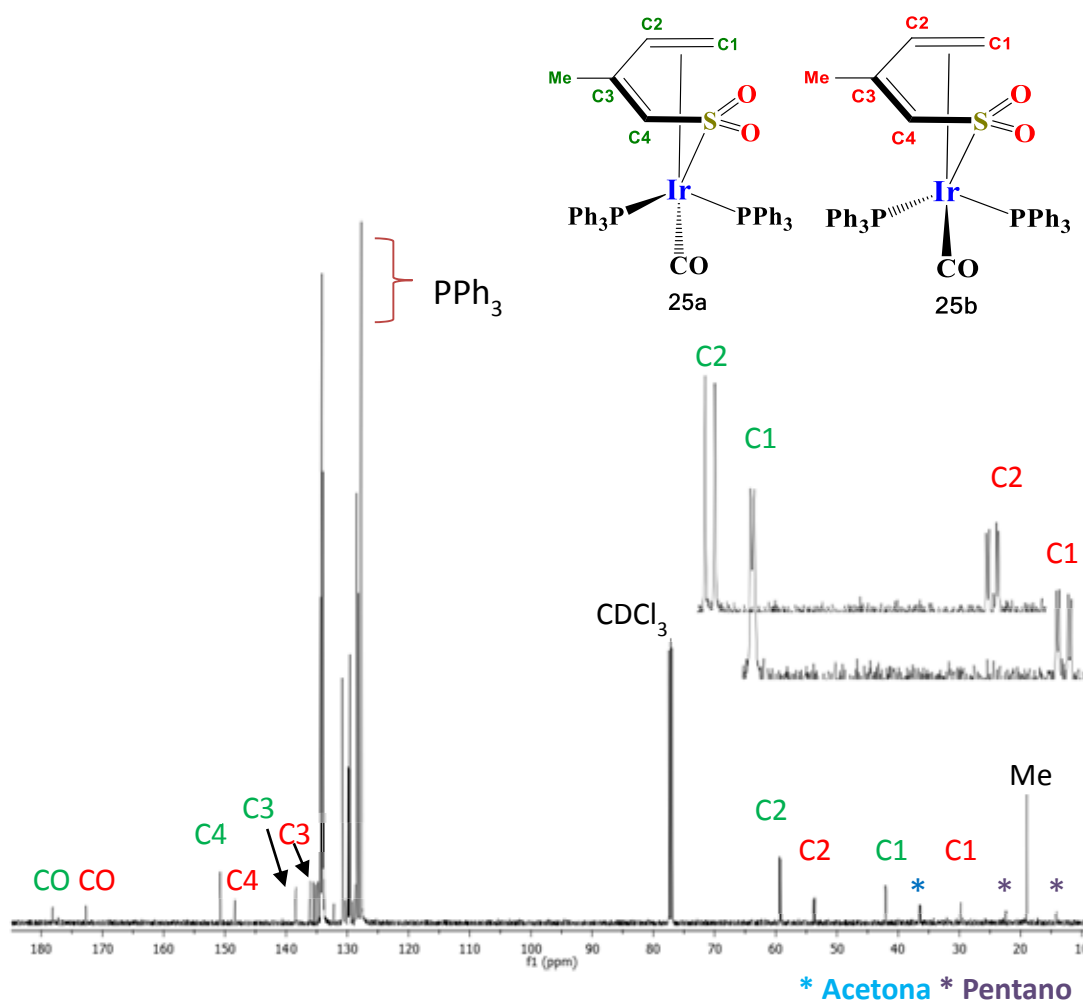


Figura 2.8 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) del compuesto **25a** y **25b**

2.2.6 Caracterización espectroscópica de infrarrojo de **25a** y **25b**

En la figura 2.9 se muestra el espectro de infrarrojo (KBr) de los compuestos isómeros de **25a** y **25b**, donde se vuelve a observar una sola banda en 1987 cm^{-1} , aunque es ancha en la parte superior derecha, lo que sugiere un posible traslape de los carbonilos de ambos isómeros. La banda de estiramiento $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ está en una frecuencia muy parecida a la observada para los isómeros **24** (1990 cm^{-1}).

