



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

**Reactividad de complejos de iridio(I) conteniendo ligantes
bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolato**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Josué Solís Huitrón

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**

**Reactividad de complejos de iridio(I) conteniendo ligantes
bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolato**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. Josué Solis Huitrón

**DR. NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL
INSTITUTO DE QUÍMICA- UNAM**



Ciudad de México, Agosto de 2021

Jurado Asignado:

Presidente Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Vocal Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval

Vocal Dr. José Ivan Castillo Pérez

Vocal Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Secretario Dra. Itzel Guerrero Ríos

El presente trabajo se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México en el laboratorio 3 del edificio C, bajo la dirección del Dr. Noé Zúñiga Villarreal.

Sustentante

M. en C. Josué Solís Huitrón

Asesor

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por toda la invaluable formación como estudiante y persona y con quien siempre estaré en deuda por todo lo que ha significado ser parte de ella.

Al **Instituto de Química** de la UNAM por todas las instalaciones, equipos y su biblioteca que me permitieron desarrollar este proyecto.

A mi asesor, el **Dr. Noé Zúñiga Villarreal**, por su apoyo incondicional en todo momento, por su comprensión, por su inagotable paciencia, por su calidez humana, por la confianza y la libertad para llevar a cabo esta tesis, por el incalculable conocimiento transmitido durante todos estos años, por su amistad y sobre todo por darme el honor de pertenecer a su selecto grupo de investigación.

A la **Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro** y al **Dr. Ronan Le Lagadec**, miembros del comité tutelar, por todos sus comprometidos comentarios y observaciones hacia el proyecto que lo enriquecieron notablemente; por la inapreciable enseñanza recibida en todas las discusiones semestrales, por su apoyo en todo momento y por su comprensión. Todo un privilegio contar con ustedes durante el desarrollo de esta tesis.

A todos y cada uno de los **miembros del jurado** asignado, ya que todas sus observaciones hicieron que este trabajo mejorara.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo económico recibido a través de la beca de doctorado 288426.

A **DGAPA** por los recursos aportados a través de los proyectos PAPIIT IN205218 y PAPIIT IN214220

Al **Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas** de la UNAM por el apoyo administrativo.

Al **personal técnico** del Instituto de Química, de forma particular a la Q. María de la Paz Orta Pérez (Análisis Elemental), Dr. Francisco Javier Pérez Flores e I. Q. Luis Velasco Ibarra (Espectrometría de masas), Q. F. B. María del Rocío Patiño Maya

(Espectroscopía de infrarrojo), M. en C. Simón Hernández Ortega y Dr. Rubén Alfredo Toscano (difracción de rayos X). A José David Vázquez Cuevas y la Ing. Gladys Edith Cortés Romero (personal de cómputo).

Parte de este proyecto fue publicado en:

J. Solís-Huitrón, M. Hernández-Juárez, D. Martínez-Otero, N. Zúñiga-Villarreal, *Inorg. Chim. Acta.* **2019**, 490, 78-84.

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes congresos y simposios:

Josué Huitrón Solís, Martín Hernández Juárez, Noé Zúñiga Villarreal "Síntesis de complejos bis(fosfinoil)triazolato de iridio: atrapadores de moléculas pequeñas"
Simposio del Instituto de Química, UNAM. Junio 2015

Josué Huitrón Solís, Noé Zúñiga Villarreal "Estudio de reactividad de $[\text{Ir}(\text{L})(\kappa^2\text{-}E,N\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))]$, E = S, O; L = coe, cod, frente a diversos ligantes fosforados y su evaluación como activantes de hidrógeno y oxígeno moleculares". VIII Encuentro de Química Inorgánica. Hermosillo, Sonora. Septiembre 2017.

Josué Huitrón Solís, Diego Martínez Otero, Martín Hernández Juárez, Noé Zúñiga Villarreal. "Síntesis selectiva de complejos de iridio (I) para la activación de oxígeno molecular". IX Encuentro de Química Inorgánica. Ixtaczoquitlán, Veracruz. Junio 2019.

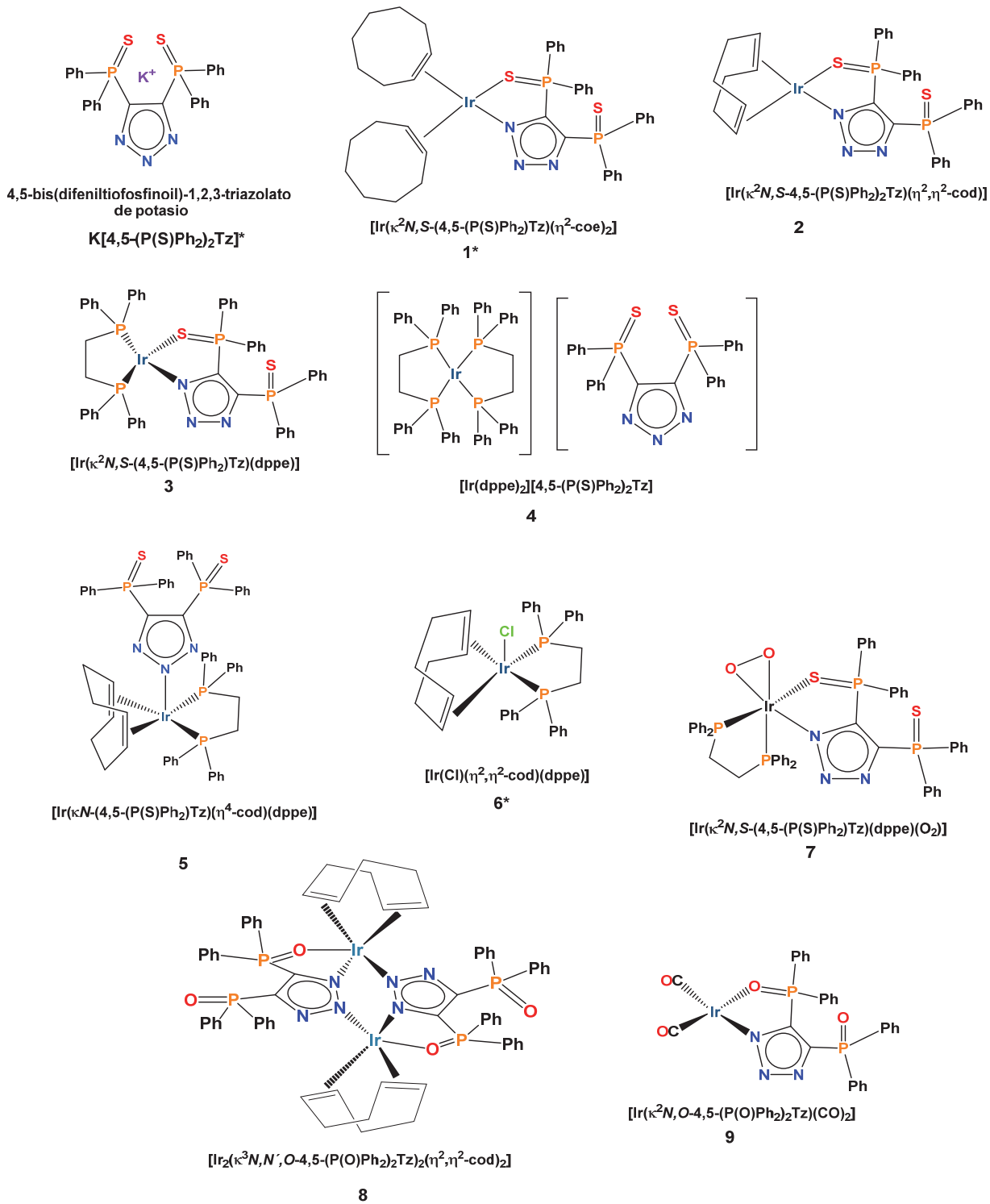
Josué Huitrón Solís, Noé Zúñiga Villarreal. "Hydroformylation of alkenes using heteroleptic iridium complexes", Química y Materiales en el siglo XXI Future of Science. Instituto de Química, UNAM. Octubre 2019

Contenido

Índice de compuestos.....	1
Resumen.....	2
Abstract	4
Introducción.....	5
Capítulo 1. Antecedentes	6
1.1 Complejos organometálicos de iridio con ligantes monoaniónicos bidentados	7
1.2 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolatos, 4,5-(P(E)Ph ₂) ₂ Tz, E = O, S como ligantes	17
1.3 Reactividad de compuestos de iridio con ligantes monoaniónicos y bis(difenilfosfino)etano	24
Objetivo general.....	32
Objetivos Particulares	32
Capítulo 2. Reactividad del [Ir(μ-Cl)(η ² ,η ² -cod)] ₂ frente a K[4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz]	33
2.1 Síntesis del compuesto [Ir(κ ² N,S-4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(η ² ,η ² -cod)] (2).....	34
2.2 Caracterización del compuesto [Ir(κ ² N,S-4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(η ² ,η ² -cod)] (2)	35
Capítulo 3. Reactividad de los compuestos [Ir(κ ² N,S-(4,5-(P(S)Ph ₂)Tz)(η ² -coe) ₂] (1) y [Ir(κ ² N,S-(4,5-(P(S)Ph ₂)Tz)(η ² ,η ² -cod)] (2) frente a la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe)	46
3.1 Reactividad del compuesto [Ir(Cl)(η ² ,η ² -cod)(dppe)] (6) frente a la sal K[4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz].....	51
3.2 Síntesis del compuesto [Ir(κN-4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(η ² ,η ² -cod)(dppe)] (5).....	62
3.5 Reactividad del complejo [Ir(κ ² N,S-(4,5-(P(S)Ph ₂)Tz)(dppe)] (3) frente al O ₂ ...	77

Capítulo 4. Síntesis, caracterización y reactividad del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (8)	81
4.1 Síntesis del compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (8)	82
4.2 Caracterización del compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (8)	83
4.3 Reactividad del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (8) frente a CO y aislamiento de $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (9)	87
Capítulo 5 Conclusiones	93
Capítulo 6 Parte Experimental.....	97
Parte Experimental	98
Espectroscopía de infrarrojo	98
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	98
Espectrometría de masas.....	99
Difracción de Rayos X de monocristal.....	99
6.1 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (2)	99
6.2 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (3)	100
6.3 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{Tz})]$ (4)	101
6.4 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (5)	102
6.5 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O})_2]$ (7)	102
6.6 Síntesis del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (8)	103
6.7 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (9)	103
Anexo.....	104
Datos cristalográficos.....	104
Bibliografía	108

Índice de compuestos



Resumen

En este trabajo se presentan estudios de reactividad de compuestos dinucleares de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ y $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})_2]_2$ frente a las sales $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{O}$) y el bisdifenilfosfinoetano (dppe) con el propósito de sintetizar compuestos capaces de activar moléculas pequeñas.

En primer lugar, se presenta la síntesis del nuevo compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**). Enseguida, se discute la reactividad de este nuevo complejo y, también, del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**) frente a la dppe. A partir de lo anterior, se estableció un método de síntesis adecuado para el complejo heteroléptico $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) y se encontró que la disponibilidad de dppe en el medio de reacción favorece la formación de especies catiónicas homolépticas como el compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**). Además, se reporta la síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) el cual es un precursor versátil dentro de la química de iridio-dppe, ya que puede generar selectivamente el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) o el compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**), dependiendo de las condiciones de reacción. Se presentan los resultados obtenidos de la activación de O_2 por parte del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**).

En la parte final de la tesis se aborda la reactividad del precursor de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ frente a la sal $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ para generar el complejo dinuclear $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N}, \text{N',O-4,5-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) cuya nuclearidad contrasta con la observada para la reacción de mismo precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ frente a la sal $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ para dar el compuesto mononuclear $[[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**). Una vez establecidos los métodos de síntesis de los complejos $[[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^4\text{-cod})]$ (**2**) y $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N}, \text{N',O-4,5-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) se estudió su reactividad frente al CO observando la

formación de los complejos mononucleares $[[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},E\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (E = S, O) selectivamente.

Abstract

The present study is focused on the reactivity of the iridium dinuclear precursors $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ and $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})_2]_2$ toward the salts $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{O}$) and bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) in order to prepare compounds amenable to small-molecule activation.

Firstly, it is presented the synthesis of the new compound $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**). Next, it is addressed the reactivity of complexes $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**), $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) and dppe, thus establishing a selective synthesis method for the heteroleptic complex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**): it was found that free dppe in the reaction medium favors formation of homoleptic cationic species such as compound $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**). In addition, the synthesis of the compound $[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) is reported, which turned out to be a versatile precursor in the realm of iridium-dppe chemistry, as it can selectively give compound $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) or compound $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) depending on the reaction conditions. Studies of activation of molecular O_2 by compound $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) are presented.

The final part of this thesis addresses the reactivity of the iridium precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ toward the salt $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$. Such oxygentriazolate salt makes a difference in the nuclearity of the resulting complex $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N}, \text{N}'\text{-O-4,5-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) with what is observed when the chalcogen is sulfur, wherein formation of the mononuclear species $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) is favored. Once the synthesis methods of complexes $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) and $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N}, \text{N}'\text{-O-4,5-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) were established, their reactivity toward CO was studied: selective formation of mononuclear complexes $[[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{E-4,5-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{O}$) was observed.

Introducción

El estudio de compuestos organometálicos de iridio en el proceso de activación de moléculas pequeñas dio inicio a partir de la síntesis del complejo de Vaska [*trans*-IrClCO(PPh₃)₂] en la década de los 60,^[1] este descubrimiento marcó un antes y un después en el empleo de complejos organometálicos de iridio.^[2] A partir de entonces, la búsqueda de activantes de moléculas pequeñas ha ido en aumento.^[3] Con respecto al proceso de activación de oxígeno por medio de metales de transición, son bien conocidos los retos para llevar a cabo este proceso (alta energía de activación^[4] y baja selectividad^[5]), sin embargo, dada la alta disponibilidad del O₂ su activación es sumamente atractiva.^[6]

En lo que respecta a la activación de CO, se ha estudiado ampliamente, ya que a través de su activación se sintetiza ácido acético a partir de metanol,^[7] un compuesto importante tanto en investigación como en la industria. De la producción mundial de ácido acético, la mayoría se lleva a cabo por medio del proceso Monsanto (catalizador *cis*-[Rh(CO)₂I₂]⁻) o por medio del proceso Cativa (catalizador [Ir(I)₂(CO)₂])^[8]. Este último presenta varias ventajas sobre el primero, siendo una de las más importantes, el empleo de baja presión de CO.^[9]

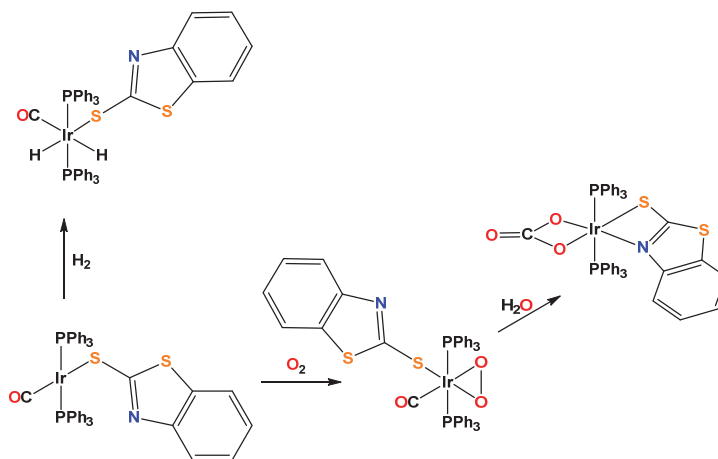
Con base en lo anterior en el grupo de investigación hemos puesto nuestro interés en llevar a cabo el estudio comparativo de reactividad entre complejos de iridio [Ir(μ-Cl)(η²-coe)₂]₂ y [Ir(μ-Cl)₂(η²,η²-cod)] frente al ligante bis(difenilfosfinoil)triazolato de potasio para después llevar a cabo la sustitución de los grupos olefínicos por el ligante fosforado bidentado dppe. Además, hemos explorado la activación de oxígeno y monóxido de carbono de los productos obtenidos.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Complejos organometálicos de iridio con ligantes monoaniónicos bidentados

A partir del descubrimiento del complejo de Vaska [*trans*-IrClCO(PPh₃)₂], como se comentó en la introducción, la búsqueda de activantes de moléculas pequeñas ha ido en aumento. Al respecto, se han reportado varios complejos de Ir(I) que contienen ligantes monoaniónicos capaces de activar monóxido de carbono y oxígeno.

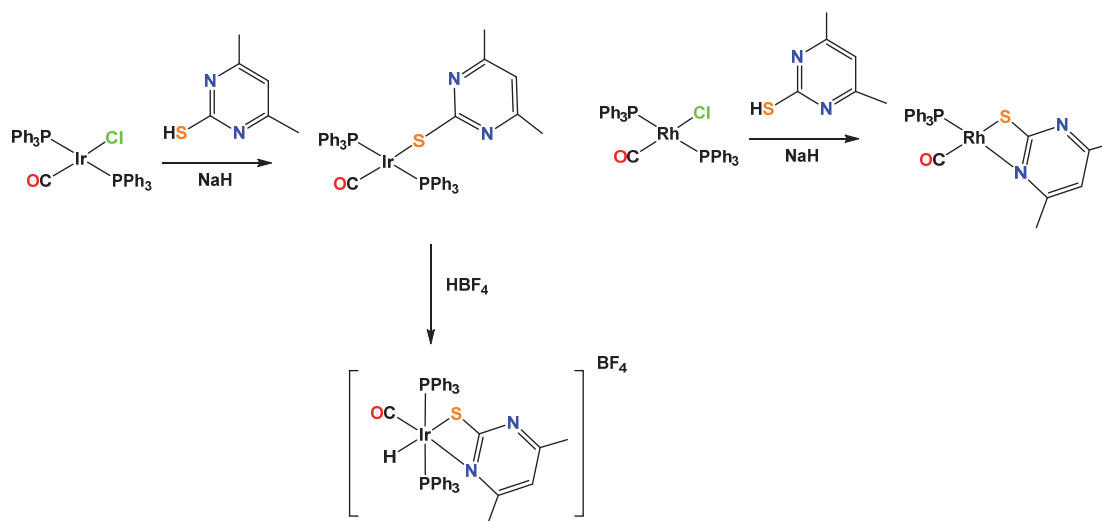
En este sentido, Luis A. Oro y colaboradores^[10] reportaron la preparación del complejo [Ir(κ -S-C₇H₄NS₂)(CO)(PPh₃)₂], C₇H₄NS₂ = 2-mercaptobenzotiazolato a partir del complejo de Vaska [*trans*-IrClCO(PPh₃)₂]; aunque este ligante diazufrado puede actuar como un quelatante, en este compuesto sólo se enlaza al centro metálico de iridio a través del átomo de azufre proveniente del grupo tiolato. Este compuesto es capaz de activar H₂ y O₂ dando lugar a complejos octaédricos de Ir(III). En el caso de la activación de oxígeno molecular, resulta un aducto con O₂: [Ir(κ -S-C₇H₄NS₂)(O₂)(CO)(PPh₃)₂] que reacciona con agua dando lugar a un complejo carbonato de iridio(III) (Esquema 1).



Esquema 1. Activación de oxígeno, hidrógeno del complejo [Ir(κ -S-C₇H₄NS₂)(CO)(PPh₃)₂], C₇H₄NS₂ = 2-mercaptobenzotiazolato.

Dahlenburg^[11] reportó la reactividad de los complejos [*trans*-MCl(CO)(PPh₃)₂], M = Ir, Rh (complejo de Vaska y su análogo de rodio) frente al ligante 2-tiolato-4,6-dimetilpirimidina. El ligante, en el caso de iridio, se enlazó a

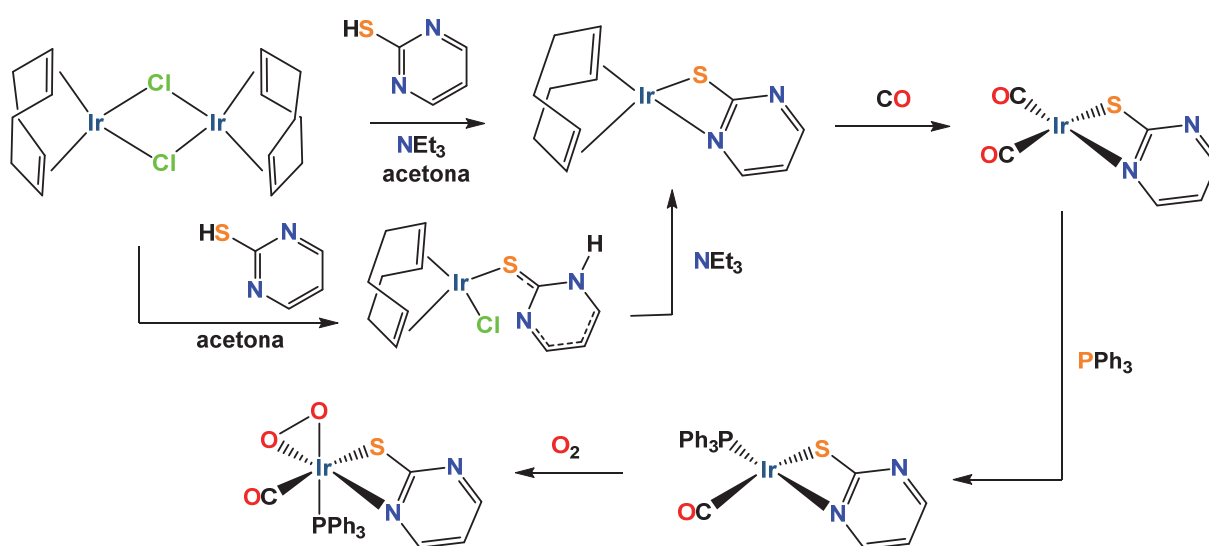
través del átomo de azufre de forma monodentada, dejando libre los átomos de nitrógeno; mientras que, en el caso del derivado de rodio, el ligante se enlaza de forma bidentada a través de los átomos de nitrógeno y azufre dando lugar a compuestos mononucleares (Esquema 2).



Esquema 2. Reacciones de los complejos $[trans-MCl(CO)(PPh_3)_2]$, $M = Ir, Rh$ frente a 2-tiolato-4,6-dimetilpirimidina.

Lo anterior podría explicarse en función de la naturaleza electrónica de los centros metálicos. Por un lado el átomo de rodio, al ser más duro con respecto al iridio (Teoría ABDB de Pearson),^[12] permite la coordinación del tipo $\kappa^2 N,S$, donde el átomo de nitrógeno forma parte de la esfera de coordinación del complejo con 2-tiolato-4,6-dimetilpirimidina. Esto se corrobora, por otro lado, al cambiar la naturaleza electrónica del átomo de iridio, de Ir(I) a Ir(III), en donde se observa que el ligante pirimidínico, ahora, se coordina $\kappa^2 N,S$ (Esquema 2). Resulta interesante que en estos dos últimos casos, el efecto quelato juega un papel importante para llevarse a cabo la coordinación $\kappa^2 N,S$, mientras que en el caso del complejo $[trans-IrClCO(PPh_3)_2]$ frente al ligante 2-tiolato-4,6-dimetilpirimidina, el efecto quelato no es relevante y se prefiere la mono coordinación a través del átomo de azufre del ligante pirimidínico.

En 2001 Pilar Terreros y colaboradores^[13] exploraron la reactividad de los complejos iridio-mercaptopirimidina con la finalidad de estudiar la activación CO y O₂ y, al mismo tiempo, probar los compuestos análogos de rodio-mercaptopirimidina en la hidrocarbonilación catalítica. Como complejo precursor de iridio utilizaron el dímero [Ir(μ-Cl)(η²,η²-cod)]₂, cod = 1,5-ciclooctadieno, y la 2-mercaptopirimidina (SPym), obteniendo los compuestos [Ir(SPym)(η²,η²-cod)] mostrados en el Esquema 3.



Esquema 3. Síntesis y reacciones de complejo [Ir(SPym)(η²,η²-cod)] frente a moléculas pequeñas; CO, O₂.

La posibilidad de la 2-mercaptopirimidina de funcionar como ligante quelatante (κ²N,S) depende de la presencia de una base (NEt₃) en el medio de reacción, ya que la presencia de la base favorece la forma tiol con respecto a la tiona. La activación de CO y O₂ se lleva a cabo bajo condiciones suaves de reacción (burbujeo a temperatura ambiente).

Con respecto a la coordinación del O₂ a metales de transición, se han establecido cuatro modos de coordinación: dos de ellos mononuclear (**A**, **B**) y los otros dos restantes dinucleares (**C**, **D**), Figura 1. Dentro de estos cuatro tipos de enlace, el más frecuente en complejos de iridio con ligantes monoaniónicos

bidentados es el modo **B**. En el modo **B** o modo η^2 -peroxo se considera que dos electrones se transfieren del centro metálico al O_2 formando dos enlaces metal-oxígeno. El segundo tipo de enlace más frecuente en complejos de iridio con ligantes monoaniónicos bidentados es el modo **A** o η^1 -superóxido, donde se considera que el complejo metálico dona un electrón al O_2 formando un enlace oxígeno-metal.^[14]

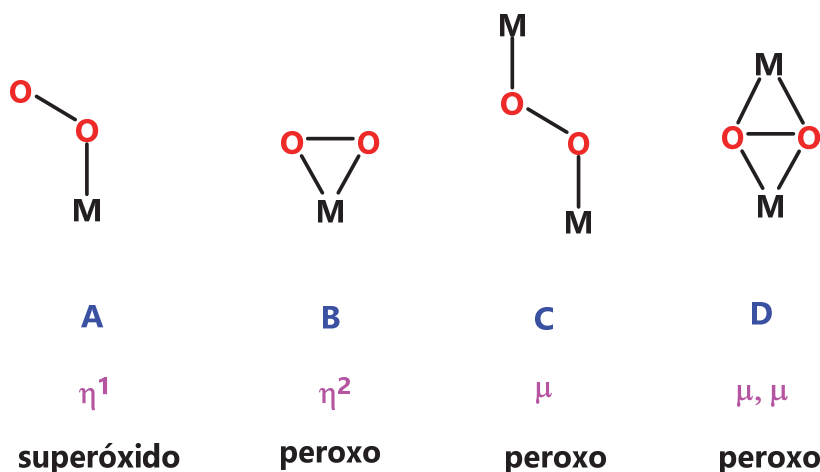


Figura 1. Modos de enlace del O_2 frente a metales de transición

Las herramientas analíticas empleadas para establecer el modo de coordinación del O_2 a un centro metálico generalmente son la difracción de rayos X, observando la longitud de enlace O-O, y la espectroscopía en el IR a través de la vibración de tensión del enlace O-O, como se muestra en la Tabla 1.^[15]

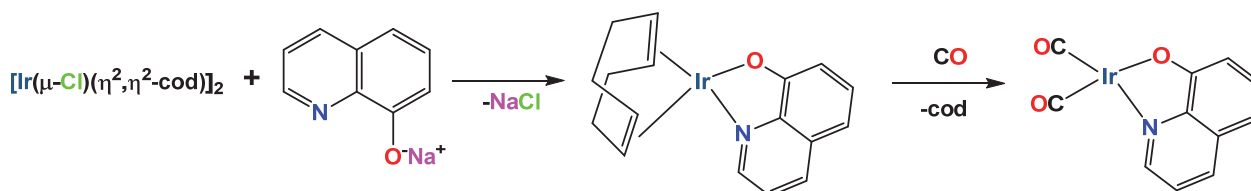
Tabla 1. Parámetros del enlace O-O

Especie	$r(O-O)$, Å	$\nu(O-O)$, cm^{-1}
Dioxígeno, O_2	1.21 ^[15b]	1556 ^[15b]
Superóxido, O_2^-	1.2-1.3 ^[15a]	1050-1200 ^[15a]
Peroxo, O_2^{2-}	1.4-1.5 ^[15a]	800-930 ^[15a]

En el caso del compuesto $[Ir(\kappa^2 N, S-SPymMe_2)(CO)(O_2)(PPh_3)]$, no se reporta la estructura cristalina, no obstante, se reporta la frecuencia de vibración del enlace

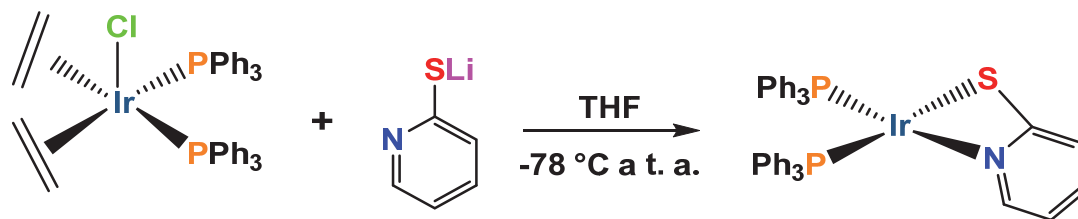
$\nu(\text{O-O})$; 842 cm^{-1} , lo que sugiere que el O_2 se enlaza al centro metálico de modo η^2 -peroxo.

Rafael González y colaboradores^[16] han descrito la síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O-oxoquinolinato})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$, Esquema 4. Cuando se lleva a cabo un burbujeo de CO (temperatura ambiente y presión atmosférica) a una solución del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O-oxoquinolinato})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$, se observa la sustitución del cod por dos equivalentes de CO. La extrusión del cod se ve favorecida por la presencia de los grupos carbonilo ya que son mejores aceptores π , dando lugar a la formación del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O-oxoquinolinato})(\text{CO})_2]$.



Esquema 4. Síntesis y reacción del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O-oxoquinolinato})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ frente al CO

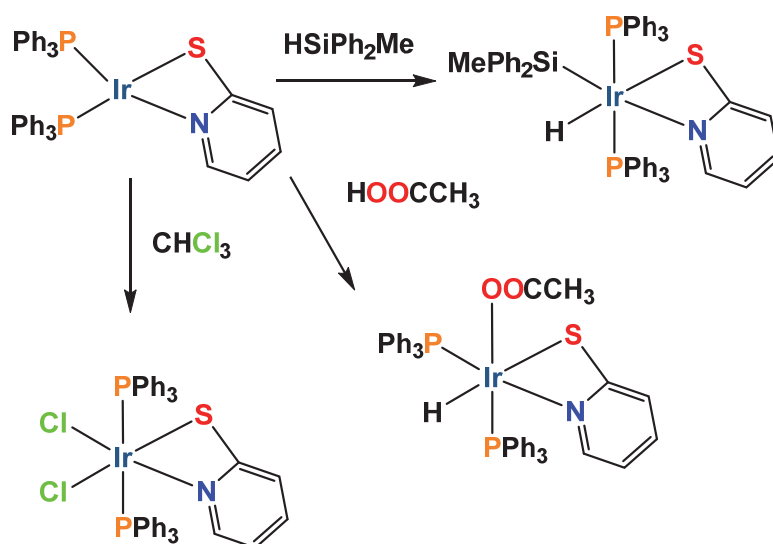
Toyota y Ogata^[17] reportaron la reactividad del 2-piridintiolato frente a complejos de Ir(I), obteniendo el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S-C}_5\text{H}_4\text{NS})(\text{PPh}_3)_2]$ (Esquema 5). Este es uno de los primeros ejemplos reportados en donde la tiopiridina se enlaza por medio de los átomos de S y N. Toyota y Ogata indicaron que el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S-C}_5\text{H}_4\text{NS})(\text{PPh}_3)_2]$ es inestable al aire en solución, mostrando un cambio de coloración de rojo a amarillo en pocos segundos de exposición, dando lugar a diferentes productos de oxidación los cuales no fueron aislados.



Esquema 5. Método de síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S-C}_5\text{H}_4\text{NS})(\text{PPh}_3)_2]$.

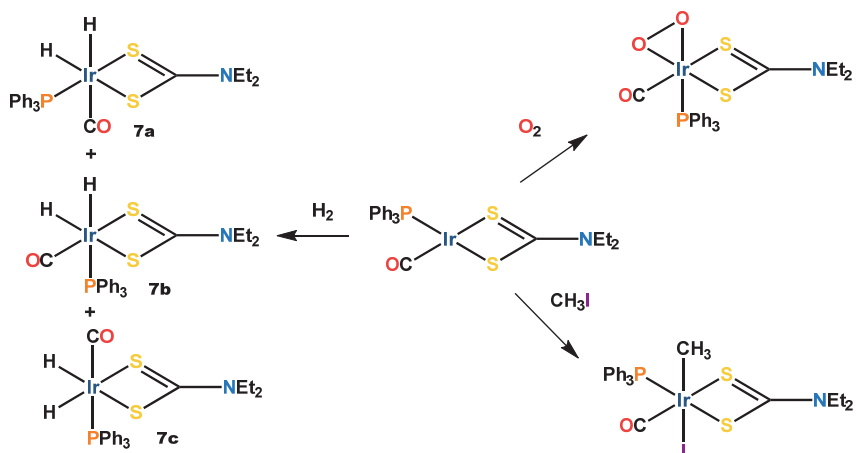
Toyota y Ogata también estudiaron la reactividad del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S-C}_5\text{H}_4\text{NS})(\text{PPh}_3)_2]$ en el proceso de activación de moléculas pequeñas como: CHCl_3 ,

CH₃COOH y HSiMePh₂ (Esquema 6). Con respecto al mecanismo de activación del CHCl₃ por el complejo [Ir(κ²N,S-C₅H₄)(PPh₃)₂] se observa que el mecanismo de formación del complejo final se lleva a cabo a través de más de un paso, mientras que la activación del enlace Si-H en el complejo (HSiPh₂Me) y la activación del ácido acético (HOOCCH₃) se da por medio de un mecanismo concertado de tres centros.



Esquema 6. Reacciones del complejo [Ir(κ²N,S-C₅H₄)(PPh₃)₂] frente a moléculas pequeñas

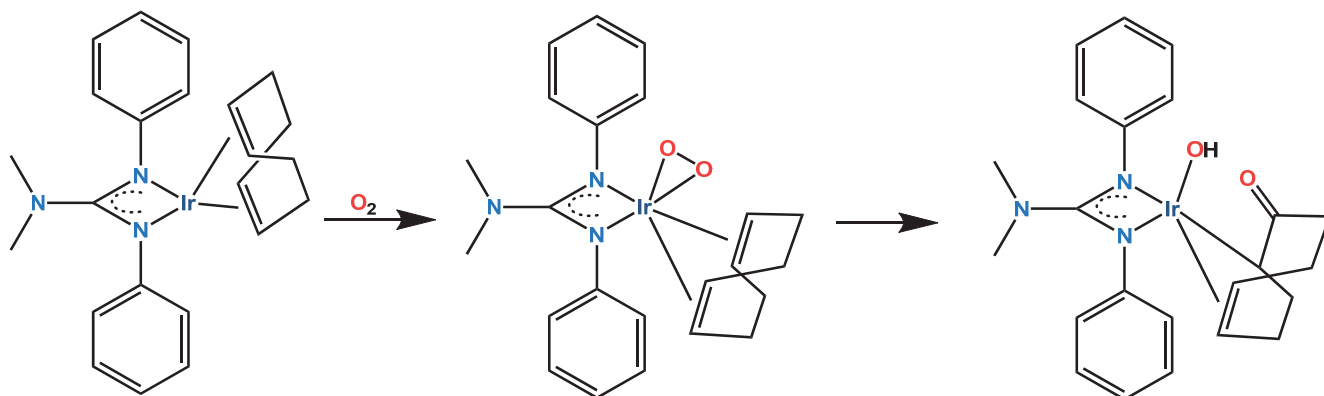
Richard Eisenberg, *et al.*^[18] reportan la síntesis del complejo de iridio (I), [Ir(κ²S,S'-Et₂tdc)(CO)(PPh₃)] (Et₂tdc = dietilditiocarbamato). Éste compuesto lleva a cabo la activación de moléculas pequeñas como H₂, O₂ y CH₃I (Esquema 7).



Esquema 7. Activación de moléculas pequeñas por el complejo [Ir(κ²S,S'-Et₂tdc)(CO)(PPh₃)]

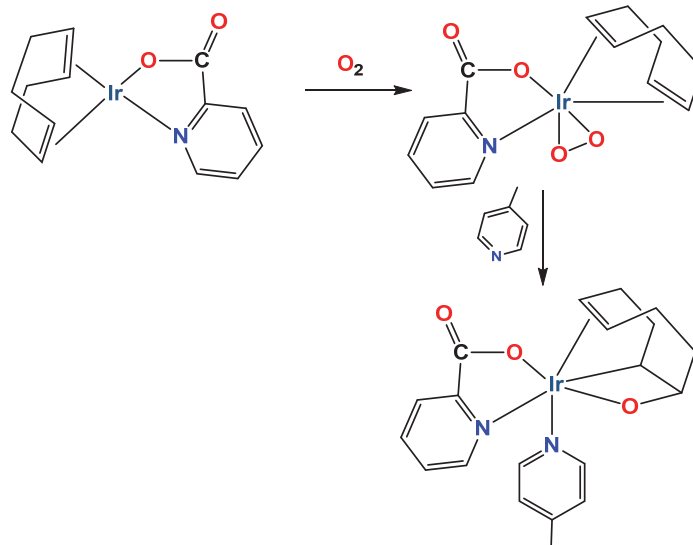
Richard Eisenberg,^[18] reporta que el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}S,S\text{-Et}_2\text{tdc})(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ presenta un $\nu(\text{O-O}) = 843 \text{ cm}^{-1}$, lo cual indica que el enlace M-O₂ en el anterior complejo es un complejo tipo peroxo de iridio(III) (ver Tabla 1). Con respecto a la adición del CH₃I, se propone una disposición *trans* entre el CH₃ y I, lo que concuerda con mecanismo del tipo S_N2. En la adición oxidante del hidrógeno molecular al complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}S,S\text{-Et}_2\text{tdc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$, se observó la formación de tres isómeros, siendo el isómero *fac*- $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}S,S\text{-Et}_2\text{tdc})(\text{CO})(\text{H})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) el producto mayoritario, mientras que el isómero **7c** es minoritario. Para explicar la formación de los diferentes isómeros del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}S,S\text{-Et}_2\text{tdc})(\text{CO})(\text{H})_2(\text{PPh}_3)]$, se empleó la RMN utilizando la técnica de polarización inducida del parahidrógeno (*PHIP*), encontrando que el complejo **7b** se forma por disociación y coordinación de la PPh₃ al centro metálico.

Rohde y Kelley^[19] informaron la síntesis de complejo de guanidinato $[\text{Ir}(\text{L})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ L = N, N-dialquil-N',N''-diarilguanidinato el cual activa O₂ dando lugar al complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-PhNC}(\text{NMe}_2)\text{NPh})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\eta^2\text{-O}_2)]$, ($\nu(\text{O-O}) = 865 \text{ cm}^{-1}$) (Esquema 8). Este compuesto reacciona en solución para dar $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-PhNC}(\text{NMe}_2)\text{NPh})(\text{oxo-}\eta^3\text{-cyclooctenil})(\text{OH})]$. Ellos proponen que el mecanismo de reacción para la formación del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-PhNC}(\text{NMe}_2)\text{NPh})(\text{oxo-}\eta^3\text{-cyclooctenil})(\text{OH})]$ a partir del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-PhNC}(\text{NMe}_2)\text{NPh})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\eta^2\text{-O}_2)]$ se da por la inserción del alqueno en el enlace Ir-O para producir un iridadioxolano que, a su vez, sufre la ruptura del enlace O-O y la migración de hidrógeno. La importancia de los complejos peroxo-olefina radica en que pueden brindar información acerca del posible mecanismo que se lleva a cabo en los procesos de oxidación de olefinas, debido a que representan posibles intermediarios en la formación del enlace C-O.^[19b]



Esquema 8. Activación de O_2 mediada por el complejo $[Ir(L)(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ $L = N, N$ -dialquil- N', N'' -diazilguanidinato

En 2019 Cristina Tejel y colaboradores^[20] reportaron la fijación de oxígeno molecular por el compuesto $[Ir(\kappa^2 N, O\text{-}O_2\text{C}ArN)(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$,^[21] obteniendo el correspondiente complejo peroxo $[Ir(\kappa^2 N, O\text{-}O_2\text{C}ArN)(\eta^2\text{-}O_2)(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$, Esquema 9. El complejo $[Ir(\kappa^2 N, O\text{-}O_2\text{C}ArN)(\eta^2\text{-}O_2)(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ descompone en solución dando lugar a productos insolubles no identificados; mientras que en presencia de 4-metilpiridina genera un iridaoxoetano.

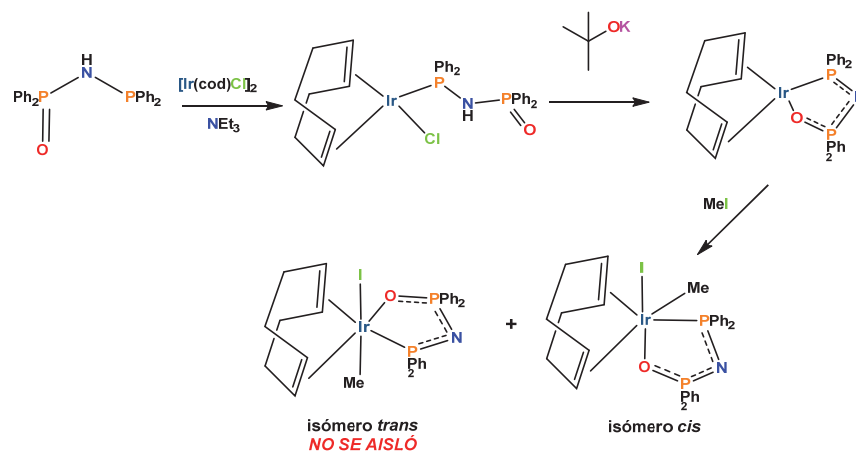


Esquema 9. Activación de O_2 por el complejo $[Ir(\kappa^2 N, O\text{-}O_2\text{C}ArN)(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$

En este estudio se concluye que el posible mecanismo de formación del iridaoxoetano involucra una reacción de transferencia de protón, lo anterior con base en experimentos de protón-transferencia de electrón (*proton transfer-electron transfer*), donde se observa un radical hidropoxo de iridio. Lo anterior fue

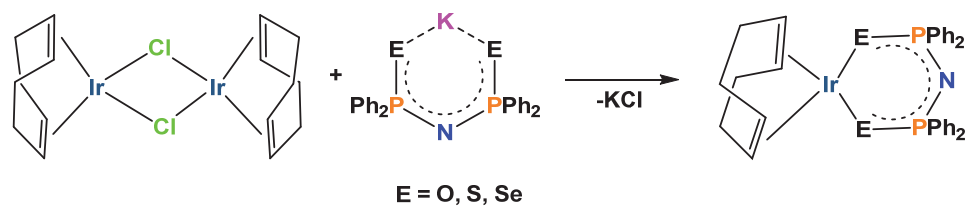
sustentado con cálculos DFT y reacciones en presencia del 2,4,6-trimetilfenol como donador de hidrógenos.

