



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ACTIVACIÓN DE MOLÉCULAS PEQUEÑAS CON COMPLEJOS
DE IRIDIO(I)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA:



CECILIA GABRIELA MORALES SALAS

CD. MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
VOCAL: Dr. Noé Zúñiga Villarreal
SECRETARIO: Dra. Karla Patricia Salas Martin
1er. SUPLENTE: Dr. Sergio Santiago Rozenel Domenella
2° SUPLENTE: M. en C. Jorge Alejandro Serrano Maldonado

La presente tesis fue realizada en el laboratorio 3 del edificio C del Instituto de Química de la UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en. C. Josué Solís Huitrón

SUSTENTANTE:

Cecilia Gabriela Morales Salas

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la invaluable cantidad de conocimientos que contribuyeron a mi formación profesional y personal.

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

A DGAPA por la beca y los recursos aportados a través del proyecto PAPIIT IN205218.

Al personal técnico del Instituto de Química de la UNAM: Q. María de la Paz Orta Pérez (análisis elemental), I. Q. Luis Velasco Ibarra (espectrometría de masas) M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y a la Dra. Beatriz Quiroz García (Resonancia Magnética Nuclear).

A los miembros del jurado por su valiosa contribución para la mejora de esta tesis.

Contenido

Abreviaturas y símbolos.....	iv
Esquema general de reacciones.....	v
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	3
2.1. Iridio.....	3
2.1.1. Estados de oxidación del iridio	3
2.1.2. Compuestos organometálicos de iridio.....	4
2.2. Complejo de Vaska.....	5
2.2.1. Descubrimiento	5
2.2.2. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo de Vaska.....	7
2.2.3. Adición oxidante de hidrógeno	9
2.2.4. Adición oxidante de oxígeno	13
2.3. Reacciones de adición oxidante en complejos de metales de transición.....	16
2.4. Activación de H ₂ y O ₂ con complejos de iridio(I).....	17
2.4.1. Activación de moléculas pequeñas con complejos de iridio(I) con ligantes monoánionicos bidentados	17
2.5. Ácidos imidodifosfínicos.....	23
2.5.1. Estructura de los ácidos imidodifosfínicos	23
2.5.2. 1,3-Dicalcogenoimidodifosfinatos.....	25
2.5.3. Modos de coordinación de los ligantes imidodifosfinato	25
2.5.4. Tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio.....	27
2.5.5. Activación de moléculas pequeñas por medio de complejos de iridio(I) con ligantes imidodifosfinato	28
2.6. Propiedades de las fosfinas.....	30
2.6.1. Fosfinas bidentadas	31
3. Hipótesis.....	33
4. Objetivos	34
4.1. General.....	34
4.2. Particulares.....	34
5. Reactividad del complejo [Ir(COD){N(PSPH ₂) ₂ }] (1) frente al 1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano (dppe).....	35
5.1. Resultados y discusión	35
5.2. Caracterización del complejo [Ir(dppe) ₂][{N(PSPH ₂) ₂ }].....	49

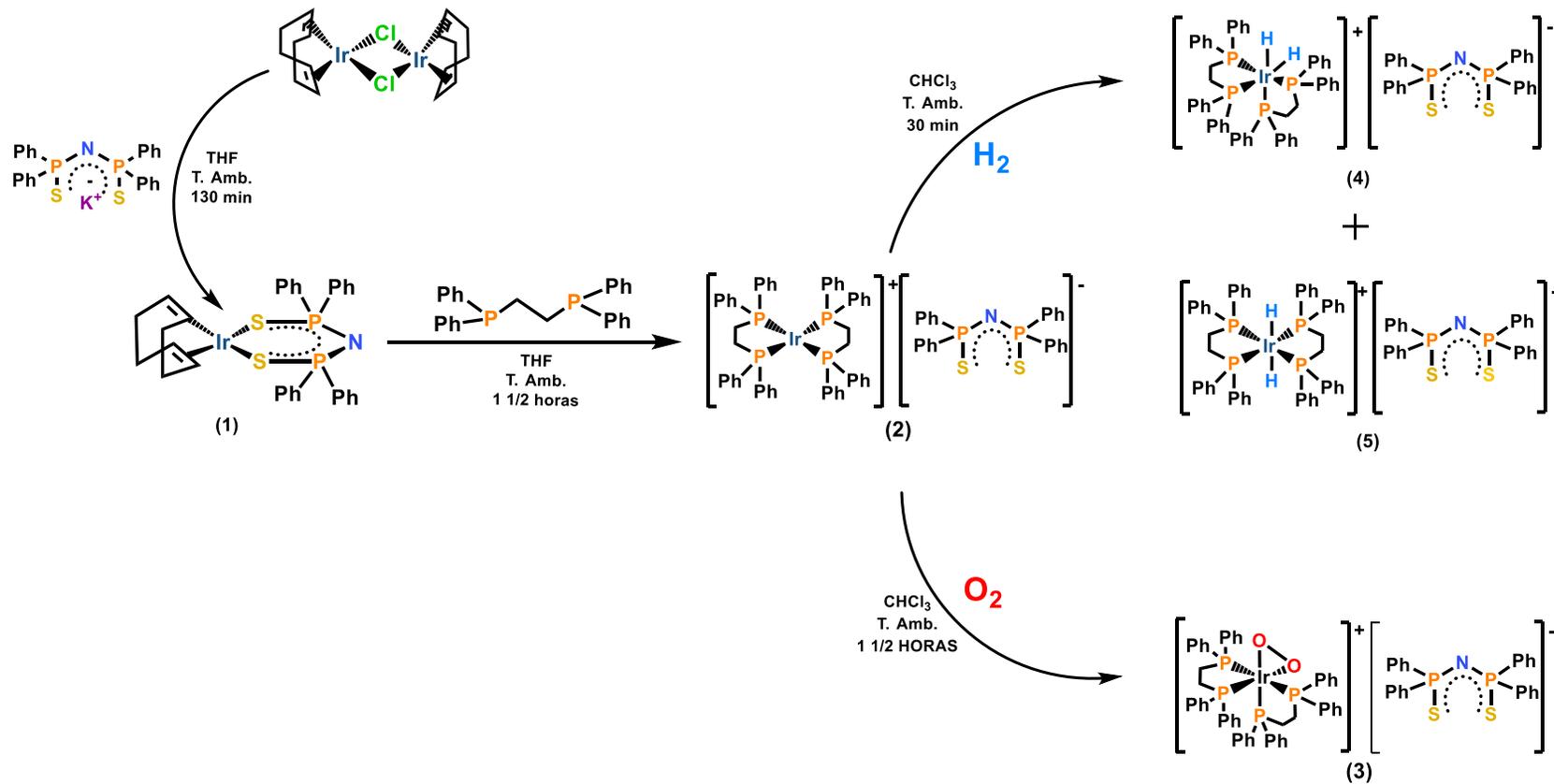
5.2.1.	Espectrometría de masas	49
5.2.2.	Espectroscopía de infrarrojo.....	51
5.2.3.	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ y ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ 51	
	5.2.3.1.RMN de ^1H	52
	5.2.3.2.RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$	55
	5.2.3.3.RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$	58
6.	Activación de moléculas pequeñas mediante el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ 60	
6.1.	Activación de oxígeno mediante el complejo (2).....	60
6.1.1.	Caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (3).....	63
	6.1.1.1. Espectrometría de masas	63
	6.1.1.2. Espectroscopía de infrarrojo.....	63
	6.1.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ y ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ 65	
	6.1.1.3.1.RMN de ^1H	65
	6.1.1.3.2.RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$	68
6.2.	Activación de hidrógeno mediante el complejo (2).....	72
6.2.1.	Caracterización de los complejos dihidruro $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (4) y (5) 75	
	6.2.1.1. Espectrometría de masas	75
	6.2.1.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	76
	6.2.1.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ y ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$	77
	6.2.1.3.1.RMN de ^1H	77
	6.2.1.3.2.RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$	81
	6.2.1.3.3.RMN de ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$	84
7.	Conclusiones.....	86
8.	Sección experimental	88
9.	Referencias	94

Abreviaturas y símbolos

°C	Grado celsius
Å	Angstrom
mg	Miligramos
mL	Mililitros
min	Minuto
Hz	Hertz
COD	1,5-Ciclooctadieno
COE	Cicloocteno
dppe	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano
Ph	Sustituyente fenilo
Me	Sustituyente metilo
R	Sustituyente alquilo
CO	Carbonilo
PPh₃	Trifenilfosfina
PNP	Tetrafenilditioimidodifosfinato [$\{N(PSPH_2)_2\}^-$]
THF	Tetrahidrofurano
FAB	Bombardeo con Átomos Rápidos, por sus siglas en inglés
m/z	Relación masa/carga
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
ATR	Reflexión total atenuada
ν	Frecuencia de vibración en infrarrojo (cm^{-1})
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
¹H	Núcleo de hidrógeno-1
¹³C	Núcleo de carbono-13
³¹P	Núcleo de fosforo-31
{¹H}	Experimento desacoplado del núcleo de hidrógeno-1
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
m	Multiplete
ⁿJ	Constante de acoplamiento a <i>n</i> enlaces de distancia
p. f.	Punto de fusión

Esquema general de reacciones

Activación de moléculas pequeñas



1. Introducción

Activación de moléculas pequeñas

La denominación de *moléculas pequeñas* hace referencia a especies como O₂, H₂, N₂, CO, CO₂, NO, N₂O, CH₄ y H₂O, entre otras; éstas se encuentran en todas partes en nuestro entorno. Juegan papeles críticos en varios ciclos biogeoquímicos, como el ciclo del agua o el ciclo del nitrógeno.¹ Los organismos vivos hacen uso de ellas en diversos procesos metabólicos como la respiración y la fotosíntesis ²; además, muchas de estas moléculas también se producen o transforman en gran escala en la industria química, tal es el caso de la producción de amoníaco mediante la reducción de nitrógeno (conocido como proceso Haber-Bosch) que permite la obtención de fertilizantes sintéticos.³

Por otro lado, algunas moléculas pequeñas intervienen directamente en el cambio climático, tal es el caso del CO₂ y CO, productos resultantes de la ignición de combustibles fósiles. Estos gases provocan un incremento en el efecto invernadero, lo cual se ve reflejado en la elevación de la temperatura de la tierra.⁴

En retrospectiva, vivimos rodeados de moléculas pequeñas mismas que, desde otro ángulo, pueden ser consideradas como materias primas de bajo costo y alta disponibilidad ambiental; tales atributos hacen factible el aprovechamiento de éstas para la búsqueda de estrategias sintéticas que permitan la obtención de compuestos de valor agregado que se puedan utilizar como fuentes de energía alternas a los combustibles fósiles. Para alcanzar el siguiente nivel de avance tecnológico, nuestra civilización debe explotar los recursos energéticos limpios y sostenibles.⁵

1. Introducción

No obstante, aunque las moléculas pequeñas sean abundantes y fácilmente accesibles, la mayoría de ellas generalmente son inertes y sus transformaciones químicas son termodinámicamente exigentes y mecanísticamente complejas.⁶

La estabilidad termodinámica de las moléculas pequeñas es la barrera que impide que éstas sean fácilmente utilizadas como reactivos para llevar a cabo una reacción química; el reto es, entonces, diseñar estrategias para activar estos sustratos. Dado que la naturaleza utiliza principalmente iones metálicos para activar moléculas pequeñas inertes y modular su reactividad, mucha inspiración para la activación de moléculas pequeñas proviene de la química bioinorgánica⁶. Los complejos de metales de transición que contienen coordinadas moléculas pequeñas han sido conocidos por varias décadas y son de gran importancia en procesos biológicos e industriales.

A partir de la activación de moléculas pequeñas emerge una amplia gama de oportunidades para ser aprovechadas en el ámbito de la síntesis, por ejemplo, la posibilidad de utilizar H_2 , O_2 y N_2 como materiales de partida para la formación de moléculas con enlaces C-H, C-O y C-N⁷, por otro lado, también es plausible emplear la activación de moléculas pequeñas con fines de remediación ambiental mediante la disminución de contaminantes como CO_2 a través de este tipo de estrategias.

En resumen, para lograr la activación de moléculas pequeñas, el primer paso consiste en efectuar la síntesis de complejos de metales de transición con los ligantes apropiados para tal fin⁹, de modo que se pueda comprender cómo los complejos organometálicos coordinan sustratos pequeños e inertes y cómo modulan su reactividad.

2. Antecedentes

2.1. Iridio

El iridio es un elemento químico con el número atómico 77 localizado en la tercera serie de los metales de transición en la familia 9 de la tabla periódica. Este metal fue descubierto en Londres en 1803 por Smithson Tennant, quien logró identificarlo a partir de las impurezas insolubles resultantes después del tratamiento de platina con agua regia, su descubridor decidió nombrarlo como iridio (en referencia a Iris, la diosa del arcoíris) debido a la sorprendente variedad de colores que mostraba al ser disuelto en ácido clorhídrico.¹⁰

2.1.1. Estados de oxidación del iridio

El iridio tiene la posibilidad de encontrarse en trece estados de oxidación formales, éstos van desde -3 hasta $+9$ ¹¹, siendo más comunes los estados de oxidación $+1$, $+3$ y $+5$. El estado -2 es aún desconocido.¹² Los estados de oxidación más comunes en complejos organometálicos y de coordinación de iridio son $+1$ y $+3$, mientras que los compuestos con estados de oxidación $+4$ y $+5$ son muy escasos.

La Tabla 1 presenta una serie de compuestos de iridio en los que se observan sus diversos estados de oxidación, así como la estereoquímica que suelen adoptar los centros metálicos en función de los ligantes presentes en su esfera de coordinación.

Tabla 1. Estados de oxidación y estereoquímica comunes en complejos de iridio.¹²⁻¹³

Estado de oxidación	Configuración del centro metálico	Número de coordinación	Geometría	Ejemplo
-3	s ²	4		Na ₃ [Ir(CO) ₃]
-2	DESCONOCIDO			
-1	d ¹⁰	4	Tetraédrica	[Ir(CO) ₃ (PPh ₃)] ⁻ [Ir(NO)(PPh ₃) ₃]
0	d ⁹	4	Cúmulo tetraédrico	[Ir ₄ (CO) ₁₂]
+1	d ⁸	4	Plano cuadrado	[Ir(Cl)(CO)(PPh ₃) ₂] [Ir(Cl)(C ₈ H ₁₂) ₂]
		5	Bipirámide trigonal	[Hlr(CO)(PPh ₃) ₃]
+2	d ⁷	2	lineal	IrCl ₂
+3	d ⁶	5	Bipirámide trigonal	[IrH ₃ (PR ₃) ₂]
		6	Octaédrica	[Ir(Cl)(CO)(PPh ₃) ₂ (O ₂)] [Ir(Cl)(CO)(PPh ₃) ₂ (H ₂)]
+4	d ⁵	6	Octaédrica	[Ir(C ₂ O ₄) ₃] ²⁻ IrCl ₆ ²⁻
+5	d ⁴	6	Octaédrica	CsIrF ₆
+6	d ³	6	Octaédrica	IrF ₆
+7	d ²	4		[(η ² -O ₂)IrO ₂] ⁺
+8	d ¹	4	Tetraédrica	IrO ₄
+9	d ⁰	4	Tetraédrica	IrO ₄ ⁺

2.1.2. Compuestos organometálicos de iridio

La abundancia natural del iridio en nuestro planeta es muy baja, encontrándose solamente 1 X 10⁻³ ppm en la corteza terrestre¹⁴, sin embargo, a pesar de ser un elemento poco abundante, existe una amplia variedad de compuestos organometálicos de iridio que muestran propiedades químicas diversas, mismas que les permiten su utilización en distintas áreas de la Química.

Por un lado, en Catálisis, es factible emplear catalizadores de iridio para llevar a cabo la carbonilación del metanol para la obtención de ácido acético¹⁵, de igual forma, se ha reportado el uso de complejos de iridio en reacciones como la deshidrogenación de alcanos¹⁶ o en la hidrogenación de cetonas^{17 18}, así como en la oxidación de alcoholes para la obtención de distintos compuestos carbonilados¹⁹ y en reacciones de sustitución alílica enantioselectiva²⁰. En años recientes también

se han sintetizado complejos que exhiben actividad antimicrobiana²¹ y anticancerígena.^{22 23 24}

Los compuestos de iridio han contribuido también en la comprensión de algunos mecanismos de reacción relevantes en Química Organometálica. Las reacciones de coordinación y activación de ligantes, adición oxidante, eliminación reductora y otras transformaciones han sido estudiadas con complejos de iridio.²⁵

No obstante, pese a la gran cantidad de compuestos de iridio existentes, el complejo de Vaska es el ejemplo más representativo dentro de la química de este metal. Este compuesto ha sido extensamente estudiado debido a que, como se presentará más adelante, exhibe una extraordinaria reactividad.

2.2. Complejo de Vaska

2.2.1. Descubrimiento

La década de los 50 del siglo XX marca el punto de partida del progreso de la Química Organometálica del bloque de transición. A finales de 1951 y principios de 1952 se reportó el descubrimiento del ferroceno y, poco después, se prepararon un gran número de novedosos compuestos metalocénicos; el interés por entender la naturaleza de los enlaces y la reactividad de tales moléculas a su vez permitió el desarrollo de nuevos conceptos y teorías.²⁶ Algunos de los avances más significativos en esta rama de la Química se produjeron por serendipia.²⁷ La síntesis del complejo de Vaska es un claro ejemplo de lo anterior y se considera como un evento afortunado en la historia de la Química Organometálica.

En 1961 Lauri Vaska reportó la reactividad que exhibían los haluros de iridio en presencia de trifenilfosfina (y ligantes relacionados como arsina y estibina) y diversos alcoholes para dar lugar a compuestos del tipo $[\text{IrHX}_2\text{L}_3]$ (X= Cl o Br, L= Ph_3P , Ph_3As o Ph_3Sb), o los dihidruros, $[\text{IrH}_2\text{XL}_3]$, cuando las reacciones tenían lugar a 190°C. La formación de dichos complejos resultaba sorprendente, puesto

que se habían logrado obtener complejos de iridio con hidruro (o dihidruro) y no aductos, como se esperaba.²⁸

Transcurridos algunos meses, el 20 de abril del mismo año, Lauri Vaska y Jonh DiLuzio descubrieron que una modificación en las condiciones de reacción previamente reportadas conducía a la formación de productos diferentes de los complejos hexacoordinados previamente sintetizados; de esta forma, en el nuevo artículo Vaska reportó la síntesis de complejos de iridio carbonilados e hidrocarbonilados, describiendo particularmente que el tratamiento de las sales de iridio, $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ o $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ en presencia de un exceso de trifenilfosfina, utilizando un alcohol como disolvente y calentamiento de la disolución a más de 190 °C daba lugar a $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})]$, lo cual sugiere que el disolvente había actuado como agente reductor y como fuente de carbonilos al mismo tiempo.²⁹

El compuesto aislado era de color amarillo claro, diamagnético, no presentaba propiedades de electrolito y era estable al aire. La presencia del CO como ligante se confirmó mediante análisis por espectroscopía de infrarrojo, obteniéndose una banda intensa en 1944 cm^{-1} la cual fue asignada a la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$. De igual forma, los autores sugirieron que las fosfinas se encontraban en posición *trans*, basándose en el valor del momento dipolar encontrado para el compuesto $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})]$ el que era muy cercano al obtenido para un compuesto análogo de rodio $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$. Es así como comenzaba a escribirse la historia de uno de los complejos de iridio(I) más conocidos dentro del ámbito de la Química Organometálica moderna que con el paso de los años sería denominado como complejo de Vaska.

En la actualidad el complejo *trans*- $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})]$ es descrito como un compuesto organometálico de iridio(I), coordinativamente insaturado y de 16 electrones que posee una configuración electrónica d^8 y geometría de plano cuadrado en torno al átomo de iridio.³⁰

2.2.2. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo de Vaska

En el mismo artículo en que Vaska y DiLuzio reportaron la síntesis del compuesto *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂] también describieron que éste era capaz de reaccionar con HCl para formar el [IrHCl(CO)(PPh₃)₂].

En años posteriores Vaska observó que el mismo complejo reaccionaba en condiciones normales de temperatura y presión con diversas moléculas pequeñas, por un lado, en 1962 reportó las reacciones con H₂ y con Cl₂ para dar lugar a los compuestos octaédricos [Ir(H)₂(Cl)(CO)(PPh₃)₂] y [Ir(Cl)₂(Cl)(CO)(PPh₃)₂] respectivamente; los complejos obtenidos bajo estas condiciones indicaban que el iridio había sufrido un cambio en su estado de oxidación, pasando de Ir(I) a Ir(III).³¹

Tiempo después, en 1963, Vaska informó la activación reversible de oxígeno por parte del complejo *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂] para dar lugar al compuesto [Ir(O₂)(Cl)(CO)(PPh₃)₂] donde ambos átomos de oxígeno estaban enlazados al centro metálico.³²

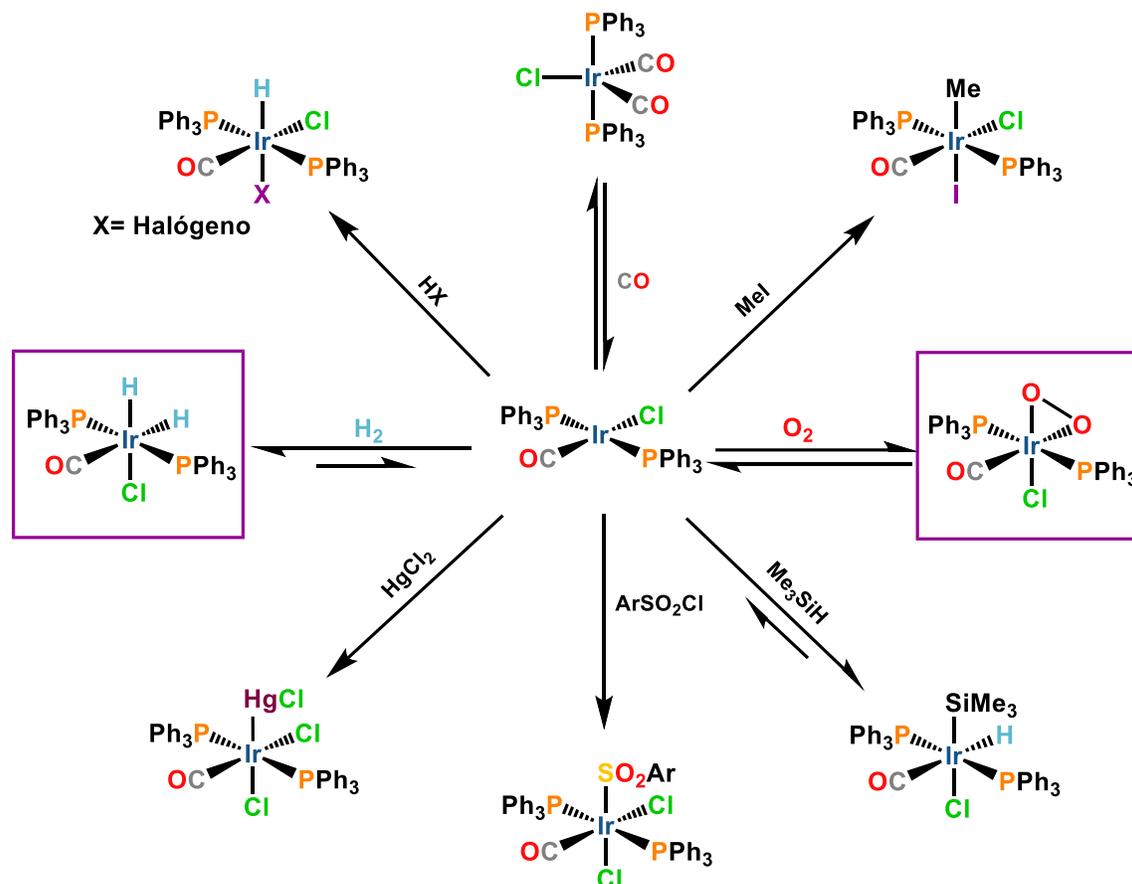
Posteriormente, en 1966, Vaska reportó la carbonilación reversible del complejo *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂]³³ y unos meses después se encontró que el mismo complejo era capaz de reaccionar con diversos halocompuestos para dar paso a los correspondientes compuestos hexacoordinados de iridio(III).³⁴

Como se ha mostrado en párrafos anteriores, el complejo de iridio(I) sintetizado por Vaska presenta una amplia reactividad con distintas moléculas pequeñas. Estas reacciones pueden ser seguidas convenientemente por el desplazamiento en la banda de absorción en el infrarrojo del grupo CO.³⁵

Las investigaciones de Lauri Vaska fueron las primeras en otorgar al iridio un importante y distintivo papel dentro de la Química Organometálica de los metales de transición, pues mediante su hallazgo logró contribuir al entendimiento de la adición oxidante, un paso fundamental en la catálisis homogénea. Hoy en día es bien conocido que el complejo de Vaska tiene la capacidad de llevar a cabo múltiples reacciones de adición oxidante con una gran variedad de moléculas³⁶

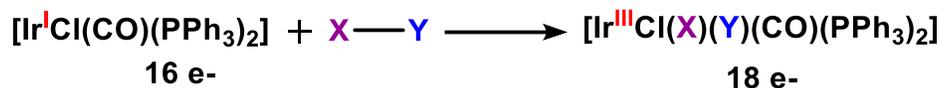
2. Antecedentes

(Esquema 1) conduciendo a distintos complejos hexacoordinados de iridio(III), debido al cambio del estado de oxidación del iridio el término “adición oxidante” se vuelve adecuado para explicar este proceso.³⁰



Esquema 1. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo de Vaska

De acuerdo a lo observado en el Esquema 1 es posible describir la reactividad del complejo de Vaska de una forma general mediante la Ecuación 1, en donde podemos visualizar que esta reacción involucra un aumento neto en el estado de oxidación del metal en dos unidades, mismo que va acompañado por el incremento en el número de coordinación y en la cuenta electrónica, pasando de 4 a 6 y de 16 e⁻ a 18 e⁻ respectivamente.³⁰



Ecuación 1. Adición oxidante al complejo de Vaska.

Sumado a lo descrito con anterioridad, es importante destacar que las reacciones de adición oxidante de las diferentes moléculas X-Y del Esquema 1 ocurren mediante distintos mecanismos de reacción, mismos que dependen de la polaridad del enlace X-Y, pudiendo distinguir entre mecanismos concertados, de sustitución nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$), mecanismos iónicos y mecanismos vía radicales libres.²⁶

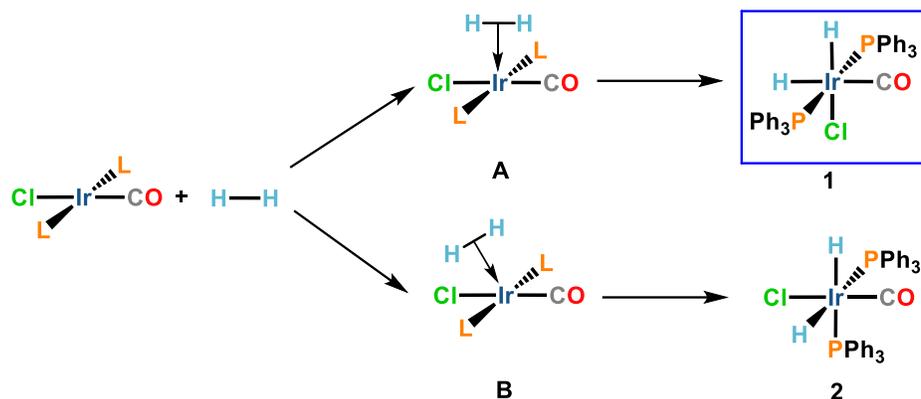
No obstante, para el desarrollo del presente trabajo es de vital importancia entender los procesos de adición oxidante de H_2 y O_2 sobre complejos de iridio(I), es por ello que únicamente se abundará en la descripción de los mecanismos de adición oxidante de H_2 y O_2 al complejo de Vaska.