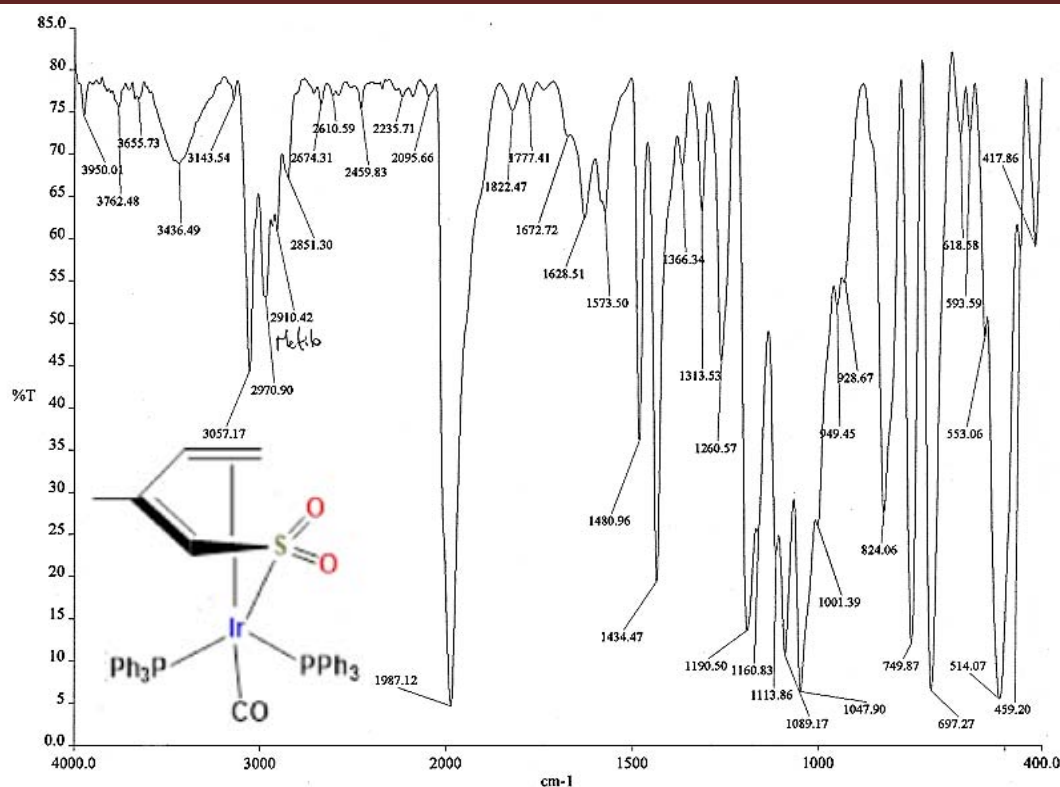


Figura 2.9 Espectro de infrarrojo del compuesto 25

2.3 Estudio comparativo de la reactividad del complejo de Vaska frente al ligante tiapentadienilo (24) y dioxo-tiapentadienilo (24a, 24b, 25a, 25b).

Se presenta el estudio comparativo de resonancia magnética nuclear del catalizador de Vaska **17** con los ligantes tiapentadienilo, (1-2,5-tiapentadienilo)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**22**) y dioxo-tiapentadienilo (**24a,b** y **24a,b**) en donde se conserva en ambos el modo de coordinación $\eta^{2,1}$ de acuerdo a la semejanza de sus desplazamientos químicos descritos en las Tablas 2.1 y 2.2.

La diferencia en la reactividad de los ligandos radica, en el caso del ligante tiapentadienilo, en la presencia de una especie coordinada únicamente a través del átomo de azufre y sin la coordinación de ambas insaturaciones (5-CH₂=CH-CH=CH-S)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**23**); en contraste, el ligante dioxo-tiapentadienilo muestra la presencia de mezclas de isómeros, incluso cuando se emplea este ligante metilado en la posición C3, lo cual se atribuye a la falta de planaridad de dicho ligante.

Adicionalmente se establece un estudio comparativo de la frecuencia de estiramiento del enlace $\nu_{C\equiv O}$ en el infrarrojo para los compuestos **17**, **18**, **22**, **24** y **25**, estableciendo la influencia del ligante L en compuestos de iridio del tipo [(L)Ir(CO)(PPh₃)₂], siendo el bióxido de azufre (SO₂) en el compuesto **20**, el ligante con mayor contribución en el efecto

retrodonador hacia el centro metálico, lo que provoca el desplazamiento a mayor frecuencia de la banda de estiramiento $\nu_{C\equiv O}$ en comparación con el complejo de Vaska (**17**).

Por otra parte, se observa que la presencia del grupo SO_2 en el ligante dioxo-tiapentadienilo también influye en una mayor capacidad retrodonadora en comparación al ligante tiapentadienilo, lo cual se deduce al observar que la banda $\nu_{C\equiv O}$ correspondiente al compuesto **22** se desplaza a una frecuencia menor. En el caso **24** y **25**, la capacidad aceptora π del CO es mayor que para el complejo **18**, observándose lo opuesto al comparar **24** y **25** con **22**.

La frecuencia de estiramiento simétrica correspondiente al enlace $\nu_{S=O}$, del grupo SO_2 en los compuestos **18**, **24** y **25**, no presenta variaciones significativas entre estos, debido a que la coordinación de dicho grupo deriva en una contribución retrodonadora al centro metálico en los tres complejos, sin embargo es evidente una mayor capacidad aceptora π en los complejos con el dioxo-tiapentadienilo, desplazando a frecuencias menores las bandas de estiramiento características, con respecto a la de SO_2 no coordinada

Tabla 2.1 Estudio comparativo de RMN ^1H de los compuestos **22**, **24a**, **24b**, **25a** y **25b** en CDCl_3 .

