

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO METÁLICO
DICARBONIL-4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE IRIDIO(I)
 $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$

MARÍA FERNANDA CÓRDOBA BENAVIDES

Estudiante del programa de Química

UNIVERSIDAD DE NARIÑO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SAN JUAN DE PASTO

2016

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO METÁLICO
DICARBONIL-4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE IRIDIO(I)
 $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$

MARÍA FERNANDA CÓRDOBA BENAVIDES

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Directora:

SANDRA PATRICIA HIDALGO BONILLA

Ph.D. en Ciencias Químicas

Co-director

NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL,

Ph.D. en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD DE NARIÑO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SAN JUAN DE PASTO

2016

Las conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1° del Acuerdo N° 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

Notas de aceptación

SANDRA HIDALGO

Directora

ALEJANDRO GALEANO

Jurado

CESAR MUJICA

Jurado

San Juan de Pasto, Febrero 2016

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar gracias a Dios por la vida que me regalo, por ponerme en el camino maravillosas personas que me alimentaron tanto intelectual como espiritualmente y por haberme dado la fortaleza suficiente para sacar adelante mi carrera.

Mis gracias infinitas a mi mamá Juana Piedad Benavides y a mi hermano David por todo el apoyo incondicional que me han brindado para seguir adelante y porque siempre creyeron en mí.

Agradezco a los docentes del departamento de química de la Universidad de Nariño por todos los conocimientos que me aportaron en mi formación académica, especialmente a mi directora de trabajo de investigación la Doctora Sandra Hidalgo por confiar en mí, por su orientación y por haberme motivado a tomar decisiones muy importantes en mi vida.

A la Vicerrectoría de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Exteriores de la Universidad de Nariño (VIPRI) por brindar el soporte financiero para la compra de pasajes aéreos para la movilización a la ciudad de México. A la oficina de Relaciones Internacionales y Cooperación ORIC por el asesoramiento con respecto al programa de movilidad estudiantil que hizo posible el intercambio en la Universidad Nacional Autónoma de México en la ciudad de México.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Química por abrirme las puertas y permitirme aumentar mis conocimientos en esta última fase de mi carrera que fue la parte experimental de mi trabajo de investigación.

Al Doctor Noé Zúñiga Villarreal, mi co-director por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, gracias por haberme compartido sus conocimientos de la química organometálica, por su orientación y sus consejos en la consecución del trabajo.

A su grupo de investigación por acogerme como una más de sus integrantes, al Doctor Martín Hernández Juárez por la supervisión técnica y por la paciencia que me tuvo en esta experiencia, a Karlita, Lily, David, Otto, Josué y a Ingrid, gracias por brindarme su confianza, apoyo, por compartir su amistad y por los buenos momentos que pase en mi estancia en el laboratorio y en su extraordinaria ciudad, especialmente gracias a Ingrid por su maravillosa sonrisa que hacía mis días más llevaderos y porque me hiciste sentir como si estuviera en casa, muchas gracias por esas charlas y porque me escuchaste cuando más lo necesitaba, te quiero mucho.

Gracias a DGAPA-PAPIIT (IN207715) por el apoyo financiero recibido para la realización de este trabajo de investigación.

Agradezco al personal técnico del Instituto de Química por los análisis realizados. Agradezco al Doctor Diego Martínez Otero del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, (CCIQS), por el apoyo en los estudios de Difracción de Rayos X, a la Maestra en Ciencias Elizabeth Huerta Salazar en la adquisición de espectros de RMN. A la Química María de la Paz Orta Pérez y a la Maestra en Ciencias Alejandra Núñez por el apoyo en análisis elemental. A José David Vázquez, la ingeniera Gladys Cortés y a María Magdalena Aguilar personal de computo por la atención y buen servicio que me proporcionaron durante mi estancia en el instituto.

A los jurados por los comentarios y aportaciones que permitieron enriquecer este trabajo.

A los amigos de México Lalo, Norma, Edgar, Ernesto, Rosi gracias por las salidas e invitaciones por el D.F.

A mis amig@s Cathe, a la jovena Marce, a Ingris, Vivis, a Moris, a Carito, Oscar Coral y a Clau por esos buenos momentos que compartimos y por su motivación durante mis años en la universidad. Especialmente muchas gracias a Diego Madroñero porque más que mi compañero de esta aventura es mi amigo con el que compartí momentos inolvidables, gracias por tus enseñanzas y lecciones, gracias por hacerme reír con tus ocurrencias y por tu compañía.

Finalmente a todas las personas que directa o indirectamente contribuyeron en mi formación y a la culminación de este proceso.

DEDICATORIA

A mi madre Juana Piedad Benavides por el apoyo incondicional que me dio, tanto económico como moral, por todo el amor que me brinda y por ser un gran ejemplo a seguir. A mi hermano David Obando por el gran cariño y aprecio que siento por él... porque ellos fueron mi fortaleza y motivación en este camino.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	22
1 OBJETIVOS	25
1.1 OBJETIVO GENERAL	25
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
2 ESTADO DEL ARTE	26
2.1 ANTECEDENTES	26
2.2 MARCO TEÓRICO	37
2.2.1 Fundamentos de la Química Organometálica	37
2.2.1.1 Metal	38
2.2.1.2 Ligantes	40
2.2.1.3 Reacciones de Sustitución de Ligantes	49
2.2.1.4 Manipulación de compuestos sensibles al aire	51
2.2.1.4 Caracterización de los compuestos organometálicos	53
3 MATERIALES Y MÉTODOS	56
3.1 Aspectos generales	56
3.2 Síntesis del ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')	57
3.2.1 Preparación del bis(difeniltiofosfinoil)acetileno) (2')	57
3.2.2 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol (4')	58
3.2.3 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')	59
3.3 Síntesis de dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (7')	60
3.4 Síntesis de tris(trimetilfosfina)-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (8')	61
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
4.1 Síntesis del ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')	62
4.1.1 Preparación del bis(difeniltiofosfinoil)acetileno) (2')	63
4.1.2 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol (4')	63
4.1.3 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')	63
4.2 Síntesis de dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (7')	64
4.2.1 Caracterización estructural del complejo dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (7')	66

4.2.1.1	Resonancia Magnética Nuclear de (7')	66
4.2.1.2	Espectroscopía en el Infrarrojo de (7')	73
4.2.1.3	Difracción de rayos X de (7')	78
4.3	Síntesis de tris(trimetilfosfina)-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (8')	81
4.3.1	Caracterización estructural del complejo tris(trimetilfosfina)-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (8')	82
4.3.1.1	Resonancia Magnética Nuclear RMN- ³¹ P{ ¹ H} de (8')	82
	CONCLUSIONES	86
	RECOMENDACIONES	87
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	ANEXOS	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Datos obtenidos de RMN- ¹ H } (δ ppm) del complejo 7'	pág. 67
Tabla 2.	Datos obtenidos de RMN- ¹³ C del complejo 7'	68
Tabla 3.	Datos de RMN- ³¹ P{ ¹ H} (δ ppm) del complejo 7'	72
Tabla 4.	Datos de RMN- ³¹ P{ ¹ H} (δ ppm) (C ₆ D ₆ , 25°C) de diferentes compuestos de aluminio.	72
Tabla 5.	Datos espectroscopía infrarrojo en CH ₂ Cl ₂ del complejo 7'	74
Tabla 6.	Datos obtenidos del espectro ATR del complejo 7'	76
Tabla 7.	Selección de parámetros geométricos (distancia, Å) del complejo 7'	79
Tabla 8.	Selección de parámetros geométricos (ángulos, °) del complejo 7'	79
Tabla 9.	Datos obtenidos de RMN- ³¹ P{ ¹ H} del complejo 8'	83

LISTA DE FIGURAS

		pág.
Figura 1.	Coordinación del ligante $[4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz]^-$ al paladio (4) heteroléptica y (5) homoléptica	27
Figura 2.	Síntesis de complejos de aluminio (10) $[AlR_2\{4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz\}]$ (11) $[AlR_2\{4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz\}]_2$ (12) aducto organometálico $[AlR_2\{4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz\}]\{AlR_3\}$	29
Figura 3.	Complejos metálicos hidrofóbicos formados en sistemas líquido - líquido (cloroformo y agua)	30
Figura 4.	Estructura de los complejos de iridio (19) $[IrH(C_7H_4NS_2)(CO)(PPh_3)_2]$, (20) $[IrH_2(C_7H_4NS_2)(CO)(PPh_3)_2]$ y (21) $[Ir(C_7H_4NS_2)(O_2)(CO)(PPh_3)_2]$	32
Figura 5.	Estructura de los complejos de iridio (22) $[Ir(C_7H_4NS_2)(CO_3)(PPh_3)_2]$ y (23) $[Ir\{C(O)NC(S)SC_6H_4\}(SO_4)(PPh_3)_2]$	32
Figura 6.	Modos de coordinación de la mercaptopirimidina con rodio e iridio (33) monodentado y (34) quelante.	35
Figura 7.	Sistemas azoles	41
Figura 8.	Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol $[H\{(P(E)Ph_2)_2Tz\}]$	42
Figura 9.	Modos de coordinación descritos para los ligantes $[H\{4,5(P(E)Ph_2)_2Tz\}]$ (E=S, Se, O)	43
Figura 10.	Interacciones del ligante carbonilo con un centro metálico: Donación σ y retrodonación π	44
Figura 11.	Diagrama simplificado de orbitales moleculares del monóxido de carbono	45
Figura 12.	Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson para el carbonilo	45
Figura 13.	Modos de enlace del carbonilo	46
Figura 14.	Formación del enlace metal-alqueno, modelo Dewar-Chatt-Duncanson	47
Figura 15.	Retrodonación en las fosfinas. (d) a través de los orbitales π - π . (e) a través de los orbitales π - σ^* . (f) Papel del orbital σ^* vacío del P-R en PR_3	48
Figura 16.	Ángulo cónico de Tolman	49
Figura 17.	Línea de vacío y gas inerte estándar	52
Figura 18.	Material Schlenk	53
Figura 19.	Espectro RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-	64

	triazolato de potasio (5') en (CD ₃) ₂ CO (121.65 MHz)	
Figura 20.	Espectro RMN- ¹ H del complejo 7' en CD ₂ Cl ₂ (300 MHz).	66
Figura 21.	Espectro RMN- ¹³ C del complejo 7' en CD ₂ Cl ₂ (75,57 MHz)	69
Figura 22.	Desplazamientos químicos para los carbonos fenílicos de la fosfina S=P(Ph) ₃	61
Figura 23.	Espectro RMN- ³¹ P{ ¹ H} del complejo 7' en CD ₂ Cl ₂ (121,65 MHz)	73
Figura 24.	Espectro IR de [Ir(<i>k</i> ² -S-N-(4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(CO) ₂] en CH ₂ Cl ₂	74
Figura 25.	Espectro ATR de [Ir(<i>k</i> ² -S-N-(4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(CO) ₂]	77
Figura 26.	Perspectiva ORTEP del complejo [Ir(<i>k</i> ² -S-N-(4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(CO) ₂]	78
Figura 27.	Complejos de iridio [Ir(<i>k</i> ² -S-N-(4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ Tz)(CO) ₂] (7') y (55) [Ir(HSPymMe ₂)(Cl)(COD)]	80
Figura 28.	Interacciones de los orbitales de los átomos del metalociclo	81
Figura 29.	Espectro RMN- ³¹ P{ ¹ H} del complejo 8' en CDCl ₃ (121,65 MHz)	83
Figura 30.	Posible activación de moléculas H ₂ y O ₂ del complejo 7'	85

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Å	Angström
ATR	Reflectancia Total Atenuada
BPT	Bipiramidal trigonal
^t BuOK	<i>ter</i> -butóxido de potasio
°C	Grados Celsius
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CO	Ligante carbonilo
COD	Ciclooctadieno
COE	Cicloocteno
d	Doblete en Resonancia Magnética Nuclear
d	Señal débil en Infrarrojo
dd	Doble de dobles
desc	Descomposición
δ	Desplazamiento químico en ppm
δ+	Carga parcial positiva
δ-	Carga parcial negativa
σ	Ligantes sigma
π	Ligantes Pi
DMF	Dimetilformamida
Et	-CH ₂ CH ₃ , grupo etilo
Et ₂ dtc	Dietilditiocarbamato
f	Fuerte
h	Horas
h	Hombro en infrarrojo
Hz	Hertz

IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de Acoplamiento
K	Grados Kelvin
L	Ligante
m	Señal múltiple en Resonancia Magnética Nuclear
m	Media en Infrarrojo
M	Metal
mf	Muy fuerte en Infrarrojo
Me	-CH ₃ , grupo metilo
min	Minutos
MHz	Megahercios
mL	Mililitros
mmol	Milimol
ORTEP	Siglas en inglés de Oak Ride Thermal Ellipsoids Plot
p.f.	Punto de fusión
Ph	-C ₆ H ₅ , grupo fenilo
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
PMe ₃	Trimetilfosfina
Py	Piridina
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
³¹ P-RMN{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de Fosforo 31 desacoplado de protón.
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13.
SPym	Mercaptopirimidina
t	Triple
t.a	Temperatura ambiente
td	Triple de dobles

THF	Tetrahidrofurano
$\text{Tp}^{\text{iPr},4\text{Br}}$	Tris(pirazolil)borato
Tz	1,2,3-triazolato (C_2N_3^-)
μ	Puente

GLOSARIO

COMPUESTO ORGANOMETÁLICO: son especies que presentan enlaces metal-carbono ($M^{\delta+}-C^{\delta-}$)¹.

LIGANTE: ion o molécula unido directamente a un ion metálico².

OLEFINAS: también llamados alquenos, son compuestos insaturados que contienen en su estructura uno o varios dobles enlaces carbono-carbono³.

ELEMENTO DE TRANSICIÓN: elemento químico cuyos átomos o iones poseen una configuración electrónica con orbitales *d* parcialmente llenos⁴.

NÚMERO DE COORDINACIÓN: se refiere al número de contraiones que rodean a un ion dado en primera instancia⁵.

NÚMERO DE OXIDACIÓN: El número de oxidación de un átomo en una molécula está definido como la carga de ese átomo si la molécula constaría de iones que podrían ser átomos neutros. En un complejo metálico, el número de oxidación del metal es igual a la carga *n* del complejo menos la sumatoria de las cargas de todos los ligantes $[ML_x]^n \rightarrow M^z + xL^m$ ($z = n - xm$)⁶.

RETRODONACIÓN: efecto que consiste en la donación de carga por parte de un ligante a un centro metálico, seguido de la donación de densidad electrónica del centro metálico al ligante, debido a que sus orbitales poseen simetría adecuada⁷.

METÁTESIS: termino que es aplicado a las reacciones de intercambio de halógenos para la formación de una sal.

COMPLEJO HOMOLÉPTICO: Compuesto en el cual todos los ligantes unidos al centro metálico son iguales⁸.

¹ELSCHENBROICH, Christoph. *Organometallics*. 2ª rev. ed. New York: Wiley-VCH. 1992. p. 7.

²ATKINS, Peter ; OVERTON, Tina; ROURKE, Jonathan; WELLER, Mark y ARMSTRONG, Michael. *Inorganic Chemistry*. 5ª ed. New York: W.H. Freeman and Company. 2010. p. 200.

³IUPAC. Compendium of Chemical Terminology Gold Book. Versión 2.3.3. 2014. p. 59.

⁴Ibid., p. 1558.

⁵CRUZ, Diana; CHAMIZO, José y GARRITZ, Andoni. *Estructura Atómica un Enfoque Químico*. México, D.F.: Editorial ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA, 1986. p. 283.

⁶STEINBORN, Dirk. The Concept of Oxidation States in Metal Complexes. En: *J. Chem. Educ.* Vol 81. 2004. p. 1148-1154.

⁷IUPAC. Op.Cit.p. 142.

⁸ *Ibíd.*, p. 684.

COMPLEJO HETEROLÉPTICO: Compuesto en el cual todos los ligantes unidos al centro metálico son diferentes⁹.

HAPTICIDAD: número de átomos de ligante que se enlazan simultáneamente al centro metálico¹⁰.

TÉCNICAS SCHLENK: conjunto de instrumentos o herramientas para la manipulación de compuestos sensibles al aire¹¹.

⁹ Ibíd., p. 674.

¹⁰ Ibíd., p. 455.

¹¹ YAMAMOTO, Akio. Organotransition Metal Chemistry. United States: John Willey & Sons. 1986. p.155.

LISTA DE ESQUEMAS

		pág.
Esquema 1.	Síntesis del 4,5-bis(difeniloxofosfinoil)-1,2,3-triazolato de sodio	26
Esquema 2.	Síntesis de complejos de indio (6) [$\text{InMe}_2(4,5\text{-}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]_2$ (6), [$\text{InMe}_2(4,5\text{-}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]_2$ (7), [$\text{InMe}_2(4,5\text{-}(\text{Se})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]_2$ (8) y [$\text{InMe}_2(4,5\text{-}(\text{O},\text{Se})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]_2$ (9)	28
Esquema 3.	Síntesis del complejo [$\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$]	31
Esquema 4.	Síntesis de [$\text{Ir}(\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$] (25)	33
Esquema 5.	Síntesis de complejos de iridio	34
Esquema 6.	Síntesis y reactividad de complejos pirimidintiona de Ir y Rh	36
Esquema 7.	Mecanismo propuesto para la oxidación de la olefina	37
Esquema 8.	Síntesis del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')	62
Esquema 9.	Reacción de la síntesis de [$\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2]$ (7')	65
Esquema 10.	Reacción de la síntesis de [$\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(PMe}_3)_3]$ (8')	81

LISTA DE ANEXOS

Anexo A	Datos Cristalográficos para el complejo dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (7')	pág. 94
------------	---	------------

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis del compuesto dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de Iridio(I) [$\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2]$ (**7'**), el cual fue sintetizado al hacer reaccionar el dímero [$\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2$]₂, clorobis(cicloocteno) de Iridio(I), con 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato y monóxido de carbono. Este complejo se caracterizó por Análisis Elemental, Espectroscopía de Infrarrojo en disolución y en estado sólido, RMN-³¹P{¹H}, ¹³C, ¹H y Difracción de rayos X. Adicionalmente, un segundo compuesto también fue sintetizado, [$\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(PMe}_3)_3]$ (**8'**), tris(trimetilfosfina)-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de Iridio(I), el cual fue preparado a partir del dímero clorobis(cicloocteno) de Iridio(I), éste se hizo reaccionar con 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato y trimetilfosfina y fue caracterizado únicamente por RMN-³¹P{¹H}. De los resultados obtenidos se concluye que el ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato se coordina al metal de forma asimétrica y después de la adición de los respectivos ligantes formaron complejos de geometría plano cuadrada para el dicarbonilado y una geometría bipiramidal trigonal para el complejo con las fosfinas.

ABSTRACT

This work reports on the synthesis of the compound dicarbonyl-4,5-bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazolate of iridium(I) $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$ (**7'**), which was synthesized when the dimer chlorobis(cyclooctene) of iridium(I) reacts with 4,5-bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazolate and carbon monoxide. This complex was characterized by Elemental Analysis, Infrared Spectroscopy both in solution and in the solid state, RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C , ^1H and by single crystal X-Ray Diffraction. Additionally, a second compound was synthesized: $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(PMe}_3)_3)]$ (**8'**), tris(trimethylphosphine)-1,2,3-triazolate of iridium(I), it was synthesized from dimeric chlorobis(cyclooctene) of iridium(I), this dimer reacts with 4,5-bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazolate and trimethylphosphine, it was characterized only by RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. From the results obtained it is concluded that the ligand 4,5-bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazolate is coordinated to the metal in an asymmetric mode and after the addition of the respective ligands resulted in complexes with a square planar geometry for the dicarbonyl complex and a trigonal bipyramidal geometry for the complex with the trimethylphosphine.

INTRODUCCIÓN

La química organometálica como una rama de la química, se define como aquella que estudia la síntesis y reactividad de compuestos organometálicos¹². Los compuestos organometálicos son especies que presentan enlaces metal-carbono ($M^{\delta+}-C^{\delta-}$)¹³. De manera general, la química organometálica relaciona la química orgánica y la inorgánica, ya que la mayoría de los ligandos utilizados para sintetizar estos compuestos son de tipo orgánico, los cuales se coordinan a metales que pertenecen al grupo principal¹⁴, metales de transición¹⁵ e incluso lantánidos y actínidos¹⁶.

En las especies organometálicas, el metal suele estar en su estado de oxidación más bajo, debido a esto, los compuestos formados suelen ser estables ya que pueden hacer retrodonación con ligandos insaturados, algunos ligandos que estabilizan a estos metales son monóxido de carbono, alquenos, fosfinas y aenos, además estos compuestos tienden a ser más covalentes¹⁷ ya que la diferencia de electronegatividad entre el carbono y los metales de transición es menor que 1,7¹⁸ típico de un enlace de este tipo, por ejemplo la electronegatividad del carbono es de 2,5 y la de los metales de transición está en un intervalo de 1,2 – 1,8¹⁹, entonces su diferencia estaría entre 1,3-0,7.

Por otro lado, los compuestos organometálicos tienen diversas aplicaciones, entre ellas se puede nombrar:

- El proceso Monsanto, el cual consiste en la carbonilación de metanol para producir ácido acético usando como catalizador el complejo de rodio $[Rh(CO)_2(I)_2]^-$ ²⁰.

¹²CARRIEDO, Gabino y SAN JOSÉ, Daniel. *Curso de Iniciación a la Química Organometálica*. España: Servicio de Publicaciones. Universidad de Oviedo. 1995. p. 1.

¹³ASTRUC, Didier. *Química Organometálica*. Barcelona: REVERTÉ. 2003. p. 1.

¹⁴LESS, Robert; NASERI, Vesal y WRIGHT, Dominic. Formation of an Organometallic Phosphane diide via Main-Group Dehydrocoupling. En: *Organometallics*. Vol. 28. 2009. p.1995-1997.

¹⁵OVERTON, Atiya; LÓPEZ, José; OLMOS, María y MOHAMED, Ahemed. Oxidative Rearrangement in Gold Organometallics. *Organometallics*. Vol. 31. 2012. p. 3460-3462.

¹⁶MARKS, Tobin. Introduction to the "Recent Advances in f-Elements Organometallic Chemistry" Special Issue of *Organometallics*. En: *Organometallics*. Vol. 32. 2013. p.1133-1136.

¹⁷CRABTREE, Robert. *Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 4ª ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2005. p. 29.

¹⁸BROWN, Theodore; LEMAY, Eugene; BURSTEN, Bruce y BURDGE, J. *Química: la ciencia central*. 9ª ed. México: PEARSON EDUCACIÓN. 2004. p. 286.

¹⁹YAMAMOTO, Op.Cit. p. 42.

²⁰TOLMAN, William. *Activation of Small Molecules. Organometallic and Bioinorganic Perspectives*. Germany: John Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2006. p. 340.

- La hidroformilación, la cual tiene como finalidad la obtención de aldehídos a partir de alquenos y en donde se utilizan catalizadores de cobalto o rodio²¹.
- La hidrogenación de alquenos, en donde se utiliza el catalizador de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] para obtener alcanos, los cuales son usados en la fabricación de margarina, productos farmacéuticos y petroquímicos²².
- En la activación de enlaces C-H, en 1960 Chatt y Davidson usaron el complejo [Ru(dmpe)₂] (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PMe₂) para activar enlaces Ar-H del naftaleno²³.
- En el estudio de las reacciones, como es en el caso del complejo de Vaska [IrCl(CO)(PPh₃)₂], el cual fue útil para entender los mecanismos por los cuales sucedían reacciones como la adición oxidativa²⁴.
- La organometálica ha desarrollado un papel importante, en la bioquímica, con el descubrimiento de las metaloenzimas por ejemplo la coenzima B₁₂²⁵.

Este trabajo de investigación se centró en la síntesis de complejos con Iridio, el cual es un metal duro, de color blanco plateado, situado en grupo 9, perteneciente al bloque d, lo cual hace que posea orbitales *d* disponibles para las interacciones con los ligantes y así formar complejos metálicos. Este metal presenta varios estados de oxidación desde -I hasta +VI y sus isótopos naturales son el ¹⁹¹Ir y el ¹⁹³Ir, siendo el último el más abundante²⁶. Como es muy resistente a la corrosión y a altas temperaturas, ha sido utilizado en las bujías, crisoles, electrodos y en aleaciones con titanio, osmio y platino. También sus usos se han centrado en la investigación en el campo de la bioinorgánica, como catalizadores en reacciones orgánicas y también en catálisis industrial como en el proceso Cativa, el cual consiste en la producción de ácido acético a partir de yoduro de metilo, metanol y monóxido de carbono²⁷.

Es importante resaltar que en esta investigación se trató con diferentes ligantes entre ellos está el 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato [4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz]⁻ (Tz = triazolato) el cual es un ligante aniónico, polidentado y quelante. Este ligante es térmica, oxidativa e hidrolíticamente estable. De acuerdo a los estudios realizados con diferentes metales como Co²⁺, Ni²⁺, Rh¹⁺, La³⁺, Pd²⁺ y Mg²⁺ se ha reportado que este ligante pueden coordinarse de dos maneras: simétrica

²¹CRABTREE, Op.cit. p.254.

²²SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W y LANGFORD, C. H. *Química Inorgánica*. España: REVERTÉ. 1998. p. 765-767.

²³CRABTREE, Op.Cit. p. 364.

²⁴YAMAMOTO, Op.Cit. p. 148-149.

²⁵CRABTREE, Op.Cit. p. 491.

²⁶HOUSECROFT, Catherine. Iridium: Inorganic & Coordination Chemistry. En: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Willey & Sons. 2006. p. 1.

²⁷JONES, Jane. The Cativa Process for the Manufacture of Acetic Acid. En: *Platinum Metals Rev.* Vol. 44. 2002. p. 94-105.

formando un anillo de siete miembros y de forma asimétrica cuando forma un anillo de cinco miembros^{28,29}, esto es posible ya que este ligante posee varios átomos que pueden donar carga al ion metálico. Otros ligantes utilizados fueron los carbonilos y las fosfinas los cuales son muy utilizados en la síntesis de complejos organometálicos, debido a que estos pueden presentar el efecto de retrodonación y así estabilizan a metales en bajo estado de oxidación.

En el presente trabajo se desarrolló la síntesis de los compuestos de iridio(I) al cual se coordina el 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato para formar un complejo plano cuadrado junto con dos ciclooctenos que posteriormente por medio de reacciones de sustitución, se busca desplazar a este último por ligantes carbonilo y trimetilfosfina.

²⁸RHEINGOLD, Arnold; LIABLE-SANDS, Louise y TROFIMENKO, Swiatoslaw. 4,5-bis(difenitiofosfinoil)-1,2,3-triazole: A Powerful New Ligand that Uses Two Different Modes of Chelation. En: *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 39. 2000. p. 3321.

²⁹TROFIMENKO, Swiatoslaw; LIABLE-SANDS, Louise y RHEINGOLD, Arnold. 4,5-bis(difenitiofosfinoil)-1,2,3-triazole, L^{T-S2} . A New varidentate Ligand Containing Diphenilthiophosphinoyl moieties. En: *Inorg. Chim. Acta.* Vol. 330. 2002. p. 38-43.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar un complejo metálico de iridio usando bis(cicloocten)-4,5-bis(difenitiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de Iridio(I), $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(coe)}_2)]$, y monóxido de carbono.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el compuesto $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$.
- Caracterizar el complejo obtenido por Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia Infrarrojo y Difracción de Rayos X (cuando sea posible obtener monocristales de características adecuadas).