2.2.3. Adición oxidante de hidrógeno

Históricamente, el mecanismo que sigue la reacción entre el hidrógeno y el complejo de Vaska ha sido considerada como mecanismo prototipo de las reacciones de adición oxidante sobre complejos plano cuadrados de 16 electrones y de configuración electrónica d^8 debido a que la molécula de hidrógeno es la molécula no polar más simple, además de que la adición oxidante de H_2 es sintéticamente importante, las reacciones con este sustrato han sido ampliamente estudiadas.³⁷ La información obtenida mediante esta reacción permite explicar la reactividad de otros sustratos de baja polaridad como silanos y alcanos.³⁸

El mecanismo generalmente aceptado para la reacción de adición oxidante de H_2 sobre el complejo *trans*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ es conocido como mecanismo tricéntrico, éste involucra una adición *cis* concertada de la molécula de H_2 a lo largo de cualquiera de los dos ejes correspondientes a las diagonales del complejo

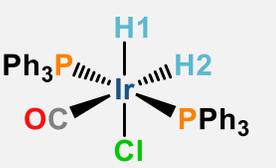
plano cuadrado, tal como se muestra en el Esquema 2, la adición a lo largo de una u otra diagonal puede conducir a dos dihidruros estereoquímicamente diferentes, de los cuales sólo el producto 1, dentro del recuadro azul en el Esquema 2, se observa cuando el hidrógeno molecular reacciona con el complejo de Vaska.³⁹



Esquema 2. Adición oxidante de H₂ sobre el complejo de Vaska

Adicionalmente, la disposición *cis* de los hidrógenos se confirmó mediante espectroscopía de infrarrojo y RMN de ¹H. Esta información se presenta en la Tabla 2. La banda de IR del H₂ se encuentra a menor frecuencia debido a su posición *trans* al carbonilo. Los tripletes observados en RMN indican el acoplamiento de H1 y H2 con los dos núcleos de fósforo de las fosfinas en las posiciones *cis*.⁴⁰

Tabla 2. Caracterización espectroscópica del complejo *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂]⁴⁰

	Espectroscopía	
	H1	H2
IR ($\nu_{\text{Ir-H}}$)	2190cm ⁻¹	2100 cm ⁻¹
RMN ¹ H	-18.4 ppm, t	-7.3 ppm, t

Los estudios de la rapidez de adición de H₂ sobre el complejo de Vaska a temperatura ambiente en distintos disolventes aromáticos muestran que a esta reacción le corresponde una cinética de segundo orden, es decir, la rapidez de

2. Antecedentes

reacción depende de las concentraciones tanto del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ como de $[\text{H}_2]$.³⁹

En cuanto a aspectos termodinámicos, el cambio en la energía libre de la adición oxidante de hidrógeno sobre el complejo de Vaska es ligeramente negativo ($\Delta G = -7$ Kcal/mol) lo cual implica que la reacción puede ser reversible bajo las condiciones adecuadas. A esta reacción le corresponde una entalpía de activación (ΔH^\ddagger) de 10-12 Kcal/mol y una entropía de activación (ΔS^\ddagger) negativa con un valor de entre -20 a -23 ue, estos valores son consistentes con un estado de transición ordenado como el mostrado en el perfil energético de la Figura 1.³⁶

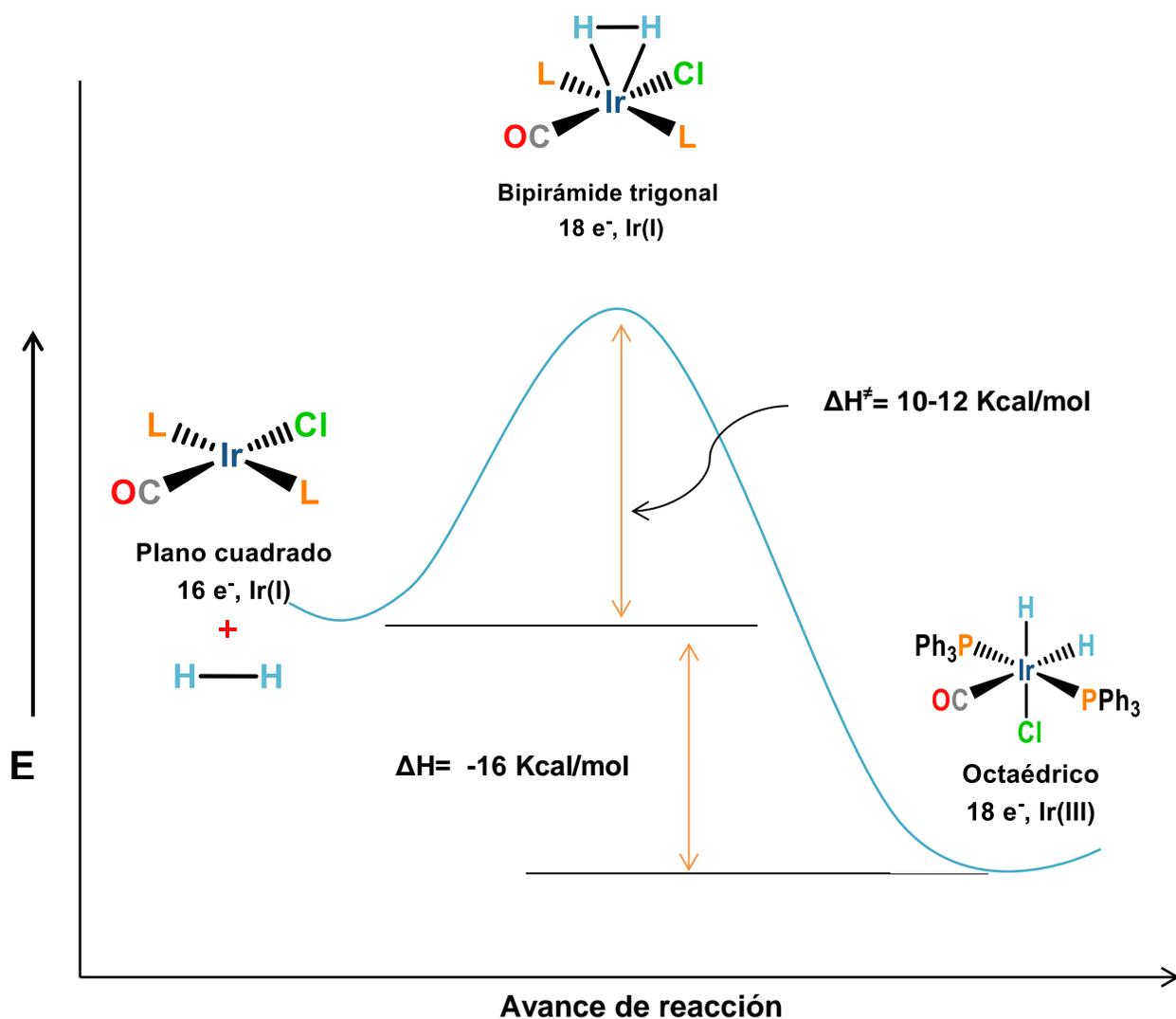


Figura 1: Perfil energético de la reacción de adición oxidante de H₂ sobre el complejo de Vaska

2. Antecedentes

En la Figura 1 se observa que la adición oxidante concertada, de tres centros, es realmente una reacción asociativa⁴¹ en la que el H₂ entrante primero se enlaza como un ligante σ para dar lugar a un estado de transición donde el complejo formado es de 18 electrones y adopta una geometría de bipirámide trigonal; posteriormente, a la vez que se rompe el enlace H-H, se crean los enlaces Ir-H; en este punto el dihidruro obtenido tiene una geometría octaédrica y el metal ha sufrido un cambio en su estado de oxidación, de Ir(I) a Ir(III).³⁷

En lo que a aspectos electrónicos se refiere, la adición oxidante de H₂ al complejo de Vaska se puede describir mediante el diagrama de orbitales moleculares de la Figura 2.

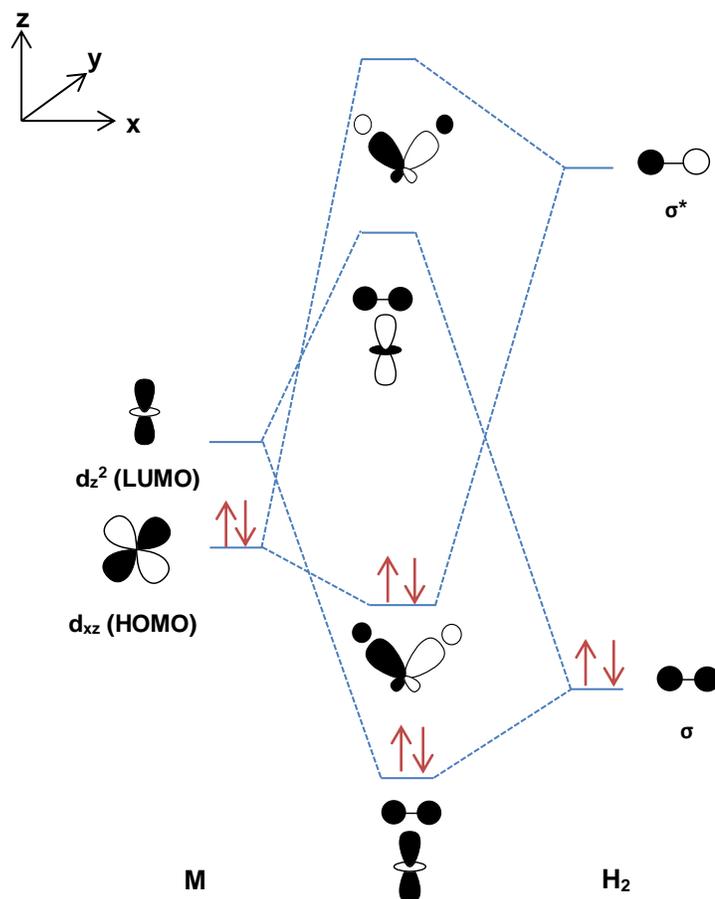


Figura 2. Diagrama de orbitales moleculares. Se ilustran las interacciones electrónicas entre la molécula de H₂ y un centro metálico durante el proceso de AO. (Figura adaptada de la referencia ³⁶).

En la Figura 2 se observa que la simetría del orbital d_z^2 (LUMO) del complejo metálico coincide con la simetría del orbital σ de enlace (HOMO) del H_2 , a su vez la simetría del orbital ocupado d_{xz} (HOMO) es compatible con la simetría del orbital σ^* del H_2 , de esta forma en el estado de transición formado, cuando el H_2 se enlaza al iridio, hay un flujo sinérgico de densidad electrónica que va desde el orbital σ del H_2 al orbital desocupado del centro metálico y desde los orbitales ocupados del centro metálico hacia los orbitales de antienlace del H_2 , esta última interacción provoca el debilitamiento del enlace H-H y su posterior ruptura para dar paso a la formación de dos nuevos enlaces M-H.⁴²

2.2.4. Adición oxidante de oxígeno

Antes de comenzar a discutir acerca de la reactividad del complejo de Vaska frente a oxígeno es necesario reconocer las propiedades del O_2 como ligante así como sus modos de coordinación a los centros metálicos.

El oxígeno molecular es una especie paramagnética que posee dos electrones desapareados, por tanto se denomina oxígeno triplete cuando se encuentra en su estado fundamental. Cada uno de los dos orbitales moleculares de antienlace ($2p\pi^*$) parcialmente ocupados del O_2 puede aceptar dos electrones más. La adición de un electrón conduce al ión superóxido (O_2^-), mientras que agregar dos electrones lleva a la formación del ión peróxido (O_2^{2-}).⁴³

De acuerdo con lo descrito anteriormente, el O_2 es un ligante que puede coordinarse a un centro metálico de dos formas diferentes las que están en función del número de electrones que la molécula de O_2 reciba del metal. Estos modos de coordinación (Tabla 3) se clasifican de acuerdo con la hapticidad del complejo generado; en ese sentido, cuando el enlace al metal es mediante un solo átomo de oxígeno se denomina η^1 -M (superóxido) mientras que cuando el enlace es mediante ambos átomos de oxígeno se designa η^2 (peróxido).⁴⁴

Tabla 3. Modos de coordinación de ligante O₂ en complejos de metales de transición.⁴⁴

$\eta^1\text{-O}_2$	$\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-O}_2$	$\eta^2\text{-O}_2$	$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2$	$\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-O}_2$
η^1 SUPERÓXIDO		η^2 PEROXÓXIDO		SUPERÓXIDO/ PERÓXIDO

El oxígeno es capaz de reaccionar con distintos complejos organometálicos, no obstante la reacción entre el oxígeno y el complejo de Vaska ha sido uno de los ejemplos más estudiados⁴⁵.

La activación de O₂ por el compuesto *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂] conduce a la formación del complejo [Ir(O₂)(Cl)(CO)(PPh₃)₂]. Esta reacción es reversible y ocurre tanto en disolución como en estado sólido.³²

Sin embargo, como se describió anteriormente, el oxígeno tiene distintos modos de coordinarse a un metal, en el caso del aducto [Ir(O₂)(Cl)(CO)(PPh₃)₂] la evidencia obtenida mediante espectroscopía de IR así como el conocimiento de las distancias de enlace O-O en distintas especies de O₂ (Tabla 4) han permitido elucidar la forma en que se encuentra coordinado el O₂ en el complejo de Vaska.

Tabla 4. Parámetros de enlace de distintas especies de oxígeno³⁰

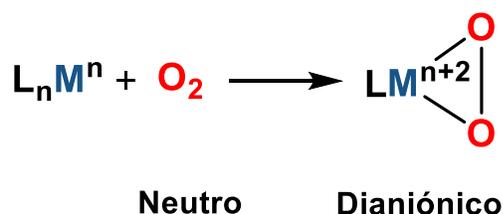
Especie	r(o-o)/Å	v(o-o)/cm ⁻¹
Oxígeno molecular, O ₂	1.21	1556
Superóxido, O ₂ ⁻	1.33	1145
Peróxido, O ₂ ²⁻	1.49	820
[Ir(O ₂)(Cl)(CO)(PPh ₃) ₂]	1.47	850

Es importante recordar que cuando el metal interacciona con el O₂ los electrones se transfieren del metal a los orbitales 2pπ* del O₂ formando un

2. Antecedentes

peróxido o un superóxido. Esta adición de electrones en orbitales de antienlace provoca un cambio en el orden de enlace de la molécula de oxígeno que se ve reflejado en la longitud de enlace O-O,⁴⁶ a su vez, esta longitud de enlace afecta a la frecuencia de vibración de la banda $\nu(\text{O-O})$, por tanto el modo de coordinación del oxígeno en el complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ queda establecido mediante la correlación de las distancias de enlace y frecuencia de vibración obtenidas para este compuesto con las correspondientes a las especies de oxígeno presentadas en la Tabla 4, la similitud entre las distancias de enlace y las frecuencias de vibración del peróxido y el complejo de Vaska sugieren que el compuesto $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ se describe más adecuadamente como un complejo peroxo de iridio(III).⁴⁷

Ahora bien, el modo de coordinación del O_2 al iridio en el complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ permite visualizar que en la activación de O_2 no se lleva a cabo la ruptura total entre los átomos del oxígeno; por esto, la reacción entre el oxígeno y el complejo de Vaska no se considera propiamente como una adición oxidante; Hartwig emplea el término *oxidative ligation* (ligación oxidante) (Esquema 3) para un tipo de reacción donde no se ve involucrada la ruptura total de enlaces. En este proceso un ligante aceptor π , como el O_2 , se coordina al centro metálico y pasa de ser neutro a dianiónico, mientras que el metal se oxida formalmente incrementando su estado de oxidación en dos unidades.³⁸



Esquema 3. Ligación oxidante del oxígeno con un metal de transición

Finalmente, en cuanto al aspecto cinético, la adición de oxígeno al complejo de Vaska, al igual que la adición oxidante de H_2 , sigue una cinética de segundo orden, por lo que obedece a la ley de rapidez: $r = k_2[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2][\text{O}_2]$.

Cuando la reacción se lleva a cabo en benceno el ΔH^\ddagger es de 13.1 Kcal/mol, y el ΔS^\ddagger tiene un valor del -21 ue.⁴⁸

2.3. Reacciones de adición oxidante en complejos de metales de transición

Actualmente, las reacciones de adición oxidante a distintos complejos organometálicos son generalizadas mediante un esquema análogo al correspondiente al del complejo de Vaska (Esquema 4), y no sólo eso, sino que queda establecida la eliminación reductora como reacción inversa a la adición oxidante. Cuando se lleva a cabo una adición oxidante, el estado de oxidación formal del metal incrementa en dos unidades, como ya se había mencionado, pasando de n a $n+2$, y tanto la cuenta electrónica como el número de coordinación del metal tienen un aumento de dos unidades cada uno. En la eliminación reductora ocurre lo inverso, disminuyendo en dos unidades tanto los estados de oxidación y de coordinación del metal como la cuenta electrónica.⁴¹



Reacción	Cambio en el estado de oxidación del metal	Cambio en el número de coordinación del metal	Cambio en la cuenta electrónica
Adición oxidante (AO)	+2	+2	+2
Eliminación reductora (ER)	-2	-2	-2

Esquema 4. Características principales de los procesos de adición oxidante y eliminación reductora de complejos mononucleares.³⁶

La adición oxidante (AO) y la eliminación reductora (ER), juegan papeles importantes como pasos claves en ciclos catalíticos y en diversas transformaciones sintéticas.⁴⁹ Este tipo de reacciones generalmente ocurre en complejos de metales de transición coordinativamente insaturados, la tendencia de los complejos de configuración d^8 para llevar a cabo reacciones de adición

oxidante depende marcadamente de la naturaleza del centro metálico y de los ligantes enlazados al mismo, de este modo los ligantes que aumentan la densidad electrónica del centro metálico mejoran la capacidad del metal para someterse a procesos de adición oxidante.⁴⁷

2.4. Activación de H₂ y O₂ con complejos de iridio(I)

El descubrimiento del complejo *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂] y los subsecuentes reportes de la activación reversible de H₂ y O₂ permitieron comprender y estudiar el proceso de adición oxidante de moléculas pequeñas, el hecho de que los complejos [Ir(H₂)(Cl)(CO)(PPh₃)₂] y [Ir(O₂)(Cl)(CO)(PPh₃)₂] pudieran ser aislados y fueran estables representó grandes ventajas, ya que esto permitió observar directamente las propiedades electrónicas y estereoquímicas de los novedosos complejos de iridio; todo lo anterior, a su vez, estimuló el surgimiento de investigación dirigida al entendimiento de los factores estéricos y electrónicos que determinan la activación reversible de moléculas pequeñas mediante complejos de iridio análogos al complejo de Vaska.^{48, 50-56}

Con el paso del tiempo la activación de H₂ y O₂ a complejos de metales de transición continuaría atrayendo gran atención, la cual se centraría principalmente en las propiedades electrónicas y estéricas de los ligantes enlazados al iridio, de ahí que en el transcurso de los años se han reportado diversa cantidad de complejos organometálicos de iridio(I) que contienen distintos tipos de ligantes, estos compuestos son capaces de llevar a cabo la activación de H₂⁵⁷⁻⁶¹, O₂⁶²⁻⁷⁰ ó de ambos⁷¹⁻⁷⁸ dando lugar a complejos dihidruro o peroxo.

2.4.1. Activación de moléculas pequeñas con complejos de iridio(I) con ligantes monoánionicos bidentados

Entre la creciente lista de compuestos de iridio(I) que activan H₂ y O₂ se encuentran un tipo de complejos que contienen en su estructura ligantes

monoaniónicos bidentados que pueden enlazarse a un centro metálico mediante dos átomos donadores dando lugar a la formación de quelatos, aportando tres electrones (cuenta covalente) al metal.

En los últimos años se han reportado distintos complejos de iridio(I) con ligantes monoánionicos bidentados: En 1997 Suardi y colaboradores reportaron la síntesis de una serie de complejos de iridio(I) tipo Vaska. Estos compuestos contienen el ligante N,N'-dietilditiocarbamato (Et₂-dtc) enlazado al centro metálico mediante dos átomos de azufre dando lugar a iridaciclos de cuatro miembros (Tabla 5).⁷⁹

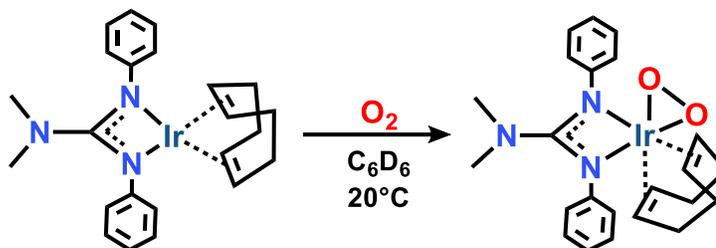
La Tabla 5 presenta las estructuras de cuatro complejos que contienen el ligante Et₂-dtc. El compuesto A no lleva a cabo la activación de moléculas pequeñas, pero se utilizó como precursor para la obtención de los complejos B, C y D; estos tres sí son capaces de activar H₂ y O₂.

El complejo B únicamente activa H₂, dando lugar a la formación de dos isómeros. La disposición *trans* o *cis* de las fosfinas en el dihidruro se ve reflejada en las constantes de acoplamiento ³¹P-¹H en RMN de fósforo-31.

La reacción del complejo C con H₂, a 323 K, da lugar a tres isómeros diferentes. Los estudios realizados para elucidar la selectividad de la adición oxidante de H₂ sobre el complejo C indicaron que hay un producto favorecido sobre los otros dos, éste es el dihidruro obtenido cuando la adición de H₂ al complejo C ocurre sobre el eje el S-Ir-CO, como resultado de la reacción de adición oxidante el CO y S quedan en posiciones *cis* mutuamente y *trans* a los hidruros.

Los complejos C y D reaccionan con O₂ dando lugar a la formación de los complejos peroxo correspondientes. El enlace η²-O₂ se confirmó mediante las bandas de IR ν(O-O) de los complejos peroxo de C y D que aparecen en 843 y 818 cm⁻¹, respectivamente.

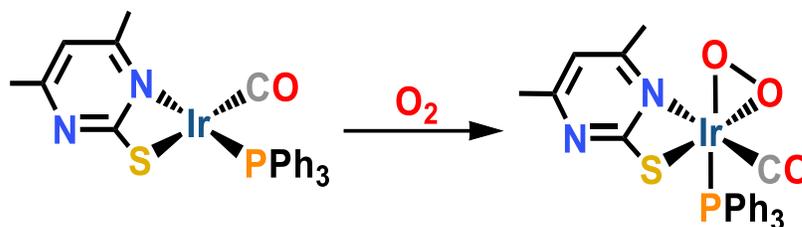
mediante la transferencia de uno de los átomos de oxígeno del compuesto peroxo a la trifenilfosfina.⁸⁰



Esquema 5. Activación de O₂ mediante el complejo [Ir(cod)(κ²-N,N'-guanidinato)]

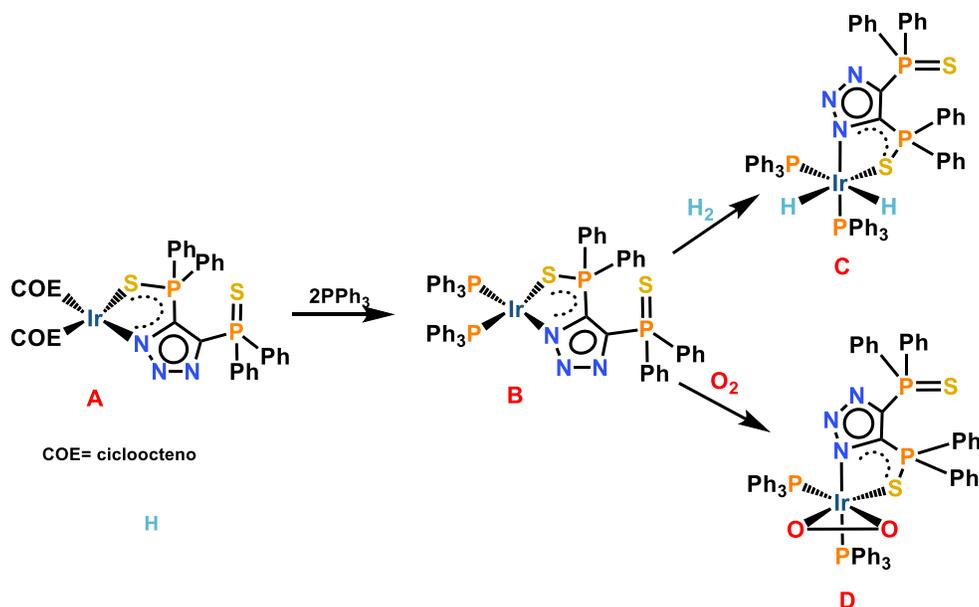
Rhode y colaboradores reportaron también un estudio centrado en las influencias estéricas y electrónicas que tienen los sustituyentes de los anillos fenólicos del ligante N,N-dialquil-N'-N''-diarilguanidinato en la reactividad de una serie de complejos de iridio(I). Encontraron que los complejos en donde el ligante aumenta la densidad electrónica del centro metálico reaccionan más rápido con oxígeno; de igual forma los efectos estéricos fueron evidentes, ya que los complejos en los cuales el ligante tiene enlazados sustituyentes voluminosos provoca que las reacciones frente a O₂ sean más lentas en comparación con las de complejos en los que el ligante posee sustituyentes menos impedidos.⁸¹ Los sustituyentes también afectan a la reversibilidad de la reacción frente a O₂; adicionalmente, algunos de los complejos peroxo son capaces de llevar a cabo la oxidación de ciclooctadieno a 4-cicloocten-1-ona.⁸²

No obstante, los ligantes mononoánionicos bidentados se pueden enlazar a los centros metálicos mediante dos átomos diferentes, por ejemplo, el ligante pirimidin-2-tiolato se coordina al iridio mediante nitrógeno y azufre (κ²-S-N). Este compuesto reacciona con O₂ para dar lugar al complejo peroxo correspondiente (Esquema 6).⁸³



Esquema 6. Activación de O₂ mediante el complejo [Ir(k²-S,N-SN₂C₄H(CH₃)₂)(CO)(PPh₃)]

Sumado a lo anterior, también se ha reportado la síntesis de otro complejo en donde el modo de coordinación del ligante es *k*²-S-N. Se trata del complejo [Ir(k²-S,N-(4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz))(PPh₃)₂], éste contiene al ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato (TzS), el cual se enlaza al iridio mediante azufre y nitrógeno para dar lugar a un iridaciclo de cinco miembros (compuesto B de la Esquema 7).⁸⁴



Esquema 7. Activación de moléculas pequeñas mediante el complejo [Ir(k²-S,N-(4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz))(PPh₃)₂]

El complejo A es estable por varias semanas, tanto al aire como a la humedad, en solución y en estado sólido. La reacción del complejo A con dos equivalentes de trifenilfosfina conduce a la sustitución de los ciclooctenos dando lugar al complejo B.

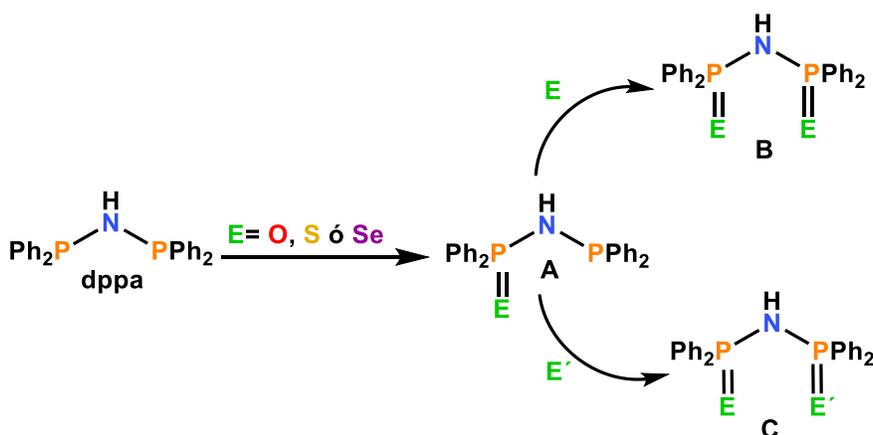
2. Antecedentes

La existencia de sinergia entre el ligante TzS y PPh_3 permite que el complejo B, a diferencia del complejo A, pueda llevar a cabo reacciones de adición oxidante intermolecular frente a especies como H_2 y O_2 (Esquema 7) dando lugar a los complejos de iridio(III) octaédricos correspondientes (C y D).

