

# Estudio de la Reactividad del Compuesto Organometálico de Iridio (III) con el Ligante $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ frente a la Alildifenilfosfina

## Study of the reactivity of the organometallic compound Iridium (III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ with allylphenylphosphine

Mariana Ortiz-Hernández<sup>a,\*</sup>, Verónica Salazar Pereda<sup>a</sup>, Daniel Mendoza Espinosa<sup>a</sup>, Simplicio González Montiel<sup>a</sup>, Elizabeth Contretas López<sup>a</sup> y Araceli Castañeda Ovando<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

### Resumen

La importancia de los complejos organometálicos de iridio, reside en su uso como materiales híbridos orgánico-inorgánicos, para la formación de polímeros que contengan centros metálicos. Estos compuestos son de gran interés no sólo en la industria de los polímeros, sino también en la industria química primaria y secundaria por su potencial aplicación en procesos de catálisis. El éxito de estos compuestos reside en la capacidad de introducir complejos metálicos con cadenas poliméricas, los cuales pueden darle en particular diferentes atributos tales como actividad catalítica, entre otras (Crabtree, 2005).

En el presente trabajo se reporta la síntesis de un nuevo compuesto organometálico de iridio (**8**). Para estabilizar la esfera de coordinación del metal se utilizó el ligante polidentado, del tipo hidrottris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato,  $[\text{HB}-(3,5\text{-Mepz})_3]$ , (Trofimenko, 1993) (Parkin *et al.*, 2001) que generalmente confiere una elevada estabilidad a los complejos que forman, permitiendo el desarrollo de diferentes procesos en las restantes posiciones de coordinación.

El tema fundamental de estudio es la activación de enlaces C-H y otros C-C, de sustancias orgánicas como la alildifenilfosfina (Shilov and Shulpin, 1997). El material de partida fue el complejo del tipo 2,3-dimetilbutadieno de iridio  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2)$  [**1**], (Boutry, 1997) el cual reaccionó con 1 equivalente de alildifenilfosfina a 60 °C durante 24 h, obteniéndose el complejo del tipo  $\eta^1$ - $\eta^1$ -buteno-diilo-alildifenilfosfina de iridio (**8**). El compuesto (**8**) fue un sólido cristalino blanco, en el que se incorporó una molécula de alildifenilfosfina a la esfera de coordinación del metal. La elucidación del complejo organometálico de alilfosfina se llevó a cabo mediante caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

### Palabras Clave:

Complejos de iridio (III), alildifenilfosfina, activación C-H, pirazol.

### Abstract

The reaction of the iridium 2,3-dimethylbutadiene type complex  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2)$  (**1**) with 1 equivalent of allyldiphenylphosphine at 60 °C for 24 h allows for the isolation in quantitative yield of the complex of the type  $\eta^1$ - $\eta^1$ -butene-diyl-allyldiphenylphosphine iridium (**8**). The resulting white crystalline solid incorporated a molecule of allyldiphenylphosphine into the coordination sphere of the metal. The characterization of the allyl-phosphine organometallic complex was carried out by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy in solution and by X-ray diffraction in solid state.

### Keywords:

Iridium(III) complexes, Allyldiphenylphosphine, C-H activation, Pyrazole.

## 1. Introducción

### Reactividad del $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{CMeCMe}=\text{CH}_2)$

La mayor parte de los estudios realizados con complejos de Ir y ligandos del tipo  $\text{Tp}^{\text{R}}$  (R = H,  $\text{CH}_3$ ) se deben al grupo de Carmona

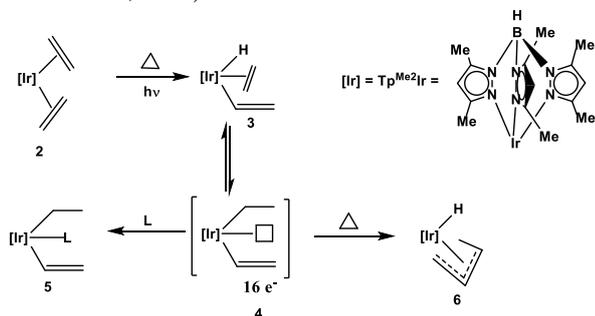
y colaboradores quienes iniciaron con la preparación de un derivado olefínico de Ir(I) de composición  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  [**2**] (Alvarado *et al.*, 1997).

