



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

Preparación de complejos de Ir(I) conteniendo 1,2-
bis(difenilfosfinoetano) y tetrafenilditioimidodifosfinato
[Ph₂P(S)NP(S)Ph₂], para la fijación de H₂ y O₂

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Cecilia Gabriela Morales Salas

Dr. Noé Zúñiga Villarreal
Instituto de Química, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DE 2021



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

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Preparación de complejos de Ir(I) conteniendo 1,2-bis(difenilfosfinoetano) y tetrafenilditioimidodifosfinato $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$, para la fijación de H_2 y O_2

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Cecilia Gabriela Morales Salas

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Instituto de Química, UNAM



Ciudad de México, agosto de 2021

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de formarme profesional y personalmente.

Al Instituto de Química de la UNAM, por permitirme el acceso a sus instalaciones para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por proporcionarme los medios económicos para realizar mis estudios de maestría a través de la beca para estudios de posgrado con número de CVU 957448.

Al Doctor Noé Zúñiga Villarreal por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por guiarme en la labor científica y por compartirme una invaluable cantidad de conocimientos respecto a la vida y la ciencia.

A las integrantes del jurado asignado, Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval, Dra. Verónica García Montalvo, Dra. Elizabeth Gómez Pérez y Dra. Claudia Paola Gómez Tagle Chávez, por sus valiosos comentarios y sugerencias realizadas durante la revisión de este trabajo.

Al personal técnico del Instituto de Química de la UNAM, M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y a la Dra. Beatriz Quiroz García por los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 3 del edificio C del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de Dr. Noé Zúñiga Villarreal y con el apoyo de la beca de maestría, con número de CVU 957448, otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Preparación de complejos de Ir(I) conteniendo 1,2-bis(difenilfosfinoetano) y tetrafenilditioimidodifosfinato [(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂), para la fijación de H₂ y O₂

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la reactividad del complejo [IrCl(dppe)(COD)] (9) frente a la sal K[{N(SPh₂)₂}], esto con el fin de encontrar una ruta de reacción adecuada para la síntesis del complejo heteroléptico [Ir(dppe){N(PSPh₂)₂}] (2), esta reacción se monitoreó mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ³¹P{¹H} y, a partir de lo observado en tales seguimientos se propuso un mecanismo de reacción plausible para la formación del complejo [Ir(dppe){N(PSPh₂)₂}] (2) a partir de [IrCl(dppe)(COD)] (9) y K[{N(SPh₂)₂}].

I. Introducción

Desde el descubrimiento del complejo *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂], mejor conocido como complejo de Vaska¹, el número de complejos de iridio(I) que poseen la capacidad de activar moléculas pequeñas ha ido en aumento. Entre la creciente lista de compuestos de iridio(I) que activan H₂ y O₂ se encuentran complejos que contienen en su estructura ligantes monoaniónicos bidentados, éstos se enlazan a los centros metálicos mediante dos átomos donadores dando lugar a la formación de quelatos.

Los ligantes monoaniónicos bidentados suelen adoptar distintos modos de coordinación para enlazarse al metal, por ejemplo, los *N,N*-dialquil-*N,N'*-diarilguanidinato se coordinan mediante dos átomos de nitrógeno adoptando la forma (*k*²-*N,N*)^{2,3}; por otro lado, los pirimidin-2-tiolato⁴ y los *bis*(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato^{5,6} hacen uso de un átomo de azufre y uno de nitrógeno para enlazarse al iridio del modo (*k*²-*S,N*); por último, en los *N,N'*-dietilditiocarbamato el enlace al iridio es a través de dos átomos de azufre (*k*²-*S,S*).⁷

El interés principal de este trabajo radica en el estudio de la reactividad de complejos de iridio(I) que tengan en su estructura la presencia del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato [(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂)⁻], otro tipo más de ligante monoaniónico bidentado, frente a H₂ y O₂. Los tetrafenilditioimidodifosfinatos [(Ph₂P(E)NP(E)Ph₂)⁻] (E = S, Se, O) son derivados de los ácidos imidodicalcogenodifosfínicos (Ph₂P(E)NHP(E)Ph₂, E = O, S y Se) y se obtienen mediante la desprotonación de estos últimos con bases fuertes, como *n*-butil-litio, metóxido de

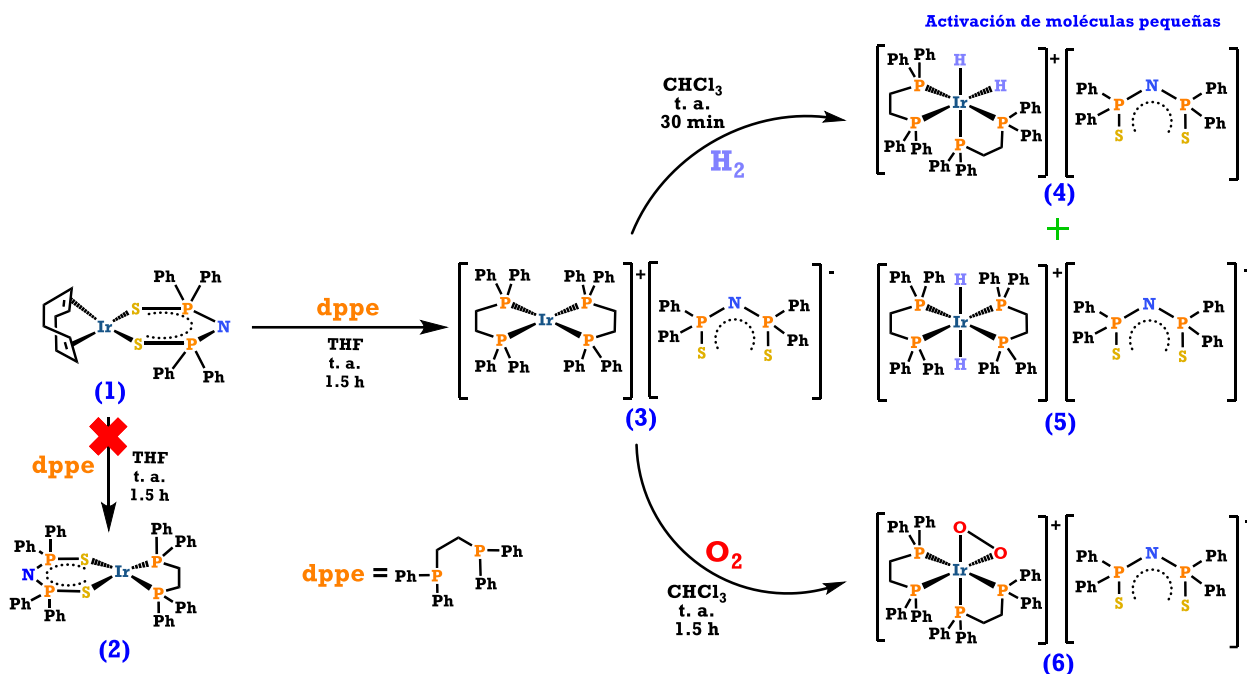
sodio y terbutóxido de potasio.⁸ Los ácidos imidodicalcogenodifosfínicos son los derivados calcogenados de la *bis*(difenilfosfino)amina (dppa).⁹

Los aniones imidodifosfinato son ligantes muy versátiles ya que poseen la capacidad de enlazarse a los centros metálicos a través de los átomos de calcógeno o mediante el átomo de nitrógeno. Estos ligantes tienen, además, la capacidad de modular la densidad electrónica de los centros metálicos a los que se coordinan, principalmente a través de los grupos fosfinoilo $-P(S)Ph_2$ y son de especial interés debido a que pueden formar complejos con una gran variedad de metales tanto de transición como del grupo principal.¹⁰