Derek Woollins^[22] reportó la síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\kappa\text{-}P\text{-Ph}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2)(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ a partir del dímico de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]_2$ frente a 2 equivalentes del ácido $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ a temperatura ambiente. El compuesto $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa\text{-}P\text{-Ph}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2)(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ frente al terbutóxido de potasio dio lugar a la formación del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-O},P\text{-Ph}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2)(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$; mientras que la adición oxidativa en presencia de CH_3I produjo de los isómeros *cis* y *trans* del compuesto $[\text{Ir}(\text{I})(\text{Me})(\kappa^2\text{-O},P\text{-Ph}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2)(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$; siendo únicamente posible aislar y caracterizar completamente el isómero *cis* (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis y Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{O},P\text{-Ph}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2)(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$.

Los ligantes imidodifosfinatos con diferentes calcógenos resultan interesantes desde el punto de vista de los diversos modos de coordinación que ofrecen al centro metálico.^[23] En este sentido Wa-Hung Leung y colaboradores^[24] reportaron la reactividad del $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]_2$ frente a los tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato (O, S, Se), observando la formación de compuestos mononucleares en donde el fragmento $\text{E}=\text{PNP}=\text{E}$ se enlaza a través de los calcógenos formando iridaciclos de seis miembros, Esquema 11.



Esquema 11. Síntesis del complejo $[Ir(N(P(E)PPh_2)_2)(\eta^2, \eta^2-cod)]$ $E = O, S, Se$

Este proyecto se enfocó al estudio de la reactividad de las sales 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio $[4,5-(P(E)Ph_2)_2Tz]K$, $E = O, S,$ frente a precursores de iridio(I) con el objetivo de explorar sus modos de coordinación, así como sus efectos como moduladores de densidad electrónica en el centro metálico para la activación de oxígeno molecular y CO. En el siguiente apartado se abordarán, como referente para el presente estudio, las características y reactividad de los ligantes $[4,5-(P(E)Ph_2)_2Tz]^-$ frente a diversos centros metálicos.

1.2 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolatos, 4,5-(P(E)Ph₂)₂Tz, E = O, S como ligantes

El estudio sistemático de los bis(difenilcalcógenofosfinoil)triazoles (4,5-(P(E)Ph₂)₂Tz) inicia en el año 2000,^[25] con la publicación de la síntesis del triazolato oxigenado, [4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz]⁻, reportado por Trofimenko y su grupo de investigación. La síntesis de los derivados azufrado^[26] ([4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz]⁻) y selenado^[27] ([4,5-(P(Se)Ph₂)₂Tz]⁻) fueron reportadas por el mismo grupo en los años 2002 y 2003, respectivamente (Figura 2).

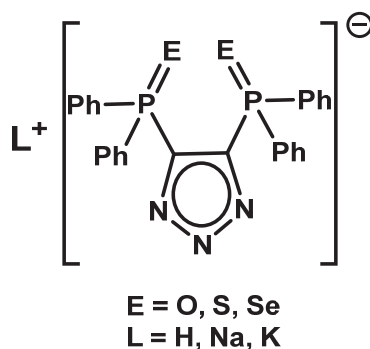
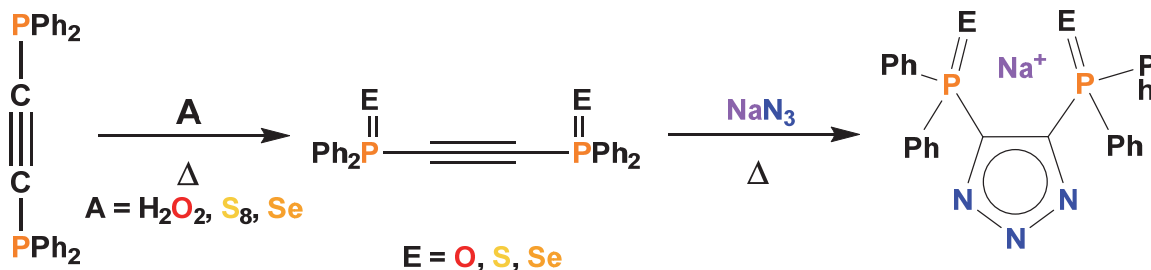


Figura 2. 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol y sus sales alcalinas

El método general de síntesis de los compuestos bis(difenilcalcogenofosfinoil)triazolato consiste en la oxidación de los grupos fosforados en el bis(difenilfosfino)acetileno con el correspondiente agente oxidante (H₂O₂, S₈, Se) para después llevar a cabo una reacción de cicloadición entre el alquino oxidado y azida de sodio (NaN₃) bajo reflujo de DMF (dimetilformamida),^[28] Esquema 12.



Esquema 12. Método de síntesis general del ligante 4,5-(P(E)Ph₂)₂Tz E = O, S, Se

Los 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazolatos han llamado la atención, desde que se reportaron, como ligantes en química de coordinación y organometálica debido a su estabilidad térmica (p. f. >300 °C), su estabilidad a la oxidación y a la hidrólisis, además de su fuerza ácida ($pK_a = 3.75$) en el caso del 4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz. Aunado a lo anterior, los diferentes modos de coordinación a un centro metálico que pueden presentar son diversos; los tres principales se muestran en la Figura 3. En el modo de coordinación **a**) el ligante interactúa con el metal a través de un átomo de N del anillo triazólico y un calcógeno ($\kappa^2 E, M$); en el modo **b**), la coordinación del ligante al centro metálico es simétrica y se lleva a cabo a través de los calcógenos ($\kappa^2 E, E$) y, por último, en el modo **c**), la coordinación, también simétrica, del ligante al centro metálico resulta de la interacción del nitrógeno central del anillo triazólico con el centro metálico (κM).

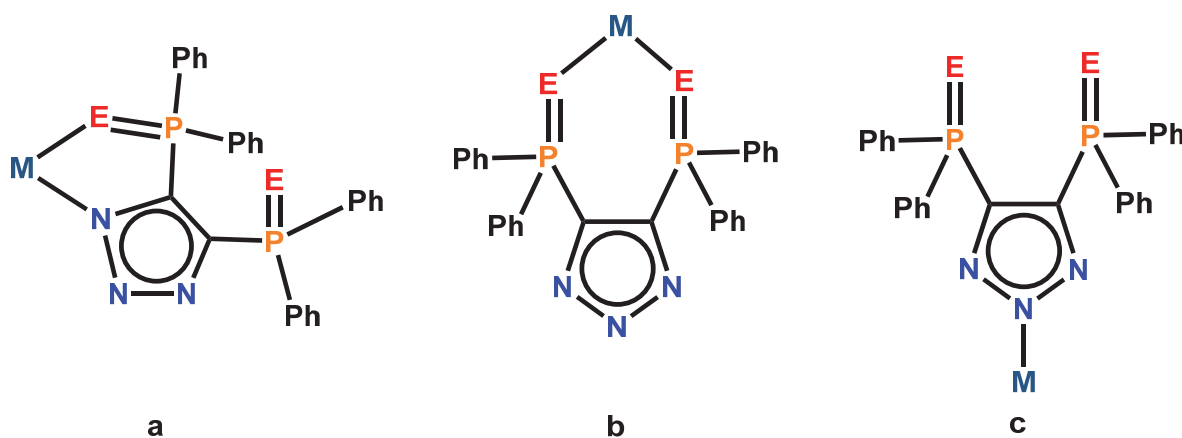


Figura 3. Modos de coordinación del 4,5-(P(E)Ph₂)₂Tz

Para estos modos de enlace se ha observado que, en el caso de compuestos con metales de transición, la forma asimétrica ($\kappa^2 E, M$) **a**), es la más común. Los primeros ejemplos se encontraron al estudiar la reactividad del 4,5-(P(E)Ph₂)₂Tz (E = O, S y Se) frente a Co, Rh, Zn, Cd, Mn, Cu y Ni. Se encontró que con Ni y Cu y el triazol 4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz, además de observar el modo de coordinación $\kappa^2 E, M$, también se

favoreció la formación de complejos dinucleares enlazados a través del nitrógeno central del triazol^[29] (Figura 4).

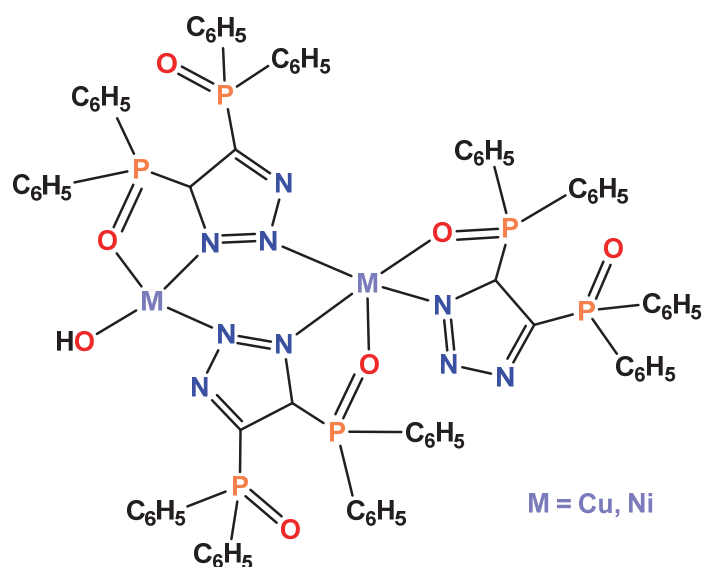


Figura 4. Estructura de los complejos $[M_2(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)_3(OH)]$

El modo de enlace **b**) $\kappa^2 E, E$ descrito en la Figura 3, da lugar un anillo de siete miembros y generalmente se ha observado en complejos de metales de transición interna como uranio y en algunos complejos de lantánidos como La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb y Er.^[30] Este modo de coordinarse puede deberse a la naturaleza oxofílica de los lantánidos y del uranio.^[31]

En la Figura 5 se observa el complejo $[La(\kappa^2 N, O-(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)(\kappa^2 O, O-(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)_2]$, el cual presenta dos modos de enlace **a** y el **b**. Por un lado, dos ligantes se enlazan $\kappa^2 O, O$, dando lugar a un anillo de siete miembros. Mientras que otro ligante 4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz se enlaza del modo $\kappa^2 N, O$, formando el anillo de cinco miembros.

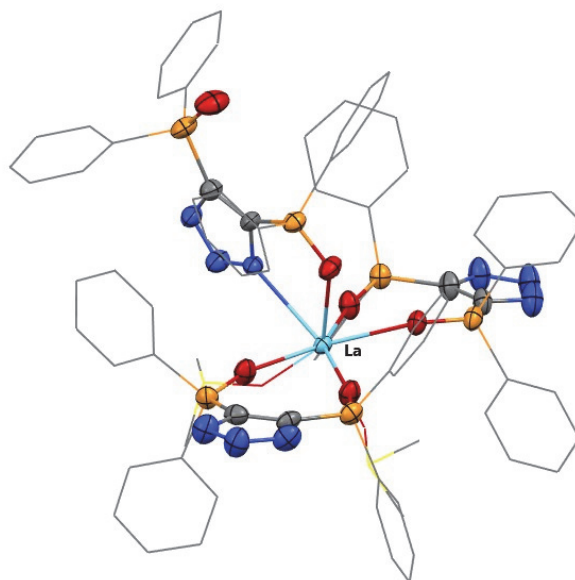


Figura 5. Modos de coordinación del 4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz con el La

El modo de enlace **c**, en donde la coordinación ocurre exclusivamente a través del átomo de nitrógeno central del triazol a un centro metálico (κM), se ha observado con el ligante H[4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz] en compuestos carbonílicos de Re y Mn. Se sugiere que este modo de coordinación se debe al menor tamaño del átomo de oxígeno (en comparación con sus congéneres S y Se)^[32] y a una polarizabilidad disminuida entre el átomo de oxígeno y el sistema triazólico en comparación con los átomos de S y Se. Lo anterior hace del nitrógeno central del sistema triazólico el átomo adecuado para coordinarse al centro metálico. En el caso de los ligantes H[4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz] y H[4,5-(P(Se)Ph₂)₂Tz] se favorece para los mismos metales de transición el modo de coordinación **a** ($\kappa E, M$) al igual que en compuestos carbonílicos de Re y Mn.

En lo que respecta a la reactividad de las sales K[4,5-(P(E)Ph₂)₂Tz] frente a metales de transición de grupo 9 (Co, Rh, Ir), se tienen reportes de Rh y Co con el derivado de oxígeno^[25] sin embargo, no fueron caracterizados completamente; sólo se reportó la estructura de rayos X del complejo [Co($\kappa^2 N, O$ -(4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz))₂(py)₂] en donde el [4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz]⁻ se enlaza al centro metálico ($\kappa N, O$) dando lugar a un cobaltociclo de cinco miembros, Figura 6.

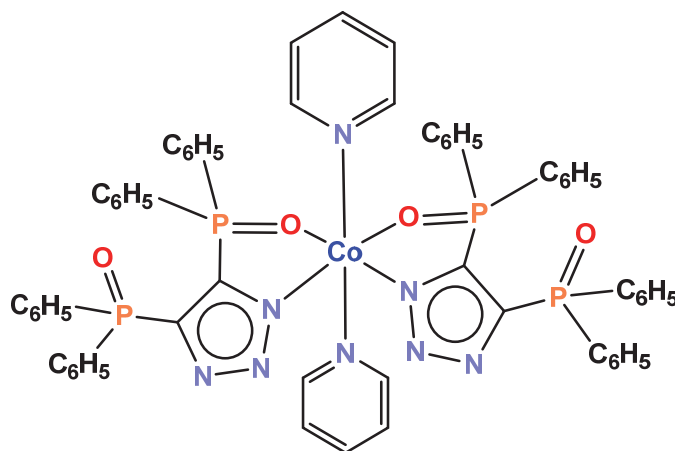
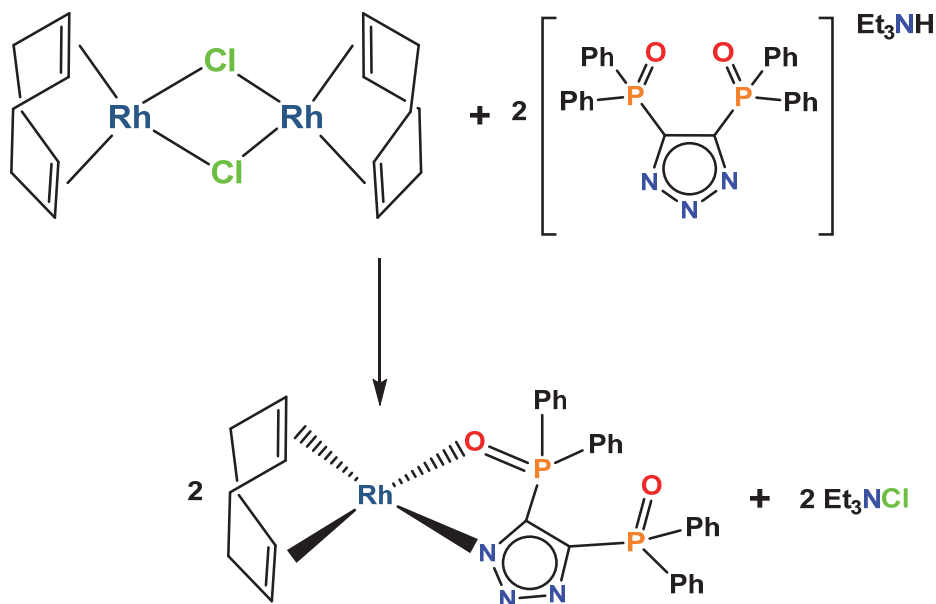


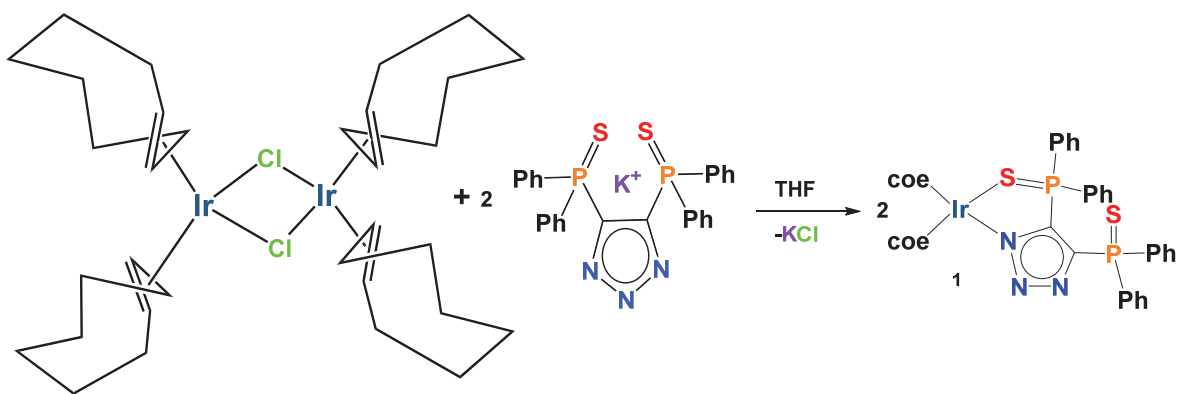
Figura 6. Estructura del complejo $[Co((\kappa N,O-(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz))_2(py)_2)]$

Trofimenko exploró la reacción entre el complejo $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2,\eta^2-cod)]_2$ y $Et_3NH[4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz]$, proponiendo la formación de un complejo mononuclear de rodio, el cual tiene enlazado al ligante $[4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz]^-$, de modo $\kappa N,O$ (Figura 3a), sin caracterización alguna.



Esquema 13. Reacción de formación del complejo $[Rh(\kappa^2 N,O-(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz))(\eta^2,\eta^2-cod)]$

En relación con la reactividad de la sal $K[4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz]$ frente al complejo $[Ir(\mu-Cl)(\eta^2-coe)_2]_2$, Zúñiga y colaboradores^[33] reportaron la obtención del complejo $[Ir(\kappa^2 N,S-(4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz))(\eta^2-coe)_2]$ (**1**), Esquema 14.

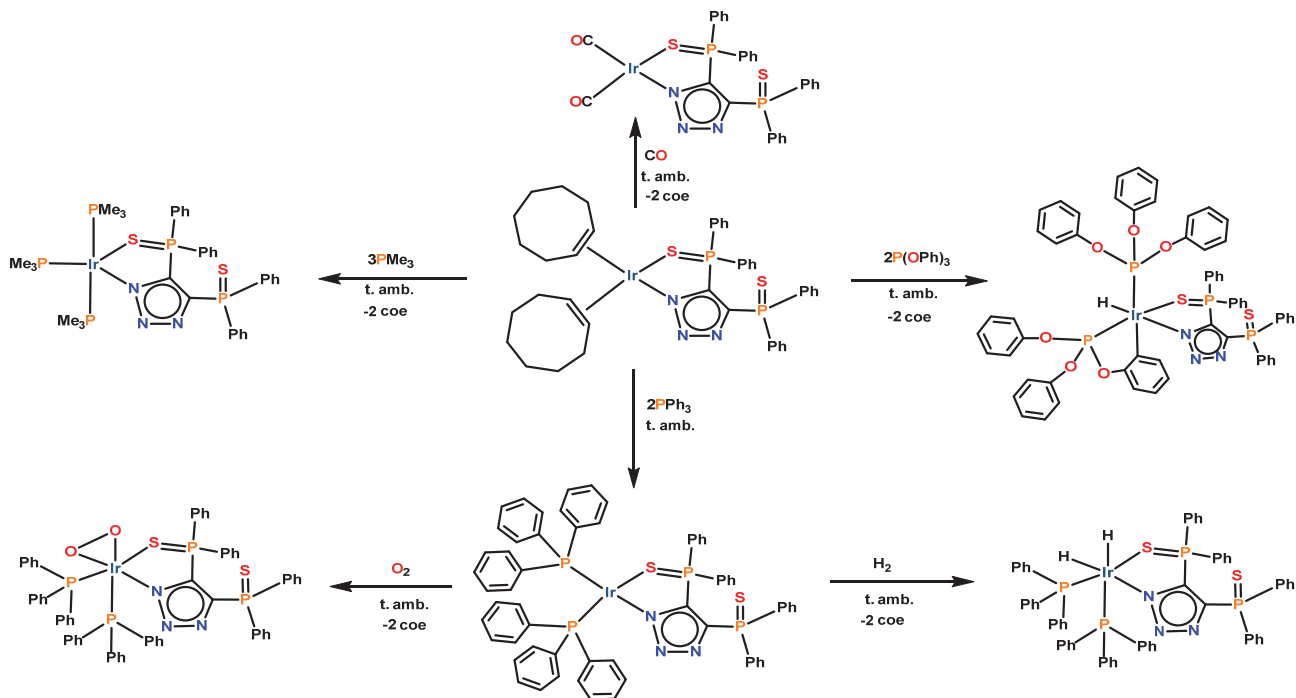


Esquema 14. Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**)

En cuanto al complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**), se observó que no activa H_2 ni O_2 a temperatura ambiente y presión atmosférica, aunque este complejo es de 16 electrones y con una geometría de plano cuadrado y, por lo tanto, susceptible de activar moléculas pequeñas. Para entender lo anterior, Zúñiga y colaboradores llevaron a cabo estudios teóricos (Topología de la densidad electrónica) en donde encontraron que los coe fungen como protectores del centro metálico proveyéndole de densidad electrónica, e impidiendo con ello la coordinación del oxígeno e hidrógeno moleculares. Por otro lado, Benavides^[34] reportó la coordinación del CO en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**) bajo un burbujeo de CO a temperatura ambiente. Esta diferencia de reactividad del CO con respecto a H_2 y O_2 se puede explicar por la alta capacidad del ligante CO de recibir, por retrodonación del centro metálico, la densidad electrónica que los ligantes coe proveen.

Zúñiga y colaboradores también exploraron la reactividad del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**) frente a ligantes fosforados como la trifenilfosfina y el trifenilfosfito, Esquema 15. Con la PPh_3 se observó la sustitución de los coe obteniendo al complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\text{PPh}_3)_2]$. El compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\text{PPh}_3)_2]$ activó moléculas pequeñas como O_2 e H_2 (por burbujeo suave y a temperatura ambiente). En lo que a la reactividad del trifenilfosfito y el $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**) se refiere, se reportó la

formación del complejo ortometalado $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)(\text{OPh})_2)(\text{P}(\text{P}(\text{OPh})_3(\text{H})))]$, producto de la activación del enlace C-H de uno de los anillos de los trifenilfosfitos.

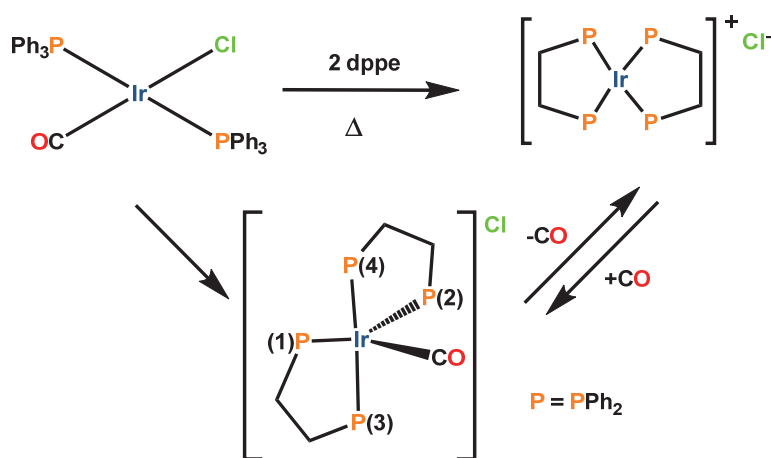


Esquema 15. Reacciones del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\eta^2\text{-coe})_2]$ (1)

Para completar el análisis de los antecedentes, a continuación, se aborda la reactividad del bis(difenilfosfino)etano (dppe), frente a complejos de iridio(I) con ligantes monoaniónicos bidentados.

1.3 Reactividad de compuestos de iridio con ligantes monoaniónicos y bis(difenilfosfino)etano

Vaska y colaboradores reportaron una de las primeras investigaciones sobre la reactividad de compuestos de iridio(I) frente al bis(difenilfosfino)etano (dppe) en 1966.^[35] La reacción entre el complejo $[trans\text{-IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ frente a dos equivalentes de dppe condujo a la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$, el cual puede liberar fácilmente CO, dando como producto único el compuesto de $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ como se muestra en el Esquema 16.



Esquema 16. Reacciones del complejo de Vaska frente a la dppe.

Ese mismo año, Taylor y colaboradores^[36] reportaron la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$; estos estudios mostraron que el centro metálico presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Los ángulos del enlace sobre el plano ecuatorial corresponden a 108° para P1-Ir-P2, 109° para P2-Ir-CO y 143° para P1-Ir-CO (Esquema 16) y evidencian la distorsión de la geometría BPT, tal distorsión se debe principalmente a los hidrógenos *orto* (H14, H22, H28, H36 Y H42) de los fenilos de la dppe, como se puede observar en la Figura 7.

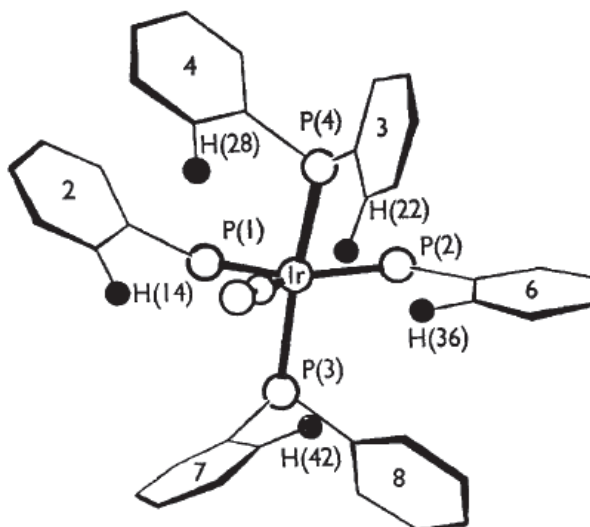
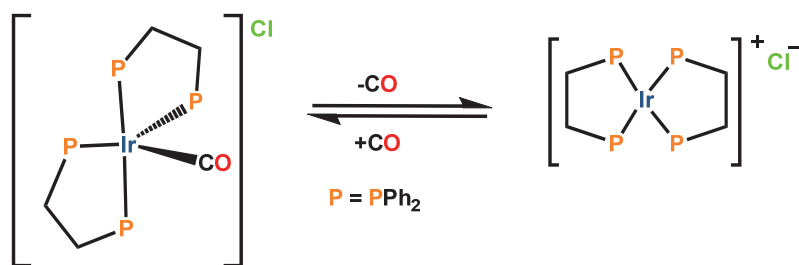


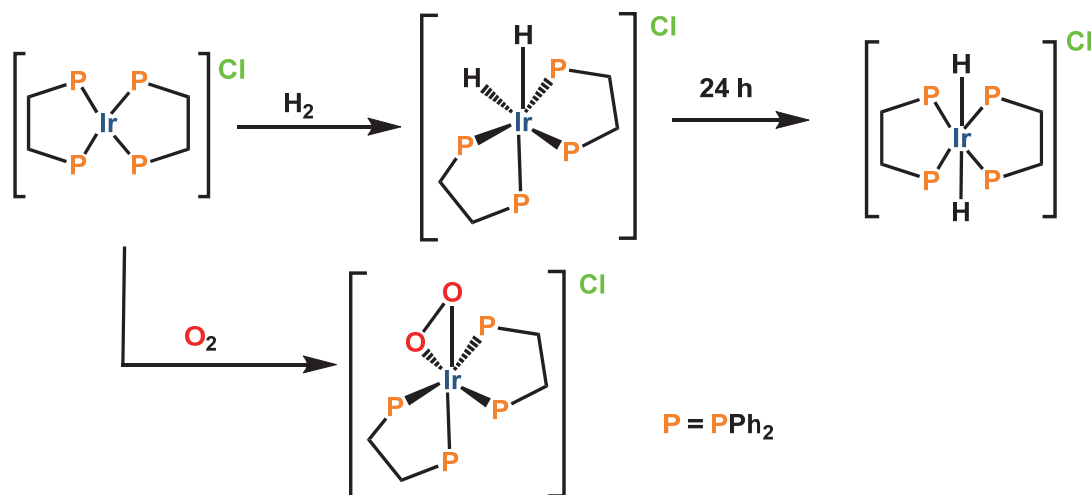
Figura 7. Estructura parte del ion $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$, donde se observan los átomos de hidrógeno involucrados en el impedimento estérico. Imagen tomada de Taylor y colaboradores®

Con el propósito de determinar la energía de activación en el proceso de asociación y de disociación del CO en complejos pentacoordinados de iridio, entre los que se encuentra el compuesto $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$, Miller y Caulton^[37] llevaron a cabo un estudio de Resonancia Magnética Nuclear Dinámica (RMN-D) y encontraron que el proceso dinámico de descoordinación está favorecido en el compuesto $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ ($E_a = 10.6$ (8) kcal/mol, $\Delta H^* = 10.2$ kcal/mol $\Delta S^* = 4.9$ (38) cal/mol K) tanto en solución como en estado sólido (Esquema 17).



Esquema 17. Equilibrio de coordinación/descoordinación de CO en el complejo $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$

El compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$, reacciona frente a moléculas pequeñas, como O_2 e H_2 , para generar el correspondiente complejo de Ir(III), $[\text{Ir}(\text{dppe})_2(\text{X})_2]\text{Cl}$, X = O e H (Esquema 18).



Esquema 18. Reacciones del complejo $[Ir(CO)(dppe)_2]Cl$ frente a H_2 y O_2

En el compuesto $[Ir(dppe)_2(O)_2]Cl$, el oxígeno se enlaza al centro metálico de forma η^2 -peroxo ($O-O = 1.52 \text{ \AA}$, $\nu_{O-O} = 845 \text{ cm}^{-1}$), con base en lo establecido por los estudios cristalográficos^[38] y de espectroscopia infrarroja,^[35] (Figura 8).

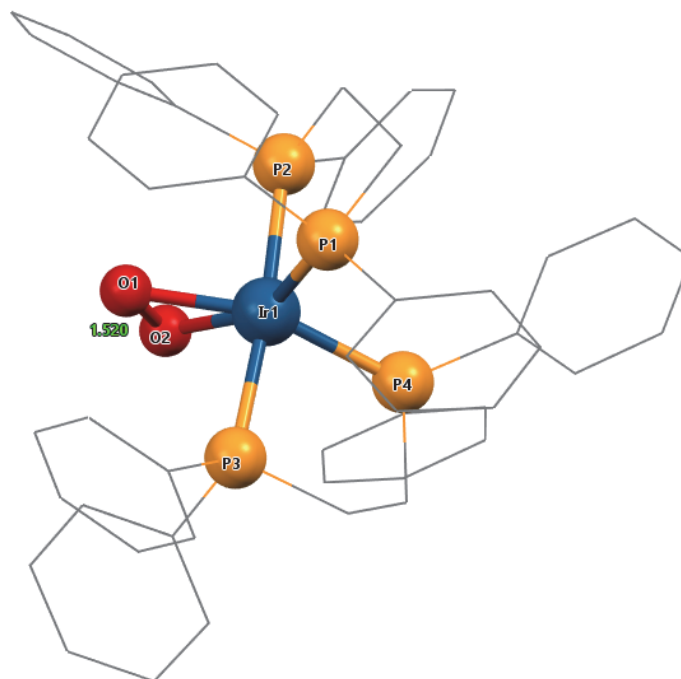
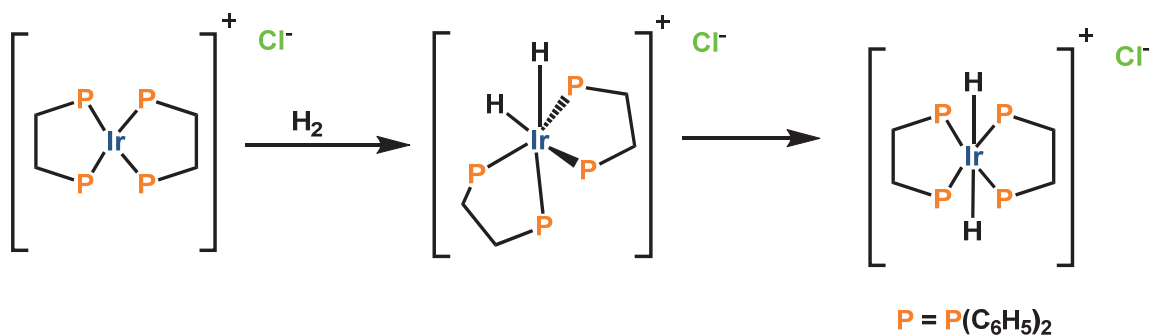


Figura 8. Estructura de rayos X del anión $[Ir(dppe)_2(O)_2]^+$, los hidrógenos y contraíón se omitieron para mayor claridad

Es bien conocido que el compuesto $[IrCl(CO)(PPh_3)_2O_2]$ experimenta una eliminación reductora de O_2 a temperatura ambiente y bajo vacío, dando lugar al

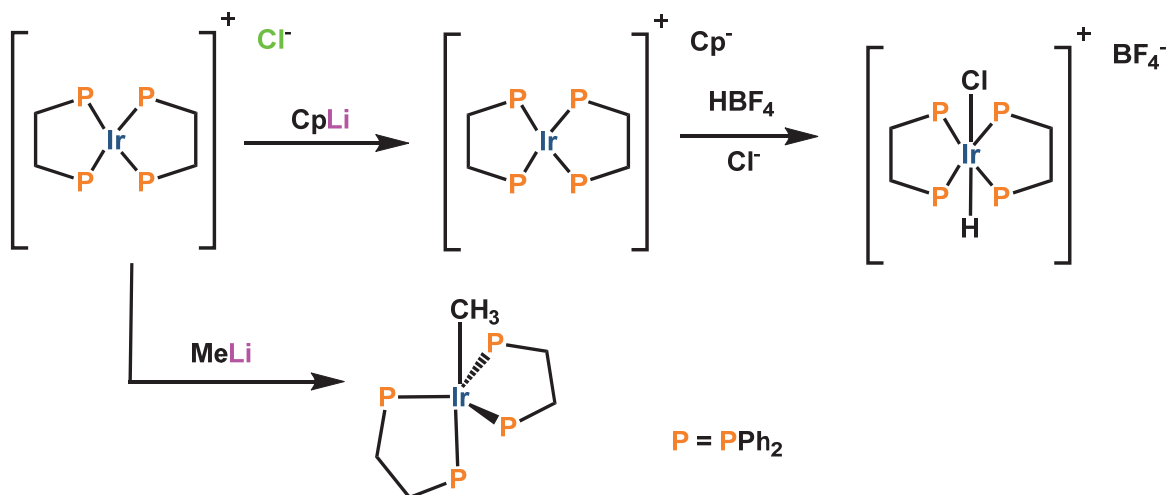
complejo [*trans*-IrCl(CO)(PPh₃)₂]; con el complejo [Ir(dppe)₂(O)₂]Cl, requiere condiciones más severas (150° C, vacío, 24 h), para llevar a cabo la liberación del O₂ y regeneración del complejo [Ir(dppe)₂]Cl,^[39] esto ha llevado a utilizar el compuesto [Ir(dppe)₂(O)₂]Cl como modelo en reacciones de marcaje isotópico de oxígeno.^[40]

La activación de H₂ molecular, por medio del complejo [Ir(dppe)₂]Cl, se consigue con un burbujeo suave de H₂ y se observa la formación del complejo *cis*-[Ir(dppe)₂(H)₂]Cl, Esquema 19. En solución, este complejo presenta un proceso de isomerización del *cis-trans*. Este tipo de isomerización también se observa con los complejos [Ir(dppe)₂(H)₂][B₁₀H₁₁Se],^[41] [Ir(dppe)₂(H)₂][BF₄]^[42] y [Ir(dppe)₂(H)₂][{N(PSPPh₂)₂}].^[43]



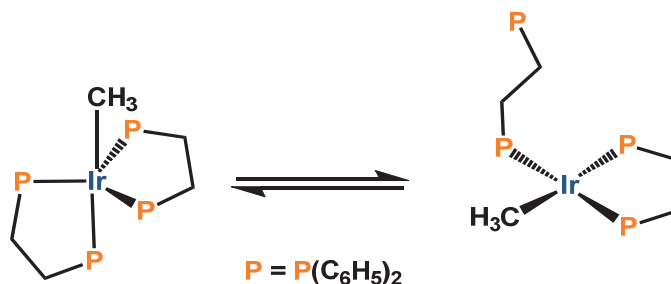
Esquema 19. Reacción del complejo [Ir(dppe)₂]Cl frente a H₂

Ibers^[44] reportó la reactividad del complejo [Ir(dppe)₂]Cl frente a sales de litio LiCp (Cp = C₅H₅) y LiMe. Con el ciclopentadienuro de litio se observó la sustitución del Cp⁻ por Cl⁻ formando el complejo [Ir(dppe)₂]Cp. Ibers indica que el Cp⁻ se encuentra como contraión del fragmento [Ir(dppe)₂]⁺ con base en la longitud de enlace Ir-Cp de ≈ 4 Å. Al hacer reaccionar el compuesto [Ir(dppe)₂]Cp frente a HBF₄ en CH₂Cl₂, se observa la formación del complejo [Ir(dppe)₂HCl]BF₄; se propuso que la formación de este compuesto se debió a la presencia de iones Cl⁻ en el medio de reacción, Esquema 20.



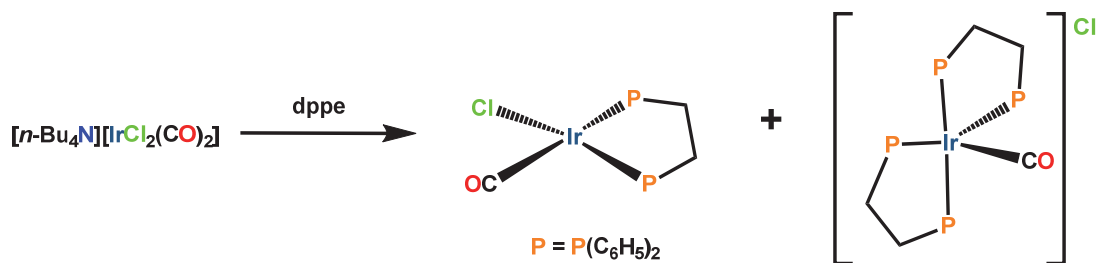
Esquema 20. Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ frente a compuestos organolitíados

Al llevar a cabo la reacción de $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ frente al MeLi, se obtiene un compuesto pentacoordinado, con el metilo enlazado al centro metálico, el cual presenta una geometría de bipirámide trigonal. El compuesto $[\text{IrMe}(\text{dppe})_2]$ exhibe un comportamiento fluxional en solución. Se sabe que este tipo de comportamiento es común en complejos pentacoordinados de iridio,^[45] en el caso del complejo $[\text{IrMe}(\text{dppe})_2]$ el movimiento fluxional que se propone es la coordinación y descoordinación de uno de los enlaces Ir-P, Esquema 21.



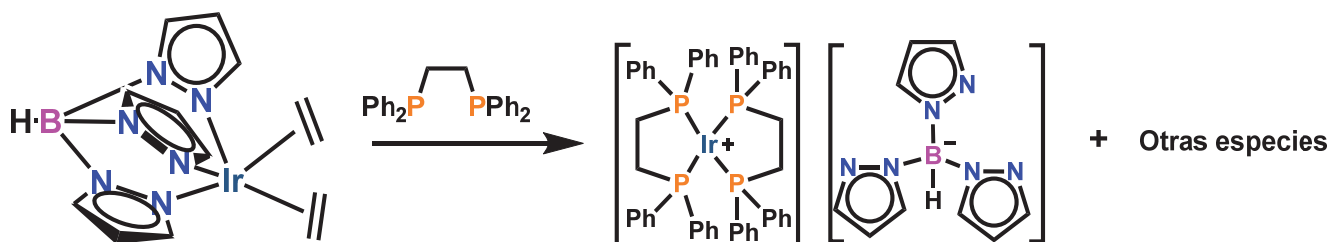
Esquema 21. Equilibrio en solución del complejo $[\text{IrMe}(\text{dppe})_2]$

En 1983, Richard Eisenberg y colaboradores^[46] reportaron la síntesis del complejo $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{dppe}]$, análogo al complejo de Vaska. Este compuesto se sintetizó a partir de $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]$ y un equivalente de dppe bajo presión de CO. El compuesto $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ se observó como un subproducto en esta reacción (Esquema 22).



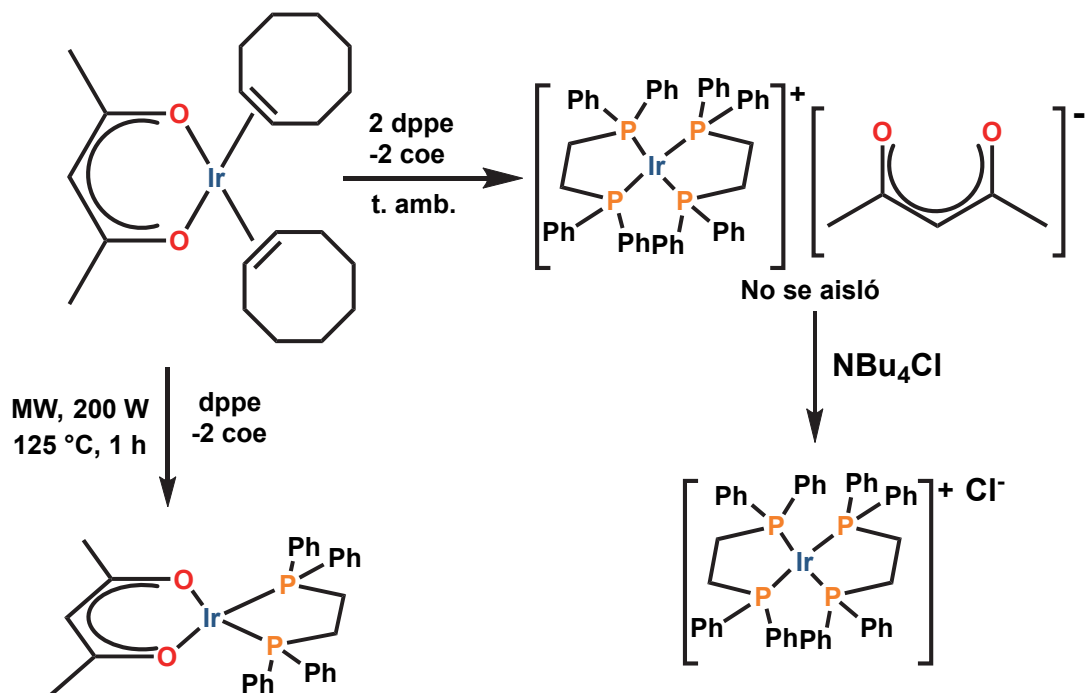
Esquema 22. Reacción del complejo $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{IrCl}_2(\text{CO})_2]$ frente a la dppe

Wiley y Heinekey^[47] reportaron reactividad del complejo $[\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (Tp = trispirazolilborato) frente a varias fosfinas bidentadas, entre ellas la dppe. Encontraron que el trispirazolilborato es desplazado por la dppe dando lugar al complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{Tp}]$ (aún emplenado medio equivalente de dppe), donde el Tp finge como anión, y otras especies que no fueron aisladas o caracterizadas. Lo anterior sugiere que si el complejo $[\text{TpIr}(\text{dppe})]$ se formará en el medio de reacción, este sería más reactivo frente a la dppe que el complejo de partida $[\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$.