El complejo [**2**] experimentó la activación fotoquímica o térmica (60 °C) de un enlace C—H olefínico, para formar un derivado de Ir(III) [**3**] (Esquema 1). El compuesto [**3**] se aisló con

\*Autor para la correspondencia: marianaorh@gmail.com

Correo electrónico: marianaorh@gmail.com (Mariana Ortiz Hernández), salazar@uaeh.edu.mx (Verónica Salazar Pereda), daniel\_mendoza@uaeh.edu.mx (Daniel Mendoza), elizac@uaeh.edu.mx (Elizabeth Contretas-López), gmontiel@uaeh.edu.mx (Simplicio González-Montiel), ovandoa@uaeh.edu.mx (Araceli Castañeda-Ovando)

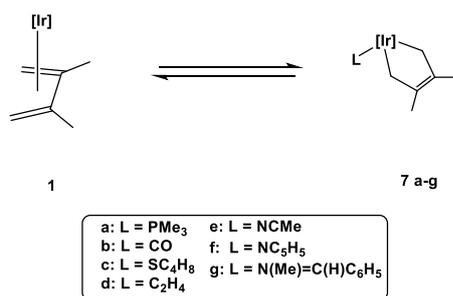
un rendimiento del 90%, mediante la activación fotoquímica a temperatura baja; sin embargo, su obtención mediante calentamiento se dificultó por una segunda activación de acoplamiento C—C, del que resultó una especie alílica [6] (Alvarado *et al.*, 1997).



Esquema 1. Activación fotoquímica.

### 1.1 Formación de aductos del tipo $\eta^1:\eta^1$ -butendiilo

Por otra parte, Carmona y colaboradores llevaron a cabo un estudio exhaustivo sobre la reactividad del complejo de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=CMeCMe=CH}_2)$  [1] frente a aldehídos y diversas bases de Lewis duras, en el cual se observa un cambio de coordinación  $\eta^4$  del dieno a derivados de tipo  $\eta^1:\eta^1$ -endiilo (Esquema 2) (Gutiérrez-Puebla *et al.*, 1999).



Esquema 2. Obtención de derivados de tipo  $\eta^1:\eta^1$ -endiilo.

Las bases blandas utilizadas para este estudio fueron:  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SC}_4\text{H}_8$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$  (compuestos **7a**, **7b**, **7c** y **7d**); mientras que, las bases duras fueron:  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  y la imina  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})\text{=NCH}_3$  (derivados **7e**, **7f** y **7g**).

La formación de estos aductos fue cuantitativa bajo las condiciones de reacción. En presencia de un exceso de reactivo, la formación de la mayoría de los aductos [7] se completó en cuestión de minutos a temperatura ambiente. Considerando el control cinético o termodinámico, el orden de estabilidad para los aductos fue:  $\text{CO} > \text{PMe}_3 > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{CH}_3\text{CN} \approx \text{SC}_4\text{H}_8 > \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})\text{=NCH}_3$  (Paneque *et al.*, 2000).

## 2. Metodología

### 2.1. Materiales y reactivos

Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unido con conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o

purgar con nitrógeno). Algunos de los disolventes y reactivos líquidos utilizados se secaron, destilaron y desgasificaron antes de usarse, siguiendo procedimientos convencionales.

La alildifenilfosfina, los disolventes deuterados ( $\text{DMSO-d}_6$  y  $\text{CDCl}_3$ ) fueron de la marca Sigma Aldrich.

### 2.2. Síntesis del complejo [8].

Se partió del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{=CMeCMe=CH}_2)$  [1], el cual fue sintetizado de acuerdo a la metodología reportada por Alvarado *et al.* (1997).