Lo anterior permite la existencia de una gran diversidad de complejos que exhiben formas de coordinación variadas, siendo la más usual la forma denominada como monometálica biconectiva, en ésta, el anión imidodifosfinato emplea los dos átomos de calcógeno para enlazarse al metal ya sea de forma simétrica o asimétrica formando así quelatos con anillos de seis miembros.¹¹

II. Antecedentes

El complejo $[Ir(COD)\{N(PPh_2)_2\}]$ (1) (Esquema 1) es un claro ejemplo en donde el ditionimidodifosfinato se coordina simétricamente al iridio utilizando ambos átomos de azufre (k^2-S,S).¹² Anteriormente se estudió la reactividad entre el precursor metálico $[Ir(COD)\{N(PPh_2)_2\}]$ (1) y la difosfina 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) (Esquema 1) con el fin de obtener el complejo heteroléptico $[Ir(dppe)\{N(PPh_2)_2\}]$ (2), mediante la reacción de sustitución del COD presente en el complejo (1) por la dppe para, posteriormente, estudiar la reactividad de dicho complejo heteroléptico frente a moléculas pequeñas como H_2 y O_2 .¹³ Los resultados obtenidos, bajo las condiciones de reacción descritas en el Esquema 1, mostraron que en esta reacción no se favorece la formación del complejo $[Ir(dppe)\{N(PPh_2)_2\}]$ (2), sino que se forma mayoritariamente el complejo iónico $[Ir(dppe)_2]^+[\{N(PPh_2)_2\}]^-$ (3), en el cual el imidodifosfinato no se encuentra coordinado al metal, sino que funge como contraión, un modo de coordinación poco común en la química de los complejos de Ir(I) con ligantes imidodifosfinato.^{14,15}

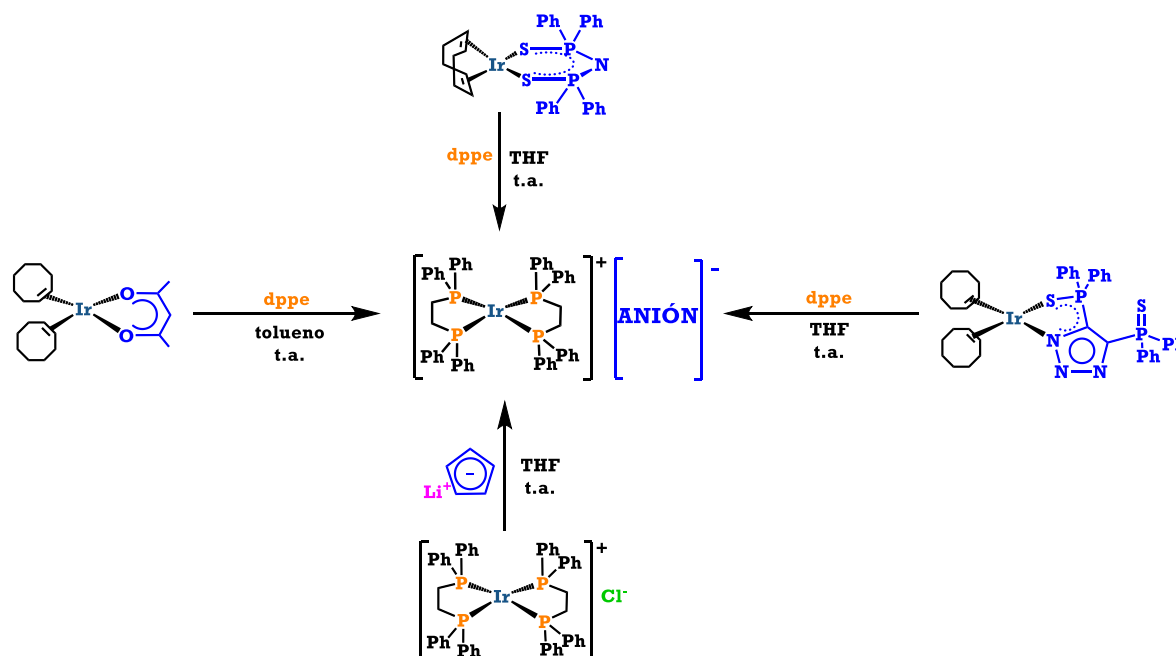


Esquema 1: Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (1) frente a 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe).¹³

Se encontró que el complejo (3) es capaz de llevar a cabo la activación de hidrógeno y oxígeno moleculares, a temperatura ambiente y presión atmosférica, dando lugar a la formación de los complejos dihidruro $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$, *cis* (4) y *trans* (5), en el primer caso y al complejo peroxo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (6) en el segundo caso.¹³

Es interesante observar que, al llevar a cabo la reacción descrita en el Esquema 1, en el complejo (1) no ocurre únicamente la sustitución del ciclooctadieno por la dppe, sino que, el ligante imidodifosfinato también sale de la esfera de coordinación y actúa como anión en el complejo (3). Un comportamiento análogo se ha descrito también para otros complejos de iridio (Esquema 2).¹⁶⁻¹⁸ En todos los casos ilustrados en el Esquema 2, el tratamiento de distintos precursores de Ir(I) con dppe deriva en la formación preferente del fragmento iónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ sobre la obtención de los complejos mono sustituidos (Tabla 1). La estabilidad del fragmento catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ se atribuye a la formación de anillos de cinco miembros.¹⁹ Es notable que especies como el ciclopentadienilo, el bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato y el acetilacetonato no permanecen coordinados al centro metálico, sino que se encuentran fuera de la esfera de coordinación actuando como aniones en los complejos resultantes (señalados en azul

en el Esquema 2) de manera semejante a lo observado con el ditionimidodifosfinato en el presente estudio.



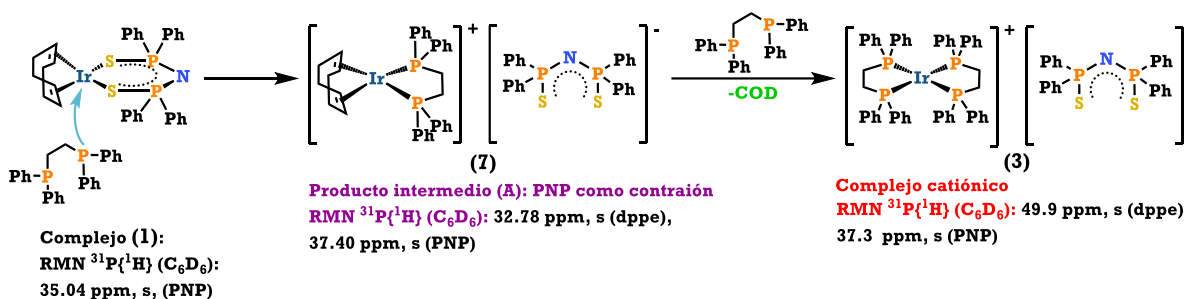
Esquema 2: Reactividad de distintos complejos de iridio frente a 1,2-bis(difenilfosfinoetano) (dppe).^{13, 16-18}

Tabla 1: Complejos iónicos aislados en las reacciones del Esquema 2.^{13, 16-18}

Anión	Complejo resultante	Rendimiento
Ciclopentadienilo: Cp^-	El complejo se aisló como: $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cp}\cdot\text{THF}$	81%
Acetilacetato: $[\text{acac}]^-$	Se obtuvo una mezcla de productos dentro de los cuales se logró identificar el fragmento $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$. Se propuso la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+[\text{acac}]^-$.	No se reportó el rendimiento del producto, tampoco se reportó la caracterización completa del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+[\text{acac}]^-$.
bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato $[\text{TzS}]^-$	$[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+[\text{TzS}]^-$ (producto único)	84%
Tetrafenilditionimidodifosfinato: $[\text{PNP}]^-$	$[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+[\text{PNP}]^-$ (producto único)	51%

Adicionalmente, se conoce que la obtención del complejo (3) a partir de la reacción entre el precursor (1) y dppe, involucra la formación del complejo intermediario $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\text{N}(\text{PPh}_2)_2]$ (7) y, como se muestra en el Esquema 3, en una etapa inicial, la dppe sustituye al imidodifosfinato formando el complejo iónico

$[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (7); posteriormente ocurre la sustitución del ciclooctadieno por la dppe conduciendo a la obtención del complejo iónico (3).¹³



Esquema 3: Secuencia de pasos para la transformación del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (1) en $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (3).