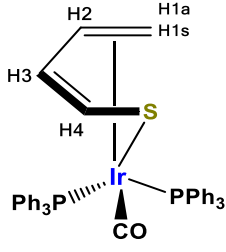
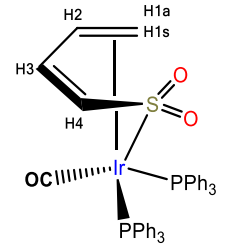
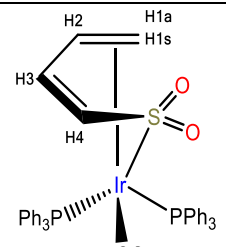
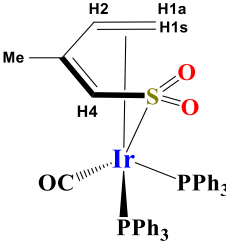
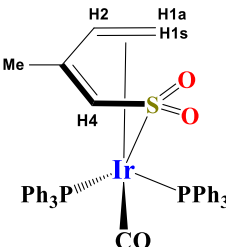
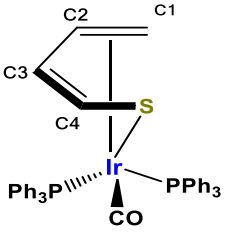
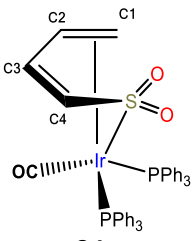
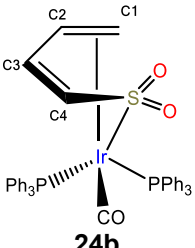
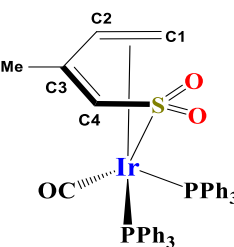
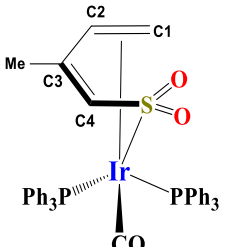
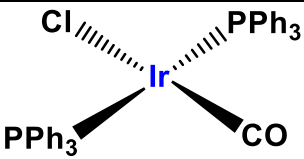
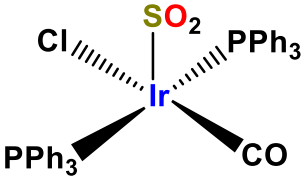
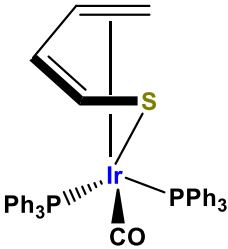
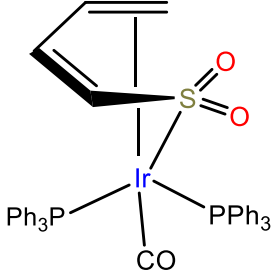
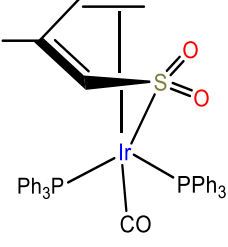
Compuesto	H1 sin anti	H1 anti	H2	H3	H4	PPh_3	Me
 <p>22</p>	1.85 (d, $J=8.1$)	2.60 (a)	4.16 (a)	5.72 (a)	5.45 (d $J=6.2$)	7.24 (m, 15H) 7.31 (m, 15H)	
 <p>23a</p>	1.12 (a)	1.37 (a)	3.02 (a)	6.19 (m)	5.81 (dd, $J=2.8,$ 7.7)	7.04-7.32 (m, 30 H)	
 <p>24b</p>	2.35 (a)	2.46 (a)	3.80 (a)	5.82 (m)	5.35 (d, $J=5.8$)	7.32- 7.55 (m, 30H)	
 <p>25a</p>	1.10 (a)	1.39 (a)	2.77 (a)		5.64 (s)	7.10- 7.35 (m, 30H)	1.90 (s)
 <p>25b</p>	2.44 (a)	2.44 (a)	3.56 (a)		5.24 (s)	7.35- 7.57 (m, 30H)	1.87 (s)

Tabla 2.2 Estudio comparativo de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **22**, **24a**, **24b**, **25a** y **25b** (CDCl_3).

Compuesto	C1	C2	C3	C4	CO	Me	^{31}P
 <p>22</p>	31.70 (a)	58.58 (a)	130.79 (a)	129.10 (a)	174.28 (t, J=6.1)		-1.41 (d, J=37.2) -7.76 (d, J=37.2)
 <p>24a</p>	42.78 (d, J=5.8)	55.34 (d, J=24.0)	139.29 (s)	144.21 (t, J=7.7)	177.63 (t, J=10.5)		0.67 (d, J=10.9) -4.81 (d, J=10.9)
 <p>24b</p>	37.95 (dd, J=5.8, 26.87)	51.15 (dd, J=5.8, 24.0)	137.08 (s, a)	141.65 (d, J=5.8)	172.62 (t, J=7.67)		-1.07 (d, J=37.86) -6.26 (d, J=37.89)
 <p>25a</p>	42.04 (d, J=6.7)	59.22 (d, J=24.0)	138.41 (m)	150.75 (s, a)	178.04 (t, J=11.5)	19.10 (s)	0.64 (d, J=10.9) -4.81 (d, J=38.2)
 <p>25b</p>	36.35 (dd, J=6.7, 24.9)	53.76 (dd, J=5.7, 24.9)	134.26 (d, J=29.65)	148.37 (s, a)	172.71 (t, J=10.8)	19.10 (s)	-1.17 (d, J=38.2) -6.01 (d, J=38.2)

δ (ppm), (s)= singulete, (m)= multiplete, (a)= señal ancha, (d)= doblete, (t)= triplete, J= constante de acoplamiento (Hz), (dd)= doble de dobles, (dt)= doble de triples

Tabla 2.3 Estudio comparativo de las frecuencias de estiramiento $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) en el infrarrojo (KBr) de los compuestos 17, 18, 22, 24 y 25

Compuesto	ν_{CO} (cm^{-1})	ν_{SO_2} (cm^{-1})
 <p>17</p>	1956	-
 <p>18</p>	2020	1048 (sim) 1198, 1185 (asim)
 <p>22</p>	1982	-
 <p>24</p>	1990	1046 (sim) 1160, 1095 (asim)
 <p>25</p>	1987	1048 (sim) 1191, 1089 (asim)

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedimientos de laboratorio, reactivos y condiciones experimentales utilizados.