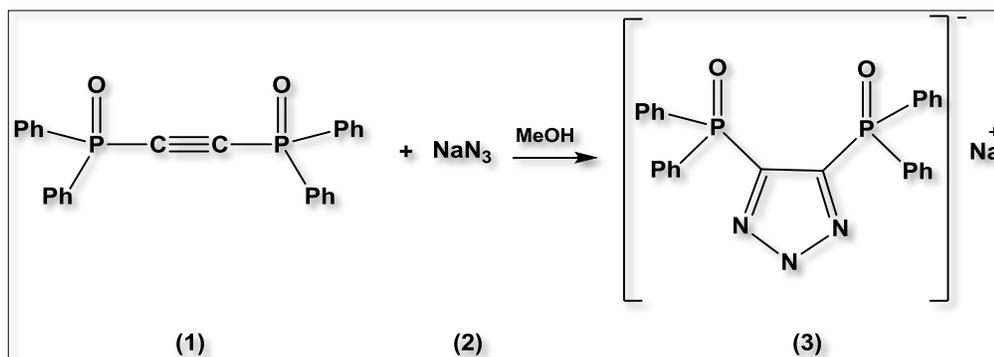
2 ESTADO DEL ARTE

2.1 ANTECEDENTES

La química organometálica la cual es un puente entre la química inorgánica y orgánica, está en constante estudio. Los compuestos organometálicos son de gran importancia en el desarrollo de la química siendo muy utilizados como catalizadores y compuestos intermediarios en reacciones químicas inclusive a nivel industrial³⁰. Las propiedades de estos compuestos dependen tanto del metal como de los ligantes, por eso el diseño o mejoramiento de ligantes es un gran desafío para los químicos organometálicos para obtener compuestos que sean más activos y selectivos³¹.

Durante esta investigación se usó el 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio [4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz]⁻K⁺ (Tz = Triazolato, C₂N₃⁻), para coordinarse al iridio.

Los compuestos 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolatos [4,5-(P(E)Ph₂)₂Tz]⁻ donde E corresponde a oxígeno, azufre o selenio fueron descritos por primera vez por Trofimenko y col.³² quienes reportaron la síntesis del ligante con el calcógeno de oxígeno a partir de bisdifenilfosfinoilacetileno (**1**) y la azida de sodio (**2**) por medio de una reacción de cicloadición 1,3-dipolar (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato de sodio

Fuente: RHEINGOLD. 4,5-bis(difenitiofosfinoil)-1,2,3-triazole: A Powerful New Ligand that Uses Two Different Modes of Chelation. 2000

³⁰ASTRUC, Op.Cit. p. 2.

³¹GLADYSZ, John, *et al.* Organometallics Roundtable 2013-2014. En: *Organometallics*. Vol. 33. 2014. p. 1506.

³²RHEINGOLD, Op.Cit. p. 3322.

Cabe mencionar que este ligante ha sido usado con diferentes metales tanto del grupo principal como con metales de transición. Este ligante posee diferentes átomos donadores de carga, como son los nitrógenos del anillo triazol y los grupos fosfinoilo, por lo tanto podrán coordinarse a un metal de diferentes maneras, debido a esto decidieron estudiar su comportamiento de coordinación, haciendo reaccionar la sal $[4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz][Et_3NH]$ con Co^{2+} , Ni^{2+} , Rh^{1+} , La^{3+} , U^{3+} y Mg^{2+} , la reacción de la sal con los diferentes cationes mostró que este ligante puede coordinarse básicamente de dos maneras: simétricamente formando un anillo de 7 miembros cuando se coordina por los átomos de oxígeno. Utilizando uranio(I), lantano(III) y magnesio(II) se obtuvo $[UO_2(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)_2(dmf)]$, $[La(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)_3(dmf)_2]$ y $[Mg(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)_3]$, respectivamente. También se coordina asimétricamente formando un anillo de 5 miembros a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno. Este comportamiento se observó al lograr sintetizar el complejo de $[Co(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)_2(py)_2]$, el cual fue obtenido de la extracción del catión $Co(II)$ en solución acuosa de cloroformo; los complejos $[Rh(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)(COD)]$, y $[Ni(4,5-(P(O)Ph_2)_2Tz)(Tp^{iPr,4Br})]$ se obtuvieron a partir de $[{Rh(COD)Cl}_2]$ y $Ni[Tp^{iPr,4Br}]Cl$, respectivamente.

Posteriormente, en 2002 Trofimenko y col.³³ reportan dos complejos de paladio(II), los cuales fueron sintetizados a partir de la sal 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de trietilamonio $[4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz][Et_3NH]$ y del dímero de clorometalilpaladio(II) $[{Pd}(\eta^3\text{-metalil})Cl]_2$ en cloroformo y tetracloropaladato(II) de sodio ($NaPdCl_4$) en metanol, se obtuvieron $[Pd(4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)(\eta^3\text{-metalil})]$ y $[Pd(4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)_2]$, respectivamente (figura 1). El complejo $[Pd(4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)(\eta^3\text{-metalil})]$ es heteroléptico (**4**), mientras que el complejo $[Pd(4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz)_2]$ es homoléptico (**5**). Ambos complejos presentan una coordinación asimétrica, en la que el ligante se une al metal por un átomo de nitrógeno y por un átomo de azufre.

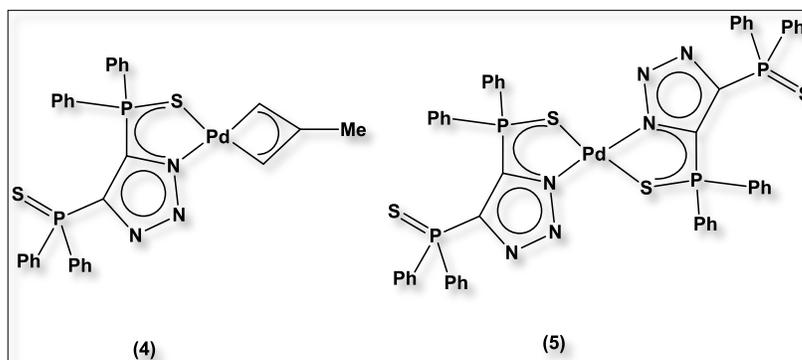
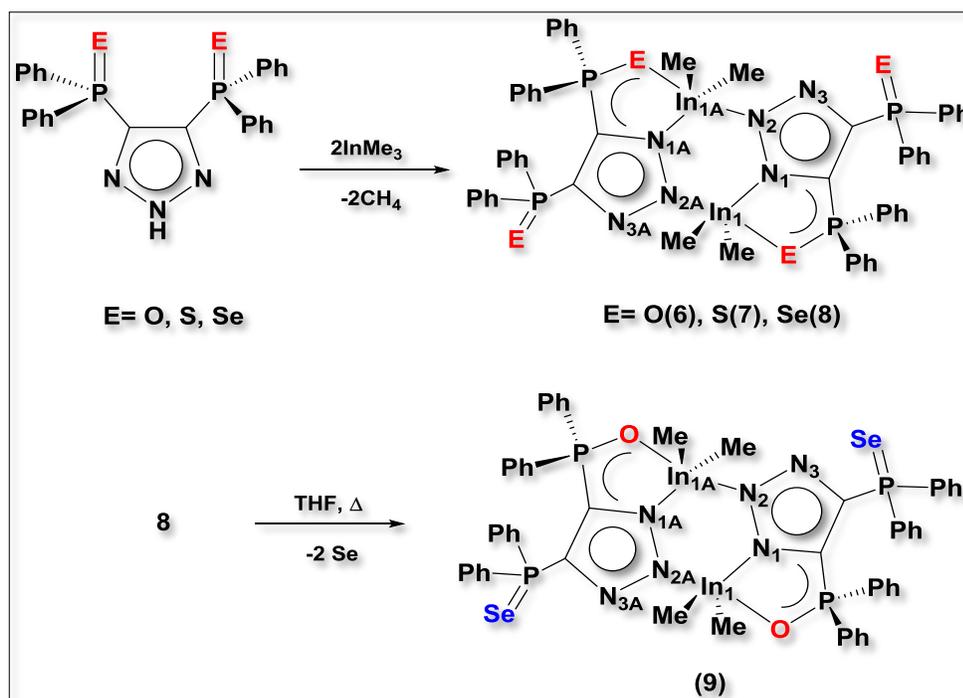


Figura 1. Coordinación del ligante $[4,5-(P(S)Ph_2)_2Tz]^-$ al paladio (**4**) heteroléptica y (**5**) homoléptica

Fuente: RHEINGOLD. 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazole, L^{T-S2} . A New varidentate Ligand Containing Diphenylthiophosphinoyl moieties. 2002

³³TROFIMENKO, Op.Cit. p. 2002.

Continuando con los estudios realizados con el ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol, Moya y *col.*³⁴ reportaron la reacción de InMe_3 con el 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol $[\text{4,5-(E)Ph}_2\text{]}_2\text{Tz}]$ (Tz = Triazol ($\text{C}_2\text{N}_3\text{H}$) y E= O, S, Se) se obtuvieron complejos bimetálicos, donde cada átomo de indio adquiere una geometría bipiramidal trigonal distorsionada. En todos los compuestos sintetizados se observa un anillo central de seis miembros In_2N_4 (Esquema 2), producto de la coordinación asimétrica de dos moléculas de ligante, en donde el N_1 junto con el calcógeno correspondiente se coordinan al $\text{In}_{(1)}$, pero además el N_2 de la misma molécula se coordina a otro átomo metálico $\text{In}_{(1A)}$, de igual forma, a éste, se coordina el calcógeno y el N_{1A} de una segunda molécula del ligante y el N_{2A} se une al $\text{In}_{(1)}$, formándose así el anillo de seis miembros. También reportan la obtención accidental del compuesto **9**, al intentar cristalizar **8** en THF caliente. El complejo **9** fue caracterizado por rayos X y presentó la coordinación de dos ligantes de forma asimétrica, que además presentan dos átomos de selenio y dos de oxígeno.



Esquema 2. Síntesis de complejos de indio (**6**) $[\text{InMe}_2(4,5\text{-(O)Ph}_2\text{)}_2\text{Tz}]_2$ (**6**), $[\text{InMe}_2(4,5\text{-(S)Ph}_2\text{)}_2\text{Tz}]_2$ (**7**), $[\text{InMe}_2(4,5\text{-(Se)Ph}_2\text{)}_2\text{Tz}]_2$ (**8**) y $[\text{InMe}_2(4,5\text{-(O,Se)Ph}_2\text{)}_2\text{Tz}]_2$ (**9**)
Fuente: MOYA. Unusual In_2N_4 Cores in Complexes Containing Triazole-Based Chalcogen-Phosphoranyl Ligands. 2006

³⁴MOYA, Mónica; JANCÍK, Vojtech; CASTRO, Rafael; HERBST, Regine y ROESKY, Herbert. Unusual In_2N_4 Cores in Complexes Containing Triazole-Based Chalcogen-Phosphoranyl Ligands. En: *Inorg. Chem.* Vol. 45. 2006. p. 5167-5171.

Posteriormente, en 2009 Alcantara y *col.*³⁵ llevaron a cabo reacciones del [4,5-(E)Ph₂)₂Tz] (Tz = triazol (C₂N₃H), E = O, S, Se) con compuestos de organoaluminio (AlR₃, R = Me y ⁱBu) para obtener los respectivos productos (figura 2). El compuesto [AlR₂{4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz}] (**10**) muestra que una molécula del ligante se coordina simétricamente a través de sus oxígenos, formando un anillo de 7 miembros. En el compuesto [AlR₂{4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz}]₂ (**11**) se observa un complejo bimetálico en donde a los dos centros de aluminio se coordinan asimétricamente dos moléculas del ligante a través de un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno.

Para estudiar el efecto de la concentración del metal en la obtención de los complejos, se realizaron reacciones con exceso de precursores metálicos; en todos los casos los productos obtenidos fueron aductos organometálicos, los cuales presentaron el mismo modo de coordinación: simétrica para aquellos casos que se utilizó el ligante con E = O (**10**) y asimétrica cuando E = S (**11**) y (**12**).

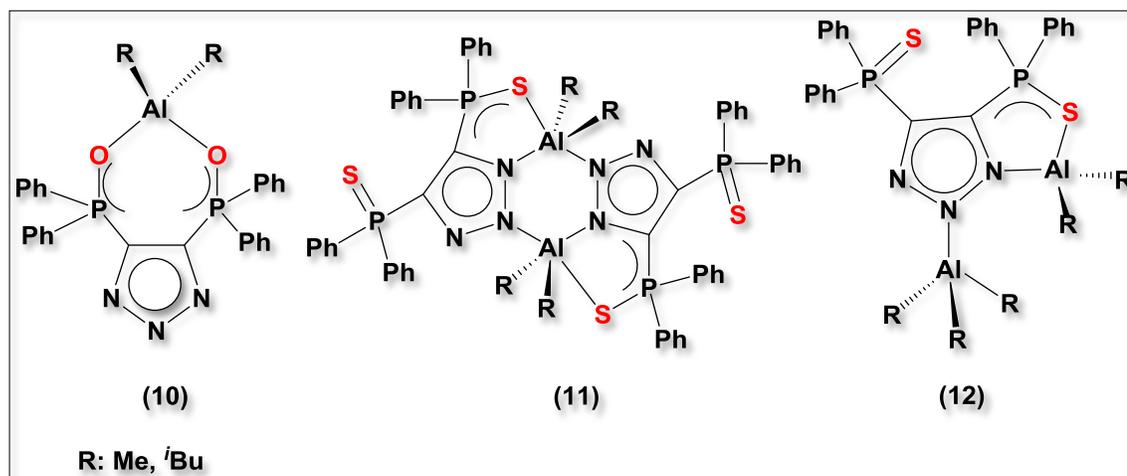


Figura 2. Síntesis de complejos de aluminio (**10**) [AlR₂{4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz}] (**11**) [AlR₂{4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz}]₂ (**12**) aducto organometálico [AlR₂{4,5-(P(O)Ph₂)₂Tz}]{AlR₃}

Fuente: ALCANTARA. Coordination Diversity of Aluminium Centers Molded by Triazole Based Chalcogen Ligands. 2009

Simultáneamente Mukai y *col.*³⁶ realizaron estudios de formación de complejos y su estructura en disolución. Utilizando como ligante el 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (L = [4,5-(O)Ph₂)₂Tz]), estudiaron el comportamiento de este ligante frente a varios iones metálicos divalentes (figura 3). Los metales forman tres tipos de complejos: los tipo ML₂ (M = Mg²⁺, Zn²⁺ y Pb²⁺) (**13**), los tipo ML₂(HL) (M = Cd²⁺ y

³⁵ALCANTARA, Jocelyn; JANCÍK, Vojtech; BARROSO, Joaquín; HIDALGO, Sandra; CEA, Raymundo; TOSCANO, Rubén y MOYA, Mónica. Coordination Diversity of Aluminium Centers Molded by Triazole Based Chalcogen Ligands. En: *Inorg. Chem.* Vol. 48. 2009. p. 5874-5883.

³⁶MUKAI, Hiroshi y SOHRIN, Yoshiki. 4,5-bis(diphenylphosphinoil)-1,2,3-triazole ligand: Studies on metal complex formation in liquid-liquid distribution systems. En: *Inorg. Chim. Acta.* Vol. 362. 2009. p. 4526-4533.

Mn^{2+}) (15) y los tipo $M_2L_3(OH)$ (Co^{2+} Ni^{2+} y Cu^{2+})(14), estos últimos forman complejos bimetalicos que contienen tres ligantes junto con la coordinación de un ion hidróxido. De acuerdo a las estructuras obtenidas, se puede observar que en todos los compuestos el ligante presentó una coordinación asimétrica a través de un átomo de oxígeno y nitrógeno.

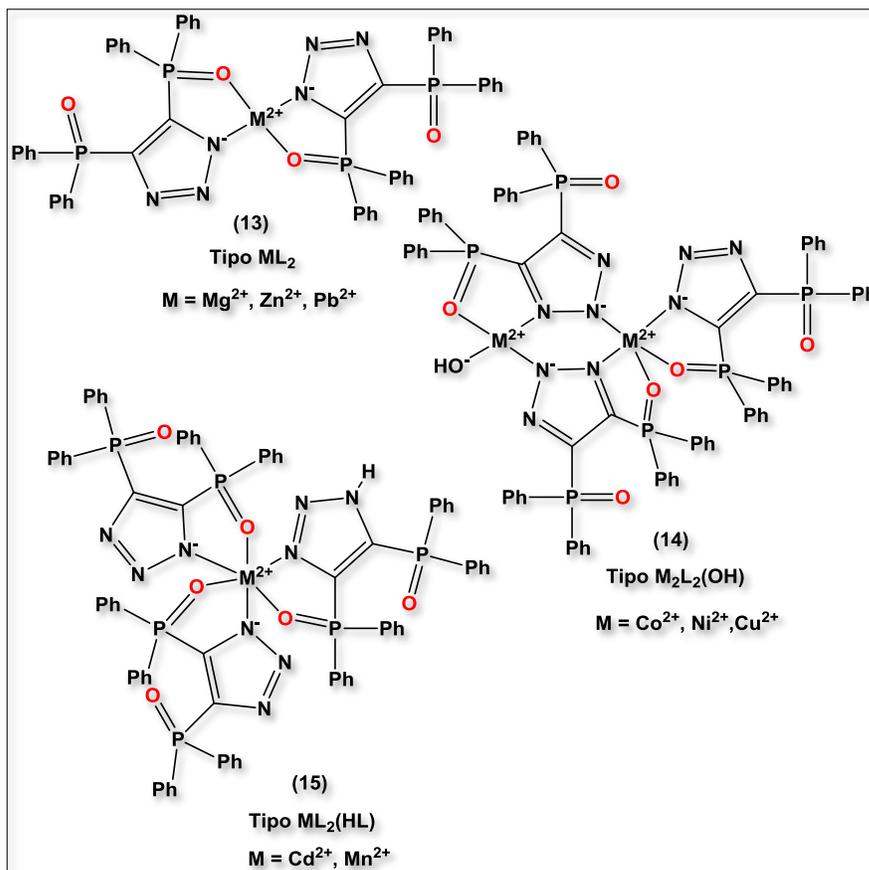


Figura 3. Complejos metálicos hidrofóbicos formados en sistemas líquido - líquido (cloroformo y agua)

Fuente: MUKAI. 4,5-(bis(diphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazole ligand: Studies on metal complex formation in liquid-liquid distribution systems. 2009

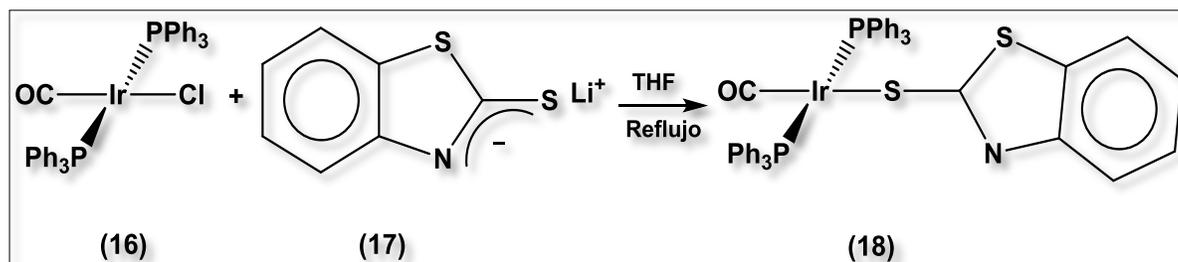
Por otra parte, la química organometálica de iridio ha tomado gran importancia, ya que los complejos de este metal poseen propiedades que los hacen ideales para la formación y rompimiento de enlaces. Uno de los primeros reportes en la síntesis de complejos de iridio fue realizado por Vaska y col.³⁷ quienes lograron sintetizar complejos hidruro-carbonilo y carboniliridio con trifenilfosfina en diferentes alcoholes: $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$, $[IrBr(CO)(PPh_3)_2]$, $[IrHCl_2(CO)(PPh_3)_2]$ y

³⁷VASKA, Lauri y DILUZIO, Jhon. Carbonyl and Hidrido-Carbonyl Complexes of Iridium by Reaction with Alcohols. Hydrido Complexes by Reaction with Acid. En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 83. 1961. p. 2784-2785.

[IrHBr₂(CO)(PPh₃)₂], destacando de estos al primero; el cual se conoce como el complejo de Vaska. Su uso ha sido de gran importancia para la comprensión y estudio de ciertos procesos catalíticos y para entender algunos mecanismos de reacción (reacciones de adición, sustitución y adiciones oxidantes).

Posteriormente, Vaska reportó algunas aplicaciones del complejo [IrCl(CO)(PPh₃)₂], el cual mostró una reactividad notable en condiciones normales con un gran número de moléculas (hidrógeno, oxígeno, azufre, haluros orgánicos, ácidos orgánicos, entre otros), entre las que se resaltan las moléculas pequeñas. El complejo [IrCl(CO)(PPh₃)₂] es capaz de activar H₂, O₂ y CO obteniendo [IrCl(CO)(PPh₃)H]³⁸, [IrCl(O₂)(CO)(PPh₃)]³⁹ y [IrCl(CO)₂(PPh₃)₂]⁴⁰, respectivamente. Las reacciones fueron realizadas a temperatura ambiente y utilizando disolventes como benceno y tolueno. Los dos últimos compuestos sufrieron reacciones de desoxigenación por reducción de presión y descarbonilación por evaporación de disolvente respectivamente.

Ciriano y col.⁴¹ reportan la síntesis del complejo [Ir(C₇H₄NS₂)(CO)(PPh₃)₂] (**18**), el cual fue sintetizado a partir del complejo de Vaska (**16**) con benzotiazol-2-tiolato de litio (**17**) en THF (Esquema 3). Este complejo muestra la coordinación de forma monodentada del ligante a través de un átomo de azufre.



Esquema 3. Síntesis del complejo [Ir(C₇H₄NS₂)(CO)(PPh₃)₂]

Fuente: CIRIANO. Oxidation of Substrates by an Iridium Dioxigen Complex: Intramolecular Oxidation of Carbon Monoxide and Activation of a Carbonyl Group by Attack of a Heterocyclic Nitrogen. 1995

³⁸VASKA, Lauri and DILUZIO, Jhon. Activation of Hydrogen by a Transition Metal Complex at Normal conditions Leading to a stable Molecular Dihydride. En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 84.1962. p. 679.

³⁹VASKA, Lauri. Oxygen-Carrying Properties of a Simple Synthetic System. En: *Science*. Vol. 140. 1963. p. 809.

⁴⁰VASKA, Lauri. Reversible Combination of Carbon Monoxide with a Synthetic Oxygen Carrier Complex. En: *Science*. Vol.152.1966. p. 769.

⁴¹CIRIANO, Miguel; LOPEZ, José; ORO, Luis y PÉREZ, Jesús. Oxidation of Substrates by an Iridium Dioxigen Complex: Intramolecular Oxidation of Carbon Monoxide and Activation of a Carbonyl Group by Attack of a Heterocyclic Nitrogen. En: *Organometallics*. Vol.14.1995.p. 4764-4775.

El complejo **18** puede reaccionar con el ácido tetrafluorobórico (HBF_4) sufriendo una protonación para producir $[\text{IrH}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**19**) cambiando de un iridio(I) plano cuadrado a un iridio(III) con geometría octaédrica, también puede presentar reacciones de adición oxidativa con H_2 y O_2 para generar $[\text{IrH}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**20**) y $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**21**), respectivamente (figura 4).

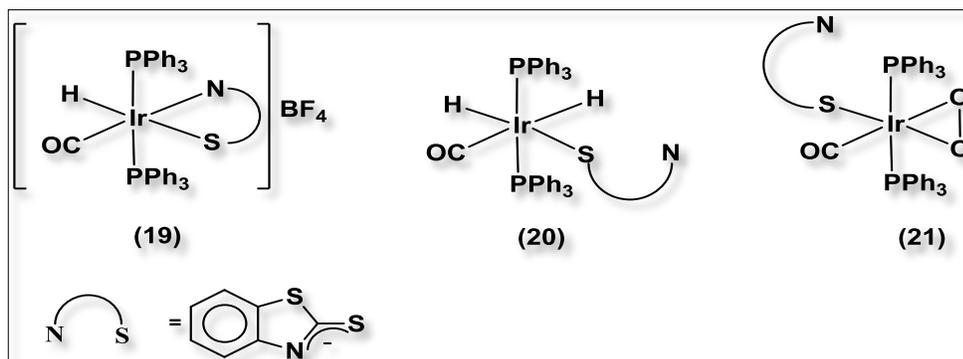


Figura 4. Estructura de los complejos de iridio (**19**) $[\text{IrH}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, (**20**) $[\text{IrH}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y (**21**) $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$

Fuente: CIRIANO. Oxidation of Substrates by an Iridium Dioxigen Complex: Intramolecular Oxidation of Carbon Monoxide and Activation of a Carbonyl Group by Attack of a Heterocyclic Nitrogen. 1995

El compuesto **21** puede reaccionar con agua y dióxido de azufre para formar un complejo con un ligante carbonato (CO_3^{2-}) y un complejo con un ligante sulfato (SO_4^{2-}), respectivamente (figura 5). Otra característica adicional de estos complejos es que el ligante benzotiazol-2-tiolato actúa como un ligante quelante, coordinándose a través del azufre y del nitrógeno al metal para dar el complejo carbonato (**22**) y el complejo sulfato (**23**), en donde el nitrógeno se une al carbonilo.

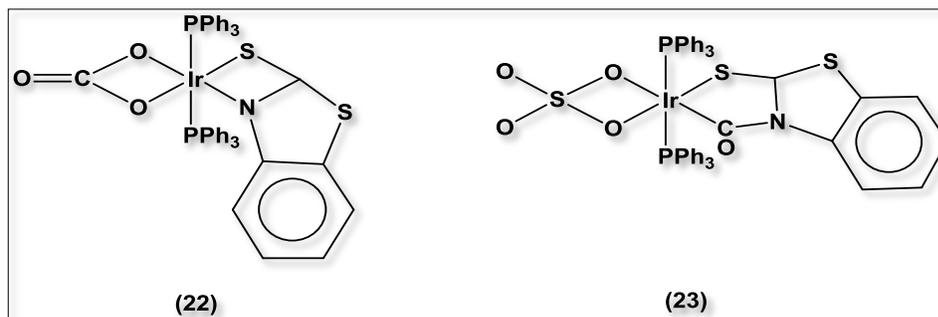
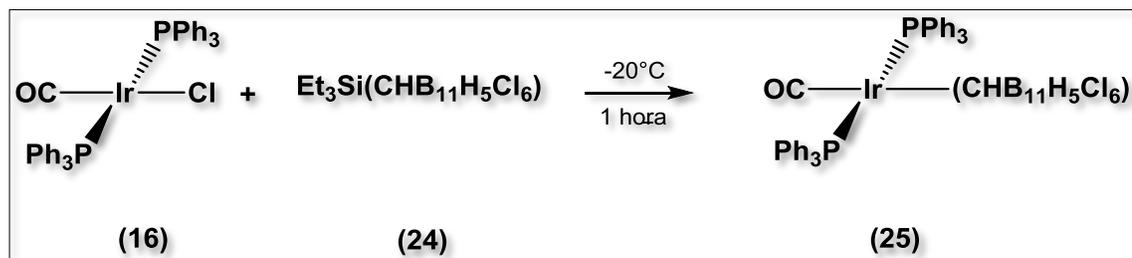


Figura 5. Estructura de los complejos de iridio (**22**) $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ y (**23**) $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{SO}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

Fuente: CIRIANO. Oxidation of Substrates by an Iridium Dioxigen Complex: Intramolecular Oxidation of Carbon Monoxide and Activation of a Carbonyl Group by Attack of a Heterocyclic Nitrogen. 1995

Para incrementar la reactividad del complejo de Vaska, Reed y *col.*⁴² sustituyeron el ion cloruro por un anión carborano, $\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6^-$, el cual se coordina al metal débilmente. La síntesis de carbonil{bis(trifenilfosfina)}carborano de iridio(I) (**25**) fue realizada a través de una reacción de metátesis (esquema 4) del trietilsililcarborano ($\text{Et}_3\text{Si}(\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6)$) (**24**) con el complejo de Vaska (**16**). El complejo **25** se sometió a varias reacciones con diferentes arenos como clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), benceno (C_6H_6) y tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (con los cuales el complejo de Vaska era inerte) y de acuerdo a los resultados, efectivamente, se obtuvieron compuestos de fórmula $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{areno})]^+$ confirmando que se logró incrementar la reactividad del complejo de Vaska.