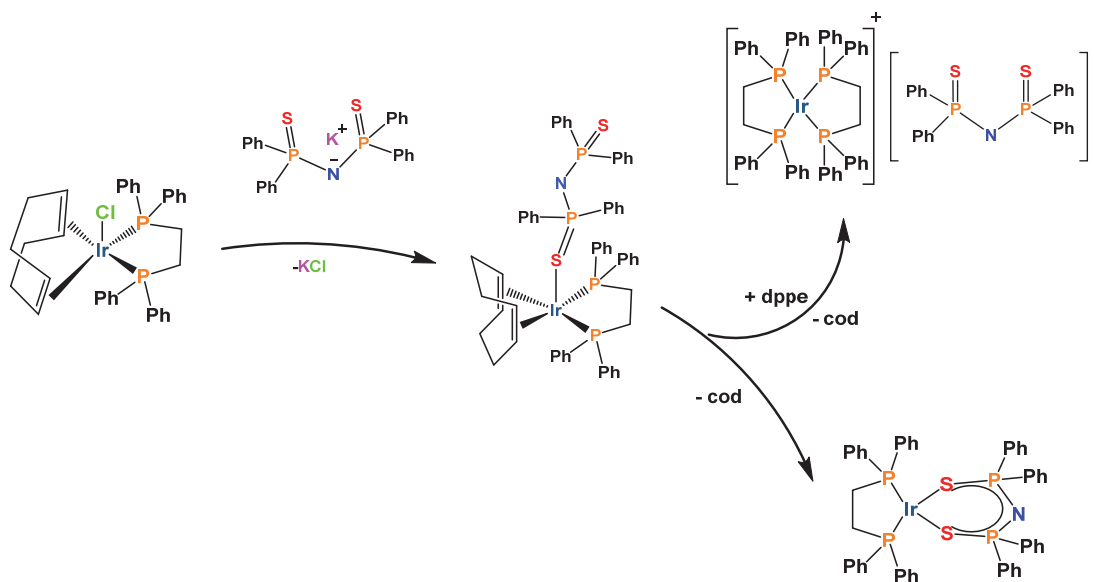
Esquema 23. Reacción del complejo $[\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Westcott y colaboradores^[48] estudiaron la reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{acac})(\eta^2\text{-coe})_2]$ frente a la dppe bajo condiciones de temperatura ambiente. Se propone la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{acac}]$ y otras especies las cuales no fueron estudiadas, sin embargo, bajo condiciones mas severas (microondas y 125 °C), se formó el complejo heteroléptico $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{dppe})]$ (Esquema 24).



Esquema 24. Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{acac})(\eta^2\text{-coe})_2]$ frente a la dppe

Zuñiga y colaboradores^[49] estudiaron la reactividad del complejo $[\text{IrCl}(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ frente a la sal $\text{K}[\text{N}(\text{PSPH}_2)_2]$ (Esquema 25) y encontraron que la formación del complejo $[\text{Ir}\{\kappa\text{S}, \text{S-N}(\text{PSPH}_2)_2\}(\text{dppe})]$ se dio a través de un complejo intermediario pentacoordinado de Ir(I), $[\text{Ir}\{\kappa\text{S-N}(\text{PSPH}_2)_2\}(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$, en donde el ligante PNP se encontró enlazado a través de sólo uno de los átomos de azufre y, conforme avanzó la reacción, se liberó el cod para dar lugar a la coordinación simétrica del ligante PNP, formando el complejo heteroléptico, $[\text{Ir}\{\kappa\text{S}, \text{S-N}(\text{PSPH}_2)_2\}(\text{dppe})]$.



Esquema 25. Reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ frente al ligante $\text{K}[\text{N}(\text{PPh}_2)_2\text{S}_2]$

Tomando en cuenta los anteriores antecedentes, en este proyecto nos proponemos sintetizar complejos de iridio(I) con los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazolato y estudiarlos como activantes de moléculas pequeñas, además de explorar su reactividad frente a la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe).

Objetivo general

Estudiar el comportamiento químico de los triazolatos 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazolatos, E = O, S como ligantes frente a precursores de iridio(I) en presencia de ligantes fosforados y determinar la capacidad de activación de CO y O₂ de los nuevos compuestos formados.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los precursores de Ir(I); $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$, $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})]_2$ (**1**) y $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**). Así como las sales $\text{K}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})$ y $\text{K}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})$.
- Realizar un estudio comparativo entre la química de los compuestos calcogenados: $\text{K}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})$ y $\text{K}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})$ frente al $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$.
- Establecer la reactividad de la dppe frente a los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})]_2$ (**1**) y $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) con el propósito de obtener selectivamente el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**).
- Evaluar la capacidad como activantes de CO y O₂ de los nuevos complejos triazolato 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-, E = O, S de iridio(I).

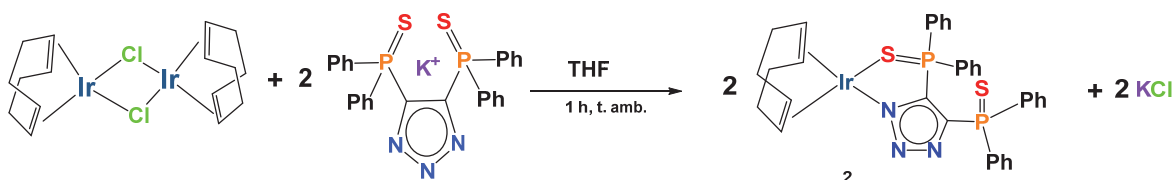
Capítulo 2. Reactividad del $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ frente a $\text{K}[4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}]$

Reactividad del $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ frente a $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$

En esta sección se discute la obtención del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**), a partir de la reacción de metátesis entre el dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]_2$ y las correspondiente sal de triazolato de potasio $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$.

2.1 Síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

El complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) fue preparado como se muestra en el esquema 26.



Esquema 26. Método de síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

El compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) se obtuvo con un rendimiento de 85% usando una relación equimolar de los reactivos de partida. La formación de KCl , que precipita en THF, constituye la fuerza motriz de esta reacción.

El compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) es un sólido de color rojo, soluble en diclorometano, tetrahydrofurano, benceno y tolueno e insoluble en hexano y dietiléter. Bajo atmósfera inerte el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) es estable en solución y presenta un punto de fusión de 225-227 °C descomponiendo al fundirse.

2.2 Caracterización del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

En el espectro de IR del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) se observan dos juegos de señales correspondientes a los grupos tiofosfinoilo ($\text{Ph}_2\text{P}=\text{S}$) coordinados al centro metálico y libre. Las bandas correspondientes al tiofosfinoilo libre se observan en $\nu(\text{P-S}) = 725 \text{ cm}^{-1}$, mientras que el grupo tiofosfinoilo coordinado presenta dos bandas: $\text{P-S-Ir} = 596, 505 \text{ cm}^{-1}$ (simétrica y antisimétrica, respectivamente), Figura 10. La asignación de las señales de IR del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**), se hizo con base en las frecuencias de estiramiento de los complejos $\text{K}[4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}]$ y del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}(4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**).^[33]

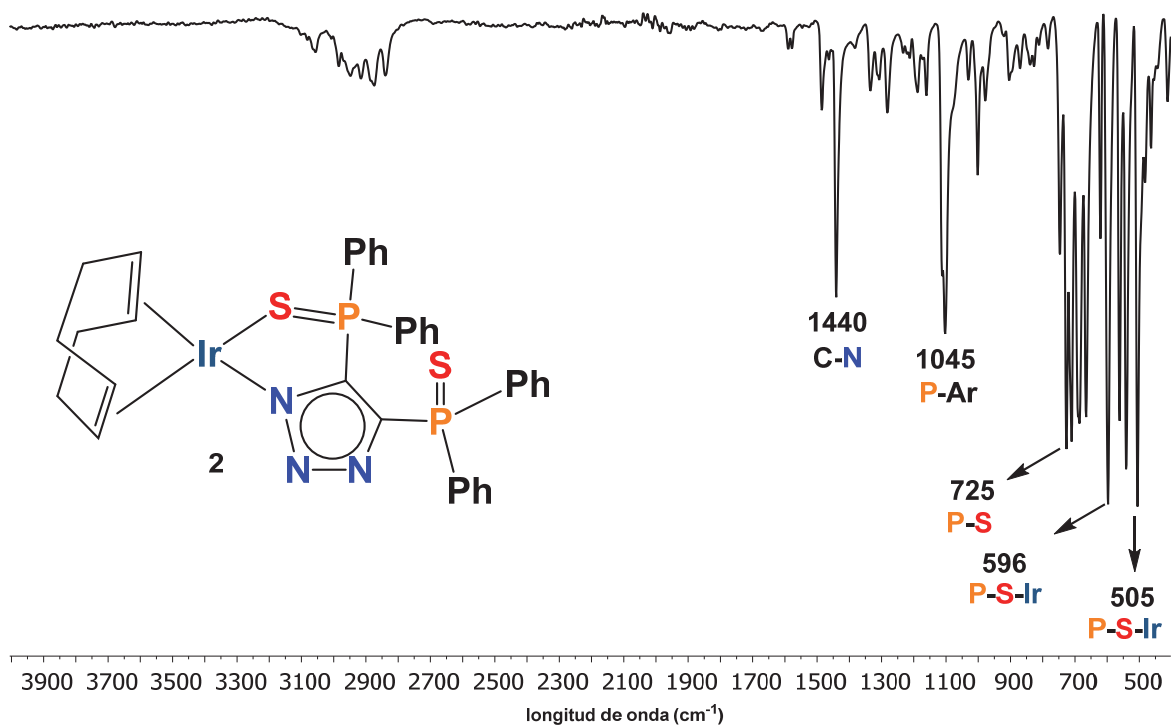


Figura 9. Espectro de IR-ATR del compuesto $[[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) (Figura 10) se observa, en la región de protones aromáticos (8-6.5 ppm), la superposición de señales correspondientes a los fenilos de los grupos tiofosfinoilo, tanto del enlazado a centro metálico como los que pertenecen al tiofosfinoilo que no está coordinado. Las señales correspondientes a los grupos fenilo de ambos tipos de grupos fosfinoílo presentan un patrón: a mayor frecuencia, una señal correspondiente a los hidrógenos *orto* (H_o) y a menor frecuencia los hidrógenos *meta* (H_m) y *para* (H_p). También se observan dos señales en 5.3-5.1 ppm (m, 2H) y 4.7-4.3 ppm (m, 2H) que corresponden a los protones olefínicos del 1,5-ciclooctadieno (cod) enlazado al centro metálico, para asignar estos protones se toman en cuenta las diferentes capacidades de donación de los heteroátomos (N y S), al centro metálico de iridio, por lo que se puede proponer que la señal 4.7-4.3 ppm (m, 2H) pertenece a los *CH*-cod en disposición *trans* al átomo de nitrógeno, mientras que la señal de 5.3-5.1 ppm (m, 2H) se origina del *CH*-cod *trans* al átomo de azufre. El desplazamiento de los protones metilénicos en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) en 2.2-1.9 (m, 4H) y 1.7-1.5 (m, 4H) es similar al que presentan los protones del cod (2.21, 1.46 ppm) en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{S},\text{S}-\text{Et}_2\text{tdc})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$.^[17, 21]

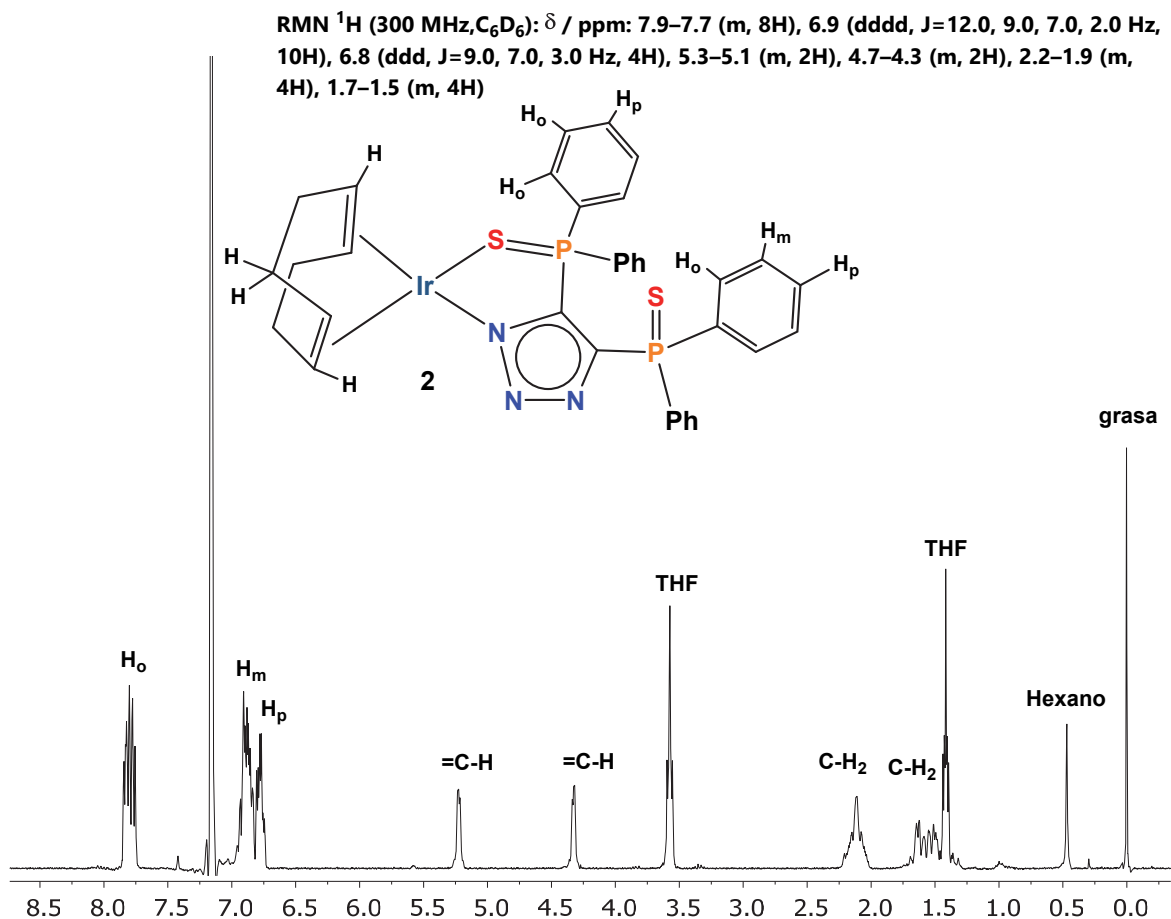


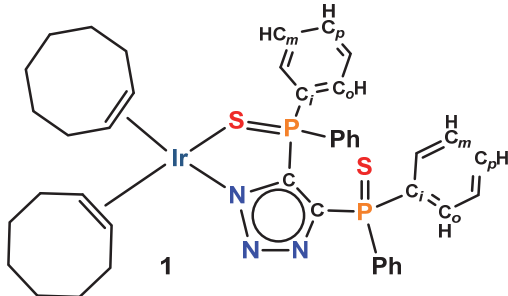
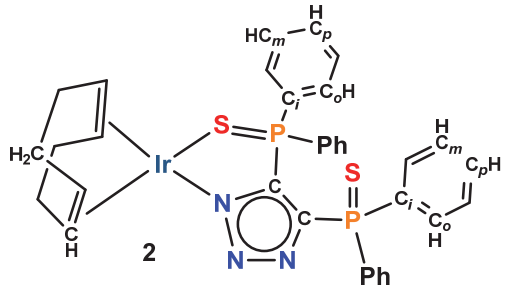
Figura 10. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) en C_6D_6 del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

En la Figura 11 se observa el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**). En la región de 140-150 ppm se observan señales de baja intensidad que se asignaron a los carbonos cuaternarios del sistema triazólico.^[33] La señal doble de dobles en 147.3 ppm ($J_{\text{C-P}} = 125$ Hz y $^2J_{\text{C-P}} = 27$ Hz), se asignó a los carbonos cuaternarios del triazolato adyacente al grupo fosfinoilo enlazado a centro metálico. La señal doble de dobles en 145.1 ppm con $J_{\text{C-P}} = 117$ Hz y $^2J_{\text{C-P}} = 19$ Hz se asignó al carbono cuaternario del sistema triazólico adyacente al grupo fosfinoilo no coordinado.

A frecuencias menores (134.1 ppm y 127.0 ppm) se observan dos señales dobles con constantes de acoplamiento de $J_{\text{C-P}} = 89$ Hz que se asignaron a los carbonos cuaternarios de los grupos fenilo de los tiofosfinoilos, tanto al enlazado al

centro metálico como el que no está coordinado. Las señales correspondientes a los carbonos *para* de los grupos fenilo de los tiofosfinoilos se encuentran entre 134 y 130 ppm, no se logran observar las señales correspondientes a los carbonos *meta* de los fenilos de los grupos tiofosfinoilo, pues se traslapan con la señal del disolvente C₆D₆ (128.06 ppm). La asignación del ligante (P(S)Ph₂)₂Tz en el complejo [Ir(κ²N,S-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(η²,η²-cod)] (**2**) es similar a la reportada para el ligante (P(S)Ph₂)₂Tz en el complejo [Ir(κ²N,S-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(η²-coe)₂](**1**),^[33] Tabla 2.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (1) y $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (2)

Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (1) y $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (2)				
				
Carbono	δ_{ppm} (multiplicidad)		δ_{ppm} (multiplicidad)	
	(P(S)Ph₂)₂Tz	coe	(P(S)Ph₂)₂Tz	Cod
<i>ipso</i> _{Tz}	145.7 (dd, 121, 27 Hz) 145.1 (dd, 117, 18 Hz)		147.3 (dd, 125, 27 Hz) 145.1 (dd, 117, 19 Hz)	
<i>Ipsa</i>	134.6 (d, 90 Hz) 127.5 (d, 92 Hz)		134.1 (d, 89 Hz) 127.0 (d, 89 Hz)	
<i>Orto</i>	134.7 (d, 12 Hz) 133.0 (d, 11 Hz)		No se observa	
<i>meta</i>	129.2 (d, 14 Hz) 128.9 (d, 13 Hz)		No se observa	
<i>para</i>	134.0 (d, 3 Hz) 132.0 (d, 3 Hz)		134.0 (m) 130.0 (m)	
CH		63.4 (s) 61.8 (s)	-	69.2 (s) 65.3 (s)
CH ₂		32.4 (s) 32.3 (s) 30.0 (s) 27.7 (s) 27.5 (s) 27.4 (s)	-	32.1 (s) 31.2 (s)

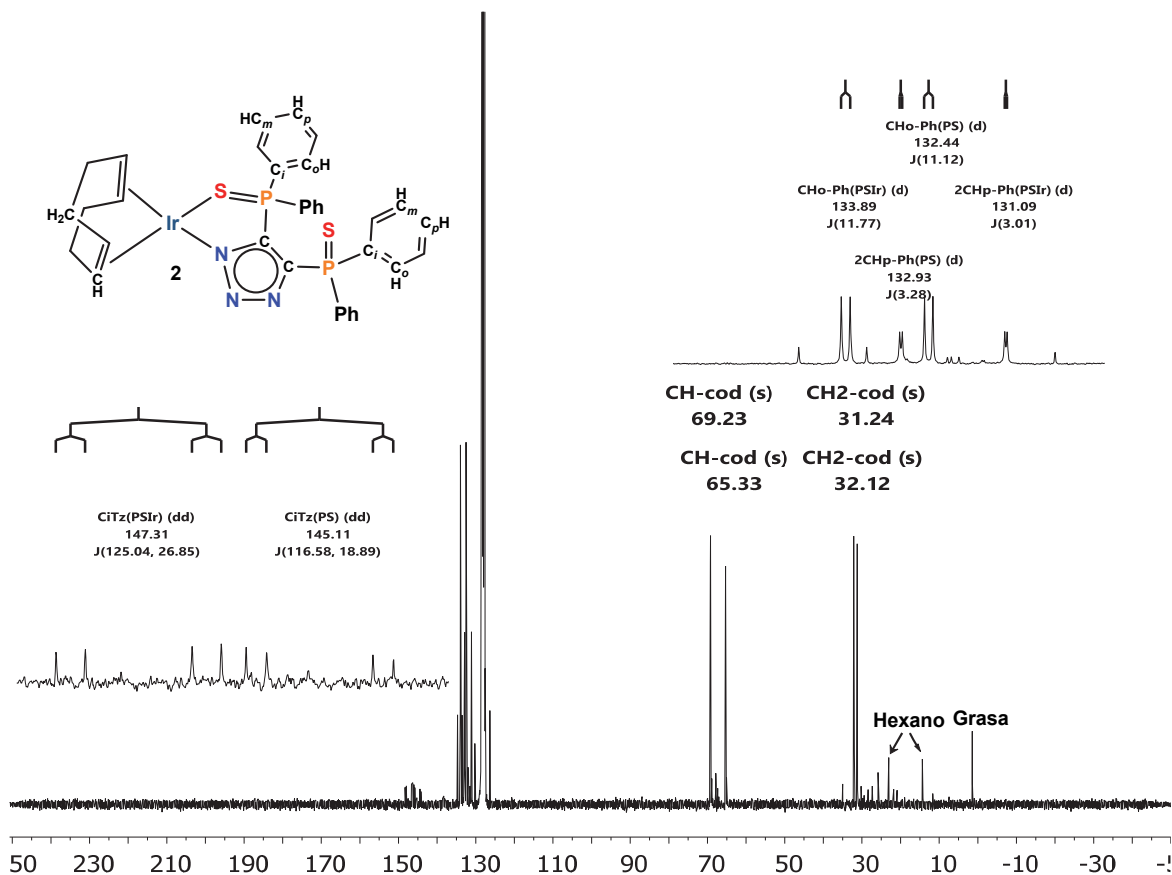


Figura 11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz) en C_6D_6 del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (2)

Los carbonos de los dobles enlaces del 1,5-ciclooctadieno (cod) enlazados al centro metálico se observan en 69.2 y 65.3 ppm, mientras que las señales correspondientes a los carbonos metilénicos del cod se observan en 32 y 31 ppm, se observan otras señales entre 20-30 ppm las cuales no fueron posible asignar pero presumiblemente pertenecen a impurezas.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (2), se muestra en la Figura 12 y se pueden observar tres señales dos de ellas de mayor intensidad y una de menor intensidad, con respecto a las principales señales dobles: una señal corresponde al fósforo del grupo tiofosfinoilo no coordinado, a campo relativamente alto, y la otra señal doble, a campo bajo, se asigna al tiofosfinoilo coordinado con una constante de acoplamiento de 4.0 Hz. Esta asignación se hizo con base a los desplazamientos observados por Rheingold y Trofimenko quienes

asignaron la señal de 46.8 ppm al grupo fosfinoilo coordinado al centro metálico y la señal 28.8 ppm al grupo fosfinoilo libre para el complejo $[\text{Pd}(\kappa^2N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\eta^3\text{-metalil})]$.^[26] Además, otro complejo que se consideró para la asignación fue el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**) en donde la señal en 36.8 ppm corresponde al tiofosfinoilo coordinado y la señal en 26.6 ppm corresponde a la del grupo tiofosfinoilo no coordinado.^[33]

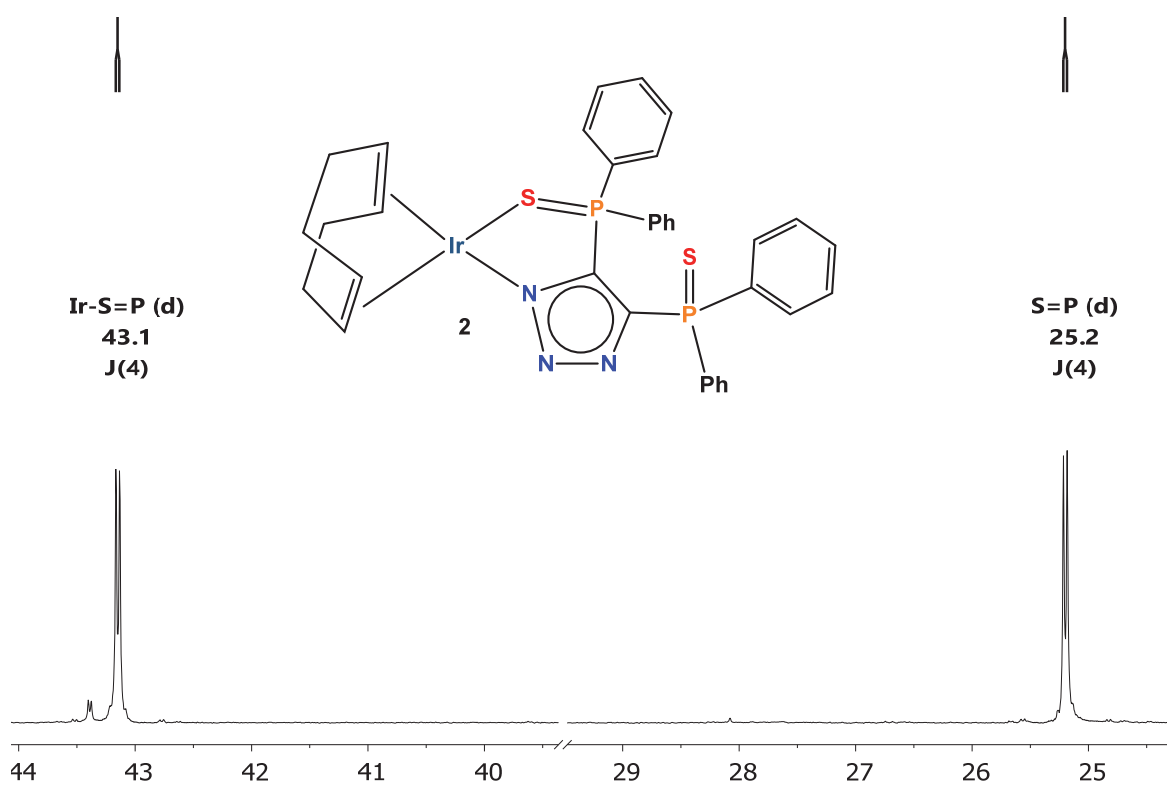


Figura 12. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) en C_6D_6 del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

La señal de menor intensidad que se observa en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**), se encuentra en la zona de tiofosfinoilo coordinado a centro metálico, esto indica que el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) en solución puede dar lugar a un modo de coordinación del tipo $\kappa^2\text{S,S}'$ donde ambos átomos de azufre están unidos al centro metálico formando un metalacido de siete miembros (Figura 3a, página 25). El modo de

coordinación del bis(fosfinoil)triazolato en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) fue corroborado por medio del análisis por difracción de rayos X de monocristal; la estructura molecular se muestra en el Figura 13.

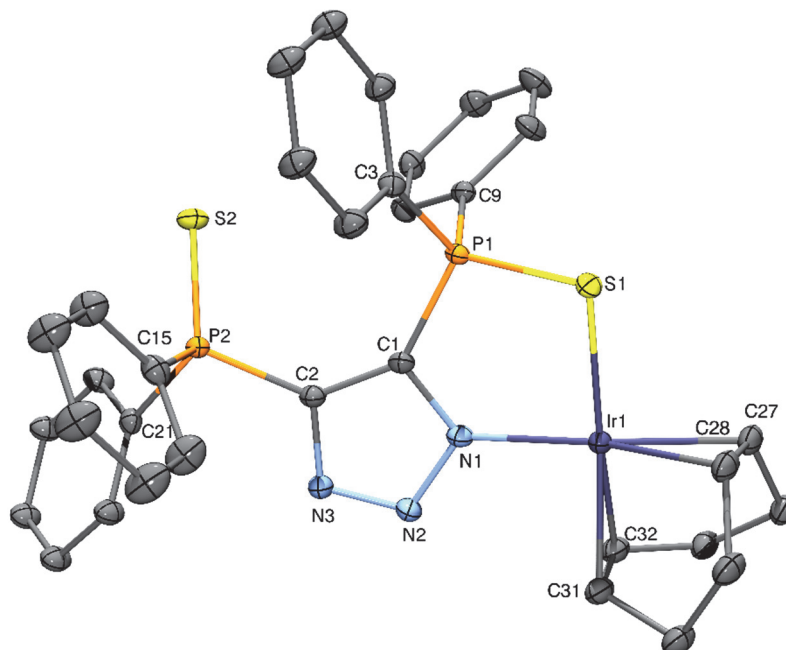


Figura 13. Estructura molecular del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) con elipsoides al 50% de probabilidad. Los hidrógenos fueron omitidos para claridad

El compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) cristalizó en el grupo espacial $P2_1/c$, con cuatro moléculas en la unidad asimétrica. Los datos cristalográficos y de refinamiento se presentan en el anexo de la tesis mientras que las longitudes y ángulos de enlace seleccionados se encuentran en las Tabla 2 y Tabla 3.

La geometría alrededor del centro metálico del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) se puede describir como la de un plano cuadrado, a partir de los ejes [Centroide (C28-C27)-Ir1-N1 = 176.86°], [Centroide (C32-C31)-Ir1-S1 = 177.68°], los cuales son cercanos a 180° . La suma de los ángulos alrededor del centro metálico es 360.11° . La conformación del cod es de bote, lo cual es lo observado generalmente en complejos de Ir(I) que contienen al ligante cod.

La distancia: Ir1-S1, 2.3615(6) Å (longitud de enlace Σ_{cov} (Ir,S)= 2.46 Å) y Ir1-N1, 2.058 (2) Å (longitud de enlace Σ_{cov} (Ir,N)= 2.12 Å) indican interacciones covalentes entre el centro metálico y los átomos de azufre y de nitrógeno, además la distancia Ir-S (2.3615(6) Å) es semejante, dentro del error experimental, a la reportada en el complejo $[\text{Ir}(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{N}(\text{PPh}_2\text{S})_2)]$ (Ir-S = 2.360(1) Å).^[24] La longitud de enlace P1-S1 del grupo fosfinoilo unido al centro metálico tiene un valor de 2.0230(8) Å, este valor se encuentra intermedio entre los valores de enlace sencillo y doble, P-S 2.057(1) Å^[50] y P=S 1.954 (5) Å^[51] respectivamente, lo que sugiere que existe deslocalización electrónica en el metalociclo. La longitud de enlace P2-S2 del fosfinoilo no coordinado tiene un valor de 1.9429(8) Å que es muy semejante a la longitud de enlace P=S en el H[4,5-(P(S)Ph₂)Tz], presenta un valor de 1.946(1) Å.^[26] Con respecto a la conformación del iridaciclo (Ir(1)-S(1)-P(1)-C(1)-N(1)) se determinaron los parámetros de torsión de anillo (Cramer & Pople): $Q_2 = 0.2471(15)^\circ$, $\phi_2 = 62.6 (3)^\circ$ los cuales corresponden a una torsión 3T_2 o 3E .

Tabla 3. Ángulos de enlace para átomos seleccionados en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (2)

Enlace	Angulo (°)
Centroide (C28-C27)-Ir1-N1	176.86
Centroide (C31-C32)-Ir1-S1	177.68
Centroide (C28-C27)-Ir1- Centroide (C31-C32)	88.04
Centroide (C31-C32)-Ir1-N1	91.25
Centroide (C28-C27)-Ir1-S1	93.26
S1-Ir1-N1	87.56(5)
C31-Ir1-N1	91.5(2)
C32-Ir1-N1	90.8(2)
C28-Ir1-S1	91.2(2)
C27-Ir1-S1	94.9(2)
Ir1-N1-C1	126.7(1)
C1-P1-S1	106.21(7)
P1-S1-Ir1	100.47(3)
P1-C1-N1	115.0(1)
S2-P2-C2	113.83(7)
C31-Ir1-C32	38.5(2)
C28-Ir1-C27	39.0(3)

Tabla 4. Longitudes de enlace para átomos seleccionados en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (2)

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
C32-Ir1	2.131(5)	Ir1-N1	2.058(2)
C28-Ir1	2.086(9)	Ir1-S1	2.3615(6)
Ir1-S1	2.3615(6)	S1-P1	2.0230(8)
N1-Ir1	2.058(2)	P1-C1	1.784(2)
C27-C34	1.530(8)	C1-N1	1.370(2)
C34-C33	1.532(6)	C1-C2	1.388(3)
C33-C32	1.511(8)	C2-N3	1.360(2)
C32-C31	1.405(6)	N3-N2	1.323(3)
C31-C30	1.534(7)	N2-N1	1.344(3)
C30-C29	1.550(7)	C2-P2	1.808(2)
C29-C28	1.51(1)	P2-S2	1.9429(8)
C28-C27	1.418(8)		

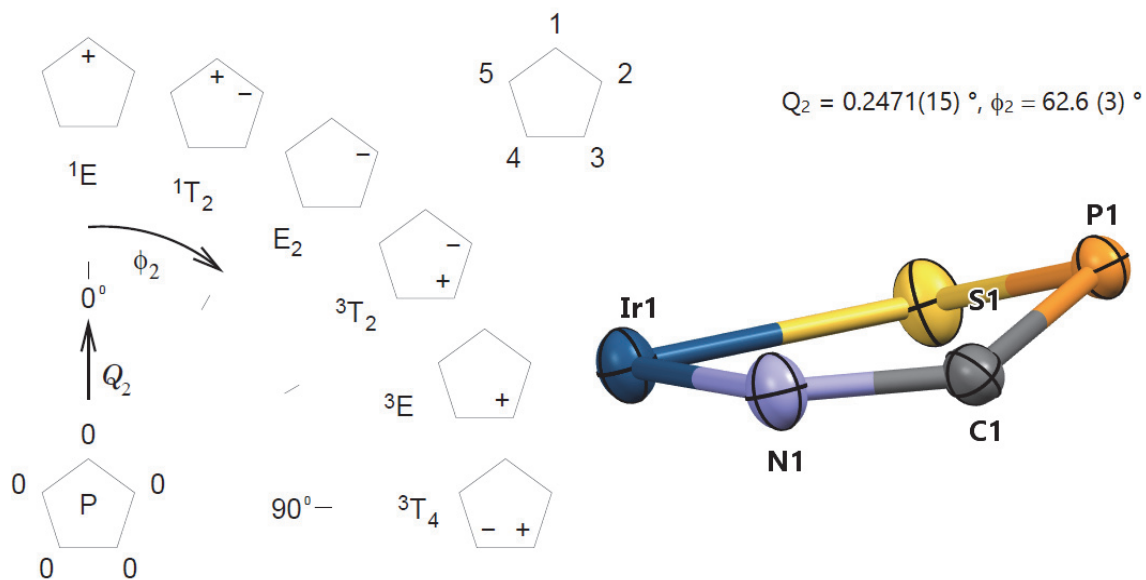


Figura 14. Determinación de parámetros de torsión del iridacyclo (Ir1-S1-P1-C1-N1)

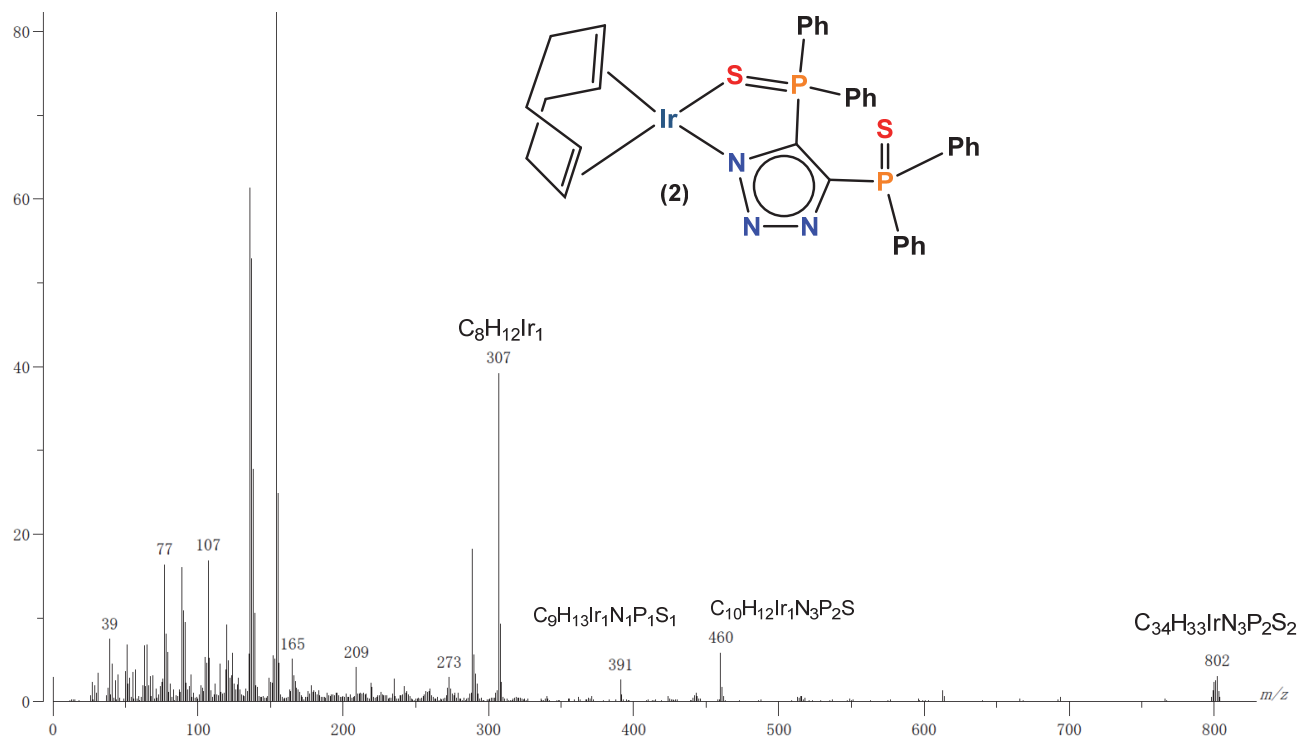


Figura 15. Espectro de masas-FAB⁺ del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

En el espectro de masas del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) (Figura 15), se observa el ion molecular $[\text{M}]^+$ en 802 m/z, correspondiente a la fórmula $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{IrN}_3\text{P}_2\text{S}_2$.

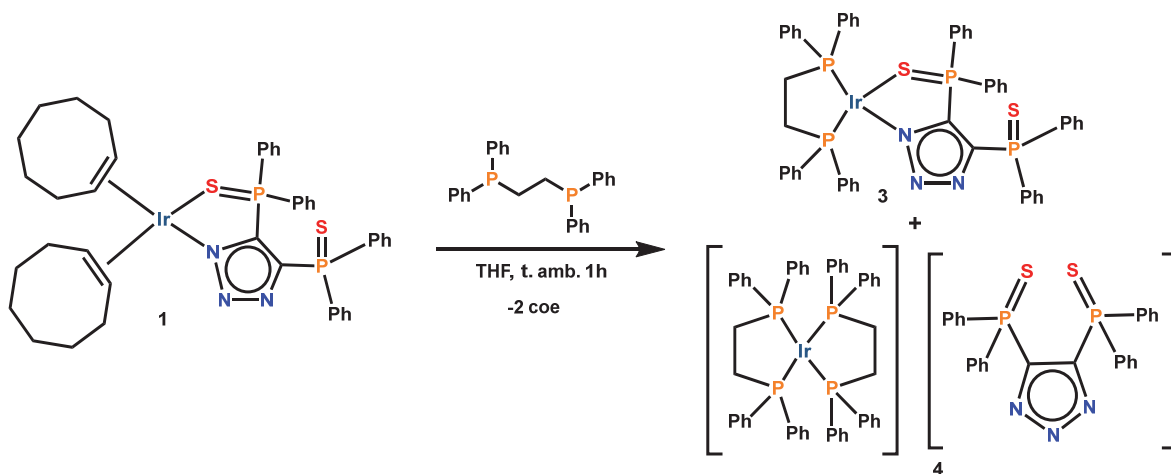
Una vez establecida el método de síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) se estudió su reactividad frente al 1,2-bis(difenilfosfino)etano, dppe.

Capítulo 3. Reactividad de los compuestos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (1) y $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (2) frente a la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe)

Reactividad de los compuestos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (1**) y $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) frente a la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe)**

En este capítulo se describirá la reactividad de los compuestos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**) y $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) frente al 1,2-bis(difenilfosfino)etano, dppe, con la finalidad de sintetizar el compuesto heteroléptico $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) y el compuesto homoléptico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**).

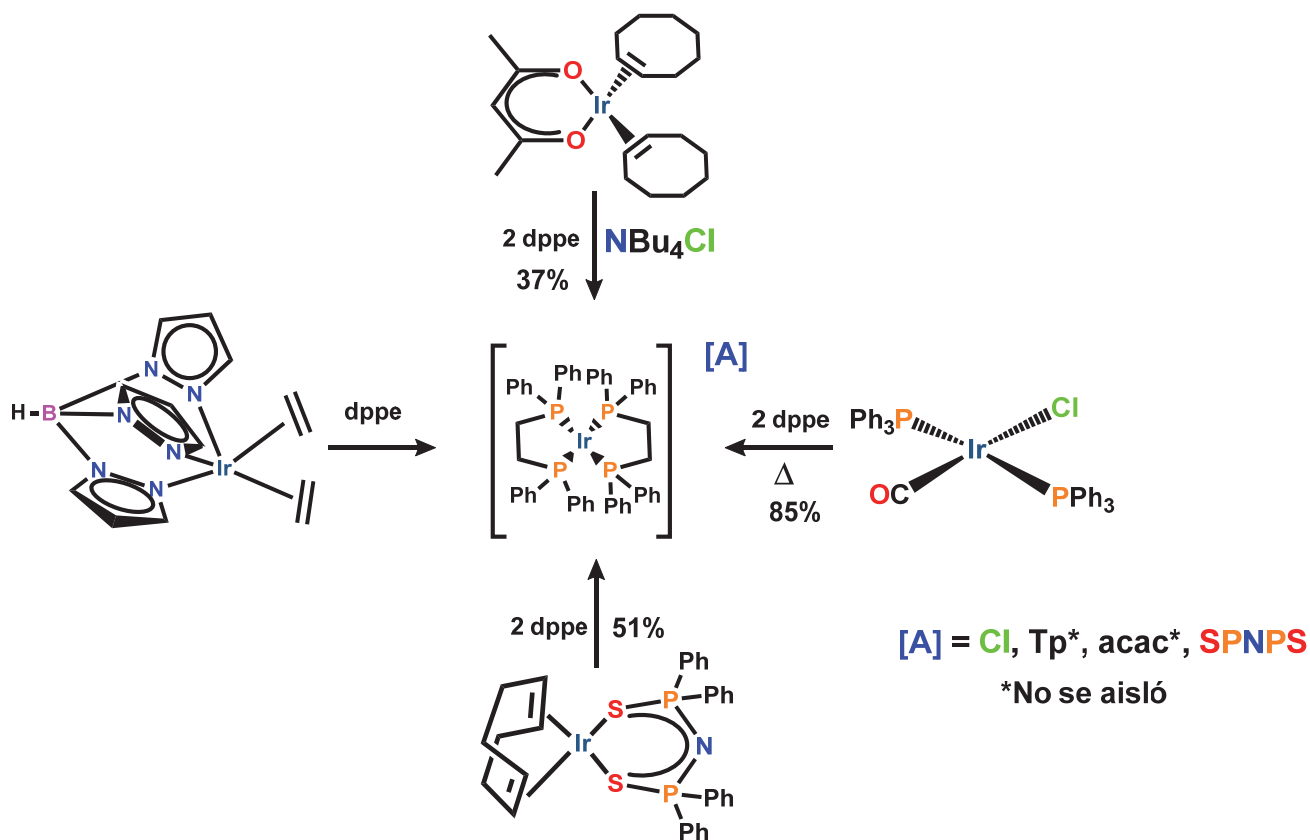
Una primera aproximación para estudiar la reactividad del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**) frente a la dppe se muestra en el Esquema 27.