Toda la manipulación fue desarrollada utilizando la técnica Schlenk en una línea de vacío utilizando argón como atmósfera inerte (figura 3.1). Los disolventes empleados se secaron y destilaron siguiendo los métodos estándar bajo atmósfera de argón, (THF: Na⁰/benzofenona; acetona: K₂CO₃; cloruro de metileno, cloroformo y nitrometano: CaCl₂).

Los compuestos químicos para la síntesis de precursores, así como disolventes próticos, se adquirieron directamente de Sigma-Aldrich, Strem Chemicals, Merck, J.T. Baker y los disolventes deuterados de Cambridge Isotopes. Los tanques de argón, nitrógeno y monóxido de carbono de INFRA.



Figura 3.1 Línea de vacío / atmósfera inerte

En el caso de las reacciones bajo atmósfera de CO, se utilizó un reactor cilíndrico de vidrio de alta presión con un manómetro adaptado a un sistema tubular en forma “T” con dos válvulas de paso, como se muestra en la figura 3.2.

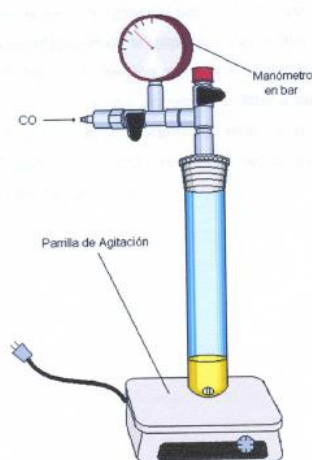
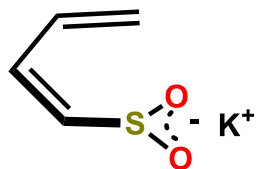


Figura 3.2 Reactor de vidrio de alta presión

3.2 Síntesis de precursores

3.2.1 Síntesis de la sal $[K^+(O_2SCHCHCH_2)]$ (**2K**)⁹



En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético, se añadieron 2.0 g (12.82 mmol) de *ter*-butóxido de potasio (previamente pesado bajo atmósfera inerte) en 80 ml de THF recién destilado.

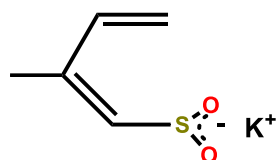
A la solución resultante se le adicionaron lentamente una disolución de 2.5 g (21.26 mmol) de 2,5-dihidrotiofeno-1,1-dióxido en 20 mL de THF.

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, terminada la adición, se dejó la suspensión formada con agitación constante por 1h. Se observó una decoloración de la suspensión de un amarillo mostaza a un color crema pálido. A la suspensión resultante se le evaporó el disolvente y el sólido se lavó 5 veces con THF (15 mL).

El sólido se secó a vacío por 4h. Se obtuvieron 2.76 g (17.66 mmol) de compuesto, que representa un rendimiento del 90.1% con respecto al reactivo limitante.

El producto final es un sólido color crema. Como se mencionó es importante resguardar el compuesto en un matraz Schlenk bajo atmosfera inerte, ya que es altamente higroscópico, aunque cabe mencionar que no reacciona con el agua, al hidratarse, puede afectar la estequiometria empleada en reacciones posteriores, también se recomienda la previa sublimación de los reactivos para garantizar su pureza.

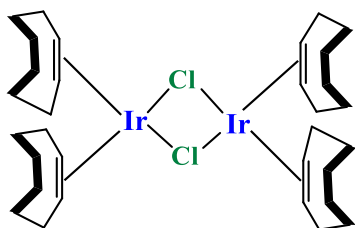
3.2.2 Síntesis de la sal $[K^+(O_2SCHMeCHCH_2)]$ (**5K**)²⁰



En un Schlenk provisto de agitador magnético, se colocan 200 mg (1.78 mmol) de *ter*-butóxido de potasio previamente medidos en caja de guantes y se le adicionan 20 mL de THF recién destilado.

En otro Schlenk se colocan se colocan 250 mg (1.89 mmol) de 3-metil-2,5-dihidrotiofeno-1,1-dióxido en 20 mL de THF. Posteriormente se adiciona la solución vía cánula a la solución de *ter*-butóxido de potasio y la reacción se lleva a cabo durante 75 minutos a temperatura ambiente. Finalmente se elimina el disolvente mediante vacío y el sólido se lava 5 veces con 5 mL de THF en cada lavado y se seca a vacío durante 3 horas. El producto que se obtiene es un sólido color blanco, con un rendimiento del 87% (1.64 mmol, 280.0 mg), con un punto de fusión mayor a 300 °C. El sólido se resguarda bajo atmósfera inerte en un matraz Schlenk.

3.1.3 Síntesis del dímero $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ (**13**)²¹



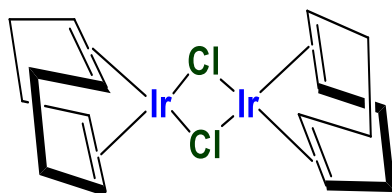
En un matraz bola de 250 mL provisto de agitador magnético se adaptó un condensador con entrada de corriente de argón y se agregaron 5.0 g de hexacloroiridato (IV) de amonio (0.01 mmol), previamente pesados en caja de guantes.