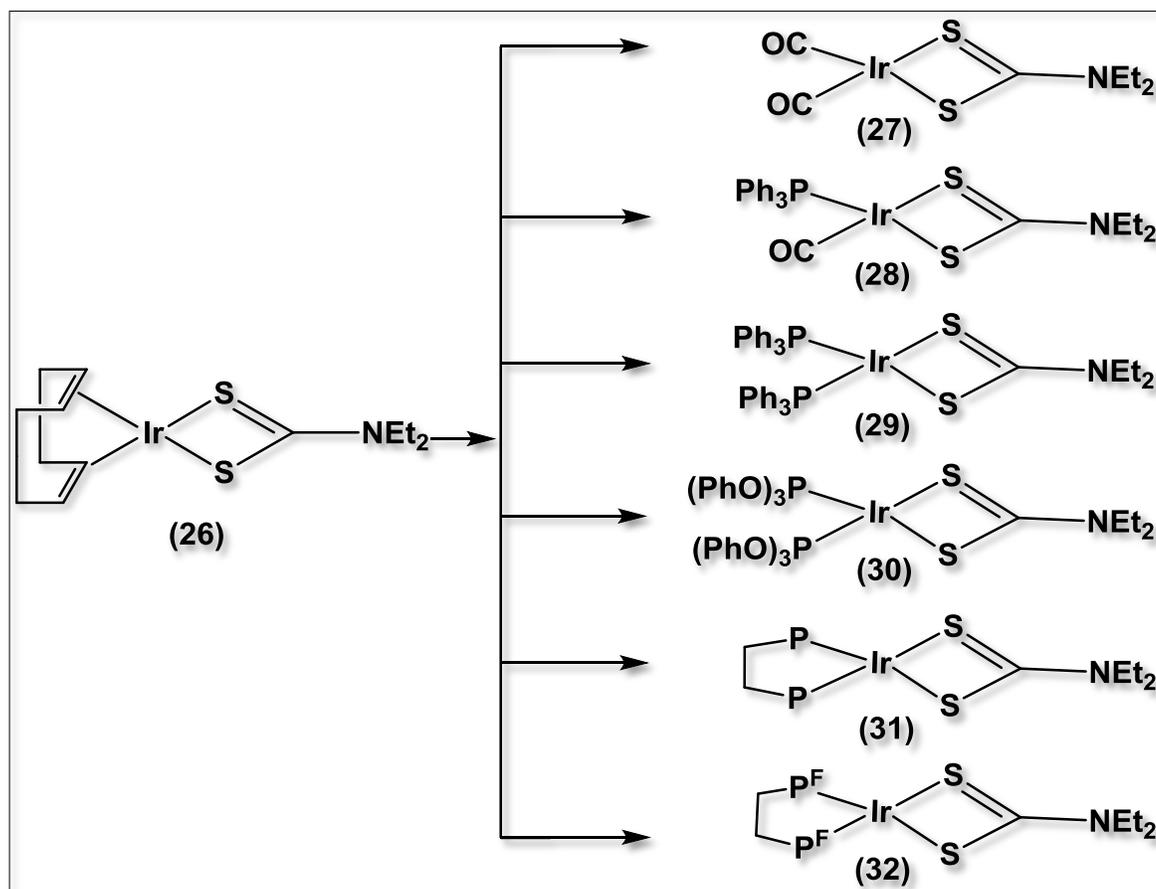
Esquema 4. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_6)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**25**)

Fuente: DOUVRIS. Increasing the Reactivity of Vaska's Compound. Oxidative Addition of Chlorobenzene at Ambient Temperature. 2008

Eisenberg y *col.*⁴³ han reportado la síntesis y caracterización de una serie de complejos de iridio(I), los cuales se obtuvieron a través de reacciones de sustitución a partir de $\text{Ir}(\text{COD})(\text{Et}_2\text{dtc})$ (dtc = dietilditiocarbamato) (**26**) con CO, PPh_3 , trifenilfosfito ($\text{P}(\text{OPh})_3$), difenilfosfinoetano (dppe) y 1,2-bis(di(pentafluorofenil)fosfinoetano) (dpfpe) (Esquema 5). Todos los productos sintetizados fueron tetracoordinados, mostrando una geometría plana cuadrada distorsionada. Algunos de estos complejos sufren reacciones de adición oxidante, por ejemplo, cuando el complejo $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{dtc})$ (**28**) reacciona con H_2 , O_2 y CH_3I se obtienen $\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{dtc})$, $\text{IrO}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{dtc})$ y $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{I})(\text{PPh}_3)(\text{Et}_2\text{dtc})$ formando complejos octaédricos, respectivamente. De acuerdo a esta reactividad este complejo exhibe gran similitud con el complejo de Vaska, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

⁴²DOUVRIS, Christos y REED, Christopher. Increasing the Reactivity of Vaska's Compound. Oxidative Addition of Chlorobenzene at Ambient Temperature. En: *Organometallics*. Vol. 27. 2008. p.807-810.

⁴³SUARDI, Gianfranco; CLEARY, Brian; DUCKETT, Simon; SLEIGH, Christopher; RAU, Melinda; REED, Earl; LOHMAN, Joost y EISENBERG, Richard. Luminescent Iridium(I) Diethyldithiocarbamate Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity Including Stereoselective Hydrogen Oxidative Addition. En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119. 1997. p. 7716.



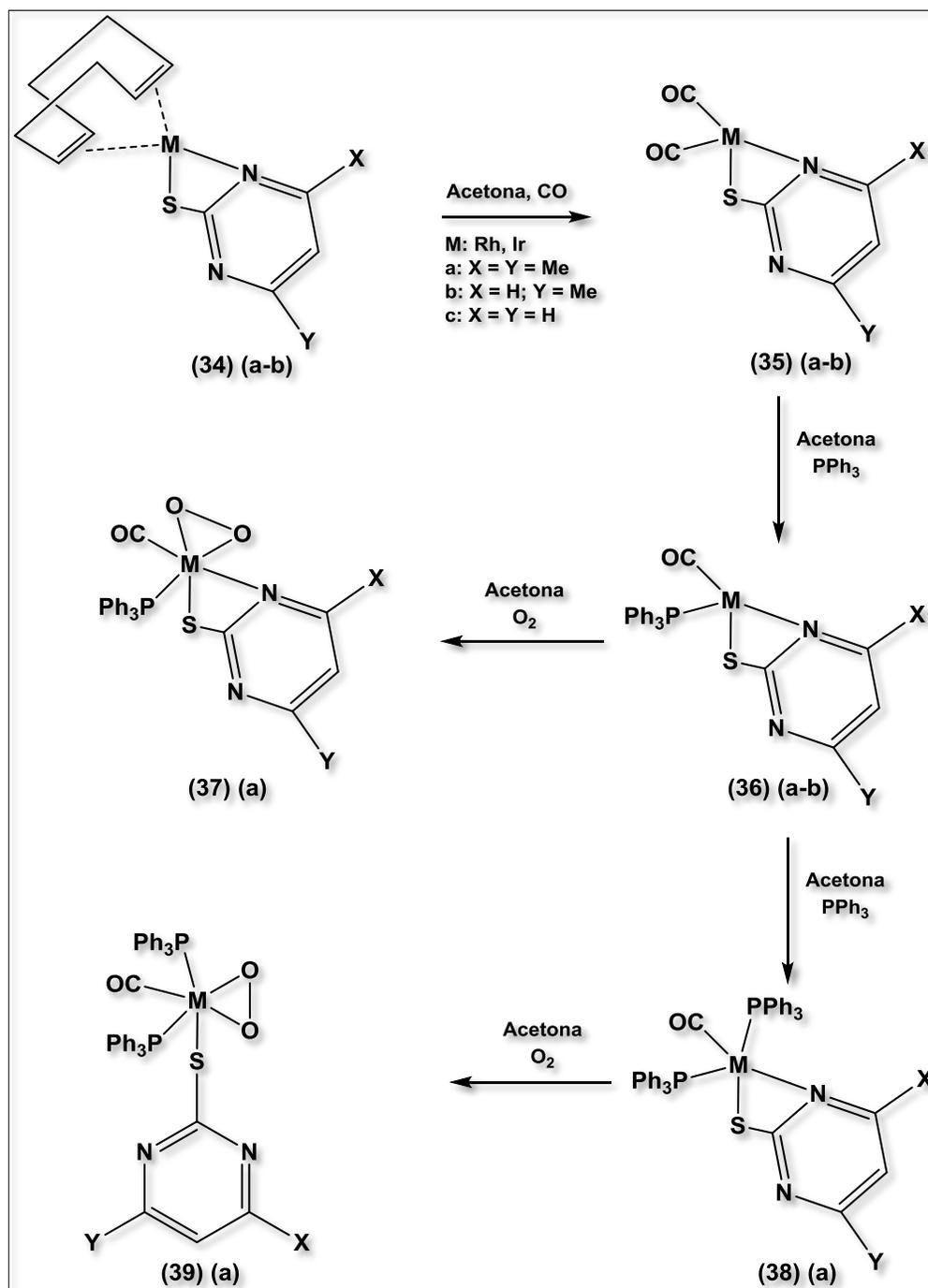
Esquema 5. Síntesis de complejos de iridio

Condiciones y reactivos **(27)** = CO, CH₂Cl₂; **(28)** = CO, PPh₃ (1,1 equiv), acetona; **(29)** = PPh₃ (2,1 equiv), acetona; **(30)** = P(OPh)₃ (2,1equiv), CH₂Cl₂; **(31)**= dppe (difenilfosfinoetano) (1,1 equiv), acetona; **(32)** = dp^Fpe (1,2-bis(di(pentafluorofenil)fosfinoetano) (1,1 equiv), acetona.

Fuente: SUARDI. Luminescent Iridium(I) Diethyldithiocarbamate Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity Including Stereoselective Hydrogen Oxidative Addition. 1997

En 2001 Terreros y *col.*⁴⁴ sintetizaron complejos monoméricos de rodio e iridio mediante la reacción del dímero [M(μ-Cl)(COD)₂] (M = Rh, Ir) con mercaptopirimidina (C₄H₄N₂S) y sus derivados metilados. Es importante destacar que el disolvente juega un papel muy importante en la forma en que este ligante se coordina, ya que cuando utilizan acetona, el ligante se coordina de forma monodentada a través del azufre (**33**) y cuando utilizan trietilamina (NEt₃), un disolvente básico, el ligante actúa como un agente quelante coordinándose a través del átomo de azufre y del átomo de nitrógeno (**34**).

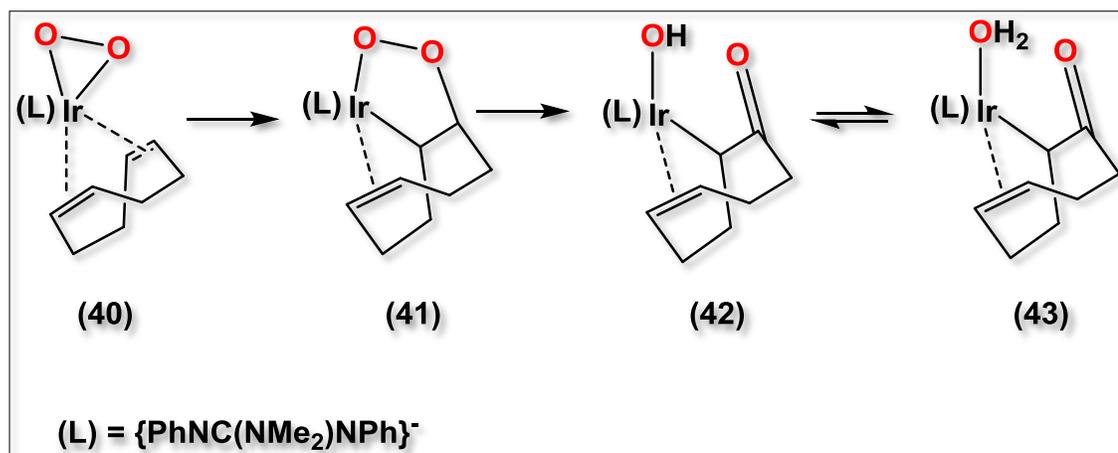
⁴⁴ROJAS, Sergio; GARCÍA, José; FANDOS, Rosa; RODRIGUEZ, Ana y TERREROS, Pilar. Synthesis, structure and hydroformylation activity of monomer rhodium and iridium pyrimidine thiolate complexes. En: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. p. 2316-2324.



Esquema 6. Síntesis y reactividad de complejos pirimidintona de Ir y Rh

Fuente: ROJAS. Synthesis, structure and hydroformylation activity of monomer rhodium and iridium pyrimidine thiolate complexes. 2001

Finalmente Rohde y *col.*⁴⁵ reportan la síntesis del complejo (alqueno)peroxoiridio(III) (Esquema 7) como un intermediario en la reacción entre $[\text{Ir}(\text{L})(\text{COD})]$ $\text{L} = \{\text{PhNC}(\text{NMe}_2)\text{NPh}\}^-$ y O_2 . En el mecanismo de reacción que se propone para la formación del intermediario se considera que ocurre una inserción del alqueno dentro del enlace Ir–O para dar un iridadioxolano (**41**), seguido por la escisión del enlace O–O y la migración de un hidrógeno para generar el complejo oxo- η^2 -ciclooctenil de iridio(III) (**42**). Para obtener la 4-cicloocten-1-ona (**43**) se agregó un exceso de ciclooctadieno, mostrando que el compuesto (alqueno)peroxoiridio(III) (**40**) fue capaz de activar la molécula de O_2 , para generar la olefina oxidada.



Esquema 7. Mecanismo propuesto para la oxidación de la olefina

Fuente: KELLEY. Guanidinato Complexes of Iridium: Ligand Donor Strength, O_2 Reactivity, and (Alkene) peroxoiridium(III) Intermediates. 2013

2.2 MARCO TEÓRICO

2.2.1 Fundamentos de la Química Organometálica

Los compuestos organometálicos son aquellos que se caracterizan por tener enlaces $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ entre un metal y un átomo de carbono,⁴⁶ la polaridad de este enlace depende de la electronegatividad del metal y en menor medida, del grupo orgánico. En muchos aspectos, la química orgánica de elementos como B, Si, P, As, Se y Te se asemeja a la química de sus homólogos metálicos. Así, el término “compuesto organometálico” considera compuestos que incluyen los no metales y semimetales antes mencionados. Por ejemplo entre Me_3B y Me_3Al , el enlace del primero es menos polar que el segundo porque la diferencia de

⁴⁵KELLEY, Matthew y ROHDE, Jan. Guanidinato Complexes of Iridium: Ligand Donor Strength, O_2 Reactivity, and (Alkene) peroxoiridium(III) Intermediates. En: *Inorg. Chem.* Vol. 52. 2013. p. 2564.

⁴⁶ELSCHENBROICH, Ch. *Organometallics*. 2ª rev. ed. New York: Wiley-VCH, 1992. p. 7.

electronegatividades es menor para el enlace C-B la cual corresponde a 0.4 que el enlace Al-C que es de 0.9.⁴⁷

Es necesario diferenciar entre los compuestos organometálicos del grupo principal y los metales de transición, ya que la química de los primeros está gobernada por las propiedades del grupo al que pertenece el metal, mientras que la de los metales de transición depende más de la naturaleza de los ligantes, del número de coordinación del centro metálico y del estado de oxidación del mismo⁴⁸.

La química organometálica de los metales de transición es muy rica debido a diversos factores, como:⁴⁹

- ✓ El uso de los orbitales $(n-1)d$, ns y np del metal para interactuar con los ligantes; el metal puede actuar como aceptor y donador de electrones, que junto con las propiedades electrónicas del ligante dan lugar al efecto sinérgico de la retrodonación.
- ✓ La posibilidad de cambio en el número de coordinación del metal y la labilidad del enlace M-L que son esenciales para procesos catalíticos.
- ✓ La variedad de arreglos en la esfera de coordinación alrededor del metal que puede dar lugar a reacciones selectivas.

Los complejos organometálicos se componen de un centro metálico y de ligantes, por esta razón es de gran interés conocer algunos aspectos sobre estos.

2.2.1.1 Metal

La naturaleza del metal tiene gran importancia en la reactividad del ligante y la formación favorable o desfavorable de los complejos. Al igual que los complejos de coordinación.

El enlace covalente coordinado entre el átomo donador y el centro metálico puede ser sencillo, doble o incluso triple. Para formar complejos, los metales en general se rigen por la regla de los 18 electrones⁵⁰, la cual ayuda a predecir si un compuesto organometálico tiene la posibilidad de ser estable. Esta regla dice “un complejo estable (con la configuración electrónica más alta del gas noble siguiente) es obtenido cuando la suma de los electrones d del metal, los electrones donados por los ligantes y de la carga total del complejo es igual a 18”.

⁴⁷POWELL, Paul. *Principles of Organometallic Chemistry*. 2ª ed. E.U.A: Chapman and Hall Ltd, 1998. p. 4.

⁴⁸ELSCHENBROICH, Op.cit. p. 7.

⁴⁹MARTÍNEZ VELÁZQUEZ, David. *Estudio de Compuestos Carbonílicos de renio (I) con ligantes difosforados monooxidados*. México, D.F. 2014, Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.

⁵⁰BOCHMANN, Manfred. *Organometallics 1: Complexes with Transition Metal-Carbon-Bonds*. New York: Oxford Science Publications. 1994. p. 3.

Una excepción la muestran los complejos que se estabilizan con 14 o 16 electrones.

El metal que se utilizó en este trabajo de investigación fue el **iridio**, el cual se encuentra en la tercera serie de transición y pertenece al grupo 9 de la tabla periódica. Algunas características de éste son:⁵¹

- ✓ Su configuración electrónica es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$.
- ✓ Su número atómico es 77.
- ✓ Posee elevada dureza.
- ✓ Posee punto de ebullición y fusión elevados.
- ✓ Es buen conductor de electricidad y de calor.
- ✓ Resistente a la corrosión.
- ✓ Los estados de oxidación son -I, 0, I, II, III, IV, V y VI.

El iridio también es conocido por sus contribuciones en diversos procesos como catalizador, uno muy importante a nivel industrial es en el proceso CATIVA en el cual la empresa British Petroleum Chemicals Ltd. utilizó el iridio como un potente catalizador para remplazar al catalizador de rodio, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})_2]^-$, (usado en el proceso Monsanto). Este proceso consiste en la carbonilación de metanol utilizando como catalizador $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{I})_2]^-$ para obtener ácido acético⁵². Estudios iniciales de Monsanto mostraron que el complejo de iridio era un catalizador menos activo que el complejo de rodio; no obstante, investigaciones posteriores mostraron que el catalizador de iridio podría aumentar su actividad catalítica usando rutenio y/u otras sales, haciendo este proceso más activo y más selectivo. Algunas de las ventajas que presentó el proceso, tras usar el catalizador de iridio, fueron:

El proceso es más rápido y más eficaz, dado que requiere menos catalizador.

El catalizador tiene un número de conversiones o TON mucho más alta. El TON (del inglés turnover number) es una medida de la cantidad de ciclos que el catalizador puede realizar antes de ser reemplazado.

El iridio es incluso más selectivo para el metanol, lo que aumenta el rendimiento global y reduce la obtención de subproductos (ácido propiónico), lo que resulta en costos menores de purificación y reducción de residuos.

Los complejos de iridio son más solubles en la mezcla de reacción que los complejos de rodio. Esto significa que el catalizador no se pierde por la precipitación y no necesita reemplazarse con tanta frecuencia. Además, el contenido de agua en el recipiente de reacción también se puede reducir, lo que

⁵¹HOUSECROFT, Catherine. Iridium: Inorganic & Coordination Chemistry. En: *Encyclopedia of Inorganic and Bionorganic Chemistry*. 2011.

⁵²TOLMAN, Op.cit. p. 339.

implica reducir el número de columnas de secado; la aceleración del proceso y la reducción de la energía necesaria en las etapas de destilación y purificación.

Las fábricas que usan Cativa tienen un mayor rendimiento, una sola planta puede producir hasta un 75% más de ácido acético comparado con lo que era posible mediante el proceso de Monsanto.

2.2.1.2 Ligantes

Los ligantes son especies que pueden ser moléculas neutras o cargadas, las cuales pueden dar o compartir electrones con el metal,⁵³ por ejemplo: carbonilo (CO), agua (H₂O), X = halogenuros, amoníaco (NH₃), fosfinas (PR₃, R= aril o alquil), ion cianuro (CN⁻), etc; su comportamiento en el proceso de formación del complejo y en la estabilidad de éste, viene condicionado por la basicidad de sus átomos dadores, por el número de ellos y por su tamaño⁵⁴.

Existen diferentes ligantes, algunos de ellos como el ion tiocianato (NCS⁻), puede coordinarse al ion metálico por cualquiera de sus átomos, ya sea N o S describiendo un comportamiento ambidentado. Ligantes que pueden unirse al ion metálico a través de dos o más átomos donores simultáneamente son conocidos como polidentados o quelatantes. Además hay algunos ligantes que pueden ceder dos pares de electrones simultáneamente a dos átomos metálicos, estos son conocidos como ligantes puente por ejemplo el carbonilo (CO) o ion cloruro (Cl⁻)⁵⁵.

Los ligantes están rodeando al ion metálico y para que se produzcan las interacciones entre ellos, es necesario que los orbitales de valencia del metal y los orbitales del ligante posean una simetría y una energía comparable. Entonces de acuerdo a las interacciones, los ligantes también son clasificados de la siguiente manera:⁵⁶

- ✓ *Donadores σ* : son aquellos que pueden unirse al centro metálico a través de una interacción σ , tal es el caso de hidruros, alquilos y aminas.
- ✓ *Donadores π* : son aquellos que pueden enlazarse al metal a través de una interacción con un sistema π con un grupo orgánico insaturado, en este grupo encontramos al etileno.
- ✓ *Donadores σ /aceptores π* : estos ligantes además de presentar una interacción σ , pueden presentar el efecto de retrodonación; tal es el caso de carbonilos, fosfinas, olefinas y alquinos, en general.

⁵³HARTWIG, John. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*. United States of America: University Science Books. 2010. p. 1.

⁵⁴TORRES, Pablo. *Química de coordinación de Ligandos derivados de 1.3-tiazina, pirazol y pirazol-3,5-disustituidos: Consideraciones estéricas*. España, 2010. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica.

⁵⁵GERLOCH, Malcom y CONSTABLE, Edwin. *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*. New York: VCH Publishers. 1994. p. 7.

⁵⁶HARTWIG, Op.cit. p.1-6.

- ✓ *Donadores σ , π /aceptores δ* : en este grupo se encuentran aquellos ligantes que se enlazan al metal por electrones π y reciben densidad electrónica en sus orbitales δ de antienlace, tal es el caso del ciclopentadienilo y arenos.

A continuación se tratarán algunas características de ligantes específicos (tipo azoles, olefinas, carbonilos y fosfinas) que se utilizaron durante el transcurso del trabajo de investigación.

Ligantes tipo azol son aquellos compuestos heterocíclicos aromáticos que poseen al menos dos átomos de nitrógeno vecinos y tienden a formar anillos⁵⁷ (figura 7).

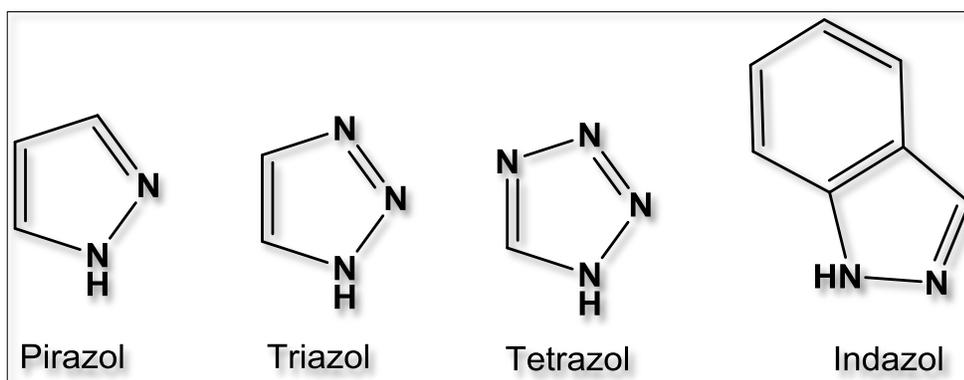


Figura 7. Sistemas azoles

Fuente: BALANTA. *Heterociclos Inorgánicos Derivados de Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol y Cationes Divalentes de los Grupos 2 y 14.* 2011

La importancia de estos ligantes en la química de coordinación de los metales, radica en la saturación de la esfera de coordinación a través de interacciones secundarias tales como donador-aceptor, apilamiento π favorecido por la densidad electrónica de los sistemas anulares o la hapticidad por parte del sistema azólico hacia los centros metálicos.⁵⁸

Uno de estos azoles, el triazol, es de gran importancia para este trabajo, ya que forma parte de una familia de ligantes los **4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles** (figura 8), los cuales son ligantes versátiles debido a las siguientes características⁵⁹:

- ✓ Estos ligantes son térmica, oxidativa e hidrolíticamente estables.

⁵⁷SCHOFIELD, K; GRIMMET, M.R y KEENE, B.R.T. *Heteroaromatic nitrogen compounds: the azoles.* 1ª ed. New York: Cambridge University Press, 2011. p. 1. Recuperado el 07 mayo de 2015 libro online.

⁵⁸BALANTA DIAZ, Jhon. *Heterociclos Inorgánicos Derivados de Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol y Cationes Divalentes de los Grupos 2 y 14.* México, D.F. 2011. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México.

⁵⁹Ibíd., p. 13.

- ✓ Poseen propiedades de protección estérica, debido a la presencia de los grupos voluminosos como los fenilos.
- ✓ El átomo de hidrógeno del anillo triazólico de estos ligantes, posee una acidez que varía de acuerdo con la dureza del calcógeno.
- ✓ Poseen diferentes átomos que pueden aportar densidad electrónica al centro metálico.
- ✓ Este ligante permite la deslocalización electrónica catión-ligantes de manera efectiva.
- ✓ Se pueden tener una gran variedad de estos ligantes ya que los átomos E pueden ser O, Se, S o NR (R = grupos alquilo o arilo).
- ✓ Presentan sitios múltiples de coordinación, por lo que pueden actuar como ligantes monodentados o bidentados a través de los nitrógenos del anillo triazol dependiendo del nitrógeno por el cual se unan, también se pueden unir por una unidad P=E o por las dos unidades P=E, generando diferentes tamaños de “mordida” de los grupos E^E y N^E. Adicionalmente, existe la posibilidad de que los centros metálicos se coordinen utilizando la densidad electrónica π del anillo triazólico, generando coordinación η^5 o una hapticidad menor del anillo triazólico hacia el centro metálico.

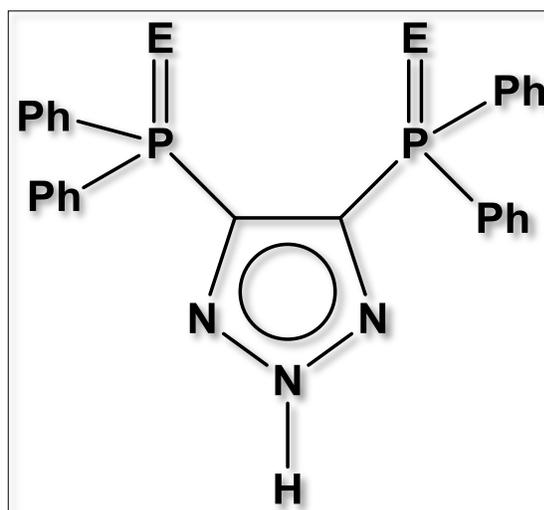


Figura 8. Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [$H\{(P(E)Ph_2)_2Tz\}$]

Fuente: BALANTA. *Heterociclos Inorgánicos Derivados de Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol y Cationes Divalentes de los Grupos 2 y 14.* 2011

Los modos de coordinación más comunes reportados para los ligantes [$H\{4,5(P(E)Ph_2)_2Tz\}$] (E = S, Se, O o NR {R = grupo alquil o aril}) son tres (figura 9):

1. Coordinación simétrica del ligante al centro metálico a través de los átomos E (**44**).
2. Coordinación asimétrica del ligante al metal a través de un átomo de nitrógeno del anillo triazólico y un calcógeno (**45**).
3. Coordinación asimétrica con la formación de arreglos diméricos y anillos centrales M_2N_4 (**46**).