La síntesis del complejo [8] se llevó a cabo en un matraz Schlenk, para ello, se pesaron 0.150 g (26 mmol) del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{=CMeCMe=CH}_2)$ , y bajo atmósfera de nitrógeno se agregaron 0.113 mL (53 mmol) de la alildifenilfosfina en 2 mL de ciclohexano. La mezcla de reacción se calentó durante 24 h a  $60^\circ\text{C}$  tomando una coloración verde oscuro, debida a las impurezas contenidas en el  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3\text{-dimetilbutadieno})$ , las cuales se removieron después de la cristalización.

Transcurrido el tiempo de reacción, el disolvente se removió a presión reducida. El producto resultante se recrystalizó en éter etílico seco durante tres días a  $-11^\circ\text{C}$ , observándose la aparición de cristales incoloros con rendimiento de 90% (0.188 g), adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal.

El análisis espectroscópico del complejo **8** se realizó por RMN en una y dos dimensiones como  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , HETCOR, IR y difracción de rayos X, que corroboró inequívocamente la estructura del complejo **8** (Figura 1).

## 3. Resultados y discusión

El complejo **8** obtenido se caracterizó física y espectroscópicamente. La espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  (ppm): -15.2 (s,  $\text{PR}_3$ ). El estudio de difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker-Smart 6000 CCD a temperatura ambiente. El análisis elemental se llevó a cabo en un aparato Perkin Elmer Serie II CHNS/O 2400. Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en los espectrómetros Bruker modelo DRX-500 y Jeol 400 MHz. Los espectros de IR se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer system 2000 FT-IR en matriz de KBr y hatr.

Propiedades físicas: Cristales blancos; P.M. 797.01 g/mol; Fórmula molecular:  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{PBiIr}$ . IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): ( $\text{Me}_{\text{pz}}$ ) 2918 f; (B-H) 2525 m; (Ph) 1953, 1890, 1812 d; ( $\text{CH=CH}_2$ ) 1629 m; ( $\text{C=C}$ ) 1550 f; (P-Ph) 1486 m; (N-C) 1095 m; (P-Ph) 1065 f, 695 f; ( $\text{CH}_2$ ) 588 m.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ );  $\delta$  (ppm): 7.17 (2 H, t,  $J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $\text{H}_p\text{-Ph}$ ); 7.07 (4 H, td,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$ , 1.5 Hz,  $\text{H}_m\text{-Ph}$ ), 6.95 (4 H, t,  $J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz,  $\text{H}_o\text{-Ph}$ ), 5.59 (1 H, s,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.39 (2 H, s, 2  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.31 (1 H, m,  $\text{H}_A$ ); 5.07 (1 H, d,  $J_{\text{H-H}} = 17.2$  Hz,  $\text{H}_C$ ), 4.86 (1 H, d,  $J_{\text{H-H}} = 9.9$  Hz,  $\text{H}_B$ ), 3.59 (2 H, t,  $J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz,  $\text{H}_D$ ), 2.87, 2.84 (2 H, 2d,  $J_{\text{H-H}} = 6.2$  Hz,  $\text{H}_E$  ó  $\text{H}_F$ ), 2.69, 2.65 (2 H, 2 s,  $\text{H}_E$  ó  $\text{H}_F$ ), 2.36, 2.21, 2.05, 1.56 (18 H, 4 s, 6  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 1.79 (6 H, s,  $\text{Me}_G$  y  $\text{Me}_H$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ );  $\delta$  (ppm): 151.5, 143.2 (2 s, 4  $\text{C}=\text{N}_{\text{pz}}$ ), 149.8 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 10$  Hz, 1  $\text{C}=\text{N}_{\text{pz}}$ ), 142.6 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 5$  Hz, 1  $\text{C}=\text{N}_{\text{pz}}$ ), 141.0 (1 s,  $\text{C}_G$  y  $\text{C}_H$ ), 134.6 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 9.2$  Hz,  $\text{C}_A$ ), 132.9 (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 7.7$  Hz,  $\text{C}_o$ ), 132.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 48.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 128.8 (s,  $\text{C}_p$ ), 127.3 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 9.2$  Hz,  $\text{C}_m$ ), 117.1 (d,  $^3J_{\text{C-P}}$