En relación con lo descrito anteriormente, existe otro tipo de ligantes que también contienen grupos fosfinoilo, $-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$, en su estructura y por tanto están estrechamente relacionados con los bis(difenilcalcogenofosfinoil)triazolatos, [4,5-($\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$) $_2$ Tz] $^-$; se trata de los dicalcogenoimidodifosfinatos y tienen la fórmula general [$\text{R}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{R}_2$] $^-$.

2.5. Ácidos imidodifosfínicos

La bis(difenilfosfino)amina (dppa) tiene dos átomos de fósforo que pueden ser oxidados secuencialmente (Esquema 8). Por un lado, la oxidación de un solo átomo de fósforo de la dppa conduce a derivados monooxidados (A), mientras que la oxidación de los dos átomos de fósforo (B cuando los dos calcógenos son iguales y C cuando son diferentes entre sí) conduce a compuestos del tipo $[R_2(E)PNHP(E)R_2]$. Estos derivados calcogenados de la dppa reciben el nombre de ácidos imidodifosfínicos.⁸⁵ La síntesis y estudios espectroscópicos de algunos ácidos imidodifosfínicos fueron descritos por primera vez por Schmidpeter en la década de 1960.⁸⁶

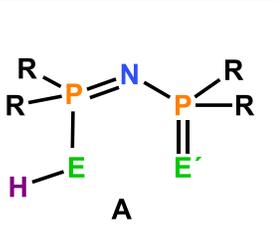
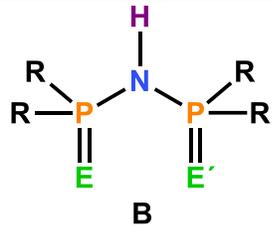
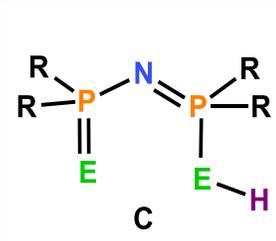


Esquema 8. Obtención de los ácidos imidodifosfínicos mediante oxidación de la dppa

2.5.1. Estructura de los ácidos imidodifosfínicos

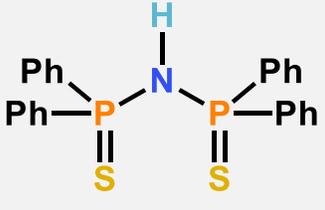
La estructura de los ácidos imidodifosfínicos ha sido estudiada mediante difracción de rayos X y por métodos espectroscópicos. Estas técnicas en conjunto han mostrado que el hidrógeno de los ácidos imidodifosfínicos puede estar enlazado ya sea al átomo de nitrógeno o a cualquiera de los dos calcógenos, lo que permite la existencia de tres formas tautoméricas (Tabla 6), dependiendo de los dos calcógenos, así como de los sustituyentes R enlazados a los fósforos.⁸⁶

Tabla 6. Formas tautoméricas de los ácidos imidodifosfínicos

Formas tautoméricas de los ácidos imidodifosfínicos	 A	 B	 C
Sustituyentes orgánicos (R)	Calcógenos	Tautómeros posibles	Tautómero favorecido
R iguales	E=E'	A y B	B
R diferentes	E≠E'	A, B, C	B

En el caso de los ácidos donde los calcógenos son iguales, las espectroscopías de IR y RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (Tabla 7) aportaron la evidencia que permitió establecer que, tanto en estado sólido como en disolución, el protón se encuentra enlazado al átomo de nitrógeno. Lo anterior fue confirmado mediante difracción de rayos X, donde también se encontró que el esqueleto E-P-N-P-E tiene una conformación anti con un ángulo de torsión E-P...P-E' de 153.7° .⁸⁷

Tabla 7. Caracterización espectroscópica del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico. Las frecuencias de absorción en IR están dadas en cm^{-1} .

	Espectroscopía de IR		
	PN	P=S	PNP
	928 922	652	503
Espectroscopía de RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$			
Disolvente: THF-d8 55.1 ppm,s			

2.5.2. 1,3-Dicalcogenoimidodifosfinatos

Los dicalcogenoimidodifosfinatos son considerados como análogos inorgánicos del acetilacetato (acac). Estos ligantes se obtienen mediante la desprotonación de los ácidos imidodifosfínicos con bases fuertes como n-butil-litio, metóxido de sodio y terbutóxido de potasio⁸⁸. Los imidodifosfinatos derivados de los ácidos imidodifosfínicos son de especial interés puesto que pueden formar complejos con una gran variedad de metales tanto de transición como del grupo principal.⁸⁶

Una característica especial de los imidodifosfinatos es que suelen formar quelatos en los cuales la carga negativa está deslocalizada en el esqueleto E-P-N-P-E. Esta deslocalización puede ser modificada mediante la variación de los calcógenos y de los grupos R, sumado a lo anterior, la flexibilidad estructural del esqueleto E-P-N-P-E permite ángulos de mordida que varían entre 90° y >109.5° teniendo como consecuencia la formación de complejos quelato de diversas geometrías, así como de metalaciclos con distintas conformaciones (bote, silla, bote torcido).⁸⁹

Algunos complejos con ligantes imidodifosfinato tienen aplicaciones en catálisis⁹⁰ como agentes de desplazamiento en RMN para ácidos carboxílicos⁹¹ y en tecnologías aplicadas a la extracción selectiva de metales.⁹²

2.5.3. Modos de coordinación de los ligantes imidodifosfinato

Los aniones $[R_2P(E)NP(E)R_2]^-$ son ligantes muy versátiles, ya que poseen la capacidad de enlazarse a un centro metálico, ya sea a través de los átomos de calcógeno o por medio del átomo de nitrógeno. Lo anterior permite la existencia de una gran diversidad de complejos con ligantes imidodifosfinato que presentan modos de coordinación muy variados (Tabla 8), siendo lo más común la formación de anillos de seis miembros (A ó B), mediante el enlace de ambos calcógenos al centro metálico.

Tabla 8. Modos de coordinación de los aniones imidodifosfinato ⁹³. Adaptado de la referencia citada.

Modo de coordinación		Ejemplo
A	Monometálica biconectiva	
B		
C	Bimetálica biconectiva	
D	Bimetálica tetraconectiva	
E	Trimetálica	
F	Bimetálica monoconectiva	
G	Monometálica triconectiva	
H	Monometálica monoconectiva	

2.5.4. Tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio

Para fines de la realización de este trabajo, es de particular interés el tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio $K[Ph_2(S)PNP(S)Ph_2]$. Su preparación se lleva a cabo mediante la desprotonación del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico con terbutóxido de potasio.⁹⁴

Los estudios de difracción de rayos X del compuesto $K[Ph_2(S)PNP(S)Ph_2]$ permitieron observar que la formación de la sal de potasio provoca un cambio en la conformación de la cadena S-P-N-P-S pasando de *anti* (en $[Ph_2(S)PNP(S)Ph_2]$) a *syn*, donde ambos átomos de azufre se encuentran coordinados al potasio formando un anillo distorsionado de seis miembros, a su vez, los átomos de potasio y azufre localizados en las moléculas adyacentes están enlazados y forman anillos de cuatro miembros, K_2S_2 , que interaccionan entre ellos para formar una estructura polimérica en forma de escalera.⁹⁵ (Figura 3).

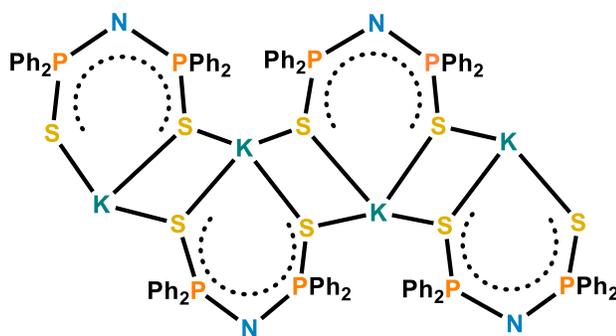


Figura 3. Estructura polimérica del complejo $K[Ph_2(S)PNP(S)Ph_2]$

La desprotonación del ácido $[Ph_2(S)PNHP(S)Ph_2]$ provoca una contracción en el ángulo de enlace P-N-P y un incremento en el ángulo N-P-S. La deslocalización electrónica a lo largo del fragmento S-P-N-P-S se ve reflejada en las longitudes de enlace P-N y P-S, las distancias P-N son más largas en la sal que en el ácido, mientras que las distancias de enlace P-S son más cortas en la sal que en el ácido (Tabla 9)

Tabla 9. Ángulos de enlace y longitudes de enlace para los compuestos $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNHP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ ⁹⁶ y $\text{K}[\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ ⁹⁵

Complejo	P-N-P (°)	N-P-S (°)	P-N (Å)	P-S (Å)	M-S (Å)
$[\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNHP}(\text{S})\text{Ph}_2]$	132.68	114.7(1) 115.3(1)	1.672(2) 1.683(2)	1.950(1) 1.937(1)	----
$\text{K}[\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2]$	128.6(2)	120.7(1)	1.592(2)	1.978(1)	3.203(1) 3.279(1)

Finalmente, es importante mencionar que el ligante ditionimidodifosfinato posee un ángulo de mordida S...S de 3.7 a 4 Å, el que es más largo en comparación con el correspondiente a los ligantes 1,1-ditionolato (R_2PS_2^-), y tiende a coordinarse como ligante bidentado para dar paso a la formación de metalacillos de seis miembros.⁸⁸

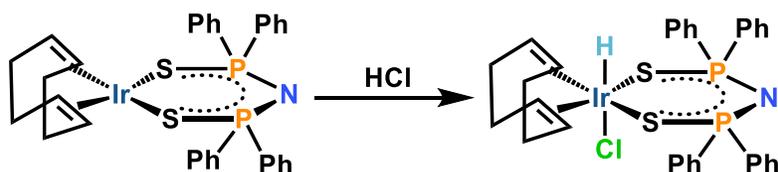
2.5.5. Activación de moléculas pequeñas por medio de complejos de iridio(I) con ligantes imidodifosfinato

Los imidodifosfinatos de fórmula general $[\text{Ph}_2(\text{E})\text{PNP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$ (E= O, S ó Se) usualmente se caracterizan por su alta estabilidad química y térmica. Adicionalmente, la preparación de estos ligantes no es complicada. Particularmente los ligantes ditionimidodifosfinato son interesantes debido a que poseen propiedades estructurales que los hacen únicos entre los ligantes que se enlazan a los centros metálicos mediante átomos de azufre.⁹⁷

Como ya se mencionó, el ligante ditionimidodifosfinato exhibe una química de coordinación muy versátil. La flexibilidad del anillo S-P-N-P-S así como su ángulo de mordida son factores estructurales que influyen en la formación de complejos con diferentes geometrías y conformaciones del anillo, por otro lado, los ligantes ditionimidodifosfinato tienen la capacidad de modular la densidad electrónica de los centros metálicos a los que se coordinan, principalmente a través de grupos fosfinoilo $-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$. Lo anterior tiene impacto en la reactividad de los complejos organometálicos que contienen este tipo de ligantes. Sin embargo, a

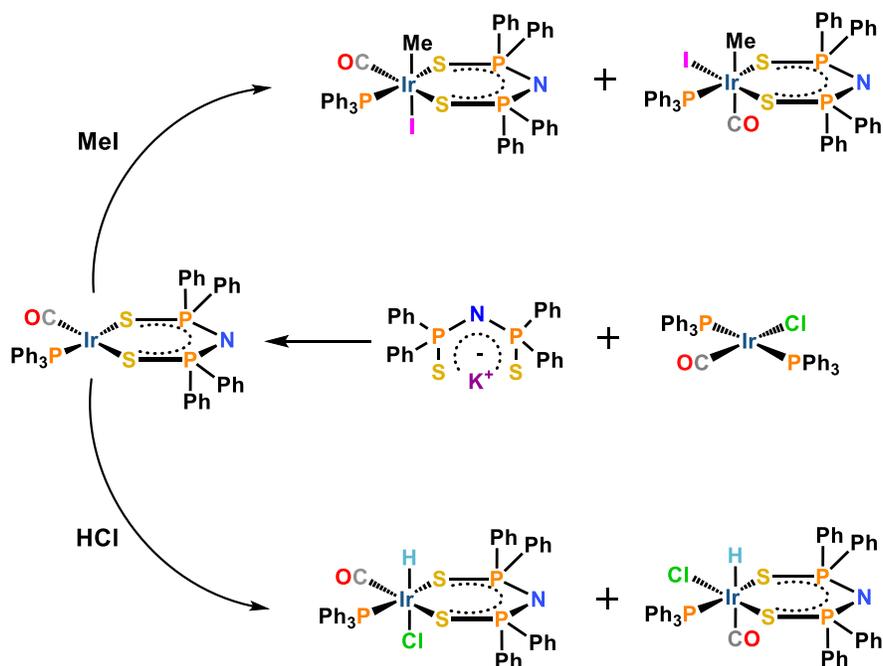
pesar de todas estas características existen relativamente pocos ejemplos de complejos de iridio(I) con este ligante.⁹⁸⁻⁹⁹

Entre los complejos con ligantes imidodifosfinato se encuentran algunos que pueden llevar a cabo la activación de moléculas pequeñas. Cheung y colaboradores reportaron la síntesis de distintos complejos de iridio con ligantes imidodifosfinato. Por una parte, el tratamiento del dímero $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Cl})]_2$ con dos equivalentes de tetrafenilditioimidodifosfinato de sodio da lugar al complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]$, el que reacciona con HCl por medio de una adición oxidante¹⁰⁰ (Esquema 9).



Esquema 9. Reacción de adición oxidante de HCl sobre el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{P}\text{SPh}_2)_2\}]$

Por otro lado, los mismos autores también reportaron la preparación del complejo $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]$, el que es semejante al complejo de Vaska y reacciona con MeI y HCl para dar lugar a los complejos octaédricos correspondientes, en estas reacciones se obtienen dos isómeros como se muestra en el Esquema 10.



Esquema 10. Reacciones de adición oxidante sobre el complejo $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]$

2.6. Propiedades de las fosfinas

Las fosfinas se encuentran entre los ligantes auxiliares más importantes en la Química Organometálica. El átomo de fósforo mediante el cual se enlazan las fosfinas a los centros metálicos es blando, por lo que las fosfinas suelen formar complejos estables con los metales transición que se encuentran en bajos estados de oxidación.³⁸

Las propiedades electrónicas y estéricas de las fosfinas tienen un efecto considerable en la reactividad de los complejos organometálicos. Por un lado, el factor electrónico puede verse reflejado en el cambio de los sustituyentes de los átomos de fósforo de las fosfinas. En ese sentido, las arilfosfinas son menos nucleofílicas que las alquilfosfinas. Por otro lado, Tolman introdujo el concepto de ángulo de cono como una medida cuantitativa de los requerimientos estéricos en fosfinas terciarias en relación con su poder nucleofílico: entre más voluminosa una fosfina, menor será su poder nucleofílico.¹⁰¹

2.6.1. Fosfinas bidentadas

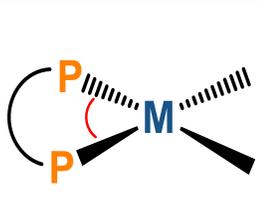
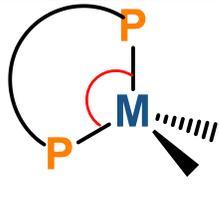
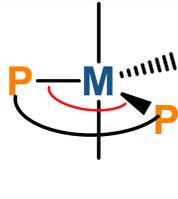
Un ligante puede contener dos átomos de fósforo terciarios, se denominan bidentados y tienen la particularidad de enlazarse al metal formando quelatos, por esto también se les denomina ligantes quelatantes.

A menudo se encuentran diferencias en reactividad entre complejos organometálicos que contienen dos monofosfinas y complejos que contienen una fosfina bidentada. Por ejemplo, las difosfinas ofrecen más control sobre la regio y estéreo selectividad en muchas reacciones catalíticas. La principal diferencia entre los ligantes mono y bidentados es el esqueleto de estos últimos; pues, debido a su estructura, los dos átomos de fósforo se encuentran a una distancia específica.¹⁰²

El ángulo de cono también puede ser determinado para cada átomo de una fosfina bidentada y, a su vez, este valor es dependiente del ángulo de mordida P-M-P. Este ángulo es mejor conocido como ángulo natural de mordida y se define como el ángulo de quelatación preferido por un determinado ligante bidentado y sólo depende de las restricciones del esqueleto del ligante. Esta definición se basa únicamente en la consideración de factores estéricos.¹⁰³

El ángulo de mordida P-M-P en un complejo organometálico depende tanto de las preferencias del ligante como del centro metálico. En el caso del ligante, el ángulo está determinado principalmente por las restricciones impuestas por la cadena espaciadora del mismo y por la repulsión estérica entre los sustituyentes en los átomos de fósforo y/o el esqueleto. Por otro lado, el ángulo de mordida preferido del metal está determinado principalmente por los requisitos electrónicos, es decir, la naturaleza y el número de orbitales *d* involucrados en la formación de los orbitales moleculares. El ángulo de mordida preferido por el metal para los ligantes bidentados *cis*-coordinados es 90° en un complejo plano cuadrado u octaédrico, 109° en un complejo tetraédrico y 120° para la coordinación *bis*-ecuatorial en un complejo con geometría de bipirámide trigonal¹⁰² (Tabla 10).

Tabla 10. Ángulos de mordida preferidos por metales.¹⁰⁴

			
Geometría	Plana cuadrada	Tetraédrica	Bipirámide trigonal
Ángulo de mordida preferido	P-M-P = 90°	P-M-P = 109.5 °	P-M-P = 120 °

Dentro de los ligantes bidentados, algunos han sido diseñados para ocupar los sitios de coordinación cis en complejos de geometría plana cuadrada y octaédrica, dentro de estos se encuentra el ligante 1,2-Bis-(difenilfosfino)etano (dppe). El ligante dppe normalmente forma complejos *cis* quelato con un ángulo de mordida P-M-P de alrededor de 85° debido a la formación de un metalaciclo rígido de cinco miembros.¹⁰⁴

3. Hipótesis

El complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ reaccionará con el 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano (dppe) mediante una reacción de sustitución del ligante COD para dar lugar a la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$, éste último tendrá la posibilidad de llevar a cabo la activación de hidrógeno y oxígeno para formar los complejos dihiruro y peroxo, respectivamente.

4. Objetivos

4.1. General

Sintetizar complejos de iridio(I) que contengan el ligante ditionimidodifosfinato para posteriormente evaluar su reactividad frente a H₂ y O₂

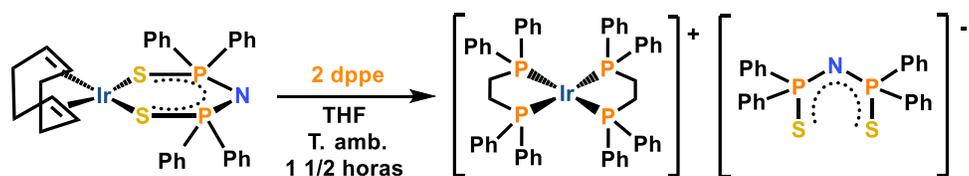
4.2. Particulares

- Llevar a cabo la síntesis del dímero $[(\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD}))_2]$ (COD = ciclooctadieno) y de la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{P}(\text{SPh}_2)_2)\}]$ los cuales serán utilizados como materiales de partida para sintetizar el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{P}(\text{SPh}_2)_2)\}]$.
- Estudiar la reactividad del precursor metálico $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{P}(\text{SPh}_2)_2)\}]$ frente al ligante 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano (dppe).
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante diferentes técnicas analíticas y, posteriormente evaluar su capacidad como activantes de moléculas pequeñas.

5. Reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (1) frente al 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano (dppe)

5.1. Resultados y discusión

El complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ (complejo 2) se obtuvo a partir de la reacción entre el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$, (1), y dos equivalentes de dppe (Esquema 11) en THF con un rendimiento del 51%. El complejo (2) es un sólido de color anaranjado brillante el cual funde, con descomposición, en un intervalo de temperaturas entre 249 y 252 °C; es soluble en CH_2Cl_2 y CHCl_3 , poco soluble en THF, tolueno y benceno e insoluble en hexano y éter etílico. Es poco estable tanto en disolución como en estado sólido, ya que en ambos casos se oxida dando lugar a la formación del complejo peroxo correspondiente cuya reactividad se abordará en capítulos posteriores.



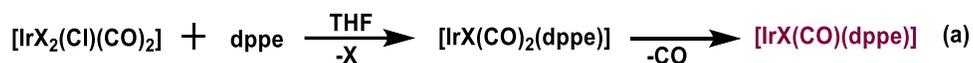
Esquema 11. Reacción del complejo (1) frente al dppe.

La obtención del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ implica la sustitución de los ligandos COD y $[\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ presentes en el precursor metálico $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$. La sustitución del COD no es sorprendente, lo que resulta interesante, es la sustitución del fragmento $[\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$.

5. Resultados y discusión

En la literatura se han reportado algunos ejemplos de complejos de iridio(I), con distintos tipos de ligantes enlazados al centro metálico, que exhiben una reactividad semejante frente al ligante dppe, es decir, tienen preferencia por la formación del complejo catiónico disustituido $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$.

Como primer ejemplo, la reacción (a) de la Ecuación 2 muestra la síntesis de compuestos del tipo $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{dppe})]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente los rendimientos disminuyen debido a la tendencia del dppe a formar complejos disustituidos (b), cuando X es Cl el complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{dppe})]$ evoluciona completamente al compuesto disustituido, de tal forma que $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{dppe})]$ únicamente se obtiene con rendimiento del 40% cuando la reacción entre $[\text{IrX}_2(\text{Cl})(\text{CO})_2]$ y la dppe se lleva a cabo a -80°C bajo atmósfera de CO.³⁷



Ecuación 2. Reactividad del ligante dppe frente a complejos de iridio

El siguiente ejemplo lo proporciona el complejo de Vaska, $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})(\text{CO})]$; pues es bien conocido que éste puede llevar a cabo reacciones de sustitución de los ligantes PPh_3 . Se esperaría, entonces que a partir de la reacción entre $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})(\text{CO})]$ y dppe el producto obtenido fuera $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{dppe})]$, análogo al reportado para rodio $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{dppe})]$. Sin embargo cuando el complejo de Vaska reacciona con dppe en vez de obtenerse un complejo monosustituido, se obtiene el quelato $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ con dos anillos, en el cual se puede sugerir que la fuerza que dirige la reacción es la formación de anillos de cinco miembros.¹⁰⁵

La reactividad previamente descrita fue publicada por Vaska y Catone en 1966. La Ecuación 3 muestra la ruta sintética que conduce a la obtención del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$, este procedimiento se lleva a cabo a partir del tratamiento del complejo $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})(\text{CO})]$ con dos equivalentes de dppe en

5. Resultados y discusión

benceno a 25°C, esta reacción da lugar a la formación de un complejo pentacoordinado de color blanco, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$, mismo que al ser calentado a 100°C en una mezcla 10:1 de tolueno-propanol lleva a la formación de un precipitado de color anaranjado brillante, el compuesto catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$.¹⁰⁶ El proceso antes descrito ha sido ampliamente utilizado para preparar este tipo de complejos catiónicos, con el paso adicional de la reacción de intercambio del anión.¹⁰⁷



Ecuación 3. Ruta de síntesis para la preparación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$

Por otro lado, Morandini reportó que el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ se puede preparar fácilmente a partir del dímero $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ en tolueno a temperatura ambiente en presencia de un exceso de difosfina. En este caso se obtienen complejos de color anaranjado del tipo $[\text{Ir}(\text{difosfina})_2]\text{Cl}$ que se comportan como electrolitos 1:1 en disolución de metanol.¹⁰⁸

Considerando lo descrito en el párrafo anterior, la dppe puede desplazar ligantes alqueno, por lo tanto, es lógico pensar que la adición de dppe a precursores como $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\text{COD})]$ y $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\text{COE})_2$, dará como producto el complejo $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{dppe})]$, sin embargo, esto no sucede, ya que la dppe sustituye tanto a los ligantes olefínicos (COD y COE) como al Cp, dando lugar a la formación del compuesto catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cp}$, donde el Cp se encuentra como anión.¹⁰⁸

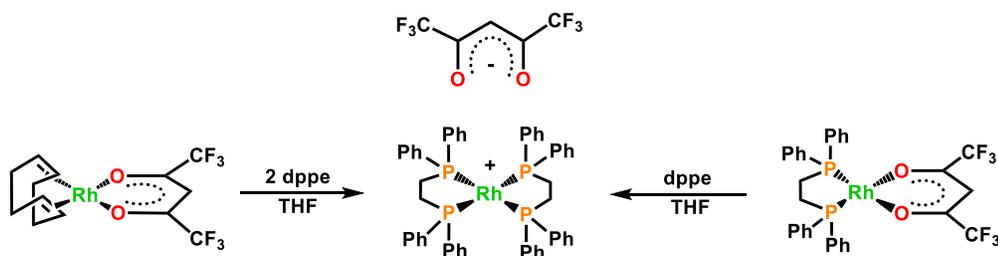
Respecto a lo anterior, algunos años antes, Ibers *et al.* reportaron la síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Me})(\text{dppe})_2]$. Motivados por obtener el compuesto análogo $[\text{Ir}(\text{Cp})(\text{dppe})_2]$ llevaron a cabo la reacción entre $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ y LiCp en THF, sin embargo, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del compuesto obtenido es muy semejante al del material de partida, observándose un singulete en 50 ppm, hecho

5. Resultados y discusión

que es indicativo de la presencia de la especie catiónica $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$, en donde el Cp^- , se encuentra como contraión en vez de estar enlazado al metal.¹⁰⁹

Ahora bien, es claro que la reactividad del ligante dppe frente a complejos de iridio(I) es un caso particular, y pese a los ejemplos proporcionados anteriormente, el ejemplo más apropiado para ilustrar la situación del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato es el que ocurre en los complejos de iridio con el ligante acetilacetonato (acac); ligante monoaniónico bidentado. En ese sentido, Geier y colaboradores reportaron que la reacción entre el precursor metálico $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{COE})_2]$ y un equivalente de dppe en THF provoca la sustitución tanto de los ciclooctenos como del acac, con lo cual se forma el compuesto catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{acac}]$ en vez del complejo monosustituido $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{dppe})]$. La obtención del complejo $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{dppe})]$ únicamente se logró empleando un reactor de microondas y temperaturas elevadas (125 °C).¹¹⁰

Finalmente, y antes de comentar otros aspectos de la reactividad del complejo (1), $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{P}\text{SPh}_2)_2\}]$, frente al ligante dppe; es interesante mencionar que los complejos de rodio(I) con ligantes hexafluoroacetato, hfacac, (otro tipo de ligante monoaniónico bidentado) reaccionan frente a diversas fosfinas bidentadas, entre ellas la dppe, de manera semejante a lo que ocurre en el caso de los complejos de iridio con acetilacetonato (Esquema 12). En este estudio se encontró que la formación del complejo catiónico ocurre independientemente de si el complejo ya tiene una fosfina previamente enlazada al metal o si, en lugar de ésta, el ciclooctadieno está coordinado al centro metálico. En ambos casos el ligante hfacac sale de la esfera de coordinación quedando como contraión.¹¹¹



Esquema 12. Reactividad de complejos de rodio con trifluoroacetilacetonato frente al ligante dppe

5. Resultados y discusión

En este punto, ya se han presentado ejemplos variados de la reactividad del ligante dppe frente a complejos de iridio(I). Tomando en cuenta los ejemplos revisados, se puede llegar a la conclusión que la formación del compuesto catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ está favorecida por la presencia de ciclos de cinco miembros: La formación del complejo (2), $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$, entonces, estaría favorecida por tales anillos de cinco miembros. La formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}]$ implica la presencia del anillo de seis miembros con el imidodifosfinato coordinado al centro metálico por ambos átomos de azufre, por lo que no se ve como la especie favorecida.

Claramente existe otro factor que también juega un papel importante en la reactividad de las difosfinas: sus propiedades electrónicas.¹¹² El poder nucleofílico del dppe es mayor que el del ligante $\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2$, de acuerdo con su preferencia sobre este último para coordinarse al iridio.

Por otro lado, en el Esquema 11 se muestra que se utilizaron dos equivalentes de dppe por uno del complejo (1), esto debido a que tales condiciones de reacción son las que mejor permiten obtener el complejo (2), sin embargo, la reacción del complejo (1) y el dppe en relación equimolar, también se llevó a cabo (Figura 4).

