

6
2oj-



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**Compuestos heterobimetálicos
de rodio e iridio con platino,
ligantes polifluoroazufrados
y pentametilciclopentadienilo**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C A

P r e s e n t a :

Aida Castellanos Páez

Mexico, D. F.

Mayo, 1992

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice

Introducción	1
Abreviaturas	3
Hipótesis	4
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1 Compuestos heterobimetálicos lineales	5
1.2 Compuestos heterobimetálicos tipo cúmulo	18
Capítulo 2. Resultados y Discusión	24
2.1 Generalidades	25
2.2 Compuestos heterobimetálicos de iridio con platino	27
2.2.1 Con el grupo SC_6F_5	27
2.2.2 Con el grupo SC_6F_4H	39
2.3 Compuestos heterobimetálicos de rodio con platino	48
2.3.1 Con el grupo SC_6F_5	48
2.3.2 Con el grupo SC_6F_4H	61
Capítulo 3. Procedimiento experimental	67
3.1 Reactivos e instrumentación	67
3.2 Síntesis de compuestos heterobimetálicos de iridio con platino	68
3.2.1 Utilizando el grupo SC_6F_5	68
3.2.2 Utilizando el grupo SC_6F_4H	68
3.3 Síntesis de compuestos heterobimetálicos de rodio con platino	69
3.3.1 Utilizando el grupo SC_6F_5	69
3.3.2 Utilizando el grupo SC_6F_4H	69
3.4 Separación y Purificación	70
3.4.1 Para compuestos de iridio con platino	70
3.4.2 Para compuestos de rodio con platino	71
Capítulo 4. Conclusiones	72
Bibliografía	73

Introducción

El estudio de compuestos que presentan propiedades catalíticas en fase homogénea ha ocupado una parte considerable de la investigación química en los últimos años. Se ha observado que los metales del grupo del platino (Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt) y sus compuestos de coordinación son frecuentemente catalizadores adecuados para una gran variedad de reacciones químicas, por ello, dentro del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la UNAM, existe una línea de investigación dedicada al diseño, síntesis y estudio de las propiedades catalíticas de compuestos que involucren metales del grupo mencionado con ligantes polifluorados en los cuales el átomo donador sea azufre.

Cabe destacar que México es un importante productor a nivel mundial de fluorita y azufre, lo que constituye una razón más por la cual se utilizan este tipo de ligantes, en un intento por contribuir al desarrollo científico y tecnológico del país, explotando recursos naturales propios y fácilmente disponibles.

A la fecha, en el grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis, se han estudiado gran variedad de complejos con las características descritas: compuestos monometálicos y homobimetálicos principalmente^(1,2). Actualmente inicia un esfuerzo hacia la síntesis y caracterización de complejos heterobimetálicos, los cuales son relativamente escasos por ahora, pero cuya investigación se ha desarrollado rápidamente en las últimas tres décadas.

El estudio de compuestos heterobimetálicos es de gran importancia debido, entre otras razones, a que este tipo de complejos, en los cuales existen dos diferentes tipos de centros metálicos en la misma molécula, plantea nuevos modos de reactividad como resultado de la combinación de diferentes características de cada uno de los metales (dureza o blandura, estado de oxidación, número de coordinación, etcétera) y el distinto comportamiento químico de los reactivos entrantes en cada uno de ellos.

En el presente trabajo se estudian dos tipos de compuestos heterobimetálicos: lineales y tipo cúmulo o poliédricos (en los cuales no hay enlace metal-metal).

El objetivo principal es la síntesis y caracterización de compuestos heterobimetálicos de rodio e iridio con platino, ligantes polifluoroazufrados y pentametilciclopentadienilo.

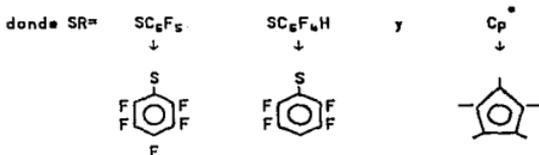
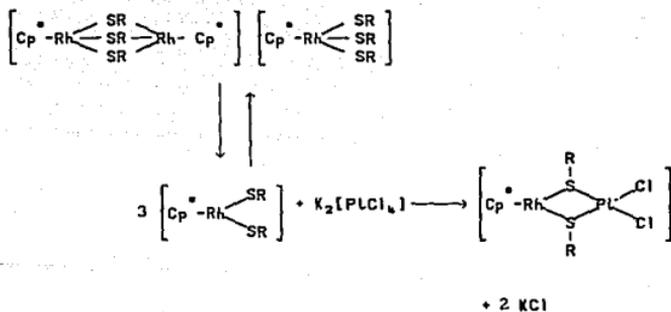
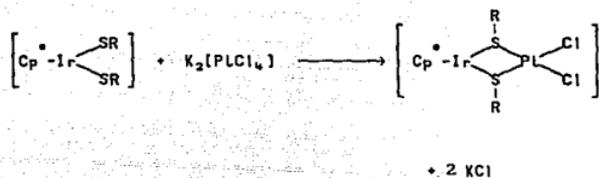
Los resultados esperados en este trabajo, los cuales son mencionados en la hipótesis de trabajo, no son los obtenidos experimentalmente. El análisis de resultados, así como las estructuras de los productos son simplemente una propuesta, debido a la falta de evidencias experimentales que justifiquen inequívocamente dichas estructuras.