Esquema 27. Reacción del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**) frente a la dppe

Al llevar a cabo la reacción se observó la formación de dos especies en cantidades equimolares: el compuesto heteroléptico $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-(4,5-(P(S)Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) y el compuesto homoléptico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**). La anterior mezcla de reacción se intentó separar por diversas técnicas de separación (recristalización, cromatografía (soporte alúmina o sílice)), lo cual no fue posible debido a las características físicas similares (adsorción, tamaño de partícula y solubilidad). En la química de iridio con la dppe es común observar la formación de

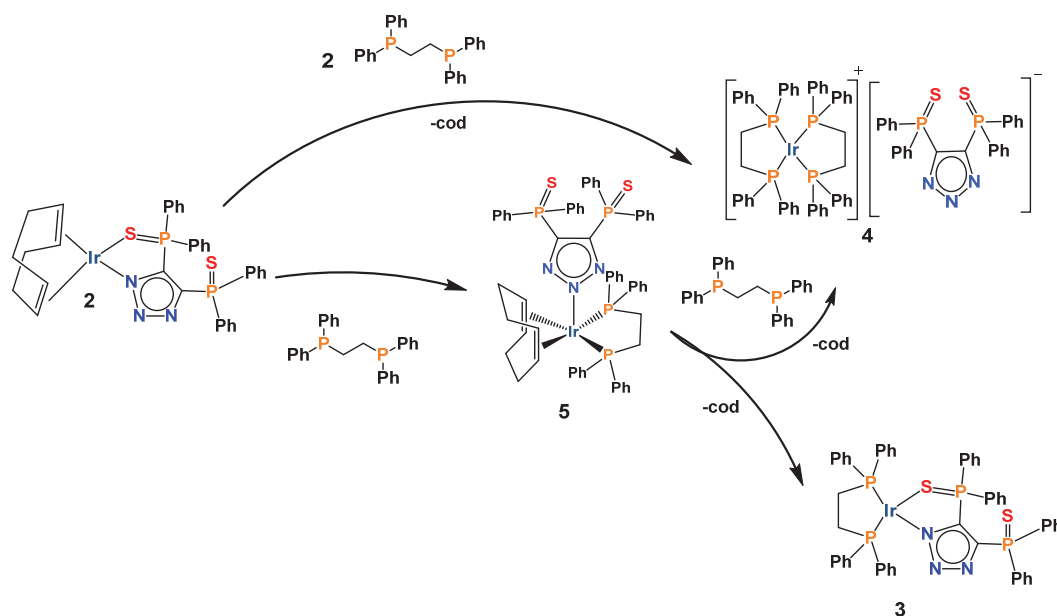
compuestos de Ir(I) catiónicos $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{A}]$ ($\text{A} = \text{Cl}$,^[35] Tp ,^[47] acac ,^[48] SPNPS ^[43]), Esquema 28, es importante indicar que aunque se observan como productos mayoritarios los compuestos de iridio tipo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{A}]$, también se observa en todos los casos la formación de otras especies que generalmente no se logran separar ni caracterizar.



Esquema 28. Reacciones de la dppe frente a diferentes complejos de iridio(I)

Al observar los resultados mostrados en el Esquema 27 y considerando la reactividad descrita en el Esquema 28, podemos entender que la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) se ve favorecida aún bajo deficiencia de dppe. Entre los compuestos heterolépticos de iridio que contienen dppe reportados en la literatura se encuentra el sintetizado por R. Eisenberg y colaboradores $[\text{Ir}(\kappa^2\text{S},\text{S}-\text{Et}_2\text{tdc})(\text{dppe})]$ a partir de $[\text{Ir}(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\kappa^2\text{S},\text{S}-\text{Et}_2\text{tdc})]$ y dppe ^[18] en lugar de utilizar complejo de iridio con ligante coe, llevaron a cabo la reacción con el ligante cod para sustituirlo por la dppe. Esta diferencia de reactividad sugiere que el cod juega un

papel importante (estabilizante por efectos estéricos) para obtener el complejo heteroléptico $[\text{Ir}(\kappa^2\text{S,S-Et}_2\text{tdc})(\text{dppe})]$. A semejanza de la anterior estrategia sintética, se sintetizó el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) para hacerlo reaccionar frente a la dppe como se muestra en el Esquema 29.



Esquema 29. Reacciones del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) frente a la dppe

El precursor $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) y el 1,2(difenilfosfino)etano (dppe) se hicieron reaccionar en una relación equimolar en un tubo de RMN tipo Young®, bajo atmósfera inerte en THF- d_8 a temperatura ambiente. El avance de reacción se monitoreó por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. A los 6 minutos de reacción se observan dos compuestos: como producto mayoritario el complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) (Figura 16) y como producto minoritario el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**).

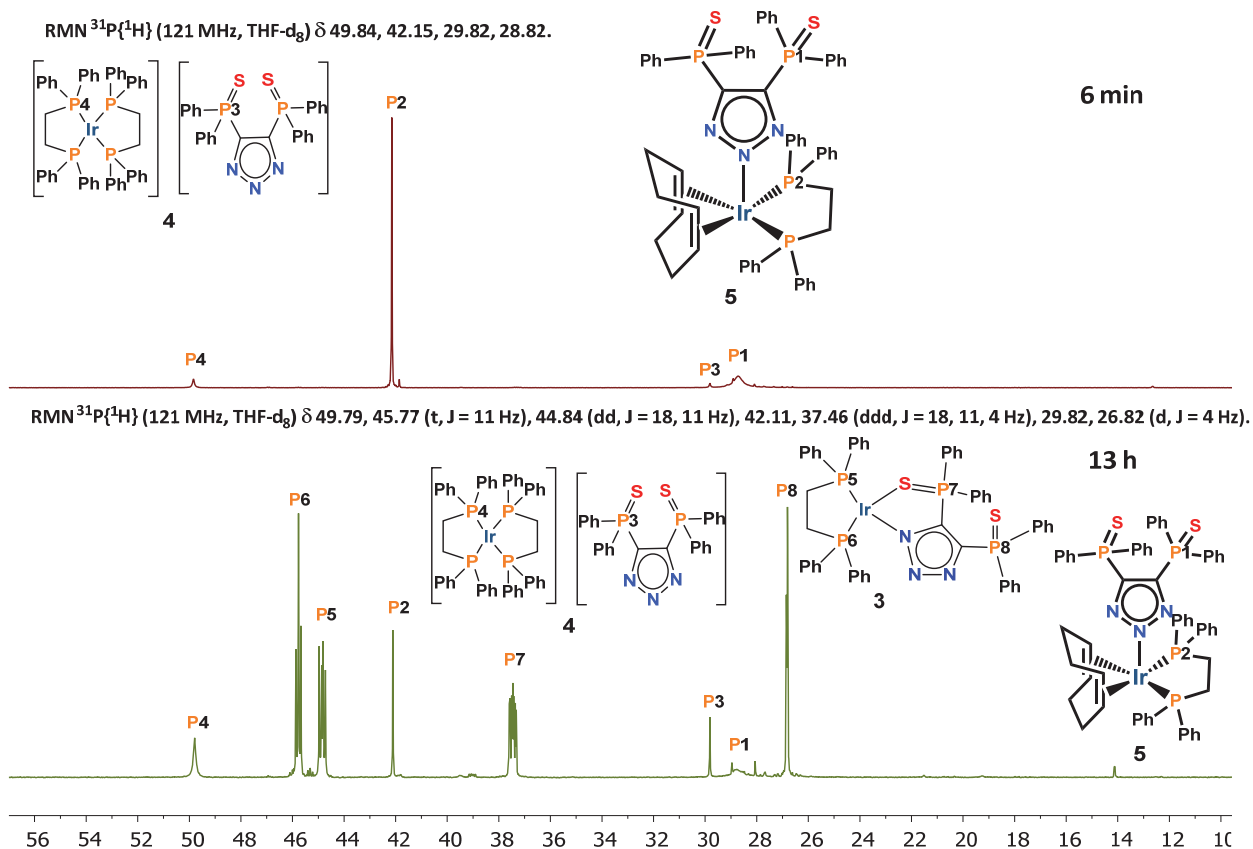
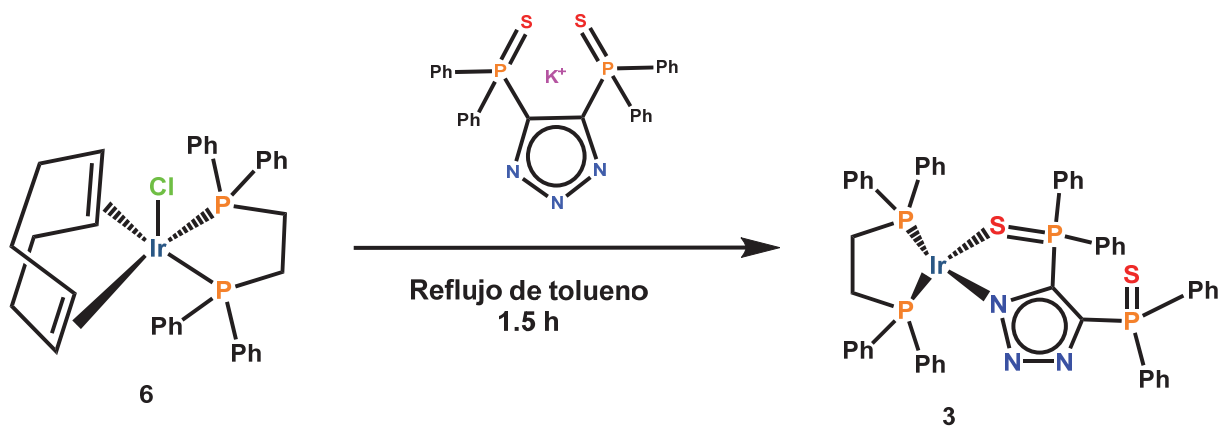


Figura 16. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del seguimiento de reacción entre el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod)}](\text{dppe})$ (**2**) y la dppe

Conforme avanzó la reacción, se detectó la formación del complejo heteroléptico $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-(}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)})(\text{dppe})]$ (**3**) (δ = 45.77, 44.84, 37.46 y 26.82 ppm). A las 13 horas de reacción, se observó la disminución de las señales del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N\text{-}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod)}](\text{dppe})$ (**5**) (δ = 42.15 y 28.82 ppm) y el aumento de las señales de los complejos: $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) (δ = 49.79 y 29.82 ppm) y $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-(}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)})(\text{dppe})]$ (**3**) (δ = 45.77, 44.84, 37.46 y 26.82 ppm) en una proporción 1:2.5, respectivamente. Este seguimiento de reacción, indica que el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N\text{-}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod)}](\text{dppe})$ (**5**) funge como intermediario en la formación de los complejos $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) y $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-(}4,5\text{-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)})(\text{dppe})]$ (**3**). La preferencia en la formación del complejo quelato con la dppe sobre la formación del complejo quelato con el triazolato se puede explicar en función de la teoría de Ácidos y Bases Duras y Blandas de Pearson

(HSAB).^[12] Dado que los átomos de fósforo de la dppe son más blandos que el azufre y el nitrógeno del bis(difeniltiofosfinoil)triazolato, se puede proponer que el iridio(I), al ser un metal blando, prefiere formar el complejo quelato con el ligante difosforado antes que con el ligante bis(difeniltiofosfinoil)triazolato. Una consecuencia directa de esta preferencia del Ir(I) por la dppe implica que, mientras haya dppe libre en el medio de reacción, el complejo con el catión $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ será favorecido. Lo anterior da la pauta para proponer que un precursor de iridio(I) adecuado para obtener el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**) deber contener la dppe en su esfera de coordinación. Estas características se encuentran en el complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**) cuyos estudios de reactividad se presentan a continuación.

3.1 Reactividad del compuesto $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**) frente a la sal $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$



Esquema 30. Método de síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**)

El compuesto $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ ^[52] (**6**) y la sal $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ se hicieron reaccionar en relación equimolar obteniéndose el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**) con un rendimiento del 82%. Conforme avanzó la reacción, se observó un cambio de color en el medio, de amarillo a naranja. El compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**) es un sólido naranja soluble en diclorometano,

cloroformo, tetrahidrofurano, benceno y tolueno; insoluble en éter etílico y hexano. El nuevo compuesto sintetizado es estable bajo atmósfera de argón; al aire se descompone dando lugar al compuesto peroxo de Ir(III) correspondiente.

El compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) se caracterizó por RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^1H (Figura 17) se observa a 8.0 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos *orto* ($\text{H}_{o\text{-Ph-Ir-S=P}}$) de los fenilos de los grupos fosfinoilos como una señal doble de doble de dobles, con constantes de acoplamiento (J) de 10, 7 y 3 Hz; a menores frecuencias (7.14-6.92 ppm) se observan traslapadas las señales correspondientes a los hidrógenos *meta* ($\text{H}_{m\text{-Ph-Ir-S=P}}$) y *para* ($\text{H}_{p\text{-Ph-Ir-S=P}}$). Las señales correspondientes a los hidrógenos *orto* ($\text{H}_{o\text{Ph}(\text{dppe})}$) de los fenilos de la dppe se observan 7.77 ppm como un doble de dobles de triples con constantes de acoplamiento de 18, 12 y 5 Hz. Las señales correspondientes a los hidrógenos *meta* ($\text{H}_{m\text{-Ph}(\text{dppe})}$) y *para* ($\text{H}_{p\text{-Ph}(\text{dppe})}$) aparecen como un conjunto de señales múltiples en 6.92-6.68 ppm, los protones metilénicos de la dppe se observan en 2.11 ppm como una señal simple ancha.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) δ : 8.0 (ddd, $J = 10, 7, 3$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{O-Ph}}(\text{Ir-P=S})$),
 7.77 (ddt, $J = 18, 12, 5$ Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{O-Ph}}(\text{dppe})$), 7.14-6.92 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}(\text{Ir-P=S})$, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}(\text{Ir-P=S})$),
 6.92 - 6.68 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}(\text{dppe})$, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}(\text{dppe})$),
 2.11 (s, 4H, $\text{CH}_2(\text{dppe})$).

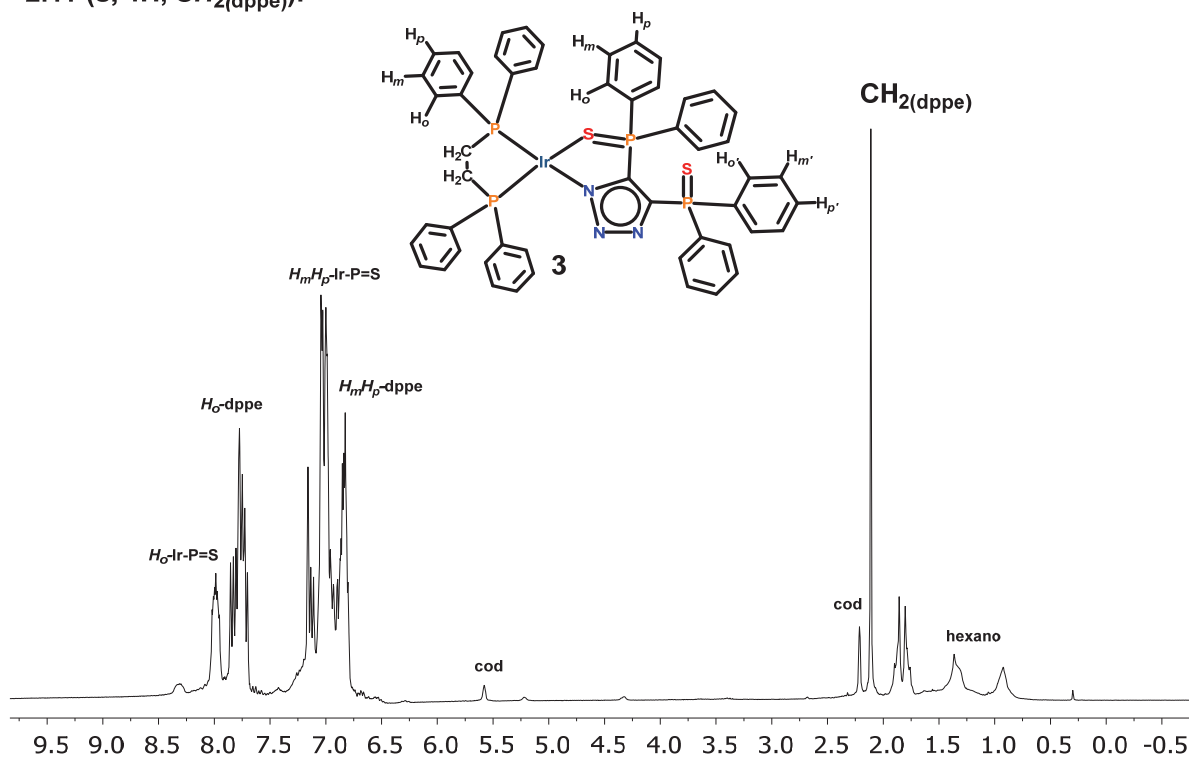


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) en C_6D_6 del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, \text{S}-[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz}])(\text{dppe})]$ (**3**)

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 18) se observa a las señales de los carbonos cuaternarios de la dppe como señales dobles en 136.3 y 135 ppm, con constantes de acoplamiento de ($J_{\text{C-P}}$) 50 Hz. Las señales de los fenilos de la dppe se observaron en 134.1 ppm (dd, $\text{C}_{\text{O-Ph}_2\text{dppe}}$, $J_{\text{C-P}} = 11, 3$ Hz), 133.75 (d, $\text{C}_{\text{m-Ph}_2\text{dppe}}$, $J_{\text{C-P}} = 11, 3$ Hz), 132.52 (d, $\text{C}_{\text{p-Ph}_2\text{dppe}}$, $J_{\text{C-P}} = 3$ Hz), las señales correspondientes a los fenilos enlazados a los grupos tiofosfinoilo del fragmento $[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz}]^-$ se observan en 132.2 ppm (d, $J_{\text{C-P}}=3$ Hz, $\text{C}_{\text{m-Ph}_2\text{TzS}}$) y 130.62 ppm (d, $J_{\text{C-P}}=3$ Hz, $\text{C}_{\text{p-Ph}_2\text{TzS}}$), 129.5 (dd, $J_{\text{C-P}}=15, 2$ Hz, $\text{C}_{\text{O-Ph}_2\text{TzS}}$). Las señales de los metilenos de la dppe se observan en 31.67 ppm (dd, $J_{\text{C-P}}=40, 13$ Hz, PCH_2) y 30.87 (dd, $J_{\text{C-P}}=40, 13$ Hz, PCH_2) ppm.

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ : 136.29 (d, $J = 50$ Hz), 135.01 (d, $J = 50$ Hz), 134.14 (dd, $J = 11, 3$ Hz), 133.75 (dd, $J = 11, 3$ Hz), 132.52 (d, $J = 3$ Hz), 132.20 (d, $J = 3$ Hz), 130.62 (d, $J = 3$ Hz), 125.70, 31.67 (dd, $J = 40, 13$ Hz), 30.87 (dd, $J = 40, 13$ Hz).

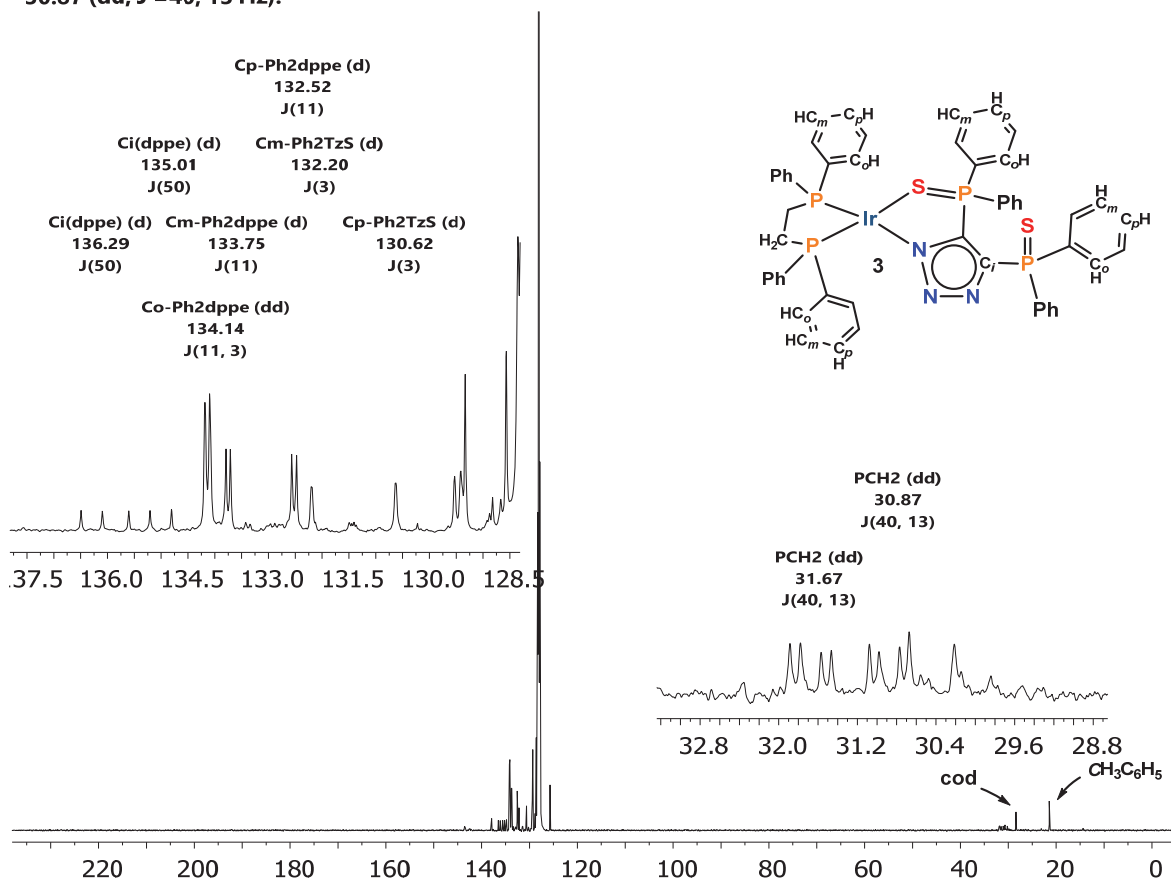


Figura 18. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz) en C_6D_6 del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**)

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**) Figura 19, se observa un triplete en 44.6 ppm para el átomo de fósforo de la dppe *trans* a azufre (P1), con una constante de acoplamiento de 11 Hz. Se propone que el átomo de fósforo de la dppe *trans* a nitrógeno (P2) aparece en 43.81 ppm, a menor frecuencia se sugiere que el átomo de fósforo *trans* a azufre (P1), debido al efecto de protección causado por centro metálico, como una señal doble de dobles con constantes de acoplamiento de 18 y 11 Hz.^[18] En 36.44 ppm se observa una señal doble de doble dobles con constantes de acoplamiento ($J_{\text{P-P}}$) 18 y 11 Hz, que corresponde al fósforo del grupo tiosfinoilo en el fragmento 4,5-(P(S)Ph₂)Tz

coordinado al centro metálico (P3). En 25.61 ppm se observa un doblete con $J_{P-P} = 4$ Hz, que se asigna al fósforo del grupo tiofosfinoilo no coordinado (P4).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6) δ : 44.63 (t, $J = 11$ Hz), 43.81 (dd, $J = 18, 11$ Hz), 36.44 (ddd, $J = 18, 11, 4$ Hz), 25.61 (d, $J = 4$ Hz).

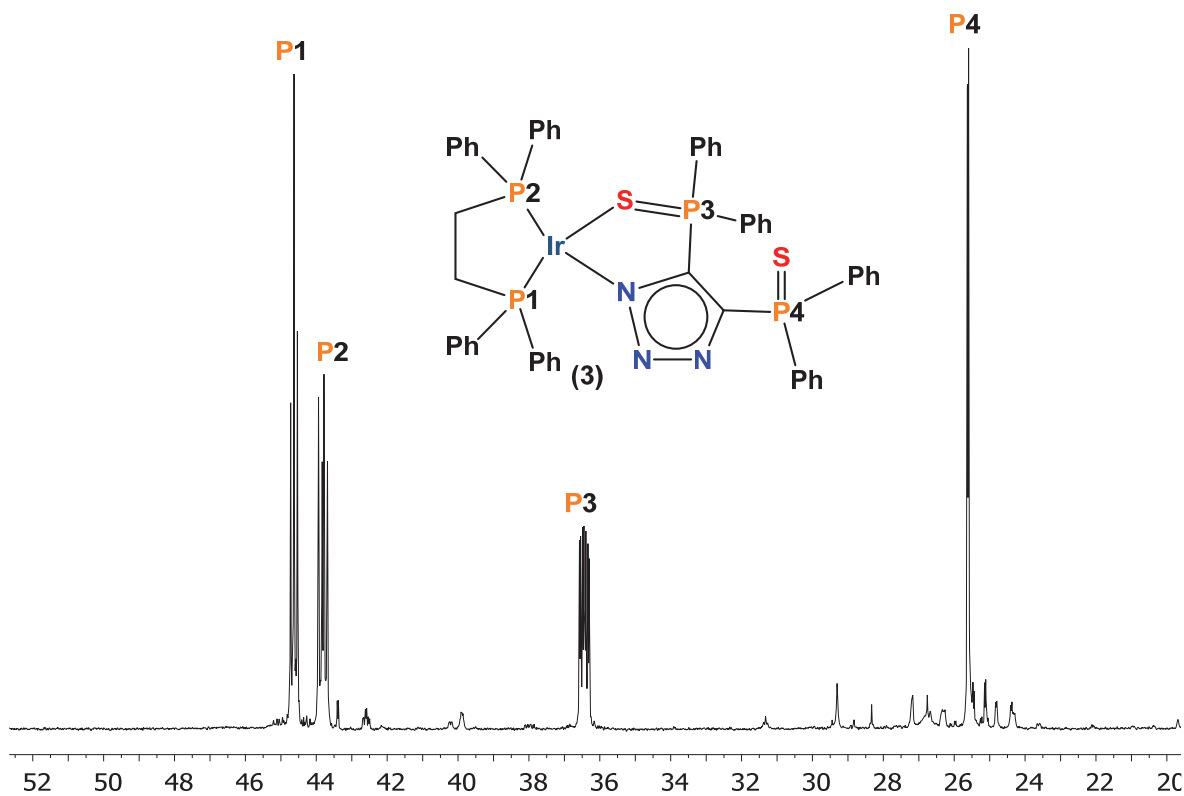
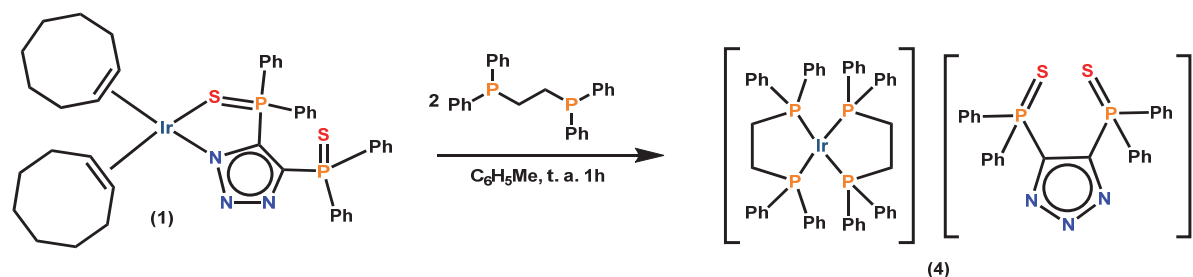


Figura 19. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) en C_6D_6 del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N}, S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**)

Se decidió llevar a cabo la reacción descrita en el Esquema 31 pero bajo condiciones estequiométricas 2:1, dppe: complejo de Ir(I), respectivamente, esperando la obtención del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) como producto mayoritario.

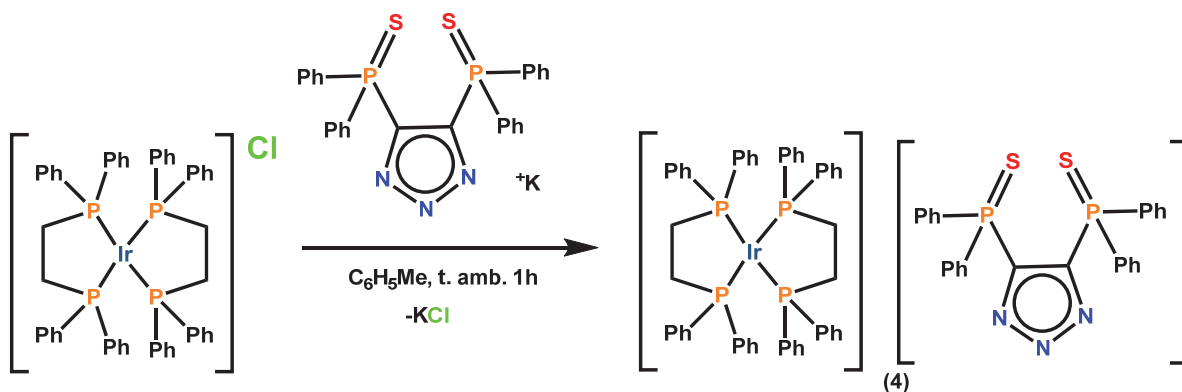


Esquema 31. Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**)

La reacción se llevó a cabo con un rendimiento del 84% a temperatura ambiente en tolueno. No se observó la formación del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) por medio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, lo que indica que el ataque por parte de la dppe hacia el centro metálico debe ocurrir muy rápido hacia el centro del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) en comparación con el compuesto de partida $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**), este comportamiento es semejante a lo observado en la reactividad del compuesto $[\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ frente a la dppe^[48] en donde aún bajo condiciones de medio equivalente de dppe la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{Tp}]$ se ve favorecida.

Esta mayor reactividad del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) frente a la dppe se puede deber a la sinergia entre la naturaleza electrónica de la dppe, al ser un ligante más suave que el átomo de azufre o nitrógeno en el $[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz}]^-$ y la estabilización al formar un complejo tipo quelato. Así mismo el tamaño del ligante $[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz}]^-$ juega un papel importante como buen grupo saliente.

El compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) también se puede obtener a partir del compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ por medio de una reacción de metátesis en donde hay intercambio de anión. Esta reacción se llevó a cabo bajo las condiciones mostradas en el Esquema 32.



Esquema 32. Método alternativo de síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**)

El complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) se obtuvo con un rendimiento del 70% siguiendo la metodología mostrada en el Esquema 32. La comparación de los dos métodos de síntesis para el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) indica que se obtienen mejores rendimientos a partir del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**) bajo las condiciones de reacción utilizadas. En ambos casos se utilizó como disolvente de partida tolueno con un tiempo de reacción de una hora a temperatura ambiente. El mayor rendimiento a partir del precursor $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**) puede deberse a efectos de disolvente, pues la solubilidad del precursor anión/catión $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{Cl}]$ es menor a la del $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**), es previsible que un aumento de temperatura en la reacción lleve a mejores rendimientos en la reacción de intercambio de anión.

El compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) se caracterizó por RMN de ^1H en el espectro (Figura 20) se observa en 7.86-7.75 ppm, la señal correspondiente a los hidrógenos *orto* de los fenilos enlazados al grupo tiofosfinoilo del triazolato. La señal correspondiente a los hidrógenos *meta* y *para*, se traslapan y se observan como un multiplete en 7.20-7.09 ppm. Las señales de los hidrógenos *orto* de los fenilos de la *dppe* se observan en 7.39-7.29 ppm como multipletes a menor frecuencia se observa un conjunto de señales alrededor de 7.25-7.18 ppm que se asignaron a los hidrógenos *meta* y *para*. La señal correspondiente a los grupos CH_2 de la *dppe* se

observan en 2.10 ppm, como una señal triple con una constante de acoplamiento de ${}^2J_{P-H} = 7$ Hz.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ / ppm: 7.86-7.75 (m, 8H), 7.39-7.29 (m, 16H), 7.25-7.18 (m, 24H), 7.20-7.09 (m, 12H), 2.10 (t, $J = 7$ Hz, 8H).

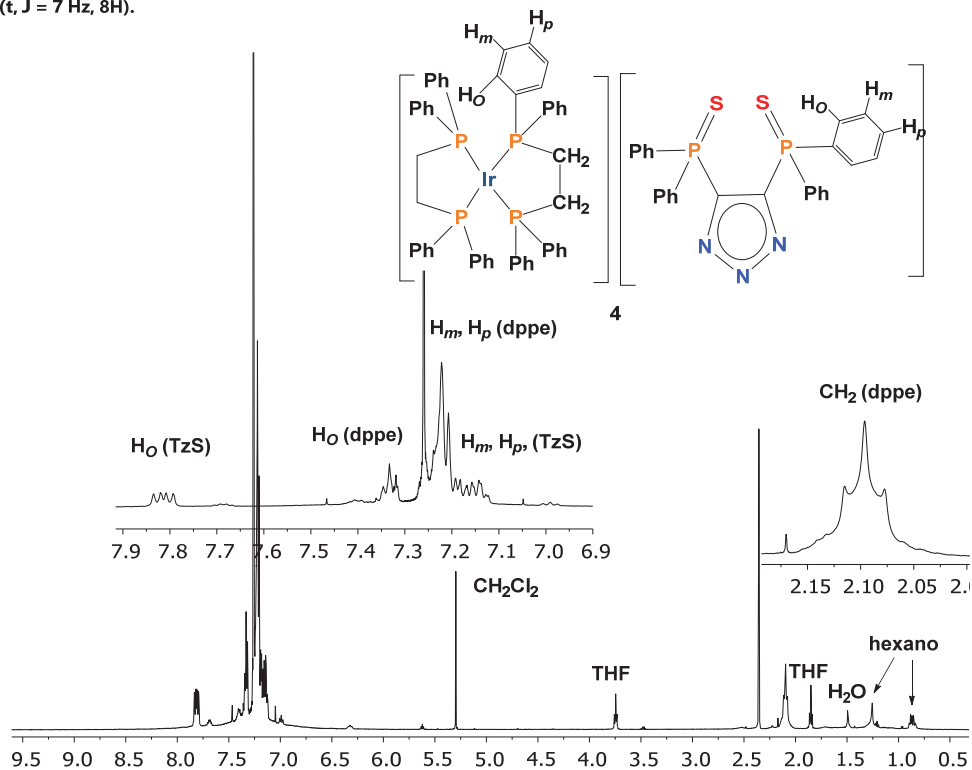


Figura 20. Espectro de RMN de 1H (300 MHz) en $CDCl_3$ del compuesto $[Ir(dppe)_2][4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz]$ (**4**)

En la Figura 21 se presenta el espectro de RMN de ${}^{31}P\{^1H\}$ del complejo $[Ir(dppe)_2][4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz]$ (**4**), se observan dos señales simples: la señal en 50 ppm se asigna al fósforo de la dppe en el catión $[Ir(dppe)_2]^+$ con base en el desplazamiento reportado para compuestos semejantes (Tabla 5), mientras que la señal en 30.5 ppm se asigna a los átomos de fósforo del grupo tiofosfinoilo en el contraión $[4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz]^-$ (Tabla 6).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, CDCl_3) δ : 49.97, 30.46.

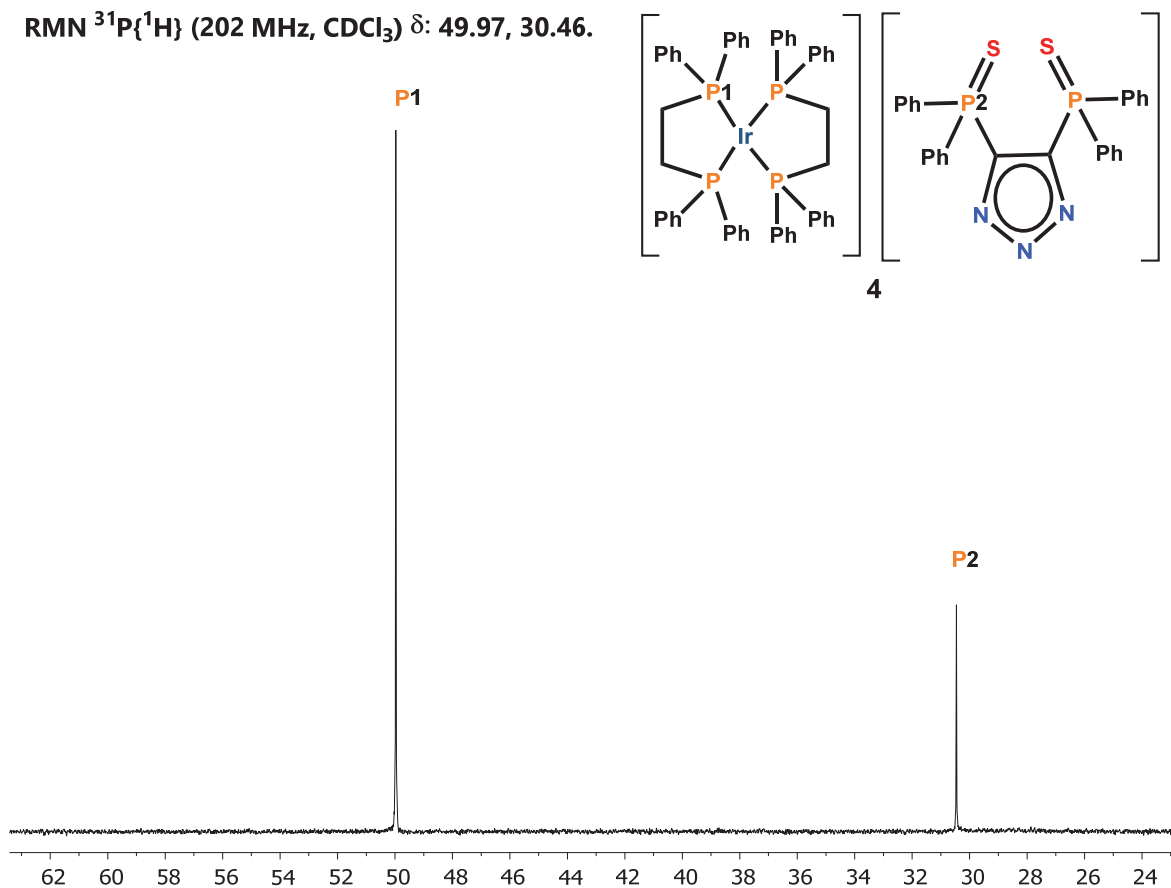


Figura 21. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz) en CDCl_3 del compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**)

Tabla 5. Desplazamiento químico de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de complejos catiónicos $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ con diferentes aniones

Complejo	Disolvente	RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, P(dppe), δ (ppm)
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{Cl}]$ ^[48]	CDCl_3	50.70
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]$ ^[53]	CDCl_3	48.1
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{Cp}]$ ^[44]	CD_2Cl_2	50.0
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{N}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ ^[43]	CDCl_3	49.91
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{IrCl}_2(\eta^2\text{-coe})_2]$ ^[54]	$(\text{CD}_3)\text{C}=\text{O}$	49.8

Tabla 6. Desplazamiento químico de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de complejos aniónicos $[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ con diferentes cationes

Complejo	Disolvente	RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, P(fosfinoilo), δ (ppm)
$\text{Li}^+ [4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$	Tolueno- d_8	33.5
$\text{Na}^+ [4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$	CD_3OD	31.6
$\text{K}^+ [4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$	CD_3OD	31.6

El complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) se analizó mediante espectrometría de masas mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos y detección de iones positivos (FAB⁺), Figura 22: se observa el fragmento correspondiente al catión $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ ($[\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{IrP}_4]^+$).

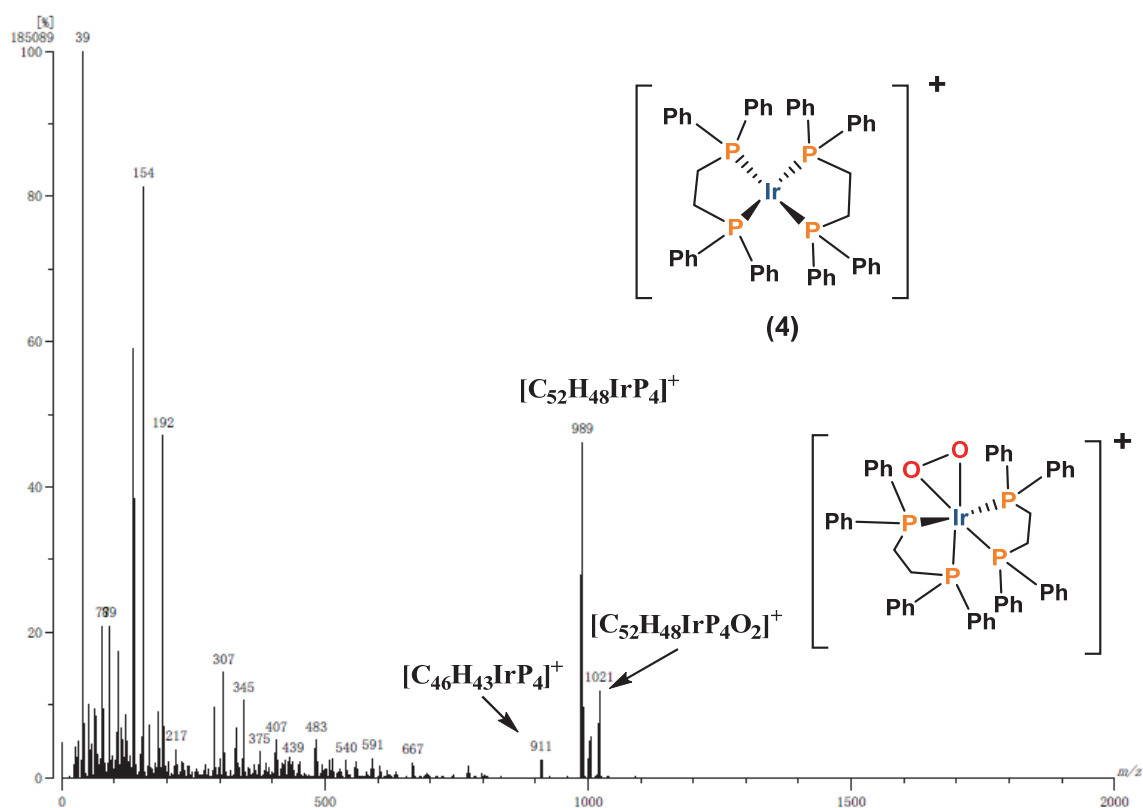


Figura 22. Espectro de masas mediante la técnica FAB⁺ del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**)

Además del análisis por FAB⁺, se llevó a cabo el análisis por FAB⁻ para corroborar la presencia del anión [4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz]⁻ en el complejo [Ir(dppe)₂][4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz] (**4**), Figura 23.

