Artículos de investigación

Estudio de la Reactividad del Compuesto Organometálico de Iridio (III) con el Ligante TPMe2 Tp frente a la Alildifenilfosfina



Study of the reactivity of the organometallic compound Iridium (III) TpMe2 with allyphenylphospine

Ortiz Hernández, Mariana; Salazar Pereda, Verónica; Mendoza Espinosa, Daniel; González Montiel, Simplicio; Contretas López, Elizabeth; Castañeda Ovando, Araceli

Mariana Ortiz Hernández marianaorh@gmail.com Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México Verónica Salazar Pereda salazar@uaeh.edu.mx Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México Daniel Mendoza Espinosa daniel_mendoza@uaeh.edu.mx Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México Simplicio González Montiel Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México Elizabeth Contretas López Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México Araceli Castañeda Ovando Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México ISSN-e: 2007-6363 Periodicidad: Semestral vol. 7, núm. 14, 2020 sitioweb@uaeh.edu.mx

URL: http://portal.amelica.org/ameli/journal/595/5953114014/



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional. **Resumen:** La importancia de los complejos organometálicos de iridio, reside en su uso como materiales híbridos orgánicoinorgánicos, 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 (.). Para estabilizar la esfera de coordinación del metal se utilizó el ligante polidentado, del tipo hidrotris-(3,5-dimet il-1-pirazolil)borato, [HB-(3,5-Mepz).], (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 $Tp^{Me2}Ir(CH.CMe=CMeCH.)$ [.],(Boutry, 1997) el cual reaccionó con 1 equivalente de alildifenilfosfina a 60 °C durante 24 h, obteniéndose el complejo del tipo h.-h.-buteno-diilo-alildifenilfosfina de iridio (.). El compuesto (.) 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 .H y ¹³C.

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

Abstract: The reaction of the iridium 2,3-dimethylbutadiene type complex $Tp^{Me2}Ir$ (CH.CMe = CMeCH.) (.) with 1 equivalent of allyldiphenylphosphine at 60 .C for 24



Modelo de publicación sin fines de lucro para conservar la naturaleza académica y abierta de la comunicación científica

h allows for the isolation in quantitative yield of the complex of the type h.-h.-butene-diyl-allyldiphenylphosphine iridium (.). 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 .H and ¹³C NMR spectroscopy in solution and by X-ray diffraction in solid state.

Keywords: Iridium(III) complexes, Allyldiphenylphosfine, C-H activation, Pyrazole.

1. Introducción

Reactividad del TpMe2Ir(h4-CH2=CMeCMe=CH2)

La mayor parte de los estudios realizados con complejos de Ir y ligantes del tipo TpR (R = H, CH3) se deben al grupo de Carmona y colaboradores quienes iniciaron con la preparación de un derivado olefínico de Ir(I) de composición TpMe2Ir(C2H4)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 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] (Boutry, 1994).



ESQUEMA 1 Esquema 1. Activación fotoquímica.

1.1 Formación de aductos del tipo h1:h1-butenodiilo

Por otra parte, Carmona y colaboradores llevaron a cabo un estudio exhaustivo sobre la reactividad del complejo de TpMe2Ir(h4-CH2=CMeCMe=CH2) [1] frente a aldehídos y diversas bases de Lewis duras, en el cual se observa un cambio de coordinación h4 del dieno a derivados de tipo h1:h1-enodiilo (Esquema 2) (Gutiérrez-Puebla et al.,1999).



ESQUEMA 2 Esquema 2. Obtención de derivados de tipo h1:h1-enodiilo.

Las bases blandas utilizadas para este estudio fueron: PMe3, CO, SC4H8 y C2H4 (compuestos 7a, 7b, 7c y 7d); mientras que, las bases duras fueron: CH3CN, C5H5N y la imina C6H5C(H)=NCH3 (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: CO > PMe3 > C5H5N > CH3CN \approx SC4H8 > C6H5C(H)=NCH3 (Paneque et al., 2000).

2. Metodología

2.1. Materiales y reactivos

Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de N2, 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 (DMSO-d6 y CDCl3) fueron de la marca Sigma Aldrich.