En el espectro de la Figura 4 se observa la presencia de los complejos $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ y $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+[\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]^-$. Se propone que el desplazamiento de 49.91 ppm, corresponde a los fósforos de la dppe tanto del fragmento $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ como del catión $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+$, para este último, se ha observado que el desplazamiento químico correspondiente a los fósforos de la dppe del fragmento $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+$ en complejos semejantes a $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+[\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]^-$ es de alrededor de 47 ppm.¹¹³

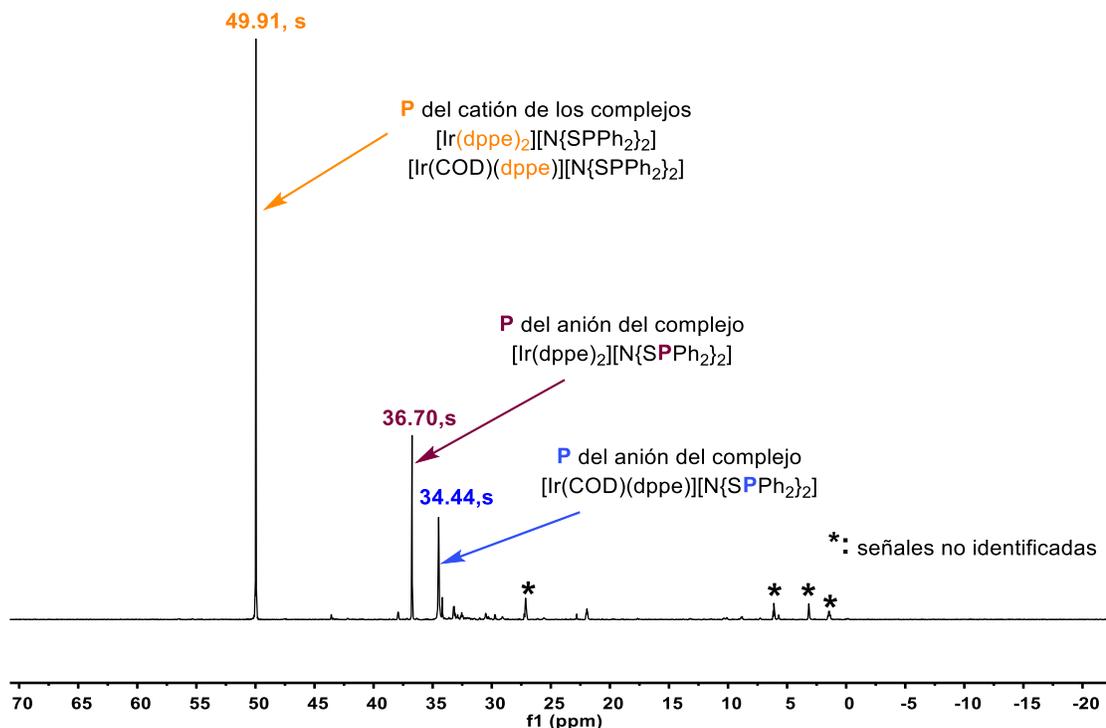


Figura 4. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C y 161.98 MHz, de la mezcla de la reacción del complejo (1) frente a un equivalente de dppe

El seguimiento mediante RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del transcurso de la reacción del complejo (1) con un equivalente de dppe (Figura 5), muestra que los complejos $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+[\text{N}(\text{P}^-\text{SPh}_2)_2]^-$ y $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+[\text{N}(\text{P}^-\text{SPh}_2)_2]^-$ se forman al mismo tiempo, sin embargo, este último es el producto mayoritario de la reacción. La separación de la mezcla de productos obtenida en esta reacción no se logró.

Las señales del seguimiento de reacción de la Figura 5 parecen estar acopladas; esto se debe a que los experimentos de RMN presentados en el seguimiento se adquirieron en THF no deuterado sin desgasificar, sin embargo y de acuerdo con nuestra experiencia previa, estas señales son simples

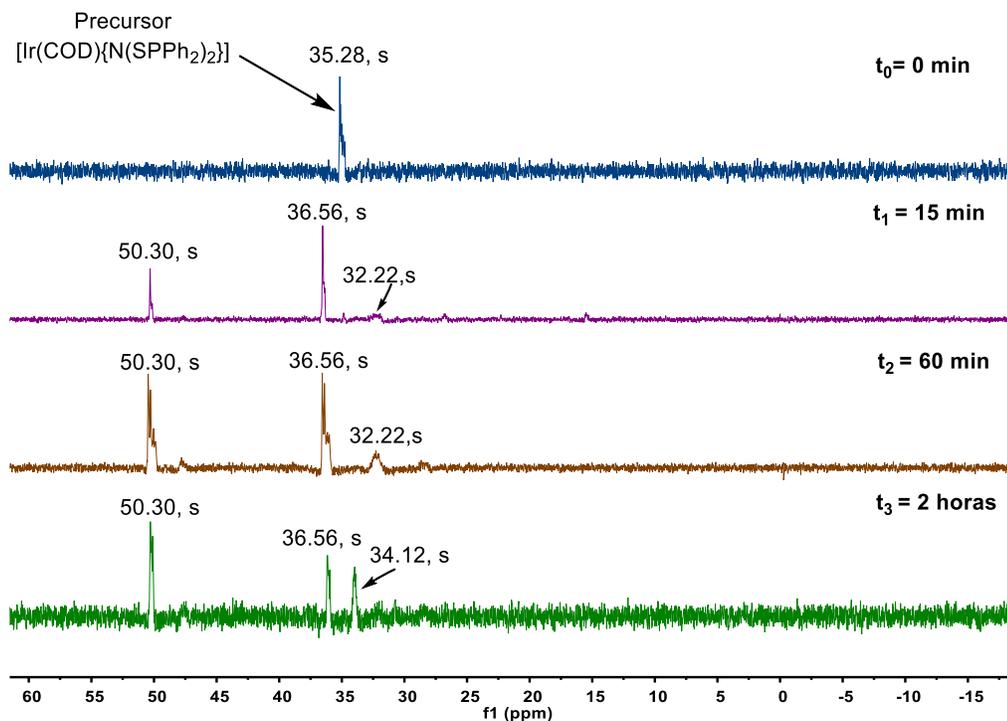


Figura 5. Seguimiento de la reacción entre el complejo 1 y un equivalente de dppe en THF no deuterado mediante RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, a 25°C y 161.98 MHz.

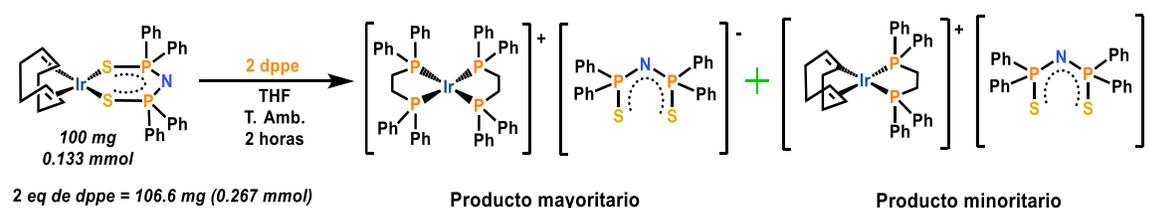
El espectro del tiempo cero corresponde al precursor metálico $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ en THF que aparece como singulete en un desplazamiento de 35.28 ppm. A la disolución del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ se le agregó un equivalente de dppe disuelto en THF. Al adicionar la difosfina se observó un cambio inmediato en el color de la reacción: de amarillo oscuro a anaranjado brillante.

A los 15 minutos, después de la adición del dppe, se adquirió el segundo espectro. Se observa la aparición de tres señales de resonancia; para el complejo $[\text{Ir}(\text{COD}(\text{dppe}))^+\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}^-]$ las señales del catión aparecen alrededor de 50.3 ppm, mientras que el anión presenta una señal en 32.22 ppm; ya no se observa la señal del complejo de partida ni dppe libre. La formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}^-]$ se detecta por la aparición de otra señal, en 36.56 ppm asignada a los núcleos de fósforo-31 del ligante $\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}$, mientras que el correspondiente catión aparece alrededor de 50.0 ppm.

5. Resultados y discusión

A los 60 min de reacción existen ambas especies: $[\text{IrCOD}(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]^-$ y $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]^-$ estando este último en mayor proporción. Finalmente, a las 2 h de reacción, no existe un cambio significativo en las señales, lo que implica que se llega a un equilibrio entre ambas especies. La presencia de dppe en el medio de reacción lleva a la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]^-$ (2).

El Esquema 13 presenta las condiciones de reacción que permiten separar la mezcla de complejos $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]^-$ y $[\text{IrCOD}(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]^-$.



Esquema 13. Reactividad del complejo (1) frente a dppe.

Cuando la reacción entre dos equivalentes de dppe y un equivalente del complejo (1) se lleva a cabo en disoluciones de mayor concentración (se empleó el doble de la cantidad de difosfina y de precursor reportadas en la sección experimental en el mismo volumen de THF) a los 80 minutos de reacción, aproximadamente, se observó la presencia de precipitado en el medio de reacción.

El precipitado resultante de la reacción descrita en el párrafo anterior, es un sólido de color amarillo claro, sin embargo también se observó la presencia de sólido anaranjado, el sólido obtenido se lavó con THF (3 x 4 mL) y hexano (3x 4 mL) y se secó en vacío, después de este proceso se obtuvo el complejo un sólido de color amarillo muy claro.

El complejo aislado se analizó mediante espectrometría de masas empleando los métodos de ionización FAB^+ y FAB^- , en el primer caso se obtuvo el espectro de la Figura 6 el cual muestra un ion en una relación m/z de 699 la cual

5. Resultados y discusión

es consistente con la masa del fragmento catiónico $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]^+$, para el método FAB^- se obtuvo el espectro de la Figura 7, en el cual aparece un ion en una relación m/z de 448 el cual corresponde a la masa del anión $[\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]^-$.

El complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ es un producto minoritario de la reacción entre el complejo (1) y 2 equivalentes de dppe, ya que sólo se logra obtener con un rendimiento del 13%; es un sólido de color amarillo muy claro que funde, con descomposición, en un intervalo de temperaturas de 152 y 155 °C y es soluble en CH_2Cl_2 , CHCl_3 , tolueno y benceno, muy poco soluble en THF e insoluble en hexano.

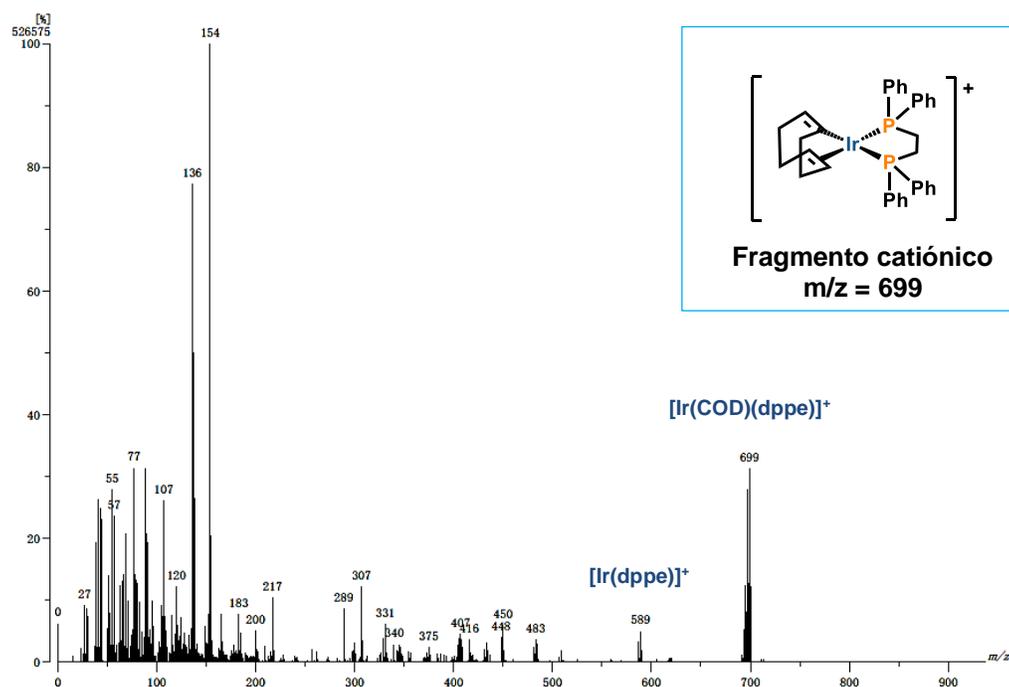


Figura 6. Espectro de masas FAB^+ del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$

5. Resultados y discusión

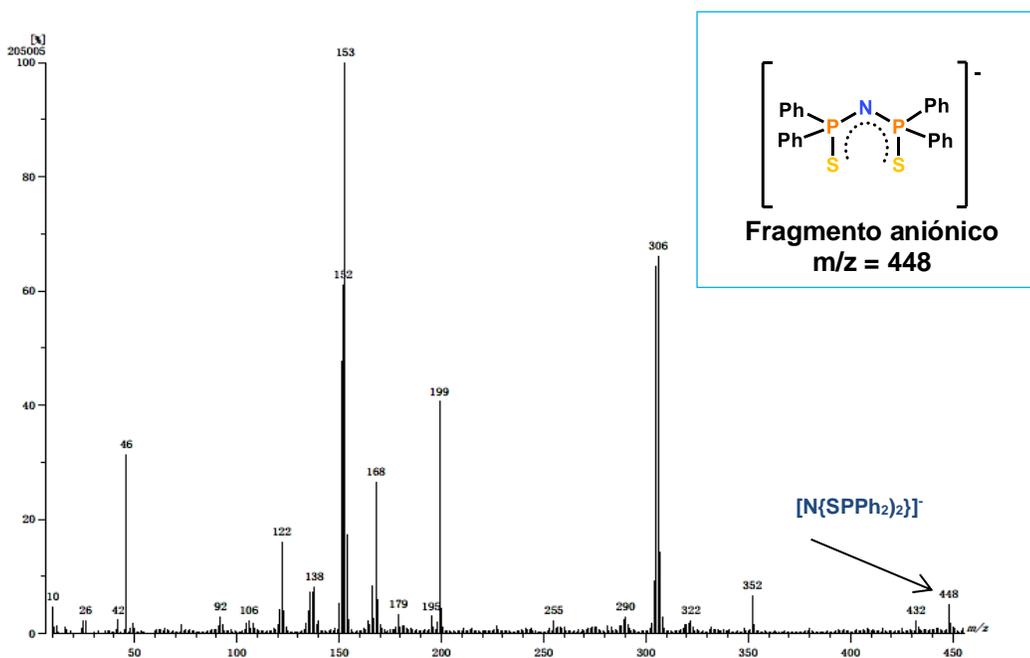
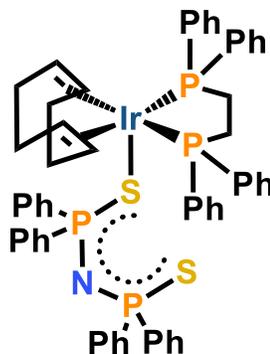
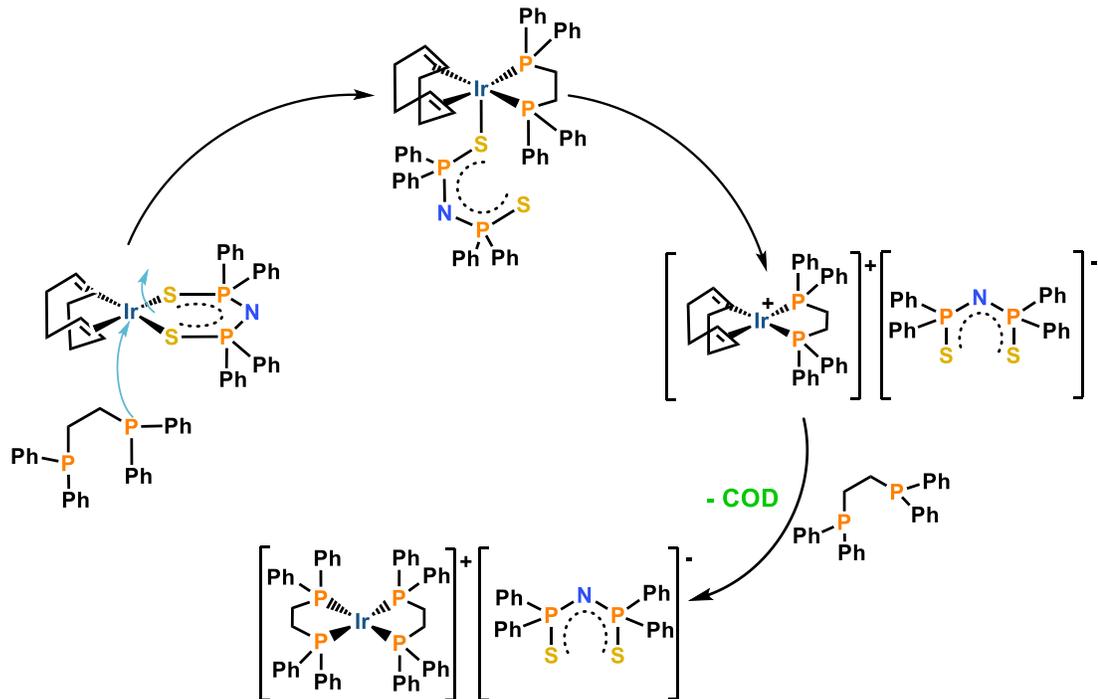


Figura 7. Espectro de masas FAB⁻ del complejo [Ir(COD)(dppe)][N(PSPH₂)₂]

Adicionalmente se pudieron obtener cristales adecuados para la determinación por análisis de rayos X de cristal único de la siguiente especie:



Este resultado, junto con el seguimiento de reacción por RMN de ³¹P-¹H} anteriormente discutido, nos permite proponer el mecanismo de reacción del Esquema 14 para la transformación del complejo [Ir(COD){N(PSPH₂)₂}] (1) al complejo [Ir(dppe)₂][N(PSPH₂)₂] (2) cuando el primero se hace reaccionar con dppe en una relación molar 2:1, dppe/[Ir(COD){N(PSPH₂)₂}]



Esquema 14: Mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$

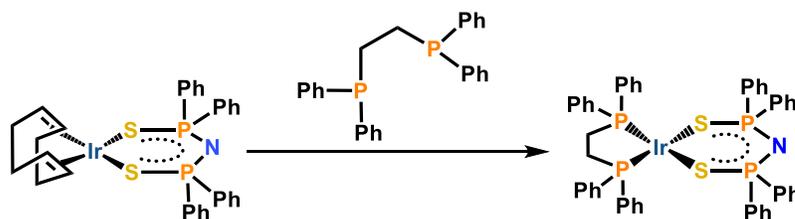
Como se observa en el Esquema anterior, el primer paso de reacción consiste en la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$, y para la formación de éste, se tiene la formación de un complejo pentacoordinado donde el tetrafenilditioimidodifosfinato se encuentra monocoordinado. En un siguiente paso de reacción, este ligante monocoordinado sale de la esfera de coordinación para formar el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ el cual en presencia de dppe reacciona por sustitución del COD para formar el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (2).

Considerando la información de los párrafos anteriores, la reactividad encontrada para el complejo (1) frente a dppe invalida la hipótesis planteada al inicio de este trabajo (Esquema 15). En el Esquema 15 se presenta una reacción que implica la sustitución de ligante, en donde la dppe reacciona con el complejo 1 desplazando al COD, para formar el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$. Este

5. Resultados y discusión

comportamiento se propuso a partir de la reactividad observada en los complejos de iridio(I) que contienen el ligante dietilditiocarbamato (Et_2dtc), reportados por Suardi.¹¹⁴ Los derivados de iridio(I) con el ligante dietilditiocarbamato se sintetizan por sustitución del ciclooctadieno con diversas fosfinas o CO a partir del precursor $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{Et}_2\text{dtc})]$ y, en el caso particular de la dppe, se obtiene el complejo plano cuadrado $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Et}_2\text{dtc})]$.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, es posible afirmar que la reactividad de los complejos de iridio(I) con los ligantes dietilditiocarbamato y ditiimidodifosfinato, frente a dppe no es semejante, a pesar de que son ligantes semejantes, en lo que a modo de coordinación se refiere, puesto que ambos se enlazan a los centros metálicos mediante los dos átomos de azufre, $\kappa^2\text{-S,S'}$.



Esquema 15. Hipótesis de reactividad del complejo 1 frente a dppe.

Como conclusión: no importa si al precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}_2]$ se agrega un equivalente o dos de dppe, la reacción implica la formación del producto intermedio $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})]\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$, el cual en presencia de un exceso de dppe da como producto principal el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$. En ese sentido, la forma más adecuada de sintetizar el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ sería partir de un precursor que tenga previamente enlazados el ligante dppe y otro ligante que sea susceptible de ser sustituido por $[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]$, pues así se evitaría que la dppe se encontrara libre en el medio de reacción y por ende no formaría el complejo catiónico disustituído (2) $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$.

En 2004 Pereira y colaboradores reportaron la preparación del complejo dimérico $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Cl})]_2$. Este compuesto resulta de interés para el presente trabajo

5. Resultados y discusión

porque podría funcionar como precursor para obtener el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}]$ a partir de la ruptura de los puentes Cl del dímero mediante la adición de la sal $\text{K}\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$. Con este objetivo en mente, se llevó a cabo la síntesis del dímero $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]_2$, de acuerdo con las condiciones mostradas en el Esquema 16. A medida del avance de esta reacción se observa la formación de un precipitado de color anaranjado intenso, el cual se separa y se trata de acuerdo con las indicaciones reportadas.¹¹⁵

Con el fin de confirmar la identidad del compuesto sintetizado se llevó a cabo el análisis del mismo mediante RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, en CDCl_3 , con lo cual se obtuvo un singulete en 50.01 ppm, este último es semejante al reportado (51.00 ppm).



Esquema 16. Condiciones de reacción reportadas para la síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]_2$ ¹²

En esesentido, resulta interesante que el desplazamiento de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, 51.0 ppm, que Pereira y colaboradores han asignado al dímero $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]_2$, sea tan parecido al desplazamiento de los fósforos del catión en el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$, (50.28 ppm¹⁰⁸). Adicionalmente los mismos autores reportan que en el análisis por espectrometría de masas de $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]_2$ se obtiene un pico en m/z de 1252.35, sin embargo, nuestro análisis por espectrometría de masas revela un fragmento en $m/z = 989$ que corresponde al catión $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$, por lo que sugerimos que, bajo las condiciones de reacción reportadas por los autores, se obtiene el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ y no el dímero $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]_2$.

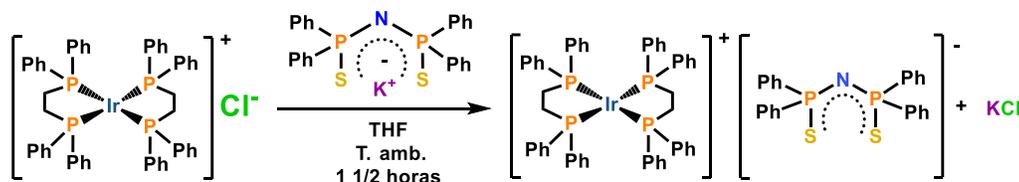
El Esquema 16, en esencia, implica la adición de un exceso de dppe al dímero $[\text{Ir}(\text{COE})_2(\text{Cl})]_2$ en tolueno, de acuerdo a lo observado en este trabajo y a lo encontrado en la literatura, el complejo favorecido bajo estas condiciones de reacción no es el dímero $[\text{Ir}(\text{dppe})(\text{Cl})_2]_2$, sino el complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$.

5. Resultados y discusión

La información respecto a la reactividad obtenida para el presunto dímero, ayuda a confirmar la verdadera identidad del complejo de iridio, sin embargo, este punto se abordará más adelante, debido a que la reactividad encontrada por Pereira y colaboradores, tiene que ver con la activación de O₂ mediante el complejo [Ir(dppe)₂]Cl, esto se abordará en el siguiente capítulo.

El hecho de haber obtenido el complejo catiónico [Ir(dppe)₂]Cl como producto de la reacción del Esquema 16, ofrece la posibilidad de preparar el complejo [Ir(dppe)₂][N(PSPPh₂)₂] mediante una ruta de síntesis más directa, la cual evitaría el paso de la síntesis previa del precursor metálico [Ir(COD){N(PSPPh₂)₂}], y probablemente podría dar mejores rendimientos.

Con el objetivo de encontrar mejores condiciones de reacción para obtener el complejo [Ir(dppe)₂][N(PSPPh₂)₂], se llevó a cabo la reacción de metátesis entre [Ir(dppe)₂]Cl y la sal K[N(PSPPh₂)₂] (Esquema 17). En esta reacción se obtuvo el complejo [Ir(dppe)₂][N(PSPPh₂)₂] en un rendimiento de 68%, mayor que el obtenido cuando el complejo (2) se sintetiza a partir del precursor [Ir(COD){N(PSPPh₂)₂}] y dppe (51%).



Esquema 17. Obtención del complejo [Ir(dppe)₂][N(PSPPh₂)₂] a partir de [Ir(dppe)₂]Cl

El espectro de RMN de ³¹P-¹H del complejo de partida, [Ir(dppe)₂]Cl, como se mencionó anteriormente, consta de un singulete en 50.01 ppm, tras llevar a cabo la reacción del Esquema 17 se observa la aparición de un singulete en 36.70 ppm, correspondiente a los fósforos del fragmento aniónico [N(PSPPh₂)₂]⁻, en lo que respecta al catión su señal se mueve ligeramente a 49.91 ppm, lo anterior implica que el cambio del contraión Cl⁻ por [N(PSPPh₂)₂]⁻ no tiene efecto significativo sobre el desplazamiento de la señal del catión [Ir(dppe)₂]⁺.

5.2. Caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$

5.2.1. Espectrometría de masas

El análisis por espectrometría de masas se realizó mediante la técnica de Bombardeo con Átomos Rápidos, FAB, por sus siglas en inglés (Fast Atom Bombardment), en las modalidades de catiónico (FAB^+) y aniónico (FAB^-).

Complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (1)

A pesar de que el complejo (1) ya había sido reportado, hay ciertos datos que no se incluyen en el artículo que indica su síntesis. La espectrometría de masas es uno de los datos faltantes por lo que se discute a continuación.

El complejo (1) se caracterizó mediante espectrometría de masas mediante la técnica de FAB^+ (Figura 8): Se encontró un ion molecular en $m/z = 749$.

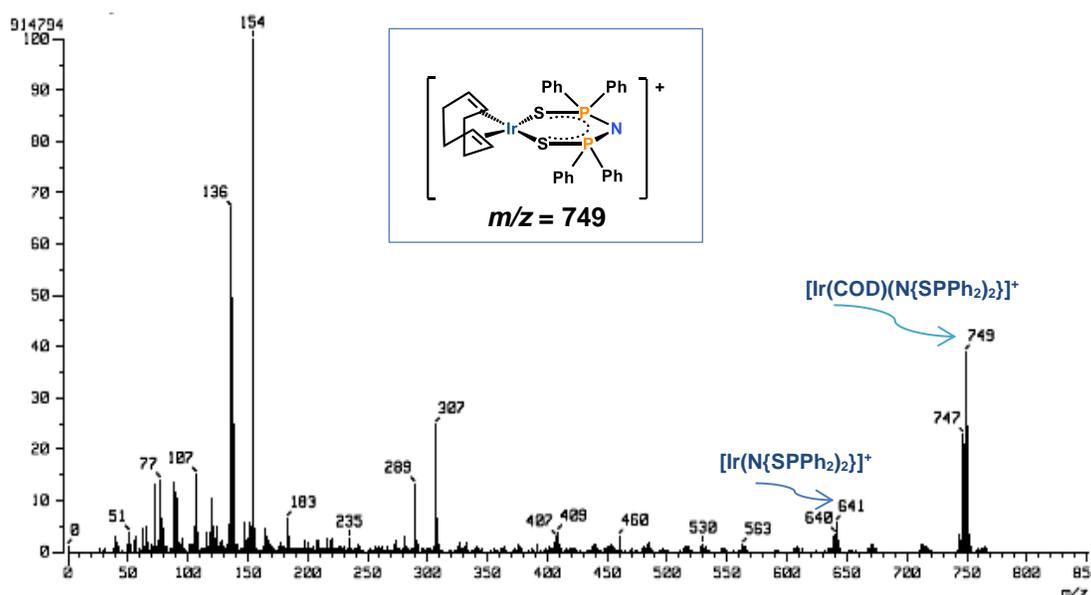


Figura 8. Espectro de masas mediante la técnica de FAB^+ del complejo (1)

La fragmentación observada en el espectro de masas del complejo (1) indica que ocurre la pérdida del ciclooctadieno quedando el fragmento $[\text{Ir}\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]^+$.