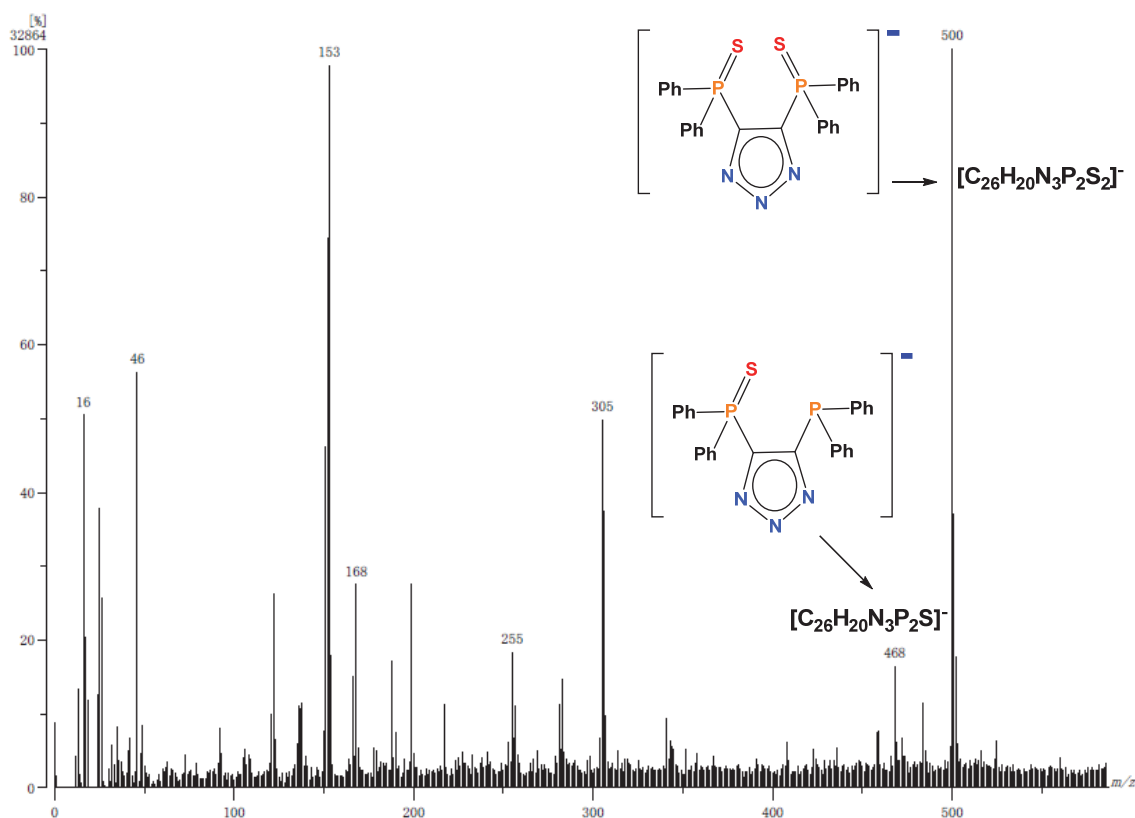
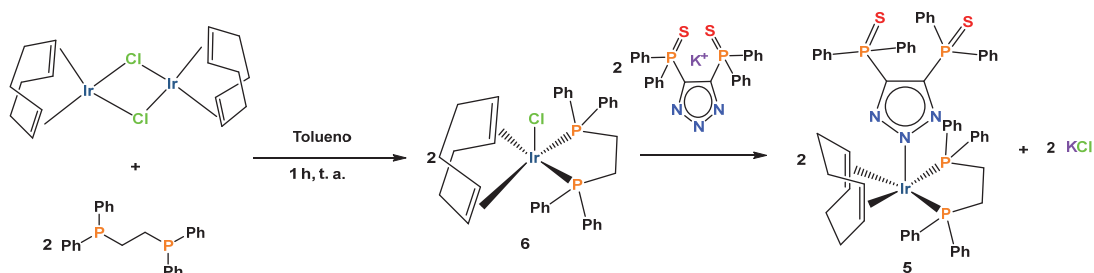


Figura 23. Espectro de masas mediante la técnica FAB⁻ del complejo [Ir(dppe)₂][4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz] (**4**)

Una vez establecida la metodología para obtener selectivamente los compuestos, tanto heteroléptico [Ir(κ^2 N,S-(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)] (**3**) como homoléptico [Ir(dppe)₂][4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz] (**4**), el siguiente objetivo fue preparar el complejo intermediario: [Ir(κ N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(η^2 , η^2 -cod)(dppe)] (**5**) con la finalidad de caracterizarlo y corroborar que da lugar a la formación del complejo [Ir(κ^2 N,S-(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)] (**3**).

3.2 Síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**)

La síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) se diseñó tomando en consideración que el precursor de partida contuviera la dppe en la esfera de coordinación para evitar la formación del catión $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ ya que, como se ha mencionado, la dppe libre en el medio de reacción y en presencia de complejos mononucleares de iridio(I), tiende a formar complejos conteniendo dicho catión^[48]. Por lo tanto, la síntesis del complejo objetivo constó de dos pasos; (a) la síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**), cuya caracterización ya ha sido reportada^[52] y (b) la coordinación del ligante fragmento $[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ al centro de iridio(I). Se llevó a cabo la reacción de metátesis entre el compuesto $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**) y la sal del bis(difeniltiofosfinoil)triazolato de potasio de acuerdo con el Esquema 33.



Esquema 33. Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**)

La caracterización en solución por RMN del compuesto intermediario $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) se llevó a cabo a través del producto obtenido cuando se hizo reaccionar el complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**) frente al $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (20% de exceso) en THF-d_8 en un tubo de RMN tipo Young®.

En la Figura 24 se muestra el espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**). En este espectro aparecen los protones olefínicos del cod a 3.6 ppm, mientras que las señales correspondientes a los protones metilénicos de la dppe se observan en 2.6-2.0 ppm y 2.1-1.4 ppm como señales anchas.

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6) δ /ppm: 8.02 - 7.63 (s ancho, 10H, C_6H_5), 7.34 - 7.17 (s ancho, 10H, C_6H_5),
 7.10 - 6.96 (s ancho, 20H, C_6H_5), 3.64 (s ancho, 4H, CH),
 2.55 - 2.01 (s ancho, 8H, CH_2), 2.09 - 1.44 (s ancho, 4H, CH_2).

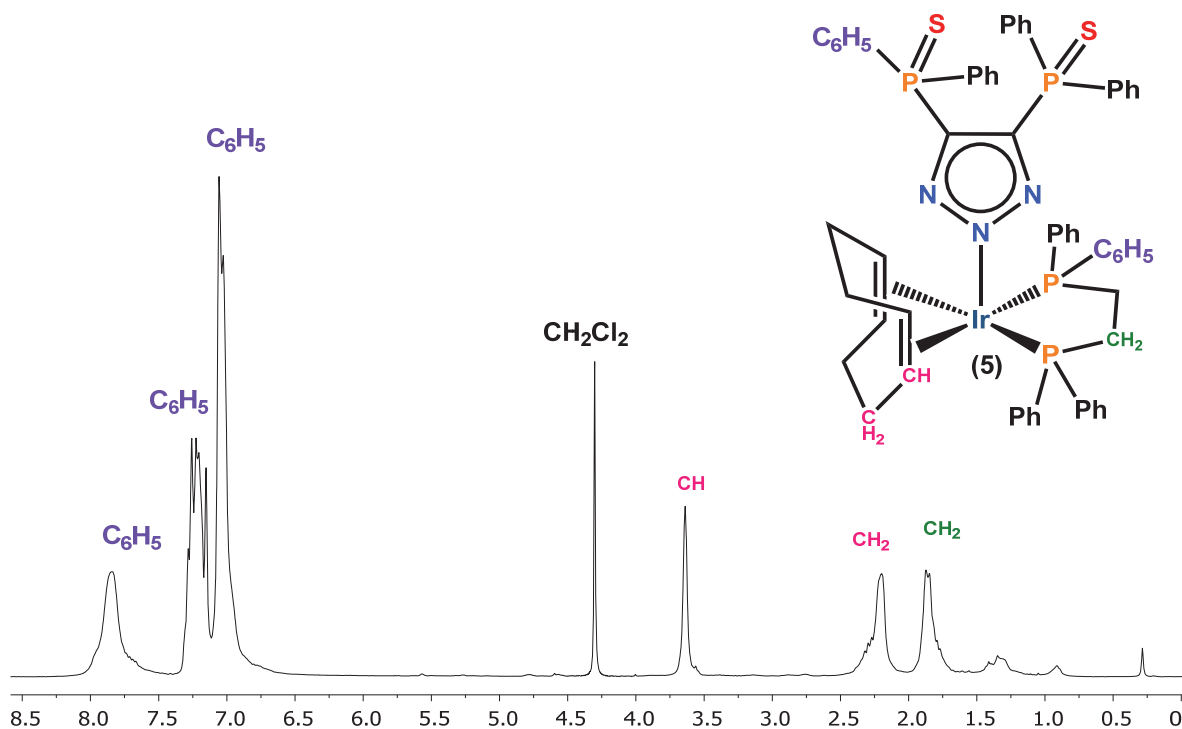


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) del compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) en C_6D_6

A temperatura ambiente el espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) (Figura 25) muestra dos señales; una a 40.9 ppm y la segunda a 29.2 ppm, de las cuales no se pueden dilucidar constantes de acoplamiento. El ensanchamiento de esta señal se origina de un comportamiento fluxional en el compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) por lo que para su estudio y caracterización se condujeron experimentos de Resonancia Magnética Nuclear Dinámica (RMN-D).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, C_6D_6) δ : 40.93, 29.18.

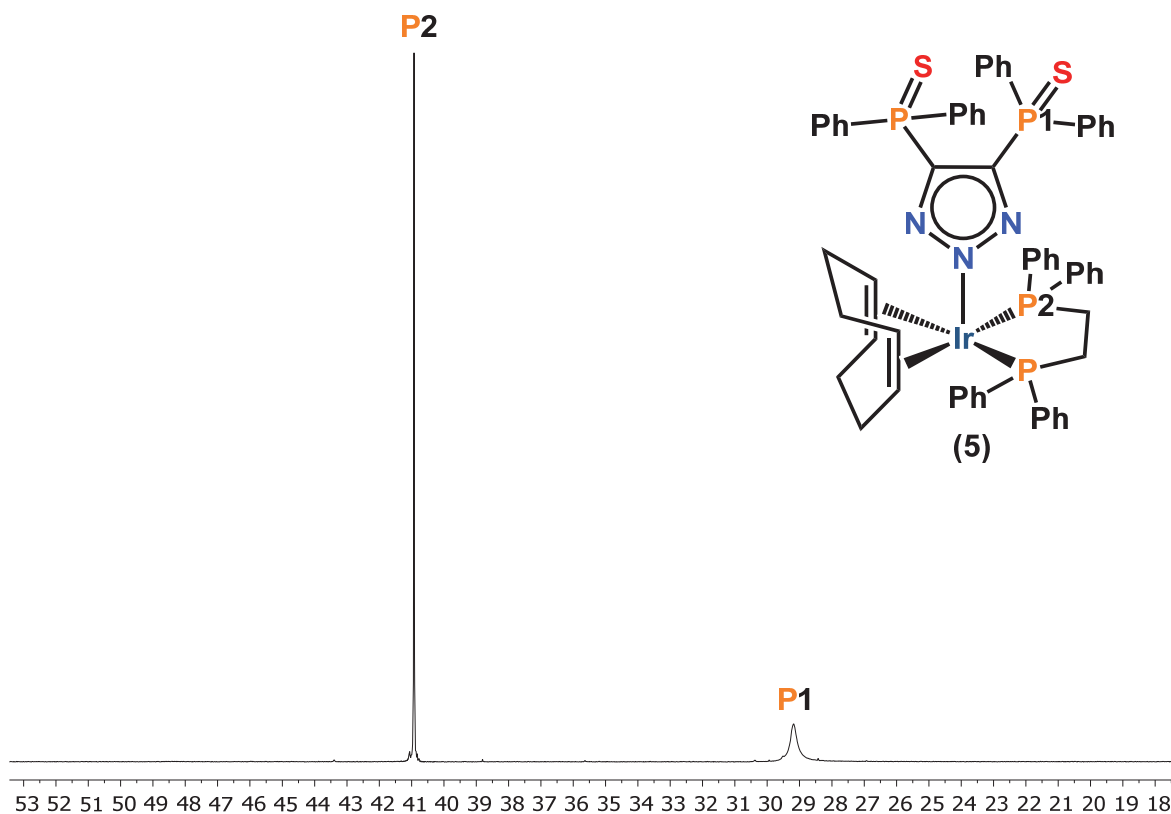


Figura 25. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (300 MHz) del compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) en C_6D_6

Se llevó a cabo un experimento a temperatura variable de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**). Se colocaron 0.030 g (0.040 mmol) del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**) frente al $\text{K}[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (0.026 g, 0.048 mmol) en THF-d_8 en un tubo de RMN tipo Young®. Figura 26

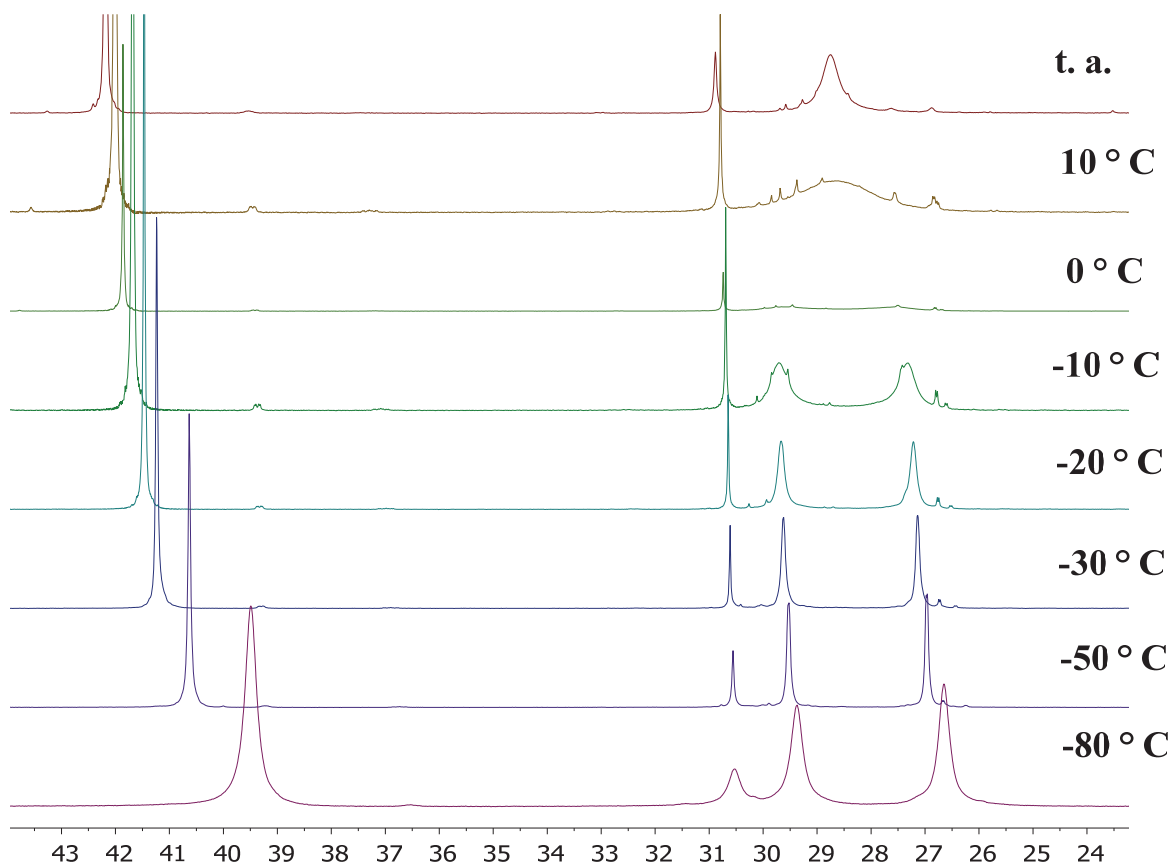


Figura 26. Experimento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (300 MHz) de temperatura variable del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**)

A temperatura ambiente se observan tres señales; una en 39.5 ppm que se asigna a la dppe enlazada al centro metálico de acuerdo con los desplazamientos que presenta la dppe en el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) (44.6 (P-Ir-S), 43.8 (P-Ir-N) ppm). La señal en 30.5 ppm corresponde a la sal $\text{K}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ que se colocó en exceso y en 29.2 ppm se observa una señal ancha en la región del grupo fosfinoilo enlazado al centro metálico de iridio en el complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**). A 0°C la señal a 29.2 ppm desaparece (temperatura de coalescencia), mientras que la señal a 39.5 ppm se observa como una señal fina; conforme se va descendiendo la temperatura se observa (a -10 °C) la aparición de dos señales anchas en 29.6 ppm y 27.1 ppm, que se asignan a los grupos tiofosfinoilos en el complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**). Las señales de 40.9 ppm y 30.5 ppm no sufren cambios importantes.

A $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa que las señales se van afinando, lo cual es más notorio en las señales de 29.6 y 27.1 ppm. Cuando se alcanza la temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observan cuatro señales simples finas; 41 ppm (dppe), 30.5 ppm ($\text{K}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{Tz}$), 29.5 ppm ($\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{Tz-Ir}$) y 26.5 ($\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{Tz-Ir}$) ppm. Si se disminuye más la temperatura $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa un ensanchamiento de las señales; esto se atribuye al cambio de viscosidad del disolvente (THF-d_8).

Este experimento muestra que el compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{-N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) presenta un proceso dinámico intramolecular en donde los grupos tiofosfinoilos son indistinguibles (equivalentes) a temperatura ambiente debido a la rotación del enlace $\text{N}(\text{TzS})\text{-Ir}$. Conforme disminuye la temperatura disminuye la rapidez de esta rotación haciendo que los grupos tiofosfinoilo resuenen a diferentes frecuencias, Figura 27.

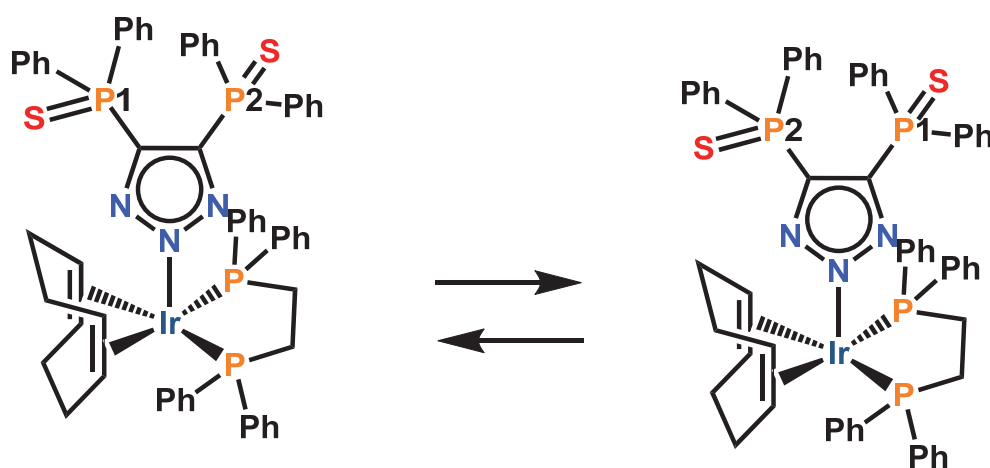


Figura 27. Rotación sobre el enlace N-Ir que genera que ambos grupos tiofosfinoilo sean equivalentes a temperatura ambiente

Como es bien sabido la Resonancia Magnética Nuclear es una de las herramientas espectroscópicas más empleadas en estudiar procesos dinámicos. Un proceso dinámico puede ser clasificado en dos categorías: intramolecular e intermolecular. Algunos ejemplos de estos procesos intramoleculares con complejos de iridio(I) incluyen a los rearrreglos de ligantes alrededor del centro metálico, como en el compuesto $[\text{IrMe}(\text{dppe})_2]$,^[45] ejemplos de procesos intermoleculares involucran

disociación-asociación por parte de un ligante como en el complejo $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$.^[37] Los estudios por RMN Dinámica (RMN-D) requieren que la especie a estudiar sea magnéticamente activa y que la escala de tiempo del intercambio sea adecuada para que la especie genere señales anchas.^[55]

De acuerdo con las constantes de rapidez asociadas al proceso dinámico pueden determinarse por los siguientes parámetros de RMN: diferencia en desplazamiento de señales $\Delta\delta$, acoplamiento entre las especies activas y el tiempo de relajación T_2 (anchura a media altura de una señal) como se describe en la Tabla 7.

Tabla 7. Medidas de constantes de intercambio en RMN-Dinámica

Parámetro de RMN	Constantes de intercambio		
	Lento	Intermedio	Rápido
Diferencia en desplazamiento	$k \ll \delta a - \delta b$	$k = \delta a - \delta b$	$k \gg \delta a - \delta b$
Acoplamiento	$k \ll J_{A-B}$	$k = J_{A-B}$	$k \gg J_{A-B}$
Tiempo de Relajación T_2	$k \ll 1/T_{2A} - 1/T_{2B}$	$k = 1/T_{2A} - 1/T_{2B}$	$k \gg 1/T_{2A} - 1/T_{2B}$

Las constantes de rapidez de intercambio de un proceso dinámico están influenciadas por dos factores: (1) la temperatura y (2) el campo magnético aplicado. Un aumento en la temperatura acelera el proceso de intercambio y una disminución lo ralentiza. Un incremento del campo magnético aplicado aumenta la separación de señales ($\Delta\delta$) mejorando la resolución de las señales.

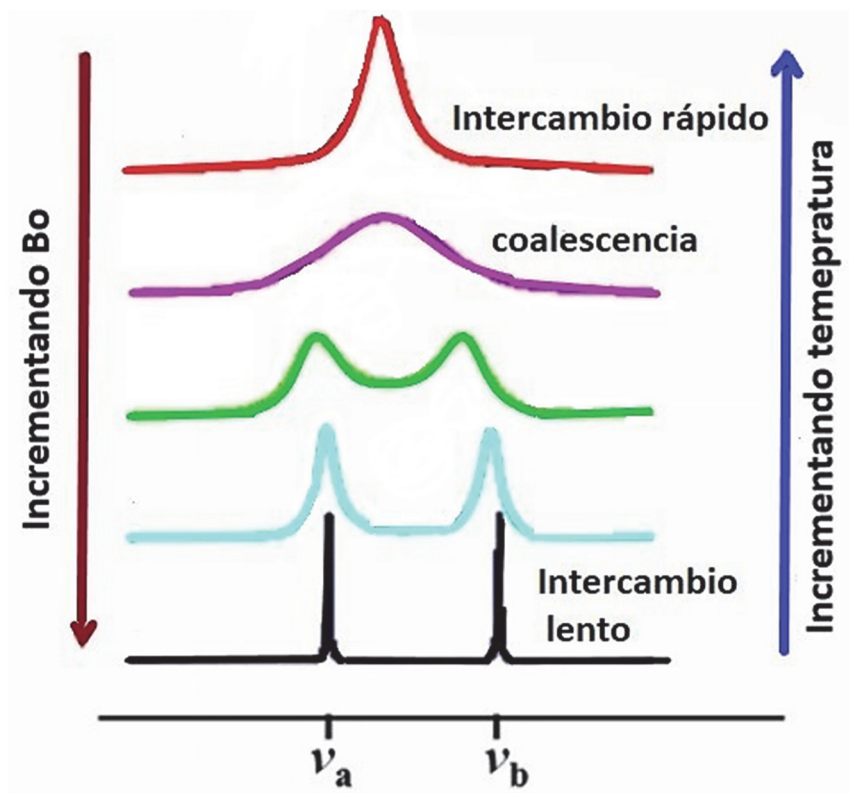


Figura 28. Espectro idealizado de RMN-D de un proceso de intercambio^[55]

Las metodologías que existen para determinar las constantes de rapidez consisten en el análisis de forma de la línea (*line shape analysis*) y transferencia de saturación del espín (*spin saturation transfer*). El análisis de forma de la línea se utiliza cuando las constantes de rapidez del proceso fluctúan entre 10^0 y 10^3 s^{-1} , cuando las constantes de rapidez tienen valores de magnitudes menores o iguales que 10^{-1} s^{-1} se utiliza la metodología de transferencia de saturación del spin.^[55] En el presente caso, el estudio del proceso fluxional del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) se utilizó la metodología de análisis de forma de la línea ya que previamente se había usado esta metodología con compuestos análogos de iridio pentacoordinados: $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ ^[36] y $[\text{IrMe}(\text{dppe})_2]$.^[44]

A partir del experimento a temperatura variable del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) (Figura 26) se determinaron las constantes de rapidez asociadas a la rotación del enlace N(TzS)-Ir, esto se hace determinando el

ancho medio de la señal a diferentes temperaturas y el $\Delta\delta$ a la temperatura donde el equilibrio se ralentiza lo suficiente para detectar a las dos especies. Las ecuaciones empleadas para determinar el valor de la constante dependieron de la temperatura de coalescencia.^[56] En la Figura 29 se muestran las ecuaciones empleadas en el experimento de RMN-D del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**).

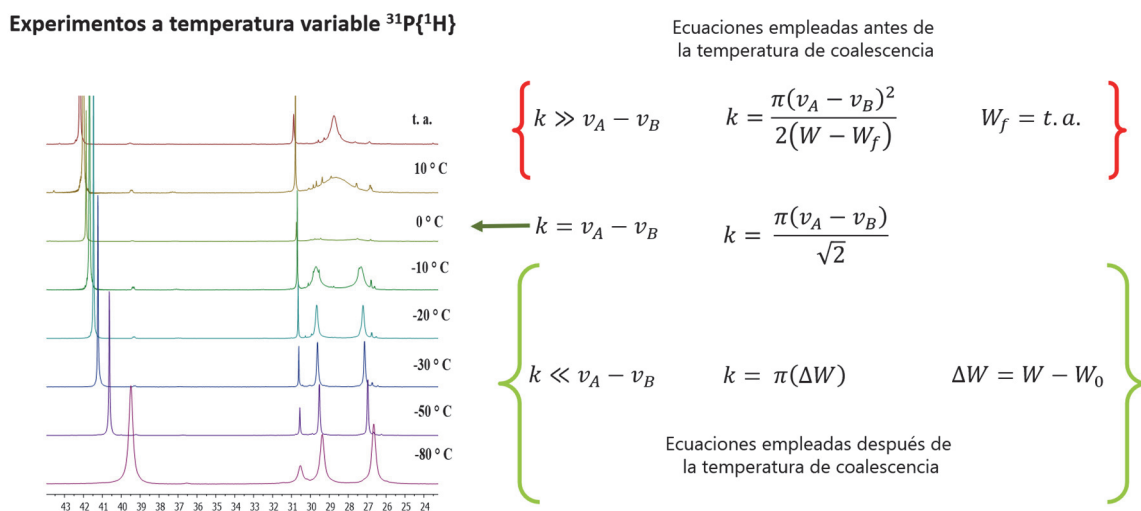


Figura 29. Ecuaciones empleadas para medir la constante de rapidez del giro del enlace Ir-N a diferentes temperaturas

El ancho medio de la señal se determinó usando el programa de procesamiento de espectros (Mestrenova®). Los parámetros de energía de activación E_a , entalpía de activación (ΔH^*) y entropía de activación (ΔS^*) se obtuvieron de una gráfica construida con las ecuaciones de Eyring ($\ln(k/T)$ vs $1/T$) y Arrhenius ($\ln(k)$ vs $1/T$). Los valores se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Relación de temperatura frente a la constante de rapidez k

Temperatura K	Ancho medio de la señal Hz	k s^{-1}	$\ln(k/T)$	$\ln(k)$	$1/T$
298.15	50.75	-	-		-
283.15	212.16	935.94	1.1955	6.8415	0.0035
273.15	0	688.41	0.9243	6.5343	0.0036
263.15	47.57	122.58	-0.7639	4.8087	0.0038
253.15	19.02	32.89	-2.0409	3.4931	0.0039
243.15	12.57	12.62	-2.9584	2.53	0.0041
223.15	8.55	-	-	-	-

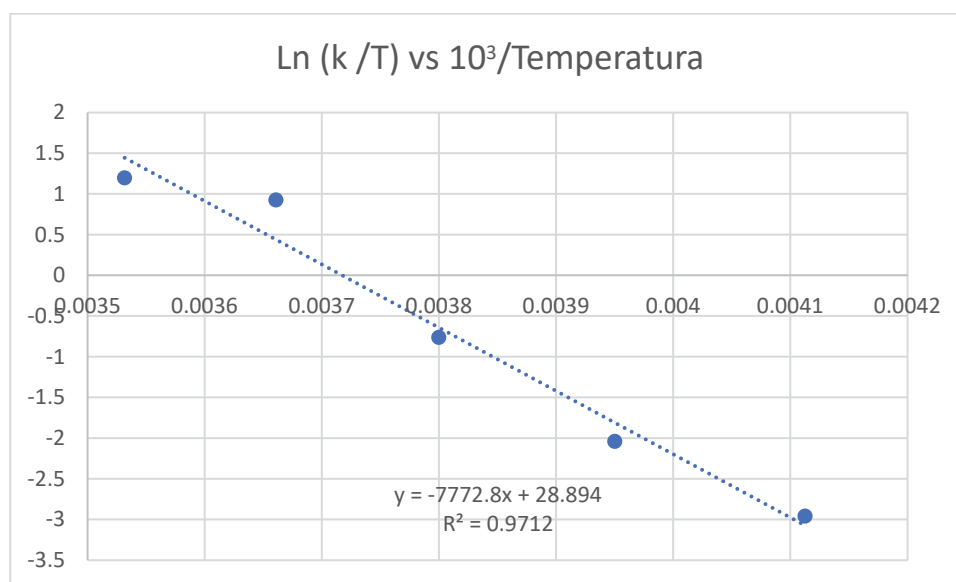


Figura 30. Gráfica de la ecuación de Eyring del complejo $[Ir(\kappa N-4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)(\eta^2, \eta^2-cod)(dppe)]$ (5)

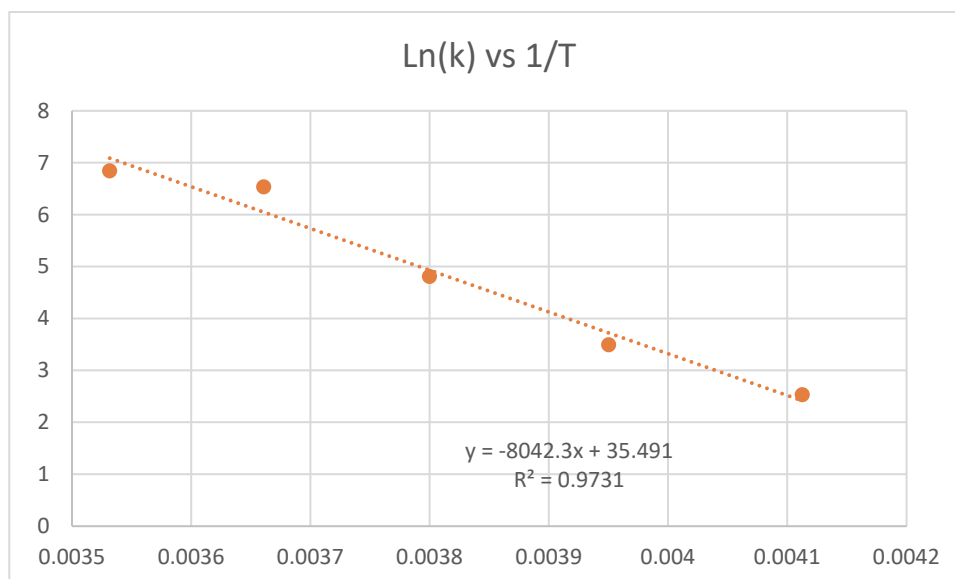


Figura 31. Gráfica de la ecuación de Arrhenius del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**)

El valor de la energía de libre de activación de la rotación del enlace $\Delta G^\circ_{\text{rot}}$ se determinó empleando la ecuación 1 se obtuvo un valor 12.39 kcal/mol para la rotación del enlace Ir-N.

$$\Delta G^\ddagger \approx RT_c \left[22.96 + \text{Ln} \left\{ \frac{T_c}{(v_A - v_B)} \right\} \right] J/mol \dots \dots \dots \text{ecuación 1}$$

Tabla 9. Parámetros de activación del proceso fluxional del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**)

Complejo	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol K)	E_a (kcal/mol)	k_{obs} (s ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kcal/mol)
$[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})(\text{dppe})]$ (5)	15.44	10.20	15.98	688.41	12.39

El compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) cristalizó en el grupo espacial triclinico P-1, con dos moléculas en la unidad asimétrica. Los datos cristalográficos y de refinamiento del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-$

cod)(dppe)] (5) se presentan en el anexo cristalográfico, mientras que longitudes y ángulos de enlace selectos se encuentran en la Tabla 10 .

Tabla 10. Longitud de enlace y ángulos de enlace del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (5)

Átomo 1	Átomo 2	Longitud (Å)	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo (°)
N2	Ir1	2.213(1)	C4	Ir1	C5	36.89(8)
C8	Ir1	2.139(2)	C1	Ir1	C8	39.03(8)
Ir1	C1	2.157(2)	P1	Ir1	P2	82.88(2)
C5	Ir1	2.188(3)	N2	Ir1	P2	96.49(4)
C4	Ir1	2.229(3)	P2	Ir1	C8	94.40(6)
P2	Ir1	2.3210(8)	P2	Ir1	C1	89.43(6)
P1	Ir1	2.3189(6)	C1	Ir1	C3	53.08(7)
S2	P4	1.9515(7)	C8	Ir1	C4	94.97(8)
S1	P3	1.9442(9)	C5	Ir1	N2	83.12(7)
P2	C22	1.845(2)	C4	Ir1	N2	114.65(7)
C22	C21	1.526(3)	S2	P4	C36	116.13(7)
C21	P1	1.835(3)	S1	P3	C35	115.52(7)
Ir1	P1	2.3189(6)	C15A	P1	C9A	105.6(4)
N3	N2	1.339(3)	C29	P2	C22	104.11(9)
N2	N1	1.338(3)	C23	P2	C22	103.50(9)
N1	C35	1.353(2)				
C35	C36	1.403(3)				
C36	N3	1.348(2)				
C35	P3	1.806(2)				
C36	P4	1.803(2)				

El centro metálico en el compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (5) (Figura 32) presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada

en donde el cod y la dppe se encuentran en el mismo plano, mientras que el fragmento $(P(S)Ph_2)_2Tz$ se encuentra en la posición apical enlazado a través del átomo de nitrógeno. Como se mencionó en los antecedentes, este modo de enlace del bis(difeniltiofosfinoil)triazolato al centro metálico no es frecuente, ya que, comúnmente, este ligante tiende a enlazarse por medio de los átomos del calcógeno y de uno de los nitrógenos del triazol (κ^2N,S).

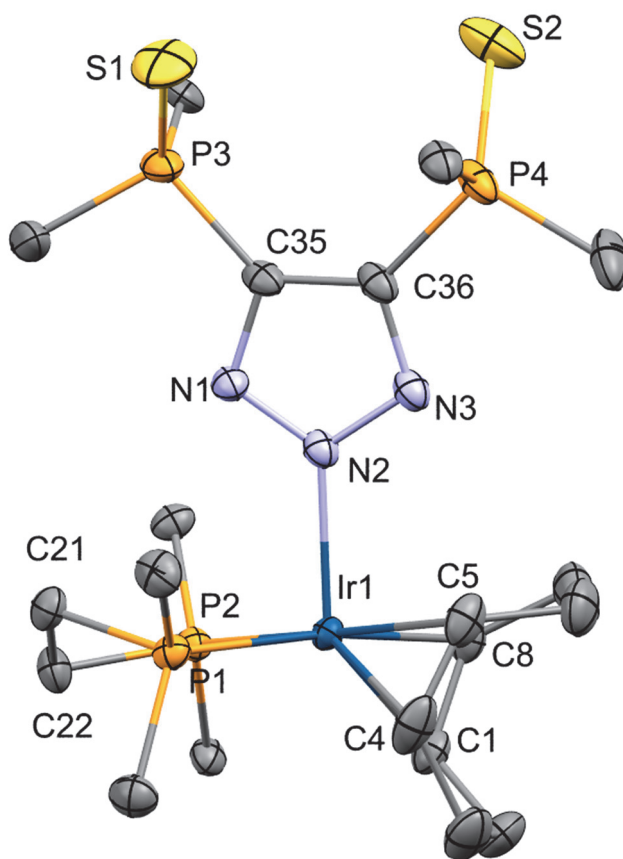


Figura 32. Estructura de rayos X de monocristal del compuesto $[Ir(\kappa-N-4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)(\eta^2,\eta^2-cod)(dppe)]$ (**5**)

La longitud del enlace Ir1-N2, 2.213(15) Å es mayor que la longitud del enlace Ir-N cuando el ligante bis(difeniltiofosfinoil)triazolato está enlazado por medio del N1 del triazolato, (2.0577(18) Å) y del átomo de azufre en el complejo $[Ir(\kappa^2N,S-4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)(\eta^2,\eta^2-cod)]$ (**2**), esto puede deberse a los ligandos voluminosos presentes en el complejo $[Ir(\kappa N-4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)(\eta^2,\eta^2-cod)(dppe)]$ (**5**), como lo son el cod y la dppe.

Las longitudes de los enlaces P-S de los grupos tiofosfinoilos P3-S1 y P4-S2, 1.9442(7) Å y 1.9515(8) Å son semejantes entre sí, dentro del error experimental. Y a su vez, son semejantes al grupo tiofosfinoil libre en el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N, S-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})]$ (**2**) 1.9429(8) Å y al grupo tiofosfinoilo en el ligante H[4,5-(P(S)Ph₂)Tz] (1.946(1) Å).^[26]

Con el objetivo de corroborar que el complejo $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) es un compuesto intermedio en la formación del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N, S-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**), se colocaron 10 mg (0.011 mmol) del compuesto $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) en un tubo de RMN tipo Young® y se adicionaron 0.5 mL de C₆D₆, después se colocó en un baño de aceite a 60 °C, y se analizó por RMN de ³¹P{¹H} (Figura 33).

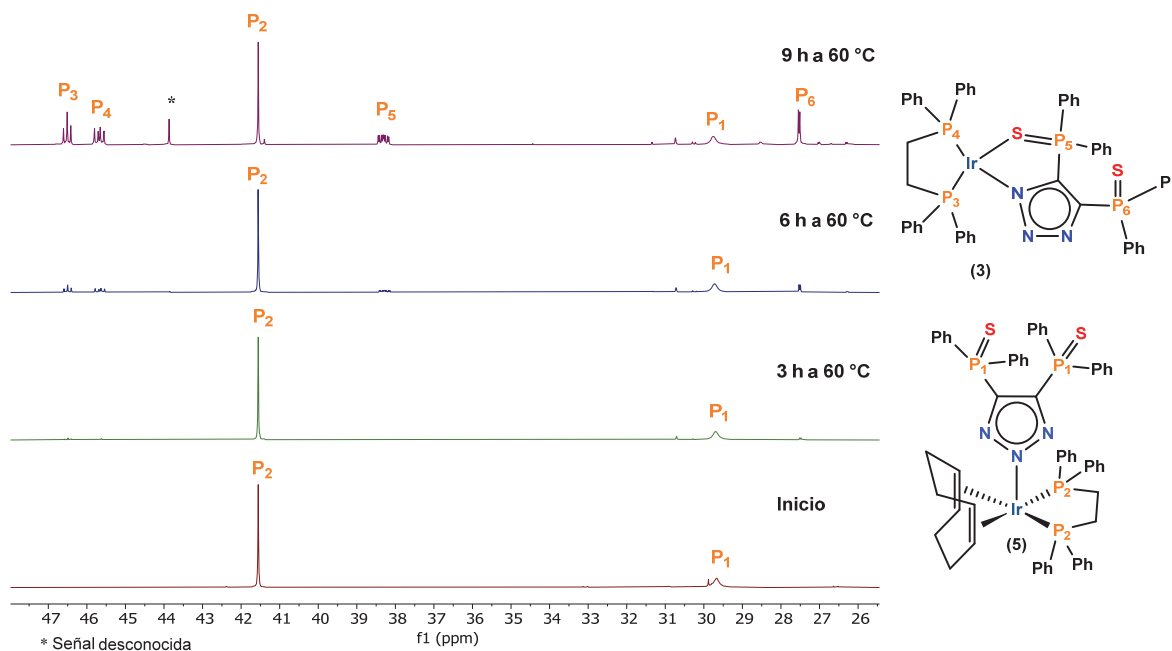


Figura 33. Seguimiento de reacción del compuesto $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) al complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N, S-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) por medio de RMN de ³¹P{¹H}

En el espectro inicial, solo se observan señales correspondientes al compuesto $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**), después de las 6 horas a 60°C, se detecta la formación del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N, S-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**), la intensidad de las señales correspondientes al compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N, S-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**)

van en aumento conforme avanza la reacción, después de 9 horas se observa la presencia del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**) y $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**). Se continuó calentando más el tubo, pero no se observa cambio en la intensidad de las señales. El no observar cambio en la intensidad de las señales indica que en la reacción de formación del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**) a partir del compuesto $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) se establece un equilibrio.

Para comprobar lo anterior se colocaron 105 mg (0.1435 mmol) del compuesto $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) en un matraz y se colocó en reflujo después de tres horas se tomó una alícuota y se analizó por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 34, en el espectro de resonancia se observan las cuatro señales correspondientes al compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6) δ : 44.63 (t, $J = 11$ Hz), 43.81 (dd, $J = 18, 11$ Hz), 36.44 (ddd, $J = 18, 11, 4$ Hz), 25.61 (d, $J = 4$ Hz).