= 9.2 Hz, =CHCH<sub>B</sub>), 107.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 4 Hz, CH<sub>Pz</sub>), 107.5 (s, 2 CH<sub>Pz</sub>), 26.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 33.7 Hz, CH<sub>2</sub>-P); 18.6 (s, Me<sub>G</sub> y Me<sub>H</sub>), 13.9, 13.4, 12.9, 10.9 (4 s, 6 Me<sub>Pz</sub>), 8.3 y 8.2 (2 s, CH<sub>2</sub>-Ir). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} RMN (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ (ppm): -24.0 (s). Anál. Calc. % para C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>PBIr: C, 54.20; H, 5.94; N, 10.53. Exp. %: C, 54.2, H, 5.90, N, 10.50.

### 3.1 Caracterización del complejo [8]

La estructura del complejo de Ir (III) [8] se muestra a continuación.

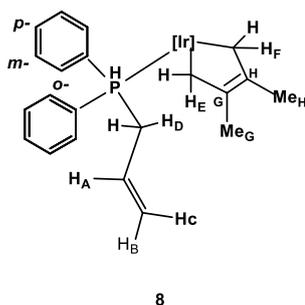


Figura 1. Estructura del complejo de Ir(III) [8].

La espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> de **8** (Figura 2), muestra una serie de señales múltiples, debido al acoplamiento que tiene el átomo de fósforo con los hidrógenos vecinos a uno, dos y tres enlaces del fragmento alílico. Las señales más afectadas por el átomo de fósforo son los hidrógenos de los grupos aromáticos desplazándolos entre 7.21-6.95 ppm como señales triples y triples de dobles, con constantes de acoplamiento de 7.3 Hz para los protones en posición *para*, 7.7 Hz para los cuatro protones de la posición *meta* y por último 8.4 Hz para los cuatro protones de las posiciones *orto*.

Otras señales importantes son las correspondientes a los hidrógenos de la posición 4 de los tres anillos de pirazol (CH<sub>Pz</sub>), estas se presentan como señales simples entre 5.59-5.39 ppm con intensidad (1:2). Las señales más complejas son las correspondientes al fragmento alilo. En 5.31 ppm se observa la señal asignada al hidrógeno H<sub>A</sub>, la complejidad que presenta dicha señal se debe al acoplamiento a dos enlaces con el fósforo y los dos enlaces los hidrógenos metilénicos P-CH<sub>A</sub> así como la presencia de los dos hidrógenos olefínicos del grupo alilo. Así mismo en 5.07 y 4.86 ppm se presentan H<sub>C</sub> y H<sub>B</sub>, como señales dobles con constante de acoplamiento de 17.2 y 9.9 Hz respectivamente.

La diferencia que hay en los valores de las constantes de acoplamiento indica la disposición *cis* entre H<sub>B</sub> con H<sub>A</sub> y *trans* con respecto a H<sub>C</sub> con H<sub>A</sub>. Respecto a los protones metilénicos unidos directamente a fósforo se presentan en 3.59 ppm, estos protones se acoplan a tres enlaces con H<sub>A</sub> y a dos enlaces con el fósforo, presentándose como señal triple con una constante de 8.1 Hz, y para el enlace P-H de 8.06 Hz respectivamente. Entre 2.87-2.65 ppm se encuentran los grupos CH<sub>2</sub> del metalaciclo (H<sub>E</sub> y H<sub>F</sub>) que están unidos directamente al centro metálico y también se ven afectados por la presencia de fósforo a tres enlaces, de aquí la elevada multiplicidad de las señales. Por último, entre 2.36-1.56 ppm se encuentran las señales pertenecientes a los hidrógenos de los grupos metilo de los pirazoles en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático y los metilos del butenodiilo (Me<sub>G</sub> y Me<sub>H</sub>).