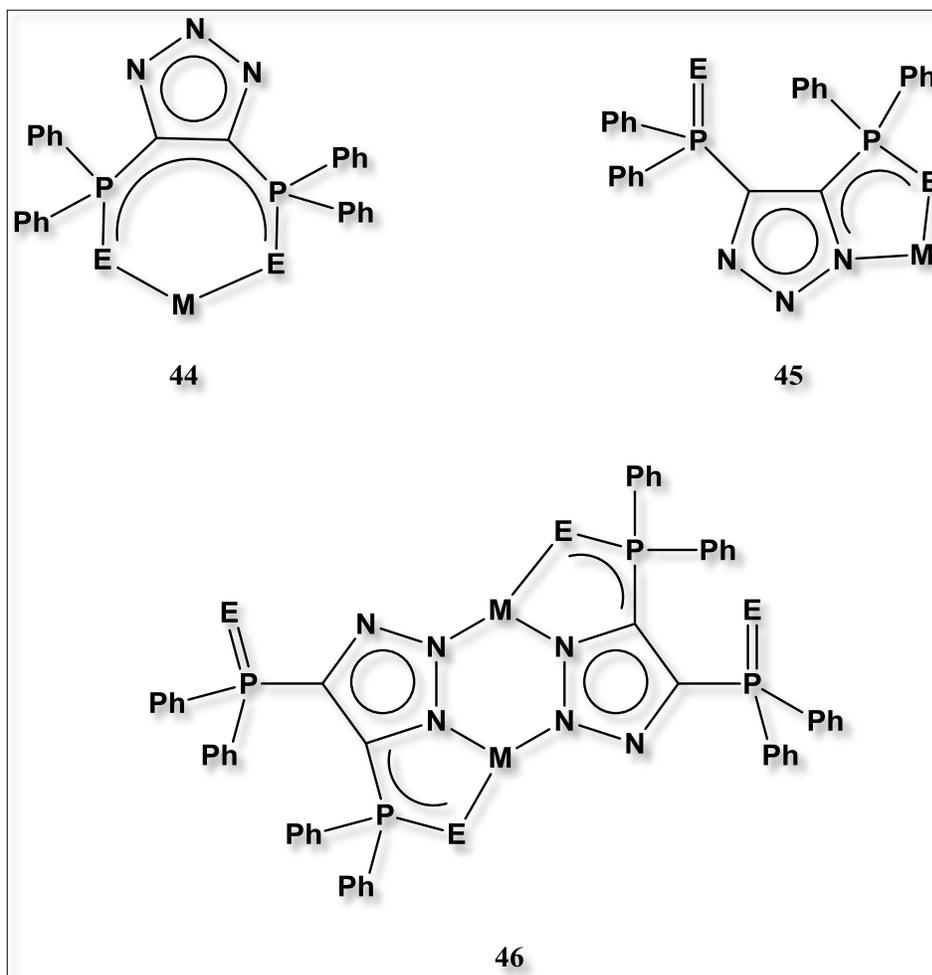


Figura 9. Modos de coordinación descritos para los ligantes $[H\{4,5(P(E)Ph)_2Tz\}]$ (E=S, Se, O)

Fuente: BALANTA. *Heterociclos Inorgánicos Derivados de Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol y Cationes Divalentes de los Grupos 2 y 14.* 2011

Otros ligantes de gran relevancia son los **carbonilos**, los cuales son ampliamente usados en la síntesis de complejos organometálicos debido a la gran versatilidad

que estos presentan, ya que aparte de ser donadores σ , poseen la característica de ser buenos aceptores π (figura 10).⁶⁰

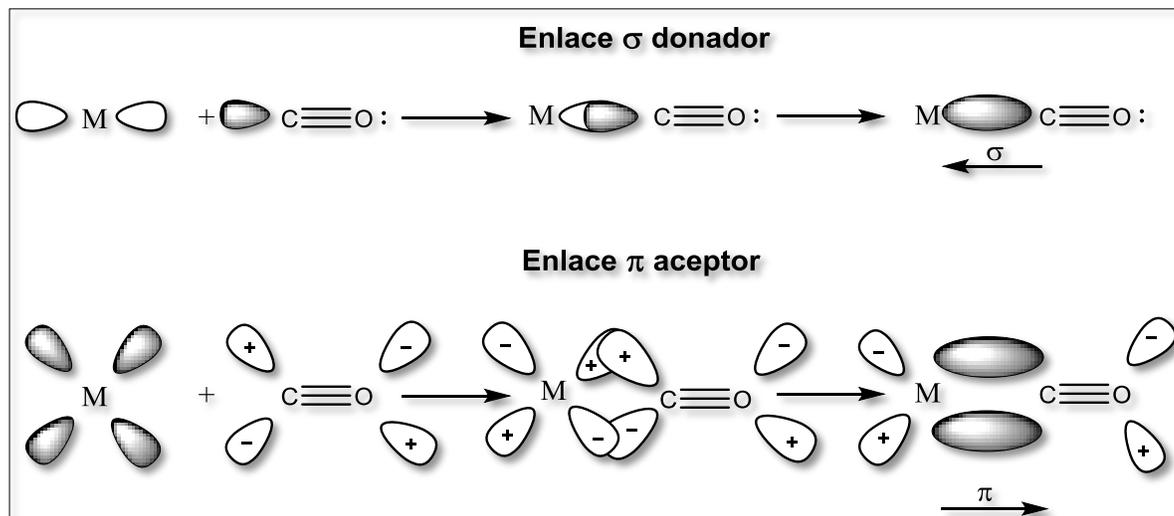


Figura 10. Interacciones del ligante carbonilo con un centro metálico: Donación σ y retrodonación π

Fuente: Chamizo, J; Morgado, J. Química Organometálica. 1996

El diagrama de orbital molecular para el monóxido de carbono (figura 11) muestra un par de electrones en un orbital de antienlace (5σ) que pueden coordinarse a un centro metálico generando un aumento en el orden de enlace C-O.

Este aumento en el orden de enlace se ve compensado ya que el carbonilo adicionalmente usa su orbital π^* de antienlace desocupado (2π) para recibir densidad electrónica del centro metálico. Lo anterior, disminuye considerablemente el orden de enlace C-O. Este efecto sinérgico se le conoce como retrodonación (figura 12). Los orbitales de antienlace (2π) son de simetría apropiada y energía comparable con los orbitales d del centro metálico con el que interacciona, por lo que el centro metálico puede donar densidad electrónica de sus orbitales d a los orbitales vacíos del carbonilo⁶¹.

⁶⁰CHAMIZO, J y MORGADO, J. Química Organometálica. UNAM. 1996. p. 118-119.

⁶¹ELSCHENBROICH, Op.cit. p. 227.

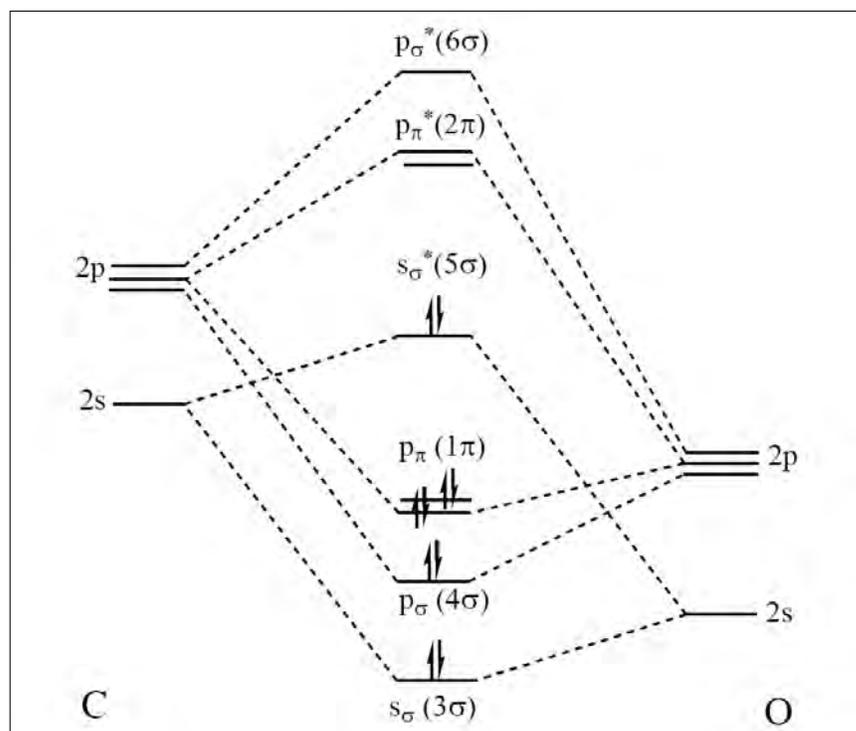


Figura 11. Diagrama simplificado de orbitales moleculares del monóxido de carbono. La secuencia de los orbitales moleculares mostrados entre paréntesis se refiere a cuando todos los electrones son considerados. Se omiten los orbitales 1σ y 2σ
 Fuente: ELSCHENBROICH, Ch. *Organometallics*. 1992

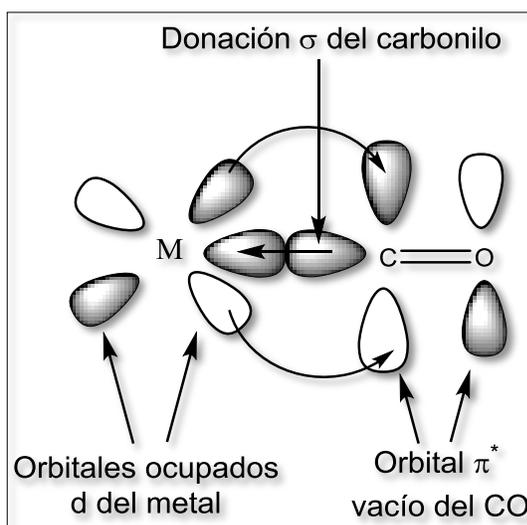


Figura 12. Modelo de enlace para el carbonilo con un centro metálico.
 Fuente: ASTRUC. *Química Organometálica*. 2003

Los complejos metálicos con ligantes carbonilo pueden coordinarse de tres diferentes formas: terminal, puente y triple puente (figura 13).⁶² Además estos tipos de carbonilos pueden ser identificables en un espectro de infrarrojo ya que un carbonilo terminal presenta vibraciones entre 2120-1850 cm^{-1} , un puente μ^2 entre 1850-1750 cm^{-1} y un carbonilo triple puente μ^3 aparecerá entre 1730-1620 cm^{-1} .

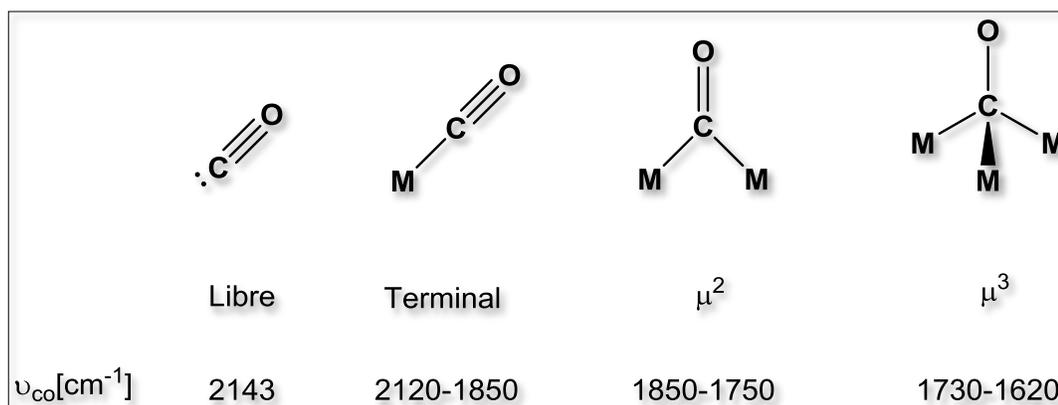


Figura 13. Modos de enlace del carbonilo

Fuente: BOCHMANN. *Organometallics 1: Complexes with Transition Metal-Carbon-Bonds*.1994

El carbonilo se clasifica en general como un ligante donador- σ débil/aceptor- π fuerte, debido a que éste, al ser un excelente aceptor π , puede estabilizar complejos con centros metálicos ricos en electrones, distribuyendo la densidad electrónica entre el metal y los ligantes carbonilo por retrodonación. Debido a esto se conocen compuestos carbonílicos de metales en bajos estados de oxidación e incluso con estados de oxidación negativos. Por otro lado, se han observado que grupos carbonilo pueden ser sustituidos fácilmente por ligantes neutros, principalmente fosfinas que tienen propiedades electrónicas similares a las del carbonilo.⁶³

Existen ligantes que no poseen electrones libres para enlazarse al metal por medio de un enlace σ , sino que utilizan electrones π para formar el enlace σ metal-ligante. Estos ligantes poseen sistemas π (ligantes insaturados) entre ellos se encuentran los **alquenos**. El etileno es ejemplo de un ligante sin pares solitarios, y sin embargo, se enlaza a los metales en bajo estado de oxidación. El enlace σ metal-alqueno se forma cuando el alqueno cede densidad electrónica desde su enlace π al centro metálico. Una propiedad importante de este tipo de ligantes es que también poseen el efecto de retrodonación, en donde el orbital π^* del etileno actúa como orbital aceptor, recibiendo densidad electrónica por parte del centro metálico rico en electrones (figura 14). El enlace σ Metal-alqueno debilita el enlace π C=C debido a la transferencia parcial de los electrones del

⁶²BOCHMANN, Op.Cit. p. 8.

⁶³ELSCHENBROICH, Op.cit. p. 230.

alqueno al metal, provocando, por tanto la elongación del enlace C=C. Sin embargo, el mayor efecto en la elongación lo provoca la capacidad retrodonadora del metal que se produce sobre el orbital antienlazante π^* C=C⁶⁴.

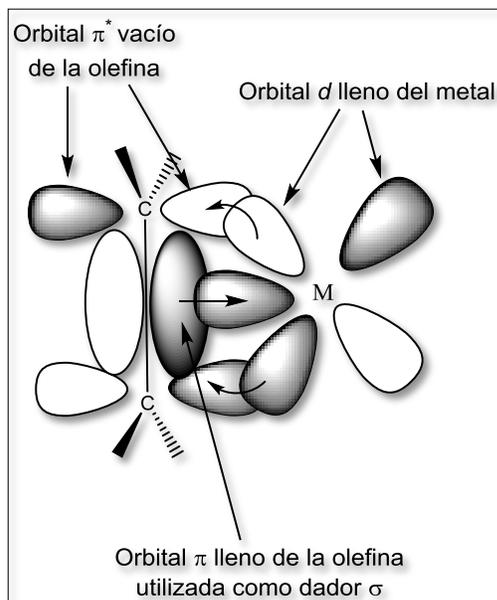


Figura 14. Formación del enlace metal-alqueno, modelo Dewar-Chatman-Duncanson
Fuente: ASTRUC. *Química Organometálica*. 2003

Fosfinas terciarias (PR_3), se encuentran como los ligantes auxiliares más importantes en química inorgánica y organometálica. Esta importancia se debe a que hacen parte de una serie de ligantes en las cuales las propiedades estereoelectrónicas pueden ser modificadas al variar R.

Mediante la influencia electrónica y el tamaño de R, es posible controlar eficazmente la riqueza electrónica del metal y su impedimento estérico. Con relación al aspecto electrónico, las fosfinas son ligantes donadores- σ fuertes/aceptores- π débiles y pueden formar complejos del tipo $(\text{R}_3\text{P})_n\text{M-L}$.

Las fosfinas tienen un par solitario sobre el átomo central (fósforo), que puede ser cedido al metal (donación- σ). Las fosfinas PR_3 , como ácidos- π , dependen de la naturaleza de los grupos R, en las alquil-fosfinas el carácter ácido- π es débil, en los grupos arilo, dialquilamino y alcoxilo, el carácter ácido del ligante es mayor.

El orden de acidez- π , en sentido creciente es: $\text{PM}_3 = \text{P}(\text{NR}_2)_3 < \text{PAr}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{P}(\text{OAr})_3 < \text{PCl}_3 < \text{CO} = \text{PF}_3$

En las fosfinas también se puede presentar una interacción lateral, esto ocurre porque estas moléculas poseen orbitales vacíos π con los cuales pueden efectuar

⁶⁴BOCHMANN, Manfred. *Organometallics 2: Complexes with Transition Metal-Carbon-Bonds*. New York: Oxford Science Publications. 1994. p. 6-10.

el proceso de retrodonación, el cual involucra un solapamiento de un orbital lleno del metal con un orbital vacío del ligante. Esta interacción puede ocurrir de dos formas (figura 15):

1. Debido a la presencia de orbitales vacíos del fósforo, los cuales tienen simetría adecuada para solaparse con los orbitales del metal (**d**).
2. Los enlaces σ con los que están enlazados los sustituyentes al fósforo, generan orbitales de antienlace (σ^*) vacíos, los cuales también muestran simetría local π con respecto a la del vector del enlace M-P (**e**). A medida que la electronegatividad de los sustituyentes del fósforo aumenta (alquil < aril < alcóxido < haluro), la energía de los orbitales d de este átomo y los orbitales σ^* disminuye, por esta razón incrementa la facilidad de cualquier interacción de retrodonación del metal (**f**).

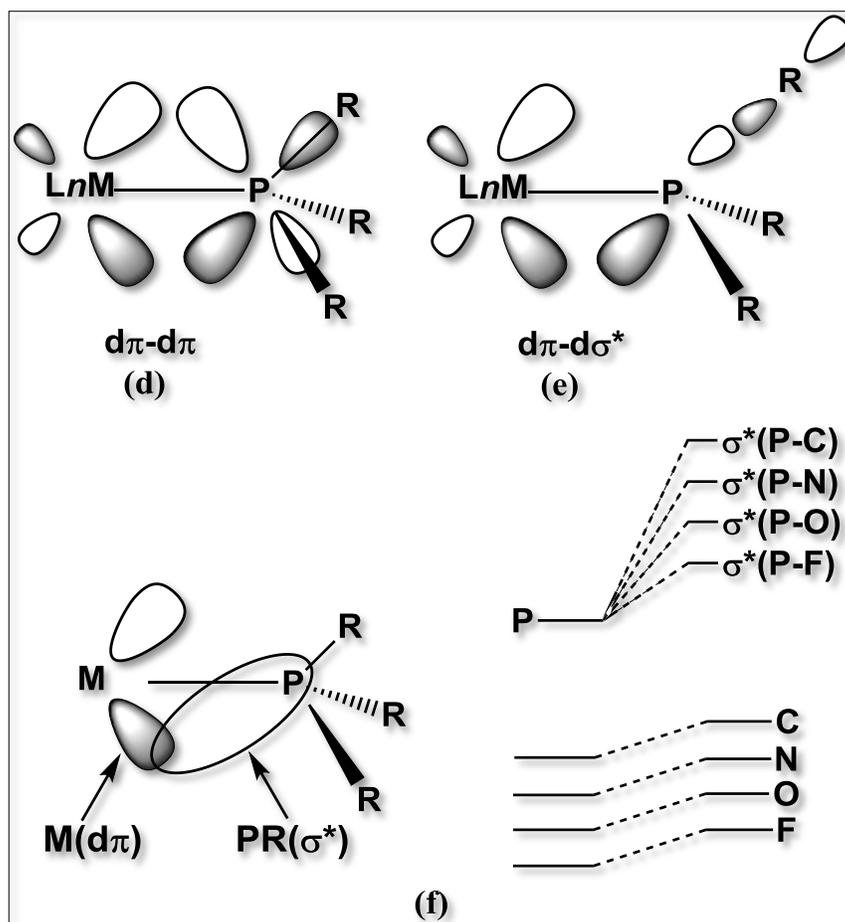


Figura 15. Retrodonación en las fosfinas. **(d)** a través de los orbitales π - π . **(e)** a través de los orbitales π - σ^* . **(f)** Papel del orbital σ^* vacío del P-R en PR_3
 Fuente: HILL. Organotransition Metal Chemistry. 2002

Otra propiedad importante de las fosfinas es su impedimento estérico, el cual se describe empleando el ángulo cónico o de Tolman (figura 16). Este ángulo se obtiene construyendo un modelo espacial del complejo $M(PR_3)$, en donde los grupos R se pliegan hacia atrás al máximo y se mide el ángulo del cono que contiene a todo el ligante, tomando como vértice de este ángulo al metal. La cuantificación del efecto estérico de las fosfinas es vital ya que el tamaño del ligante afecta a la reactividad del centro metálico. Este tamaño puede ser ajustado cambiando el grupo R y la tendencia de una fosfina a disociarse de un metal está directamente relacionada con el ángulo de cono, es decir, entre más grande sea la fosfina más fácil será disociarse del metal, siendo esta propiedad muy importante en la catálisis para crear posiciones vacantes en el metal⁶⁵.

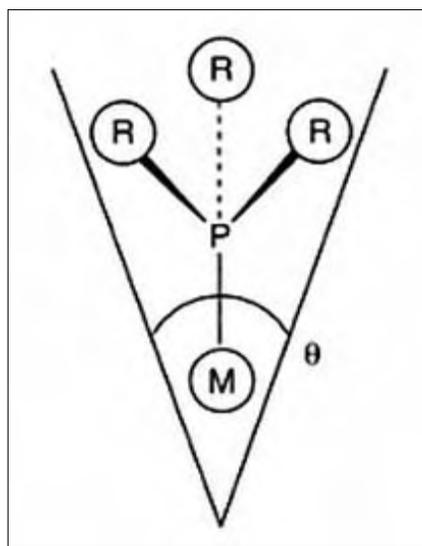


Figura 16. Ángulo cónico de Tolman

Fuente: BOCHMANN. *Organometallics 1: Complexes with Transition Metal-Carbon-Bonds*. 1994

2.2.1.3 Reacciones de sustitución de ligantes⁶⁶

Los compuestos organometálicos pueden sufrir diferentes reacciones, siendo las principales la sustitución de ligantes, adición oxidativa, eliminación reductiva, inserción 1,1 y 1,2, adición y abstracción nucleofílica y por último la adición y abstracción electrofílica. Siendo de interés en este trabajo la primera de ellas.

La sustitución de ligantes es de gran importancia ya que es utilizada tanto en la síntesis de compuestos organometálicos como en la catálisis. Estas son reacciones comunes en las cuales se da el reemplazo de ligantes, por lo general estas reacciones son muy estudiadas en complejos plano cuadrado y pueden

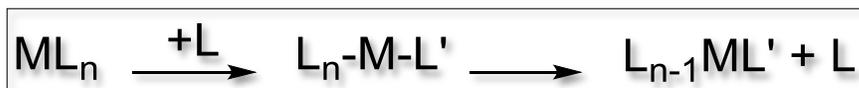
⁶⁵CRABTREE, Op.Cit. p.101.

⁶⁶HENDERSON, Richard. *The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites*. New York: Oxford University Press. 1993. p. 10.

sucedir por los mecanismos asociativo y disociativo; la reacción general es la siguiente:



En el **mecanismo asociativo** el ligante entrante se une al centro metálico antes del debilitamiento del enlace entre el metal y el grupo saliente, en este mecanismo se forma un intermediario pentacoordinado, donde rápidamente expulsa al grupo saliente para dar al nuevo producto sustituido.



En el **mecanismo disociativo** el grupo saliente abandona el centro metálico antes de alguna interacción entre el ligante entrante y el metal. El intermediario que se forma tiene un número de coordinación menor comparado con el complejo de partida.



Este tipo de mecanismos se pueden presentar en diferentes complejos como: octaédricos, tetraédricos o planos cuadrados. Siendo más importantes los últimos. Esto se debe a que en los complejos plano cuadrados suelen existir la influencia y/o efecto *trans*.

La *influencia trans* está relacionada con aspectos termodinámicos y fortaleza del enlace, por lo tanto, ligantes que formen enlaces fuertes σ (H^- , R, CO, CN^- o PR_3) con el metal, tienden a debilitar el enlace metal-ligante *trans* a ellos. Por otro lado, cuando ciertos ligantes tienden a dirigir a grupos entrantes a la posición *trans* a estos, bajo un control cinético se estaría hablando del *efecto trans*⁶⁷.

En la siguiente serie se encuentran ligantes que combinan el efecto de donación σ del ligante y donación π del metal al ligante y que presentan efecto *trans*.

CO , CN^- , C_2H_4 > PR_3 , H^- > CH_3^- , $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ > C_6H_5^- > NO_2^- , SCN^- , I^- > Br^- > Cl^- Py, NH_3 , OH^- , H_2O

En el extremo superior están ligantes que son fuertes aceptores π , seguidos por los fuertes donadores σ y en el extremo inferior de la serie se encuentran ligantes con habilidades enlazantes débiles σ y π .

⁶⁷SPESSARD, Gary y MIESSLER, Gary. *Organometallic Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall. 1996. p. 138-141.

2.2.1.4 Manipulación de compuestos sensibles al aire

Para proteger los compuestos organometálicos que son sensibles al aire y/o a la humedad se tienen que usar diferentes técnicas experimentales como la línea de vacío, técnicas Schlenk y caja de guantes. Dependiendo de los objetivos y de la inestabilidad de los compuestos se puede usar una o la combinación de estas técnicas. En este trabajo fueron de gran ayuda las dos primeras técnicas.⁶⁸

La **línea de vacío** (figura 17) consiste en dos tubos de vidrio paralelos conectados entre sí, mediante varias llaves de tres vías. Una de las ramas se conecta a una bomba de vacío y la otra a una fuente de gas inerte (nitrógeno o argón) con una presión de salida de 100 mmHg aproximadamente. Para prevenir el paso de productos a la bomba de vacío, entre ésta y la rama de la línea se intercala una trampa que se enfría con nitrógeno líquido contenido en un Dewar. Esta trampa es de gran utilidad para obtener un buen vacío, por lo general alrededor 10^{-3} mmHg de presión, además en el otro extremo de la rama se puede conectar un vacuómetro para controlar la calidad del vacío.

La fuente de gas inerte se ajusta de forma que exista una sobrepresión. Esto se puede obtener con un manómetro de reducción de presión o bien con un burbujeador de aceite conectado en el otro extremo de la rama de vidrio.

Las dos ramas están conectadas con varias llaves de tres vías, las cuales pueden conectar la salida a cualquier de las dos ramas, vacío o gas inerte.

El número de salidas de una línea puede variar, siendo común entre 4 y 6. Estas salidas se conectan a los Schlenks de reacción a través de tubos flexibles de plástico o goma que tengan las paredes gruesas para evitar su estrangulación cuando se conecten al vacío⁶⁹.

⁶⁸YAMAMOTO, Op.Cit. p.155-156.

⁶⁹SHRIVER, D. y DREZDZON, M. *The manipulation of Air-Sensitive Compounds*, citado por TORRES, Humberto. *Adaptación y montaje de un sistema de polimerización tipo suspensión y evaluación de desempeño de nuevos catalizadores para la producción de polietileno con control de peso molecular*. Caracas, 2013. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela.