Posteriormente se añadieron 100 mL de una mezcla de isopropanol/agua (1:3), que anteriormente fue desgasificada en un matraz Schlenk y 10 mL de cicloocteno.

La mezcla se llevó a reflujo con corriente continua de argón y una agitación vigorosa por 4 horas. Después de dejar enfriar la reacción, se filtró la suspensión a un matraz Schlenk donde se separa la mezcla isopropanol/agua quedando una fracción concentrada color naranja con apariencia aceitosa.

Una vez concentrado el producto, se agregó etanol a 0°C, obteniendo un sólido amarillo naranja, al cual se le hicieron lavados nuevamente con etanol. Se llevó a sequedad a vacío durante 4 horas y se resguardó saturado con atmósfera de argón. El rendimiento de la reacción fue de 6.21 g, lo que corresponde a un rendimiento del 69% (6.9 mmol). El compuesto tiene un punto de fusión de 148°C y funde con descomposición.

3.1.4 Síntesis del dímero $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (**5**)²¹

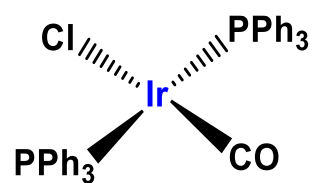


En un matraz bola de 250 ml provisto de agitador magnético se adaptó un condensador con entrada de corriente de argón y se agregaron 2.0 g de $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5.6 mmol), así como 6 mL de 1,5-ciclooctadieno (55.5 mmol) y 35 mL de etanol al 95%. La mezcla se llevó a reflujo durante

24 horas bajo agitación y corriente continua de argón. Después del tiempo de reflujo se formó una suspensión rojo intenso que se transfirió antes de llegar a temperatura ambiente a un matraz Schlenk y se puso en refrigeración durante 16 horas para precipitar el producto.

Posteriormente se filtró el sólido y se lavó 5 veces con 15 mL de metanol frío hasta eliminar todo el 1,5-ciclooctadieno sin reaccionar. El producto se secó a vacío durante 12 horas, obteniendo 1.338 g de un sólido rojo cristalino, que corresponde a un 70.37% de rendimiento y tiene un punto de fusión mayor a 200 °C con descomposición.

3.1.5 Síntesis del compuesto *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**17**)³⁶



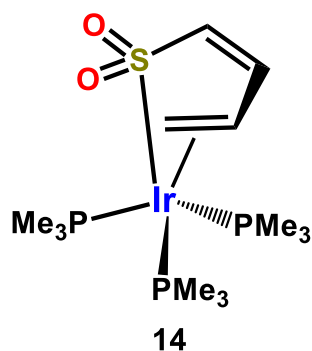
rojizo.

En un reactor de vidrio de presión provisto de una barra magnética, se agita durante 10 minutos una solución con 400 mg de [Ir(cod)Cl]₂ (0.59 mmol) en 100 mL de una mezcla de CH₂Cl₂/Hexano (1:1), bajo corriente continua de argón, dicha solución es de color naranja

Posteriormente se adapta un manómetro de acero inoxidable a la boca del reactor y se intercambia la atmósfera inerte por una corriente de CO a 1 atm de presión, durante 1 hora con agitación constante. La solución adquiere un color amarillo claro, formándose un precipitado del mismo color, el cual es filtrado y secado a vacío durante 1 hora. El producto es lavado tres veces con 15 mL de hexano o hasta no observar coloración alguna en el disolvente. Se obtuvieron 0.61 g (0.78 mmol) del producto, correspondientes al 65% de rendimiento, con un punto de fusión de 210-212 °C con descomposición.

3.3 Síntesis de compuestos de iridio con el ligante dioxo-tiapentadienilo.

3.3.1 Síntesis de $[(1,2,5-\eta\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHSO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]$ (**14**)



En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético se disuelven 300.0 mg (0.33 mmol) del compuesto dimérico $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ en 30 mL de THF recién destilado y se somete a agitación constante en un baño de etanol/nitrógeno líquido a -60°C bajo atmósfera inerte de argón, la coloración de esta solución es amarillo naranja.

A esta solución se le añade cuidadosamente 0.21 mL de PMe_3 (2.0 mmol) disueltos en 10 mL de THF en un matraz bola. El proceso de la adición consiste en transferir la solución de fosfina al matraz Schlenk, gota a gota de forma constante con ayuda de una cánula de metal. Terminada la adición, la mezcla adquiere un color amarillo ámbar, por la formación del complejo reactivo $\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3$.

Posteriormente se agregan 106.0 mg (0.67 mmol) de la sal **2K**, disuelta en 20 mL de THF, transfiriendo de igual manera por cánula.

Debido a la poca solubilidad de la sal en dicho disolvente, se agrega poco a poco THF y la adición al matraz se realiza con agitación vigorosa para poder homogeneizar la mezcla de reacción.