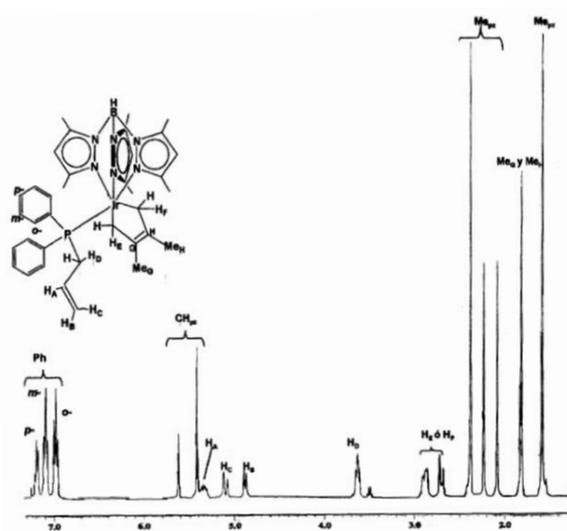
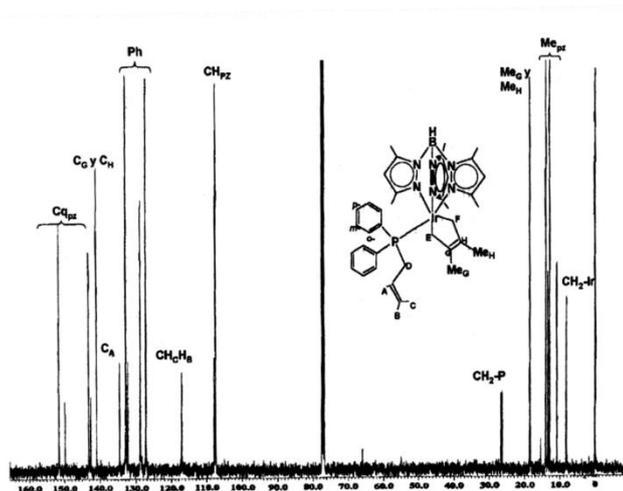


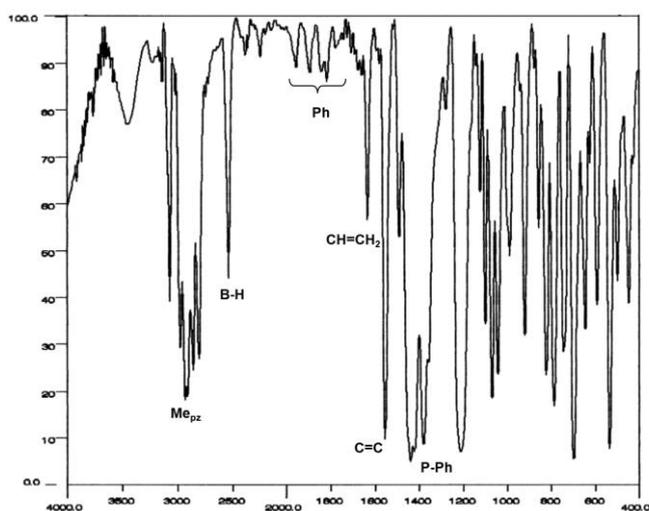
Figura 2. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> del complejo **8**.

El espectro desacoplado de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Figura 3), muestran señales dobles para algunos carbonos, debido al acoplamiento de los átomos de carbonos con fósforo. Entre 151.5-142.6 ppm se presentan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios (C<sub>q</sub>) de los pirazoles y en 141.0 ppm una sola señal asigna a los carbonos cuaternarios del metalaciclo (C<sub>G</sub> y C<sub>H</sub>). Cabe mencionar que algunas de las señales que presentan los carbonos cuaternarios del anillo de pirazol, se presentan como señales dobles entre las cuales tenemos la señal a 149.8 ppm con una <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 7.7 Hz y la señal a 142.6 ppm con una <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.0 Hz respectivamente. En 134.6 ppm se observa una señal doble asignada al CH del alilo (C<sub>A</sub>), originada nuevamente por acoplamiento con fósforo ( $J_{C-P} = 9.22$  Hz). Las señales correspondientes a los carbonos de los fenilos se encuentran entre 132.9-127.3 ppm respectivamente. En esta región se encuentran los carbonos (C<sub>H</sub>) de la posición *orto* como señal doble, el carbono C<sub>ipso</sub>, y los carbonos en posición CH *para*, finalmente en 127.3 ppm se presenta una señal doble con una  $J_{C-P} = 9.2$  Hz, correspondiente a los carbonos CH *meta*. Otra serie de señales dobles son las que se presentan en 117.1 ppm con una ( $J_{C-P} = 9.22$  Hz) que corresponden al CH<sub>2</sub> del alilo. A 107.9-107.5 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos C-H de los tres anillos de pirazol (CH<sub>Pz</sub>). Sin embargo, se observa que una de ellas se presenta como una señal doble con una  $J_{C-P} = 4.0$  Hz, debido al acoplamiento a larga distancia con fósforo, mientras que la segunda se presenta como señal simple.