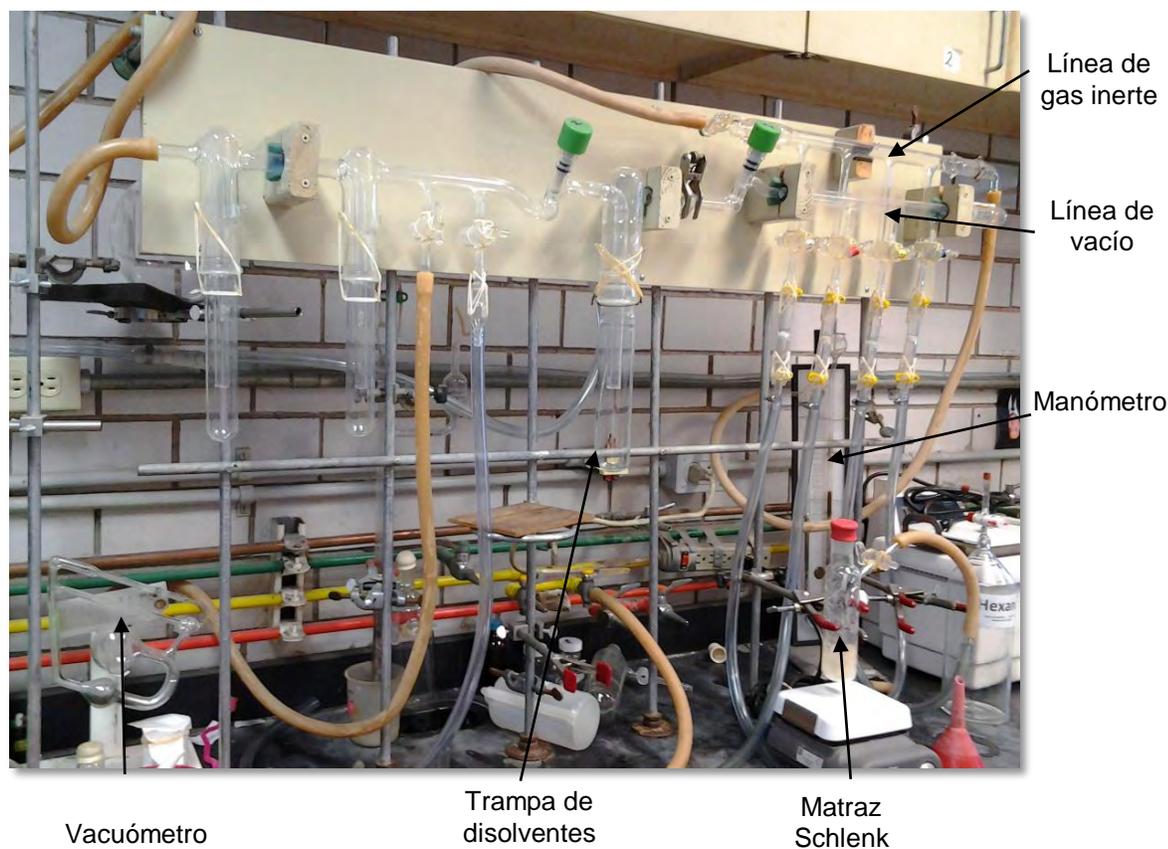


Figura 17. Línea de vacío y gas inerte estándar

Fuente: La presente investigación – Año 2015

Por otra parte las **técnicas Schlenk** hacen uso de un conjunto de instrumentos o herramientas para la manipulación de dichos compuestos, las diferentes operaciones como adición de disolventes, filtración o trasvasado, se realizan en recipientes especiales (figura 18), denominados Schlenk. Hay tubos (**g**) y matraces (**h**). Además, para un trabajo completo se hacen uso de otros elementos adicionales como septa, cánulas (**i**) y jeringas (**j**), entre otros.

g. Tubos Schlenk



h. Matraces Schlenk



i. Septa y cánulas



j. Jeringa



Figura 18. Material Schlenk

Fuente: Material Schlenk disponible en: <http://www.ub.edu/talq/es/node/271> visitada 02 12 2015

2.2.1.5 *Caracterización de los compuestos organometálicos*

Los compuestos organometálicos se caracterizan mediante diferentes técnicas, tales como Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopía en el Infrarrojo, Difracción de Rayos X, Análisis Elemental, siendo la más utilizada la resonancia magnética nuclear debido a la gran información que esta puede proporcionar para la identificación primaria de un compuesto.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es uno de los métodos más utilizados en la química debido a su gran precisión y rapidez. El principio físico en el que se basa es la interacción entre un campo magnético generado y un núcleo atómico. Es sabido que todos los núcleos poseen un espín nuclear I (número cuántico asociado con el momento angular nuclear) cuyo momento magnético nuclear

puede tener dos orientaciones: paralela y antiparalela en presencia de un campo magnético B_0 , cuya interconversión implica un cambio de energía, la cual se detecta como una señal de RMN. La posición de una señal en el espectro de resonancia es denominada desplazamiento químico (δ) y sus unidades están dadas en partes por millón (ppm)

En RMN cuando un núcleo es protegido por una contribución de densidad electrónica la señal se desplaza hacia frecuencias bajas y cuando se genera una desprotección la señal desplaza a frecuencias altas⁷⁰.

Entre los experimentos más utilizados en la espectroscopia de RMN se encuentran los de RMN de ^1H , debido a que la mayoría de los compuestos tienen en su composición este elemento. El hidrógeno existe en la naturaleza en forma de tres isótopos: el ^1H con una abundancia del 99,98%, ^2H (deuterio) con una abundancia del 0,015% y el tritio ^3H . De aquí que el ^1H sea el más utilizado en RMN. Debido a esta característica es necesario que el disolvente en el que se disuelve la muestra se encuentre deuterado, ya que el uso de disolventes con hidrógeno puede ocultar la señal a estudiar.

El ^{13}C es otro núcleo muy usado en RMN para la caracterización de compuestos; el carbono existen en la naturaleza en forma de dos isótopos el ^{12}C y ^{13}C con una abundancia natural del 98,9% y 1,1% respectivamente; sin embargo, el ^{12}C , de mayor abundancia, no presenta momento magnético, por tal motivo, no es utilizado en RMN⁷¹.

La resonancia de ^{31}P es de gran utilidad en el estudio de complejos que contienen fósforo (fosfinas y fosfitos, entre otros). Normalmente se adquiere el espectro desacoplando todos los protones de los núcleos de fósforo, para simplificar el número de señales. Las señales de diferentes compuestos con fósforo generalmente aparecen en diferentes frecuencias del espectro, por lo que hace más fácil su identificación. Además los compuestos de fósforo libres y coordinados al centro metálico presentan grandes diferencias de desplazamiento químico.⁷²

Espectroscopía en el infrarrojo. Esta técnica se basa en la absorción que tiene una molécula ante la emisión de una radiación infrarroja, la intensidad de las señales en un espectro de infrarrojo dependerá del cambio en el momento dipolar que tenga la molécula. La técnica de espectroscopía de infrarrojo se utiliza en el análisis de compuestos en estado líquido, sólido y gaseoso.

Un espectro en el infrarrojo se origina cuando una molécula absorbe cierta porción de radiación infrarroja de acuerdo a los movimientos vibracionales (torsión, aleteo,

⁷⁰ARIZA CASTOLO, Armando, et al. Ejemplos prácticos del uso de la resonancia magnética nuclear en la química, Cinvestav. México. 2006. p. 21-30.

⁷¹GÜNTHER, Herald. NMR spectroscopy basic principles, concepts, and applications in chemistry. 2ª ed. Jhon Willey & Sons Ltd. 1995. 463p.

⁷²CRABTREE, Op.Cit. p.282.

balanceo, estiramiento y tijereteo) que presenta la molécula y se manifiesta como bandas de absorción en el espectro de infrarrojo. La intensidad de estas bandas es proporcional al cambio en el momento dipolar en la molécula y las bandas pueden aparecer como débiles, medianas o intensas. Tal es el caso del CO, ya que debido al alto momento dipolar que presenta, produce bandas de absorción intensas⁷³.

El infrarrojo se divide en tres regiones, llamadas infrarrojo cercano, medio y lejano, siendo el infrarrojo medio la región más utilizada en química. El infrarrojo medio ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) se subdivide en la región de grupos orgánicos ($4000 - 1300\text{ cm}^{-1}$), en la cual se dan las absorciones de la mayoría de los grupos funcionales y la región de huellas dactilares ($1300 - 650\text{ cm}^{-1}$).⁷⁴

Difracción de rayos X. Es el método más usado para la determinación precisa del arreglo espacial de los átomos en una molécula. Particularmente, en la química inorgánica las longitudes y ángulos de enlace son indicativos del ambiente químico de la molécula, tal como el número de coordinación, el estado de oxidación, el modo de enlace, entre otros. La información proporcionada por otros métodos tales como RMN, IR y la espectrometría de masas complementan la información espectroscópica y nos permite elucidar los compuestos cuya diversidad estructural podrá cambiar en estado sólido y en solución. Por lo anterior, es importante recalcar la necesidad de caracterizar los compuestos organometálicos con el mayor número posible de técnicas físicas de análisis y con técnicas analíticas que permitan establecer sus propiedades físicas⁷⁵.

En esta técnica se analiza el sólido en estado cristalino, un cristal es definido como un sólido en el cual un arreglo particular de átomos (celda unitaria) se repite indefinidamente a lo largo de las tres direcciones principales conocidas como vectores base. Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda de $10\text{ a }0.01\text{ nm}$ y determinan el arreglo de los átomos en un cristal, en el cual un haz de rayos X es dispersado por los electrones dentro del cristal. Este método proporciona una figura tridimensional de la densidad de los electrones del cristal de donde pueden ser derivadas las posiciones atómicas, los enlaces químicos y el desorden.

⁷³WILLARD, H; MERRITT, L y DEAN, J. *Métodos instrumentales de análisis*. CIESA. 1981. p. 175-177.

⁷⁴Ibíd., p. 200-201.

⁷⁵DANN, Sandra. *Reactions and characterization of solids*, The Royal Society of Chemistry. 2000. p. 48-49.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 ASPECTOS GENERALES

Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando las técnicas convencionales de línea de vacío y Schlenk⁷⁶. Los disolventes (CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, (CH₃)₂CO, CH₃CH₂OH, DMF y (CH₃CH₂)₂O) utilizados se destilaron y secaron antes de su uso por métodos descritos en la literatura⁷⁷ y los disolventes deuterados (CD₂Cl₂, CDCl₃ y (CD₃)₂CO) fueron desoxigenados previamente.

Los reactivos comerciales como la trimetilfosfina, el bis(difenilfosfino)acetileno, el azufre elemental fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. El dímero clorobis(cicloocteno) de Iridio(I) [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂⁷⁸ se preparó de acuerdo a la metodología informada en la literatura y el 4,5 bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio ([4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz])⁻K⁺ Tz = triazolato⁷⁹ fue sintetizado por métodos descritos en la literatura con pequeñas modificaciones como el uso del *tert*-butóxido de sodio.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker 300MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando CD₂Cl₂, CDCl₃ y (CD₃)₂CO como disolventes. Los desplazamientos químicos para los experimentos de ¹H y ¹³C están referenciados utilizando la señal residual del disolvente y una frecuencia de 300MHz para ¹H y 75.6 MHz para ¹³C. Para los experimentos de ³¹P{¹H} tiene como referencia externa H₃PO₄ al 85% y se empleó una frecuencia de 121.6 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz. Las abreviaturas empleadas para describir la multiplicidad son: (s) singulete, (d) doblete, (t) triplete, (dd) doble de dobles, (td) triplete de dobles, (m) señal múltiple.

⁷⁶SHRIVER, Op.Cit. p.30.

⁷⁷PERRIN, D y ARMAREGO, W. *Purification of laboratory Chemicals*. 3^a ed. Oxford, Inglaterra: Pergamon Press. 1998. p.145.

⁷⁸HERDE, J; LAMBERT, J y SENOFF, C. *Inorganic Syntheses*. New York: McGraw-Hill. 1974. p. 15, 18, 19, 20.

⁷⁹GOMORA FIGUEROA, Ana. *Estudio sobre la periodicidad en compuestos metálicos coordinados con ligantes tipo 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3, triazol [calcógeno= O,S, Se]*. México, D.F. 2005. Tesis de pregrado, Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker Alpha. Las frecuencias de las bandas se reportan en números de onda (cm^{-1}). En el caso de los espectros en disolución se empleó una celda de selenuro de zinc y para las muestras sólidas se usó la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada) donde se empleó un cristal de diamante. Las intensidades relativas de las bandas se designan de acuerdo con las siguientes abreviaturas: (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (m) media, (d) débil, (h) hombro.

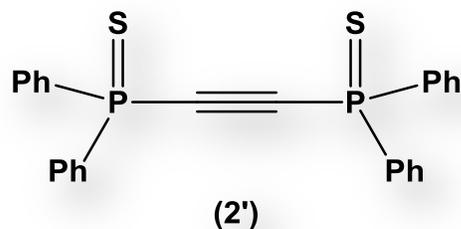
El análisis de difracción de rayos X de cristal único se midió a baja temperatura (100 K) en un difractómetro de rayos X APEX II DUO marca Bruker. Se usó una fuente de radiación Mo-K α ($\lambda=0.7103 \text{ \AA}$). La resolución de las estructuras se realizó utilizando el programa SHELXL-97 y posteriormente el refinamiento de la estructura se realizó empleando el método de mínimos cuadrados sobre F^2 con SHELXL.

Los análisis elementales (C, H, N y S) se realizaron en un analizador por combustión marca Elemental modelo varioMICROcubo con una temperatura de combustión de 1150°C y una temperatura de reducción de 850°C .

Los puntos de fusión se determinaron utilizando un aparato Fischer-Johns para 115 V 50/60 Hz N° de la marca Fischer Scientific y se reportan sin correcciones.

3.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE 4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE POTASIO (5')

3.2.1 Preparación del bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (2')



En un Schlenk de dos bocas, se adaptó un refrigerante en la boca central y la lateral se utilizó para el flujo de nitrógeno; se adicionaron, a contraflujo, 0,800g (2,028mmol) de (bis(difenilfosfino)acetileno (dppa) en 20mL de THF anhidro, luego se adicionó 0,136g (4,259mmol) de azufre elemental. La mezcla de reacción se dejó en reflujo por 2 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción la solución adquirió una coloración roja traslúcida y se dejó llegar a temperatura ambiente. Después de este tiempo se evaporó el disolvente a vacío y el precipitado obtenido se cristalizó de etanol y diclorometano, posteriormente se filtró y se secaron las agujas color naranja claro obtenidas.

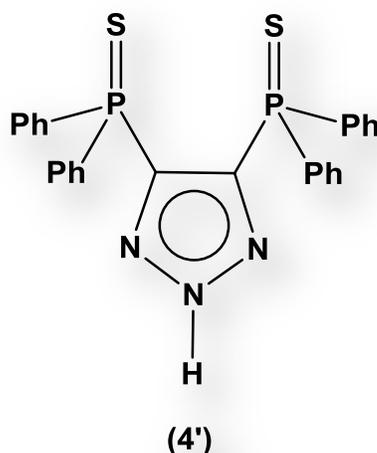
Fórmula molecular: C₂₆H₂₀P₂S₂

Peso molecular: 458,512 g/mol

Apariencia física: agujas color naranja

Rend.: 66,66%

3.2.2 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol (4')



En un Schlenk con barra de agitación magnética se agregaron 1,236g (2,696 mmol) de bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (dppaS), junto con 0,198g (3,046mmol) de azida de sodio. Ambos disueltos en 10mL de DMF anhidro. La mezcla de reacción se dejó en reflujo por 2 horas y 25 min. Luego se deja enfriar y se agrega 50mL de HCl 4M observándose un precipitado cremoso blanco, a continuación se filtró a vacío y se realizaron lavados con agua destilada obteniéndose un sólido blanco el cual se secó a vacío.

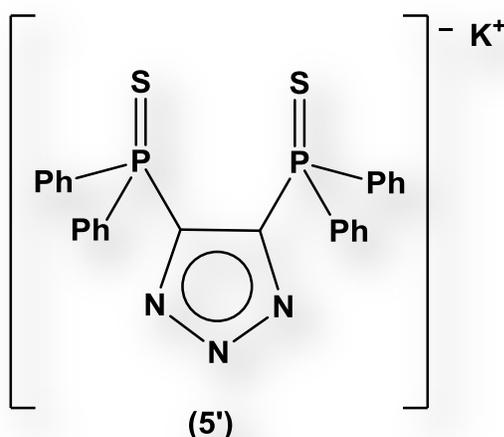
Fórmula molecular: C₂₆H₂₁P₂S₂N₃

Peso molecular: 501,541 g/mol

Apariencia física: sólido blanco

Rend.: 92,36%

3.2.3 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')



En un Schlenk con barra de agitación magnética se agregaron 1,093g (2,180 mmol) de 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol (4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz, Tz = triazolato), disueltos en 15mL de THF anhidro, luego se adicionaron 0,333g (2,973mmol) de *ter*-butóxido de potasio, la mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción (aproximadamente una hora) se procedió de la siguiente manera: se filtró, se realizaron dos extracciones con THF anhidro y se evaporó a vacío. Para purificarlo se realizaron 3 lavados de 8mL con hexano y luego con éter etílico, por último se dejó secar a vacío obteniéndose un sólido blanco.

Fórmula molecular C₂₆H₂₀P₂S₂N₃K

Peso molecular 539,631 g/mol

Apariencia física sólido blanco

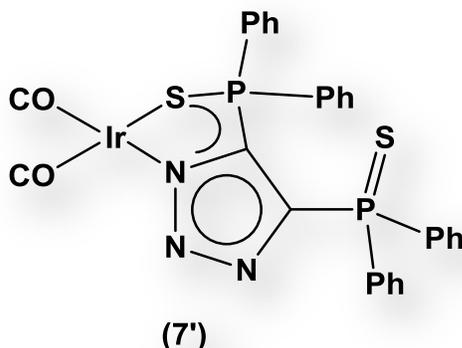
p.f. 330°C

Rend. 89,33%

RMN de ³¹P{¹H} (CD₃)₂CO, 121.6 MHz δ/(ppm): 30,07(s)

RMN de ¹H (CD₃)₂CO), 300,5 MHz δ/(ppm): 7,80-7,74(dd, H_o-Ph) 7,38-7,23 (m, H_p e H_m- Ph).

3.3 SÍNTESIS DE DICARBONIL-4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE IRIDIO(I) (7')



En un matraz Schlenk, previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y con barra de agitación magnética, se adicionaron 0,05g (0,055 mmol) del dímero clorobis(cicloocteno) de iridio(I) en 10 mL de diclorometano. La solución presentaba un color anaranjado amarillento, luego se adicionaron 0,060g (0,111mmol) de 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio observándose un cambio de coloración a una solución anaranjada rojiza. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos.

Transcurrido el tiempo de reacción se burbujeó monóxido de carbono por 15 minutos y se observó una solución amarilla. Luego se retiró el CO y se dejó en agitación por 15 minutos más. A continuación se filtró con celita usando un fritz, el cual fue purgado previamente con ciclos de vacío-nitrógeno. El filtrado obtenido se evaporó a vacío y se obtuvo un sólido anaranjado rojizo. Por último el sólido se lavó con éter dietílico (3 x 5mL), se filtró y se secó a vacío.

Fórmula molecular $\text{IrC}_{28}\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_{20}$

Peso molecular 748,783g/mol

Apariencia física sólido anaranjado rojizo

p.f. (desc): 150-153°C

Rend. 29,79%

RMN-¹H (CD_2Cl_2 , 300,5 MHz) δ /(ppm): 7,80-7,69(dd, 4H_{1o}-Ph), 7,60-7,44(m, 4H_{2o}-Ph, 2H_{1p}-Ph y 2H_{2p}-Ph), 7,41-7,31(m, 4H_{1m}-Ph y 4H_{2m}-Ph)

RMN de ¹³C (CD_2Cl_2 , 75,6 MHz) δ /(ppm): 174,21(d, ³J_{CO-P}=6.8Hz), 171,25(d, ³J_{CO-P}=2,6Hz), 146,20(dd, ⁴J_{CI-P}=18,9Hz, J_{CI-P}=114,8Hz), 143,25(dd, ⁴J_{CI-P}=27,2Hz, J_{CI-P}=118,8Hz), 134,54(d, ⁴J_{CP-P}=3.8Hz), 132,16(d, ⁴J_{CP-P}=3,0Hz), 134,16(d, ²J_{CO-P}=12,1Hz), 132,33(d, ²J_{CO-P}=11,3Hz), 129,25(d, ³J_{CM}

$\rho=14,4\text{Hz}$), $128,80(\text{d}, {}^3J_{\text{Cm-P}}=13,6\text{Hz})$, $132,68(\text{d}, J_{\text{CTr-P}}=90,7\text{Hz})$, $125,08(\text{d}, J_{\text{CTr-P}}=92,9\text{Hz})$.

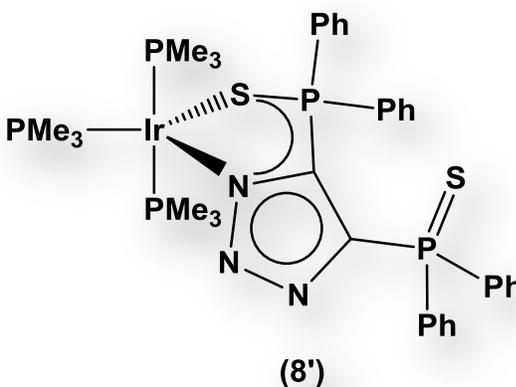
RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121.6 MHz) $\delta/(\text{ppm})$: $45,16(\text{d}, {}^3J_{\text{P-P}}=3,6\text{Hz})$ y $27,06(\text{d}, {}^3J_{\text{P-P}}=3,6\text{Hz})$

IR(CH_2Cl_2) $\nu_{\text{co}}\text{ cm}^{-1}$: $2074(\text{mf})$ y $2008(\text{f})$

IR(ATR) $\nu_{\text{co}}\text{ cm}^{-1}$: $2079(\text{mf})$, $2056(\text{mf})$, $2018(\text{m})$, $2004(\text{m})$ y $1990(\text{mf})$

Análisis elemental (%): $\text{IrC}_{28}\text{O}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{N}_3\text{H}_{20}$ ($748,783\text{g/mol.CH}_2\text{Cl}_2$) teórico (C: $46,52$; H: $2,96$; N: $5,61$; S: $8,56$) experimental (C: $46,50$; H: $3,44$; N: $5,21$; S: $8,13$)

3.4 SÍNTESIS DE TRIS(TRIMETILFOSFINA)-4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE IRIDIO(I) (8')



En un matraz Schlenk, previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y con barra de agitación magnética, se disolvieron $0,05\text{g}$ ($0,055\text{ mmol}$) del dímero clorobis(cicloocteno) de iridio(I) en 10mL de diclorometano. La solución presentó una coloración anaranjado amarillento. Luego se adicionaron $0,060\text{g}$ ($0,111\text{mmol}$) de 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio cambiando a una solución anaranjada rojiza, la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno por 30 minutos. Después de este tiempo de reacción se procedió a filtrar.

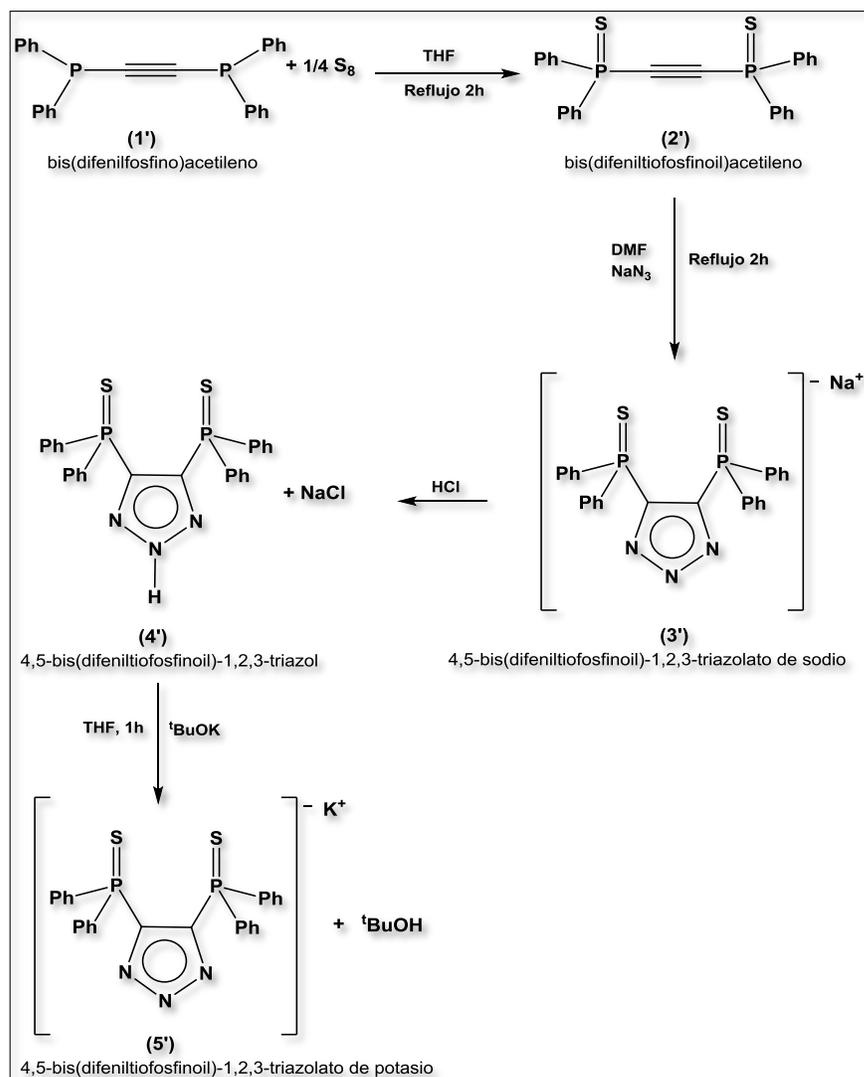
La solución resultante se sumergió en un baño de acetonitrilo/hielo seco (-40°C), posteriormente se procedió a agregar $340,4\mu\text{L}$ de trimetilfosfina gota a gota y se dejó reaccionar por 30 minutos. La solución adquirió una coloración amarilla. Transcurrido el tiempo de reacción se retiró el baño y se dejó a temperatura ambiente en agitación por 17 horas. Luego se evaporó a vacío. Finalmente se hicieron lavados con éter dietílico ($1\times 5\text{mL}$) y hexano ($2\times 5\text{mL}$), se filtró y se secó a vacío, obteniendo un sólido color amarillo crema.

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121,6 MHz) δ /(ppm): 44,16(dd, $^3J_{\text{P-P}}=3,6\text{Hz}$, $^3J_{\text{P-P}}=12,2\text{Hz}$), 26,61(d, $^3J_{\text{P-P}}=3,6\text{Hz}$), -39,68(d, $^2J_{\text{P-P}}=21,9\text{Hz}$), -50,19(td, $^3J_{\text{P-P}}=12,2$, $^2J_{\text{P-P}}=21,9\text{Hz}$).

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SÍNTESIS DEL LIGANTE 4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE POTASIO (5')

La síntesis del ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio⁸⁰ (5') se realizó en 3 pasos (esquema 8).



Esquema 8. Síntesis del 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')

⁸⁰GOMORA, Op.cit. p. 25.

Fuente: GOMORA FIGUEROA. *Estudio sobre la periodicidad en compuestos metálicos coordinados con ligantes tipo 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3, triazol [calcógeno = O, S, Se].* 2005

4.1.1 Preparación del bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (2')

Por medio de una reacción de adición se obtiene el bis(difeniltiofosfinoil)acetileno, tras la reacción de 1 equivalente de bis(difenilfosfino)acetileno con 2,1 equivalentes de azufre elemental en THF; donde un átomo de azufre se adiciona a cada átomo de fósforo, pasando el fósforo de un estado de oxidación +3 a +5. La cristalización del material obtenido en la reacción produjo cristales en forma de agujas color naranja claro.

4.1.2 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol (4')

Se hizo reaccionar 1 equivalente de bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (2') con 1,13 equivalentes de azida de sodio en DMF anhidro; por medio de una reacción de cicloadición 1,3 dipolar donde la azida es el fragmento que presenta el dipolo; ésta reacciona con el dipolófilo (alquino) para formar un heterociclo de cinco átomos (anillo 1,2,3-triazol) obteniéndose la sal correspondiente (3'). Al agregar HCl se protonó el anillo triazólico para obtener el 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (4') como un sólido blanco.