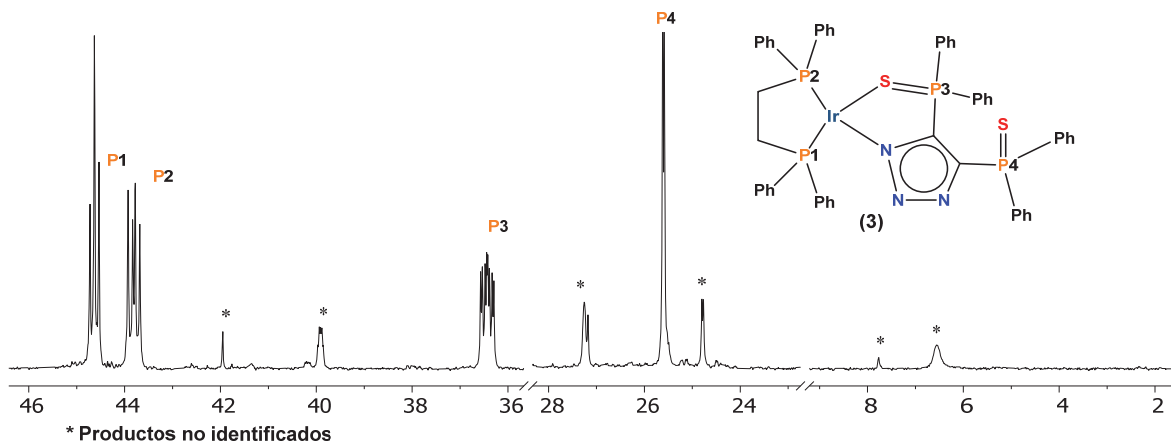


Figura 34. Seguimiento de reacción del compuesto $[\text{Ir}(\kappa N-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) al complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe}))]$ (**3**) por medio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

En el anterior espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ también se observan varias señales las cuales no se pueden asignar inequívocamente a un compuesto, pero debido al valor de los desplazamientos se asemejan mucho a las señales que presenta el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2))]$ (**7**), el cual será discutido más adelante.

Una vez mostrados los resultados de la reactividad entre la dppe y los compuestos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**) y $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**), podemos observar que existe una diferencia importante al emplear un complejo de iridio con **coe** (cicloocteno) a uno con **cod** (ciclooctadieno), por un lado vemos que en el caso de la reactividad de la dppe y el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**), no se detectaron especies intermedias por otro lado la reacción entre la dppe frente al complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) se obtiene el compuesto intermediario $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**). el cuál bajo determinadas condiciones es susceptible de formar selectivamente el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**). En el caso del precursor $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (**1**) el resultado siempre genera mezcla de reacción en donde se puede identificar a los productos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) y $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**). Esta diferencia de reactividad se puede explicar a la capacidad del cod de interaccionar más efectivamente con el centro metálico de iridio (I).

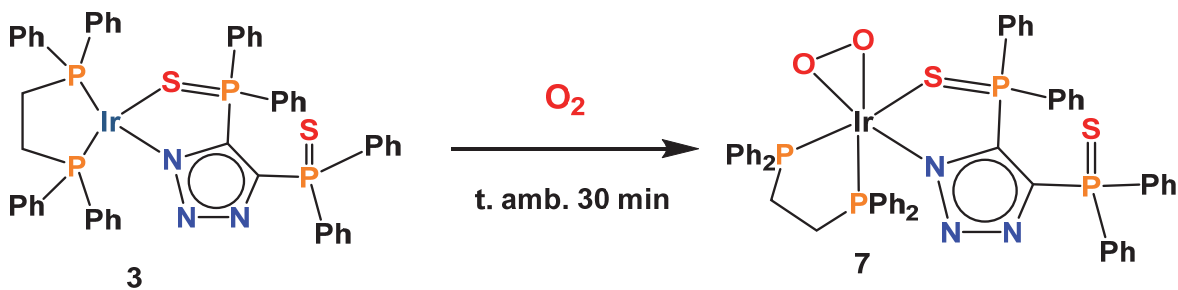
El compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) es interesante desde el punto de vista sintético y estructural. La síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) presenta un gran avance dentro de la química sintética de compuestos de iridio(I)-dppe, ya que es un precursor versátil: si se desea sintetizar el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) a partir de $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**), un calentamiento es suficiente, por otro lado, si se desea obtener selectivamente el compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) se hace reaccionar el precursor $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) con un equivalente de dppe. Además, es importante mencionar que el complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) es el primer ejemplo reportado, hasta el momento, para metales de transición en bajo estado de oxidación donde el ligante $[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ presenta un modo de enlace (κN), a través del nitrógeno central

del triazol, generalmente este modo de coordinación se observa con el ligante H[4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz].^[57]

A continuación vamos a estudiar la reactividad del compuesto [Ir(κ^2N,S -(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)] (**3**) frente al O₂.

3.5 Reactividad del complejo [Ir(κ^2N,S -(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)] (**3**) frente al O₂

Cuando el complejo [Ir(κ^2N,S -(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)] (**3**) se expone en solución de benceno al aire, se observa cambio de coloración de la solución de naranja a amarillo que se atribuye a la activación de oxígeno molecular de acuerdo con la reacción mostrada en el Esquema 34.



Esquema 34. Reacción del complejo [Ir(κ^2N,S -(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)] (**3**) frente a O₂

Este cambio de coloración es típico de los complejos de Ir(I) cuando activan oxígeno molecular, por ejemplo, en el proceso de activación de O₂ por el complejo [Ir(CO)(PPh₃)(Et₂dtc)] (Esquema 7, página 19)^[18]. En el caso presente, el complejo [Ir(κ^2N,S -(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)(O₂)] (**7**) se obtuvo con un rendimiento del 86%. El compuesto [Ir(κ^2N,S -(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)(O₂)] (**7**) es un sólido amarillo pálido soluble en diclorometano, cloroformo, tetrahidrofurano, benceno y tolueno; insoluble en éter etílico y hexano.

En el espectro de RMN de ¹H del complejo [Ir(κ^2N,S -(4,5-(P(S)Ph₂)Tz)(dppe)(O₂)] (**7**) (Figura 35) se observan una señal en 8.34 ppm con una multiplicidad de doble de dobles con constantes de acoplamiento de J_{H-P} = 14, 8 Hz

y se asignó a los protones *orto* de uno de los fenilos unido a los átomos de fósforo del grupo fosfinoilo enlazado al centro metálico. Las señales en 7.65 y 6.66 ppm, pertenecen a los protones *meta* (H_m) y *para* (H_p) del mismo grupo fenilo, las señales correspondientes al otro grupo fenilo se observan en 8.18 (ddd, $J = 16, 7, 3$ Hz, H_o), 7.89 (ddd, $J = 16, 7, 3$ Hz, H_m) y 6.52 ((dd, $J = 16, 7$ Hz, H_p). La señal ancha en 2.07 ppm se asignó al grupo metilénico de la dppe.

RMN 1H (300 MHz, C_6D_6) δ : 8.34 (dd, $J = 14, 8, 2H, H_o_{Ir-S-P-Ph}$), 8.18 (ddd, $J = 16, 7, 3$ Hz, $2H, H_o_{Ir-S-P-Ph}$), 7.89 (ddd, $J = 16, 7, 3$ Hz, $2H, H_m_{Ir-S-P-Ph}$), 7.77 (m, $4H, H_o_{S-P-Ph}$), 7.65 (dd, $J = 14, 8, 1H, H_m_{Ir-S-P-Ph}$), 7.10 – 6.83 (m, $16H, H_o, H_m_{Ph-dppe}$), 6.84 – 6.74 (m, $4H, H_p_{Ph-dppe}$), 6.66 (dd, $J = 14, 8, 1H, H_p_{Ir-S-P-Ph}$), 6.5 (td, $J = 8, 4$ Hz, $1H, H_p_{Ir-S-P-Ph}$), 2.07 (m, $2CH_2, 4H$).

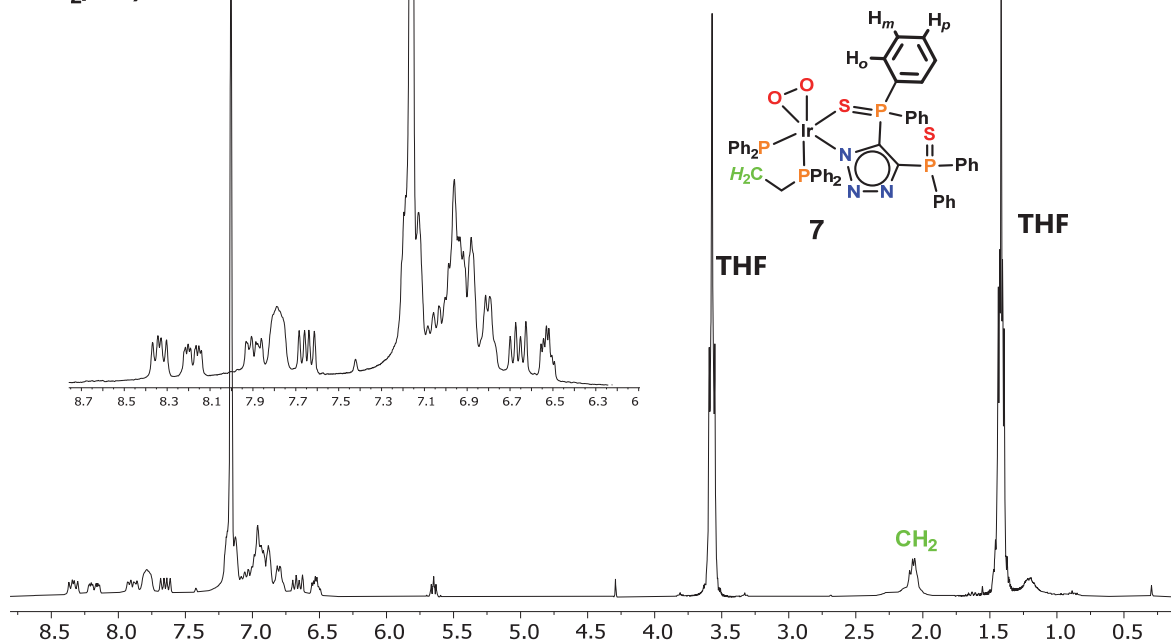


Figura 35. Espectro de RMN de 1H (300 MHz) del complejo $[Ir(\kappa^2N,S-(4,5-(P(S)Ph_2)Tz)(dppe)(O_2)]$ (**7**) en C_6D_6

El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (Figura 36) del complejo $[Ir(\kappa^2N,S-(4,5-(P(S)Ph_2)Tz)(dppe)(O_2)]$ (**7**) muestra cuatro señales de fósforo: un triplete doble en 41.8 ppm correspondiente al fósforo del grupo fosfinoilo enlazado al centro metálico y una señal doble en 26.70 ppm correspondiente al fosfinoilo no coordinado al centro metálico. Las señales en 29.13 ppm (t, $J = 4$) y en 8.29 ppm (d, $J = 7$) se asignan,

respectivamente, al fósforo *trans* a azufre y al fósforo *trans* a oxígeno de la dppe.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6) δ : 41.8 (dt, $J = 7, 4$ Hz, S=P-Ir), 29.13 (t, $J = 4$ Hz, Ir-P), 26.70 (d, $J = 4$ Hz, S=P), 8.29 (d, $J = 7$ Hz, Ir-P).

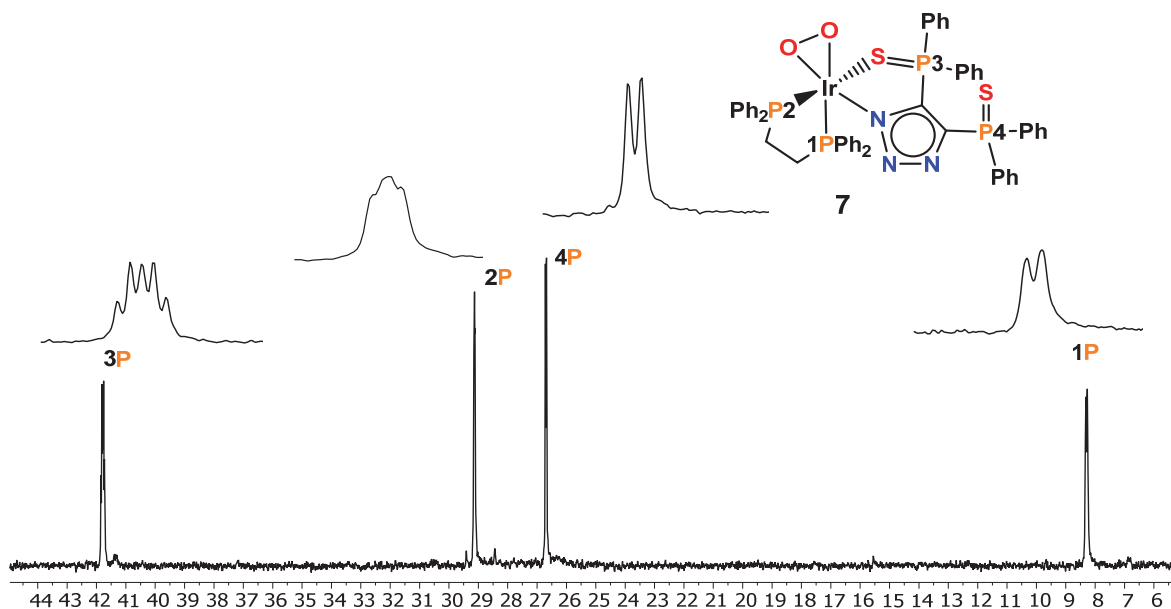


Figura 36. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2)]$ (**7**) en C_6D_6

Con el objetivo de determinar si se observaba algún intermediario de reacción en la formación del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2)]$ (**7**) a partir del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**), se llevó a cabo un experimento de seguimiento por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: Se colocaron 10 mg (9.16 mmol) del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) en un tubo de RMN en ausencia de atmósfera inerte. Se observó a los 5 minutos de exposición al ambiente la presencia de los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2)]$ (**7**) y $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) en una relación aproximadamente equimolar, Figura 35. Conforme avanzó la reacción se observó a los 10 minutos la formación exclusiva del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2)]$ (**7**). A las 24 horas no se observó la

presencia del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2)]$ (**7**) sólo la señal correspondiente al átomo de fósforo del óxido de la dppe ($\delta = 32.5$ ppm)

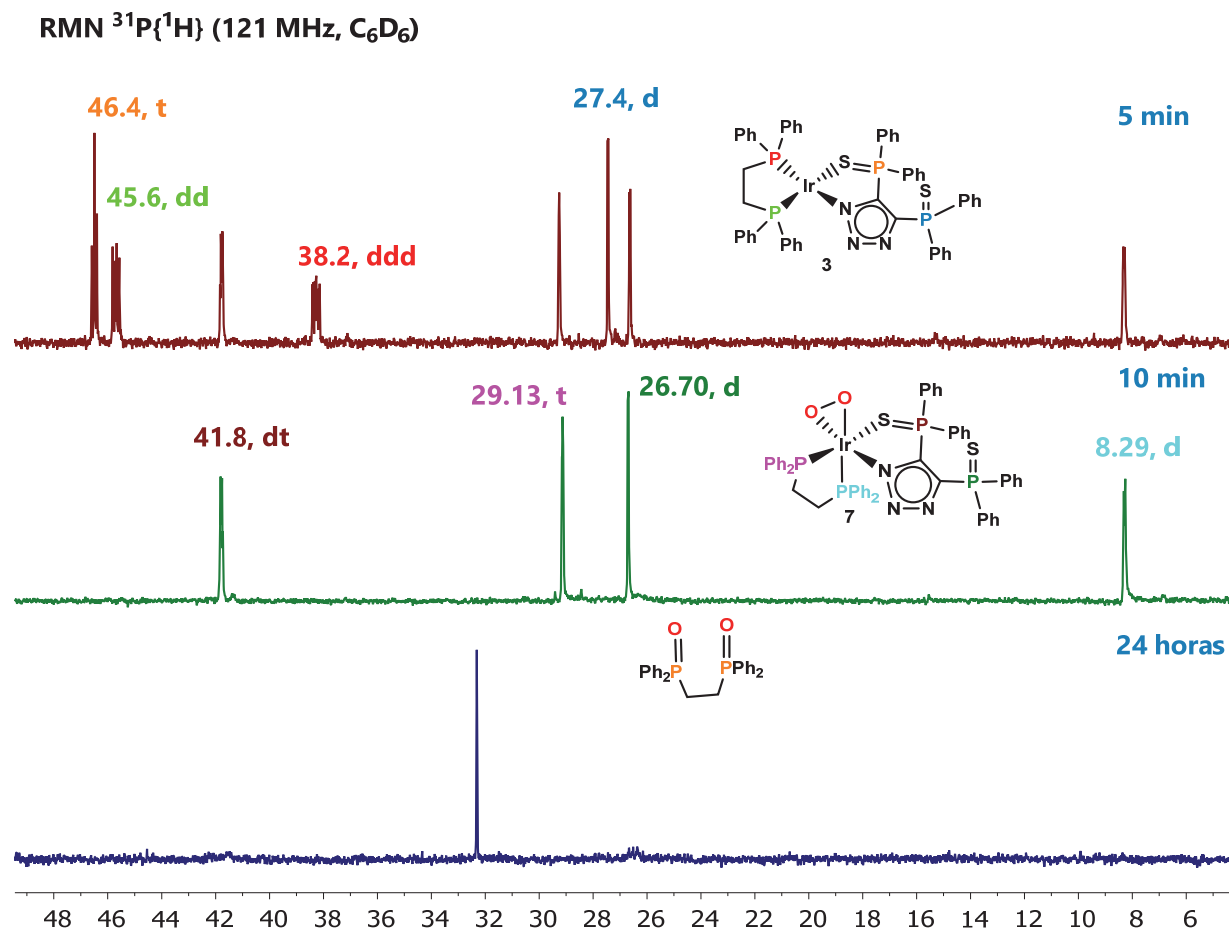


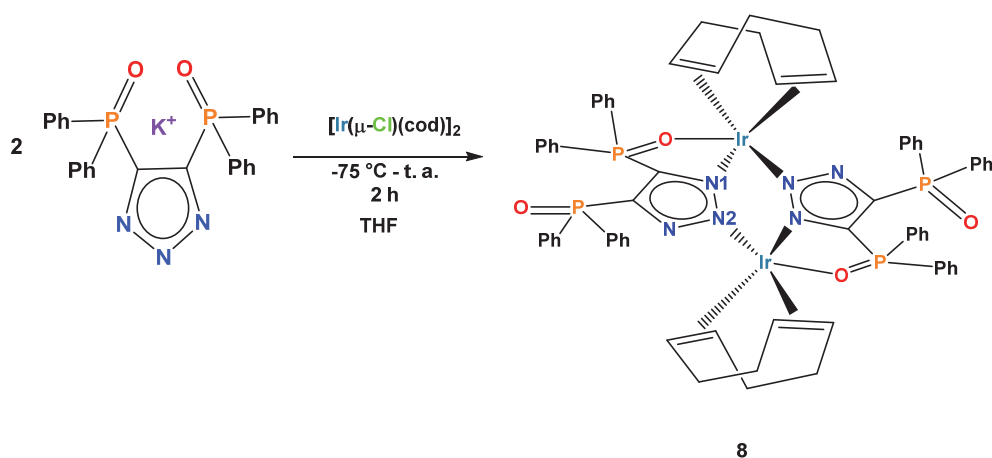
Figura 37. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 del proceso de oxidación de O_2 del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**)

El comportamiento anterior en solución también se ha observado en complejos peroxo de iridio que contienen ligantes fosforados dentro de su esfera de coordinación, como por ejemplo el complejo de iridio $[\text{IrCl}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ el cual en solución se descompone formando el óxido de trifenilfosfina y acetaldehído.^[58]

Capítulo 4. Síntesis, caracterización y reactividad del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (8)

Síntesis, caracterización y reactividad del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3 N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**)

La reacción en cantidades equimolares entre el complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ y el triazolato $\text{K}[4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ se llevó a cabo a temperatura ambiente generando un compuesto dinuclear como se observa en el Esquema 35.



Esquema 35. Síntesis del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3 N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**)

El ligante $[4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ se enlaza a los centros metálicos de modo $(\kappa^3 N,N',O)$, es decir, por un lado, el 4,5-bis(fosfinoil)triazolato se enlaza por medio del átomo de oxígeno del fosfinoilo y del átomo de nitrógeno N1, mientras que el átomo de nitrógeno N2 sirve de puente hacia el otro centro metálico. Este modo de coordinación del 4,5-bis(difenilfosfinoil)triazolato se ha observado en centros metálicos de Zn,^[59] en donde el calcógeno es Se y también en complejos carbonílicos tanto de Re con los calcógenos S y Se, como de Mn con S, Se, O como calcógenos del grupo fosfinoilo.^[57]

4.1 Síntesis del compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3 N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**)

El compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3 N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) se obtuvo con un rendimiento del 70% usando una relación equimolar de los reactivos de partida.

La formación de KCl, que precipita en THF, constituye la fuerza motriz de esta reacción.

El complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**), es un sólido de color rojo, soluble en diclorometano, tetrahidrofurano, benceno y tolueno e insoluble en hexano y dietiléter. Bajo atmósfera inerte, el complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) es estable en solución y presenta un punto de fusión de 240°C descomponiendo al fundirse. A continuación se presenta la caracterización del compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**), se caracterizó por espectrometría de masas, RMN de ^1H y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

4.2 Caracterización del compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**)

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 38, presenta dos señales dobles; una señal que corresponde al núcleo de fósforo del grupo fosfinoilo no coordinado, a campo alto, en 13.0 ppm y otra señal doble, a campo bajo, que se asigna al núcleo de fósforo del grupo fosfinoilo coordinado P-O-Ir en 57.0 ppm. La constante de acoplamiento P-P a tres enlaces es de 3 Hz. La anterior asignación se propone con base en los desplazamientos reportados para los complejos $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\{\kappa^2\text{N,O-}\{4,5\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz}\}\}_2]$ (55.2, 55.6 ppm [P-O(Mo)], 29.4, 29.7 ppm (P=O)) y $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\{\kappa^2\text{N,O-}\{4,5\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz}\}\}_2]$ (39.0 ppm [P-O(Mo)], 16.0 ppm (P=O)).^[60]

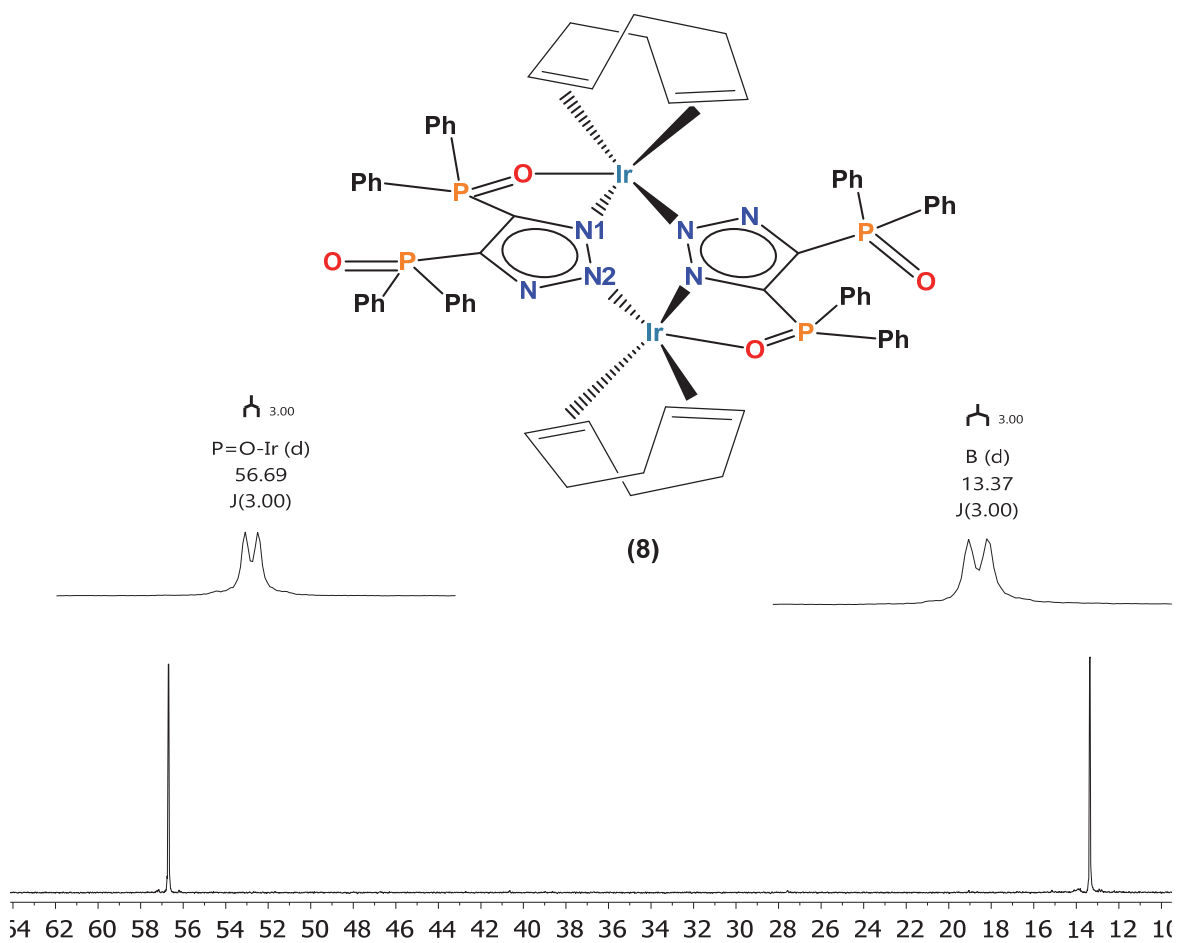


Figura 38. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) del compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) en C_6D_6

El espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) Figura 39, muestra una señal desplazada a mayores frecuencias (8.13-8.03 ppm) que corresponde a los hidrógenos *orto* (H_o) de los grupos fenilo del átomo de fósforo del grupo fosfinoilo del ligante $[4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ enlazado al centro metálico. La señal entre 8.01-7.90 ppm corresponden a los hidrógenos meta (H_m) de los fenilos de los grupos fosfinoilo enlazados al centro metálico. Las señales correspondientes a los hidrógenos de los fenilos de los grupos fosfinoilo no enlazados a centro metálico se observan como un conjunto de señales en 7.03-6.79 ppm.

Las señales correspondientes a los protones vinílicos del cod aparecen en el intervalo de 5.03-4.42 ppm. La señal a mayor frecuencia (5.03 – 4.79 ppm) se asignó

a los hidrógenos orientados hacia el calcógeno del grupo fosfinoilo del triazolato, mientras que los hidrógenos orientados hacia el nitrógeno del triazolato se asignaron a la señal a frecuencias menores (4.71-4.42 ppm); esto se debe a la influencia electrónica por parte del calcógeno sobre hidrógenos vinílicos del cod. Este comportamiento se ha reportado para compuestos semejantes; por ejemplo, en el compuesto $[\text{Ir}(\eta^2, \eta^2\text{-cod})(\kappa^2\text{N}, \text{O-oxoquinolinato})]$,^[16] donde se asignan el protón *CH* vinílico del cod *trans* al átomo de oxígeno a la señal en 4.65 ppm y el *CH* *trans* al átomo de N en 3.81 ppm.

RMN-¹H, δ : 8.13 – 8.03 (m, 4H), 8.01 – 7.90 (m, 4H), 7.03 – 6.79 (m, 12H), 5.03 – 4.79 (m, 2H), 4.71 – 4.42 (m, 2H), 3.01 – 1.98 (m, 4H), 1.82 – 1.40 (m, 4H).

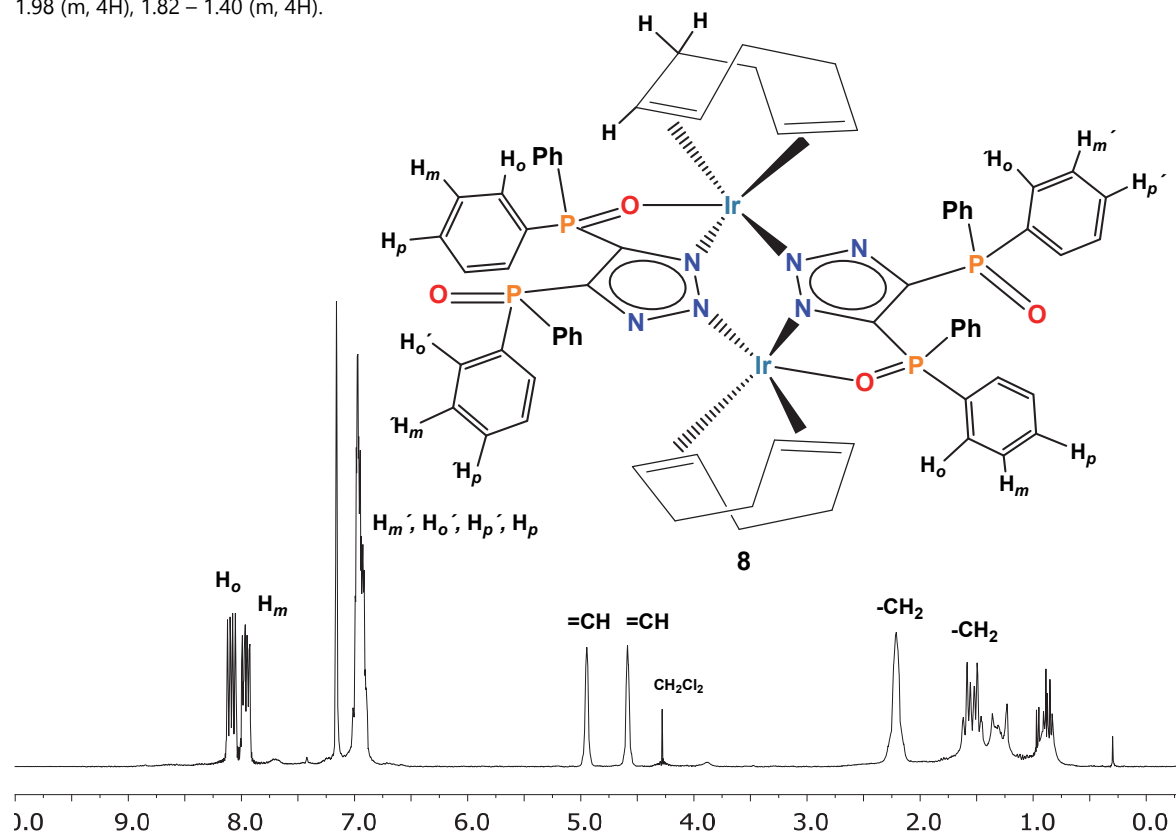


Figura 39. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) del compuesto $\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N}, \text{N}', \text{O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2$ (**8**) en C_6D_6

En el espectro de masas del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N}, \text{N}', \text{O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) (Figura 40) se observa el ion molecular $[\text{M}]^{++1}$ en 1538 m/z, Esquema 36

se muestra el patrón de fragmentación propuesto para el complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**).

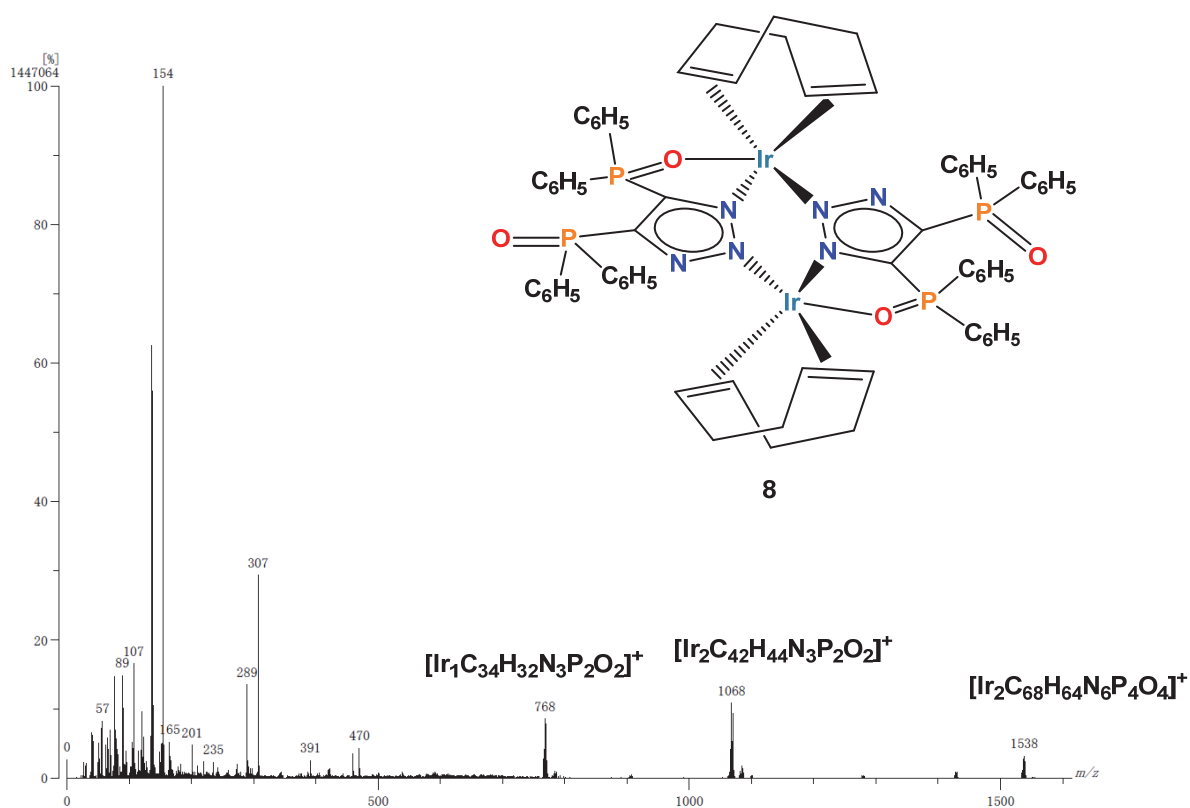
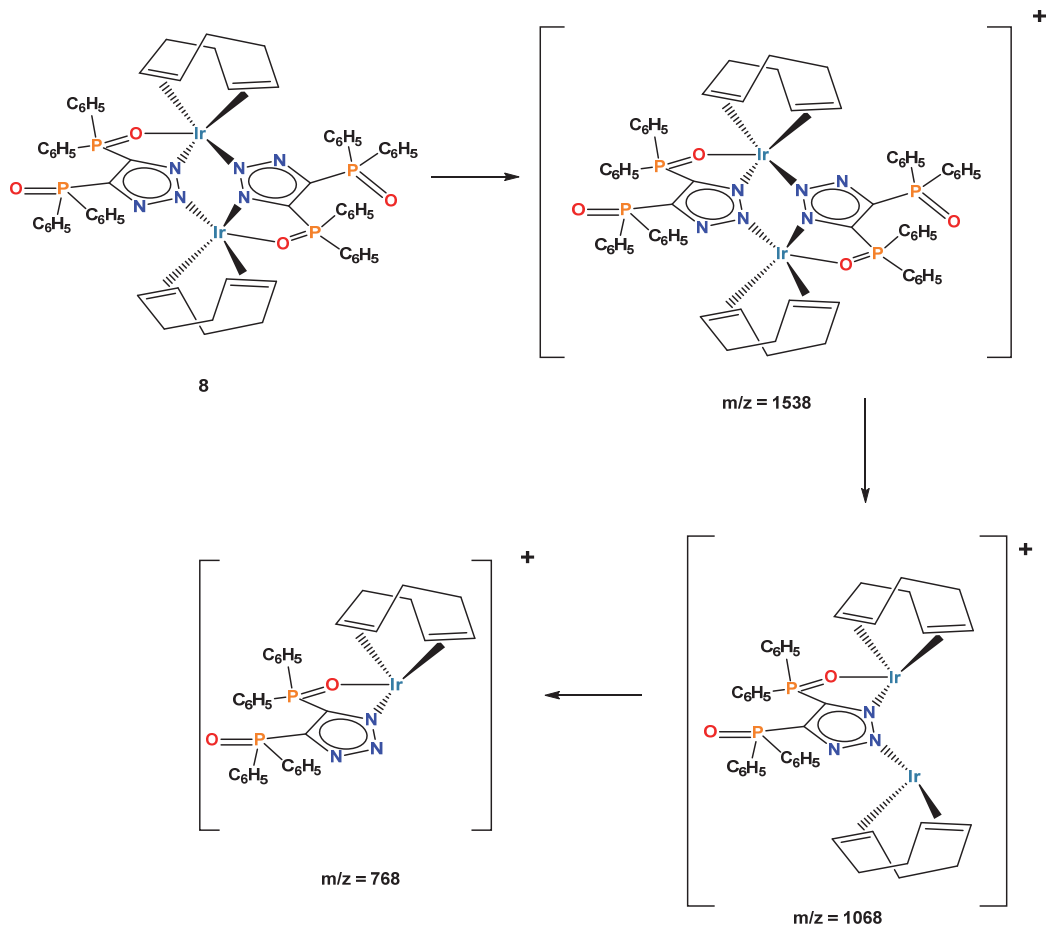


Figura 40. Espectro de masas-FAB⁺ del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O-4,5-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**)



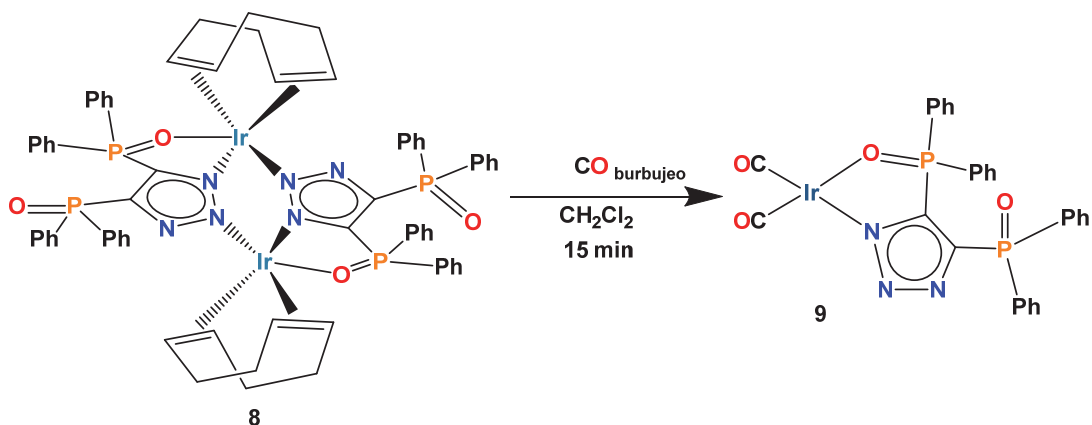
Esquema 36. Patrón de fragmentación para el complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\kappa^2N,O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**)

4.3 Reactividad del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) frente a CO y aislamiento de $[\text{Ir}(\kappa^2N,O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**)

Se llevó a cabo el estudio de reactividad del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) frente al CO en atmósfera de monóxido de carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica, observando la formación del complejo dicarbonílico $[\text{Ir}(\kappa^2N,O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**).

El complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) se obtuvo con un 78% a partir de la reacción de sustitución del cod en el complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3N,N',O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) por CO (Esquema 37). El complejo $[\text{Ir}(\kappa^2N,O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) es un sólido de color verde oscuro, este color es indicativo de apilamiento en estado sólido, lo anterior se ha observado con compuestos de Ir(I)

como en los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{S,S}\text{-Et}_2\text{tdc})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^{[18]}$ y $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2^{[61]}$, estable en estado sólido. En disolución de CH_2Cl_2 , a temperatura ambiente y en ausencia de atmósfera inerte el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,O}\text{-4,5}\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) descompone en 24 horas, para dar compuestos no identificados.



Esquema 37. Reacción del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N,N',O}\text{-4,5}\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) frente al CO

El espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,O}\text{-4,5}\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) (Figura 41) muestra cuatro señales múltiples en el intervalo de 7.40 - 8.0 ppm; estas señales corresponden tanto a los protones de los grupos fenilo unidos al grupo fosfinoilo enlazado al centro metálico, como a los protones de los grupos fenilo del grupo fosfinoilo no enlazados al iridio.

RMN ^1H , δ : 7.97 (ddd, $J = 14, 8, 1 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_{\text{O-Ph}}(\text{Ir-P=O})$),
 7.70 - 7.60 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}(\text{Ir-P=O})$, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}(\text{Ir-P=O})$),
 7.55 - 7.43 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}(\text{P=O})$, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}(\text{P=O})$),
 7.44 - 7.35 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{O-Ph}}(\text{P=O})$).

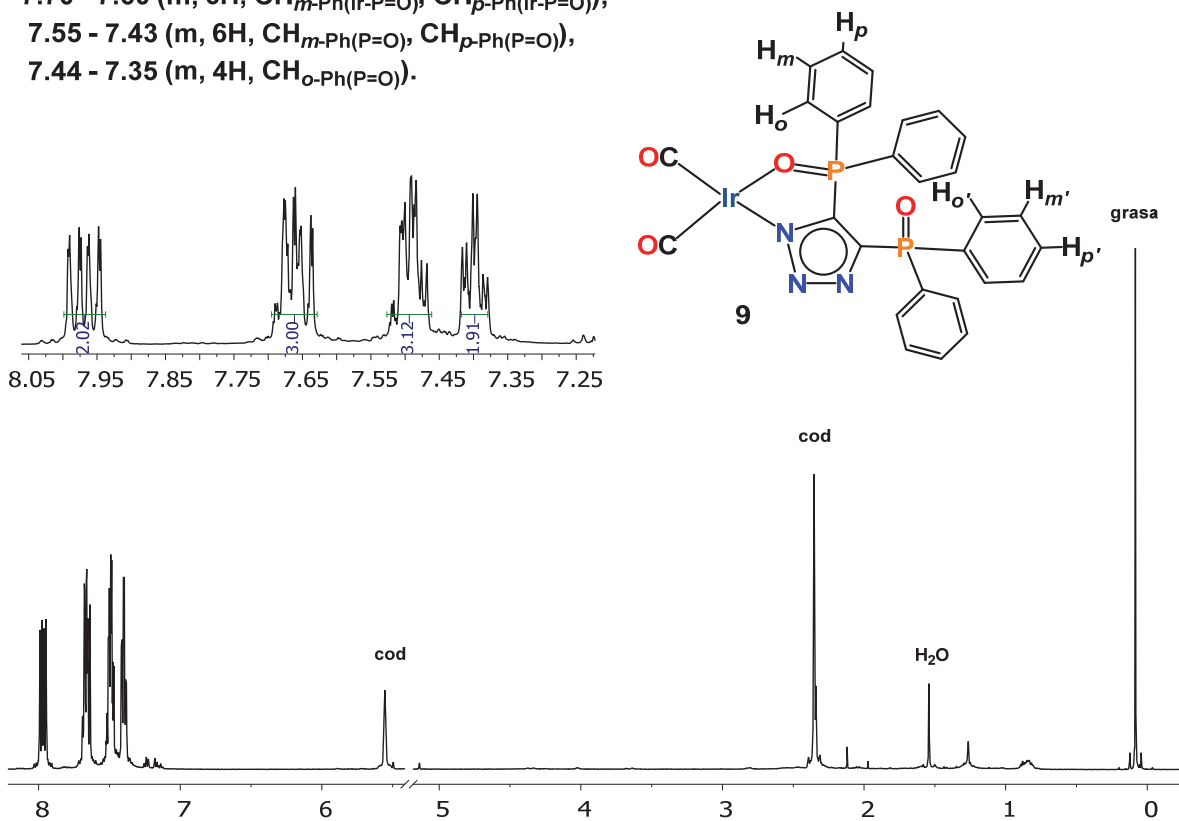


Figura 41. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) en CD_2Cl_2

La señal a frecuencia más alta (7.97 ppm) presenta una multiplicidad de doble de doble de dobles (ddd) con constantes de acoplamiento de $J_{\text{H}_\text{O-P}} = 14 \text{ Hz}$, $J_{\text{H}_\text{O-H}_\text{m}} = 8 \text{ Hz}$ y $J_{\text{H}_\text{O-H}_\text{p}} = 1 \text{ Hz}$ y se asignó a los protones *orto* de los grupos fenilo unidos al fósforo del grupo fosfinoilo enlazado al iridio. Se propone que el desplazamiento a mayor frecuencia de los protones *orto* (H_O) respecto a los protones *meta* (H_m) y *para* (H_p), se debe a la mayor desprotección electrónica ocasionada por el centro metálico, el cual dona densidad electrónica a los grupos carbonilos. La señal múltiple a frecuencias menores (7.70-7.60 ppm), pertenecen a los protones *meta* y *para* de los fenilos enlazados a los átomos de fósforo del grupo fosfinoilo enlazados al centro metálico. Las señales correspondientes a los hidrógenos, *meta* y *para* de los fenilos enlazados al fósforo de grupo fosfinoilo no coordinado al centro metálico, se

observan en 7.55-7.43 ppm. La señal de 7.44-7.35 ppm, corresponde a los hidrógenos *orto* de los fenilos del grupo fosfinoilo no enlazados al centro metálico.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) mostró dos señales; una señal doble en 60.25 ppm con una constante de acoplamiento P-P de 2.5 Hz. Esta señal se asignó al átomo de fósforo del grupo fosfinoilo enlazado al iridio. A frecuencias más bajas (16.27 ppm, $J = 2.5$ Hz) se observa una señal doble correspondiente al átomo de fósforo del grupo fosfinoilo no enlazado al iridio, Figura 41.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, CD_2Cl_2) δ : 60.25 (d, $J = 2.5$ Hz), 16.27 (d, $J = 2.5$ Hz).