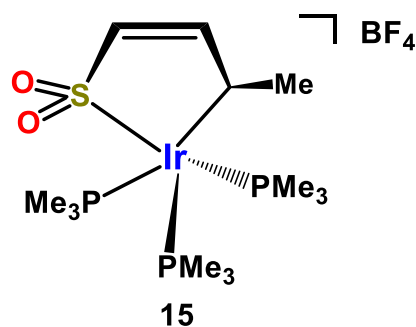
Una vez hecha la adición del butadiensulfoniluro de potasio, se retira el baño de etanol, se deja llegar a temperatura ambiente la reacción y se agita durante 1 hora 30 minutos.

Terminada la reacción se observa la precipitación de KCl como polvo fino blanquecino, el cual se separa por filtración vía cánula. La solución se evapora a vacío con una trampa intermedia entre el matraz Schlenk y la línea de vacío.

Al sólido resultante, de un color amarillo café, se le hacen dos lavados de 4 o 5 mL de acetona cada uno (degasificada previamente), hasta obtener un sólido color crema (el residuo de los lavados con acetona es de un color ámbar).

El producto se lleva a sequedad con vacío, dando un rendimiento del 52% (184 mg, 0.35 mmol). El sólido color crema funde entre $224\text{-}228^\circ\text{C}$ con descomposición. **ESI+TOF m/z**: 539.1039 uma (error = 0.2948 ppm). **Análisis Elemental** (P.M: 538.10 g/mol), teórico (C, 29.04%; H, 6.00%), experimental (C, 29.58%; H, 6.16%)

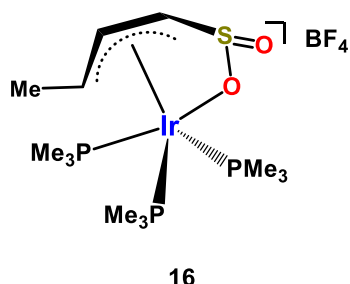
3.3.2 Síntesis de $[(2,5\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{-CH=CH-CH=SO}_2)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3](\text{BF}_4)]$ (**15**)



En un matraz Schlenk provisto con agitador magnético se disuelven 100 mg (0.19 mmol) del compuesto **14** en 20 mL de THF, se coloca un baño de etanol / nitrógeno líquido a una temperatura de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y se adicionan cuidadosamente $25\ \mu\text{L}$ (0.186 mmol) de ácido tetrafluorobórico ($\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$), manteniendo la agitación. Se observa la precipitación instantánea de un sólido blanco, al finalizar el tiempo de

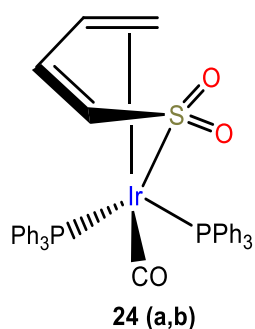
agitación se filtra la solución y el sólido se seca a vacío durante 1 hora, dando un rendimiento del 80% (95.0 mg, 0.15 mmol). Dicho sólido blanco descompone a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y no funde a temperaturas menores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. **ESI+TOF m/z:** 539.1038 uma (error= 0.0556 ppm). **Análisis elemental** (P.M.: 626.11 g/mol), teórico (C, 24.97%; H, 5.32%), experimental (C, 24.95%; H, 4.92%).

3.3.3 Síntesis de $[(2\text{-}4,6\text{-}\eta\text{-CH}_3\text{CHCHCHSO}_2)](\text{BF}_4)]$ (**16**)



En un tubo de resonancia magnética nuclear se disolvieron 30 mg del compuesto **15** en aproximadamente 3 mL de etanol- d_6 o acetona- d_6 sellando el tubo con septo, observando la aparición de un sólido cristalino color amarillo pálido. Dicho sólido descompone a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y no funde a temperaturas menores a $250\text{ }^\circ\text{C}$. **ESI+TOF m/z:** 539.1038 uma (error= 0.0667 ppm). **Análisis elemental** (P.M.: 626.11 g/mol) teórico (C, 24.97%; H, 5.32%), experimental (C, 25.09%, 5.13%)

3.3.4 Síntesis de $(1,2,5\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH-SO}_2)\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**24a**, **24b**)

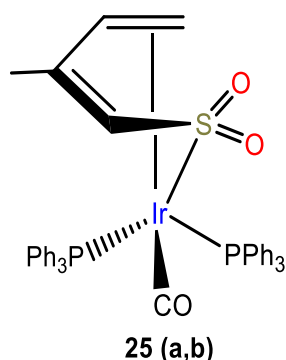


En un matraz Schlenk provisto con agitador magnético se disuelven 250 mg (0.35 mmol) del complejo $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en 25 mL de cloroformo, formándose una solución de color amarillo intenso, a la cual se le agrega, vía cánula, una suspensión de 109 mg (0.69 mmol) de la sal **2K**, previamente pesada bajo atmósfera inerte, en 20 mL de cloroformo, la adición se realiza con agitación vigorosa. Después de la adición, la solución continúa con un color amarillo aunque presenta turbidez,

debido a la insolubilidad del butadiensulfoniluro de potasio, se continúa la agitación a temperatura ambiente durante 3 horas y 30 minutos, observando un cambio de coloración de amarillo intenso a una solución transparente ligeramente blanquecina, debido a la formación de KCl como subproducto de reacción, el cual es un polvo blanco fino.