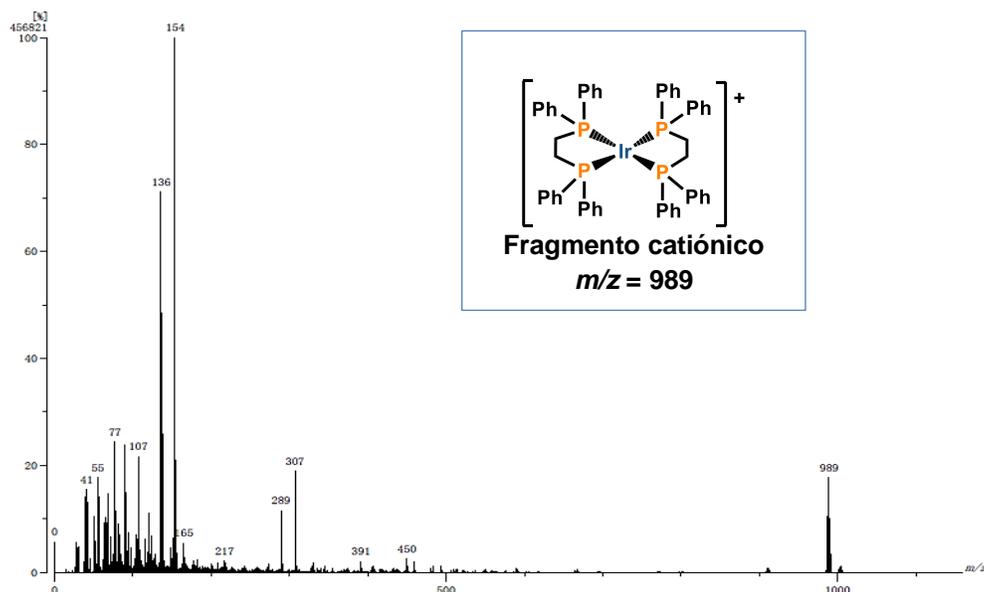
Caracterización del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2\}]$ (2)

Figura 9. Espectro de masas obtenido mediante la técnica FAB^+ del complejo (2)

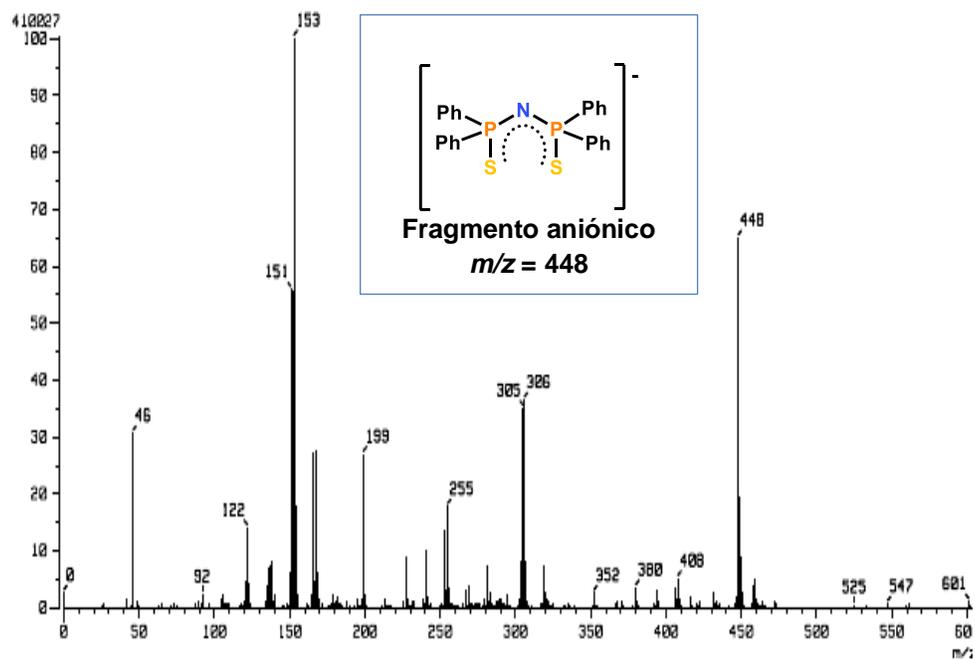


Figura 10. Espectro de masas obtenido mediante la técnica FAB^- del complejo (2)

La técnica de espectrometría de masas fue de fundamental ayuda para caracterizar el complejo (2). Este compuesto se analizó mediante las modalidades FAB^+ y FAB^- . La primera fue empleada para el análisis del catión $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$,

mientras que la segunda se utilizó para analizar el fragmento aniónico $[\{N(PSPPh_2)_2\}]^-$. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 9 y 10.

El ion correspondiente al fragmento catiónico es 989, mientras que en el caso del anión $[\{N(PSPPh_2)_2\}]^-$, es $m/z = 448$. La masa molecular del compuesto $[Ir(dppe)_2][\{N(PSPPh_2)_2\}]$ es 1437 g/mol.

5.2.2. Espectroscopía de infrarrojo

Complejo $[Ir(dppe)_2][\{N(PSPPh_2)_2\}]$ (2)

En la Tabla 11 se presenta la caracterización mediante espectroscopía de IR del complejo (2), a modo de comparación se han colocado también los datos correspondientes a la sal $K[\{N(PSPPh_2)_2\}]$.

Es notorio que las frecuencias de estiramiento de los enlaces PNP y PS en el complejo (2) no difieren considerablemente de los reportados para la sal de potasio, lo cual es consistente con el resto de la caracterización espectroscópica del complejo (2), la cual refleja la similitud del fragmento aniónico $[\{N(PSPPh_2)_2\}]^-$ del complejo (2) con el anión de la sal de potasio.

Tabla 11. Datos de espectroscopía de infrarrojo para compuestos con el fragmento $[\{N(PSPPh_2)_2\}]^-$

Complejo	$\nu(\text{PNP})$ cm^{-1}	$\nu(\text{PS})$ cm^{-1}	$\nu(\text{PS})$ cm^{-1}
$K[\{N(PSPPh_2)_2\}]$	1199 (f)	606 (m)	584 (m)
$[Ir(dppe)_2][\{N(PSPPh_2)_2\}]$	1177 (m)	609(m)	582 (m)

5.2.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

Para la asignación de las señales de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (2), $[Ir(dppe)_2][\{N(PSPPh_2)_2\}]$, se tomaron en consideración los valores reportados para el complejo $[Ir(dppe)_2]\text{Cl}$.¹¹⁰

5.2.3.1. RMN de ^1H Complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ (2)

Los datos de RMN de ^1H del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Señales de RMN de ^1H reportadas para el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ en CDCl_3

Complejo: $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$				
Hidrógeno	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)	Integración
$-\text{CH}_2-$ (dppe)	2.09	t	$^2J_{\text{P-H}} = 9$	8H
H_o	7.30	m	---	16H
H_m, H_p	7.24-7.14	m	---	24H

El espectro de RMN de ^1H del complejo (2) se presenta en la Figura 11, de igual forma, la Tabla 13 muestra el desplazamiento correspondiente a cada señal del espectro de la Figura 11, junto con la multiplicidad, las constantes de acoplamiento y el número de hidrógenos asignados a dicha señal.

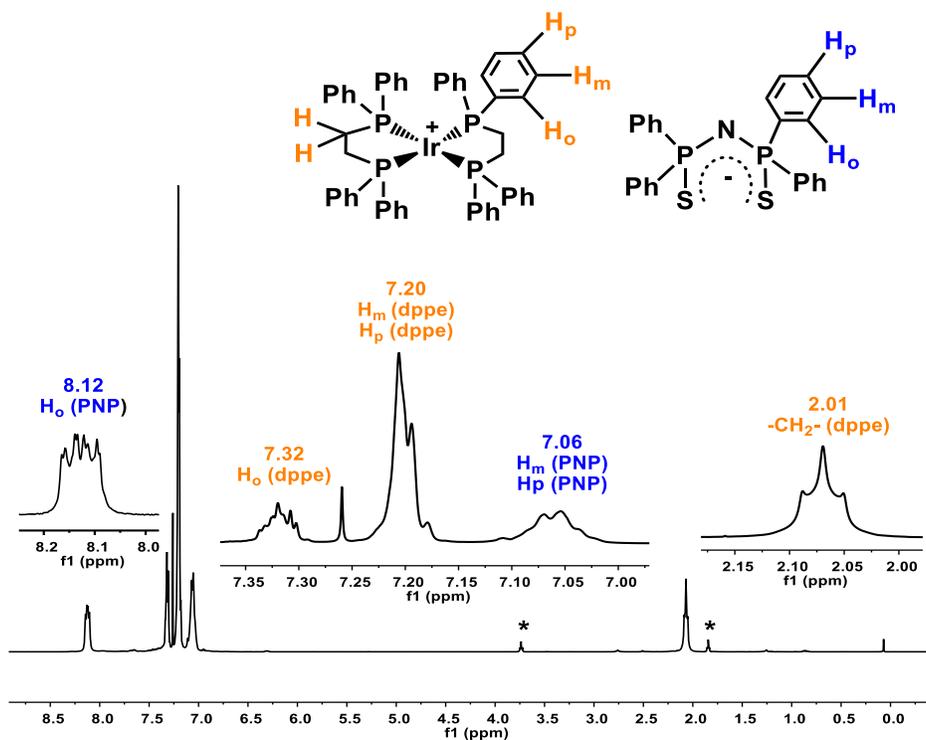


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del complejo (2) en CDCl_3 adquirido a 298 K y 500 MHz

5. Resultados y discusión

La constante de acoplamiento del triplete correspondiente a los hidrógenos de los grupos CH₂ del ligante dppe muestra que, en el caso del complejo [Ir(dppe)₂]Cl, la constante de acoplamiento ³¹P-¹H es de 9 Hz; para el complejo [Ir(dppe)₂][N(PPh₂)₂] se encontró que la constante de acoplamiento correspondiente tiene un valor de 8 Hz como se muestra en la Tabla 13. Por otro lado, los protones de las posiciones *orto* del anillo aromático de la dppe del complejo con cloruro como anión aparecen como señales múltiples. En nuestro caso, para el complejo (2), fue posible determinar tres constantes de acoplamiento, siendo la más grande (9 Hz) la correspondiente al acoplamiento a tres enlaces de distancia entre los núcleos de fósforo-31 y protón en posiciones *orto* de los fenilos de la dppe. Las dos constantes restantes corresponden al acoplamiento con los protones *meta* (6 Hz) y *para* (3 Hz) del anillo aromático de la dppe con el núcleo de fósforo-31 correspondiente, como se muestra en la Tabla 13.

En el caso de las señales asignadas a los protones del fragmento aniónico del complejo (2) la forma de éstas es muy semejante a la forma que tienen cuando el anión se encuentra como sal de potasio, K[N(PPh₂)₂]. Dichas señales únicamente se desplazan a mayores frecuencias debido a la presencia del fragmento catiónico. El hidrógeno *orto* de los fenilos del fragmento aniónico es el único del cual se pudieron determinar las constantes de acoplamiento, siendo la más grande (13 Hz) la correspondiente al acoplamiento con el núcleo de fósforo-31 del PNP.

Cabe destacar que las señales de los hidrógenos en posiciones *meta* y *para* se encuentran traslapados tanto en el caso del fragmento catiónico como en el aniónico, estos protones se han asignado considerando la integral de la señal, así como su desplazamiento químico.

5. Resultados y discusión

Tabla 13. Datos de RMN de ^1H del complejo 2 en CDCl_3 obtenidos a 298 K y 500 MHz

Cation				
Fragmento de la molécula				
Hidrógeno	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)	Integral
-CH ₂ - (dppe)	2.07	t	$^2J_{\text{P-H}} = 8$	8 H
H _o	7.32	ddd	$^3J_{\text{P-H}_o} = 9$ $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 6$ $^4J_{\text{H}_o\text{-H}_p} = 3$	16 H
H _m , H _p	7.20	m	---	24 H
Anión				
Fragmento de la molécula				
Hidrógeno	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)	Integral
H _o	8.12	ddd	$^2J_{\text{P-H}_o} = 13$ $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 7$ $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_p} = 2$	8 H
H _m , H _p	7.06	m	---	12 H
Las señales de 3.75 y 1.85 ppm, marcadas con * en el espectro de la Figura 11 corresponden a los hidrógenos del THF residual (el cual fue utilizado en la síntesis del complejo 2) en CDCl_3				

5.2.3.2. RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$

La Figura 12 presenta el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo (2), por otro lado, en la Tabla 14 se ha colocado toda la información relativa a las señales de resonancia del espectro de la Figura 12

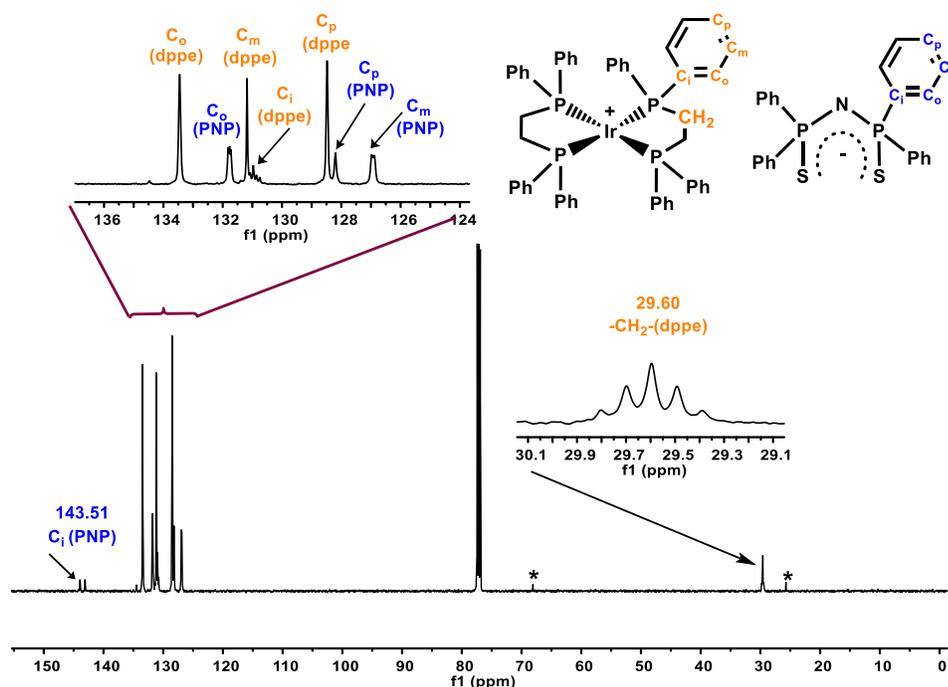


Figura 12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del complejo (2) en CDCl_3 adquirido a 298 K y 125.78 MHz

En el espectro de RMN de carbono-13 del complejo (2) se pueden distinguir dos zonas, en la primera de ellas únicamente aparece la señal de los átomos de carbono de los CH_2 debida a los metilenos de la dppe, estos aparecen como quintuplete debido al acoplamiento con los átomos de fósforo del mismo ligante. En la segunda zona del espectro es posible distinguir los carbonos aromáticos del PNP y de la dppe, para el anión $[\text{N}(\text{PSPH}_2)_2]^-$ se observa la señal correspondiente a los carbonos *ipso*, como particularidad esta señal tiene una constante de acoplamiento C-P de 106 Hz, los carbonos en posiciones *orto* y *meta* aparecen en un desplazamiento de 131.77 y 126.93 ppm, respectivamente, ambas señales son tripletes y poseen una constante de acoplamiento C-P de 6 Hz, finalmente el

5. Resultados y discusión

carbono en posición *para* es un singulete cuyo desplazamiento químico es 128.20 ppm.

El resto de las señales de la zona de carbonos aromáticos se asignó a los cuatro átomos de carbono en posiciones *ipso*, *orto*, *meta* y *para* de la dppe; la señal de los carbonos *ipso* aparece como triplete y tiene una constante de acoplamiento C-P de 13 Hz, para los carbonos *orto* se observa un multiplete, sin embargo no se logró determinar el valor de la constante de acoplamiento correspondiente al mismo, en lo que respecta a los carbonos *meta* y *para* son señales que no poseen multiplicidad, es decir aparecen como singuletes en el espectro.

5. Resultados y discusión

Tabla 14. Datos de RMN de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ del complejo (2) en CDCl_3 obtenidos a 298 K y 125.78 MHz

Cation			
Fragmento de la molécula			
Carbono	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)
-CH ₂ - (dppe)	29.60	q	$J_{\text{C-P}} = 13$
C _i	130.86	q	$J_{\text{C}_i\text{-P}} = 13$
C _o	133.46	m	---
C _m	131.18	s	---
C _p	128.48	s	---
Anión			
Fragmento de la molécula			
Carbono	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)
C _i	143.51	d	$J_{\text{C}_i\text{-P}} = 106$
C _o	131.77	t	$J_{\text{C}_o\text{-P}} = 6$
C _m	126.93	t	$J_{\text{C}_m\text{-P}} = 6$
C _p	128.20	s	---
Las señales de 68.08 y 25.73 ppm, marcadas con * en el espectro de la Figura 12 corresponden a los carbonos del THF residual, utilizado en la síntesis del complejo (2), en CDCl_3			

5.2.3.3. RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$

En la literatura existen distintos ejemplos de complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$, en los que la única variante es el anión que acompaña al catión. Algunos de ellos fueron mencionados con anterioridad. Los complejos que se muestran en la Tabla 15 han sido caracterizados mediante espectroscopía RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$. Debido a que los núcleos de fósforo de la dppe son equivalentes, estos complejos presentan una sola señal. Un aspecto interesante es que el desplazamiento de dicha señal no se ve afectada considerablemente por los distintos aniones fuera de la esfera de coordinación (Tabla 15) manteniéndose siempre alrededor de 50 ppm; sumado a esto, el disolvente deuterado no tiene efecto significativo en el desplazamiento de tales señales.

Lo descrito anteriormente se tomó en cuenta para asignar las señales del complejo (2) mostradas en la Figura 13. La asignación final se muestra en la Tabla 16.

Tabla 15. Señales en RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ correspondientes a los átomos de fósforo del ligante dppe en distintos complejos catiónicos. Datos tomados de las referencias citadas.

Complejo	Contraión	Disolvente	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ RMN P(dppe) δ (ppm)
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$	Cloruro ⁷	CDCl_3	50.70
		DMSO-d_6	50.86
$[\text{Ir}\{(\text{S,S})\text{-}(\text{dppe})_2\}]\text{Cl}$	Cloruro ⁵	CD_2Cl_2	50.03
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$	Tetrafluoroborato	CDCl_3	48.1
$[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cp}\cdot\text{THF}$	Ciclopentadienuro ⁶	CD_2Cl_2	50.0

En la Tabla 16 se observa que se ha asignado la señal de 49.91 ppm a los átomos de fósforo de la dppe del fragmento catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$; por otro lado, y en virtud de que se conoce que el desplazamiento correspondiente a la sal de potasio de la cual proviene el ligante $[\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]^-$ es 35.61 ppm, en DMSO-d_6 , y bajo la consideración de que tal ligante no se encuentra coordinado directamente al centro metálico, sino como contraión, la señal de 36.70 ppm se ha designado a

5. Resultados y discusión

los fósforos del anión $[\{N(P\text{SPh}_2)_2\}]^-$ y es que debido a las condiciones en las que dicho ligante se encuentra no se esperaría que la señal de los fósforos del mismo se desplazarán considerablemente respecto a 35.61 ppm.

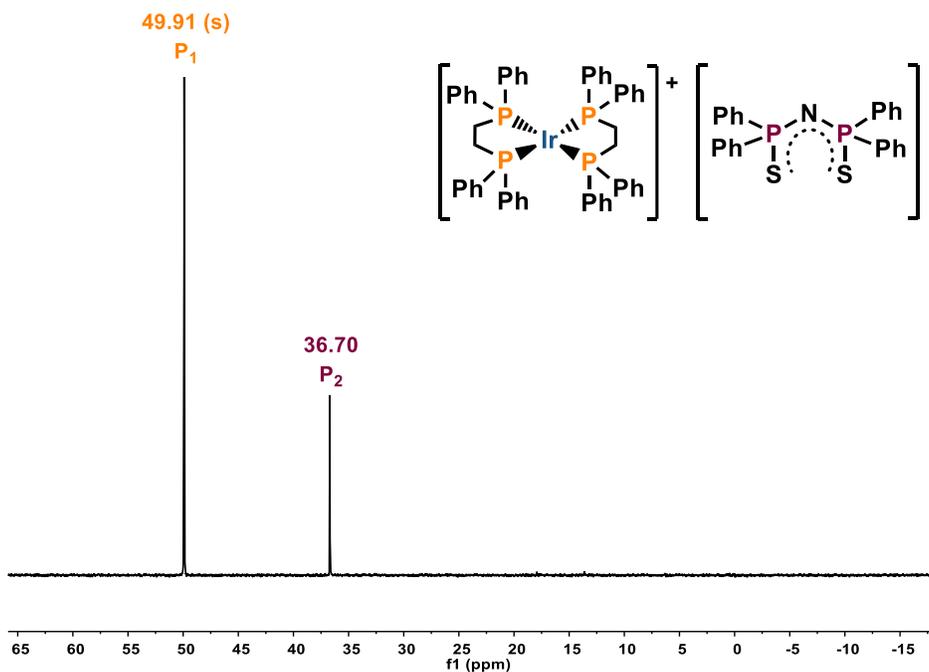


Figura 13. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del complejo (2) en CDCl_3 obtenido a 298 K y 121.65 MHz.

Tabla 16. Asignación de las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ del complejo (2)

Átomo de fósforo	P ₁	P ₂
δ (ppm)	49.91, s	36.70, s

6. Activación de moléculas pequeñas mediante el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$

Los complejos plano cuadrados d^8 del tipo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{X}$ son de particular interés debido a que su reactividad es muy semejante a la del complejo del Vaska, las reacciones de adición oxidante a los complejos catiónicos bis-difosfina con diferentes contraiones han sido extensamente estudiadas y se ha encontrado un comportamiento sumamente interesante.

Los procesos de adición oxidante de H_2 y O_2 han sido estudiados también en este tipo de complejos, sin embargo, no existe un estudio profundo de la activación de dichas moléculas con complejos $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{X}$ cuyo contraión sea el tetrafenilditioimidodifosfinato, $[\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^-$, es por ello que en este trabajo se llevó a cabo el estudio la reactividad del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ frente a oxígeno e hidrógeno, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

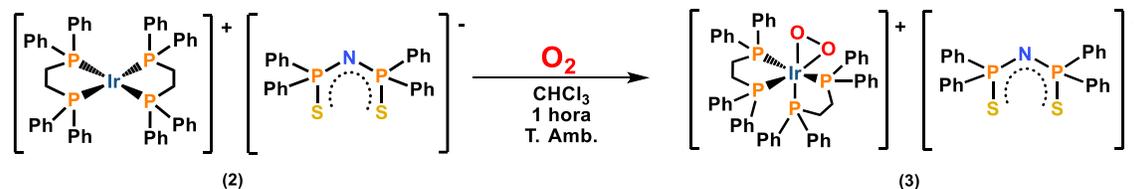
6.1. Activación de oxígeno mediante el complejo (2)

Cuando el complejo (2), $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$, en estado sólido o disuelto en cloroformo, se expone al aire se observa un cambio en el color del sólido o de la disolución: de anaranjado a amarillo claro. Lo anterior es semejante a lo observado en la activación de O_2 mediante los complejos análogos $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ y $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{BPh}_4]$ en los que la formación de los complejos peroxo correspondientes va acompañada del cambio de color de los complejos; de anaranjado a amarillo pálido en ambos casos.¹⁰⁶

El complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (3) se obtuvo con un rendimiento de: 65% a partir de la reacción de adición oxidante de oxígeno al complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (Esquema 18). Esta reacción es irreversible a temperatura

6.1. Activación de O₂

ambiente. El complejo (3) es moderadamente estable en estado sólido, sin embargo, en disolución, después de un día aproximadamente, descompone a productos no identificados.



Esquema 18: Activación de oxígeno mediante el complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$

La oxidación del complejo (2) únicamente involucra la parte catiónica, $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$, esto puede ser comprobado mediante la comparación de los espectros del complejo (2) antes y después de llevar a cabo la oxidación (Figura 14).

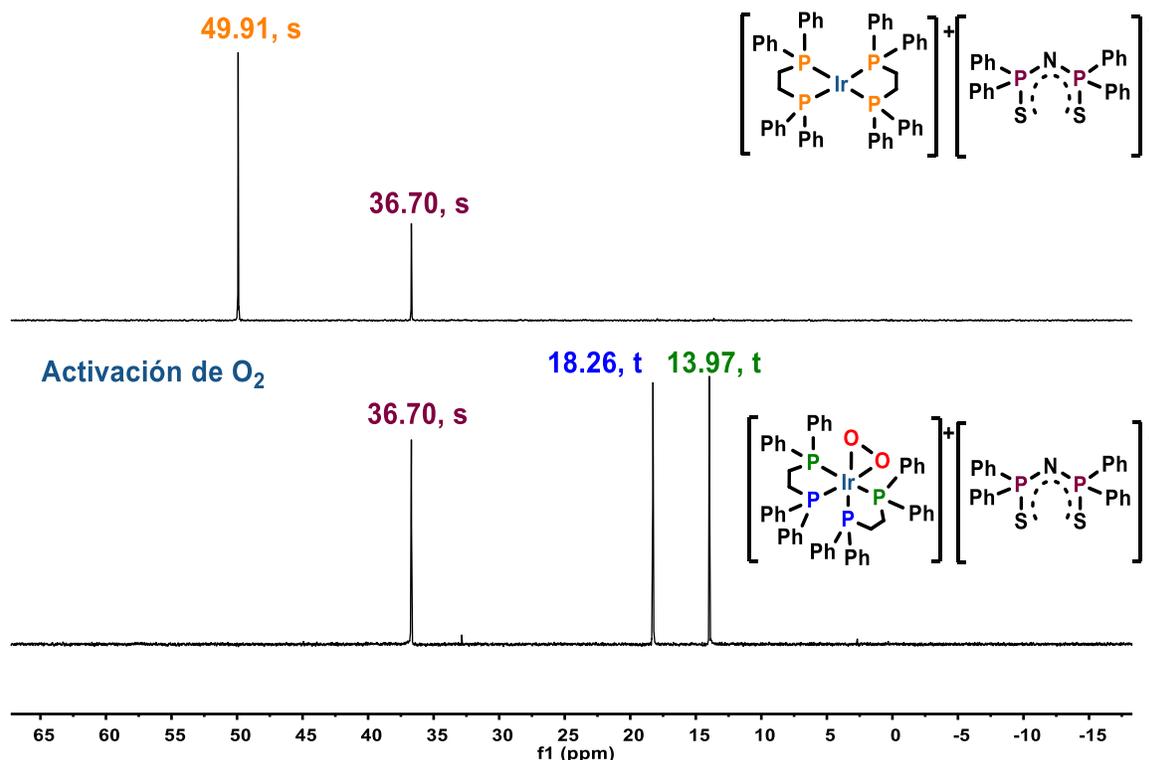


Figura 14. Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del proceso de activación de O_2 mediante el complejo 2

El espectro del complejo de partida exhibe dos singuletes en relación 2:1 aproximadamente; después de que ocurre la adición oxidante la señal debida a las

6.1. Activación de O₂

fosfinas (49.91 ppm) se desplaza a menores frecuencias, esto va acompañado del desdoblamiento de la señal simple en dos tripletes, lo cual da cuenta del cambio en el ambiente químico en los átomos de fósforo de la dppe, debido a la presencia del oxígeno en la molécula. En contraste, la señal correspondiente al fragmento aniónico, $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]^-$, se mantiene en el mismo desplazamiento químico y conserva su multiplicidad.