4.1.3 Preparación del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (5')

Por medio de una reacción ácido-base se obtuvo el compuesto 5'. La metodología reportada⁸¹ en donde se utilizó etóxido de potasio se modificó, y en su lugar se usó *ter*-butóxido de potasio. En esta reacción el 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol se comporta como ácido de Brønsted-Lowry, el cual cede su protón al *ter*-butóxido de potasio, la base, para formar la sal correspondiente (5'), que sería una base conjugada estable y el *ter*-butanol, el ácido conjugado.

El compuesto 5' fue caracterizado por RMN-³¹P{¹H} (figura 19). El espectro muestra el 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio como una señal simple a 30,07 ppm debido a que los dos fósforos son equivalentes. Este desplazamiento se asemeja al reportado en la literatura⁸² (32,10 ppm en CDCl₃).

⁸¹Ibíd., p.27.

⁸²Ibíd., p. 28.

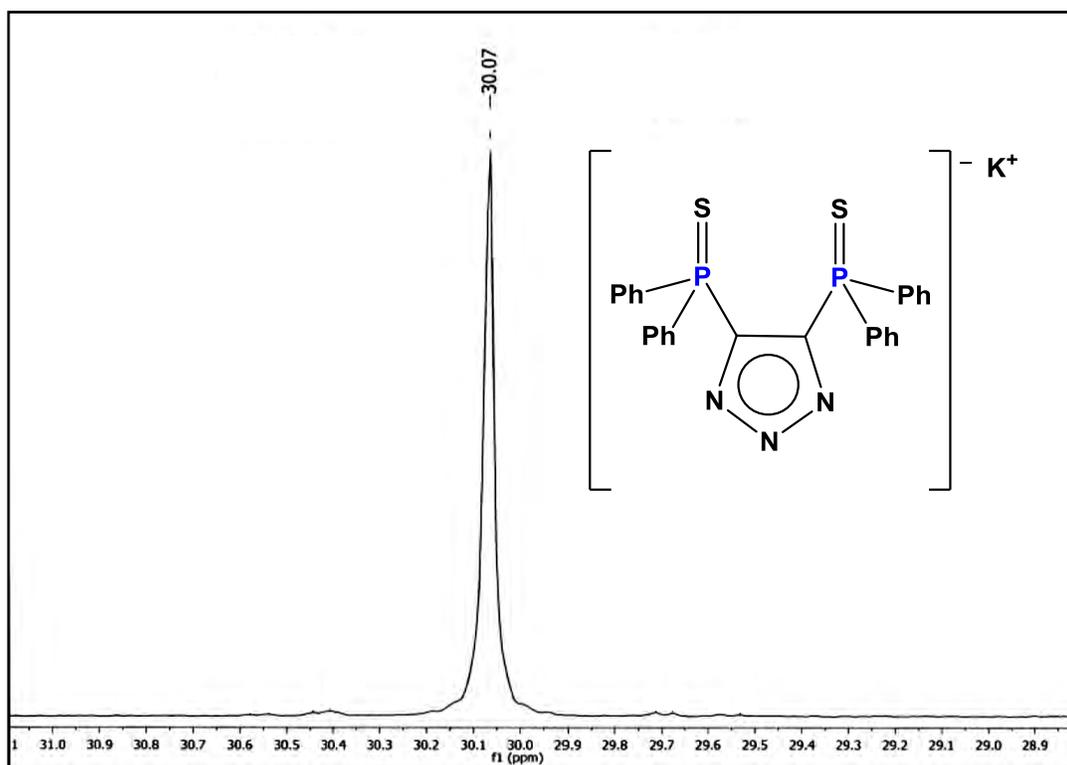


Figura 19. Espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (**5'**) en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (121,65 MHz)

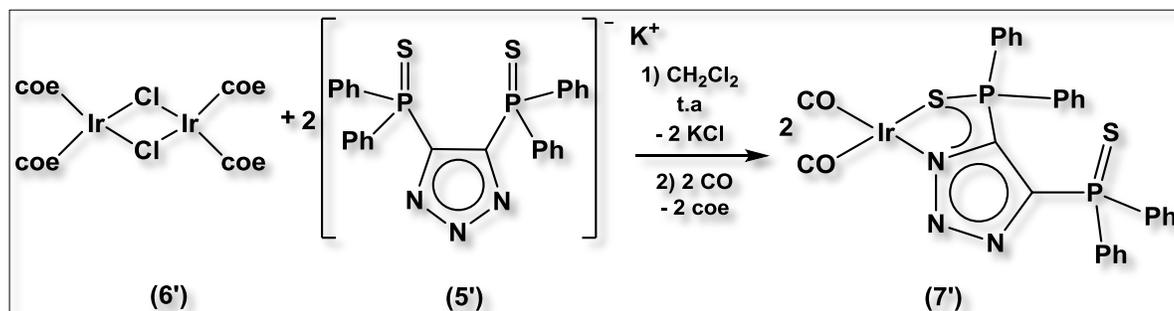
Fuente: La presente investigación – Año 2015

4.2 SÍNTESIS DE DICARBONIL-4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE IRIDIO(I) (**7'**)

El complejo **7'** se sintetizó mediante una reacción de sustitución de ligantes la cual es muy común en los complejos organometálicos. Los ligantes cloro y cicloocteno del dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ son sustituidos por una molécula del ligante **5'** y por dos moléculas de CO. El complejo de iridio⁸³ $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ presenta una estructura dinuclear que posee dos cloros puente y cuatro ligandos olefínicos. En este compuesto cada átomo iridio adquiere una geometría plana cuadrada. Cabe aclarar que luego de la reacción entre el dímero de iridio y el ligante **5'** *insitú* se forma el complejo bis(cicloocten)-4,5-bis(difenitiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de Iridio(I), $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)}(\text{coe})_2]$, el cual tras el burbujeo de monóxido de carbono no presenta la formación de un complejo hexacoordinado con ligandos carbonilos adicionales sino que se presenta la sustitución de los ligandos ciclooctenos por dos carbonilos metálicos.

⁸³YAMAGATA, Tsuneaki; NAKAJIMA, Koji; ARIMISTSU, Kenji; ISEKI, Aika y TANI, Kazujide. Dichlorido-bis[bis(n2-cyclooctene)iridium(I)]. En: Acta Cryst. E. Vol. 64. 2008. p. m579-m580.

Durante el transcurso de la reacción se observaron diferentes cambios de colores: cuando el dímero se disolvió en diclorometano se observó una solución anaranjada amarillento, tras agregar el ligante **5'** la solución cambio a anaranjada rojiza y luego cuando se burbujeó monóxido de carbono cambio a una solución amarilla. Estas variaciones de coloración se presentaron por la sustitución de ligantes. En el esquema 9 se muestra la reacción que se llevó a cabo entre el precursor de iridio **6'** y el ligante **5'** y posteriormente, *in situ*, la reacción con el monóxido de carbono.



Esquema 9. Reacción de la síntesis de $[\text{Ir}(\text{K}^2\text{-S-N-(4,5-(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{Tz})(\text{CO})_2)]$ (**7'**)

Fuente: La presente investigación – Año 2015

Se usó como ligante la sal de potasio **5'** y no la sal de sodio **3'**, para mejorar el rendimiento de la reacción, teniendo en cuenta que la fuerza motriz de la reacción, es la formación de la sal (KCl) y analizando factores termodinámicos⁸⁴ (la energía libre de Gibbs estándar de formación y la entalpía de formación), se infiere que la formación de ambas sales son espontaneas ya que sus energía libre de Gibbs son negativas siendo $-409,14 \text{ KJmol}^{-1}$ para KCL y $-384,14 \text{ KJmol}^{-1}$ para el NaCl, además tras analizar las entalpias de formación, el cloruro de potasio ($-436,75\text{KJmol}^{-1}$) posee una energía más favorable que el cloruro de sodio ($-411,15\text{KJmol}^{-1}$). Entonces el ion potasio (K^+) reaccionará con el ion cloruro (Cl^-) de manera más eficiente, dejando al ligante como anión, una especie más adecuada para que se coordine al metal.

4.2.1 Caracterización estructural del complejo dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (**7'**)

⁸⁴ ATKINS, Peter y LORETTA, Jones. Principios de Química: Los caminos del descubrimiento. 3ª ed. Buenos Aires: Médica Panamericana. 2006. p. A15-A16.

El complejo **7'** fue caracterizado por diferentes técnicas como Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopía de Infrarrojo y Difracción de Rayos X, a continuación se presentará la información obtenida y su respectivo análisis.

4.2.1.1 Resonancia Magnética Nuclear

Para caracterizar **7'** se hizo uso de los diferentes núcleos de resonancia magnética nuclear como RMN-¹H, RMN-¹³C y RMN-³¹P{¹H}.

El espectro de RMN-¹H del complejo **7'** y la información de las señales se muestran en la figura 20 y en la tabla 1, respectivamente. La región de interés de este espectro muestra las señales que se han asignado a los hidrógenos de los fenilos de los grupos fosfinoilos. Los hidrógenos que poseen el subíndice 1, son aquellos hidrógenos de los fenilos que se encuentran en el grupo fosfinoilo que está coordinado al metal y los que poseen el subíndice 2 son aquellos que están en el grupo fosfinoilo libre.

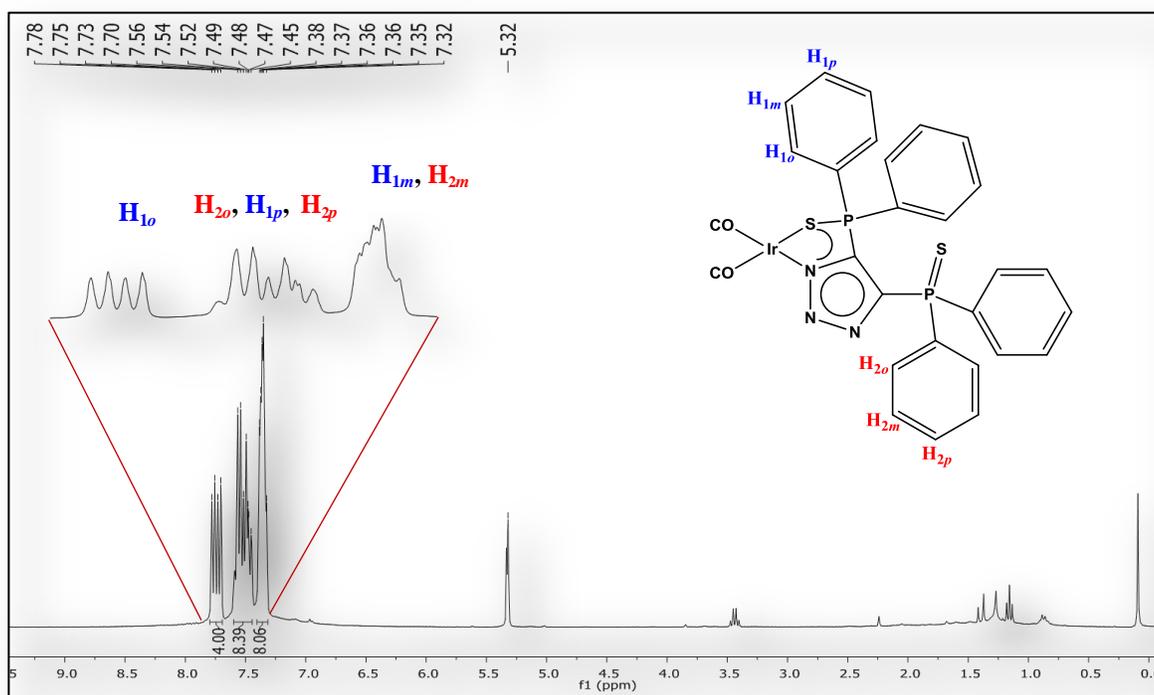


Figura 20. Espectro RMN-¹H del complejo **7'** en CD₂Cl₂ (300 MHz)

Fuente: La presente investigación – Año 2015

En el espectro de RMN-¹H, el desplazamiento típico de un hidrocarburo aromático se encuentra en el intervalo de 6-8 ppm, en la figura 20 se observan 3 regiones de interés:

En la primera región (7,80-7,69 ppm) se puede apreciar claramente una señal doble de dobles, la cual se asignó a los hidrógenos *orto* del anillo (H_{1o}-Ph), esta señal integra para cuatro hidrógenos.

En la segunda región se distingue un multiplete entre 7,60-7,44ppm, que integra para 8 protones, 4 hidrógenos *orto* (H_{2o}-Ph), 2 hidrógenos *para* (H_{1p}-Ph) y 2 hidrógenos *para* (H_{2p}-Ph) del anillo aromático.

La tercera región muestra en 7,41-7,31 ppm una señal que integra para 8, que corresponden a 4 hidrógenos *meta* (H_{1m}-Ph) y 4 hidrógenos *meta* (H_{2m}-Ph) del anillo aromático.

Los H₁ (próximos al iridio), aparecen siempre a campo bajo con respecto a los H₂ (alejados del iridio), ya que aquéllos al estar más cerca del centro metálico, estarían más desprotegidos, es decir, su densidad electrónica está comprometida con el metal y por lo tanto estos núcleos resuenan a frecuencias altas.

Con respecto a las señales que aparecen a campos altos, antes de las señales de los protones aromáticos, se identificaron como señales residuales a 5,32 ppm como una señal característica del diclorometano el cual fue el disolvente empleado para llevar a cabo la reacción, un cuartete a 3,43 ppm y un triplete a 1,15ppm, las cuales corresponden al éter dietílico, el cual fue usado para purificar el producto obtenido.

Consecuentemente, la ausencia de señales de los protones olefínicos a 3,28 ppm y de los protones metilénicos a 1,73 ppm y 1,17 ppm debido al cicloocteno coordinado al iridio⁸⁵, se puede inferir que estos ligantes fueron desplazados por los carbonilos.

Tabla 1. Datos de RMN-¹H (δ ppm) del complejo **7'**

δ (ppm)	Multiplicidad	N° H	Clase de H
7,80-7,69	dd	4	H _{1o} -Ph
7,60-7,44	m	4	H _{2o} -Ph
		2	H _{1p} -Ph
		2	H _{2p} -Ph
7,41-7,31	m	4	H _{1m} -Ph
		4	H _{2m} -Ph

Fuente: La presente investigación – Año 2015

⁸⁵HERNANDEZ, Martín. Síntesis, Caracterización y Reactividad de Complejos de Iridio y Rutenio con Ligantes Tridentados de tipo Escorpionato y Pincer. Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2012. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Área Académica de Química.

Por otra parte, el espectro RMN-¹³C del complejo [Ir(*k*²-S-N-(4,5-(P(S)Ph₂)₂Tz)(CO)₂] (**7'**) (figura 21), presenta doce señales que corresponden a doce carbonos diferentes, los desplazamientos y sus respectivas constantes de acoplamiento se consignan en la tabla 2.

Tabla 2. Datos de RMN-¹³C del complejo **7'**

δ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	Tipo de C
174,21	d	³ J _{C-CO} = 6,8	C ₁₁ y C ₁₂
171,25	d	³ J _{C-CO} = 2,6	
146,20	dd	⁴ J _{CTr-P} = 18,9 J _{CTr-P} = 114,8	C ₉
143,25	dd	⁴ J _{CTr-P} = 27,2 J _{CTr-P} = 118,8	C ₁₀
134,54	d	⁴ J _{Cp-P} = 3,8	C ₄
132,16	d	⁴ J _{Cp-P} = 3,0	C ₈
134,16	d	² J _{Co-P} = 12,1	C ₂
132,33	d	² J _{Co-P} = 11,3	C ₆
129,25	d	³ J _{Cm-P} = 14,4	C ₃
128,80	d	³ J _{Cm-P} = 13,6	C ₇
132,68	d	J _{Ci-P} = 90,7	C ₁
125,08	d	J _{Ci-P} = 92,9	C ₅

Fuente: La presente investigación – Año 2015

Este espectro presenta como característica principal las señales de los carbonilos metálicos, los cuales suelen aparecer en la región de 160-230 ppm.⁸⁶ En el espectro (figura 21) se observan dos señales dobles una a 171,25 ppm y otra a 174,21 ppm las cuales corresponden a los carbonos de los carbonilos metálicos (C₁₁ y C₁₂), estos desplazamientos son comparables a los desplazamientos que se reportan en la literatura para compuestos de iridio Ir₄(CO)₁₂ (170 ppm)⁸⁷ e Ir(CO)₂(Cp) (173,8 ppm).⁸⁸

⁸⁶HILL, Anthony. Organotransition Metal Chemistry. Basic Concepts in Chemistry. Editorial Wiley-Interscience. New York, 2002. p. 45.

⁸⁷ Ibíd., p. 46.

⁸⁸PREGOSIN, Paul. NMR in Organometallic Chemistry. Editorial Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. Weinheim, Germany. 2012. p. 119.

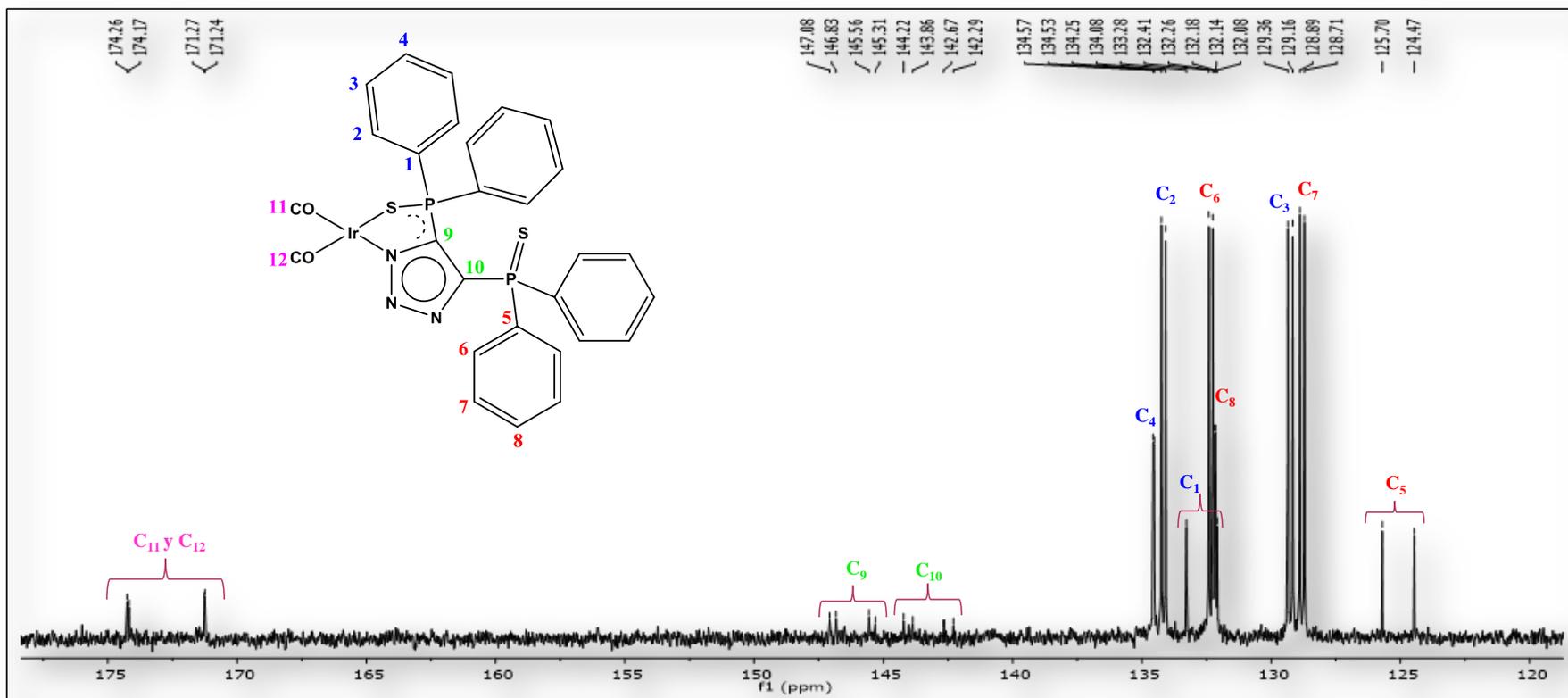


Figura 21. Espectro RMN-¹³C del complejo 7' en CD₂Cl₂ (75.57 MHz)

Fuente:

la

presente

investigación-

2015

En el complejo **7'**, el carbono C₁₂ estaría desplazado a campo alto con respecto al C₁₁ debido a la influencia *trans* que puede presentar el azufre sobre este carbonilo. El azufre es más polarizable que el nitrógeno, por lo tanto cederá fácilmente densidad electrónica, haciendo que el carbono *trans* (C₁₂) a éste se encuentre más protegido y generando su desplazamiento a frecuencias bajas.

En referencia a la región entre 140-150 ppm se observan dos señales, a 146,20 ppm para C₉ y a 143,25 ppm para C₁₀, los cuales se asignan a los carbonos *ipso* del anillo triazolato, ambas señales presentan una multiplicidad dobles de dobles, esto se debe a que cada átomo de carbono se encuentra acoplado a los dos átomos de fósforos. Por lo general, los carbonos de un anillo triazol suele tener un desplazamiento de 130,4 ppm⁸⁹, en este caso las señales aparecen a campo más bajo que la reportada para el triazol debido al ambiente químico en el que se encuentran estos carbonos, el metal puede afectarlos de manera que estos núcleos pueden ser desplazados a frecuencias mayores debido al efecto de desapantallamiento que les causa. Este comportamiento ha sido observado por Angulo y col⁹⁰ los cuales reportan la síntesis y caracterización del ligante 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-tiona y del complejo 1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-tionato de plomo(II), donde se observa variación en el desplazamiento para el carbono del triazol cuando está el ligante libre a cuando está coordinado. Ellos reportan señales a 149,7 ppm y 158,6 ppm para el ligante libre y el complejo, respectivamente, añadiendo que la señal del ligante libre se encuentra a campo alto con respecto a la del complejo debido a que este carbono está parcialmente protegido por resonancia, en cambio, cuando se coordina a plomo la señal se desplaza a campo bajo, debido a que el grupo C=N no se encuentran en conjugación con otros enlaces, entonces este carbono sufrirá una desprotección por la rigidez del ligante al coordinarse al metal.

Por último, para la identificación de los carbonos de los fenilos se realizó una comparación con valores teóricos reportados.⁹¹ La trifeniltiofosfina (S=P(Ph)₃) exhibe los siguientes desplazamientos C_i = 133,1 ppm, C_o = 132,3 ppm C_m = 128,5 ppm y C_p = 131,5 ppm (figura 22).

⁸⁹PRETSCH, Ernö., BÜHLMANN, Philippe y BADERTSCHER, Martin. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. 4 ed. Editorial Springer. Switzerland, 2009. p. 101.

⁹⁰ANGULO, Jorge; SERRANO, Manuel y HENNIG, Lothar. Síntesis y Caracterización de 1,5-Difenil-1,2,4-triazol-3-tiona (HDTT) y Bis(1,5-1,5-Difenil-1,2,4-triazol-3-tionato)plomo (II)(PB(DTT)₂). En: *Rev. Soc. Quím.* Vol. 69. 2003. p.131-142.

⁹¹PRETSCH, Op.Cit. p. 141.

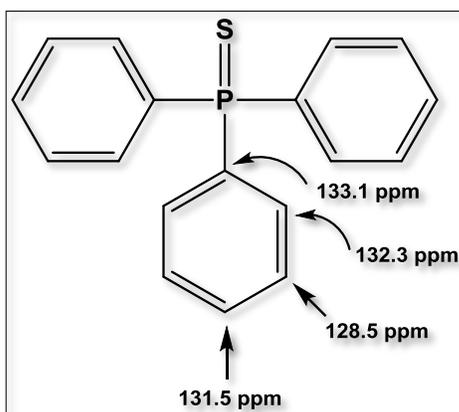


Figura 22. Desplazamientos químicos para los carbonos fenílicos de la fosfina S=P(Ph)₃
Fuente: PRETSCH. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. 2009

De acuerdo a lo anterior, para el compuesto **7'** los carbonos fenílicos (C₁-C₈) aparecen en una región entre 124-135 ppm mostrando 8 señales para estos carbonos (figura 21). Lo anterior es consecuencia de la coordinación de manera asimétrica del ligante; por lo que se observan ocho señales en lugar de cuatro.

Todas estas señales presentan multiplicidad doble debido al acoplamiento de los carbonos con el átomo de fósforo. Se identificaron carbonos *ipso* (C₁ y C₅), *orto* (C₂ y C₆), *meta* (C₃ y C₇) y *para* (C₄ y C₈). Los carbonos C₁ - C₄ están presentes en los fenilos que están más cerca del iridio, por lo tanto están desplazados a campo más bajo con respecto a los carbonos C₅ - C₈ que están en los fenilos que se encuentran más lejos de este metal. Esta asignación se realizó basándose en los desplazamientos mostrados para la trifeniltiofosfina y teniendo en cuenta también sus constantes de acoplamiento.

La Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31 (RMN-³¹P{¹H}) es una herramienta importante para identificar compuestos que contengan átomos de fósforo. En este caso fue una técnica base para realizar una identificación primaria, ya que el ligante **5'** presenta en su estructura dichos átomos y según las señales que se observen en el espectro informará acerca de cuál fue la forma de coordinarse al metal. El espectro obtenido (figura 23) presenta dos señales dobles; con lo cual se puede inferir que el ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato se coordinó asimétricamente a través de los átomos de nitrógeno y azufre. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 3. La señal que aparece a 45,16 ppm corresponde al P₁ (fósforo del grupo fosfinoilo coordinado al iridio) y la señal a 27,06 ppm corresponde al P₂ (fósforo del fosfinoilo libre). Esta última señal se asigna a P₂ ya que su desplazamiento es similar a la señal del ligante; la cual aparece a 30,07 ppm.

Debido a que el fósforo P₁ presenta menor apantallamiento ya que la densidad electrónica estaría más concentrada sobre el metal, la señal de éste se

desplazaría a campo más bajo respecto al P₂. Alcántara y col.⁹² reportan la síntesis de compuestos de aluminio con el ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato donde el comportamiento es similar. Cuando el ligante se coordina asimétricamente al aluminio, donde aquellos fósforos (P-S) que están cerca al metal presenta desplazamientos a campo bajo, mientras que los fósforos (P=S) que no lo están, son desplazados a campo alto. En la tabla 4 se muestran los diferentes desplazamientos para estos compuestos sintetizados.

Por otra parte, las señales P₁ y P₂ presentan una multiplicidad de doblete debido a que ambos fósforos se acoplan entre sí, lo cual se confirma ya que la constante de acoplamiento para las dos señales es $^3J_{P-P} = 3,6$ Hz.

Tabla 3. Datos de RMN-³¹P{¹H} (δ ppm) del complejo 7'

δ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	Tipo de P
45,16	d	$^3J_{P-P}=3,6$	P ₁
27,06	d	$^3J_{P-P}=3,6$	P ₂

Fuente: La presente investigación – Año 2015

Tabla 4. Datos de RMN-³¹P{¹H} (δ ppm) (C₆D₆, 25°C) de diferentes compuestos de aluminio

Compuesto	δ (ppm) de P-S	δ (ppm) de P=S
[AlMe ₂ {k ³ -N,N',S-[4,5(P(S)Ph ₂)Tz]}(μ-Tz)] ₂	37,0	28,3
[Al ⁱ Bu ₂ {k ³ -N,N',S-[4,5(P(S)Ph ₂)Tz]}(μ-Tz)] ₂	38,1	27,5

Fuente: ALCANTARA. Coordination Diversity of Aluminium Centers Molded by Triazole Based Chalcogen Ligands. 2009

⁹² ALCANTARA, Op.Cit. p. 5875.