2.2. Síntesis del complejo [8].

Se partió del complejo TpMe2Ir(CH2=CMeCMe=CH2) [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 TpMe2Ir(CH2=CMeCMe=CH2), 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°C tomando una coloración verde oscuro, debida a las impurezas contenidas en el TpMe2Ir(2,3dimetilbutadieno), las cuales se removieron después de la cristalización.

Transcurrido el tiempo de reacción, el disolvente se removió a presión reducida. El producto resultante se recristalizó en éter etílico seco durante tres días a -11°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 1H, 13C{1H}, 31P{1H}, 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 31P{1H} en (CDCl3 25 °C) d (ppm): -15.2 (s, PR3). 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:C36H47N6PBIr. IR (KBr): n (cm-1): (Mepz) 2918 f; (B-H) 2525 m; (Ph) 1953, 1890, 1812 d; (CH=CH2) 1629 m; (C=C) 1550 f; (P-Ph) 1486 m; (N-C) 1095 m; (P-Ph)1065 f, 695 f; (CH2) 588 m. 1H RMN (CDCl3, 25°C); d (ppm): 7.17 (2 H, t, JH-H = 7.3 Hz, Hp-Ph); 7.07 (4 H, td, JH-H = 7.7, 1.5 Hz, Hm-Ph), 6.95 (4 H, t, JH-H = 8.4 Hz, Ho-Ph), 5.59 (1 H, s, CHpz), 5.39 (2 H, s, 2 CHpz), 5.31 (1 H, m, HA); 5.07 (1 H, d, JH-H = 17.2 Hz, HC), 4.86 (1 H, d, JH-H = 9.9 Hz, HB), 3.59 (2 H, t, JH-H = 8.1 Hz, HD), 2.87, 2.84 (2 H, 2d, JH-H = 6.2 Hz, HE ó HF), 2.69, 2.65 (2 H, 2 s, HE ó HF), 2.36, 2.21, 2.05, 1.56 (18 H, 4 s, 6 Mepz), 1.79 (6 H, s, MeG y MeH). 13C {1H} RMN (CDCl3, 25°C); d (ppm): 151.5, 143.2 (2 s, 4 C=Npz), 149.8 (d, 3JC-P = 10 Hz, 1 C=Npz), 142.6 (d, 3JC-P = 5 Hz, 1 C=Npz), 141.0 (1 s, CG y CH), 134.6 (d, 2JC-P = 9.2 Hz, CA), 132.9 (d, 2JC-P = 7.7 Hz, Co-), 132.6 (d, JC-P = 48.2 Hz, Cipso), 128.8 (s, Cp-), 127.3 (d, 3JC-P = 9.2 Hz, Cm-), 117.1 (d, 3JC-P = 9.2 Hz, =CHCHB), 107.9 (d, 4JC-P = 4 Hz, CHpz), 107.5 (s, 2 CHpz), 26.6 (d, 1JC-P = 33.7 Hz, CH2-P); 18.6 (s, MeG y MeH), 13.9, 13.4, 12.9, 10.9 (4 s, 6 Mepz), 8.3 y 8.2 (2 s, CH2-Ir). 31P {1H} RMN (CDCl3, 25°C) d (ppm): -24.0 (s). Anál. Calc. % para C36H44N6PBIr: 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.



8

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

La espectroscopia de RMN de 1H en CDCl3 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 (CHpz), 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 HA, la complejidad que presenta dicha señal se debe al acoplamiento a dos enlaces con el fósforo y los dos enlaces los hidrógenos metilénicos P-CHA así como la presencia de los dos hidrógenos olefínicos del grupo alilo. Así mismo en 5.07 y 4.86 ppm se presentan HC y HB, 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 HB con HA y trans con respecto a HC con HA. Respecto a los protones metilénicos unidos directamente a fósforo se presentan en 3.59 ppm, estos protones se acoplan a tres enlaces con HA 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 CH2 del metalaciclo (HE y HF) 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 (MeG y MeH).



Figura 2. Espectro de RMN de 1H en CDCl3 del complejo 8.