También es interesante notar que la proporción de las señales del espectro del complejo peroxo es aproximadamente 1:1:1, aunque en la espectroscopía de fósforo-31 no existe una correlación entre intensidad de la señal y el número de núcleos que generan la misma, la intensidad de las señales en este sistema podría ser interpretada considerando que cada señal la genera dos átomos de fósforo y por ello tienen casi la misma intensidad.

6.1.1. Caracterización del complejo [Ir(O₂)(dppe)₂][{N(SPh₂)₂}] (3)

El complejo (3) se caracterizó mediante distintas técnicas analíticas. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

6.1.1.1. Espectrometría de masas

El análisis del complejo (3) mediante espectrometría de masas permitió obtener las masas tanto del catión, [Ir(O₂)(dppe)₂]⁺, como del anión [{N(PPh₂)₂}]⁻, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Análisis por espectrometría de masas del complejo (3)

Método	FAB ⁺	FAB ⁻
[M] ⁺ (m/z)	1021	448
Fragmento correspondiente	[Ir(O ₂)(dppe) ₂] ⁺	[{N(PPh ₂) ₂ }] ⁻

El fragmento catiónico presentó un pico en m/z de 1021. La fragmentación encontrada para el catión indica que primero ocurren dos pérdidas consecutivas de 16 unidades correspondientes a los dos átomos de oxígeno del complejo peroxo (3); lo anterior resulta en la formación del fragmento catiónico [Ir(dppe)₂]⁺, posteriormente ocurre la pérdida de uno de los fenilos enlazados a un átomo de fósforo de la dppe. El fragmento distinguible de menor m/z en el espectro de masas del complejo (3) es [Ir(dppe)]⁺.

En el caso del anión del complejo (3) se obtuvo un pico en m/z de 448 consistente con la masa esperada para el fragmento [{N(PPh₂)₂}]⁻.

6.1.1.2. Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo ha sido el método espectroscópico más utilizado para determinar el modo de enlace del oxígeno en los complejos peroxo de iridio(III). En la literatura se ha reportado la frecuencia de vibración característica del enlace O-O en algunos complejos análogos a (3). Esta banda aparece

alrededor de 845 cm⁻¹, y da cuenta de la presencia del modo de enlace $\nu(\eta^2\text{-O}_2)$ en el complejo de iridio (Tabla 18).

Tabla 18. Frecuencia de vibración del enlace O-O en complejos [Ir(dppe)₂]X

Complejo	$\nu(\text{O-O})/\text{cm}^{-1}$
[Ir(O ₂)(dppe) ₂]Cl ¹⁰⁶	845
[Ir(O ₂)(dppe) ₂][BPh ₄] ¹⁰⁶	844
[Ir(O ₂)(dppe) ₂][B ₁₀ H ₁₁ Se] ¹¹⁶	845

La banda de vibración del enlace peroxo, $\nu(\text{O-O})$, del complejo (3) aparece en 844 cm⁻¹. La Tabla 19 muestra también las bandas de vibración características de los enlaces P-S y P-N-P del fragmento aniónico [N(PSPPh₂)₂]⁻.

Las frecuencias de vibración de los enlaces PS y P-N-P encontradas en el complejo (3) son muy semejantes a los valores determinados para el tetrafenilditioimidodifosfinato en la sal de potasio, también es interesante notar que la banda de estiramiento P-N-P es de intensidad media en el complejo (3), mientras que en la sal K[N(PSPPh₂)₂]⁻ la intensidad de la misma es fuerte.

Tabla 19. Datos de Espectroscopía de infrarrojo (ATR) del complejo (3)

Complejo	$\nu_{\text{abs}}(\text{PNP})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{abs}}(\text{PS})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{PS})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{abs}}(\text{O-O})/\text{cm}^{-1}$
K[N(PSPPh ₂) ₂] ⁻	1199 (f)	606 (m)	584 (m)	---
[Ir(O ₂)(dppe) ₂][N(PSPPh ₂) ₂] ⁻	1190 (m)	609(m)	581 (m)	844

6.1.1.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, ¹³C- {¹H} y ³¹P-¹H}

6.1.1.3.1. RMN de ¹H

El espectro de RMN de ¹H del complejo (3) se presenta en la Figura 15.

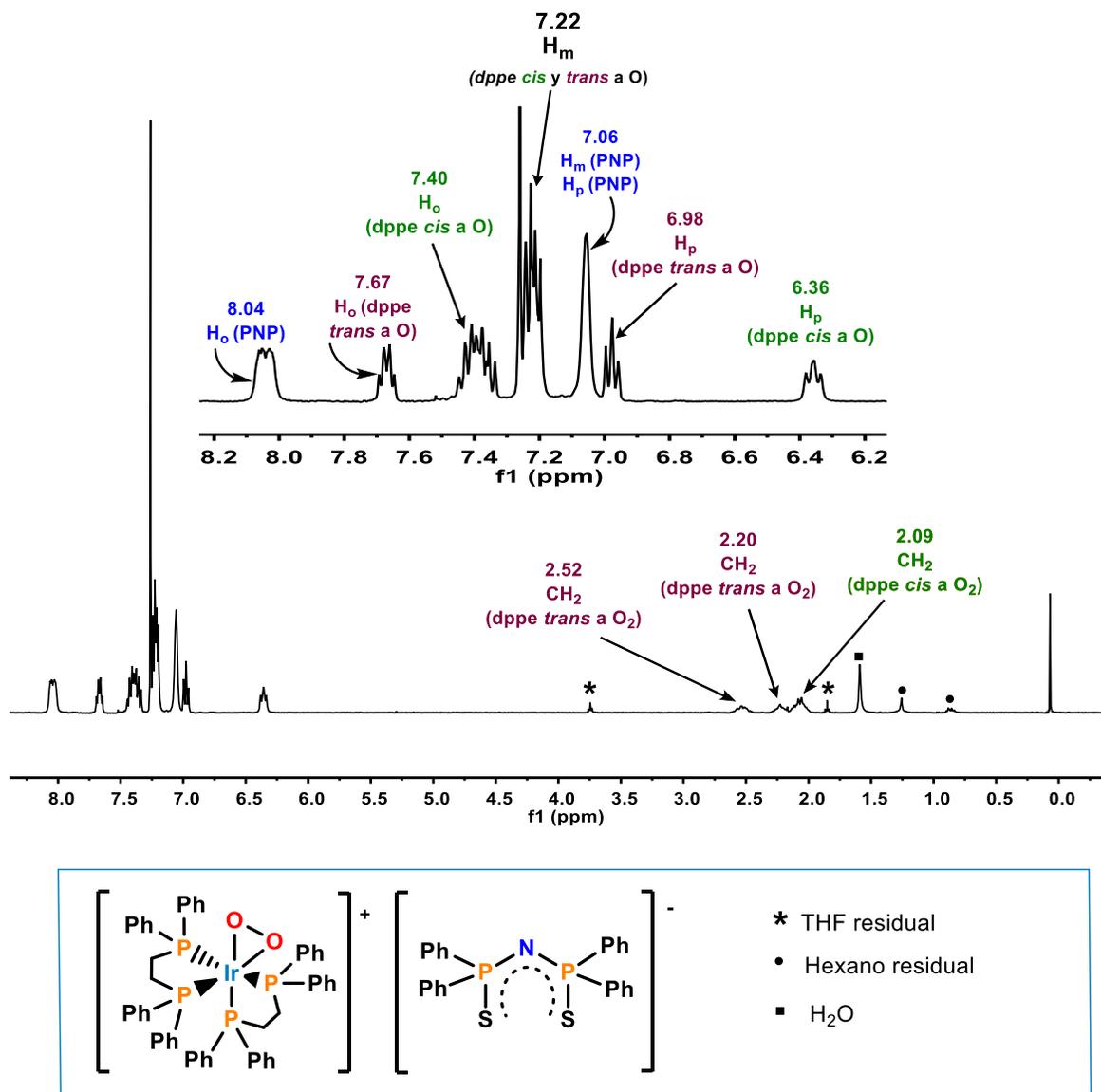


Figura 15. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del complejo (3)

La asignación de las señales de resonancia del espectro de la Figura 15 se hizo considerando el desplazamiento químico y la integral de las señales (Tabla 20). En este caso a diferencia de lo observado en el espectro de RMN de ¹H del complejo (2) las señales de los hidrógenos de los CH₂ aparecen en tres desplazamientos diferentes, la señal de 2.09 ppm es generada por cuatro protones y se asignó a los CH₂ de la dppe en posición *cis* al oxígeno, por otro lado en 2.20 y 2.52 ppm aparecen dos señales que integran para dos protones cada una y corresponden a los CH₂ en posición *trans* al oxígeno.

En la zona de protones aromáticos se logra observar que la presencia del oxígeno en el catión [Ir(O₂)(dppe)₂]⁺ no tiene efecto en el desplazamiento de los hidrógenos correspondientes a los fenilos del fragmento aniónico [{N(PSPH₂)₂}]⁻ ya que estos conservan aproximadamente el mismo desplazamiento químico y multiplicidad de las señales que en el complejo (2); la señal de 8.04 ha sido atribuida a los hidrógenos en posición *orto* en los fenilos, en este caso la señal es un doble de dobles de dobles (ddd) con constantes de acoplamiento H-P de 13 Hz e H-H de 7 y 4 Hz; los protones en posiciones *meta* y *para* están traslapados y les corresponde un desplazamiento de 7.06 ppm.

En lo que respecta a los protones de los fenilos de la dppe en el complejo (3), estos sí sufren un cambio notorio debido a la presencia del oxígeno en la molécula; la señal de 7.62 corresponde a los hidrógenos *orto* de los fenilos del átomo de fósforo de la dppe que se encuentra en posición *trans* al oxígeno en el complejo (3), en 7.40 ppm se observan los hidrógenos *orto* en posición *cis* a oxígeno, los hidrógenos en *meta* de la dppe en *cis* y *trans* están traslapados y se encuentran alrededor de 7.22 ppm, los hidrógenos en posición *para* en *trans* a oxígeno aparecen en 6.98 ppm mientras que los hidrógenos *para* en *cis* a oxígeno se encuentran en 6.36 ppm.

Tabla 20. Datos de RMN de ¹H del complejo (3) en CDCl₃ obtenidos a 298 K y 300 MHz

Hidrógeno	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)	Integral
-CH₂- (dppe <i>cis</i> a O)	2.09	m	---	4H
-CH₂- (dppe <i>trans</i> a O)	2.20 2.55	m m	---- ----	2H 2H
H_o (<i>trans</i> a O)	7.67	td	² J _{P-Ho} = 7 ³ J _{Ho-Hm} = 6 ³ J _{Ho-Hp} = 7	8H
H_o (<i>cis</i> a O)	7.40	m	---	8H
H_m (dppd <i>cis</i> y dppe <i>trans</i> a O)	7.22	m	---	16H
H_p (dppe <i>trans</i> a O)	6.98	td	² J _{P-Hp} = 8 ³ J _{Hp-Ho} = 1 ³ J _{Hp-Hm} = 1	4H
H_p (dppe <i>cis</i> a O)	6.36	t	² J _{P-Hp} = 9	4H

Hidrógeno	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)	Integral
H_o	8.12	ddd	² J _{P-Ho} = 13 ³ J _{Ho-Hm} = 7 ³ J _{Ho-Hp} = 2	8 H
H_m, H_p	7.06	m	---	12 H

6.1.1.3.2. RMN de ³¹P-¹H

El espectro de RMN de ³¹P-¹H del complejo (3) consta de tres señales: un singlete y dos tripletes (Figura 16).

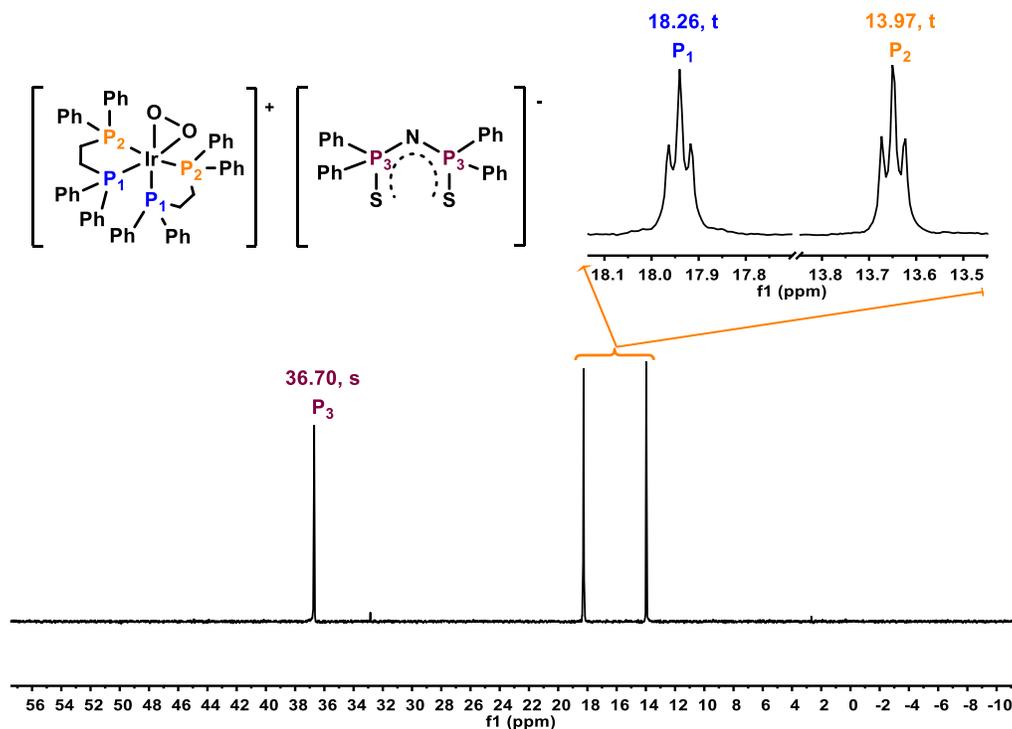
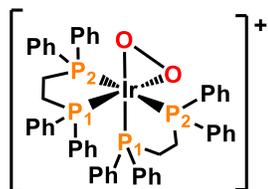
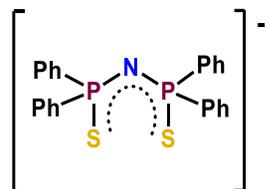


Figura 16. Espectro de RMN de ³¹P-¹H del complejo 2 en CDCl₃ obtenido a 298 K y 121.65 MHz.

La asignación de las señales del espectro de la Figura 16 se presenta en la Tabla 21. El singlete de 36.70 ppm corresponde a los dos núcleos de fósforo-31, designados como P₃, del fragmento aniónico [$\{N(PSPPh_2)_2\}^-$]. La presencia de los átomos de oxígeno en el fragmento catiónico del complejo (3) no tiene influencia notoria en el desplazamiento químico de esta señal, de hecho, es igual a la encontrada en el complejo (2), [Ir(dppe)₂][$\{N(SPPH_2)_2\}$].

Tabla 21. Asignación de las señales de RMN de ³¹P-{¹H} del complejo (3)

Átomo de fósforo	P ₁	P ₂	P ₂
δ (ppm)	18.26	13.97	36.70
Multiplicidad	t	t	s
J _{P-P} (Hz)	4	4	---
			

Por otro lado, el espectro de la Figura 16 muestra dos tripletes de intensidad aproximadamente igual, ambos poseen constantes de acoplamiento P-P de 4 Hz; el triplete de 18.26 ppm se asignó a los fósforos en posición *trans* al átomo de oxígeno, mientras que el triplete en 13.97 ppm pertenece a los dos átomos de fósforo que se encuentran en posición *cis* al oxígeno. Esta asignación se ha hecho considerando los datos espectroscópicos reportados para el fragmento catiónico, $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2]^+$, en complejos de iridio análogos a (3) (Tabla 22), como se describe a continuación.

El espectro reportado de RMN de ³¹P-{¹H} del complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2][\text{PF}_6]$ exhibe dos tripletes, en 20.2 y 12.9 ppm, asignados a los átomos de fósforo en posiciones *cis* y *trans* al átomo de oxígeno. El cambio en los desplazamientos químicos de las fosfinas y el desdoblamiento de la señal de resonancia en dos tripletes sugieren que las fosfinas interactúan fuertemente con el átomo de oxígeno¹¹⁷. Para el complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ se reportaron dos tripletes en 16.5 y 13.4 ppm, los cuales poseen constantes de acoplamiento de 3.4 Hz¹¹⁸. Finalmente, el espectro reportado del complejo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{Se}]$ consiste en dos singuletes de áreas iguales, a pesar de que las señales no tienen acoplamiento el desplazamiento químico de las mismas es semejante al de las especies discutidas en este párrafo.¹¹⁶

Tabla 22. Datos de RMN de ³¹P-¹H de complejos que contienen el catión [Ir(O₂)(dppe)₂]⁺,

Complejo	δ (ppm)	J _{P-P} (Hz)
[Ir(O ₂)(dppe) ₂]Cl ¹¹⁸	16.5 13.4	3.4 Hz
[Ir(O ₂)(dppe) ₂][PF ₆] ¹¹⁷	20.2 (t) 12.9 (t)	---*
[Ir(O ₂)(dppe) ₂][B ₁₀ H ₁₁ Se] ¹¹⁶	18.5 (s) 13.6 (s)	...**

*No se especifica el valor de las constantes de acoplamiento

** Las señales no presentan acoplamiento y se reportan como singuletes

Una vez hecha la caracterización espectroscópica del complejo (3), es conveniente retomar la reactividad descrita por Pereira *et. al*¹¹⁵, para el compuesto dimérico reportado como [Ir(dppe)(Cl)]₂. La preparación y reactividad de este compuesto fueron reportadas. Un aspecto interesante en la reactividad consistió en que cuando el complejo [Ir(dppe)(Cl)]₂ se disolvió en acetonitrilo con el objetivo de obtener el compuesto mostrado en la Figura 17.

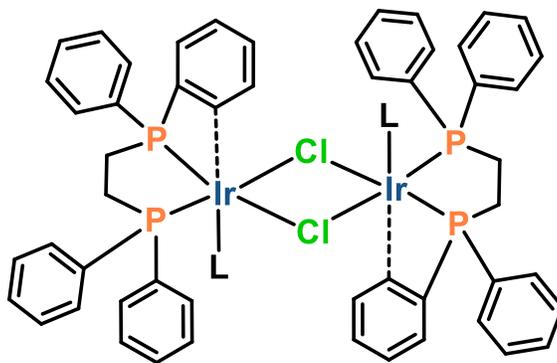


Figura 17. L = CH₃CN

Se obtuvo un sólido de color amarillo claro cuyo espectro de RMN de ³¹P-¹H reveló la aparición de un singulete y un pseudotriplete en 13 y 18 ppm respectivamente. A su vez, el espectro de masas indica la presencia de un fragmento en m/z de 667 mismo que se atribuye al fragmento [Ir(dppe)(NCCH₃)(Cl)]⁺ formado mediante la ruptura de uno de los puentes Cl y la posterior coordinación de una molécula de disolvente.

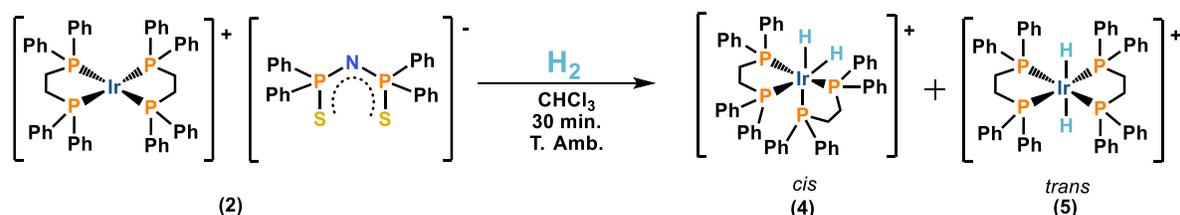
6.1. Activación de O₂

Sin embargo, los autores no llegaron a una caracterización definitiva del compuesto obtenido, por lo que basados en las evidencias experimentales encontradas en la literatura y en el desarrollo de este trabajo, se propone que el proceso que se llevó a cabo fue la oxidación del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ que da lugar a la formación del compuesto peroxo $[\text{Ir}(\text{O}_2)(\text{dppe})_2]\text{Cl}$.

Estos compuestos peroxo suelen ser de color amarillo muy claro y la oxidación conlleva el cambio de espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, observándose la desaparición de la señal en 50 ppm y la aparición de dos tripletes en 13 y 18 ppm, ambas señales con constantes de acoplamiento de alrededor de 4Hz. El patrón de acoplamiento de éstas se debe a que los cuatro átomos de fósforo de la dppe ya no son equivalentes debido a la presencia del oxígeno en el complejo.

6.2. Activación de hidrógeno mediante el complejo (2)

La adición de hidrógeno a una disolución del complejo (2) en cloroformo a temperatura ambiente (Esquema 19), resulta en un cambio instantáneo en el color de la disolución, pasando de anaranjado a blanco, lo cual indica la formación del complejo dihidruro $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$. El producto final es un sólido de color blanco que se obtiene con un rendimiento de 72%. el compuesto obtenido es una mezcla de los isómeros dihidruro *cis* (4) y *trans* (5)



Esquema 19. Activación de hidrógeno mediante el complejo (2). Se obtienen los isómeros *cis* y *trans*, ambas especies tienen como contraion a $[\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]^-$

El seguimiento de la reacción de adición oxidante de hidrógeno al complejo (2) mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ en CDCl_3 se presenta en la Figura 18. El primer espectro corresponde al complejo de partida, $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$. Se observan dos singuletes asignados a los átomos de fósforo de la dppe del fragmento catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]^+$ (49.9 ppm) y a los fósforos del anión $[\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]^-$ (36.70 ppm).

A los 10 minutos después del reemplazo de la atmósfera de Ar por H₂ se adquirió el segundo espectro. En este punto, la disolución ha pasado de color naranja a blanco translúcido. En el espectro correspondiente a 10 min de reacción se observa la desaparición de la señal de 49.9 ppm, acompañada de la aparición de un triplete en 31.98 ppm y un multiplete en 20.17 ppm. La señal del anión (36.70 ppm) no modifica su desplazamiento químico ni su multiplicidad. Las señales en 31.98 y 20.17 ppm son cercanas a las reportadas en la literatura para el complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{B}_9\text{H}_{14}]^{119}$ y para $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{ClO}_4]^{117}$ y se atribuyen al dihidruro con estereoquímica *cis* (Tabla 23).

6.2. Activación de H₂

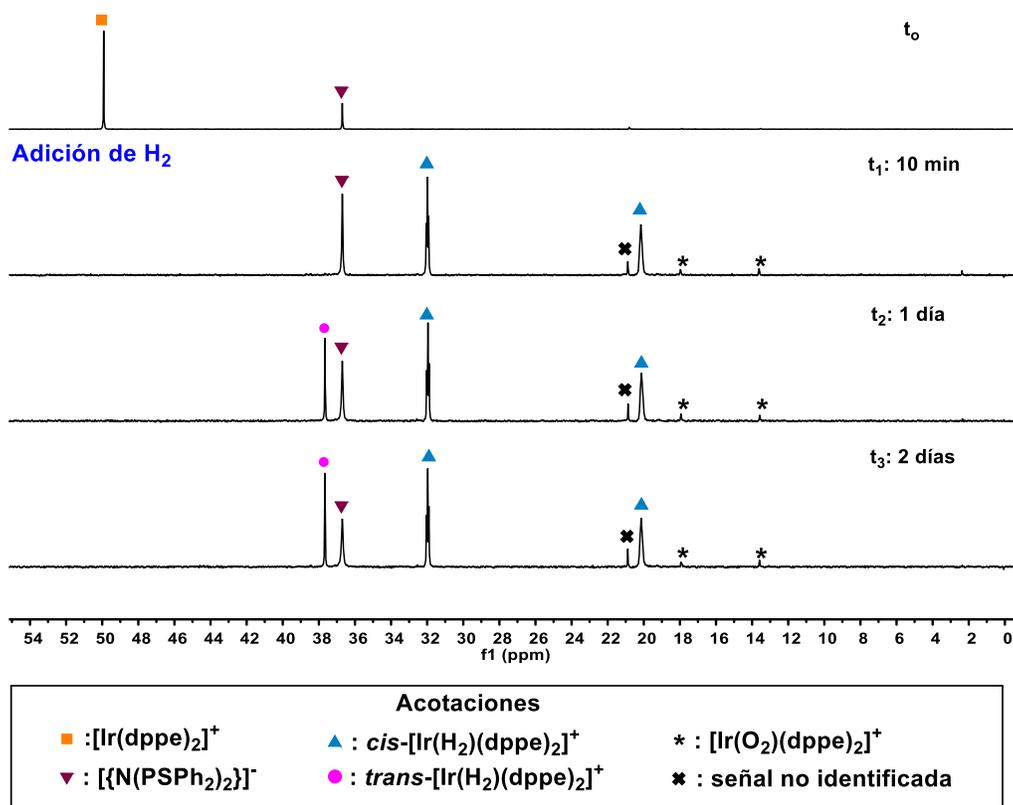


Figura 18. Seguimiento de la reacción de adición oxidante de hidrógeno al complejo (2) mediante espectroscopía de RMN de ³¹P-{¹H} en CDCl₃

Tabla 23. Datos de RMN de para complejos con el catión [Ir(H₂)(dppe)₂]⁺

Complejo	³¹ P{ ¹ H}		
	δ (ppm)	m	J _{P-Ir-P} (Hz)
[Ir(H ₂)(dppe) ₂][B ₉ H ₁₄] ¹¹⁹	30.8	t	8.3
	19.2	t	
[Ir(H ₂)(dppe) ₂][ClO ₄] ¹¹⁷	31.0	t	7.8
	19.5	t	

El complejo (3) se mantuvo en disolución de CDCl₃ en un tubo Young durante dos días, durante los que se adquirieron dos espectros más: ambos espectros son muy semejantes. En ellos se observa la aparición de un singulete en 37.66 ppm. Esta señal se atribuye a los átomos de fósforo de la dppe en el

complejo dihidruro *trans* (5), es decir, se hace claro el proceso de isomerización del complejo *cis* al *trans*.

En la Figura 19 se muestran las zonas de hidruros de los espectros de RMN de ¹H correspondientes a cada espectro de RMN de ³¹P-¹H del seguimiento de la Figura 19. El primer espectro, tiempo cero, corresponde al complejo de partida (2) donde sólo se observa la línea base pues no hay hidruros en el complejo.

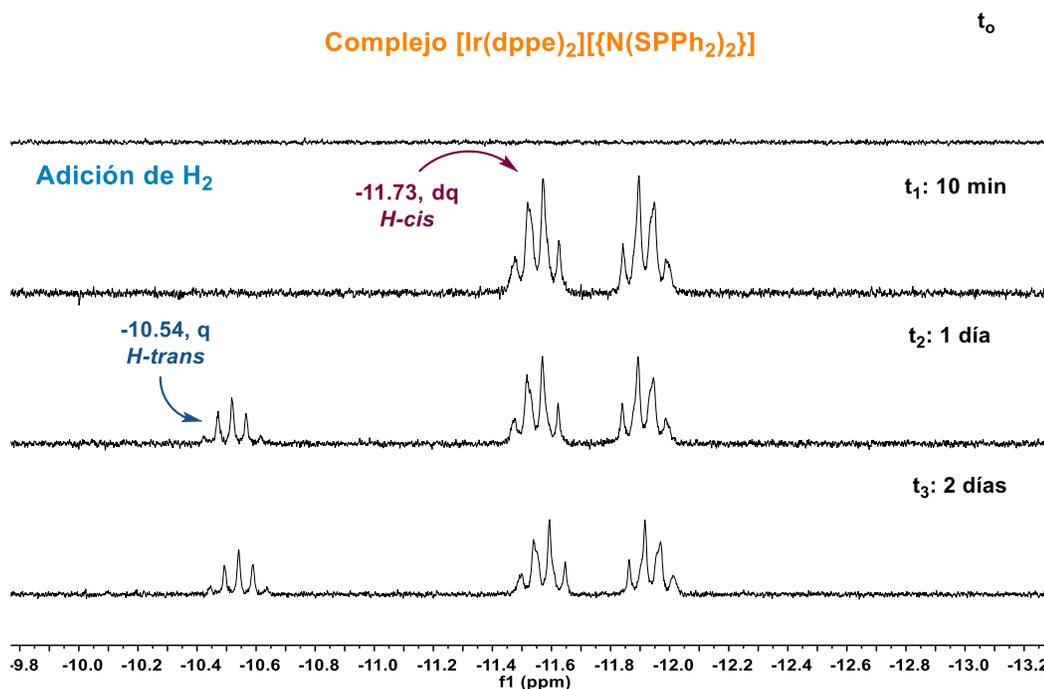


Figura 19. Seguimiento de la reacción de adición oxidante de hidrógeno al complejo (2) mediante espectroscopia de RMN de ¹H en CDCl₃. Sólo se muestra la zona de hidruros.