La recristalización del complejo (7) permitió identificar la formación del complejo pentacoordinado $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}-\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\})]$ (8); la estructura molecular determinada mediante difracción de rayos X permitió establecer la conectividad de los átomos en la molécula, en este complejo el imidodifosfinato se monocoordina al iridio empleando exclusivamente un átomo de azufre (Figura 1). Hace falta un mejor cristal para establecer un adecuado estudio de rayos X de cristal único.

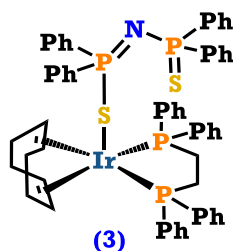


Figura 1: Estructura del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}-\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\})]$ (8).¹³

III. Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo principal encontrar las condiciones de reacción adecuadas para lograr la obtención del complejo heteroléptico $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (2).

Objetivos particulares:

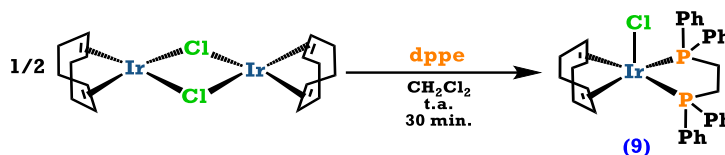
- Llevar a cabo la síntesis de la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ y del complejo $[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{COD})]$ (9), de acuerdo a lo reportado en la literatura.

- Monitorear el desarrollo de la reacción entre el complejo (9) y la sal $K[\{N(SPh)_2\}_2]$ mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}P\{^1H\}$ para determinar si esta ruta de reacción es adecuada para la síntesis del complejo heteroléptico $[Ir(dppe)\{N(PPh_2)_2\}]$ (2).
- Estudiar la reactividad del complejo $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9) frente a la sal $K[\{N(SPh)_2\}_2]$.
- Explorar la capacidad de activación de H_2 y O_2 del complejo $[Ir(dppe)\{N(PPh_2)_2\}]$ (2).

IV. Resultados

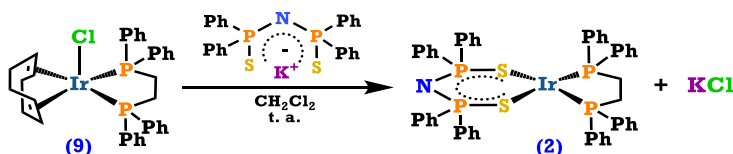
Considerando las dificultades encontradas para obtener el complejo heteroléptico $[Ir(dppe)\{N(PPh_2)_2\}]$ (2), a partir de la reacción entre el complejo $[Ir(COD)\{N(PPh_2)_2\}]$ (1) y dppe, se decidió emprender la búsqueda de un precursor metálico distinto que fuera adecuado para lograr los objetivos planteados al inicio de este trabajo. En la literatura se ha reportado la síntesis del complejo $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9), éste ofrece una ventaja sobre el precursor $[Ir(COD)\{N(PPh_2)_2\}]$ (1), y es que posee la dppe enlazada al centro metálico;²⁰ lo que, en principio, conduce a la imposibilidad de formación del complejo catiónico $[Ir(dppe)_2]^+[\{N(PPh_2)_2\}]^-$ (3).

El complejo $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9) se obtuvo a partir de la adición de dppe al dímero $[IrCl(COD)]_2$ en las condiciones de reacción descritas en el Esquema 4.

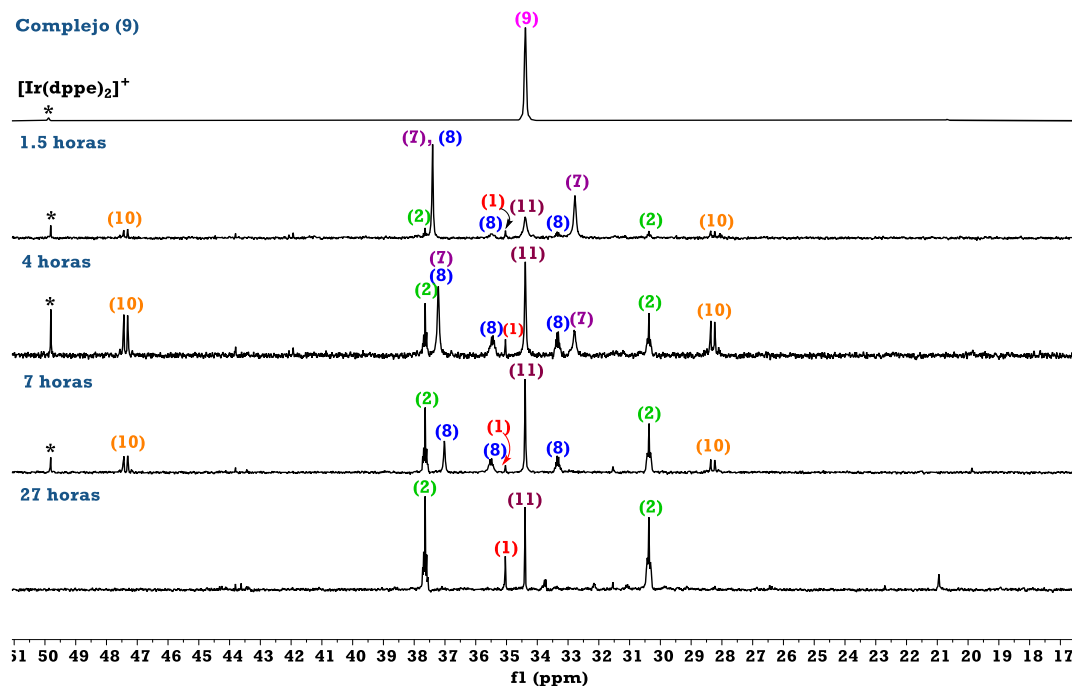


Esquema 4: Preparación del complejo $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9).

Una vez sintetizado el complejo $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9), se estudió su reactividad frente a la sal $K[\{N(SPh)_2\}_2]$, de acuerdo con lo mostrado en el Esquema 5. El transcurso de la reacción se siguió mediante espectroscopía de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (Figura 2).