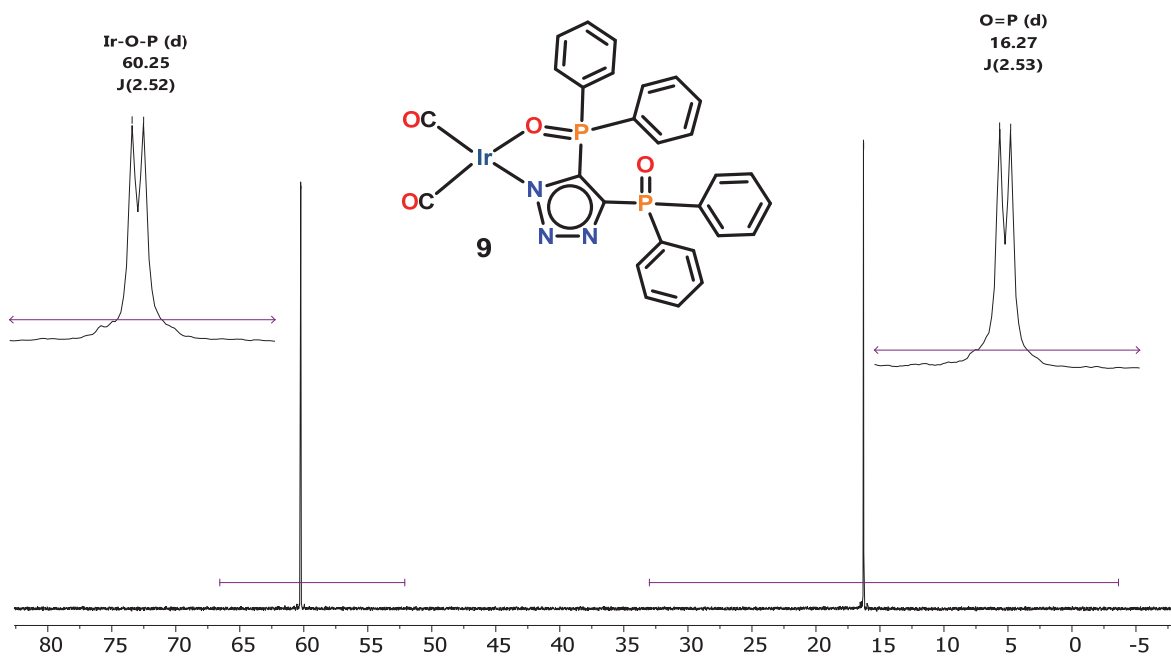


Figura 42. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) en CD_2Cl_2

La caracterización por IR del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) se realizó en disolución de CH_2Cl_2 empleando una celda de ZnSe. En la Figura 43 se observa el espectro de IR del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5\text{-(P(O)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) en la región entre $2220\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$.

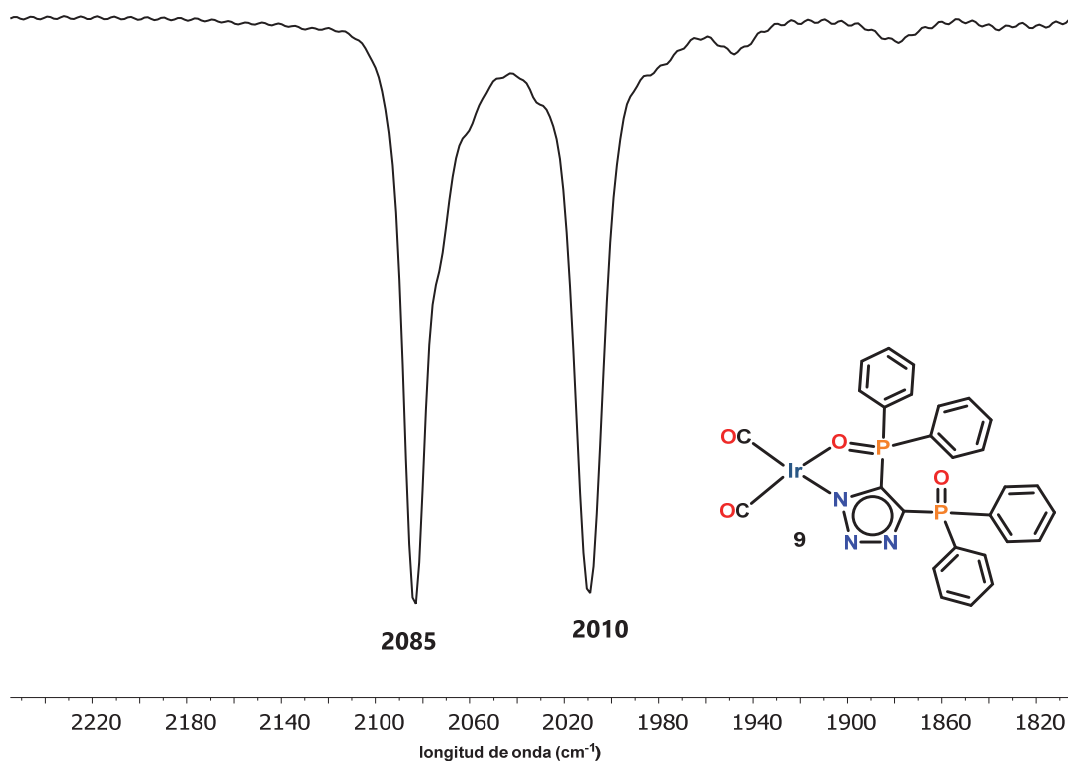


Figura 43. Espectro de IR en solución de CH_2Cl_2 del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**)

Se observan dos señales intensas, en 2085 y 2010 cm^{-1} las cuales se asignan a la vibración de tensión de los carbonilos metálicos en el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) con una simetría local C_{2v} provenientes de los modos de vibración $\text{A}_1 + \text{B}_1$. Previamente Córdoba-Benavides^[34] reportó la síntesis y caracterización del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$. En la Tabla 11 se muestran las frecuencias de las vibraciones de tensión de los carbonilos metálicos y el desplazamiento de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{E}-4,5-(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ donde E = S, O.

Tabla 11. Datos espectroscópicos de IR y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},E-4,5-(\text{P}(E)\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ donde $E = \text{S}, \text{O}$

Compuesto	ν_{CO} (cm^{-1})	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
$[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$	2085, 2010	60.25 (d, $J = 2.5$ Hz), 16.27 (d, $J = 2.5$ Hz)
$[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$	2074, 2008	45.16 (d, $J = 3.6$ Hz), 27.06 (d, $J = 3.6$ Hz)

Como se puede observar en la Tabla 11, cuando el calcógeno es oxígeno se observa que las bandas de los grupos carbonilo se encuentran a mayor frecuencia con respecto al complejo donde el calcógeno es azufre. Lo anterior se puede racionalizar por la densidad electrónica que el centro metálico comparte con los grupos carbonilo, es decir, la retrodonación. En el caso del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**), la retrodonación es menor ocasionando un mayor orden de enlace entre el C y el O del CO coordinado. Lo contrario sucede cuando el átomo del calcógeno en el triazolato es azufre $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$. Lo anterior se puede extender a los desplazamientos químicos de las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en ambos complejos, ya que las señales de los átomos de fósforos del grupo fosfinoilo enlazado al centro metálico, cuando el oxígeno es el calcógeno, experimentan un menor efecto de apantallamiento por parte del centro metálico, aunque se sabe que el núcleo de fósforo no sólo es sensible a este tipo de fenómenos.

Capítulo 5 Conclusiones

Conclusiones

Dentro de la química desarrollada en el presente trabajo se encontraron las condiciones adecuadas para obtener selectivamente compuestos de iridio(I) con ligantes triazolato azufre a partir del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**) y compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod}))]$ (**2**).

Se encontró una diferencia importante al emplear el complejo de iridio con el ligante monodentado cicloocteno (coe) a otro con el ligante bidentado ciclooctadieno (cod), pues por un lado vemos que, en el caso de la reactividad de la dppe y el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**), no se detectaron especies intermediarias; por otro lado, la reacción entre la dppe frente al complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod}))]$ (**2**) se obtiene el compuesto intermediario $[\text{Ir}(\kappa N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(dppe)]$ (**5**), el cual, bajo determinadas condiciones, es susceptible de formar selectivamente el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(dppe)]$ (**3**). Esta diferencia de reactividad se puede explicar por la capacidad del cod de interactuar más efectivamente con el centro metálico de iridio (I).

Para el caso de los compuestos $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(dppe)]$ (**3**) y $[\text{Ir}(dppe)_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) se determinó que el precursor más adecuado es aquel que posee un cod y dppe en su esfera de coordinación, ya que cuando se parte del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2)]$ (**1**) siempre se observa la formación de la mezcla de los compuestos $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(dppe)]$ (**3**) y $[\text{Ir}(dppe)_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**), mientras que en el caso del compuesto $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(dppe)]$ (**6**) se puede obtener selectivamente $[\text{Ir}(\kappa^2 N,S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(dppe)]$ (**3**) o $[\text{Ir}(dppe)_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**).

El compuesto $[\text{Ir}(\kappa N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(dppe)]$ (**5**) es interesante desde el punto de vista sintético y estructural. La síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\kappa N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(dppe)]$ (**5**) presenta un gran avance dentro de la química sintética de compuestos de iridio(I)-dppe, ya que ofrece ser un precursor versátil: si

se desea sintetizar el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) a partir de $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**), un calentamiento es suficiente, por otro lado, si se desea obtener selectivamente el compuesto $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ (**4**) se hace reaccionar el precursor $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) con un equivalente de dppe. Además, es importante mencionar que el complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{N}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**) es el primer ejemplo reportado, hasta el momento, para metales de transición en bajo estado de oxidación donde el ligante $[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ presenta un modo de enlace (κN), a través del nitrógeno central del triazol.

En lo que respecta a la fijación de moléculas pequeñas se encontró que el complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) reacciona con el O_2 del aire, bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, dando a lugar la formación del compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2)]$ (**7**). Este resultado es importante ya que abre la puerta para seguir estudiando este tipos de complejos con el objeto de llevar a cabo oxidaciones de moléculas orgánicas enlazadas al centro metálico.

El calcógeno en los triazolatos de potasio $\text{K}[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ y $\text{K}[4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$, juega un papel determinante en la nuclearidad del complejo que se forma. Cuando el calcógeno es azufre se forma un compuesto mononuclear en donde el ligante triazolato $[4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ se enlaza al centro metálico a través de una coordinación ($\kappa^2\text{S},\text{N}$) dando lugar al compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S}-4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**), mientras que cuando el calcógeno es oxígeno se forma un compuesto dinuclear en donde el triazolato $[4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$ se enlaza de modo ($\kappa^3\text{N},\text{N},\text{O}$) para dar el compuesto $[\text{Ir}_2(\kappa^3\text{N},\text{N},\text{O}-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2,\eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**). Esto depende de la disponibilidad electrónica de los ligantes $[4,5-(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ y el centro metálico de iridio(I). En el caso de ligante $([4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-)$ la interacción entre los

azufres y el centro metálico es más efectiva que para el caso del ligante ([4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz]⁻). Lo anterior ocasiona que en el ligante oxigenado el sistema triazólico posea suficiente densidad electrónica para coordinarse a otro centro metálico. Esto es congruente con lo observado al sintetizar el complejo [Ir(κ²N,O-4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz)(CO)₂] (**9**) a partir del compuesto dinuclear [Ir₂(κ³N,N,O-4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz)₂(η²,η²-cod)₂] (**8**), en donde al coordinar CO al centro metálico se aumenta la interacción electrónica entre el centro metálico de iridio y el oxígeno del ligante [4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz]⁻, haciendo al sistema triazólico incapaz de formar enlaces iridio-nitrógeno (del sistema triazólico), por lo que se forma el complejo mononuclear [Ir(κ²N,O-4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz)(CO)₂] (**9**).

Capítulo 6 Parte Experimental

Parte Experimental

Todas las manipulaciones se hicieron bajo atmósfera de argón empleando técnicas estándar de Schlenk y línea de vacío. Los disolventes empleados fueron comprados en TECSQUIM y en Sigma-Aldrich, fueron secados y desgasificados previo a su uso mediante métodos encontrados en la literatura.^[62] El $\text{IrCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ y el $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ se compraron en STREM chemicals y se trabajó con ellos sin purificar. La difosfina (dppe) se compró en Sigma-Aldrich se trabajó con ella sin purificar. Los compuestos: $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})_2]_2$,^[63] $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]_2$,^[64] 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolato $[4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]\text{K}$ (E = O, S),^[25-27] $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$,^[33] $[\text{IrCl}(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ ^[52] (**6**) y el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ ^[43] se sintetizaron conforme a la literatura.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en disolución o en ATR, dependiendo del compuesto, empleando un espectrofotómetro Bruker ALPHA en la región $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Las frecuencias de las bandas se presentan en número de onda (cm^{-1}). El disolvente empleado para la determinación de los espectros en disolución se indica junto a los valores de las frecuencias.

Las abreviaturas utilizadas para las intensidades relativas de las bandas son: mf = muy fuerte, f = fuerte, m = mediana, d = débil, md = muy débil.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H (300 MHz, 400 MHz, 500 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, 101 MHz, 126 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, 162 MHz, 202 MHz) se obtuvieron en equipos Bruker avance. Los disolventes empleados fueron C_6D_6 , CD_2Cl_2 , CDCl_3 , $d_8\text{-THF}$, estos fueron desgasificados con ciclos de nitrógeno líquido-

vacío-argón y secados con malla molecular de 3 Å. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en partes por millón (ppm) y fueron referenciados en ^1H , ^{13}C a la señal residual de disolvente sin deutero. En el caso de ^{31}P se utilizó H_3PO_4 al 85% (referencia externa).

Espectrometría de masas

La espectrometría de masas de los compuestos obtenidos se realizó en un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10 kV, utilizando la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB+), se usó como matriz alcohol *m*-nitrobencílico.

Difracción de Rayos X de monocristal

Los análisis por difracción de rayos X de monocristal se llevaron a cabo a en un difractor de rayos X Bruker SMART APEX CCD. LA fuente de radiación es $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$). Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson y átomo pesado empleando SHELX y ShelXle.

6.1 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]$ (**2**)

Se colocaron 0.150 g (0.22 mmol) del dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]_2$ en un Schlenk, se adicionaron 10 mL de THF y después, se adicionaron 0.241 g (0.44 mmol) de triazolato de potasio $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$. La reacción cambio de coloración de naranja a amarillo. Después de 1 hora de agitación, la solución fue filtrada y el disolvente fue removido por presión reducida. Obteniendo un sólido aceitoso, el cual fue lavado con hexano (3 x 5 mL) y después fue secado hasta obtener un sólido amarillo con un rendimiento del 85% (0.150 g, 0.18 mmol), p.f. 225-227 °C. $\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 1432 f (C-N), 1097 f (P-Ar), 669 f, 557 f (PS), 662, 554 f (PSIr). RMN de

^1H (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm: 7.93 – 7.66 (m, 8H), 6.88 (dddd, $J = 12.0, 9.0, 7.0, 2.0$ Hz, 10H), 6.78 (ddd, $J = 9.0, 7, 3$ Hz, 4H), 5.26 – 5.11 (m, 2H), 4.66 – 4.26 (m, 2H), 2.18 – 1.93 (m, 4H), 1.72 – 1.46 (m, 4H). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75 MHz): δ /ppm: 147.31 (dd, $J_{\text{C-P}} = 125.04$, $^2J_{\text{C-P}} = 26.85$, $\text{C}_{\text{iTz(PSIr)}}$), 145.11 (dd, $J_{\text{C-P}} = 116.58$, $^2J_{\text{C-P}} = 18.89$, $\text{C}_{\text{iTz(PS)}}$), 133.89 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.7$, 4 $\text{CH}_{\text{O-Ph(PSIr)}}$), 134.12 (d, $J_{\text{C-P}} = 89.17$, $2\text{C}_{\text{iPh(PSIr)}}$), 131.09 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.0$, 2 $\text{CH}_{\text{p-Ph(PSIr)}}$), 132.44 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 11.11$, 4 $\text{CH}_{\text{O-Ph(PS)}}$), 132.93 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 3.28$, $2\text{CH}_{\text{p-Ph(PS)}}$), 126.95 (d, $J_{\text{C-P}} = 90.68$, $2\text{C}_{\text{iPh(PS)}}$), 133.89 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.77$, 4 CH cod), 132.44 (d, $J_{\text{C-P}} = 11.12$, 2 CH cod), 32.12, 31.24 (s, 4 CH_2 cod). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121 MHz): δ /ppm: 45.2 (d, Ir-S-P, $J = 4$ Hz), 27.3 (d, S=P(Ph) $_2^-$, $J = 4$ Hz). MS (m/e): 802, $[\text{M}+1]^+$.

6.2 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N},\text{S-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**)

Se colocaron 0.201 g (0.274 mmol) del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**) y 0.177g (0.3280 mmol) de $\text{K}[4,5\text{-}(P(S)Ph_2)Tz]$ en un matraz de tres bocas, se le adicionaron 40 mL de tolueno seco y desgasificado previamente, al inicio se observó una solución con coloración amarilla a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se llevó a reflujo y se dejó durante 1.5 h. Pasado el tiempo se filtró la solución, y el disolvente fue removido por medio de presión reducida; el sólido resultante fue lavado con hexano y éter etílico (3 x 5 mL), obteniendo 0.247 g (0.226 mmol, 82%). El complejo obtenido fue altamente reactivo frente a O_2 tanto en solución como en estado sólido. RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm: 7.99 (ddd, $J = 10.4, 6.6, 3.0$ Hz, 8H, $\text{CH}_{\text{O-PhTz}}$), 7.87 – 7.68 (m, 20H, $\text{CH}_{\text{Ph-dppe}}$), 7.09 – 6.76 (m, 12H, $\text{CH}_{\text{m,p-PhTz}}$), 2.05 – 1.53 (m, 4H, PCH_2). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75 MHz): δ /ppm 135.91 (d, $J_{\text{C-P}} = 50$ Hz, $\text{C}_{\text{iTz(PSIr)}}$), 135.03 (d, $J_{\text{C-P}} = 50.0$ Hz, $\text{C}_{\text{iTz(PSIr)}}$), 133.76 (dd, $J_{\text{C-P}} = 11, 3$ Hz, $\text{C}_{\text{O-Ph2dppe}}$), 133.38 (d, $J_{\text{C-P}} = 11$ Hz, $\text{C}_{\text{m-Ph2dppe}}$), 132.14 (d, $J_{\text{C-P}} = 11$ Hz, $\text{C}_{\text{p-Ph2dppe}}$), 131.85 (d, $J_{\text{C-P}} = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{m-Ph2TzS}}$), 130.28 (d, $J_{\text{C-P}} = 3$ Hz, $\text{C}_{\text{p-Ph2TzS}}$), 129.12 (dd, $J_{\text{C-P}} = 15, 2$ Hz, $\text{C}_{\text{O-Ph2TzS}}$) 31.31 (dd, $J_{\text{C-P}} = 40.0, 13.0$ Hz, PCH_2), 30.52 (dd, $J_{\text{C-P}} = 40.0, 13.0$ Hz, PCH_2). RMN de

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 121 MHz): δ/ppm : 46.4 (t, $J = 11$ Hz, $\text{PPh}_2\text{-Ir-N}$), 45.59 (dd, $J = 18, 11$ Hz, $\text{PPh}_2\text{-Ir-S}$), 38.2 (ddd, $J = 18, 11, 4$ Hz, Ir-S=P), 27.37 (d, $J = 4$ Hz, S=P).

6.3 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{Tz})]$ (**4**)

Método A

A una solución de 5 mL de tolueno del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{N,S-4,5-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2\text{-coe})_2]$ (0.070 g; 0.076 mmol), se le adicionaron una solución de 3 mL de dppe (0.061 g, 0.153 mmol) a temperatura ambiente. La reacción se mantuvo en agitación durante 2 h, observando la precipitación de un sólido naranja. El cual fue filtrado y lavado con hexano frío (15 mL) y secado a vacío, obteniendo un sólido naranja con un rendimiento del 84% (0.096 g, 0.064 mmol). p. f. 248-250 °C. IR ATR/(cm^{-1}): (C-H) 3051, (C-N) 1434, (P-Ar) 1097, (PS) 688, 531. RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : δ 8.05 – 7.89 (m, 8H, $\text{CH}_\text{o-Ph(PS)}$), 7.76 – 7.61 (m, 16H, $\text{CH}_\text{o-dppe}$), 7.58 – 7.45 (m, 24H, $\text{CH}_\text{m,p-dppe}$), 7.45 – 7.28 (m, 12H, $\text{CH}_\text{m,p-Ph(PS)}$), 1.62 – 1.40 (m, 8H, PCH_2). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, C_6D_6), δ/ppm : 47.27 (s, $\text{Ir-P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2$), 29.28 (s, $\text{S=P}(\text{Ph})_2\text{-}$). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, CDCl_3), δ/ppm : 49.97 (s, $\text{Ir-P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2$), 30.46 (s, $\text{S=P}(\text{Ph})_2\text{-}$). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202MHz, CD_2Cl_2), δ/ppm : 60.25 (d, $J = 2.7$ Hz, $\text{Ir-P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2$), 16.30 (d, $J = 2.6$ Hz, $\text{S=P}(\text{Ph})_2\text{-}$). MS (m/e): 989 $[\text{M}]^+$, 500 $[\text{M}]^-$.

Método B

A una solución de 5 mL del dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})_2]_2$ (0.100 g; 0.11 mmol) en tolueno se le adicionó una solución de 10 mL de tolueno con dppe (0.089 g; 0.22 mmol) a temperatura ambiente. Después 10 minutos, se adicionó $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{Tz})]$ (0.119 g; 0.22 mmol) a la mezcla de reacción, la solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1 h. La solución fue filtrada y el sólido

naranja fue lavado con hexano (3 X 5 mL) y secado con presión reducida obteniendo un sólido naranja con un rendimiento del 70% (0.095 g, 0.064 mmol).

6.4 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**5**)

El complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})(\text{dppe})]$ (**6**) fue formado *in situ* colocando en un Schlenk 0.1 g (0.14 mmol) de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2,\eta^2\text{-cod})]_2$ y 0.059 g (0.14 mmol) de dppe y 20 mL de tolueno, observándose una solución la cual fue agitada a temperatura ambiente durante 30 minutos. Después se adicionaron 0.096 g (0.18 mmol) de $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{Tz})]$ a temperatura ambiente. Después de una hora, la solución fue evaporada a sequedad. Y el sólido fue lavado con hexano (3 x 5 mL) finalmente se secó con vacío hasta obtener un sólido amarillo. RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ/ppm : 8.02 – 7.63 (s, 10H, ArTzS), 7.34 – 7.17 (s, 10H, Ar), 7.10 – 6.96 (s, 20H, Ar), 3.64 (s, 4H, CHcod), 2.55 – 2.01 (s, 8H, $\text{CH}_{2\text{cod}}$), 2.09 – 1.44 (s, 4H, PCH_2). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8 , 75 MHz): δ/ppm : 133.48 (t, $J_{\text{C-P}} = 4.76$), 132.67 (t, $J_{\text{C-P}} = 4.98$), 132.32 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.69$), 129.75 (dd, $J_{\text{C-P}} = 9.99, 7.00$), 128.30 (t, $J_{\text{C-P}} = 5.01$), 127.73 (t, $J_{\text{C-P}} = 4.84$), 127.11 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.85$), 68.72 (t, $J_{\text{C-P}} = 6.58$), 32.71 (s), 30.12 (t, $J_{\text{C-P}} = 12.97$), 30.12 (t, $J_{\text{C-P}} = 48.01$). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 202 MHz): δ/ppm : 40.93 (s), 29.18 (s).

6.5 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O})_2]$ (**7**)

El complejo $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}N,S\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})]$ (**3**) se preparó como anteriormente se indicó, después de una hora en agitación, la mezcla de reacción se expuso al aire y el color de la solución cambio de naranja a amarillo. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 30 minutos más, pasado el tiempo la solución se filtró. El disolvente fue removido con vacío, el sólido aceitoso fue lavado con éter etílico (3 x 3 mL) y secado hasta obtener un sólido amarillo pálido obteniendo 0.049 g, 0.0032 mmol (86%). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 122 MHz), δ/ppm : 41.8 ppm (dt, $J=7.0$,

4.0 Hz, S=P-Ir), 26.7 ppm (d, J=4.0 Hz, S=P), 29.1 ppm (t, J=4.0 Hz, Ir-P), 8.3 ppm (d, J=7.0 Hz, Ir-P).

6.6 Síntesis del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa^3 N, N', O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})_2(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**)

Se colocaron 0.150 g (0.22 mmol) de dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ en un Schlenk, se adicionaron 10 mL de THF y después se adicionaron 0.223 g (0.44 mmol) de triazolato de potasio $\text{K}[4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$. La reacción cambio de coloración de naranja a rojo. Después de 1 hora de agitación, la solución fue filtrada y el disolvente fue removido por presión reducida. Obteniendo un sólido aceitoso, el cual fue lavado con hexano (3 x 5 mL) y después fue secado hasta obtener un sólido rojo, con un rendimiento del 70%; p.f. 240 °C. RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ / ppm: 8.13 – 8.03 (m, 4H), 8.01 – 7.90 (m, 4H), 7.03 – 6.79 (m, 12H), 5.03 – 4.79 (m, 2H), 4.71 – 4.42 (m, 2H), 3.01 – 1.98 (m, 4H), 1.82 – 1.40 (m, 4H).-RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 162 MHz): δ /ppm: 56.7 (d, Ir-O-P, J = 3 Hz), 13.4 (d, O=P(Ph) $_2^-$, J = 3 Hz). MS (m/e): 1068, $[\text{M}^{+1}]^+$.

6.7 Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\kappa^2 N, O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**)

A una solución de 5 mL de CH_2Cl_2 del complejo $[\text{Ir}_2(\kappa-N^2-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\kappa^2 N, O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\eta^2, \eta^2\text{-cod})_2]$ (**8**) (0.060 g; 0.040 mmol), se burbujeo un flujo suave de CO durante 15 min, se observó el cambio de coloración de la solución de naranja a azul-verdoso oscuro, pasado el tiempo se evaporo la solución. El sólido fue lavado con hexano frio (15 mL) y secado a vacío, obteniendo un sólido verdoso, el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2 N, O-4,5-(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2]$ (**9**) se obtuvo con un rendimiento del 78% (0.022 g, 0.031 mmol). IR $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{cm}^{-1})$: (CO) 2079, 2005. RMN de ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2), δ / ppm: δ 7.97 (ddd, J = 14, 8, 1 Hz, 4H, $\text{CH}_{\text{O-Ph}(\text{Ir-P=O})}$), 7.70 – 7.60 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{m-Ph}(\text{Ir-P=O})}$, $\text{CH}_{\text{p-Ph}(\text{Ir-P=O})}$), 7.55 – 7.43 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{m-Ph}(\text{P=O})}$, $\text{CH}_{\text{p-Ph}(\text{P=O})}$), 7.44 – 7.35 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{O-Ph}(\text{P=O})}$). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2), δ /ppm: 60.25 (d, J = 2.5 Hz, Ir-O=P(Ph) $_2$), 16.31 (d, J = 2.5 Hz, O=P(Ph) $_2^-$).

Anexo

Datos cristalográficos

Compuesto	[Ir(κ^2-N,S-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(η^2,η^2-cod)] (2)	
Formula molecular	C ₃₄ H ₃₂ Ir N ₃ P ₂ S ₂	
Peso Molecular	800.88	
Temperatura	100(2)K	
Longitud de onda	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 _{1/c}	
Dimensiones de celda unitaria	a = 18.4116(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.5592(2) Å	$\beta = 109.5987(5)^\circ$
	c = 21.0442(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3124.19(13) Å ³	
Z	4	
Densidad(calculada)	1.703 mg/m ³	
Coefficiente de Absorción	4.539 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Tamaño de cristal	0144 x 0.119 x 0.108 mm ³	
Rango Θ para todos los datos	1.995 a 28.241°	
Rangos de índices	-24 <= h <= 24, -11 <= k <= 11, - 28 <= l <= 28	
Reflexiones colectadas	35385	
Reflexiones independientes	7716 [R(int) = 0.0257]	
Corrección de absorción	Ninguna	

Método de refinamiento	Matrix mínimos cuadrados en F ²	
Datos/Limitantes/Parámetros	7716/1190/587	
Bondad en el ajuste en F²	1.044	
Índices finales de R[I>s2(I)]	R1 = 0.0183, wR2 = 0.0433	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0215, wR2 = 0.0444	
Coefficiente de extinción	No aplica	
Diferencia más grande entre cresta y valle	0.736 y 0.321e.Å ⁻³	

Compuesto		[Ir(κ -N-4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(η^2,η^2 -cod)(dppe)] (5)	
Formula molecular	C ₆₀ H ₅₆ Ir N ₃ P ₄ S ₂		
Peso Molecular	1199.27		
Temperatura	100(2)K		
Longitud de onda	0.71073		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo espacial	P-1		
Dimensiones de celda unitaria	a = 12.4883(3) Å		$\alpha = 1.7833(5)^\circ$
	b = 13.1920(4) Å		$\beta = 82.6901(6)^\circ$
	c = 18.3600(5) Å		$\gamma = 66.2595(5)^\circ$
Volumen	2630.00(13) Å ³		
Z	2		
Densidad(calculada)	1.514 mg/m ³		
Coeficiente de Absorción	2.782 mm ⁻¹		
F(000)	1212		
Tamaño de cristal	0.134 x 0.104 x 0.073 mm ³		
Rango Θ para todos los datos	1.761 a 27.446°		
Rangos de índices	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23		
Reflexiones colectadas	55561		
Reflexiones independientes	12016 [R(int) = 0.0268]		

Corrección de absorción	Ninguna	
Método de refinamiento	Matrix mínimos cuadrados en F ²	
Datos/Limitantes/Parámetros	12016/1464/849	
Bondad en el ajuste en F²	1.038	
Índices finales de R[I>s2(I)]	R1 = 0.0177, wR2 = 0.0414	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0424	
Coeficiente de extinción	No aplica	
Diferencia más grande entre cresta y valle	0.819 y 0.353e.Å ⁻³	

Bibliografía

- [1] a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-85. ; b) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-80. ; c) L. Vaska, *Science* **1963**, *140*, 809-10.
- [2] *Iridium Catalysis*, 1 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**.
- [3] a) W. B. Tolman, *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*, Wiley, **2006**; b) W. Macyk, A. Franke, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2437-57. ; c) J. D. Blakemore, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12974-3005.
- [4] C. L. Hill, I. A. Weinstock, *Nature* **1997**, *388*, 332-33.
- [5] a) B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4142-57. ; b) T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329-64.
- [6] a) W. B. Tolman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3555-56. ; b) B. Milani, G. Licini, E. Clot, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14419-20.
- [7] A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2847-61.
- [8] J.-B. Peng, F.-P. Wu, X.-F. Wu, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2090-127.
- [9] J. Jones, *Platinum Met. Rev.* **2000**, *44*, 94-105.
- [10] M. A. Ciriano, J. A. Lopez, L. A. Oro, J. J. Perez-Torrente, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Organometallics* **1995**, *14*, 4764-75.
- [11] L. Dahlenburg, M. Kühnlein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 2117-25.
- [12] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-39.
- [13] S. Rojas, J. L. G. Fierro, R. Fandos, A. Rodríguez, P. Terreros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2316-24.
- [14] a) M. P. Lanci, *Activation of dioxygen at transition metal centers: Fundamental investigations of the heavy atom isotope effect and its applications*, Tesis de Doctorado. Johns Hopkins University, **2008**; b) P. L. Holland, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 5415-25.
- [15] a) C. J. Cramer, W. B. Tolman, K. H. Theopold, A. L. Rheingold, *Proc. Natl. Acad. Sci* **2003**, *100*, 3635-40. ; b) J. A. Labinger, *Organometallics* **2015**, *34*, 4784-95.
- [16] R. Usón, L. A. Oro, M. A. Ciriano, R. Gonzalez, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 259-71.
- [17] K. Ogata, A. Toyota, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4139-46.
- [18] 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.* **1997**, *119*, 7716-25.
- [19] a) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2564-80. ; b) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 527-37. ; c) M. R. Kelley, J.-U. Rohde, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2876-78.
- [20] M. P. del Río, P. Abril, J. A. López, M. Sodupe, A. Lledós, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3037-41.
- [21] L. Carlton, J. J. Molapisi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 60-65.
- [22] a) A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1283-93. ; b) A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4575-81.
- [23] a) C. Silvestru, J. E. Drake, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117-216. ; b) P. Bhattacharyya, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3367-88.
- [24] W.-M. Cheung, C.-Y. Lai, Q.-F. Zhang, W.-Y. Wong, I. D. Williams, W.-H. Leung, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2712-20.

- [25] A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321-24.
- [26] A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 38-43.
- [27] S. Trofimenko, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506-09.
- [28] A. Padwa, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 1069-109.
- [29] H. Mukai, Y. Sohrin, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4526-33.
- [30] M. Correa-Ascencio, E. K. Galván-Miranda, F. Rascón-Cruz, O. Jiménez-Sandoval, S. J. Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, V. Jancik, R. A. Toscano, V. García-Montalvo, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4109-16.
- [31] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, **2013**.
- [32] K. P. Salas-Martín, *Estudio de reactividad de MBr(CO)₅, M = Mn y Re frente a ligantes triazólicos*, Tesis de doctorado. UNAM, **2017**.
- [33] M. Hernández-Juárez, R. A. Toscano, F. Cortés-Guzmán, N. Zúñiga-Villarreal, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58046-54.
- [34] M. F. Córdoba-Benavides, *Síntesis y Caracterización Estructural del Complejo Metálico Dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de Iridio(I)*, Tesis de Licenciatura. Universidad de Nariño, **2016**.
- [35] L. Vaska, D. L. Catone, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5324-25.
- [36] J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, K. A. Taylor, *Chemical Communications (London)* **1966**, 906b-08.
- [37] J. S. Miller, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1067-73.
- [38] a) J. A. McGinnety, J. A. Ibers, *Chemical Communications (London)* **1968**, 235-37. ; b) J. A. McGinnety, N. C. Payne, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6301-10. ; c) M. J. Nolte, E. Singleton, M. Laing, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6396-400.
- [39] G. L. Geoffroy, G. S. Hammond, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3933-36.
- [40] M. P. Lanci, D. W. Brinkley, K. L. Stone, V. V. Smirnov, J. P. Roth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7439-42.
- [41] G. Ferguson, M. J. Hampden-Smith, O. Ni Dhubhghaill, T. R. Spalding, *Polyhedron* **1988**, *7*, 187-93.
- [42] J. M. Brown, F. M. Dayrit, D. Lightowler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 414-15.
- [43] C. G. Morales-Salas, *Activación de moléculas pequeñas con complejos de iridio(I)*, Vol. Tesis de Licenciatura, UNAM, Mexico, **2018**.
- [44] M. A. Lilga, Y. S. Sohn, J. A. Ibers, *Organometallics* **1986**, *5*, 766-71.
- [45] J. R. Shapley, J. A. Osborn, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 305-12.
- [46] C. E. Johnson, B. J. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7772-74.
- [47] J. S. Wiley, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4961-66.
- [48] M. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4602-10.
- [49] C. G. Salas-Morales, N. Zúñiga-Villarreal, *Resultados sin publicar*.
- [50] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1-S83.
- [51] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, S1-S19.
- [52] T. Makino, Y. Yamamoto, K. Itoh, *Organometallics* **2004**, *23*, 1730-37.
- [53] M. Rosales, H. Pérez, F. Arrieta, R. Izquierdo, C. Moratinos, P. J. Baricelli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *421*, 122-30.
- [54] C. Tejel, M. A. Ciriano, S. Jiménez, L. A. Oro, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2005**, *24*, 1105-11.

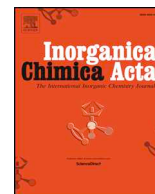
- [55] C. Karunakaran, M. Balamurugan, D. K. Marimuthu, in *Spin Resonance Spectroscopy* (Ed.: C. Karunakaran), Elsevier, **2018**, pp. 111-68.
- [56] S. E. Kegley, A. R. Pinhas, *Problems and Solutions in Organometallic Chemistry*, University Science Books, **1986**.
- [57] K. P. Salas-Martin, I. A. Espinosa-López, M. Reyes-Lezama, E. Huerta-Salazar, D. Ramírez-Palma, F. Cortés-Guzmán, V. García-Montalvo, H. Höpfl, N. Zúñiga-Villarreal, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *822*, 250-58.
- [58] J. M. Brown, R. A. John, A. R. Lucy, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 245-57.
- [59] J. Pastor-Medrano, V. Jancik, E. Bernabé-Pablo, D. Martínez-Otero, M. Reyes-Lezama, T. J. Morales-Juárez, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *412*, 52-59.
- [60] L. F. Villanueva-Sánchez, A. C. García-Álvarez, A. Campirán-Martínez, V. Jancik, D. Martínez-Otero, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. Moya-Cabrera, *Polyhedron* **2016**, *119*, 77-83.
- [61] C. G. Pitt, L. K. Monteith, L. F. Ballard, J. P. Collman, J. C. Morrow, W. R. Roper, D. Ulkü, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4286-87.
- [62] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier Science, **2017**.
- [63] A. V. D. Ent, A. L. Onderdelinden, R. A. Schunn, in *Inorg. Synth.*, Vol. 28 (Ed.: R. J. Angelici), **1990**, pp. 90-92.
- [64] J. H. J. L. C. S. M. Cushing, in *Inorg. Synth.*, Vol. 15 (Ed.: G. W. Parshall), **1974**, pp. 18-20.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Research paper

Reactivity of iridium(I) complexes containing the bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazolate ligand toward bis(diphenylphosphino)ethane

 Josué Solís-Huitrón^a, Martín Hernández-Juárez^c, Diego Martínez-Otero^b, Noé Zúñiga-Villarreal^{a,*}
^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, 04510 Ciudad de México, Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM Carr, Toluca-Atlacomulco km 14.5, Toluca, Edo Méx 50200, Mexico

^c Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Parque Científico y Tecnológico, Blvd. Ciudad del Conocimiento Mza. 15, lote 2, Santa Catarina, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo C.P. 42162, Mexico

ABSTRACT

The complexes $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{S},N\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})]$ (**2**) and $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S},N\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\text{dppe})]$ (**3**) were obtained as a mixture upon equimolar reaction of complex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S},N\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}))(\text{coe})_2]$ (**1**) with bis(diphenylphosphino)ethane (dppe). Reaction protocols for the selective preparation of complexes **2** and **3** were devised. An intermediate complex **5**, $[\text{Ir}(\kappa\text{-N-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})(\text{dppe})]$, for the formation of **2** and **3** was characterized in solution and in the solid state. Both complexes, **2** and **3**, are prone to activation of molecular oxygen.

1. Introduction

Activation of small molecules has attracted great attention in the last decades due to its importance in diverse fields of chemistry. The interaction of ligands and metal centers are the subject of much research concerning substrate activation by oxidative addition [1]. The seminal discovery for the activation of small molecules by iridium complexes dates back to the Vaska complex $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [2]. Some years ago, we reported on the activation of oxygen and hydrogen by iridium(I) complexes containing bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazolate ligand and monophosphorus ligands [3]. Such studies were carried out taking into consideration the nature of some chalcogen-containing monoanionic chelating ligands bound to Ir(I) that were able to activate molecular oxygen and/or hydrogen, e.g., the thiocarbamate complexes $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S},\text{S}'\text{-Et}_2\text{tdc})\text{LL}']$, where $\text{L} = \text{CO}$, PPh_3 ; $\text{L}' = \text{PPh}_3$ or $\text{L} + \text{L}' = 1,2\text{-bis}(\text{di}(\text{pentafluorophenyl})\text{phosphino})\text{ethane}$ oxidatively add molecular hydrogen, while $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S},\text{S}'\text{-Et}_2\text{tdc})\text{LL}']$, $\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{PPh}_3$ and $\text{L} + \text{L}' = \text{bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethane}$ add molecular oxygen [4]. Rohde et al reported the synthesis of $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{guanidinate})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) complexes that either undergo cyclooctadiene substitution or molecular oxygen activation to give $[\text{Ir}(\text{cod})(\kappa^2\text{-N},\text{N}'\text{-guanidinato})(\text{O}_2)]$ complexes that, in turn, may oxidize cyclooctadiene and triphenylphosphine [5]. In both cases identical atoms are bound to the metal: S,S and N,N, respectively. It has also been reported that an S,N combination of binding atoms in a ligand lead to oxidative addition to Ir(I) centers [6]; e.g., the pyridine-2-

thiolate complex, $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S},N\text{-SNC}_5\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ is readily oxidized to Ir(III) species [7]. The coordination versatility of the anions $[4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]^-$ $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ (originating from their potentially coordinating phosphinoyl chalcogen and/or triazole nitrogen atoms), in addition to their thermal, oxidative and hydrolytic stability, makes them suitable to study their reaction chemistry with transition metals [8]. In the present investigation we focused our attention on studying the coordination chemistry of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane toward 4,5-bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazolate-bound Ir(I) centers and its consequences for the activation of molecular oxygen.