En 26.6 ppm, se presenta otra señal doble con  $J_{C-P} = 33.8$  Hz, perteneciente al CH<sub>2</sub>-P. Entre 18.6 -10.9 ppm se asignan las señales de los grupos alifáticos, los dos metilos del metalaciclo y los seis metilos de los tres anillos aromáticos de pirazol. Por último, entre 8.3 y 8.2 ppm aparecen dos dobletes, correspondientes a los CH<sub>2</sub>-Ir del butenodiilo, y el desplazamiento a frecuencias bajas se debe a la coordinación con centro metálico de Ir. En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} desacoplado, se observa una sola señal simple correspondiente a la fosfina, con un desplazamiento químico de -24.0 ppm siendo ésta una señal típica para complejos de butenodiilo con fosfinas.

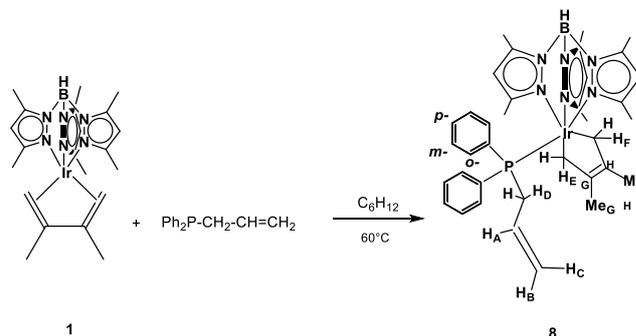
Figura 3. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del complejo **8**.

Por infrarrojo (Figura 4), se observa una banda intensa en  $2918\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los metilos de pirazol, seguida por una banda de intensidad media, asignada al enlace B-H en  $2525\text{ cm}^{-1}$ . En  $1953$ ,  $1890$  y  $1812\text{ cm}^{-1}$  se localizan las bandas débiles asociadas a los fenilos. En  $1629\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda de intensidad media correspondiente al enlace  $\text{CH}=\text{CH}_2$  del grupo alilo unido a fósforo. La banda correspondiente al enlace  $\text{C}=\text{C}$  del metalacilo (butenodiilo) se encuentra en  $1550\text{ cm}^{-1}$ , como una banda fuerte. Las bandas para el enlace P-Ph se encuentran en  $1486$  y  $1065\text{ cm}^{-1}$  y son de intensidad mediana y fuerte, respectivamente. Entre estas dos señales se observa una banda, en  $1095\text{ cm}^{-1}$ , para el enlace N-C que se encuentra en los pirazoles de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .

Figura 4. Espectro de IR del complejo **8**.

En resumen, por medio de estos experimentos se observó que durante la reacción de síntesis del complejo **8**, el complejo de Ir inicial,  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CMeCMe}=\text{CH}_2)]$  **1**, sufre una reacción de adición-oxidativa (Esquema 3), ya que en dicho complejo el metal se encuentra en estado de oxidación +1, y de acuerdo al modelo iónico, el  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  dona  $6\text{ e}^-$ , el iridio aporta  $8\text{ e}^-$ , y el dieno se coordina de manera  $\eta^4$  por los dobles enlaces, donando  $4$  electrones, y de esta manera el metal cumple con la regla de los  $18\text{ e}^-$ . Cuando se lleva a cabo la adición de la alilidifenilfosfina el

metal este pasa del estado de oxidación +1 a +3. La hapticidad del 2,3-dimetilbutadieno sufre un rearrreglo de  $\eta^4:\sigma^2:\pi$  a 2,3-dimetilbutenodiilo  $\eta^4:\sigma^2$ .