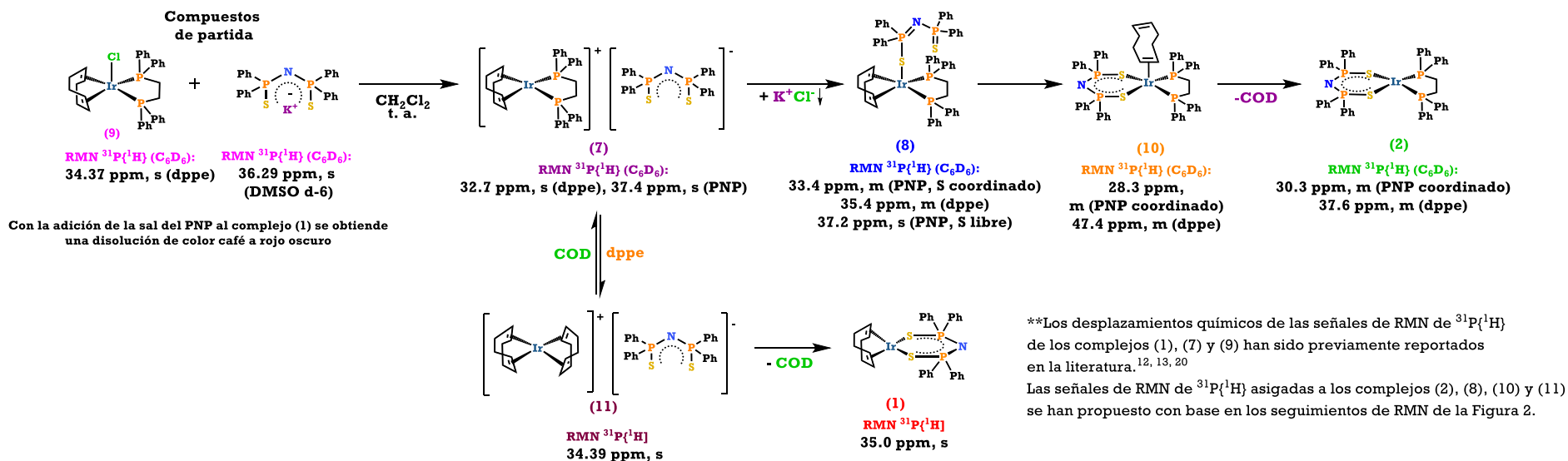


Esquema 5: Reacción del complejo $[IrCl(COD)(dppe)]$ (9) frente a la sal $K[\{N(SPh)_2\}_2]$.



El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (9) no se obtuvo a la misma concentración que el resto de los espectros que componen el seguimiento de reacción de la Figura 2.

Figura 2. Seguimiento de la reacción equimolar entre el complejo (9) y la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2]$. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtenidos en C_6D_6 a 121.65 MHz.



Esquema 6. Estructuras de los complejos detectados en el seguimiento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la reacción de la Figura 2.

Los espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de la Figura 2 permiten identificar la presencia de diferentes complejos de iridio formados en el transcurso de la reacción entre el complejo (9) y la sal $\text{K}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}$; la asignación de las señales de RMN de tales espectros se realizó con base en la escala del Apéndice 1, considerando la relación que guarda la intensidad de las señales atribuidas a un mismo complejo y, la forma en que éstas van cambiando conforme avanza la reacción. El Esquema 6 presenta las estructuras propuestas para cada uno de los complejos de iridio que podrían estar presentes en el medio de reacción, en este Esquema se muestra la forma en que estos complejos se transforman conforme avanza la reacción, en dicha propuesta se consideró también que el paso del complejo (8) al complejo (2) ocurre a través del complejo intermediario (10) mediante un mecanismo asociativo, lo anteriormente descrito se explicará con mayor detalle en las siguientes páginas de este escrito.

En la Figura 2 se observa que a las 1.5 h de reacción las especies de partida $[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{COD})]$ (9) y a la sal $\text{K}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}$ ya han desaparecido; mientras que el compuesto $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ (7), así como los complejos intermediarios (8) y (10), y los complejos (2) y (11) ya se han formado. El complejo (11) se forma debido a la presencia del ciclooctadieno que se libera cuando se forma el complejo (2) a partir del complejo intermediario (10) (ver Esquema 6).

Adicionalmente se detecta la presencia del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (1), se propone que tal producto se forma a partir del complejo (11), mediante la sustitución del COD por el PNP.

Es importante aclarar que el singulete en 49.8 ppm en los tres primeros espectros de la Figura 2 corresponde al fragmento iónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ y que esta especie no se forma en el transcurso de la reacción, sino que es una impureza del precursor metálico de partida $[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{COD})]$ (9), ya que al sintetizarlo se forma $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$.

El segundo espectro, a las 4 h de reacción, de la Figura 2 muestra las señales del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ (7) en menor proporción que en el espectro anterior; mientras que los complejos intermediarios $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}-\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\})]$ (8) y $[\text{Ir}(\eta^2\text{-COD})(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (10), así como del complejo heteroléptico $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (2), van en aumento. A la par, se observa también un incremento

importante del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (11), la señal del complejo (1) también incrementa.

A las 7 h de reacción se nota una clara disminución de los complejos intermediarios (8) y (10), mientras que el complejo heteroléptico (2) sigue aumentando. El complejo (11) permanece prácticamente invariante, respecto al espectro adquirido a las cuatro horas. En este punto de la reacción ya no se detecta la presencia del complejo intermediario $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (7).

A las 27 h de reacción se obtuvo el espectro final, donde se observa el producto heteroléptico $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (2) y los complejos $[\text{Ir}(\text{COD})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (11) y $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (1).

De esta forma, el seguimiento de la Figura 2 muestra que la reacción entre el complejo (9) y la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ parece ser un método adecuado para lograr la síntesis del complejo de interés como producto mayoritario, no obstante, se obtienen en este proceso se obtienen los complejos (11) y (1) como subproductos.

Mecanismos de reacción propuestos para la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (2)

Con base en lo observado en el seguimiento de reacción de la Figura 2, se propusieron mecanismos de reacción para la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (2) a partir del complejo $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{dppe})]$ (9) y de la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (Esquema 7).

El primer paso del mecanismo consiste en la descoordinación del cloruro del complejo $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{dppe})]$ (9) para formar el complejo iónico $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+\text{Cl}^-$ (9') mismo que, inmediatamente evoluciona hacia la formación del complejo intermediario $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (7), acompañado de la precipitación de cloruro de potasio. En el siguiente paso, el ditioimidodifosfinato se coordina al iridio a través de uno de sus átomos de azufre para dar lugar al complejo intermediario $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}-\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$ (8).

Una vez que se forma el complejo pentacoordinado (8) se propone que éste puede transformarse en el complejo (2) ya sea mediante un mecanismo asociativo o uno

disociativo, ambos ilustrados en el Esquema 7, para discernir entre estos dos procesos, se hizo uso tanto de lo observado en el seguimiento de reacción de la Figura 2, como de la Tabla 2, donde se presentan las señales que se esperaría observar en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos (10), (11) y (12).

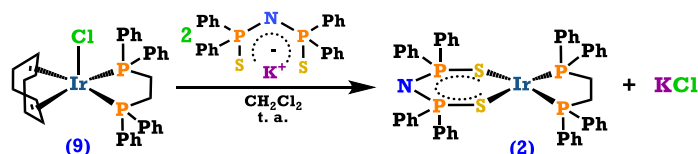
El mecanismo disociativo involucra la formación del complejo plano cuadrado de 16 electrones $[\text{Ir}(\eta^2\text{-COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}\text{-}\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\})]$ (12). El complejo (12) se forma mediante la descoordinación de uno de los dobles enlaces del ciclooctadieno presente en el complejo (8). La posterior coordinación del calcógeno libre del imidodifosfinato que, a la vez, provoca la liberación del doble enlace del ciclooctadieno que aún se encuentra coordinado al metal, permite obtener el complejo heteroléptico (2). La confirmación de la presencia del complejo (12) en el medio de reacción permitiría proponer que está operando un mecanismo disociativo. Los cuatro átomos de fósforo del complejo (12) no son equivalentes (Tabla 2) y, por lo tanto, se deberían observar cuatro señales distintas en el seguimiento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Lo anterior no se observa en el seguimiento de la Figura 2 y, por ende, el complejo (2) no se forma a partir de un mecanismo disociativo.