El espectro adquirido a los 10 minutos de reacción indica la presencia de hidruros en un desplazamiento de -11.73 ppm. El desplazamiento de esta señal es consistente con el reportado para los hidruros en posiciones *cis* de complejos semejantes (ver Tabla 23). Los espectros adquiridos uno y dos días después revelan la presencia de una nueva señal de resonancia, se trata de un quintuplete en -10.54 ppm. El quintuplete en el espectro de ¹H y el singulete de 37.66 ppm en el espectro de ³¹P-¹H, se asemejan al comportamiento encontrado en los espectros de ¹H y ³¹P de los complejos análogos [Ir(H₂)(dppe)₂][B₁₀H₁₁Se]¹¹⁶ y

$[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]^{120}$ (Tabla 24). Lo anterior sugiere la formación del isómero *trans*- $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$.

Los complejos $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{Se}]$ y $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]$ también exhiben el proceso de isomerización *cis-trans* en disolución. En el primer caso, no fue posible observar el acoplamiento de las señales de resonancia de ³¹P del isómero *cis*; mientras que para el complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]$, las señales atribuidas al isómero *cis* son tripletes, semejantes a los observados en los complejos de la Tabla 23. Se determinó que el proceso de isomerización para el complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]$ es lento, ya que sólo se observa después de 24 horas a temperatura ambiente. En la mezcla de equilibrio únicamente se encuentra un 20% del isómero *trans*.

Un trabajo más reciente ofrece una caracterización más amplia de los isómeros del complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]$, los que fueron aislados a partir de la reacción de adición oxidante de formaldehído al complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]$ seguido de un paso de descarbonilación, la mezcla de dihidruros obtenida contiene a los isómeros *cis* y *trans*, estando el primero como producto mayoritario.¹²¹

Tabla 24. Complejos que contienen al catión $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ y dan lugar a isomerización *cis-trans*.

Isómero	³¹ P{ ¹ H} δ (ppm)		¹ H δ (ppm)	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
$[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{Se}]^{116}$	33.9, s 22.5, s	40.3, s	-11.63, dq, ² J _{H-Ptrans} = 110 Hz ² J _{H-Pcis} = 12 Hz	-10.47 ² J _{H-Pcis} = 15Hz
$[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]^{120}$	31.8, t 20.2, t JP-P= 8Hz	38.3, s	-11.6, ² J _{H-Ptrans} = 113 Hz ² J _{H-Pcis} = 14-16 Hz	-10.4 ² J _{H-Pcis} = 15Hz

6.2.1. Caracterización de los complejos dihidruro $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$ (4) y (5)

6.2.1.1. Espectrometría de masas

El análisis mediante espectrometría de masas de la mezcla de isómeros resultantes de la adición oxidante de H₂ al complejo (2) (Tabla 25) muestra un ión

molecular en una relación m/z de 991, la cual es consistente con la masa esperada para el catión del complejo de fórmula $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$.

El fragmento aniónico se analizó mediante la espectrometría de masas FAB⁻ y se obtuvo un pico en una relación m/z de 448, misma que es consistente con la masa molecular esperada para el fragmento $[\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]^-$.

Tabla 25: Análisis mediante espectrometría de masas de los complejos (4) y (5)

Método	FAB ⁺	FAB ⁻
[M]⁺ (m/z)	991	448
Fragmento correspondiente	$[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$	$[\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]^-$

6.2.1.2. Espectroscopia de infrarrojo

La mezcla de los complejos (4) y (5) se analizó mediante espectroscopía de infrarrojo (ATR) los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 26, de igual forma, y a modo de comparación, se colocaron los valores correspondientes a las bandas PNP y PS de la sal de potasio $\text{K}[\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$.

Tabla 26. Datos de espectroscopía de infrarrojo (ATR) de los complejos (4) y (5).

Complejo	$\nu_{\text{abs}}(\text{PNP})$ cm^{-1}	$\nu_{\text{abs}}(\text{PS})$ cm^{-1}	$\nu(\text{PS})$ cm^{-1}	$\nu_{\text{abs}}(\text{Ir-H})$ cm^{-1}
$\text{K}[\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$	1199 (f)	606 (m)	584 (m)	---
$[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$	1188 (m)	610 (m)	582 (m)	2090

Las frecuencias de absorción encontradas para los enlaces PNP y PS del complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$, al igual que para los complejos (2) y (3) no sufren un cambio considerable en comparación a cuando se encuentran como anión en la sal $\text{K}[\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$, por otro lado, la presencia de la banda de 2090 cm^{-1} corresponde a la banda Ir-H y es semejante a la reportada para complejos análogos.³

6.2.1.3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, ¹³C-{¹H} y ³¹P-{¹H}

6.2.1.3.1. RMN de ¹H

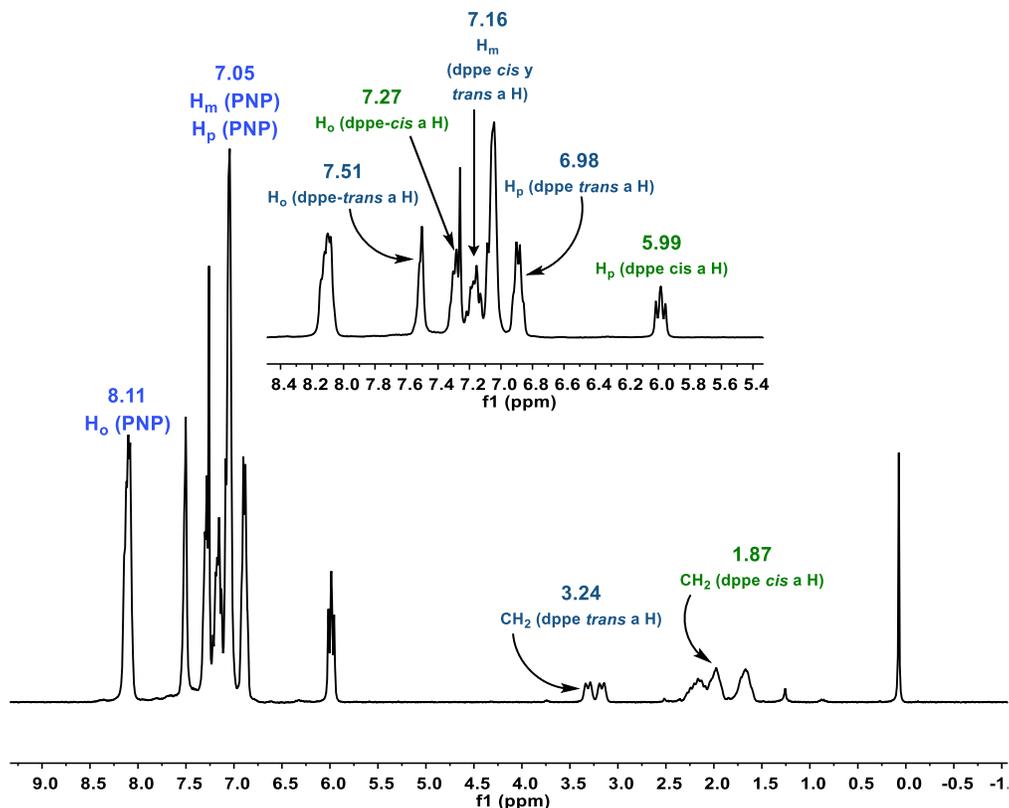


Figura 20. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de los complejos (4) y (5)

El espectro de la Figura 20 corresponde al complejo [Ir(H₂)(dppe)₂][{N(PSPPh₂)₂}], a pesar de que el sólido analizado es una mezcla de los isómeros (4) y (5) el espectro de RMN de ¹H de dicho sólido es muy semejante al obtenido para el complejo [Ir(O₂)(dppe)₂][{N(PSPPh₂)₂}] (con excepción de la zona de hidruros) es decir, el patrón de señales observado es consistente para un complejo con estereoquímica *cis*. En ese sentido se puede diferenciar entre las señales que corresponden a los hidrógenos cercanos a los fósforos en posición *cis* y *trans* tanto en la zona de los hidrógenos aromáticos como la zona de hidrógenos alifáticos de la dppe, por lo tanto la interpretación del espectro mostrado en la Figura 20 se hizo considerando que las señales corresponden únicamente al isómero *cis*.

6.2. Activación de H₂

La Tabla 27 presenta la información detallada de la asignación de las señales de resonancia del complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPPh}_2)_2\}]$. En la región de hidrógenos alifáticos se observan dos señales en 1.87 y 3.24 ppm, la primera de ellas corresponde a los hidrógenos del CH₂ que se encuentra enlazado directamente al átomo de fósforo en posición *cis* al hidruro, la segunda corresponde a los hidrógenos del CH₂ enlazado directamente al fósforo en posición *trans* al hidruro, esta señal es un doble de dobles (dd) con constantes de acoplamiento H-P de 44 Hz e H-H de 16 Hz.

6.2. Activación de H₂

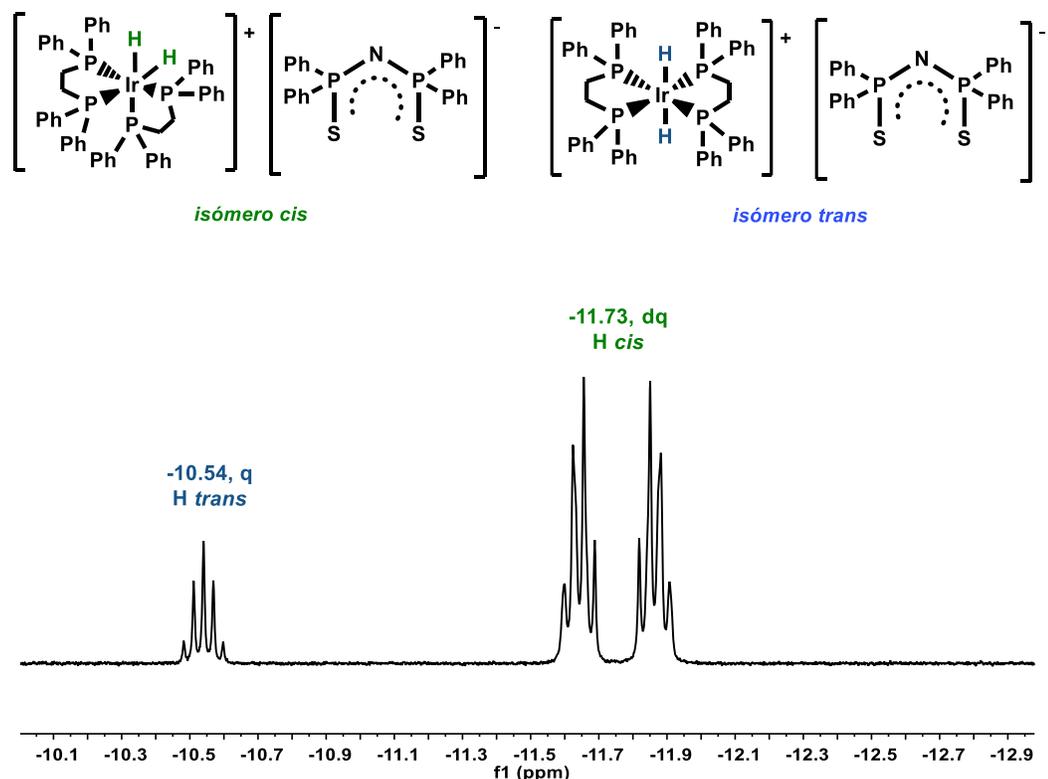


Figura 21. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de los complejos (4) y (5). Se muestra la zona de hidruros.

Tabla 28. Datos de RMN de ¹H de los isómeros del complejo [Ir(H₂)(dppe)₂][{N(PPh₂)₂}]

Isómero	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)
<i>cis</i>	-11.73	dq	² J _{H-Ptrans} = 110 Hz ² J _{H-Pcis} = 15 Hz
<i>trans</i>	-10.54	q	² J _{H-Pcis} = 15Hz

La Figura 21 muestra la presencia de dos señales de resonancia asignadas a los isómeros *cis*-[Ir(H₂)(dppe)₂][{N(PPh₂)₂}] y *trans*- [Ir(H₂)(dppe)₂][{N(PPh₂)₂}], por otro lado, la Tabla 28 resume las características de las señales correspondientes a cada isómero, éstas son consistentes con las reportadas para complejos similares y discutidas previamente (Tabla 24)

6.2.1.3.2. RMN de ¹³C-¹H

En la Figura 22 se presenta el espectro de RMN de ¹³C-¹H del complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$, al igual que para el espectro de protón, para el análisis de éste se consideró que las señales corresponden a una molécula con estereoquímica *cis*, con lo cual se logró distinguir entre los carbonos que están en el entorno de los átomos de fósforo en posiciones *cis* y *trans* a los hidruros. Las señales encontradas se desglosaron a detalle en la Tabla 29.

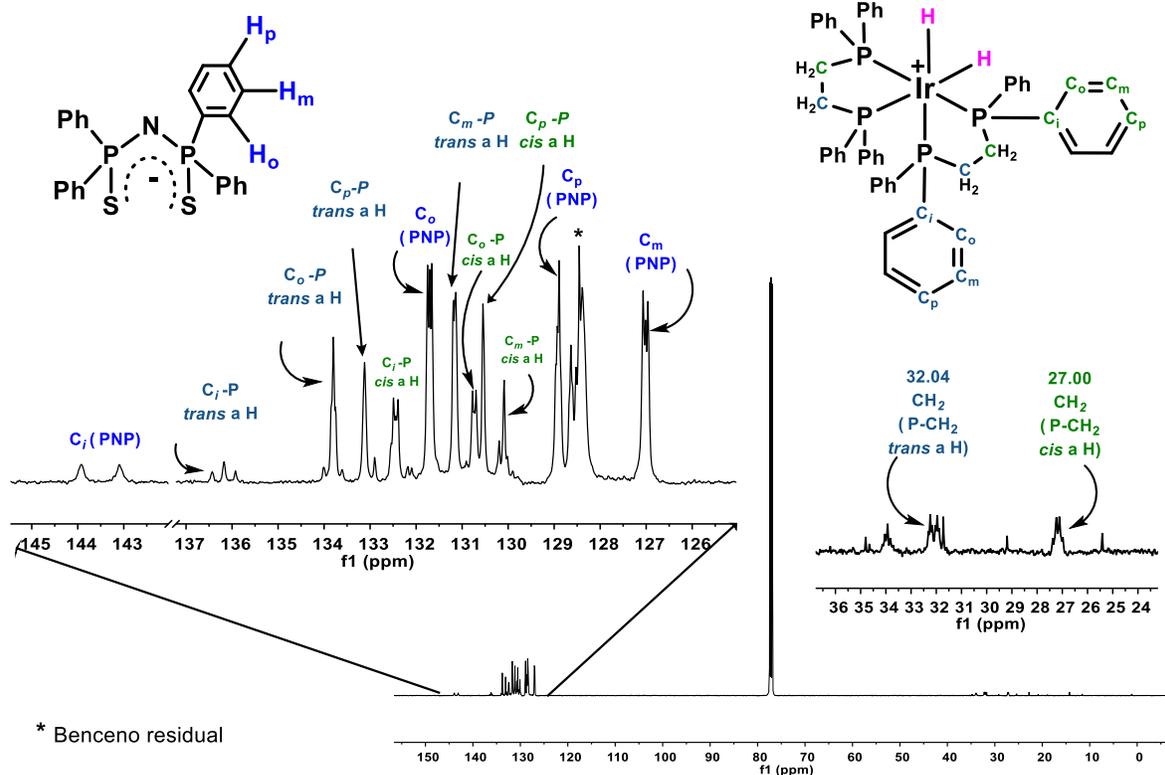


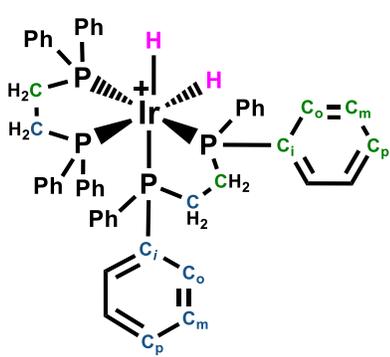
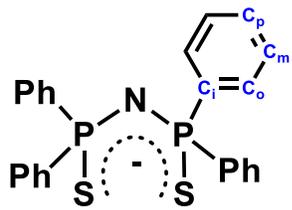
Figura 22. Espectro de RMN de ¹³C-¹H del complejo $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ en CDCl_3 adquirido a 298 K y 125.78 MHz.

En primer lugar, en la zona de carbonos alifáticos las señales no son muy intensas, sin embargo se logra distinguir dos señales, que han sido asignadas a los carbonos de los CH₂ enlazados a los átomos de fósforo en posición *cis* al hidruro (27 ppm) y *trans* (32.04 ppm).

En la región de carbonos aromáticos se observa que las señales correspondientes al PNP siguen manteniéndose en los mismos desplazamientos que los encontrados para el complejo (2), lo cual implica que la presencia del catión $[\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{dppe})_2]^+$ no tiene efecto significativo en el desplazamiento de las señales del anión $[\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]^-$, de igual forma las constantes de acoplamiento se siguen conservando.

Por otro lado, los carbonos correspondientes a los fenilos de la dppe muestran un cambio notorio, en comparación con el espectro de carbono-13 correspondiente al complejo (2). De manera general se observa que los carbonos de los fenilos enlazados al fósforo que se encuentra en posición *trans* al hidrógeno son los que se encuentran desplazados a campo más bajo, esto a consecuencia de la presencia del hidruro en la molécula, en contraste los carbonos de fenilos enlazados al fósforo en posición *cis* al hidruro se encuentran menos desplazados respecto a su valor en el complejo (2), de hecho los desplazamientos químicos de dichas señales son aproximadamente iguales.

Tabla 29. Datos de RMN de ¹³C-{¹H} del complejo [Ir(H₂)(dppe)₂][{N(PSPPh₂)₂}] en CDCl₃ adquirido a 298 K y 125.78 MHz.

Fragmento de la molécula	<p style="text-align: center;">Catión</p> 		
Carbono	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)
-CH ₂ -P <i>trans</i> a H	32.04	m	---
-CH ₂ -P <i>cis</i> a H	27.00	m	---
C _i -P <i>trans</i> a H	136.32	t	J _{Ci-P} = 32
C _i -P <i>cis</i> a H	132.44	m	---
C _o -P <i>trans</i> a H	133.80	m	---
C _o -P <i>cis</i> a H	130.74	d	J _{Co-P} = 10
C _m -P <i>trans</i> a H	131.16	m	---
C _m -P <i>cis</i> a H	130.09	m	---
C _p P <i>trans</i> a H	133.12	s	---
C _p P <i>cis</i> a H	130.54	s	---
Fragmento de la molécula	<p style="text-align: center;">Anión</p> 		
Carbono	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)
C _i	143.51	d	J _{Ci-P} = 106
C _o	131.77	t	J _{Co-P} = 6
C _m	126.93	t	J _{Cm-P} = 6
C _p	128.20	s	---

6.2.1.3.3. RMN de ³¹P-{¹H}

El espectro de RMN de ³¹P-{¹H} de la Figura 23 corresponde al complejo [Ir(H₂)(dppe)₂][{N(PSPH₂)₂}], en este se puede apreciar la presencia de los isómeros *cis* y *trans* del complejo dihidruro.

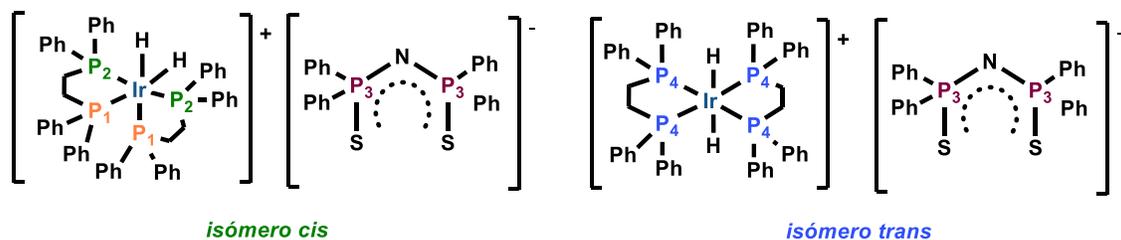
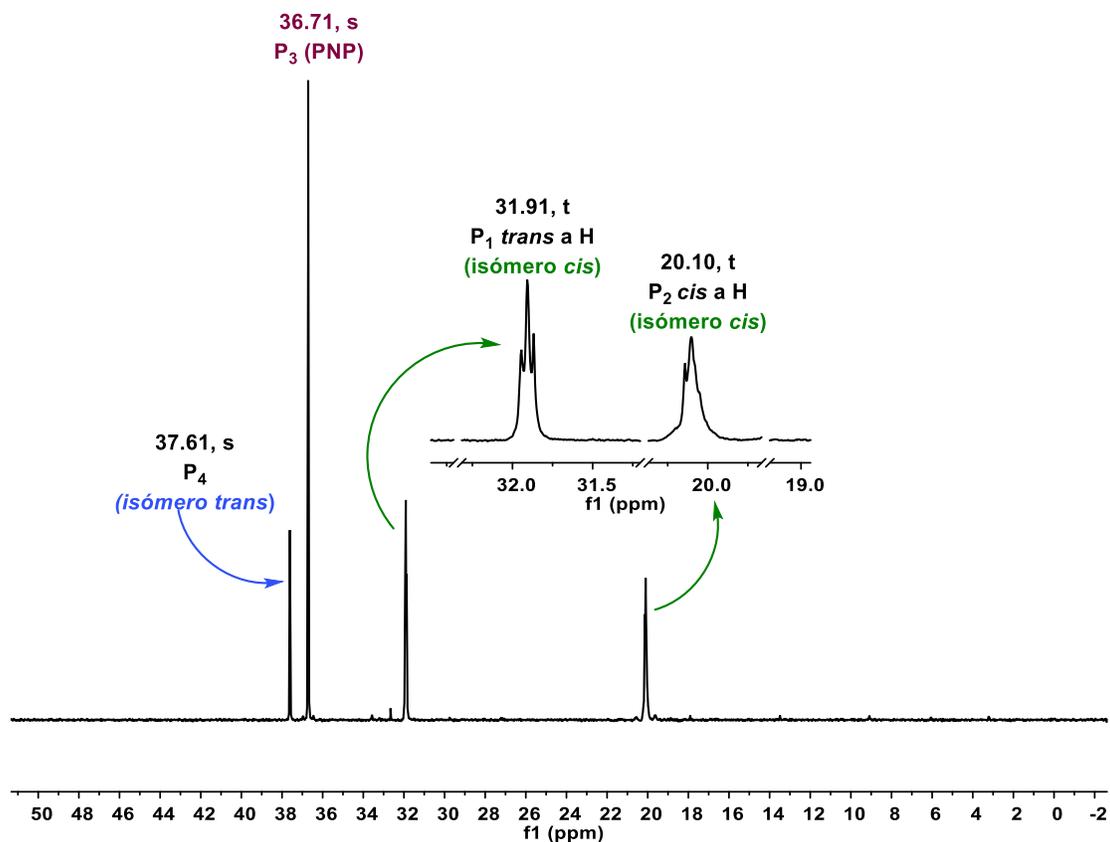


Figura 23. Espectro de ³¹P{¹H} en CDCl₃ de los complejos (4) y (5)

6.2. Activación de H₂

La Tabla 30 contiene la información detallada de las señales del espectro de la Figura 24. Para el isómero *cis* se encontraron dos señales de resonancia: un triplete en 31.91 ppm con constante de acoplamiento P-P de 8 Hz, este triplete se asignó a los átomos de fósforo en posición *trans* al hidruro, por otro lado, la señal de 20.10 ppm es un pseudotriplete el cual se asignó a los fósforos en posición *cis* al hidruro, para esta señal no se logró determinar que la constante de acoplamiento P-P es 10 Hz, el hecho de que esta señal no se encuentre bien definida puede dar información respecto al proceso de isomerización ya que en principio si el único isómero presente en el sistema fuera el *cis* se deberían observar únicamente dos tripletes, por analogía a lo encontrado en la literatura (ver Tabla 23).

El paso del isómero *cis* al *trans* queda en evidencia por la presencia de un singulete en 37.61 ppm, correspondiente a los átomos de fósforo de la dppe del isómero *trans*, el desplazamiento químico observado es semejante al reportado para complejos semejantes en donde ocurre el proceso de isomerización *cis-trans*.

Finalmente, ambos isómeros contienen al fragmento $[\{N(PSPPh_2)_2\}]^-$ como contraion, para los átomos de fósforo de esta especie, al igual que para los complejos (2) y (3) antes discutidos, la señal correspondiente es un singulete en 37.61 ppm.

Tabla 29. Datos de RMN de ¹³C-¹H del complejo $[Ir(H_2)(dppe)_2][\{N(PSPPh_2)_2\}]^-$ en CDCl₃ adquirido a 298 K y 125.78 MHz.

Isómero	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento
<i>cis</i> - $[Ir(H_2)(dppe)_2]^+$	31.91	t	² J _{P-P} = 8 Hz
	20.10	t*	² J _{P-P} = 10 Hz
<i>trans</i> - $[Ir(H_2)(dppe)_2]^+$	37.61	s	---

*La señal no se define perfectamente

7. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron tres nuevos complejos catiónicos de iridio con dppe en los que el fragmento $[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]^+$ se encuentra como contraión.

Respecto a la reactividad del complejo (1) frente a dppe es posible concluir que: cuando el complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ reacciona con bis(difenilfosfino)etano, tanto en cantidades equimolares como en proporciones 2:1, $\text{dppe}/[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$, conduce a la formación del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ en vez de dar lugar al complejo monosustituído $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$, propuesto en la hipótesis de esta tesis. Este comportamiento se podría explicar con base en la labilidad de la interacción del ligante $\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ y el centro metálico comparada con la interacción del bis(difenilfosfino)etano; además se propone que la formación de anillos de cinco miembros (dppe-Ir) está más favorecida que la de seis miembros (Ir(-N(PPh₂)₂)).

La formación del complejo catiónico $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ tiene lugar a través del producto intermedio $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$. La formación de éste sucede mediante el complejo pentacoordinado $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$, el que tendría la posibilidad de evolucionar tanto a la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ como $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$. Cuando hay exceso de dppe en el medio de reacción, claramente se favorece la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$. Considerando esto, la formación del complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$ podría tener lugar a través del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{dppe})][\{\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}]$, siempre y cuando no haya dppe libre en el medio de reacción.

La comparación de los resultados obtenidos mediante espectroscopía de fósforo-31 del complejo (2) con complejos análogos reportados en la literatura

7. Conclusiones

permite concluir que el desplazamiento químico de los núcleos de fósforo del fragmento catiónico de los complejos de iridio(I) del tipo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2]\text{X}$, (X= anión), siempre es un singulete que le corresponde un desplazamiento químico alrededor de 50 ppm y el anión no tiene efecto significativo sobre este valor.

El complejo $[\text{Ir}(\text{dppe})_2][\{\text{N}(\text{PSPH}_2)_2\}]$ puede llevar a cabo la activación de hidrógeno y oxígeno moleculares, en el primer caso se obtiene un complejo peroxo hexacoordinado de iridio(III). En el segundo caso, la activación de hidrógeno genera inicialmente el dihidruro *cis*, el que, con el paso del tiempo, isomeriza al complejo *trans*.

8. Sección experimental

a) Procedimientos generales.