Posteriormente, se detiene la agitación y se filtra la solución, la cual se concentra aproximadamente a 6 o 7 mL, evaporando a vacío con una trampa intermedia entre el matraz de reacción y la línea de vacío. A partir de dicha solución, se induce la precipitación de un sólido blanco ligeramente crema con 40 mL de pentano, dicho sólido se filtra y se le hacen dos o tres lavados con THF (2 mL), posteriormente se filtra el sólido y se seca a vacío durante 4 horas, obteniendo un rendimiento del 44 % (133 mg, 0.153 mmol). Dicho sólido, tiene un punto de fusión de 203-205 °C y funde con descomposición. **ESI+TOF m/z**: 863.1484 uma (error= 0.5162 ppm, DBE: 26.0). **Análisis elemental** (P.M: 862.14 g/mol), teórico (C, 57.13%; H, 4.09%), experimental (C, 57.54%; H, 4.06%).

3.3.5 Síntesis de (1,2,5-η-CH₂CHCMeCHSO₂)Ir(CO)(PPh₃)₂ (**25a**, **25b**).



En un matraz Schlenk provisto de agitador magnético se disuelven 250 mg (0.35 mmol) del complejo [IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**19**) en 25 ml de cloroformo, formándose una solución de color amarillo intenso, a dicha solución se le agrega una suspensión de 119 mg (0.70 mmol) de la sal **5K** en 20 ml de cloroformo con agitación vigorosa.

La reacción se agita de manera constante durante 3 horas, observando el cambio de color de un amarillo intenso a una solución blanquecina, la cual se filtra para separar el KCl formado como subproducto de reacción y se concentra evaporando a vacío, hasta unos 6 o 7 mL.

Posteriormente se agregan 40 mL de pentano, precipitando un sólido blanco, el cual se filtra y se seca a vacío durante 4 horas, obteniendo un rendimiento del 57 % (176 mg, 0.20 mmol). El producto tiene un punto de fusión de 223-226°C y funde con descomposición. **ESI+TOF m/z**: 877.1640 uma (error = 0.1111 ppm, DBE: 26.0). **Análisis elemental** (P.M: 877.14 g/mol), teórico (C, 57.59%; H, 4.26%), experimental (C, 57.46%; H, 3.52%).

Conclusiones

- La síntesis y caracterización del compuesto **14** permitió establecer la influencia de los átomos de oxígeno del ligante dioxo-tiapentadienilo en un estudio comparativo con el compuesto análogo **1**.
- Se demostró la diferente reactividad de **14** en la reacción de protonación con el ácido tetra fluoroborico, caracterizando el compuesto **15**, del cual no hay precedente con respecto a la química del ligante tiapentadienilo.
- Se demostró la capacidad de **14** de sufrir una activación C-H para dar lugar al metalacido de cinco miembros **15** y de no reaccionar bajo condiciones térmicas como se observó para el compuesto **1**.
- El compuesto **15** en presencia de acetonitrilo deuterado mostró la mayor estabilidad observada en disolución, donde se propone la formación del aducto **15a**, cuyo enlace es lábil en presencia de otros disolventes menos coordinantes, como etanol o acetona.
- Se estableció el rearrreglo del metalacido **15**, para dar el producto acíclico **16**, con menor tensión estérica, obteniendo su estructura cristalina, la cual mostró la preferencia de coordinación de uno de los oxígenos del grupo SO₂ en lugar de S observado en **14** y **15**, observando también la deslocalización alílica del dioxo-tiapentadienilo, sin antecedentes en la literatura.
- La síntesis y caracterización de los isómeros **24a** y **24b** permitió establecer la influencia de los átomos de oxígeno del dioxo-tiapentadienilo en un estudio comparativo con el compuesto **22** y otros compuestos análogos citados para la química del complejo de Vaska
- Se llevó a cabo la síntesis del compuesto **25**, obteniendo la mezcla de **25a** y **25b**, aun cuando la sustitución de un grupo metilo en el carbono 3 del ligante dioxo-tiapentadienilo supone una mayor influencia estérica y electrónica, se observa el mismo comportamiento del compuesto **24**.
- La resonancia magnética nuclear de ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} resultó de gran utilidad en la asignación de la disposición espacial de los ligantes trifenilfosfina en cada mezcla de isómeros de **24** y **25**.

- Se confirma la diferente reactividad que presenta el compuesto **22**, el cual se transforma al compuesto coordinado η^1 **23**, en comparación a **24** y **25**, donde se observa una mezcla de isómeros en equilibrio.
- El estudio de las frecuencias de estiramiento asimétricas del enlace S=O, dan evidencia de una mayor capacidad aceptora π del grupo SO₂ del ligante dioxo-tiapentadienilo en **24** y **25**, en comparación con el dióxido de azufre coordinado en **18**. Las frecuencias de estiramiento del grupo carbonilo muestran una mayor capacidad aceptora π de los carbonilos en **24** y **25** respecto de **18** y menor capacidad con respecto a **22**.