La segunda posibilidad comprende un mecanismo asociativo, donde la coordinación del azufre libre del imidodifosfinato al centro metálico ocasiona la descoordinación de uno de los dobles enlaces del COD, formando así el complejo pentacoordinado de 18 electrones $[\text{Ir}(\eta^2\text{-COD})(\text{dppe})\{\kappa^2\text{-S,S}'(\text{N}(\text{PSPH}_2)_2)\}]$, que podría adoptar una geometría de pirámide de base cuadrada (10) o bien de bipirámide trigonal (11); si la geometría del complejo fuera la de una bpt se deberían de observar cuatro señales distintas en el seguimiento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, mientras que si el complejo adoptara la geometría de pirámide de base cuadrada sólo se esperaría observar dos señales diferentes, ya que los dos átomos de fósforo de la dppe y los dos del PNP serían equivalentes (Tabla 2). En el seguimiento de la Figura 2 se identifican dos señales en 28.3 y 47.4 ppm cuya intensidad va cambiando a la par, estas señales han sido atribuidas a un mismo complejo, específicamente al complejo pentacoordinado $[\text{Ir}(\eta^2\text{-COD})(\text{dppe})\{\kappa^2\text{-S,S}'(\text{N}(\text{PSPH}_2)_2)\}]$ (10); de este modo se propone que el mecanismo que está operando en el paso del complejo (8) al complejo (2) es un mecanismo asociativo en donde se forma el complejo intermediario (10) y, el complejo heteroléptico (2) se obtiene mediante la descoordinación del η^2 -ciclooctadieno del complejo (10).

Es notable que, la transformación del complejo pentacoordinado (8) en el complejo heteroléptico (2), tanto en el mecanismo asociativo como en el disociativo, requiere de la existencia de intermediarios de iridio(I) en los cuales el ciclooctadieno exhibe un modo de coordinación η^2 al centro metálico. En la literatura se encuentran algunos ejemplos de estudios mecanísticos, llevados a cabo utilizando métodos DFT, que proponen la existencia de intermediarios de reacción de iridio donde el COD se encuentra monocordinado al centro metálico ^{21,22}, de forma análoga a lo observado en los complejos $[\text{Ir}(\eta^2\text{-COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}\{-\text{N}(\text{PPh}_2)_2\})]$ (12) y $[\text{Ir}(\eta^2\text{-COD})(\text{dppe})\{\kappa^2\text{-S,S}'(\text{N}(\text{PPh}_2)_2)\}]$ (10) en el Esquema 6.

Efecto del aumento en la concentración del $\text{K}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$

Con el fin de observar el efecto que tiene el aumento de concentración de la sal $\text{K}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ en el medio de reacción, se llevó a cabo la reacción del Esquema 8, esta transformación también se monitoreó mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3 y, el Esquema 9 presenta los complejos que se van formando en el transcurso de esta reacción.



Esquema 8: Reacción del complejo $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{dppe})]$ (9) frente a dos equivalentes de la sal $\text{K}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$.

En el espectro correspondiente a 1.5 h el complejo $[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{COD})]$ (9) y la sal $\text{K}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ ya han desaparecido, en este espectro se observa la presencia de los complejos $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}\{-\text{N}(\text{PPh}_2)_2\})]$ (8) y $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ (7).

Después de transcurridas 2.5 h de reacción se observa un ligero aumento en la intensidad de las señales correspondientes al complejo (8). La intensidad del singulete en 32.8 ppm del fragmento catiónico $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+$ del complejo (7) no muestra una variación considerable.

En el espectro obtenido a las 3.5 h se observa un aumento considerable en la intensidad de las señales del complejo (8); de igual forma, se aprecia la aparición del complejo $[\text{Ir}(\eta^2\text{-COD})(\text{dppe})\{\kappa^2\text{-S,S}'(\text{N}(\text{PPh}_2)_2)\}]$ (10); las señales de éste poseen una

intensidad muy baja, misma que permanece prácticamente invariable a lo largo de las siguientes tres horas de reacción.

Los espectros obtenidos a las 5.5 y 6.5 horas son muy semejantes al espectro de 3.5 horas; la única diferencia radica en que la presencia del complejo (7) va disminuyendo.

El cambio más notorio se logra percibir en el espectro obtenido después de transcurridas 27 h de reacción. En este espectro ya aparecen los multipletes correspondientes al complejo heteroléptico (2), así como el singulete correspondiente al complejo (1). Las intensidades de las señales del complejo intermediario (8) han disminuido considerablemente, mientras que las señales de los complejos (7) y (10) ya no se detectan.

La comparación de los seguimientos de reacción de las Figuras 2 y 3 muestra ciertas diferencias, la primera de ellas se encuentra en que en el seguimiento de la Figura 3 el singulete en 34.4 ppm, correspondiente al complejo (11), está ausente mientras que cuando se utiliza estequiometría 1:1, este complejo comienza a formarse desde las primera horas de iniciada la reacción; así mismo, la presencia del complejo heteroléptico (2) en el seguimiento de la Figura 3 es detectable sólo en el espectro obtenido a las 27 horas de reacción, en contraste con lo observado en el seguimiento con estequiometría 1:1, donde su presencia es notable desde las 1.5 h.

Otra diferencia notable se encuentra en que, con estequiometría 1:1, la formación del complejo intermediario (10) comienza a ser perceptible desde las 1.5 h de la reacción mientras que, con estequiometría 1:2, $[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{COD})] (9) : \text{K}[\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}]$, respectivamente, este complejo intermediario prácticamente no se observa; lo contrario ocurre con el complejo intermediario (8), pues éste se forma desde las 1.5 h de la reacción con estequiometría 1:2 y, de hecho, aparece aún a las 27 h de reacción.

Tanto en el seguimiento de la Figura 2 como en el de la Figura 3, el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}] (7)$ es el primero que se forma y va consumiéndose a medida que avanza la reacción. A las 27 h de reacción, tanto con estequiometría 1:1 como 1:2, ya no se detecta.