Todas las manipulaciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte utilizando técnicas Schlegel convencionales. Los disolventes fueron secados y desoxigenados antes de ser utilizados. La cloro(difenil)fosfina, el hexametildisilazano y el terbutóxido de potasio, empleados en la síntesis de la sal $K[\{N(SPPH_2)_2\}]$, se adquirieron en Strem Chemical Company. El Tricloruro de iridio hidratado, $IrCl_3 \cdot xH_2O$, y el ligante 1,2-bis(difenilfosfino)-etano (dppe) se obtuvieron de Sigma Aldrich. Todos los reactivos fueron empleados sin previa purificación, con excepción de la cloro(difenil)fosfina, la cual fue destilada a presión reducida (vacío 102 °C, 1 mmHg). La sal $K[\{N(SPPH_2)_2\}]^{122}$ y el dímero $[Ir(COD)(Cl)]_2^{123}$ fueron preparados siguiendo las metodologías descritas en la literatura.

a) Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo en solución ($4000 - 580 \text{ cm}^{-1}$) y en ATR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) fueron obtenidos empleando un espectrómetro Bruker- Tensor 27 FT-IR.

b) Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los experimentos de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{31}P\{^1H\}$ se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando los equipos Bruker Advance 300: 1H (300 MHz) , ^{31}P (121.65 MHz) y Bruker 500 : 1H (500.16 MHz), ^{13}C (125.78 MHz) y ^{31}P (202.47 MHz).

Los experimentos de 1H se referenciaron utilizando la señal residual del disolvente y los desplazamientos químicos son reportados en ppm respecto al TMS. Los

espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se referenciaron externamente respecto a una disolución de H_3PO_4 al 85%.

c) Espectrometría de masas

Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica de Bombardeo con Átomos Rápidos en sus modalidades positivo (FAB^+) y negativo (FAB^-) en un espectrómetro Jeol JMS-SX-102A, en los experimentos se utilizó alcohol m-nitrobencílico como matriz.

d) Análisis Elemental (AE)

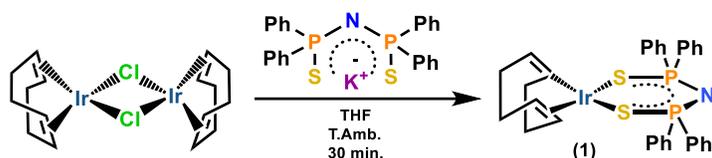
Los experimentos de análisis elemental (C, H, N,S) se obtuvieron empleando una microbalanza marca Mettler Toledo, modelo XP6 y un analizador elemental marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000. Temperatura del horno: 950 °C. Se utilizó el material de referencia metionina, marca Thermo Scientific, como estándar de verificación.

e) Puntos de fusión

Los puntos de fusión fueron determinados en un fusiómetro marca Fisher Johns y se reportan sin corregir.

Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{SPhPh}_2)_2\}]$ (1)

La síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{COD})\{\text{N}(\text{SPhPh}_2)_2\}]$ se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado en la literatura¹⁰⁰(Esquema 20), sin embargo se realizaron algunas modificaciones al proceso de purificación del complejo.



Esquema 20: Obtención del precursor metálico (1)

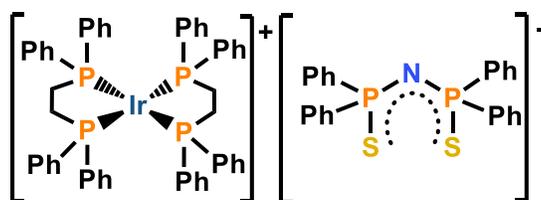
8. Sección experimental

Se colocaron 200 mg (0.30 mmol) de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{COD})]_2$, y 292.5 mg (0.60 mmol) de $\text{K}[\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}]$ en un matraz schlenk, posteriormente se agregaron 15 mL de THF, con la adición del disolvente se observa que la disolución pasa de anaranjado a amarillo fuerte. Transcurridos 30 minutos de agitación a temperatura ambiente la mezcla de reacción se filtró sobre celita para remover la sal KCl, a la disolución obtenida se le evaporó el disolvente a presión reducida, el sólido resultante se lavó con hexano (3 x 4 mL), con lo cual se obtuvo un sólido de color amarillo con un rendimiento de 80%. El sólido obtenido funde, con descomposición en 135-138 °C. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [CDCl_3 , J (Hz)]: δ 33.3, s.

Reactividad del complejo [Ir(COD){N(SPhPh₂)₂}] frente a dppe

Síntesis del complejo [Ir(dppe)₂][{N(SPhPh₂)₂}] (2)

A una disolución de 51.2 mg (0.068 mmol) del complejo [Ir(COD){N(SPhPh₂)₂}] en 5 mL de THF, se le agregaron 54.4 mg (0.136 mmol) de dppe disueltos en 8 mL de THF; con la adición de la difosfina al complejo de iridio se observó un cambio en el color de la disolución, pasando de amarillo fuerte a anaranjado brillante, transcurrida una hora y media de agitación a temperatura ambiente se evaporó el disolvente a presión reducida, posteriormente se agregaron 10 mL de tolueno y 15 mL de hexano, con lo cual se observa la presencia de un precipitado de color anaranjado, la disolución se filtró y el sólido se secó en vacío. El complejo (2) reacciona con oxígeno en estado sólido y en disolución.



Complejo (2)

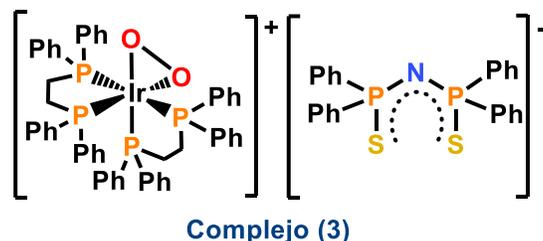
Rendimiento: 51 %. P.f. 248-252°C. IR ν /(cm⁻¹): (PNP) 1177 (m), (PS) 609 (m), 582 (m). ¹H RMN [CDCl₃, J (Hz)]: δ 8.12 (ddd, ²J_{P-Ho} = 13, ³J_{Ho-Hm} = 7.2, ³J_{Ho-Hp} = 2, H_o(PNP), 8H), 7.32 (ddd, ²J_{P-Ho} = 9, ³J_{Ho-Hm} = 6, ³J_{Ho-Hp} = 3, H_o(dppe), 16H), 7.20 (m, H_m(dppe), H_p(dppe), 24H), 7.06 (m, H_m(PNP), H_p(PNP), 12H), 2.07 (t, ²J_{P-H} = 8.0, 8H). ¹³C{¹H} [CDCl₃, J (Hz)]: δ 143.51 (d, J_{Cl-P} = 106, C_i(PNP)), 133.46 (s, C_o(dppe)), 131.77 (t, ²J_{Co-P} = 6, C_o(PNP)), 131.18 (s, C_m(dppe)), 128.48 (C_p(dppe)), 128.20 (C_p(PNP)), 126.93 (t, ³J_{Cm-P} = 6, C_m(PNP)), 29.60 (q, J_{C-P} = 13, -CH₂(dppe)). ³¹P{¹H} [CDCl₃, J (Hz)]: δ 49.91 (s, P_(dppe)), 36.70 (s, PNP). A.E. Calculado para [Ir(dppe)₂][{N(SPhPh₂)₂}]: C, 63.50; H, 4.77; N, 0.97; S, 4.46
Encontrado: C, 63.10; H, 4.71; N, 0.94; S, 4.17. FAB⁺: m/z = 989 [Ir(dppe)₂]⁺. FAB⁻: m/z = 448 [{N(SPhPh₂)₂}]⁻.

Activación de moléculas pequeñas

Activación de O₂. Síntesis del complejo [Ir(O₂)(dppe)₂][{N(SPPH₂)₂}] (3)

Se colocaron 40 mg (0.028 mmol) del complejo (2) en un matraz Schlenk y se agregaron 10 mL de cloroformo, la disolución se expuso al oxígeno del aire con lo cual se observa un cambio gradual en el color de la disolución, pasando de anaranjado a amarillo muy claro, después de una hora en agitación a temperatura ambiente se evaporó el disolvente a presión reducida, el sólido obtenido se lavó con hexano (3 x 4 mL) y se secó en vacío. Se obtuvo un sólido de color amarillo pálido. El complejo (3) es

estable en estado sólido, sin embargo en disolución descompone con el paso del tiempo a especies no identificadas.



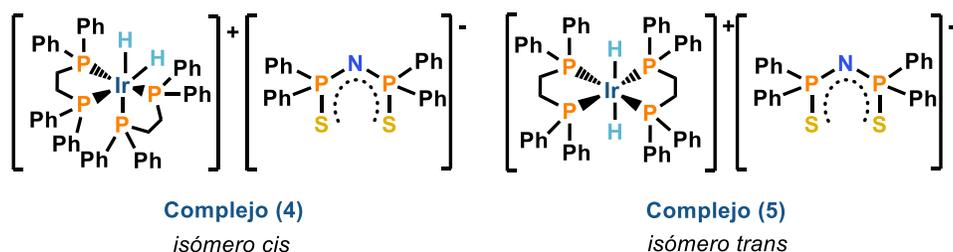
Rendimiento: 65%

P.f.: 144-147 °C (descomposición). IR ν / (cm⁻¹): (PNP) 1188 (f), (PS) 610 (m), 582 (m), (O-O) 844. ¹H RMN [CDCl₃, J (Hz)]: δ 8.12 (ddd, ²J_{P-Ho} = 13, ³J_{Ho-Hm} = 7, ³J_{Ho-Hp} = 2, H_o (PNP), 8H), 7.67 (td, ²J_{P-Ho} = 7, ³J_{Ho-Hm} = 6, ³J_{Ho-Hp} = 7, H_o (dppe *trans* a O), 8H), 7.40 (m, H_o (dppe *cis* a O), 8H), 7.22 (m, H_m (dppe), 16 H), 7.06 (m, H_m, H_p (PNP), 12H), 6.98 (td, ²J_{P-Hp} = 8, ³J_{Hp-Ho} = 1, ³J_{Hp-Hm} = 1 H_p (dppe *trans* a O), 4H), 6.36 (t, ²J_{P-Hp} = 9, H_p (dppe *cis* a O), 4H), 2.20-2.55 (m, -CH₂- (dppe *trans* a O), 4H), 2.09 (m, -CH₂- (dppe *cis* a O), 4H). ¹³C{¹H} [CDCl₃, J (Hz)]: δ . ³¹P{¹H} [CDCl₃, J (Hz)]: δ 36.70 (s, PNP), 18.26 (t, J_{P-P} = 4, P_{*trans*} a O), 13.97 (t, J_{P-P} = 4, P_{*cis*} a O). FAB⁺: m/z = 989 [Ir(dppe)₂ - 2O]⁺. FAB⁻: m/z = 448. [N(SPPH₂)₂]⁻

Activación de H₂. Síntesis del complejo [Ir(H₂)(dppe)₂][{N(SPhPh₂)₂}] (4)

Se colocaron 83 mg (0.057 mmol) del complejo (2) en un matraz Schlek previamente purgado con ciclos de vacío/ argón, posteriormente se agregaron 15 mL de cloroformo. Se hizo pasar hidrógeno a través de la disolución durante 10 minutos, con lo cual se observa un cambio en el color de la disolución: pasando de anaranjado a blanco translúcido. Después de retirar el flujo de hidrógeno, la disolución se dejó en agitación durante 20 minutos más, después se evaporó el disolvente a presión reducida.

El sólido se lavó con benceno (5mL) y hexano (15 mL), se filtró y se secó en vacío. Se obtuvo un sólido de color blanco.



Rendimiento: 72%. P.f.: 142-145 °C (descomposición). IR ν /(cm⁻¹): (PNP) 1188 (f), (PS) 610 (m), 582 (m), (Ir-H) 2090. ¹H RMN [CDCl₃, J (Hz)]: 8.11 (ddd, H_o (PNP), ²J_{P-Ho} = 13, ³J_{Ho-Hm} = 7.2, ³J_{Ho-Hp} = 2, 8H), 7.51 (m, H_o (dppe trans a H), 8H), 7.27(m, H_o (dppe cis a H), 8H), 7.16 (m, H_m (dppe cis y trans a H), 16H), 7.05 (m, H_m, H_p (PNP), 12H), 6.98 (tt, ²J_{P-Hp} = 8, ³J_{Hp-Ho} = 5, H_p (dppe trans a H), 4H), 5.99 (dd, ²J_{P-Hp} = 10, ²J_{P-Hp} = 8, H_p (dppe cis a H), 4H), 3.24, (dd, ²J_{Ptrans-H} = 44, ³J_{H-H} = 161.91, 4H), (m, P-CH₂ (cis a H), m, 4H), 1.87 (m, -CH₂-P (cis a H), 4H), -10.54 (q, ²J_{H-Pcis} = 15, isómero cis, 2H), -11.73 (dq, ²J_{H-Ptrans} = 110, ²J_{H-Pcis} = 15, isómero trans, 2H). ¹³C{¹H} [CDCl₃, J (Hz)]: δ 143.51 (d, J_{Ci-P} = 106, C_i (PNP)), 136.32 (t, J_{Ci-P} = 32, C_i-P (trans a H)), 133.80 (m, C_o-P (trans a H)), 133.12 (s, C_p-P (trans a H)), 132.44 (m, C_i-P (cis a H)), 131.77 (t, J_{Co-P} = 6, C_o (PNP)), 131.16 (m, C_m-P (trans a H)), 130.54 (s, C_p P (cis a H)), 130.09 (s, C_m-P (cis a H)), 128.20 (s C_p (PNP)), 126.93 (t, J_{Cm-P} = 6, C_m (PNP)), 32.04 (m, -CH₂-P (trans a H)), 27 (m, -CH₂-P (cis a H)). ³¹P{¹H} [CDCl₃, J (Hz)]: δ 37.61(s, P isómero trans), 36.71 (s, PNP), 31.91 (t, ²J_{P-P} = 8 Hz, P isómero cis), 20.10 (t, ²J_{P-P} = 10 Hz, P isómero cis). A.E. Calculado para [Ir(H₂)(dppe)₂][{N(SPhPh₂)₂}]·1.5C₆H₆: C, 65.58; H, 5.12; N, 0.90; S, 4.12. Encontrado: C,65.65; H,5.39; N,0.99; S,4.33. FAB⁺: m/z= 989 [Ir(dppe)₂ - 2H]⁺. FAB⁻: m/z = 448 [N(SPhPh₂)₂]⁻

9. Referencias

1. Valdés, T. V.; Castillo, J. A. M. d.; Lilo, J. C.; Santana, Z. C., *Ecología y medio ambiente México* 2005.
2. Hopkins, W. G., *The green world. Photosynthesis and respiration*. USA, 2006.
3. Rodriguez, M. M.; Bill, E.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L., *Science* **2011**, *334*, 780-3.
4. Maslin, M., *Climatic change. A very short introduction*. Tercera ed.; Gran Bretaña, 2014.
5. Zhang, W.; Lai, W.; Cao, R., *Chem Rev* **2017**, *117*, 3717-3797.
6. Meyer, F.; Tolman, W. B., *Inorg Chem* **2015**, *54*, 5039.
7. Milani, B.; Licini, G.; Clot, E.; Albrecht, M., *Dalton Trans* **2016**, *45*, 14419-14420.
8. Xemard, M.; Cordier, M.; Louyriac, E.; Maron, L.; Clavaguera, C.; Nocton, G., *Dalton Trans* **2018**, *47*, 9226-9230
9. Kelley, M. R. "Guanidinato and amidinato complexes of iridium(I): synthesis O₂ and S₈ reactivity, and (alkene)peroxo- and (alkene)persulfidoiridium(III) intermediates". Tesis, Universidad de Iowa, 2012.
10. Tennant, S., *Phil. Trans.* **1804**, *94*, 411.
11. Pyykko, P.; Xu, W. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1080-1081.
12. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry* Tercera ed.; USA, 1972.
13. Wang, G.; Zhou, M.; Goettel, J. T.; Schrobilgen, G. J.; Su, J.; Li, J.; Schloder, T.; Riedel, S., *Nature* **2014**, *514*, 475-7.
14. Seymour, J. R.; O'Farrelly, J. I., Platinum-group metals. In *Encyclopedia of Chemical Technology*. , Segunda ed.; Wiley, Ed. 2001; Vol. 15, p 833.
15. Maitlis, P. M.; Haynes, A.; Sunley, G. J.; Howard, M. J., *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans* **1996**, 2187-2196.
16. Choi, J.; MacArthur, A. H.; Brookhart, M.; Goldman, A. S., *Chem Rev* **2011**, *111*, 1761-79.
17. Hayes, J. M.; Deydier, E.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Malacea-Kabbara, R.; Manoury, E.; Vincendeau, S.; Poli, R., *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4368-4376.
18. Zaheer E. Clarke; Maragh, P. T.; Dasgupta, T. P.; Gusev, D. G.; Lough, A. J.; Abdur-Rashid, K., *Organometallics* **2006**, *25*, 4113-4117.
19. Suzuki, T., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1825-45.
20. Hartwig, J. F.; Stanley, L. M., *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1461-1475.

9. Referencias

21. Chen, F.; Moat, J.; McFeely, D.; Clarkson, G.; Hands-Portman, I. J.; Furner-Pardoe, J. P.; Harrison, F.; Dowson, C. G.; Sadler, P. J., *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 7330-7344.
22. Hearn, J. M.; Romero-Canelon, I.; Qamar, B.; Liu, Z.; Hands-Portman, I.; Sadler, P. J., *ACS Chem. Biol.* **2013**, *8*, 1335-43.
23. Liu, Z.; Habtemariam, A.; Pizarro, A. M.; Fletcher, S. A.; Kisova, A.; Vrana, O.; Salassa, L.; Buijninx, P. C.; Clarkson, G. J.; Brabec, V.; Sadler, P. J., *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3011-26.
24. Konkankit, C. C.; Marker, S. C.; Knopf, K. M.; Wilson, J. J., *Dalton Trans* **2018**, *47*, 9934-9974.
25. Atwood, J. D., *Cord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 93-114.
26. Astruc, D., *Química organometálica con ejercicios corregidos* España, 2003.
27. Stone, F. G. A.; West, R., *Advances in Organometallic Chemistry* USA, 1975; Vol. 13.
28. Vaska, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 756.
29. Vaska, L.; DiLuzio, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-2785.
30. Labinger, J. A., *Organometallics* **2015**, *34*, 4784-4795.
31. Vaska, L.; DiLuzio, J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-680.
32. Vaska, L., *Science* **1963**, *140*, 809-810.
33. Vaska, L., *Science* **1966**, *140*, 769-771.
34. Vaska, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (22), 5325-5327.
35. Collman, J. P., *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 136-143.
36. Spessard, G. O.; Miessler, G. L., *Organometallic Chemistry*. USA, 1996.
37. Johnson, C. E.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3148-3160.
38. Hartwig, J. F., *Organotransition Metal Chemistry. From bonding to Catalysis* University Science Books USA 2010.
39. Deutsch, P. P.; Eisenberg, R., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1147-1161.
40. Khan, M. M. T.; Martell, A. E., *Homogeneous Catalysis by metal complexes. Activation of small inorganic molecules* Academic Press USA, 1974; Vol. 1.
41. Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of transition metals* cuarta ed.; Wiley USA 2005
42. Tolman, W. B., *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*. Wiley USA 2006.
43. Simándi, L. I., *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*. Springer: 1992.
44. Holland, P. L., *Dalton Trans* **2010**, *39*, 5415-25.

45. Vaska, L., *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175-183.
46. Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F., *Am. Chem. Soc.* **1979**, *79*.
47. Collman, J. P.; Roper, W. R., *Oxidative-Addition Reactions of d⁸ Complexes*. 1969; pp 53-94.
48. Chock, P. B.; Halpern, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3511-3514.
49. Bochman, M., *Organometallics and catalysis*. USA, 2015.
50. Vaska, L., *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1* (11), 335-344.
51. Vaska, L.; Chen, L. S., *J. Chem. Soc. D.* **1971**, *0*, 1080-1081
52. Ugo, R.; Pasini, A.; Fusi, A.; Cenini, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7364-7370.
53. Rosemary Brady; Camp, W. H. D.; Flynn, B. R.; Schneider, M. L.; Scott, J. D.; Vaska, L.; Werneke, M. F., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2669-2675.
54. Burke, N. E.; Singhal, A.; Hintz, M. J.; Ley, J. A.; Hui, H.; L. R. Smith; Blake, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 74-79.
55. Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Russell, D. R.; Saunders, G. C., *Polyhedron* **1996**, *15*, 173-175.
56. Grobbelaar, E.; Lötter, S.; Visser, H. G.; Conradie, J.; Purcell, W., *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 3949-3954.
57. Luo, X.-L.; Michos, D.; Crabtree, R. H.; Hall, M. B., *Inorganica Chimica Acta* **1992**, *198-200*, 429-435.
58. Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L., *Organometallics* **1996**, *15*, 823-834
59. Paterniti, D. P.; Paul J. Roman, J.; Atwood, J. D., *Organometallics* **1997**, *16*, 3371-3376
60. Malacea, R.; Daran, J. C.; Duckett, S. B.; Dunne, J. P.; Godard, C.; Manoury, E.; Poli, R.; Whitwood, A. C., *Dalton Trans* **2006**, 3350-9.
61. Fox, D. J.; Duckett, S. B.; Flaschenriem, C.; Brennessel, W. W.; Schneider, J.; Gunay, A.; Eisenberg, R., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7197-7209.
62. Barbaro, P.; Bianchini, C.; Lawhi, F.; Midollini, S.; Moneti, S.; Scapacci, G.; Zanello, P., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1622-1630
63. Selke, M.; Rosenberg, L.; Salvo, J. M.; Foote, C. S., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4519-4522.
64. Bedford, R. D.; Dyson, P. J.; Hill, A. F.; Hulkes, A. G.; Yates, C. J., *Organometallics* **1998**, *17*, 4117-4120
65. Clark, G. R.; Lu, G.-L.; Roper, W. R.; Wright, L. J., *Organometallics* **2007**, *26*, 2167-2177

66. Khairul, W. M.; Fox, M. A.; Zaitseva, N. N.; Gaudio, M.; Yufit, D. S.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Howard, J. A. K.; Bruce, M. I.; Low, P. J., *Dalton Trans.* **2009**, 610-620.
67. Crestani, M. G.; Steffen, A.; Kenwright, A. M.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B., *Organometallics* **2009**, *28*, 2904-2914.
68. Dutta, D. K.; Deb, B.; Sarmah, B. J.; Woollins, J. D.; Slawin, A. M. Z.; Fuller, A. L.; Randall, R. A. M., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 835-841.
69. Suess, D. L. M.; Peters, J. C., *Organometallics* **2012**, *31*, 5213-5222.
70. Kinauer, M.; Scheibel, M. G.; Abbenseth, J.; Heinemann, F. W.; Stollberg, P.; Wurtele, C.; Schneider, S., *Dalton Trans* **2014**, *43*, 4506-13.
71. Chatt, J.; Johnson, N. P.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc.* **1967**, 604-607.
72. Rees, W. M.; Churchill, M. R.; Li, Y.-J.; Atwood", J. D., *Organometallics* **1985**, *4*, 1162-1167
73. Wang, H.-H.; L. H. Pignolet; P. E. Reedy Jr; Olmstead, M. M.; Balch, A. L., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 377-383.
74. Miller, C. A.; Lake, C. H.; Churchill, M. R.; Atwood", J. D., *Organometallics* **1995**, *14*, 5442-5445
75. Jones, C. M.; Doherty, N. M., *Polyhedron* *14*, 81-91.
76. Perera, S. D.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2887-2891
77. Penner, A.; Braun, T., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 2579-2587.
78. Eißler, A.; Kläring, P.; Emmerling, F.; Braun, T., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 4775-4788.
79. Suardi, G.; Cleary, B. P.; Duckett, S. B.; Sleigh, C.; Rau, M.; Reed, E. W.; Lohman, J. A. B.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (33), 7716-7725
80. Kelley, M. R.; Rohde, J. U., *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 2876-8.
81. Rohde, J.-U.; Kelley, M. R.; Lee, W.-T., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11461-11463
82. Kelley, M. R.; Rohde, J. U., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2564-80.
83. Rojas, S.; Fierro, J. L. G.; Fandos, R.; Rodríguez, A.; Terreros, P., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 2316-2324.
84. Hernández-Juárez, M.; Toscano, R. A.; Cortés-Guzmán, F.; Zúñiga-Villarreal, N., *RSC Advances* **2015**, *5*, 58046-58054.
85. Ly, T. Q.; Woollins, J. D., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176* 451-481.
86. Silvestru, C.; Drake, J. E., *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117-216.
87. Bhattacharyya, P.; Novosad, J.; Phillips, J.; Slawin, A. M. Z.; Williamsa, D. J.; Woollins, J. D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1607-1613.
88. Haiduc, I., *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 325-358.

89. Grigoropoulos, A.; Maganas, D.; Symeonidis, D.; Giastas, P.; Cowley, A. R.; Kyritsis, P.; Pneumatikakis, G., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013, 1170-1183.
90. Rudler, H.; Denise, B.; Gregorio, J. R.; Vaissermann, J., *Chem. Commun.* **1997**, 2299-2399.
91. Alvarez, C.; Goasdoue, N.; Platzer, N.; Rodriguez, I.; Rudler, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1002-1004.
92. Navrátil, O.; Herrmann, E.; Grossmann, G.; Teplý, J., *Collect. Czech. Chem. Commun* **1990**, 55, 364-371.
93. Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Smith, M. B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2467-2475.
94. Schmidpeter, A.; Groeger, H., *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3979-3991.
95. Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J.; Woollins, J. D., *Chem. Commun.* **1994**, 421-422.
96. Nöth, H., *Z. Naturforsch. Teil.* **1982**, B37, 1491-1498.
97. Siiman; Vetuskey, J., *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1672-1680.
98. Parr, J.; Smith, M. B.; Slawin, A. M. Z., *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 99-106.
99. Valderrama, M.; Contreras, R.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 3-11.
100. Cheung, W.-M.; Lai, C.-Y.; Zhang, Q.-F.; Wong, W.-Y.; Williams, I. D.; Leung, W.-H., *Inorganica Chim. Acta* **2006**, 359, 2712-2720.
101. Tolman, C. A., *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
102. Dierkes, P.; van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1519-1530.
103. Casey, C. P.; Whiteker, G. T., *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299-304.
104. Mansell, S. M., *Dalton Trans* **2017**, 46, 15157-15174.
105. Fisher, B. J.; Eisenberg, R., *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3216-3222.
106. Vaska, L.; Catone, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5324-5325.
107. Sacco, A.; Rossi, M.; Nobile, C. F., *Chem. Comm.* **1966**, 17, 589-590.
108. Morandini, F.; Pilloni, G.; Consiglio, G.; Mezzetti, A., *Organometallics* **1995**, 14, 3418-3422.
109. Lilga, M. A.; Sohn, Y. S.; Ibers, J. A., *Organometallics* **1986**, 5, 766-771.
110. Geier, M. J.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010 (29), 4602-4610.
111. Fornika, R.; Six, C.; Görls, H.; Kessler, M.; Krüger, C.; Leitner, W., *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 642-648.

9. Referencias

112. Zotto, A. D.; Costella, L.; Mezzetti, A.; Rigo, P., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 109-118.
113. Betoré, M. P.; Casado, M. A.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Polo, V.; Oro, L. A., *Organometallics* **2016**, *35*, 720-731.
114. Suardi, G.; Cleary, B. P.; Duckett, S. B.; Sleight, C.; Rau, M.; Reed, E. W.; Lohman, J. A. B.; Eisenberg, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7716-7725
115. Pereira, R. M. S.; Paula, V. I.; Buffon, R.; Tomazela, D. M.; Eberlin, M. N., *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357* (7), 2100-2106.
116. Ferguson, G.; Hampden-Smith, M. J., *Polyhedron* **1988**, *7* (3), 187-193.
117. Williams, A. F.; Jones, G. C. H.; Alfred G. Maddock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1952-1957.
118. Miller, J. S.; Caulton, K. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (5), 1067-1073.
119. Greenwood, N. N.; McDonald, W. S.; Reed, D.; Staves, J., *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans* **1979**, 1339-1342.
120. Brown, J. M.; Dayrit, F. M.; Lightowler, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *0*, 414-415.
121. Rosales, M.; Pérez, H.; Arrieta, F.; Izquierdo, R.; Moratinos, C.; Baricelli, P. J., *J. Mol. Catal.* **2016**, *421*, 122-130.
122. Schmidpeter, V. A.; Groeger, H., *Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 106.
123. Herdè, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V., *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18.