Referencias Bibliográficas

1. a) Ernst, R.D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255. b) Yasuda, H.; Nakamura, A.J. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 15. c) Bleeke, J. R.; Boorsma, D.; Chiang, M. Y.; Clayton, T. W. *Organometallics* **1991**, *10*, 2391. d) Paz-Sandoval, M. A.; Powell P.; Drew M.; Perutz R. N. *Organometallics* **1984**, *3*, 1026.
2. Bleeke, J. R. *Organometallics* **2005**, *24*, 5190.
3. Paz-Sandoval, M. A.; Rangel-Salas, I. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1071.
4. Chianelli, R.R.; Pecoraro, T. A. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430.
5. a) Spies, G.H.; Angelici, R. *J. Organometallics* **1987**, *6*, 1897. b) Hachgenei, J.W.; Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 359.
6. a) Luo, S. ; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8515. b) Luo, S. ; Rauchfuss, T. B. ; Gan, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4943.
7. a) Bianchini, C. ; Meli, A. ; Peruzzini, M. ; Vizza, F. ; Fredini, P. ; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2731. b) Bianchini, C. ; Jimenez, M. V. ; Meli, A. ; Vizza, F. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3196.
8. a) Bleeke, J. R., Lutes B. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 4577. b) Bleeke, J. R.; Ortwerth, M. F.; Rohde, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 2813. c) Bleeke, J.R., Shokee, M., Wise, E. S. *Organometallics* **2006**, *25*, 2486.
9. Gamero-Melo, P.; Villanueva-García, M.; Robles, J.; Contreras, R.; Paz-Sandoval, M.A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (5), 1379.
10. Crabtree, R.H., *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley & Sons, 5^a ed, **2009**, a) pp 1-4 b) pp 19-27, c) pp 30-11, d) pp 15-18 e) pp 100-103 f) pp 88-90.
11. a) Bini, L.; Muller, C.; Wilting, J.; von Chzanowski, L.; Spek, A. L.; Dieter, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12622. b) Gevorgyan, V.; Borisova, L.; Popelis, J.; Lukevics, E.; Flotynowics, Z.; Gulinski, J.; Marciniec, B. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 15.
12. Yu, F.; Cangelosi, V. M.; Zastrow, M. L.; Tegoni, M.; Plegaria, J.; Tebo, A. G.; Mocny, C. S.; Ruckthong, L.; Qayyum, H.; Pecoraro, V. L. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3495.
13. Silverstein, R. M.; Clayton, G.; Morrill, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley & Sons, 4^a ed, **1981**, a) pp 181- 189, b) pp 95- 102, c) pp 133, d) pp 166-170.

14. www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Spec_Masas.pdf, consultado el 21/ 07/2014.
15. <http://bifi.es/~jsancho/estructuramacromoleculas/16rayosx/16rayosx.htm>, consultado el 21/07/2014
16. Kloosterziel, H.; Van Drunen, J. A.; Galama, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 885.
17. Gamero Melo, P. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1379-1396
18. a) Faller, J. W.; Rosan, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4858. b) Benn, R.; Schrouf, G. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 71.
19. Gamero-Melo, P.; Melo-Trejo, P. A.; Cervantes-Vásquez, M.; Mendizabal-Navarro N. P.; Paz-Michel, B.; Villar-Masetto, T. I.; González-Fuentes, M. A.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics* **2012**, 31, 170.
20. Paz-Michel, B.; Cervantes-Vasquez, M.; Paz-Sandoval, M. A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3094.
21. Van der Ent, A.; Onderdelinden, A. L. *Inorganic Syntheses* **1973**, 14, 92.
22. <http://www.bmb.uga.edu/bcmb4190/lectures/coupling.pdf>, consultado el 21/07/2014
23. McMurry J. *Organic Chemistry*, Pacific Grove CA: Brooks/Cole, 4a ed., **1996**, 583.
24. Derome, A.E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon: Oxford, **1987**.
25. <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/05-hmr-12-abx.htm>, consultado el 21/07/2014.
26. http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html, consultado el 21/07/2014.
27. Fulmer, G.; Miller, A. J.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E. ; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **29**, 9, 2010, 2177.
28. a) Kubas, G.J. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 182. b) Kubas, G.J. *Inorganic Chemistry: Structure and Bonding* **1981**, 46, 47
29. Weber, T.; Prins, R.; van Santen, R. A. *Transition Metal Sulphides, Chemistry and Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, **1998**, pp 102.

30. Batsanov, S. S., *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 871.
31. <http://www.chem.wisc.edu/deptfiles/genchem/sstutorial/Text7/Tx73/tx73.html>, consultado el 21/07/ 2014.
32. Maslowsky Jr. *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley & Sons, **1977**, pp 265- 269.
33. a) Vaska, L.; DiLuzio, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679. b) Vaska, L; *ibid.*; **1966**, 5325.
34. Vaska, L.; Bath, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784.
35. Kang, J.W.; Collman, J. P.; Sears Jr, C. T.; Kubota, M. *Inorganic Syntheses* **1968**, *11*, 335.
36. Crabtree, R. H. Burk, M.J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 931.
37. Vaska, L.; Bath, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1333.
38. La Placa, S. J.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 405.
39. Bleeke, J. R.; Boorsma, D.; Chiang, M. Y.; Clayton Jr., T. W.; Haile, T.; Beatty, A. M.; Yung-Feng, X. *Organometallics* **1993**, *12*, 2391.
40. a) Bleeke, J.R.; Rauscher, D.J. *Organometallics* **1988**, *7*, 2328. b) Reyna, A.; Moreno-Gurrola, A.; Camacho-Pérez, O.; Navarro-Clemente, M.A.; Juárez-Saavedra, P.; Leyva-Ramirez, M.A.; Ernst, R.D. *Organometallics* **2012**, *31*, 7125.
41. Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. *Inorganic Syntheses*, **1975**, *15*, 18.