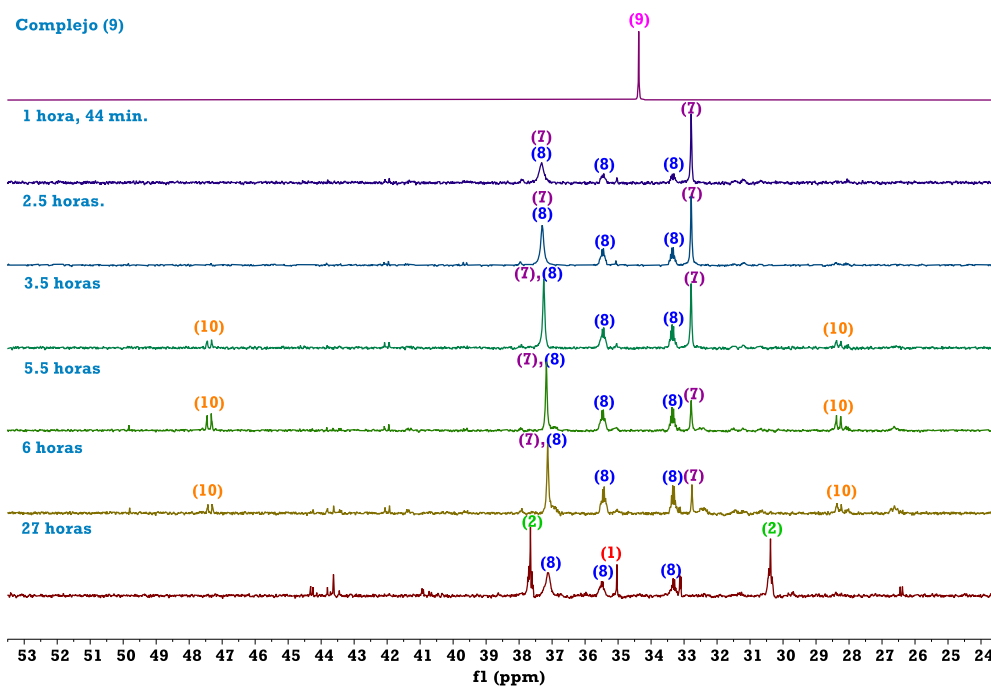
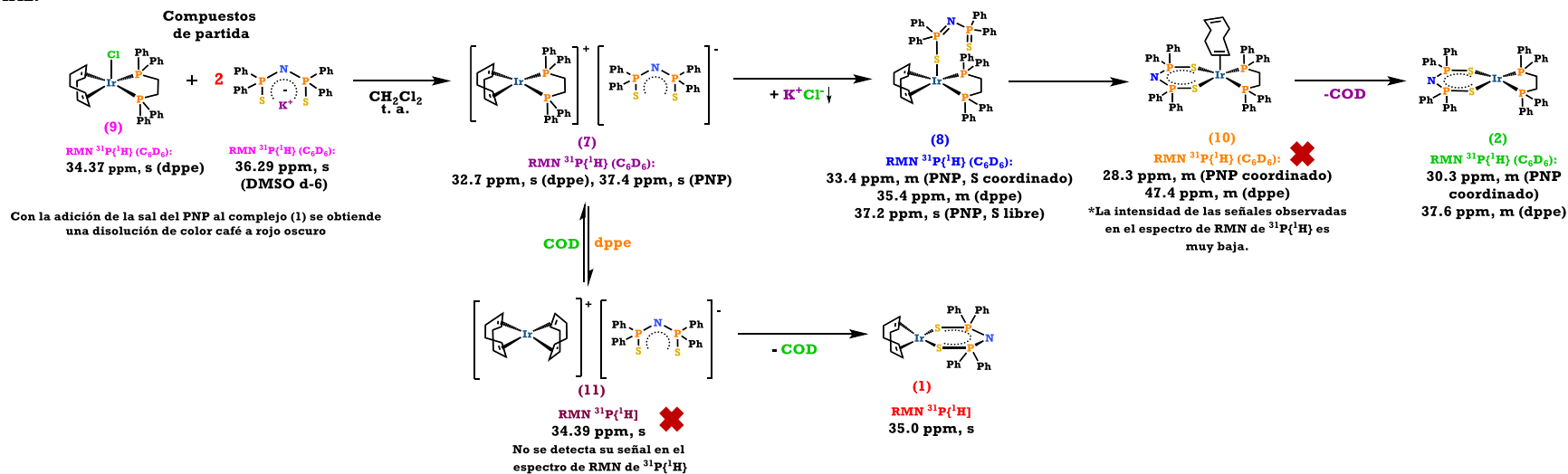


Figura 3. Seguimiento de la reacción entre el complejo $[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{COD})]$ (9) y dos equivalentes de la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}]$. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtenidos en C_6D_6 a 121.65 MHz.



Esquema 9. Complejos detectados en el seguimiento de reacción de la Figura 3.

Finalmente, cuando la reacción con estequiometría 1:2, $[\text{IrCl}(\text{dppe})(\text{COD})]$ (9): $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}]$, respectivamente, se lleva a cabo en tubo Young, utilizando C_6D_6 como disolvente y a 65°C , únicamente se observa la formación del complejo pentacoordinado $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{-S-}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\})]$ (8), este intermediario es estable en disolución (no se detecta la descomposición del mismo en por lo menos 3 días).

El complejo (8) resulta relevante debido a que representa el primer ejemplo de un complejo de iridio(I) en donde el ligante imidodifosfinato utiliza únicamente un átomo de azufre para coordinarse al centro metálico, a pesar de que la existencia de este complejo se ha observado en experimentos previos¹³ no se había logrado la caracterización completa del mismo, esta ruta de síntesis ofrece la posibilidad de aislar y caracterizar este complejo; a la vez el complejo (8) podría utilizarse para preparar directamente el complejo (2), evitando la formación del complejo (11) y haciendo prácticamente nula la existencia del complejo intermediario (10), sin embargo, aún es necesario seguir experimentando para obtener mayores evidencias sobre la química del complejo intermediario (8).

V. Conclusiones

Los resultados discutidos a lo largo de este trabajo muestran que la reacción entre el complejo $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{dppe})]$ (9) y la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}]$ es un método adecuado para sintetizar el complejo heteroléptico $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (2). Se espera que el tratamiento adecuado de la mezcla de reacción permitirá la separación y purificación del complejo (2), y por tanto dará la posibilidad de probar la capacidad de este complejo para activar H_2 y O_2 moleculares.

Los seguimientos de reacción obtenidos mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permitieron identificar la presencia de distintos complejos intermediarios formados en el transcurso de la reacción entre el complejo (9) y la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}]$. La presencia de dichos complejos se hace más notoria cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones equimolares y, al final de la reacción, además del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (2), se obtienen los complejos $[\text{Ir}(\text{COD})_2][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (11) y $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (1) como subproductos. Por otro lado, el aumento en la concentración de la sal del $\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ con una estequiometría 1:2, $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{dppe})]$ (9) : $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}]$, respectivamente, favorece la formación del complejo intermediario $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{-S-}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\})]$ (8),

mientras que el resto de complejos intermediarios prácticamente no se observan, por lo que, se anticipa que esta estequiometría lleve a la formación selectiva del complejo (2). Para probar lo anterior, hacen falta más estudios.

VI. Sección experimental

Todas las manipulaciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte utilizando técnicas Schlenk convencionales. Los disolventes fueron secados y desoxigenados antes de ser utilizados. La sal $K\{N(SPh_2)_2\}$,²³ el dímero $[Ir(COD)(Cl)]_2$ ²⁴ y el complejo $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9)²⁰ fueron preparados siguiendo las metodologías descritas en la literatura. La difosfina 1,2-bis(difenilfosfinoetano) fue adquirida de Sigma-Aldrich y se utilizó sin previo tratamiento.

Los experimentos de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{31}P\{^1H\}$ se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando el equipo Bruker Advance 300: 1H (300 MHz) , ^{31}P (121.65 MHz).

Síntesis del complejo $[IrCl(COD)(dppe)]$ (9)

La síntesis del complejo (9) se llevó a cabo realizando modificaciones a la metodología reportada en la literatura.²⁰ Se colocaron 0.0814 g (0.121 mmol) de $[IrCl(COD)]_2$, y 0.098 g (0.246 mmol) de dppe en un matraz Schlenk. Posteriormente se agregaron 12 mL de CH_2Cl_2 , al adicionar el disolvente se observa cambio de color, de naranja a amarillo. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Después de evaporar el disolvente a presión reducida se obtuvo un sólido amarillo, se lavó con hexano (3 x 4 mL) y se secó al vacío. El sólido obtenido funde, con descomposición, en un intervalo de 180 a 183°C. $^{31}P\{^1H\}$ (C_6D_6): δ 34.37, s.