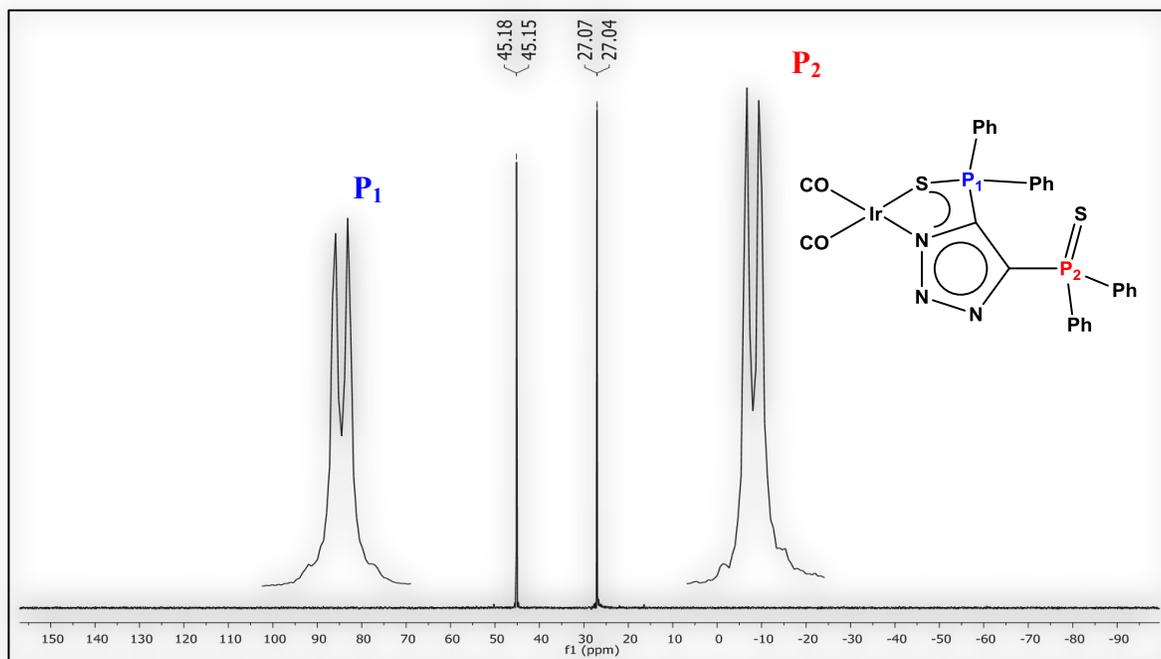


Figura 23. Espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **7'** en CD_2Cl_2 (121,65 MHz)
Fuente: La presente investigación – Año 2015

4.2.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia de infrarrojo es importante en el campo de los compuestos carbonílicos, un subgrupo muy importante dentro de los compuestos organometálicos de transición; porque, además de que los espectros suelen obtenerse fácilmente, esta técnica ofrece información relevante acerca de los carbonilos metálicos. Las bandas de tensión de los carbonilos aparecen en el intervalo $2100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, una región donde, generalmente, no aparecen bandas de otros grupos orgánicos.⁹³

En la tabla 5 se presentan los datos obtenidos de la espectroscopia de infrarrojo en disolución. En el espectro de infrarrojo en disolución de CH_2Cl_2 (figura 24) para el complejo **7'** se observan dos bandas; una se encuentra a 2074 cm^{-1} , la cual muestra una intensidad muy fuerte y la segunda banda con intensidad fuerte a 2008 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a las vibraciones de tensión del enlace C-O de carbonilos terminales ($1850\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$).⁹⁴ Al presentar dos bandas se sugiere que al menos hay dos carbonilos presentes en la molécula. Esta situación es comparable a lo que se presenta en el complejo $[\text{H}_2\text{B}(\text{Im}^t\text{Bu})_2]\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{B}(\text{Im}^t\text{Bu})_2)$

⁹³SHRIVER, Op. Cit. p. 715.

⁹⁴SPESSARD, Op. Cit. p. 65.

= bis(3-*tert*-butylimidazol-2-iliden)borato) reportado por Chen y *col.*⁹⁵ donde el complejo exhibe dos bandas a 2004 y 1974 cm^{-1} debidas a la tensión simétrica y asimétrica de los carbonilos.

Tabla 5. Datos espectroscopia infrarrojo en CH_2Cl_2 del complejo **7'**

Frecuencia ν_{CO} cm^{-1}	Intensidad	Asignación
2074	MF	Tensión simétrica y asimétrica de CO
2008	F	

Fuente: La presente investigación – Año 2015

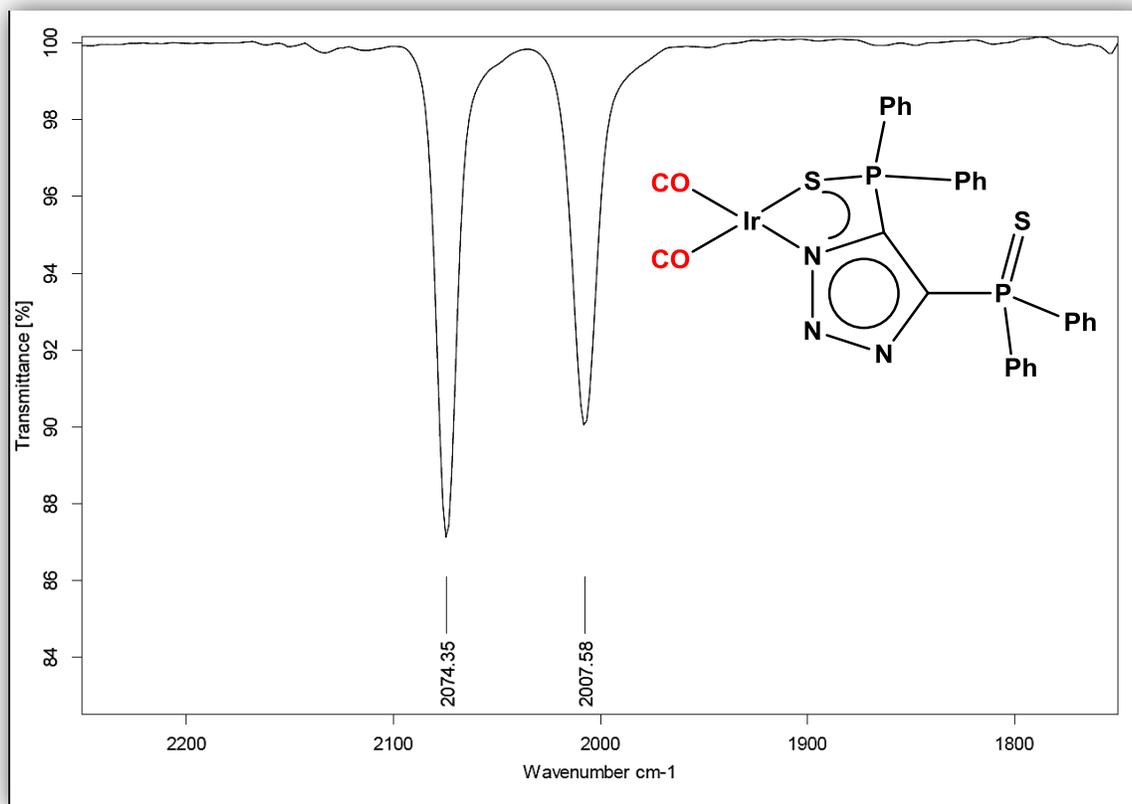


Figura 24. Espectro IR de $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$ en CH_2Cl_2

Fuente: La presente investigación – Año 2015

⁹⁵CHEN, Fei; FENG SUNG, Jia; YUAN LI, Tao; TAI CHEN, Xue y LING XUE, Zi. Iridium(I) and Rhodium(I) Carbonyl Complexes with the Bis(3-*tert*-butylimidazol-2-ylidene)borate Ligand and Unusual B-H Fluorination. En: *Organometallics*. Vol. 30. 2011. p. 2006-2011.

El espectro de IR en estado sólido se obtuvo utilizando un equipo de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés, Attenuated Total Reflection). En este equipo se obtiene el espectro analizando directamente la muestra sin tener que formar la pastilla con bromuro de potasio (figura 25). Las bandas más sobresalientes fueron identificadas con sus respectivas intensidades las cuales se registran en la tabla 6. La asignación de estas bandas se realizó por comparación con las bandas reportadas en la literatura. En primer lugar, las bandas observadas en la región de carbonilos terminales, difieren un poco respecto a las observadas en el espectro en solución ya que en estado sólido se aprecian cinco bandas de intensidades muy fuertes y medias. Este comportamiento también ha sido observado en otros complejos de iridio(I). Balch y col.⁹⁶ reportan varias bandas de IR para polimorfos de Ir(I) de fórmula $\text{Ir}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{N}(p\text{-tol}))$. Uno de ellos, el polimorfo ámbar, que cristaliza formando dímeros, exhibe bandas en 2054(h), 2045,1969, 1946(h), 1515 y 1504 cm^{-1} . Otro ejemplo, es el polimorfo naranja, el cual cristaliza formando cadenas de monómeros y presenta las siguientes bandas 2045(h), 2038, 2021(h), 1995, 1934(h), 1564,1556(h) 1515(h) y 1505 cm^{-1} . Este efecto puede ser causado posiblemente debido a las interacciones de los carbonilos con otros centros metálicos de iridio(I) de otras moléculas presentes en la celda unitaria.

Siguiendo con la caracterización, en segundo lugar, se identificaron bandas a 541, 1104 y 710 cm^{-1} para las vibraciones de los enlaces P-S, P=S y P-Ph₂, respectivamente, en donde las frecuencias encontradas son muy similares a las reportadas por Gómora.⁹⁷ En tercer lugar, las bandas reportadas para el anillo triazolato que son de elongación asimétrica a 2080-2250 cm^{-1} y 1150-1350 cm^{-1} de flexión, la primera no fue posible asignarlas porque no es visible en el espectro; mientras que la banda de flexión se asignó a una banda de intensidad media que aparece a 1184 cm^{-1} . Por último, las bandas en 2800-2900, 1500-1600, 745, 685, 1436 y 997 cm^{-1} fueron asignadas a las vibraciones del fenilo.⁹⁸

⁹⁶GUSSENHOVEN, Emily; OLMSTEAD, Marilyn; FETTINGER, James y BALCH, Alan. En: *Inorg. Chem.* Vol. 47. 2008. p. 4570.

⁹⁷GOMORA FIGUEROA, Op.Cit. p. 36.

⁹⁸ZULUAGA, Fabio; INSUASTY, Braulio y YATES, Brian. *Análisis Orgánico Clásico y Espectral.* Universidad del Valle. Santiago de Cali. p. 116-119.

Tabla 6. Datos espectroscopia infrarrojo por ATR del complejo 7'

Frecuencia ν_{CO} cm^{-1}	Intensidad	Asignación	
2079	mf	Tensión simétrica y asimétrica de CO	Vibraciones correspondientes a los carbonilos metálicos
2056	mf		
2018	m		
2004	m		
1990	m		
541	mf	P-S	Vibraciones correspondientes al grupo fosfinoilo
1104	mf	P=S	
710	mf	P-Ph ₂	
1184	m	Flexión anillo Triazolato	
2800-2900	d	Tensión C-H	Vibraciones correspondientes al grupo fenilo (Ph)
1500-1600	d	Tensión C=C	
745	mf	Flexión fuera del plano	
685	mf		
1436	mf	Tensión C=C	
997	m	Flexión C-H en el plano.	

Fuente: La presente investigación – Año 2015

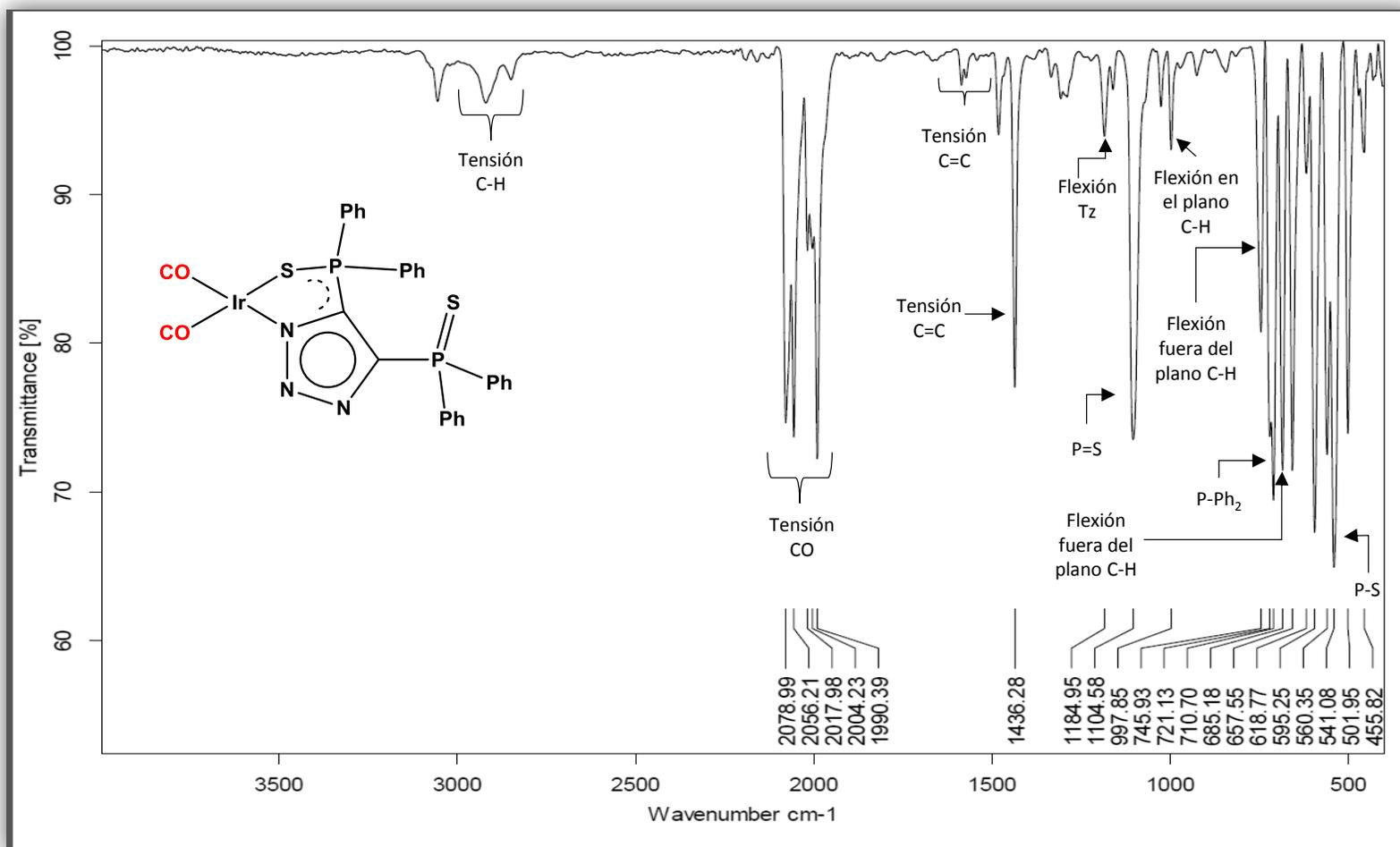


Figura 25. Espectro ATR de $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$
 Fuente: La presente investigación – Año 2015

4.2.1.3 Difracción de rayos X

La estructura molecular del complejo $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$, fue determinada por difracción de rayos X de cristal único a baja temperatura (100 K) (figura 26). El cristal adecuado del complejo **7'**, se obtuvo por difusión de disolventes (diclorometano/éter) y cristalizó en el grupo espacial monoclinico P21/n con una molécula del compuesto en la unidad asimétrica.

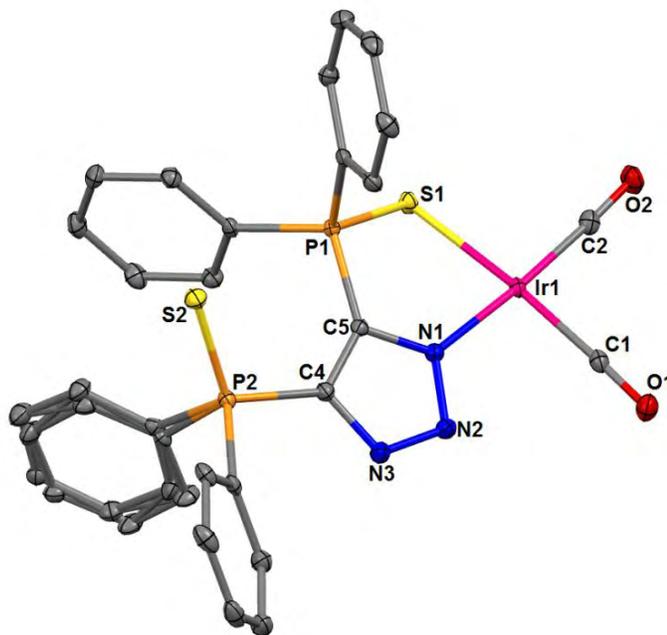


Figura 26. Perspectiva ORTEP del complejo $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$
Fuente: La presente investigación – Año 2015

El complejo **7'** exhibe un anillo IrSPCN de cinco miembros y con una suma de ángulos internos de $532,28^\circ$. Este tipo de anillo se considera un metalociclo por ser un compuesto cíclico que contiene al menos un átomo metálico en su anillo.

En referencia a la geometría, el iridio coordina de manera asimétrica el ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato y dos grupos carbonilo, el centro metálico exhibe una geometría plana cuadrada ligeramente distorsionada en el cual los ángulos de enlaces S1-Ir1-N1, S1-Ir1-C1 son $86,23^\circ$, $175,56^\circ$, respectivamente.

En las tablas 7 y 8 se encuentran los datos de las distancias de enlace y los ángulos, respectivamente, que presenta el complejo **7'**.

Tabla 7. Selección de parámetros geométricos (distancia, Å) del complejo **7'**

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ir1-N1	2,057(2)	Ir1-S1	2,369(1)
Ir1-C1	1,869(2)	Ir1-C2	1,865(2)
C1-O1	1,139(3)	C2-O2	1,135(3)
S1-P1	2,034(1)	S2-P2	1,949(1)
P2-C4	1,807(2)	P1-C5	1,788(2)

Fuente: La presente investigación – Año 2015

Tabla 8. Selección de parámetros geométricos (ángulos, °) del complejo **7'**

Enlace	(°)	Enlace	(°)
S1-Ir1-N1	86,23(5)	N1-Ir1-C1	91,03(8)
S1-Ir1-C2	90,84(7)	C1-Ir1-C2	92,01(1)
S1-Ir1-C1	175,56(7)	C2-Ir1-N1	176,35(8)

Fuente: La presente investigación – Año 2015

Las distancias que se observan para el enlace entre el iridio y los ligandos carbonilos Ir1-CO1 [1,869(2) Å] e Ir1-CO2 [1,865(2) Å], son semejantes a las reportadas para los complejos dicarbonilados $[\text{H}_2\text{B}(\text{Im}^t\text{Bu})_2]\text{Ir}(\text{CO})_2$ ($\text{H}_2\text{B}(\text{Im}^t\text{Bu})_2 = \text{bis}(3\text{-tert-butylimidazol-2-iliden)borato}$) [1,854(7) Å] y [1,877(6) Å]⁹⁹, $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\textit{p}\text{-tolil}))$ ($\textit{p}\text{-tolil} = \text{C}_7\text{H}_7$) [1,829(4) Å] y [1,847(4) Å]¹⁰⁰, $[\text{Ir}(\text{bim})(\text{CO})_2]^+$ (bim = bis(1-metylimidazol-2-il)metano) [1,823(8) Å] y [1,836(8) Å]¹⁰¹. Cabe destacar el enlace corto Ir1-CO2 [1,865(2) Å] comparado con Ir1-CO1 [1,869(2) Å] indicando así que el enlace del metal con el carbonilo 2 presenta mayor retrodonación debido al efecto *trans* que causa el azufre.

Por otra parte, la distancia de enlace Ir1-S1 [2,369(1) Å] es un poco más larga que la del complejo $[\text{Ir}(\text{HSPymMe}_2)(\text{Cl})(\text{COD})]$ [2,342 (2)Å]¹⁰²; esto debido a que el enlace Ir-S en $[\text{Ir}(\text{HSPymMe}_2)(\text{Cl})(\text{COD})]$ tiene más carácter de doble enlace ya que en este complejo, el ligante sólo se está coordinando a través del átomo de azufre, en comparación al complejo **7'**, en el que el enlace Ir-S tiene más carácter de un enlace sencillo, debido a que el ligante en este caso se coordina al iridio como quelante (figura 27).

⁹⁹CHEN, Op. Cit. p. 2008.¹⁰⁰GUSSENHOVEN, Op. Cit. p. 4573.¹⁰¹BURLING, Suzanne; FIELD, Leslie; MESSERLE, Barbara y TURNER, Peter. Intramolecular Hydroamination Catalyzed by Cationic Rhodium and Iridium Complexes with Bidentate Nitrogen-Donor Ligands. En: *Organometallics*. Vol. 23. 2004. p.1714-1721.¹⁰²ROJAS, Op. Cit. p. 2318.

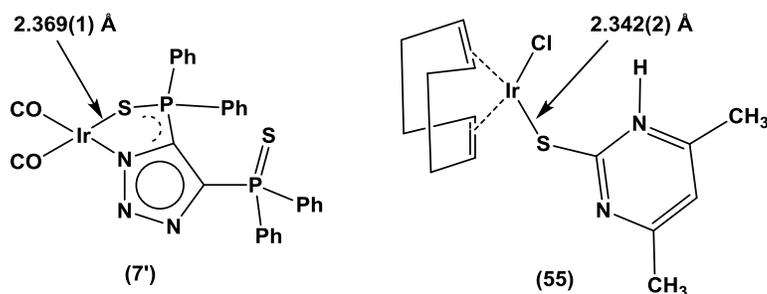


Figura 27. Complejos de iridio (**7'**) $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$ y (**55**) $[\text{Ir}(\text{HSPymMe}_2)(\text{Cl})(\text{COD})]$

Fuente: La presente investigación – Año 2015 y ROJAS. Synthesis, structure and hydroformylation activity of monomer rhodium and iridium pyrimidine thiolate complexes. 2001

También cabe mencionar que los enlaces fósforo-azufre y fósforo-carbono del anillo triazolico son diferentes debido a la coordinación asimétrica del ligante. Los enlaces S1-P1 y P2-C4 son más largos que los enlaces S2-P2 y P1-C5 porque al coordinarse S1 directamente al iridio, produce un alargamiento de enlace S1-P1 y un acortamiento del enlace P1-C5. Este mismo comportamiento lo reportan Trofimenko y *col.*¹⁰³ en el complejo $\text{Pd}[k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz}][\eta^3\text{metalil}]$ en donde el enlace P-S es de 2.0084(18) Å y el enlace P=S es de 1,951(17) Å. Además, las distancias de enlace S2-P2 y P2-C4 no varían mucho a las reportadas para el ligante libre P=S [1.938(14) Å] y [1.830(3) Å] para P-C_{Tz}.

Por otra parte, analizando los ángulos de enlace alrededor del N1(360°), se puede inferir que este nitrógeno presenta una geometría trigonal plana, dos de sus ángulos, Ir1-N1-N2 [124,71(14) Å] y C5-N1-Ir1 [126,44(14) Å], son más cercanos a 120° que a 107° (pirámide trigonal), adicionalmente la distancia de enlace Ir1-N1 [2,057(2) Å] es típica de una hibridación sp^2 , la cual es comparable con el promedio de las distancias Ir-N correspondientes a esta hibridación que es de 2,089 Å.¹⁰⁴ Este efecto puede presentarse debido al solapamiento de los orbitales del metal y el nitrógeno generando una deslocalización del par de electrones libre del nitrógeno a través de anillo formado, el metal interacciona a través de sus orbitales d y los demás átomos incluyendo el nitrógeno a través de sus orbitales p (figura 28). Un comportamiento similar lo exhiben algunos compuestos del grupo 13¹⁰⁵, bis(2-mercapto-2'-metilzobenzolato)-paladio(II)¹⁰⁶, donde la sumatoria de los ángulos alrededor del nitrógeno en cuestión es de 359,9°.

¹⁰³ TROFIMENKO, Op.cit. p. 2002.

¹⁰⁴ TAULLAJ, Fioralba; ARMSTRONG, David; LOUGH, Alan y FEKL, Ulrich. Iridium complexes containing N-donor-functionalized η^1 -fluorenyl ligands. En: *Polyhedron*. 2015. In press

¹⁰⁵ LAPPERT, Michael; POWER, Philip; PROTCHENKO, Andrey y SEEBER, Alexandra. Metal Amide Chemistry. United Kingdom: John Willey & Sons. 2009. p. 221.

¹⁰⁶ KOGAN, Victor; KOCHIN, Stanislav; ANTSYSHKINA, Alla; SADIKOV, Georgii y GARNOVSKII, Alexander. Five- membered metal chelate rings in complexes of palladium with 2-mercaptomethylazobenzene. En: *Mendeleev Commun*. Vol.7. 1997. p. 239-240.

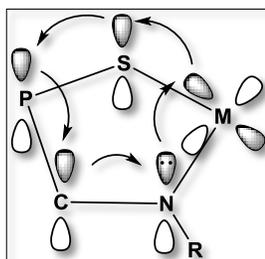
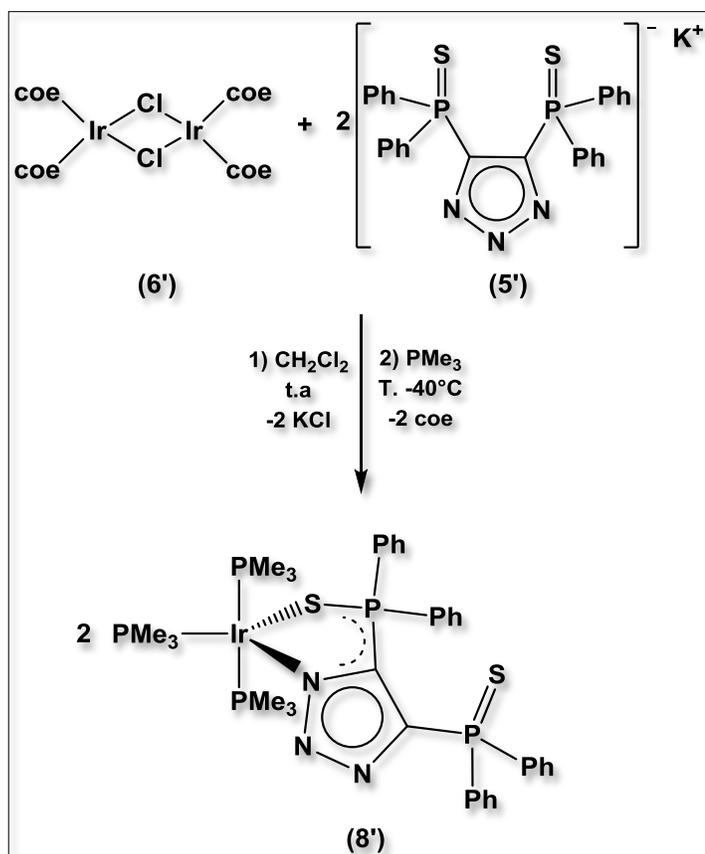


Figura 28. Interacciones de los orbitales de los átomos del metalociclo
Fuente: La presente investigación – Año 2015

4.3 SÍNTESIS DE TRIS TRIMETILFOSFINA-4,5-BIS(DIFENILTIOFOSFINOIL)-1,2,3-TRIAZOLATO DE IRIDIO(I) (8')

El complejo **8'** se sintetizó mediante una reacción de sustitución de ligandos, pero en este caso, los ligandos cicloocteno y el dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ fueron sustituidos por el ligando **5'** y trimetilfosfina, la cual contiene un fósforo trivalente como átomo central (esquema 10).