Abreviaturas

Cp [•]	η^5 -Ciclopentadienilo
Cp	η^5 -Pentametilciclopentadienilo
-SC ₆ F ₅	Pentafluorotiofenolato
-SC ₆ F ₄ H	2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
d	Doblete
t	Triplete
a	Señal ancha
M	Multiplete
Ω	Ohm
ppm	Partes por millón
Hz	Hertz
desc.	Descompone
p.f.	Punto de fusión
T	Teórico
E	Experimental
PM	Peso molecular
IR	Infrarrojo
e ⁻	Electrón
η	Hapto
Å	Angström
ν	Frecuencia
COD	1,5-ciclooctadieno
DMSO	Dimetilsulfóxido
THF	Tetrahidrofurano
Me	Metilo
Bu ^t	Terbutilo
[PPN] ⁺	Catión bis(trifenilfosfina) nitrógeno (1 ⁺)
mL	Millilitros
% p/p	Por ciento peso/peso
°C	Grados centígrados
K	Constante de velocidad
M	Molar
T.A.	Temperatura ambiente
Ppy	2-(Difenilfosfino) piridina

HIPOTESIS DE TRABAJO

El trabajo planteado inicialmente se proponía el estudio de las siguientes reacciones para la obtención de compuestos heterobimetálicos:



Capítulo I. Antecedentes

1.1 Compuestos heterobimetálicos

En las últimas tres décadas, gran parte de la investigación en química inorgánica se ha centrado en aquellos compuestos que presentan propiedades catalíticas en fase homogénea. Los catalizadores homogéneos tienen varias ventajas sobre los heterogéneos: tienen estequiometrías definidas y pueden ser sintetizados de manera reproducible; pueden ser manipulados de tal manera que optimicen la selectividad y produzcan altas velocidades de reacción; permanecen homogéneos a lo largo de la reacción y los intermediarios no son tan inestables como para descomponerse irreversiblemente⁽³⁾.

Se ha observado que los metales del grupo del platino y sus complejos son catalizadores adecuados en diversas reacciones, por ejemplo, de transferencia de hidrógeno^(3,4), de inserción de CO y SO₂⁽⁵⁾, de hidrosilación⁽⁶⁾ y en general, en gran variedad de reacciones orgánicas.

Algunos intermediarios de estas reacciones son altamente reactivos y por lo tanto tienden a la descomposición, por lo que se necesita de algunos ligantes estabilizantes los cuales se unan fuertemente al metal pero, de tal manera, que le permitan efectuar los cambios de estado de oxidación, de estereoquímica, de ligantes y de número de oxidación, que toman lugar durante el ciclo catalítico sin precipitar al metal. Estos metales también influyen en el curso de la reacción por sus interacciones estéricas con los reactivos entrantes y ejercen efectos electrónicos, por ejemplo, al estabilizar estados de oxidación particulares y estabilizando o labilizando ligantes.

El estudio de los compuestos heterobimetálicos es de particular interés ya que nos permiten tener, en una sola molécula, diferentes tipos de metales, los cuales dependiendo de

sus características (entre otras: dureza o blandura, estado de oxidación, número de coordinación, preferencia estructural) permitirán la ocurrencia de nuevos tipos de reacciones catalíticas. Cuando los metales están unidos cercanamente por ligantes puentes, se observan nuevos modos de reactividad como consecuencia de pasos intermedios que envuelven la formación o el rompimiento de enlaces metal-metal, inserción entre el enlace metal-metal, movilidad del ligante de una posición terminal a una puente, y moléculas puente que eventualmente se comportan como sustratos.