El espectro desacoplado de 13C{1H} (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 (Cq) de los pirazoles y en 141.0 ppm una sola señal asigna a los carbonos cuaternarios del metalaciclo (CG y CH). 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 3JC-P= 7.7 Hz y la señal a 142.6 ppm con una 3JC-P= 5.0 Hz respectivamente. En 134.6 ppm se observa una señal doble asignada al CH del alilo (CA), originada nuevamente por acoplamiento con fósforo (JC-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 (CH) de la posición orto como señal doble, el carbono Cipso, y los carbonos en posición CH para, finalmente en 127.3 ppm se presenta una señal doble con una JC-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 (JC-P = 9.22 Hz) que corresponden al CH2 del alilo. A 107.9-107.5 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos C-H de los tres anillos de pirazol (CHpz). Sin embargo, se observa que una de ellas se presenta como una señal doble con una JC-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 JC-P= 33.8 Hz, perteneciente al CH2-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 CH2-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 31P{1H} 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 13C en CDCl3 del complejo 8.

Por infrarrojo (Figura 4), se observa una banda intensa en 2918 cm-1 correspondiente a los metilos de pirazol, seguida por una banda de intensidad media, asignada al enlace B-H en 2525 cm-1. En 1953, 1890 y 1812 cm-1 se localizan las bandas débiles asociadas a los fenilos. En 1629 cm-1se presenta una banda de intensidad media correspondiente al enlace CH=CH2 del grupo alilo unido al fósforo. La banda correspondiente al enlace C=C del metalaciclo (butenodiilo) se encuentra en 1550 cm-1, como una banda fuerte. Las bandas para el enlace P-Ph se encuentran en 1486 y 1065 cm-1 y son de intensidad mediana y fuerte, respectivamente. Entre estas dos señales se observa una banda, en 1095 cm-1, para el enlace N-C que se encuentra en los pirazoles de TpMe2.



FIGURA 4 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, [TpMe2Ir(CH2=CMeCMe=CH2)] 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 TpMe2 dona 6 e-, el iridio aporta 8 e-, y el dieno se coordina de manera h4 por los dobles enlaces, donando 4 electrones, y de esta manera el metal cumple con la regla de los 18 e-. Cuando se lleva a cabo la adición de la alildifenilfosfina el metal este pasa del estado de oxidación +1 a +3. La hapticidad del 2,3-dimetilbutadieno sufre un rearreglo de η 4: σ 2: p a 2,3-dimetilbutenodiilo η 4: σ 2.



ESQUEMA 3

Esquema 3. Rearreglo del 2,3-dimetilbutadieno de η 4: σ 2:p a 2,3-dimetilbutenodiilo η 4: σ 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 TpMe2 con forma tripoidal (k3-N-N''), ocupando tres posiciones de una geometría pseudo-octaédrica. Los otros dos ligantes, el 2,3dimetilbutenodiilo y la alilidifenilfosfina ocupan las otras tres posiciones del pseudo-octaedro formado. La distancia del enlace Ir1-N2 (2.147(3) Å) es diferente a las de los enlaces Ir1-N4 o Ir1-N6 (2.23 Å en promedio), debido a un efecto electrónico trans del grupo fosfina coordinado. Estas distancias son similares a otros derivados TpMe2Ir-fosfina. Las distancias de enlace y ángulos del fragmento TpMe2 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 sp2 del fragmento –CH=CH2, 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 electroaceptoras del TpMe2. 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 pirazoliborato activan enlaces N-H en algunos sutratos, por lo que las introducciones de estos grupos en cadenas poliméricas quizás mejoren sus propiedades catalíticas. Cuando se usa el TpH en lugar del TpMe2 los complejos son más estables térmicamente (Trofimenko, 1986).



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

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	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)

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

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 ligantes unidos al centro metálico. Cuando un complejo como el TpMe2Ir(CH2=CMe-CMe=CH2) 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 rearreglo electrónico, por lo tanto, el modo de coordinación pasa de η 4: σ 2:p a η 4: σ 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 trispirazolilborato 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-h.-Allyl Complexes or Ir^{III} 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-h.-butadienyl derivatives by photochemical C-H activation of Ir(I)-h. 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 Tp^{Me2}Ir(CH.C(Me)C(Me)CH.). J. Am. Chem. Soc. 121, 248-249.
- Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A., 2000. Synthesis of h.:s.-diene complexes of iridium(III) by the reaction of h.:p.-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^{Ph}].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