Esquema 3. Rearreglo del 2,3-dimetilbutadieno de  $\eta^4:\sigma^2:\pi$  a 2,3-dimetilbutenodiilo  $\eta^4:\sigma^2$  (**8**).

Como se puede observar, el complejo **8** posee una estructura interesante, debido al fragmento alilo unido a la fosfina, ya que éste puede ser susceptible a reacciones de polimerización como las comentadas anteriormente, o bien, a reacciones de ciclo-adición [2+4] Diels-Alder (Crabtree, 2005). De aquí la importancia de la generación de este tipo de complejos.

### 3.2 Difracción de rayos X

La estructura de rayos X del compuesto **8** muestra al ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  con forma tripoidal ( $\kappa^3\text{-N-N'-N''}$ ), ocupando tres posiciones de una geometría pseudo-octaédrica. Los otros dos ligantes, el 2,3-dimetilbutenodiilo y la alilidifenilfosfina ocupan las otras tres posiciones del pseudo-octaedro formado. La distancia del enlace  $\text{Ir1-N2}$  ( $2.147(3)\text{ \AA}$ ) es diferente a las de los enlaces  $\text{Ir1-N4}$  o  $\text{Ir1-N6}$  ( $2.23\text{ \AA}$  en promedio), debido a un efecto electrónico *trans* del grupo fosfina coordinado. Estas distancias son similares a otros derivados  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ -fosfina. Las distancias de enlace y ángulos del fragmento  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  concuerdan con otros sistemas similares.

La disposición espacial del grupo alilo, que ocupa una posición distante del resto del complejo, y las distancias de enlace y los ángulos no muestran ningún cambio en el carácter  $\text{sp}^2$  del fragmento  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , lo que lo hace susceptible para futuras reacciones. La incorporación de un alilo en estos complejos se puede usar para introducir actividad en polímeros o para diseñar nuevos sistemas conjugados un poco más extensos usando las propiedades electroceptoras del  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ . La introducción de fluoruros o grupos electrodonadores en las posiciones 2 y 5 del núcleo de pirazol puede ser útil para ajustar las propiedades electrónicas de los ligantes, en cuanto al efecto de retrodonación del ligante con el centro metálico (Trofimenko, 1993). Finalmente, los complejos metálicos de pirazolilborato activan enlaces N-H en algunos sustratos, por lo que las introducciones de estos grupos en cadenas poliméricas quizás mejoren sus propiedades catalíticas. Cuando se usa el  $\text{Tp}^{\text{H}}$  en lugar del  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  los complejos son más estables térmicamente (Trofimenko, 1986).

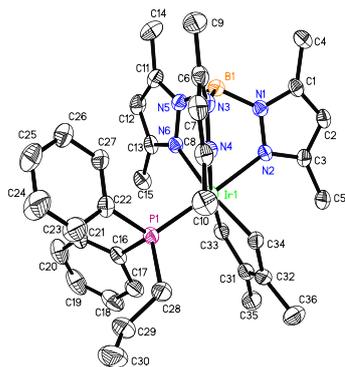
Figura 5. Diagrama ORTEP al 50%, del compuesto **8**.