Reactividad del complejo $[IrCl(COD)(dppe)]$ (9) frente a $K\{N(PPh_2)_2\}$

Seguimientos de reacción mediante espectroscopía de RMN de $^{31}P\{^1H\}$

Estequiometría 1:1

En un matraz Schlenk se colocaron 0.1500 g (0.204 mmol) de $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9) y 0.0916 g (0.204 mmol) de la sal $K\{N(SPh_2)_2\}$, posteriormente se agregaron 50 mL de CH_2Cl_2 seco y previamente desgasificado, con la adición del disolvente a los sólidos la disolución se torna de color café a rojo oscuro. La mezcla de reacción se puso en agitación a temperatura ambiente bajo flujo de argón. Una vez transcurridas 1.5 horas de reacción se transfirieron, mediante cánula, aproximadamente 3 mL de la mezcla de

reacción a otro matraz Schlenk donde se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se disolvió en C_6D_6 y se transfirió a un tubo Young. Esta muestra se analizó mediante RMN de 1H y $^{31}P\{^1H\}$. El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ obtenido de esta alícuota se muestra en el seguimiento de reacción de la Figura 2 de este trabajo. Con las alícuotas tomadas a las 4, 7 y 27 h de reacción se siguió el mismo procedimiento que el descrito anteriormente. Después de transcurridas 27 h de agitación a temperatura ambiente se evaporó el disolvente de la mezcla de reacción, se obtuvo un sólido de color amarillo, no se separaron los productos de reacción, ya que presentaron propiedades físicas semejantes.

Estequiometría 1:2

En un matraz Schlenk se colocaron 0.1500 g (0.204 mmol) de $[IrCl(dppe)(COD)]$ (9) y 0.1832 g (0.408 mmol) de la sal $K\{N(SPh_2)_2\}$, posteriormente se agregaron 50 mL de CH_2Cl_2 seco y previamente desgasificado. Al solubilizar los sólidos con el diclorometano, la disolución se tornó rojo oscuro. La mezcla de reacción se puso en agitación a temperatura ambiente bajo flujo de argón. Se tomaron alícuotas para obtener los espectros mostrados en la Figura 3.

ÁPENDICE 1

Dada la complejidad de los espectros que componen los seguimientos de resonancia presentados en este trabajo y, con el fin de atribuir una identidad a los complejos formados durante el curso de la reacción entre el complejo (9) y la sal $K[\{N(PSPh_2)_2\}]$ se construyó la escala de la Figura 4, en ella se han colocado algunos complejos de iridio(I), tetracoordinados y pentacoordinados.

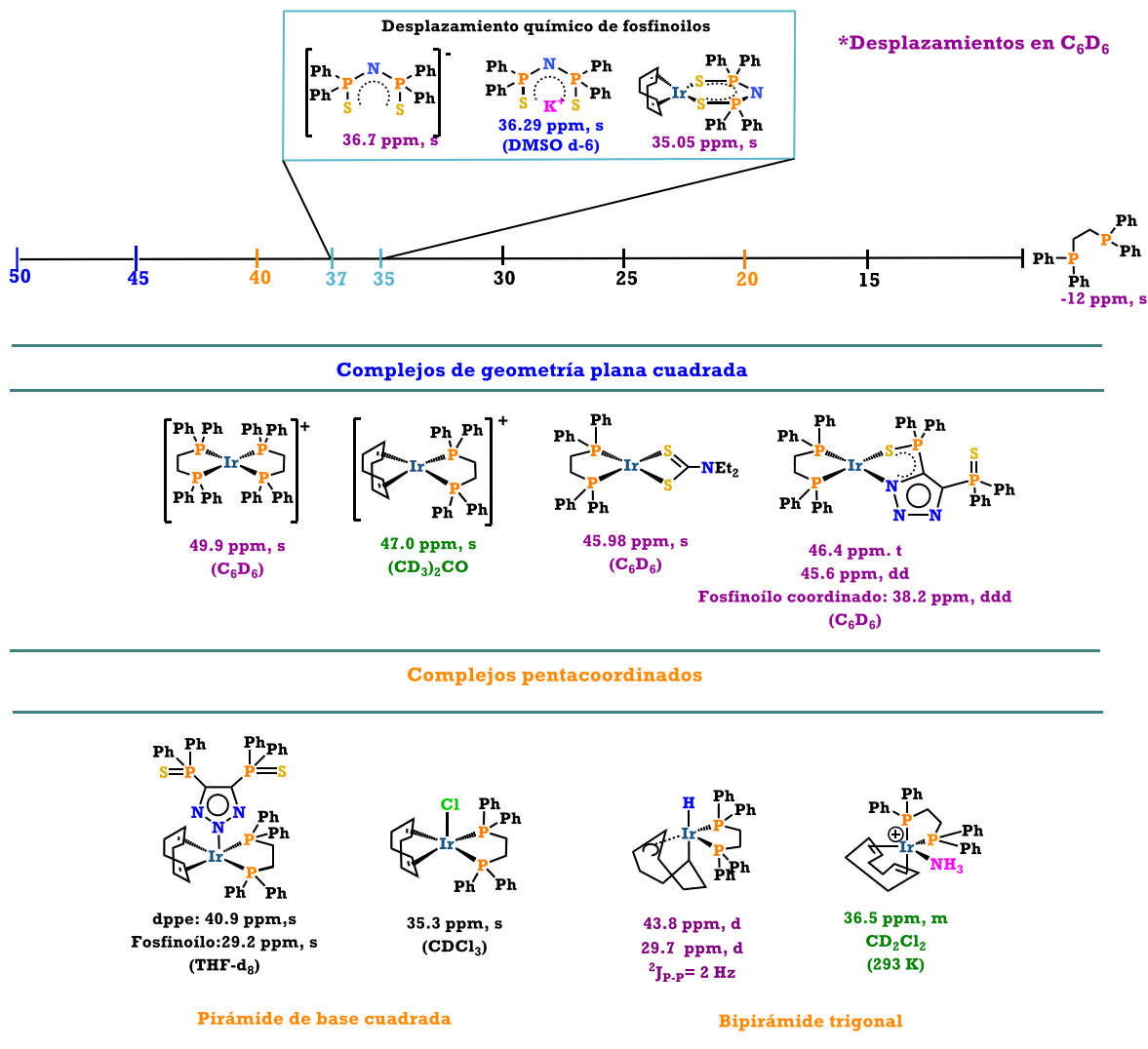


Figura 4: Desplazamientos químicos en RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para complejos de iridio estructuralmente semejantes.^{6, 7, 17, 20, 25-28}

La Figura 4 presenta una serie de complejos de iridio que contienen los fragmentos dppe o COD enlazados al centro metálico. Los complejos de Ir(I) de geometría plana cuadrada, estructuralmente semejantes, suelen aparecer en un

intervalo que cubre de 45 a 51 ppm, aproximadamente. El paso de un complejo plano cuadrado a uno pentacoordinado ocasiona un cambio notable en el desplazamiento químico de las señales de resonancia en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, éstas se mueven hacia frecuencias menores, apareciendo en un intervalo que va de 40 a 20 ppm. Lo anterior se ve ilustrado por el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ donde la presencia de ligantes como NH_3 , Cl o bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato provocan un cambio de 47 ppm a 36.5, 35.3 y 40.9 ppm, respectivamente.