2. Results and discussion

Complex **1** served as a starting point for the reaction chemistry shown in Scheme 1.

Equimolar reaction of complex **1** with dppe affords complexes **2** and **3** after 1 h at room temperature. Formation of the complexes was visually detected by a color change from red to orange. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR shifts for complex **2** were observed at 50.0 ppm (s, Ir-dppe) and 30.5 ppm (s, TzS^-), while for complex **3**, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR shifts were observed at 46.4 ppm (t, $J = 11.0$ Hz, $\text{PPh}_2\text{-Ir-N}$), 45.6 ppm (dd, $J = 18.0, 11.0$ Hz, $\text{PPh}_2\text{-Ir-S}$), 38.2 ppm (ddd, $J = 18.0, 11.0, 4.0$ Hz, $\text{Ir-S}=\text{P}$), 27.4 ppm (d, $J = 4.0$ Hz, $\text{S}=\text{P}$). Complexes **2** and **3** were formed in an approximate equimolar ratio and could not be separated due to their similar physical properties, notwithstanding their different interactions between the metal center and the triazolate ligand in each

* Corresponding author.

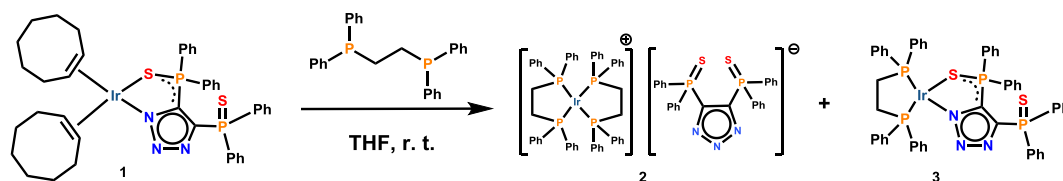
E-mail address: zuniga@unam.mx (N. Zúñiga-Villarreal).

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.007>

Received 25 January 2019; Received in revised form 4 March 2019; Accepted 4 March 2019

Available online 05 March 2019

0020-1693/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Scheme 1. Preparation of complexes 2 and 3.

complex. In order to selectively prepare 2 and 3, procedures described below were conducted.

2.1. Synthesis of complex 2: Reaction of $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S,N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{coe})_2]$ 1 with two equivalents of dppe

Synthesis of complex 2 was achieved using two equivalents of dppe in toluene; in a reaction similar to that shown in Scheme 1. Complex 2 was obtained in 84% as a solid orange material soluble in dichloromethane, chloroform and THF, partially soluble in benzene and toluene and insoluble in diethyl ether and hexane. It is stable for weeks under an argon atmosphere in solution and in the solid state. In air complex 2 in solution and in the solid state oxidizes to the Ir(III) peroxy complex as will be further discussed. The synthesis method for complex 2 has been widely used to obtain complexes $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+ \text{A}^-$, e.g., where $\text{A}^- = \text{Cl}^-$ [9], Cp^- [10], indenide [11], Tp^- [12], acac^- [13], $[\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2]^-$ [14]. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR has been instrumental in our research; e.g., the reported $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+ \text{A}^-$ species showed a signal around 50.0 ppm (50.7, 50.0 and 49.9 ppm for Cl^- , Cp^- , and $[\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2]^-$, resp.) which evidenced the presence of complex 2. Complex 2 could also be realized upon anion interchange between TzSK and complex 7, $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+ \text{Cl}^-$ [9b], in 80% yield (See Section 3).

In our quest to selectively prepare heteroleptic complex 3, we focused our efforts to prepare complex 4 and use it as a precursor as below described. It must be mentioned that the heteroleptic complex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S,S'-Et}_2\text{tdc})(\text{dppe})]$ was successfully prepared upon reaction of complex $[\text{Ir}(\text{cod})(\kappa^2\text{-S,S'-Et}_2\text{tdc})]$ with dppe [4], and complex $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{dppe})]$, $\text{acac} = \text{acetylacetonate}$, was prepared from $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\text{acac})]$ and dppe at 125° under microwave conditions [13].

2.2. Synthesis of $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S,N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})]$ 4

Complex 4 was prepared according to Scheme 2. The starting materials to synthesize 4 were $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Cl})_2]$ and TzSK in an equimolar ratio at room temperature in THF for 1 h. Complex 4 was obtained in 90%.

Proton NMR spectrum of 4 showed signals at 5.3–5.1 ppm (m, 2H) and 4.7–4.3 ppm (m, 2H) corresponding to coordinated olefinic protons of the cyclooctadiene. Cod proton NMR shifts are similar to complex $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Et}_2\text{dtc})]$ [4]. Asymmetric $\kappa^2\text{-S,N-}$ coordination was evidenced by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: coordinated phosphinoyl moiety appears at 43.1 ppm as a doublet $^3J_{\text{P-P}} = 4$ Hz; uncoordinated phosphinoyl moiety appears at 25.2 ppm ($^3J_{\text{P-P}} = 4$ Hz). The coordination mode was substantiated by a single crystal X-ray diffraction analysis (Fig. 1).

The geometry around the metal center in complex 4 is a square-planar. Bond distance Ir1-S1, 2.3615(6) Å is comparable with the Ir-S bond distances reported for complex $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{N}(\text{PPh}_2)_2)_2]$ (2.36 and 2.34 Å) [15]. The P1-S1 bond distance of the coordinated phosphinoyl amounts to 2.0230(8) Å, while its uncoordinated counterpart amounts

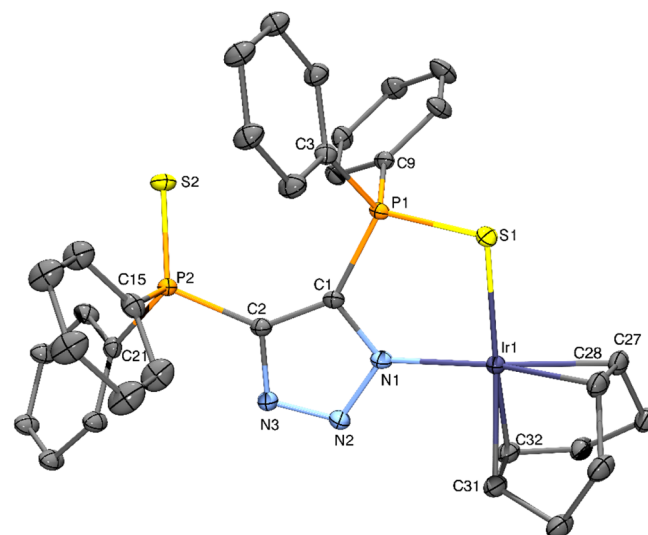


Fig. 1. Molecular structure of complex 4, $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S,N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})]$, (Ortep drawing with 50% probability ellipsoids, hydrogen atoms omitted for clarity).

to 1.9429(8) Å (P=S bond distance of the TzSH is 1.946(1) Å [8a]).

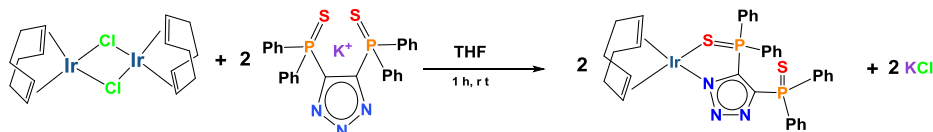
An equimolar mixture of complex 4, $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S,N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})]$, and dppe were reacted in an NMR tube in THF- d_8 at room temperature. The reaction was monitored using $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. At 6 min of reaction time complex 5, $[\text{Ir}(\kappa\text{-N-4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})(\text{dppe})]$, was detected as the major product (Supplementary material) as shown in Scheme 3 (further details on the nature of complex 5 are given below).

At 13 h at room temperature no further change was observed (see Section 3) and complexes 2, 3 were major products, while 5 was a minor product (a 1:2.5:0.5 mixture of 2:3:5, respectively as determined by proton NMR spectroscopy). This behavior points to the intermediacy of complex 5 to achieve 2 and 3 as shown in Scheme 4.

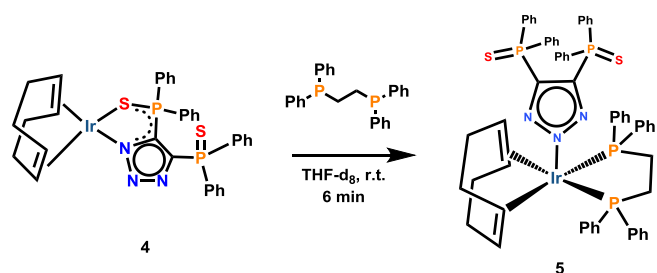
These findings evidence that formation of heteroleptic complexes of iridium with dppe is difficult, since formation of the cationic species $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ is quite favored [12]; so, in order to selectively prepare complex 3, we decided to use complex 6 (Scheme 5), which is an iridium(I) precursor containing dppe bound to the metal center and the absence of free dppe precludes formation of $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$.

2.3. Selective synthesis of complex 3

Complex 6 was prepared according to literature procedures [16] and complex 3 was selectively obtained from an equimolar reaction of 6 and TzSK in toluene under reflux for 1.5 h in 80% yield as shown in Scheme 5.



Scheme 2. Synthesis of complex 4.

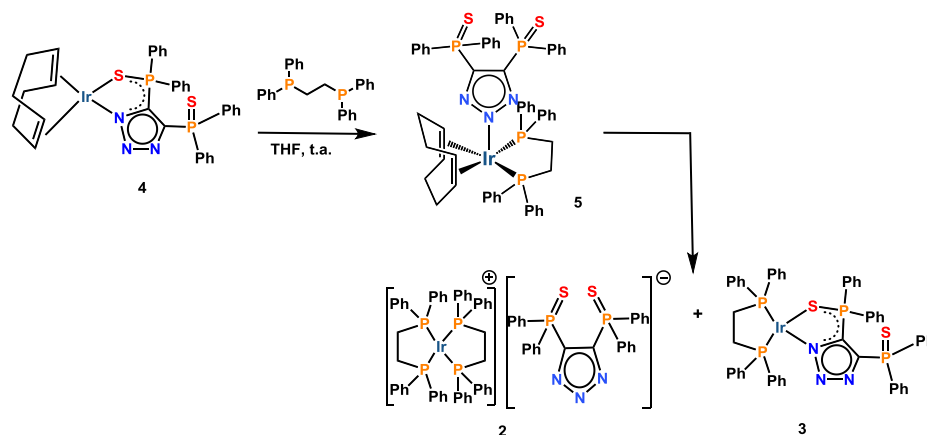


Scheme 3. NMR tube reaction for the formation of complex 5.

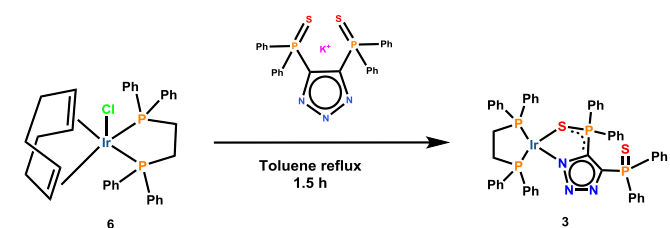
A color change from yellow to orange was observed as the reaction proceeded. Complex 3 was a solid orange material soluble in dichloromethane, chloroform, THF, benzene and toluene; insoluble in diethyl ether and hexane. Under an argon atmosphere in solution, complex 3 decomposed to unidentified products; and in the solid state was stable for weeks. In air complex 3 in solution and in the solid state oxidizes to the Ir(III) peroxo complex.

Complex 6 not only made possible the selective preparation of complex 3, but it was also appropriate for synthesizing complex 5. Complex 5, $[\text{Ir}(\kappa\text{-}N\text{-}4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})(\text{dppe})]$, is a yellow material stable under argon atmosphere (see Section 3). Solution characterization of complex 5 was carried out preparing it in an NMR tube containing a solution of complex 6 and TzSK (20% molar excess) in THF- d_8 . At 30 min at room temperature, complex $[[\text{Ir}(\kappa\text{-}S\text{-}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{cod})(\text{dppe})]$, 5 was the only product and its proton NMR spectrum showed cod's olefinic protons at 3.6 ppm, while methylene cod protons and dppe's methylene protons appeared as broad signals at 2.6–2.0 and at 2.1–1.4 ppm, respectively (Supplementary material). At room temperature the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of complex 5 showed two signals at 40.9 and 29.2 ppm corresponding to dppe and TzS, respectively. The latter signal was broad and assigned to both uncoordinated thiophosphinoyl groups based on a low temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR experiment as shown in Fig. 2.

At 0 °C the signal at 29.2 ppm disappears, while the signal at 40.9 ppm remains sharp; further cooling to –10 °C shows appearance of two broad signals at 29.6 and 27.1 ppm that sharpen as the temperature is lowered. Both signals, at 29.6 and at 27.1 ppm are assigned to uncoordinated thiophosphinoyl groups. The dppe signal (40.9 ppm shifts to 39.5 ppm as the temperature decreases). The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR signal of TzSK, being in excess, appears unchanged at 30.5 ppm during the experiment. This experiment suggests a dynamic process wherein both thiophosphinoyl groups become equivalent at room temperature upon rotation about the N(triazolate)-Ir bond of complex 5 as shown in Fig. 3.



Scheme 4. Preparation of 2 and 3 through the intermediacy of 5.



Scheme 5. Synthesis of complex 3.

Five-coordinate complexes are characteristic for showing non-rigidity and, as far as reported fluxional studies are concerned, IrMe(cod)(dppe) involves a pseudo rotation proposed on the basis of proton NMR spectroscopy whose exact nature is not well understood [17]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra as a function of temperature (–90 and +30 °C) of complex IrMe(dppe) $_2$ suggests Ir-P bond breaking in CD_2Cl_2 [10]. In the present case both processes above mentioned are ruled out due to the simplicity of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. That complex 5 plays a role as intermediate was substantiated when a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR experiment was run in an NMR tube containing a solution of 5 in C_6D_6 and heated to 60 °C for 9 h showing the formation of complex 3 (Supplementary material).

The identity of complex 5 was substantiated by an X-ray study analysis. Suitable crystals were grown by slow diffusion of Et_2O into a saturated CH_2Cl_2 solution. Complex 5 presents a distorted square pyramidal geometry (Fig. 4).

Bond distance Ir1-N2, 2.213(2) Å is longer than complex 4 Ir1-N1 distance (2.213(2) Å), wherein the thiophosphinoyl triazolone functions as a chelating ligand. To the best of our knowledge, the monometallic monodentate coordination mode realized through the central nitrogen atom of the triazolone ring in complex 5 was so far unknown. The P–S bond distances of the uncoordinated phosphinoyl groups, P3-S1 and P4-S2, 1.9442(7), 1.9515(8) Å, respectively, are virtually equal within experimental error. Both are comparable with the P–S bond distance of the uncoordinated thiophosphinoyl group of complex 4 (1.9429(8) Å) and with the P=S bond distance of TzSH (1.946(1) Å [8a]).

2.4. Molecular oxygen activation

Molecular oxygen activation involving the cationic moiety $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ with several anions (Cl [9a,18], BPh_4 [9a], $\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{Se}$ [19], PF_6 [20]) has been reported; and, as far as we are concerned, no reports exist with the TzS $^-$ anion: Complex 2 $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+ \text{TzS}^-$ reacted instantaneously with air oxygen realizing complex $[[\text{Ir}(\text{dppe})_2(\text{O}_2)]^+ [\text{TzS}]^-$ 8 (See Section 3). The peroxo complex $[[\text{Ir}(\text{dppe})_2(\text{O}_2)]^+ [\text{TzS}]^-$ 8 turned out to be unstable in solution under a

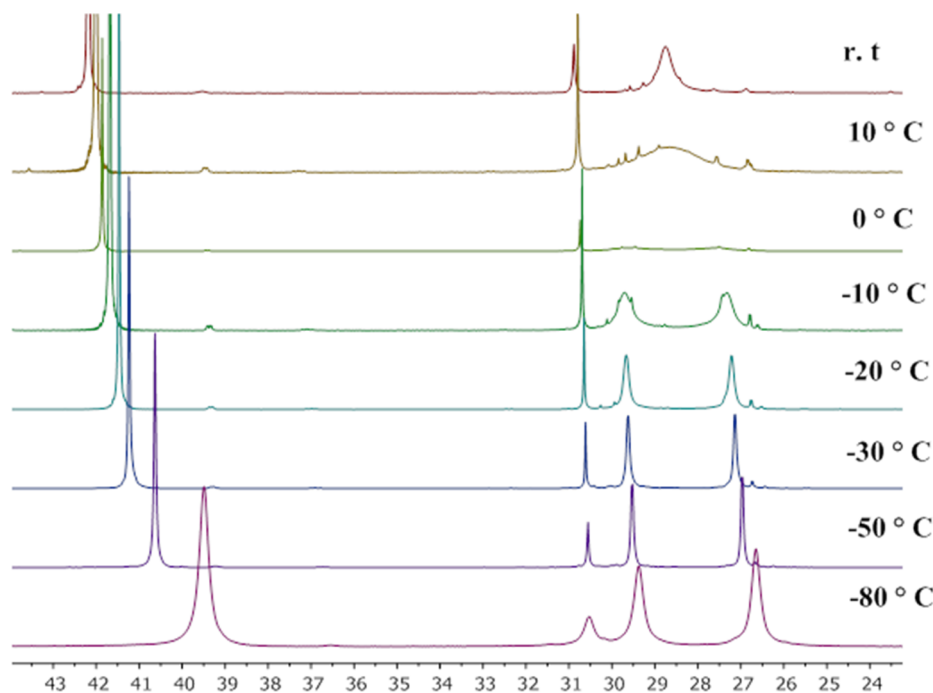


Fig. 2. Low temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR experiments of complex 5.

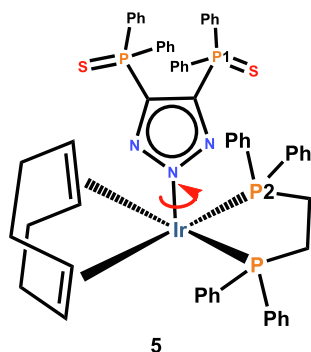


Fig. 3. Rotation about the N-Ir bond rendering both thiophosphinoyl groups equivalent at room temperature.

nitrogen atmosphere giving several species whose characterization was not possible. A comparison of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes 2 and 8 points to the existence of the latter peroxy complex. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of 2, as above discussed, shows only two signals due to the bis(phosphinoyl)triazolate and to the $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ cation (at 30.5 and 50 ppm, respectively). Complex 8, on the other hand, presents in its $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum three signals: two arising from the peroxy cation at 13.4 ppm with a $J = 4.5$ Hz and at 17.8 with a $J = 4.5$ Hz assigned to both dppe's and one singlet at a lower shift, 30.2 ppm, corresponding to two equivalent phosphorus nuclei of the bis(thiophosphinoyl)triazolate. In complexes 2 and 8, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR signal of the bis(thiophosphinoyl)triazolate appears around 30.0 ppm. Complex 3 $[[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S}, \text{N}-(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe}))]]$ activated oxygen also instantaneously to achieve peroxy complex $[[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S}, \text{N}-(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{dppe})(\text{O}_2)]]$ 9. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum presents the iridium-bound thiophosphinoyl signal at 41.8 ppm (dt, $J = 7.0, 4.0$ Hz), and the uncoordinated thiophosphinoyl-phosphorus nucleus at 26.7 ppm (d, $J = 4.0$ Hz). Dppe's phosphorus nucleus positioned *cis* to oxygen atom appears at 29.1 ppm (t, $J = 4.0$ Hz), while its *trans* counterpart resonates at 8.3 ppm (d, $J = 7.0$ Hz). Such chemical shifts are comparable with those of dppe in complex $[\text{Ir}(\text{O})_2(\text{dppe})(\text{Et}_2\text{dtc})]$: 32.4, 14.0 ppm [4].

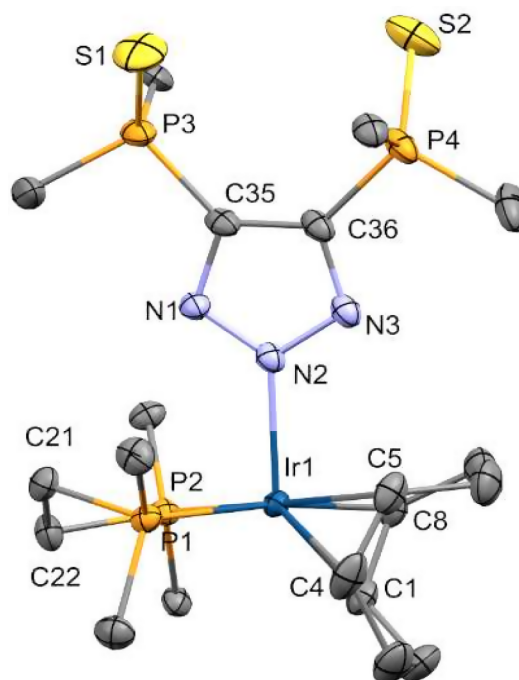


Fig. 4. Molecular structure of complex 5 (Ortep drawing with 50% probability ellipsoids, hydrogen atoms omitted for clarity).

3. Experimental

All preparative work was conducted in an atmosphere of dry oxygen free argon, using conventional Schlenk techniques. Solvents were carefully dried: toluene, thf, dichloromethane, and hexane were dried and deoxygenated by distillation from sodium benzophenone ketyl. Dichloromethane was dried by distillation from phosphorus pentoxide. Deuterated solvents were used as bought from Cambridge Isotope Laboratories, Inc. and kept in anhydrous atmosphere. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, was acquired from Sigma-Aldrich (now Merck). $\text{K}[\text{TzS}]$ [8a], $[[\text{Ir}(\kappa^2\text{-}$

S,N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(coe)₂] [3] **1** [Ir(dppe)₂][Cl] [9b] **7** and [IrCl(cod)(dppe)] [16] **6** were prepared according to literature procedures. IR spectra were obtained in solution (4000–580 cm⁻¹) and in ATR (4000–200 cm⁻¹) using a Bruker ALPHA-IR spectrometer. ¹H(300 MHz, 500 MHz), ¹³C(75.57 MHz), ³¹P{¹H} (121.67 MHz) NMR spectra were recorded in C₆D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂ and THF-d₆ solutions at room temperature using a Jeol GX300 instrument. Chemical shifts are reported in ppm relative to TMS (for ¹H and ¹³C), H₃PO₄ (85% w aqueous solution for ³¹P) referencing to δ = 0.0 in all three cases. FAB(+) mass spectra were recorded using a JEOL SX-102A instrument with *m*-nitrobenzyl alcohol as matrix in all cases. Reaction times were monitored by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy.

3.1. General procedures

3.1.1. Synthesis of the equimolar mixture of [[Ir(dppe)₂][TzS] **2** and [Ir(κ²-S,N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(dppe)] **3**

Inside a glove box equimolar amounts of complex **1** (0.016 g, 0.017 mmol), dppe (0.007 g, 0.017 mmol) and 0.5 mL of C₆D₆ were added to an NMR tube. The reaction mixture was monitored using ³¹P{¹H} NMR spectroscopy and after 10 min at room temperature complexes **2** and **3** appeared as an equimolar mixture. No further change was observed after 12 h.

3.1.2. Synthesis of [[Ir(dppe)₂][TzS], **2**

Method A

To a 5 mL toluene solution of **1** (0.070 g; 0.076 mmol) was added a 3 mL toluene solution of dppe (0.061 g; 0.153 mmol) at r.t. The reaction was allowed to proceed for 2 h at which point an orange solid was collected by filtration and washed with cold hexane (15 mL) and dried to obtain an orange solid. Yield 0.096 g; 0.064 mmol (84%); m.p. 248–250 °C. IR ATR/(cm⁻¹): (C–H) 3051, (C–N) 1434, (P–Ar) 1097, (PS) 688, 531. ¹H NMR (301 MHz, CDCl₃), δ/ppm: δ 8.1–7.9 (m, 8H, CH_{o-Ph}(PS)), 7.8–7.6 (m, 16H, CH_{o-dppe}), 7.6–7.5 (m, 24H, CH_{m,p-dppe}), 7.5–7.3 (m, 12H, CH_{m,p-Ph}(PS)), 1.6–1.4 (m, 8H, PCH₂). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 202 MHz), δ /ppm: 50.0 (s, Ir-P(Ph)₂CH₂), 30.5 (s, S=P(Ph)₂). MS (m/e): 989 [M]⁺, 500 [M]⁻.

Method B

Complex **7**, [Ir(dppe)₂Cl], was prepared as follows: To a 5 mL toluene solution of [IrCl(coe)₂] (0.100 mg, 0.11 mmol) was added 10 mL toluene solution of dppe (89 mg, 0.22 mmol) at r.t. Complex **7**, [Ir(dppe)₂Cl], was formed after 10 min and TzSK (119 mg, 0.22 mmol) was added to the mixture, to effect anion interchange; the resultant orange solution was stirred at room temperature for 1 h. The solution was then filtered, the resulting solid was washed with hexane (3 X 5 mL) and dried to obtain an orange solid. Yield 0.095 g, 0.064 mmol (70%).

3.1.3. Synthesis of [Ir(κ²-S,N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(dppe)] **3**

To a toluene solution (40 mL) of [IrCl(cod)dppe], complex **6**, (0.201 g, 0.274 mmol) was added TzSK (0.177 g, 0.3280 mmol), and the resultant yellow solution was stirred at room temperature. The mixture was heated to reflux temperature and left for 1.5 h, subsequently the solution was filtered. The solvent was removed under reduced pressure; the resulting solid was washed with hexane (3 × 5 mL) and dried to obtain an orange solid. Yield 0.247 g, 0.226 mmol (82%). Complex **3** was found to be highly reactive toward O₂ in solution and in the solid state. ¹H NMR (301 MHz, C₆D₆): δ/ppm: 8.0 (ddd, *J* = 10.4, 6.6, 3.0 Hz, 8H, CH_{o-PhTz}), 7.8–7.7 (m, 20H, CH_{Ph-dppe}), 7.1–6.8 (m, 12H, CH_{m,p-PhTz}), 2.1–1.5 (m, 4H, PCH₂). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75.6 MHz): δ/ppm 135.9 (d, *J*_{C-P} = 50 Hz, C_{ITz(PSIr)}), 135.0 (d, *J*_{C-P} = 50.0 Hz, C_{ITz(PSIr)}), 133.8 (dd, *J*_{C-P} = 11, 3 Hz, C_{o-ph2dppe}), 133.4 (d, *J*_{C-P} = 11 Hz, C_{m-}

Ph2dppe), 132.1 (d, *J*_{C-P} = 11 Hz, C_{p-Ph2dppe}), 131.9 (d, *J*_{C-P} = 3 Hz, C_{m-Ph2TzS}), 130.3 (d, *J*_{C-P} = 3 Hz, C_{p-Ph2TzS}), 129.1 (dd, *J*_{C-P} = 15, 2 Hz, C_{o-Ph2TzS}) 31.3 (dd, *J*_{C-P} = 40.0, 13.0 Hz, PCH₂), 30.5 (dd, *J*_{C-P} = 40.0, 13.0 Hz, PCH₂). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 122 MHz): δ /ppm: 46.4 (t, *J* = 11 Hz, PPh₂-Ir-N), 45.6 (dd, *J* = 18, 11 Hz, PPh₂-Ir-S), 38.2 (ddd, *J* = 18, 11, 4 Hz, Ir-S=P), 27.4 (d, *J* = 4 Hz, S=P).

3.1.4. Synthesis of [Ir(κ²-S,N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(cod)] **4**

The iridium dimer [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ (0.150 g, 0.22 mmol) was added to a Schlenk flask in 10 mL of THF equipped with a magnetic stir bar and 0.241 g (0.44 mmol) of potassium triazolate K[4,5-(P(S)Ph₂Tz)] were added. The reaction mixture changed color from orange to yellow. After 1 h the solution was filtered, and the solvent was removed under reduced pressure; the resulting solid was washed with hexane (3 × 5 mL) and dried to obtain a red–orange solid. Yield 0.150 g, 0.18 mmol (85%); m.p. 225–227 °C. ν_{max}(ATR)/cm⁻¹: 1432 s (C–N), 1097 s (P–Ar), 669 s, 557 s (PS), 662, 554 s (PS_{Ir}). ¹H NMR (301 MHz, C₆D₆): δ / ppm: 7.9–7.7 (m, 8H), 6.9 (dddd, *J* = 12.0, 9.0, 7.0, 2.0 Hz, 10H), 6.8 (ddd, *J* = 9.0, 7.0, 3.0 Hz, 4H), 5.3–5.1 (m, 2H), 4.7–4.3 (m, 2H), 2.2–1.9 (m, 4H), 1.7–1.5 (m, 4H). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 75.6 MHz): δ/ppm: 147.3 (dd, *J*_{C-P} = 125.0 Hz, ²*J*_{C-P} = 26.9 Hz, C_{ITz(PSIr)}), 145.1dd, *J*_{C-P} = 116.6, ²*J*_{C-P} = 18.9, C_{ITz(PS)}), 133.9 (d, ²*J*_{C-P} = 11.7 Hz, 4 CH_{o-Ph(PSIr)}), 134.1 (d, *J*_{C-P} = 89.2 Hz, 2C_{iPh(PSIr)}), 131.1 (d, ⁴*J*_{C-P} = 3.0 Hz, 2 CH_{p-Ph(PSIr)}), 132.4 (d, ²*J*_{C-P} = 11.1 Hz, 4 CH_{o-Ph(PS)}), 132.9 (d, ⁴*J*_{C-P} = 3.3 Hz, 2CH_{p-Ph(PS)}), 127.0 (d, *J*_{C-P} = 90.7 Hz, 2C_{iPh(PS)}), 133.9 (d, *J*_{C-P} = 11.8 Hz, 4 CH cod), 132.4 (d, *J*_{C-P} = 11.1 Hz, 2 CH cod), 32.1, 31.2 (s, 4 CH₂ cod). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 122 MHz): δ/ppm: 45.2 (d, Ir–S–P, *J* = 4.0 Hz), 27.3 (d, S=P(Ph)₂, *J* = 4.0 Hz). MS (m/e): 802, [M + 1]⁺

3.1.5. Reaction of [Ir(κ²-S,N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(cod)] **4**, with dppe

Inside a glove box 0.028 g (0.035 mmol) of complex **4** and 0.015 g (0.037 mmol) of dppe were added into an NMR tube with 0.5 mL de THF-d₆. The reaction progress was monitored using ³¹P{¹H} NMR spectroscopy. After 5 min complex **5** was detected. At 13 h complex **2** is the major product being present complex **3** and complex **5** as the minor product. The molar ratio, as measured by proton NMR spectroscopy, was 1:2.5:0.5, complex **2**, **3** and **5**, resp.

3.1.6. Synthesis of [Ir(κ-N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(cod)(dppe)] **5**

Complex **6** was formed *in situ* with 0.1 g (0.14 mmol) of [Ir(μ-Cl)(cod)]₂ and dppe (0.059 g, 0.14 mmol) in 20 mL of toluene in a Schlenk flask equipped with a magnetic stir bar, the resultant solution was stirred at room temperature. Then 0.096 g (0.18 mmol) of K[4,5-(P(S)Ph₂Tz)] were added at room temperature. After 1 h, the volatile materials were removed in vacuo. Then, the solid residue was washed with hexane (3 × 5 mL) and dried to obtain a yellow solid. ¹H NMR (301 MHz, C₆D₆): δ/ppm: 8.0–7.6 (br s, 10H, Ar_{TzS}), 7.3–7.2 (br s, 10H, Ar), 7.1–7.0 (br s, 20H, Ar), 3.6 (br s, 4H, CH_{cod}), 2.6–2.0 (br s, 8H, CH_{2cod}), 2.1–1.4 (br s, 4H, PCH₂). ¹³C{¹H} NMR (THF-d₆, 75.6 MHz): δ /ppm: 133.5 (t, *J*_{C-P} = 4.8 Hz), 132.7 (t, *J*_{C-P} = 5.0 Hz), 132.3 (d, *J*_{C-P} = 10.7 Hz), 129.8 (dd, *J*_{C-P} = 10.0, 7.0 Hz), 128.3 (t, *J*_{C-P} = 5.0 Hz), 127.7 (t, *J*_{C-P} = 4.8 Hz), 127.1 (d, *J*_{C-P} = 12.9 Hz), 68.7 (t, *J*_{C-P} = 6.6 Hz), 32.7 (s), 30.1 (t, *J*_{C-P} = 13.0), 30.1 (t, *J*_{C-P} = 48.0 Hz). ³¹P{¹H} NMR (THF-d₆, 202 MHz): δ/ppm: 40.9 (s), 29.2 (s).

3.1.7. Complex 8: Reaction of **2** with O₂

Complex **2** was formed as previously described, after 1 h of reaction, the mixture was exposed to atmospheric air and the color changed from orange to yellow. The reaction mixture was let to stand for 30 min more and the solution was filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was washed with Et₂O (3 × 3 mL) and dried to obtain a pale green solid. Yield 0.049 g, 0.032 mmol (55%). IR ATR/(cm⁻¹): (C–H) 3052, (C–N) 1434, (P–Ar) 1097, (O–O) 844, (PS) 689, 529, (Ir–O) 493. ¹³C NMR (CDCl₃, 75.57 MHz), δ /ppm: 136.1 (d,

Table 1
Crystal data for complexes 4 and 5.

	4	5
Molecular Formula	C ₃₄ H ₃₂ IrN ₃ P ₂ S ₂	C ₆₀ H ₅₆ IrN ₃ P ₄ S ₂
M	800.88	1199.27
Temperature	100 (2) K	100 (2) K
Crystal size (mm ³)	0.144 × 0.119 × 0.108 mm ³	0.134 × 0.104 × 0.073 mm ³
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	P 21/c	P-1
a (Å)	18.4116(5)	12.4883(3)
b (Å)	8.5592(2)	13.1920(4)
c (Å)	21.0442(5)	18.3600(5)
α (°)	90	71.7833(5)
β (°)	109.5987(5)	82.6901(6)
γ (°)	90	66.2595(5)
V (Å ³)	3124.19(13)	2630.00(13)
Z	4	2
θ Range of data collection (°)	1.995–28.241°	1.761–27.446°
Reflections collected	35,385	55,561
Goodness-of-fit on F ²	1.044	1.038
Data/Restraints/Parameters	7716/1190 /587	12016/1464/849
Final R indices [F ² < 2σ (F ²)]	R ₁ = 0.0183, wR ₂ = 0.0433	R ₁ = 0.0177, wR ₂ = 0.0414
R indices (all data)	R ₁ = 0.0215, wR ₂ = 0.0444	R ₁ = 0.0200, wR ₂ = 0.0424

$J = 89.4$ Hz, $C_{i\text{Tz}}$), 133.4 (t, $J = 3.2$ Hz, CH_{odppe}), 131.1 (s, CH_{mdppe}), 130.8 (t, $J = 13.2$ Hz, C_{idppe}), 130.2 (s, C_{oTzS}), 129.7 (s, C_{pTzS}), 128.5 (t, $J = 3.3$ Hz, C_{pdppe}), 127.3 (s, C_{mTzS}), 29.5 (t, $J = 13.2$ Hz, $CH_{2\text{dppe}}$). ³¹P {¹H} NMR (CDCl₃, 122 MHz), δ/ppm: 30.2 (s, S = PTz), 17.8 (t, $J = 4.4$ Hz, P-Ir-O), 13.4 (t, $J = 4.4$ Hz, P-Ir-P).

3.1.8. Complex 9: Reaction of 3 with O₂

Complex 3 was formed as previously described, after 1 h of reaction, the mixture was exposed to atmospheric air and the color changed from orange to yellow. The reaction mixture was let to stand for 30 min more and the solution was filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid was washed with Et₂O (3 × 3 mL) and dried to obtain a pale-yellow solid. Yield 0.084 g, 0.074 mmol (86%). ³¹P-¹H} NMR (CDCl₃, 122 MHz), δ /ppm: 41.8 ppm (dt, $J = 7.0$, 4.0 Hz, S=P-Ir), 26.7 ppm (d, $J = 4.0$ Hz, S=P), 29.1 ppm (t, $J = 4.0$ Hz, Ir-P), 8.3 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, Ir-P).

3.2. Crystal data

X-ray diffraction data were collected on a Bruker SMART APEX DUO CCD diffractometer Mo Kα ($\lambda = 0.71073$ Å) at 100 (2) K. Frames were collected by omega scans, integrated using SAINT program, and semi-empirical absorption correction (SADABS). The structures were solved by direct methods (SHELXS) and refined by the full-matrix least-squares on F² with SHELXL-97 [21] using the SHELXLE GUI [22]. Weighted R factor and all goodness of fit indicator are based on F². All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in idealized geometrical positions and refined with Uiso tied to the parent atom with the riding model. The disordered group (three phenyl groups and cyclooctadiene molecule for complex 4; three phenyl groups for complex 5) were refined using geometry (SADI, DFIX, SAME, FLAT) and Uij restraints (SIMU, DELU, RIGU) implemented in SHELXL. Suitable crystals for complex 4 were obtained from an CH₂Cl₂-hexane solution at room temperature and for complex 5 by slow diffusion of Et₂O into a saturated CH₂Cl₂ solution (see Table 1 for crystal data of complexes 4 and 5).

4. Conclusions

The study of the synthesis of iridium complexes with TzS and dppe resulted in a rich chemistry. A careful selection of the reaction conditions and iridium precursor is called for in order to selectively obtain complex 2 or complex 3. Complex 2 could be successfully obtained as the major product upon reaction of complex 1, [Ir(κ^2 -S,N-(4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz))(coe)₂], and two equivalents of dppe. A metathesis reaction between complex 7, [Ir(dppe)₂]Cl and TzSK was also successful for obtaining complex 2. Complex 3 was selectively prepared starting from complex 6 and TzSK under toluene reflux. The absence of dppe in the reaction medium is an essential condition to achieve heteroleptic dppe complexes with iridium due to the stability of the [Ir(dppe)₂]⁺ cation. An intermediate species, complex 5, could be isolated wherein an unprecedented coordination mode of the TzS⁻ ligand was observed. Complex 4, [Ir(κ^2 -S,N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(cod)], turned out to be an adequate precursor to prepare intermediate 5. Complex 5 was not detected when complex 1, [Ir(κ^2 -S,N-4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(coe)₂], reacted with dppe; such behavior underlines the difference in reactivity of coe and cod as auxiliary ligands.

Acknowledgements

The authors thank L. Velasco-Ibarra, F. J. Pérez-Flores, M. P. Orta-Pérez (IQ UNAM), A. Núñez-Pineda (CCIQS) for technical assistance. N. Z.-V. thanks PAPIIT (grant IN205218) and J. S.-H. thanks CONACYT for a Ph.D. scholarship. This investigation counted on the help of UNAM's NMR Lab LURMN at IQ-UNAM (Funded through project 0224747 CONACYT-México).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.03.007>.

References

- [1] J.F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, 2010.
- [2] a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 175–183; b) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 335–344.
- [3] M. Hernández-Juárez, R.A. Toscano, F. Cortés-Guzmán, N. Zúñiga-Villarreal, *RSC Adv.* 5 (2015) 58046–58054.
- [4] 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.
- [5] M.R. Kelley, J.-U. Rohde, *Dalton Trans.* 43 (2014) 527–537.
- [6] a) L. Dahlenburg, M. Kühnlein, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 2117–2125; b) S. Rojas, J.L.G. Fierro, R. Fandos, A. Rodríguez, P. Terreros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 2316–2324.
- [7] K. Ogata, A. Toyota, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 4139–4146.
- [8] (a) A.L. Rheingold, L.M. Liable-Sands, S. Trofimenko, *Inorg. Chim. Acta* 330 (2002) 38–43; (b) K.P. Salas-Martin, I.A. Espinosa-López, M. Reyes-Lezama, E. Huerta-Salazar, D. Ramírez-Palma, F. Cortés-Guzmán, V. García-Montalvo, H. Höpfl, N. Zúñiga-Villarreal, *J. Organomet. Chem.* 822 (2016) 250–258; (c) J. Pastor-Medrano, V. Jancik, E. Bernabé-Pablo, D. Martínez-Otero, M. Reyes-Lezama, T.J. Morales-Juárez, *Inorg. Chim. Acta* 412 (2014) 52–59; (d) J.A. Balanta-Díaz, M. Moya-Cabrera, V. Jancik, T. Jesús Morales-Juárez, R. Cea-Olivares, *Polyhedron* 63 (2013) 167–172; (e) M. Correa-Ascencio, E.K. Galván-Miranda, F. Rascón-Cruz, O. Jiménez-Sandoval, S.J. Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, V. Jancik, R.A. Toscano, V. García-Montalvo, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4109–4116; (f) J. Alcántara-García, V. Jancik, J. Barroso, S. Hidalgo-Bonilla, R. Cea-Olivares, R.A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5874–5883; (g) J.A. Balanta-Díaz, M. Moya-Cabrera, V. Jancik, L.W. Pineda-Cedeño, R.A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 2518–2525; (h) H. Mukai, Y. Sohrin, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4526–4533; (i) M. Moya-Cabrera, V. Jancik, R.A. Castro, R. Herbst-Immer, H.W. Roesky, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5167–5171.
- [9] (a) L. Vaska, D.L. Catone, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5324–5325; (b) R.M.S. Pereira, V.I. Paula, R. Buffon, D.M. Tomazela, M.N. Eberlin, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2100–2106.
- [10] M.A. Lliga, Y.S. Sohn, J.A. Ibers, *Organometallics* 5 (1986) 766–771.
- [11] F. Morandini, G. Pilloni, G. Consiglio, A. Mezzetti, *Organometallics* 14 (1995)

- 3418–3422.
- [12] J.S. Wiley, D.M. Heinekey, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4961–4966.
- [13] M.J. Geier, C.M. Vogels, A. Decken, S.A. Westcott, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 4602–4610.
- [14] G. Morales-Salas, J. Solís-Huítón, N. Zúñiga-Villarreal, *Unpublished results*.
- [15] W.-M. Cheung, C.-Y. Lai, Q.-F. Zhang, W.-Y. Wong, I.D. Williams, W.-H. Leung, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 2712–2720.
- [16] T. Makino, Y. Yamamoto, K. Itoh, *Organometallics* 23 (2004) 1730–1737.
- [17] J.R. Shapley, J.A. Osborn, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 305–312.
- [18] J.S. Miller, K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1067–1073.
- [19] G. Ferguson, M.J. Hampden-Smith, O. Ni Dhubhghaill, T.R. Spalding, *Polyhedron* 7 (1988) 187–193.
- [20] A.F. Williams, G.C.H. Jones, A.G. Maddock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 1952–1957.
- [21] G. Sheldrick, *Acta Crystlogr. Sect. A* 64 (2008) 112–122.
- [22] C.B. Hubschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1281–1284.