Tabla 1: Distancias de enlaces [Å] y ángulos [°]

Distancias de enlace (Å)	
C(16)-P(1)	1.838(4)
C(22)-P(1)	1.843(4)
C(33)-Ir(1)	2.072(4)
C(34)-Ir(1)	2.079(4)
Ir(1)-N(2)	2.147(3)
Ir(1)-N(6)	2.228(3)
Ir(1)-N(4)	2.232(3)
Ir(1)-P(1)	2.253(10)
Ángulos de enlace (°)	
C(31)-C(33)-Ir(1)	111.10(3)
C(32)-C(34)-Ir(1)	110.70(3)
C(33)-Ir(1)-C(34)	81.85(15)
C(34)-Ir(1)-N(4)	92.91(14)
N(2)-Ir(1)-N(4)	84.17(11)
N(6)-Ir(1)-N(4)	91.69(11)
C(33)-Ir(1)-P(1)	91.30(11)
C(34)-Ir(1)-P(1)	91.49(11)
C(16)-P(1)-Ir(1)	118.22(13)
C(22)-P(1)-Ir(1)	114.66 (10)

#### 4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se concluye lo siguiente:

Se llevó a cabo la síntesis del complejo **8**. La caracterización, se realizó empleando las técnicas de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear RMN y por difracción de rayos X de monocristal. El modo de coordinación al centro metálico

depende de la naturaleza de los complejos y de los ligandos unidos al centro metálico. Cuando un complejo como el  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{CH}_2)$  se hace reaccionar con una base blanda, como la alildifenilfosfina, el estado de oxidación más estable es el Ir(III), mientras que el dieno sufre un rearrreglo electrónico, por lo tanto, el modo de coordinación pasa de  $\eta^4:\sigma^2:\pi$  a  $\eta^4:\sigma^2$ .

El nuevo complejo **8** en cualquier caso puede ser susceptible para polimerización, copolimerización o [2+4] cicloadición en el fragmento alilo. Hasta donde sabemos, este es el primer complejo metálico de trispirazolioborato que es capaz de convertirse en parte de una estructura polimérica y que es reportado y caracterizado. Se están llevando a cabo más estudios sobre este tipo de reactividad.

#### Agradecimientos

Al CONACyT por el proyecto CB-2013 (223800). Proyecto 222 (Cátedras CONACyT).

#### Referencias

- Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P. J.; Ruiz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E., 1997. Formation of Hydrido- $\eta^3$ -Allyl Complexes or Ir<sup>III</sup> by Sequential Olefinic C-H Bond Activation and C-C Coupling of Alkenyl and Olefin Ligands. *Chem. Eur. J.*, 3, 860-873.
- Boutry, O., 1994. Contribución a la química organometálica de los elementos níquel e iridio. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, España.
- Boutry, O.; Poveda, M. L.; Carmona, E. 1997. Formation of 1,2,3- $\eta^3$ -butadienyl derivatives by photochemical C-H activation of Ir(I)- $\eta^4$  1,3-diene complexes containing tris(pyrazolyl) borate ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 528, 143- 150.
- Crabtree, R., 2005. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th Edition, John Wiley & Sons, EE.UU, pp. 343–349.
- Gutiérrez-Puebla E.; Monge A.; Paneque M.; Poveda L.; Salazar, V.; Carmona E., 1999. Activation of Aldehydes by the Ir-2,3-Dimethylbutadiene Complex  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2)$ . *J. Am. Chem. Soc.* 121, 248-249.
- Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A., 2000. Synthesis of  $\eta^2:\sigma^2$ -diene complexes of iridium(III) by the reaction of  $\eta^4:\pi^2$ -diene iridium(I) species with Lewis bases. *Organometallics*, 19 (16), 3120-3126.
- Parkin, G., Kimblin, C., Churchill, D., Girard, J., Quarless, D., 2001, *Tris(mercaptoimidazolyl)hydroborato complexes of cobalt and iron, [Tm<sup>Pb</sup>]<sub>2</sub>M (M=Fe, Co): structural comparisons with their tris(pyrazolyl)hydroborato counterparts*. *Polyhedron*, 20, 1891-1896.
- Shilov, G. B.; Shulpin, G. B., 1997. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes. *Chem. Rev.*, 97, 2879-2932.
- Trofimenko, S., 1986. The Coordination Chemistry of Pyrazole-Derived Ligands. *Progress Inorg. Chem.* 34, 115-210.
- Trofimenko, S., 1993, Recent Advances in Poly(pyrazolyl)borate (Scorpionate) Chemistry. *Chem. Rev.* 93, 943-980