A pesar de que la literatura se reporta que al complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\text{BF}_4]$ le corresponde un desplazamiento de 47 ppm en RMN de fósforo-31, en experimentos anteriores, referidos en los antecedentes de este trabajo, se aisló el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ y se caracterizó por RMN de fósforo-31, se encontró que los desplazamientos correspondientes son 32.8 y 37.4 ppm para la dppe y el PNP, respectivamente.¹³

Ahora bien, por lo que respecta al desplazamiento químico de los fosfinoilos en complejos de iridio, éstos suelen limitarse a un intervalo relativamente pequeño que va de 37 a 35 ppm, ya sea que se encuentren libres (como sal o como anión) o coordinados. En el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}-\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$ (8) el imidodifosfinato se coordina al centro metálico empleando exclusivamente uno de los dos átomos de azufre, adoptando la forma de coordinación denominada monometálica monoconectiva, y aunque es menos común encontrar esta forma de coordinación, existen algunos ejemplos de complejos descritos en la literatura en los que se presenta dicho modo de coordinación, tal es el caso del complejo $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te}[(\kappa\text{S}-\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$.

El espectro de RMN de fósforo-31 correspondiente al complejo $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te}[(\kappa\text{S}-\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$ exhibe únicamente dos señales simples (Figura 5) en 41.9 y en 31.7 ppm, mismas que se asignan al fósforo del calcógeno libre y al fósforo enlazado al calcógeno coordinado al metal, respectivamente.²⁸

Tomando como referencia que el espectro de RMN de fósforo-31 de la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}]$ consta de un singulete en 35.6 ppm (en DMSO-d_6), en el complejo de telurio se observa que la coordinación del calcógeno al metal provoca que la señal del fósforo se desplace a campo alto y por tanto aparece a menores frecuencias que el fosfinoilo libre, en contraste, el fósforo enlazado al calcógeno libre se va ligeramente a

campo bajo y la señal aparece en frecuencias mayores a las del fosfinoilo libre (Figura 5).

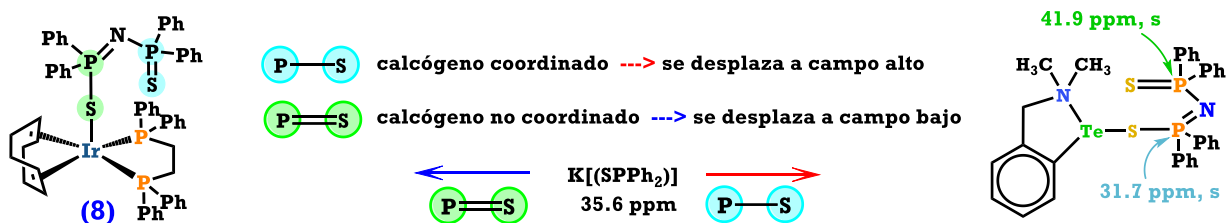


Figura 5: Señales de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ reportadas para el complejo $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te}[(\kappa\text{S}\{-\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$, y esquema de las señales esperadas para el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}\{-\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$ (8).

Podría esperarse que algo semejante a lo observado con los desplazamientos químicos del complejo de telurio ocurra también en el complejo (8) y, por tanto los desplazamientos reportados para los fósforos del complejo $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te}[(\kappa\text{S}\{-\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$ pueden ser utilizados como una referencia para identificar cuáles de las señales observadas en los espectros de los seguimientos de reacción corresponden a los fósforos del imidodifosfinato presentes en el complejo (8), esto tomando como punto de partida que el conjunto de señales en 37.1, 35.4 y 33.4 ppm observadas en los espectros están relacionadas y corresponden al mismo complejo.

Adicionalmente, es importante considerar que las señales de resonancia del complejo de telurio no se reportan con acoplamiento entre los núcleos de fósforo del imidodifosfinato, sin embargo para el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})(\kappa\text{S}\{-\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\})]$ (8) sí se esperaba observar acoplamiento entre los distintos átomos de fósforo que componen la molécula.

Finalmente, el Esquema 6 de este trabajo presenta la propuesta de los complejos de iridio que se forman a lo largo de la reacción entre el complejo (9) y la sal $\text{K}[\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2]$, es importante destacar que la escala de la Figura 4 fue de gran ayuda para asignar las señales de resonancia de algunos de estos complejos que no pudieron ser aislados y caracterizados experimentalmente, sin embargo dicha escala no se utilizó como un factor determinante, es decir, también se consideró la relación entre las señales de resonancia, es decir, la intensidad y la forma en que tales señales se van transformando a lo largo de los seguimientos de reacción.

VII. Referencias

1. L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2784-2785.
2. M. R. Kelley, J. U. Rohde, *Chem Commun (Camb)*. **48** (2012) 2876-2878.
3. J. U. Rohde, M. R. Kelley, W. -T. Lee, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 11461-11463.
4. S. Rojas, J. L. G. Fierro, R. Fandos, A. Rodríguez, P. Terreros, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2001), 2316-2324.
5. M. Hernández-Juárez, R. A. Toscano, F. Cortés-Guzmán, N. Zúñiga-Villarreal, *RSC Advances* **5** (2015) 58046-58054.
6. J. Solís-Huitrón, M. Hernández-Juárez, D. Martínez-Otero, N. Zúñiga-Villarreal, *Inorg. Chim. Acta.* **49** (2019) 78-84.
7. G. Suardi, B. P. Cleary, S. B. Duckett, C. Sleight, M. Rau, E. W. Reed, J. A. B. Lohman, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 7716-7725.
8. I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.* **158** (1997) 325-358.
9. T. Q. Ly, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* **176** (1998) 451-481.
10. C. Silvestru, J.E. Drake, *Coord. Chem. Rev.* **223** (2001) 117-216.
11. P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2467-2475.
12. W.-M. Cheung, C.-Y. Lai, Q.-F. Zhang, H. Zheng, W.-Y. Wong, I.D. Williams, W.-H. Leung, *Inorg. Chim. Acta.* **359** (2006) 2712-2720.
13. C.G. Morales Salas, Activación de moléculas pequeñas con complejos de iridio(I) Tesis de licenciatura, México, UNAM, (2018). 106 p.
14. J. Parr, M. B. Smith, A. M.Z. Slawin, *J. Organomet. Chem.* **588** (1999) 99-106.
15. M. Valderrama, R. Contreras, M. P. Lamata, F. Viguri, D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **607** (2000) 3-11.
16. M. A. Lilga, Y. S. Sohn, J. A. Ibers, *Organometallics* **5** (1986) 766-771.
17. M. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 4602-4610.
18. J. Solís-Huitrón, M. Hernández-Juárez, D. Martínez-Otero, N. Zúñiga-Villarreal, *Inorg. Chim. Acta.* **49** (2019) 78-84.
19. B.J. Fisher, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3216-3222.
20. T. Makino, Y. Yamamoto, K. Itoh, *Organometallics* **23** (2004) 1730-1737.
21. M.P. Betoré, M.A. Casado, P. García-Orduña, F.J. La hoz, V. Polo, L.A. Oro, *Organometallics* **35** (2016) 720-731.
22. S. M. Wahidur Rahaman, S. Dinda, A. Sinha, J. K. Bera *Organometallics* **32** (2013) 192-201.
23. V. A. Schmidpeter, H.Z. Groeger, *Anorg. Allg. Chem.* **345** (1966) 106-118.
24. J. L. Herdè, J.C. Lambert, C.V. Senoff, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 18.
25. W. A. Fordyce, G. A. Crosby, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1455-1461.
26. C.E. Johnson, B.J. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7772-7774.
27. M. Fabbian, N. Marsich, E. Farnetti, *Inorg. Chim. Acta.* **357** (2004) 2881-2888.
28. J. E. Drake, M.M. Hursthouse, M. Kulcsar, M.E. Light, A. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **623** (2001) 153-160.