Esquema 10. Reacción de la síntesis de $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)}(\text{PMe}_3)_3] (\mathbf{8}')$
Fuente: La presente investigación – Año 2015

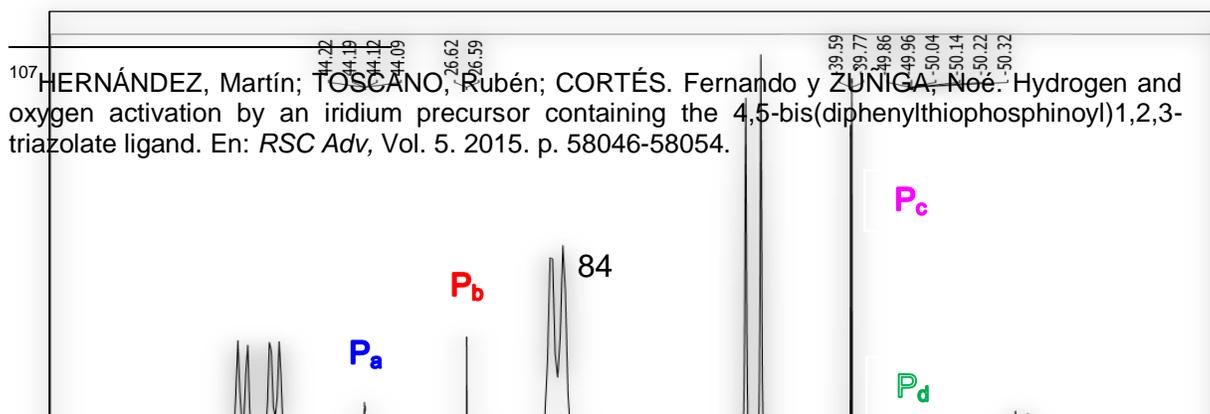
En el Esquema 10 se muestra la reacción que se lleva a cabo entre el precursor de iridio **6'** y el ligante **5'**, posteriormente, *in situ* se adicionan trimetilfosfina a -40°C obteniéndose un sólido color amarillo crema. Durante el transcurso de la reacción también fue posible evidenciar cambios de colores: cuando el dímero se disolvió en diclorometano se observó una solución anaranjada amarillenta, tras agregar el ligante **5'** la solución cambio a anaranjada rojiza y luego, cuando se dejó reaccionar con la fosfina, cambió a una solución amarilla. Estas variaciones en la coloración se presentan por la sustitución de ligantes.

El compuesto **8'** fue preparado con el objetivo de evaluar el comportamiento del complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ frente a ligantes como las fosfinas, con el fin de obtener un complejo plano cuadrado el cual fuera de utilidad en la activación de las moléculas pequeñas. Hernández y *col*¹⁰⁷. reportan la síntesis del complejo de iridio(I) con trifenilfosfina, $[\text{Ir}(k^2\text{-S,N-(4,5-(P)Ph}_2)_2\text{Tz)})(\text{PPh}_3)_2]$, capaz de activar moléculas como H_2 y O_2 obteniéndose $[\text{Ir}(k^2\text{-S,N-(4,5-(P)Ph}_2)_2\text{Tz)})(\text{PPh}_3)_2(\text{H}_2)]$ y $[\text{Ir}(k^2\text{-S,N-(4,5-(P)Ph}_2)_2\text{Tz)})(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2]$ respectivamente. Tras la activación el metal cambió su estado de oxidación pasando de un iridio(I) a un iridio(III).

4.3.1 Caracterización estructural del complejo tris(trimetilfosfina)-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (**8'**)

4.3.1.1 Resonancia Magnética Nuclear de fósforo ³¹P{¹H}

El complejo **8'** fue caracterizado por RMN-³¹P{¹H}. Los datos obtenidos se resumen en la tabla 9. Como se mencionó anteriormente, la resonancia de fósforo 31 ofrece información relevante con respecto a la elucidación de la estructura de los complejos metálicos que contienen ligantes fosforados, mostrando claramente el ambiente químico en el cual se encuentran los átomos de fósforo. En la figura 29 se presenta el espectro de fósforo 31 para el complejo **8'**.



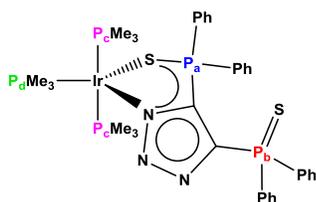


Figura 29. Espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **8'** en CDCl_3 (121,65 MHz)
Fuente: La presente investigación – Año 2015

El espectro de fósforo 31 del complejo **8'** (figura 29) muestra cuatro grupos de señales a diferentes desplazamientos, por lo cual el complejo tendría cuatro fósforos en ambientes químicos distintos. Se encuentran dos grupos de señales a desplazamientos negativos y dos a desplazamientos positivos.

Tabla 9. Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ ppm) del complejo **8'**

δ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	Tipo de P
44,16	dd	$^3J_{\text{P-P}}=3,6$ $^3J_{\text{P-P}}=12,2$	P_a
26,61	d	$^3J_{\text{P-P}}=3,6$	P_b
-39,68	d	$^2J_{\text{P-P}}=21,9$	P_c
-50,19	td	$^3J_{\text{P-P}}=12,2$ $^2J_{\text{P-P}}=21,9$	P_d

Fuente: La presente investigación – Año 2015

Al analizar los datos proporcionados por el espectro de fósforo 31 se pueden atribuir que las señales a campo bajo corresponde a los fósforos del ligante, el cual se coordinó asimétricamente y las señales a campo alto corresponden a las fosfinas coordinadas al centro metálico.

Las señales de fósforo 31 del ligante aparecen en 44,16 ppm para el P_a (fósforo del grupo fosfinoilo coordinado al iridio) y la otra aparece en 26,61ppm que

correspondería al P_b (fósforo del fosfinoilo libre). Mientras que las señales de fósforo 31 de los átomos de fósforo coordinados al iridio P_c y P_d aparecen en -39,68 ppm y -50,19 ppm, respectivamente. Estos desplazamientos son comunes para las fosfinas coordinadas directamente al metal. Frazier y Merola¹⁰⁸ reportan desplazamientos para compuestos de iridio con trimetilfosfina a -55,7 ppm para $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}$ y -53,46 ppm para $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMe}_3)_3][\text{BF}_4]$.

Para P_a se observa una señal doble de dobles porque se está acoplando a tres enlaces con P_b y P_d . Esto se confirma por sus constantes de acoplamiento que son de $^3J_{P-P} = 3,6$ y $^3J_{P-P} = 12,2$ respectivamente. En el caso de P_b se observa solo un doblete porque únicamente se acopla a P_a . Al igual que P_c que también exhibe un doblete y esta acoplado con P_d . Finalmente P_d presenta un triplete de dobles debido a que se está acoplando a dos enlaces a P_c con una constante de acoplamiento de $^2J_{P-P} = 21,9$ y se acopla a tres enlaces con P_a con una constante $^3J_{P-P} = 12,2$ Hz.

Del anterior análisis se puede inferir que además de que el ligante se coordina asimétricamente a través de un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno, favoreciendo la obtención de complejos tipo metalociclo formando anillos de cinco miembros IrSPCN; al iridio se coordinan tres fosfinas, una se encuentran en posición ecuatorial y las dos fosfinas restantes están en posición axial formando un complejo una geometría trigonal bipyramidal (BPT).

Como se ha mencionado una de las aplicaciones de los complejos organometálicos de iridio es en la activación de moléculas pequeñas. Sin embargo, en los objetivos de este trabajo no se contempló esta parte, teniendo en cuenta las reacciones reportadas por Hernandez y col¹⁰⁹ un ejemplo de esta aplicación sería la activación de moléculas de H_2 y O_2 , su importancia radica en que estas moléculas están disponibles en el medio ambiente siendo fáciles de conseguir, además se podría generar energía o sintetizar compuestos con mayor valor agregado. El complejo 7' podría cumplir esta función ya que posee sitios vacantes de coordinación (geometría plano cuadrada) para que la molécula de H_2 y O_2 se coordine (figura 30), caso que no podría ocurrir con el complejo 8' ya que este posee una geometría trigonal bipyramidal.

¹⁰⁸FRAZIER, Joy y MEROLA, Joseph. Synthesis and Structure of Five-Coordinate Tris-Phosphine Cyclooctadiene Iridium Complexes. En: *Polihedron*. Vol.11. 1992. p. 2917-2927.

¹⁰⁹HERNÁNDEZ, Op. Cit. p. 58047.

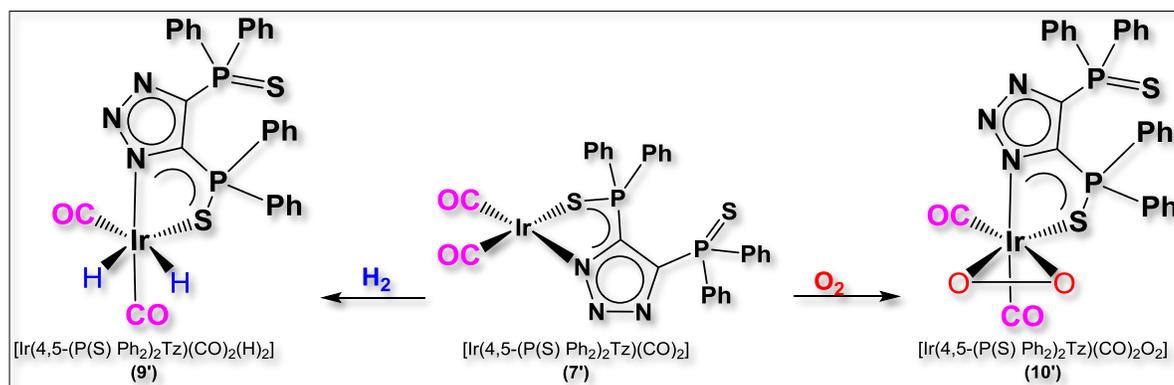


Figura 30. Posible activación de moléculas H_2 y O_2 del complejo 7'

Fuente: La presente investigación – Año 2015

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el complejo dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I), $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$ (**7'**), mediante la reacción entre el dímero de iridio, $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ y los ligantes 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato y carbonilo, los cuales sustituyeron a los ligantes cloruro y cicloocteno del dímero.

El complejo dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I), $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$, fue caracterizado por diferentes técnicas como Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31 (RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), Carbono 13 (RMN- ^{13}C) y de Protón (RMN- ^1H), así como también por Espectroscopía de Infrarrojo (IR) tanto en disolución como en estado sólido.

Se lograron obtener cristales adecuados para realiza el estudio estructural de $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(CO)}_2)]$ (**7'**) concluyendo el ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato se coordinó de manera asimétrica formando un metalociclo de cinco átomos (Iridio-Azufre-Fósforo-Carbono-Nitrógeno) y además que el iridio adquiere una geometría plana cuadrada ligeramente distorsionada.

Se logró sintetizar el complejo tris(trimetilfosfina)-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I), $[\text{Ir}(k^2\text{-S-N-(4,5-(P(S)Ph}_2)_2\text{Tz)(PMe}_3)_3)]$ (**8'**), el cual fue caracterizado por Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31 (RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$).

De acuerdo al análisis realizado por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se infiere que el complejo adopta una geometría bipiramidal trigonal (BPT), en donde el ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato y una molécula de trimetilfosfina se encuentran en posición ecuatorial y las dos fosfinas restantes están en posición axial. Además, el ligante 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato, al igual que en el complejo dicarbonilado, se coordinó de manera asimétrica a través de un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno, formando un anillo de cinco miembros.

RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar el estudio empleando fosfinas más voluminosas como la BINAP (2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil) o Xantphos (4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimelxanteno) para obtener complejos plano cuadrados, lo cual es un requisito indispensable para la utilización de complejos metálicos en activación de moléculas pequeñas; hecho que no ocurrió al usar como ligante la trimetilfosfina donde se observó la coordinación de tres de estas al metal, formando un compuesto de geometría bipiramidal trigonal.

De igual manera, se recomienda diseñar estrategias sintéticas donde se puedan obtener complejos metálicos mixtos que contengan como ligantes monóxido de carbono y fosfinas. Con el fin de evaluar las propiedades electrónicas del complejo y como esto influye en la activación de moléculas pequeñas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCANTARA, Jocelyn; JANCIK, Vojtech; BARROSO, Joaquín; HIDALGO, Sandra; CEA, Raymundo; TOSCANO, Rubén y MOYA, Mónica. Coordination Diversity of Aluminium Centers Molded by Triazole Based Chalcogen Ligands. En: *Inorg. Chem.* Vol. 48. 2009. p. 5874-5883.

ANGULO, Jorge; SERRANO, Manuel y HENNIG, Lothar. Síntesis y Caracterización de 1,5-Difenil-1,2,4-triazol-3-tiona (HDTT) y Bis(1,5-1,5-Difenil-1,2,4-triazol-3-tionato)plomo (II)(PB(DTT)₂). En: *Rev. Soc. Quím.* Vol. 69. 2003. p.131-142.

ARIZA CASTOLO, Armando, et al. Ejemplos prácticos del uso de la resonancia magnética nuclear en la química, Cinvestav. México. 2006. p. 21-30.

ASTRUC, Didier. *Química Organometálica*. Barcelona: REVERTÉ. 2003. p. 1, 2,13.

ATKINS, Peter y LORETTA, Jones. Principios de Química: Los caminos del descubrimiento. 3ª ed. Buenos Aires: Médica Panamericana. 2006. p. A15-A16.

ATKINS, Peter; OVERTON, Tina; ROURKE, Jonathan; WELLER, Mark y ARMSTRONG, Michael. *Inorganic Chemistry*. 5ª ed. New York: W.H. Freeman and Company. 2010. p. 200.

BALANTA DIAZ, Jhon. Heterociclos Inorgánicos Derivados de Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol y Cationes Divalentes de los Grupos 2 y 14. México, D.F. 2011. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México.

BOCHMANN, Manfred. *Organometallics 1: Complexes with Transition Metal-Carbon-Bonds*. New York: Oxford Science Publications. 1994. p. 1, 3, 8.

BOCHMANN, Manfred. *Organometallics 2: Complexes with Transition Metal-Carbon-Bonds*. New York: Oxford Science Publications. 1994. p. 6-10.

BROWN, Theodore; LEMAY, Eugene; BURSTEN, Bruce y BURDGE, J. *Química: la ciencia central*. 9ª ed. México: PEARSON EDUCACIÓN. 2004. p. 286.

BURLING, Suzanne; FIELD, Leslie; MESSERLE, Barbara y TURNER, Peter. Intramolecular Hydroamination Catalyzed by Cationic Rhodium and Iridium Complexes with Bidentate Nitrogen-Donor Ligands. En: *Organometallics*. Vol. 23. 2004. p.1714-1721.

CARRIEDO, Gabino y SAN JOSÉ, Daniel. *Curso de Iniciación a la Química Organometálica*. España: Servicio de Publicaciones. Universidad de Oviedo. 1995. p. 1.

CHAMIZO, J y MORGADO, J. *Química Organometálica*. UNAM. 1996. p. 118-119.

CHEN, Fei; FENG SUNG, Jia; YUAN LI, Tao; TAI CHEN, Xue y LING XUE, Zi. Iridium(I) and Rhodium(I) Carbonyl Complexes with the Bis(3-tert-butylimidazol-2-ylidene)borate Ligand and Unusual B-H Fluorination. En: *Organometallics*. Vol. 30. 2011. p. 2006-2011.

CIRIANO, Miguel; LOPEZ, José; ORO, Luis y PÉREZ, Jesús. Oxidation of Substrates by an Iridium Dioxygen Complex: Intramolecular Oxidation of Carbon Monoxide and Activation of a Carbonyl Group by Attack of a Heterocyclic Nitrogen. En: *Organometallics*. Vol.14.1995.p. 4764-4775.

CRABTREE, Robert. *Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 4^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2005. p. 29, 101, 254, 282, 491.

CRUZ, Diana; CHAMIZO, José y GARRITZ, Andoni. *Estructura Atómica, Un Enfoque Químico*. México, D.F.: Editorial ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA, 1986. p. 283.

DANN, Sandra. *Reactions and characterization of solids*, The Royal Society of Chemistry. 2000. p.48-49.

DE LA CRUZ, José. *Reacciones de sustitución en compuestos heterodieniltricarbonilmanganeso*. México, D.F. 2007. Tesis de pregrado. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

DOUVRIS, Christos y REED, Christopher. Increasing the Reactivity of Vaska's Compound. Oxidative Addition of Chlorobenzene at Ambient Temperature. En: *Organometallics*. Vol. 27. 2008. p.807-810.

ELSCHENBROICH, Ch. *Organometallics*. 2^a rev. ed. New York: Wiley-VCH, 1992. 7p.

FRAZIER, Joy y MEROLA, Joseph. Synthesis and Structure of Five-Coordinate Tris-Phosphine Cyclooctadiene Iridium Complexes. En: *Polyhedron*. Vol.11. 1992. p. 2917-2927.

GERLOCH, Malcom y CONSTABLE, Edwin. *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*. New York: VCH Publishers. 1994. p. 7.

GLADYSZ, John, et al. *Organometallics Roundtable 2013-2014*. En: *Organometallics*, 33. 2014. p. 1506.

GOMORA FIGUEROA, Ana. *Estudio sobre la periodicidad en compuestos metálicos coordinados con ligantes tipo 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [calcógeno= O,S, Se]*. México, D.F. 2005. Tesis de pregrado, Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.

GÜNTHER, Herald. *NMR spectroscopy basic principles, concepts, and applications in chemistry*. 2 a ed. Jhon Wiley & Sons Ltd. 1995. 463p.

- GUSSENHOVEN, Emily; OLMSTEAD, Marilyn; FETTINGER, James y BALCH, Alan. En: *Inorg. Chem.* Vol. 47. 2008. p. 4570.
- HARTWIG, Jhon. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*. United States of America: University Science Books. 2010. p. 1, 6.
- HENDERSON, Richard. *The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites*. New York: Oxford University Press. 1993. p. 10.
- HERDE, J; LAMBERT, J y SENOFF, C. *Inorganic Syntheses*. New York: McGraw-Hill. 1974. p.15, 18, 19, 20.
- HERNÁNDEZ, Martín; TOSCANO, Rubén; CORTÉS, Fernando y ZÚÑIGA, Noé. Hydrogen and oxygen activation by an iridium precursor containing the 4,5-bis(diphenylthiophosphinoyl)1,2,3-triazolate ligand. En: *RSC Adv*, Vol. 5. 2015. p. 58046-58054.
- HERNANDEZ, Martín. *Síntesis, Caracterización y Reactividad de Complejos de Iridio y Rutenio con Ligantes Tridentados de tipo Escorpionato y Pincer*. Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2012. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Área Académica de Química.
- HILL, Anthony. *Organotransition Metal Chemistry. Basic Concepts in Chemistry*. Editorial Wiley-Interscience. New York. 2002. p. 45,46.
- HOUSECROFT, Catherine. *Iridium: Inorganic & Coordination Chemistry*. En: *Encyclopedia of Inorganic and Bionorganic Chemistry*. 2011.
- HOUSECROFT, Catherine. *Iridium: Inorganic & Coordination Chemistry*. En: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Willey & Sons. 2006. p. 1.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. Versión 2.3.3. 2014. p. 59, 142, 684, 674, 455.
- JONES, Jane. *The Cativa Process for the Manufacture of Acetic Acid*. En: *Platinum Metals Rev.* Vol. 44. 2002. p. 94-105.
- KELLEY, Matthew y ROHDE, Jan. Guanidinato Complexes of Iridium: Ligand Donor Strength, O₂ Reactivity, and (Alkene) peroxoiridium(III) Intermediates. En: *Inorg. Chem.* Vol. 52. 2013. p. 2564.
- KOGAN, Victor; KOCHIN, Stanislav; ANTSYSHKINA, Alla; SADIKOV, Georgii y GARNOVSKII, Alexander. Five-membered metal chelate rings in complexes of palladium with 2-mercaptomethylazobenzene. En: *Mendeleev Commun.* Vol.7. 1997. p. 239-240.
- LAPPERT, Michael; POWER, Philip, PROTCHENKO, Andrey y SEEBER, Alexandra. *Metal Amide Chemistry*. United Kingdom: John Willey & Sons. 2009. p. 221.

LESS, Robert; NASERI, Vesal y WRIGHT, Dominic. Formation of an Organometallic Phosphanediide via Main-Group Dehydrocoupling. En: *Organometallics*. Vol. 28. (2009); p.1995- 1997

MARKS, Tobin. Introduction to the "Recent Advances in f-Elements Organometallic Chemistry" Special Issue of *Organometallics*. En: *Organometallics*. Vol. 32. 2013. p.1133-1136.

MARTÍNEZ VELÁZQUEZ, David. Estudio de Compuestos Carbonílicos de renio (I) con ligantes difosforados monooxidados. México, D.F. 2014, Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.

MATERIAL SCHLENK disponible en: <http://www.ub.edu/talq/es/node/271> visitada 02 12 2015

MOYA, Mónica; JANCIK, Vojtech; CASTRO, Rafael; HERBST, Regine y ROESKY, Herbert. Unusuall In_2N_4 Cores in Complexes Containing Triazole-Based Chalcogen-Phosphoranyl Ligands. En: *Inorg. Chem.* Vol. 45. 2006. p. 5167-5171.

MUKAI, Hiroshi y SOHRIN, Yoshiki. 4,5-(bis(diphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazole ligand: Studies on metal complex formation in liquid-liquid distribution systems. En: *Inorg. Chim. Acta.* Vol. 362. 2009. p. 4526-4533.

OVERTON, Atiya; LÓPEZ, José; OLMOS, María y MOHAMED, Ahemed. Oxidative Rearrangement in Gold Organometallics. *Organometallics*. Vol. 31. 2012. p. 3460-3462.

PERRIN, D y ARMAREGO, Wilfred. Purification of laboratory Chemicals. 3a ed. Oxford, Inglaterra: Pergamon Press. 1998. p.145.

POWELL, Paul. *Principles of Organometallic Chemistry*. 2ª ed. E.U.A: Champman and Hall Ltd, 1998. p. 4.

PREGOSIN, Paul. NMR in Organometallic Chemistry. Editorial Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. Weinheim, Germany. 2012. p.119.

PRETSCH, Ernö., BÜHLMANN, Philippe y BADERTSCHER, Martin. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. 4 ed. Editorial Springer. Switzerland. 2009. p. 101, 141.

RHEINGOLD, Arnold; LIABLE-SANDS, Louise y TROFIMENKO, Swiatoslaw. 4,5-bis(difenitiofosfinoil)-1,2,3-triazole: A Powerful New Ligand that Uses Two Different Modes of Chelation. En: *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 39. 2000. p. 3321.

ROJAS, Sergio; GARCÍA, José; FANDOS, Rosa; RODRIGUEZ, Ana y TERREROS, Pilar. Synthesis, structure and hydroformylation activity of monomer rhodium and iridium pyrimidine thiolate complexes. En: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. p. 2316-2324.

SCHOFIELD, K; GRIMMET, M.R y KEENE, B.R.T. Heteroaromatic nitrogen compounds: the azoles. 1ª ed. New York: Cambridge University Press, 2011. p. 1. Recuperado el 07 mayo de 2015 libro online.

SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W y LANGFORD, C. H. Química Inorgánica. España: REVERTÉ. 1998. p. 30,715, 765-767p.

SHRIVER, D. y DREZDZON, M. The manipulation of Air-Sensitive Compounds, citado por TORRES, Humberto. Adaptación y montaje de un sistema de polimerización tipo suspensión y evaluación de desempeño de nuevos catalizadores para la producción de polietileno con control de peso molecular. Caracas, 2013. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela

SPESSARD, Gary y MIESSLER, Gary. Organometallic Chemistry. New Jersey: Prentice-Hall. 1996. p.65, 138-141.

STEINBORN, Dirk. The Concept of Oxidation States in Metal Complexes. En: J. Chem. Educ. Vol 81. 2004. p. 1148-1154.

SUARDI, Gianfranco; CLEARY, Brian; DUCKETT, Simon; SLEIGH, Christopher; RAU, Melinda; REED, Earl; LOHMAN, Joost y EISENBERG, Richard. Luminescent Iridium(I) Diethyldithiocarbamate Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity Including Stereoselective Hydrogen Oxidative Addition. En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119. 1997. p. 7716.

TAULLAJ, Fioralba; ARMSTRONG, David; LOUGH, Alan y FEKL, Ulrich. Iridium complexes containing N-donor-functionalized η^1 -fluorenyl ligands. En: *Polihedron*. 2015. In press

TOLMAN, William. Activation of Small Molecules. Organometallic and Bioinorganic Perspectives. Germany: John Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2006. p. 339, 340.

TORRES, Pablo. Química de coordinación de Ligandos derivados de 1,3-tiazina, pirazol y pirazol-3,5-disustituidos: Consideraciones estéricas. España, 2010. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica.

TROFIMENKO, Swiatoslaw; LIABLE-SANDS, Louise y RHEINGOLD, Arnold. 4,5-bis(difenitiofosfinoil)-1,2,3-triazole, LT-S2. A New veridentate Ligand Containing Diphenilthiophosphinoyl moieties. En: *Inorg. Chim. Acta.* Vol. 330. 2002. p. 38-43.

VASKA, Lauri y DILUZIO, Jhon. Activation of Hydrogen by a Transition Metal Complex at Normal conditions Leading to a stable Molecular Dihydride. En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 84. 1962. p. 679.

VASKA, Lauri y DILUZIO, Jhon. Carbonyl and Hidrido-Carbonyl Complexes of Iridium by Reaction with Alcohols. Hydrido Complexes by Reaction with Acid. En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 83. 1961. p. 2784-2785.

VASKA, Lauri. Oxygen-Carrying Properties of a Simple Synthetic System. En: *Science*. Vol. 140. 1963. p. 809.

VASKA, Lauri. Reversible Combination of Carbon Monoxide with a Synthetic Oxygen Carrier Complex. En: *Science*. Vol.152.1966. p. 769.

WILLARD, H; MERRITT, L y DEAN, J. Métodos instrumentales de análisis. CIESA. 1981. p. 175-177.

YAMAGATA, Tsuneaki; NAKAJIMA, Koji; ARIMISTSU, Kenji; ISEKI, Aika y TANI, Kazujide. Di-chlorido-bis[bis(η^2 -cyclooctene)iridium(I)]. En: *Acta Cryst. E*. Vol. 64. 2008. p. m579-m580.

YAMAMOTO, Akio. Organotransition Metal Chemistry. United States: John Willey & Sons, 1986. 42,129, 155,156 p.

ZULUAGA, Fabio; INSUASTY, Braulio y YATES, Brian. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Universidad del Valle. Santiago de Cali. p. 116-119.

ANEXOS

ANEXO A Datos Cristalográficos para el complejo dicarbonil-4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de iridio(I) (**53**).

Fórmula empírica	$C_{28}H_{20}IrN_3O_2P_2S_2$		
Masa molecular g/mol	748.73		
Temperatura K	100(2)		
Longitud de onda Å	0.71073		
Sistema cristalino	Monoclínica		
Grupo espacial	P21/n		
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 16.6187(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 10.3583(3) \text{ \AA}$	$\beta = 117.7681(6)^\circ$	
	$c = 17.3833(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen	$2647.78(15) \text{ \AA}^3$		
Z	4		
Densidad (calculada)	1.878 Mg/m^3		
Coeficiente de absorción	5.354 mm^{-1}		
F(000)	1456		
Tamaño del cristal	$0.351 \times 0.285 \times 0.128 \text{ mm}^3$		
Intervalo de θ para la colección de datos	2.371 a 26.022°		
Intervalo de los índices	$-20 \leq h \leq 20, -12 \leq k \leq 12, -21 \leq l \leq 21$		
Reflexiones colectadas	30657		
Reflexiones independientes	5209[R(int)=0.0214]		
Total a $\theta = 25.242^\circ$	99.9%		
Corrección por absorción	Ninguno		
Método de refinamiento	Matriz completa	de	mínimos cuadrados en F^2
Numero de Datos/restricciones/parámetros	5209 / 337 / 398		
Bondad en el ajuste en F^2	1.041		
Índices de R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0151, wR_2 = 0.0379$		
Índices de R (todos los datos)	$R_1 = 0.0161, wR_2 = 0.0383$		
Coeficientes de extinción	n/a		
Diferencia mayor entre pico máx. y min.	$1.035 \text{ y } -0.396 \text{ e.\AA}^{-3}$		