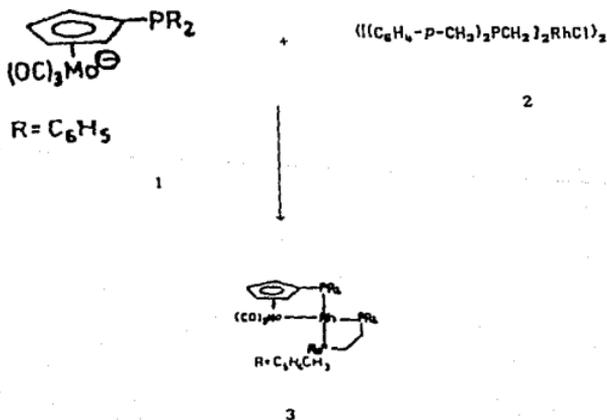
En principio, en un compuesto heterobimetálico cada centro metálico promoverá las reacciones observadas en sus compuestos mononucleares. En estas condiciones se tendrán diversos tipos de reactividad dependiendo de la preferencia del reactivo entrante por alguno de los metales en particular. Por ejemplo, las reacciones pueden darse en dos pasos, sucediendo el primero de ellos en un centro metálico y el segundo en el otro metal: un compuesto heterobimetálico donde exista un enlace M-H hidrídico (siendo M un metal de las primeras series de transición: Ti, Zr, Nb, etcétera), un enlace M-H ácido (siendo M un metal de las últimas series de transición: Co, Ru, Rh) y un ligante heterodifuncional uniendo a los dos metales, podría ser un poderoso agente reductor de moléculas polares como el $\text{CO}^{(7)}$ ya que los hidruros metálicos de las primeras series de transición son conocidos como buenos donadores del anión hidruro al CO coordinado, pero los complejos aniónicos formilos generados son resistentes a la siguiente reducción por fuentes de iones hidruro. Para continuar la reducción del ligante formilo se necesita una fuente ácida, los hidruros metálicos de las últimas series de transición son moderadamente ácidos y son vistos como los dadores de protón necesarios para la donación múltiple al CO coordinado. Al unir los dos centros metálicos, a través de un ligante puente, el sistema maximiza la oportunidad de que los hidruros metálicos actúen cooperativamente para reducir moléculas polares.

Los dos tipos de compuestos que se estudian en el presente trabajo son compuestos heterobimetálicos lineales y compuestos heterobimetálicos tipo cúmulo o poliédricos. En las siguientes secciones se discuten algunos ejemplos, informados en la literatura, relevantes para la química estudiada en este trabajo.

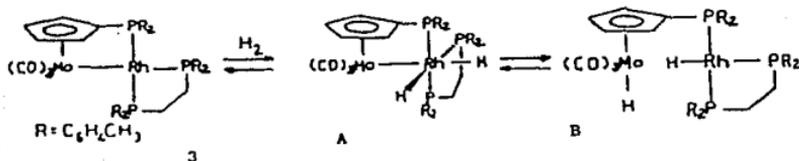
1.2 Compuestos heterobimetálicos lineales

En comparación a los compuestos homobimetálicos, los compuestos heterobimetálicos son relativamente raros aun cuando su estudio sigue desarrollándose rápidamente.

Se han sintetizado complejos Rh-Mo unidos por un ligante (diarilfosfino) ciclopentadienilo⁽⁷⁾. Al hacer reaccionar el anión molibdeno-fosfina 1, con el dímero de rodio puenteado por cloros $\{[(C_6H_4-p-CH_3)_2PCH_2]_2RhCl\}_2$ 2, se obtiene el compuesto Rh-Mo 3.

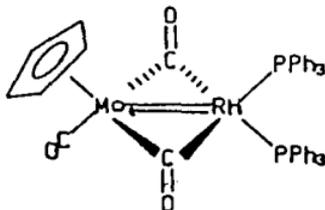


Este compuesto es capaz de reaccionar con hidrógeno, sin pérdida de ningún ligante, para dar los compuestos (A) y (B).

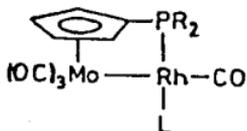


Debe notarse que en este compuesto existe un enlace Mo-Rh favorecido por el puente Cp-PR₂, por lo que en la reacción con hidrógeno, el puente es la única estructura molecular que, en principio, no sufre modificación alguna.

Otro compuesto heterobimetálico⁽⁷⁾ con un enlace Rh-Mo se obtiene por la reacción de Na[Cp Mo(CO)₃] con RhCl(PPh₃)₃, para dar 4, el cual tiene un doble enlace metal-metal y dos ligantes carbonilos puente. La formación de 4 puede ser el resultado de la pérdida de PPh₃ de un intermedio [Cp(CO)₃ Mo-Rh (PPh₃)₂] formado inicialmente.

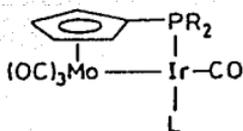


Otros compuestos del mismo tipo son los siguientes:



R = C₆H₅CH₂

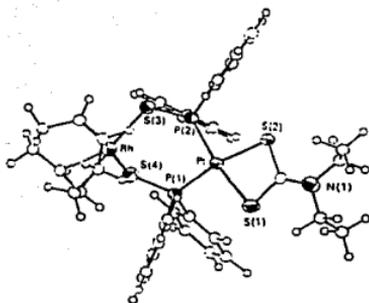
L = CO, P(C₆H₅-p-CH₃)₃, PMe₃



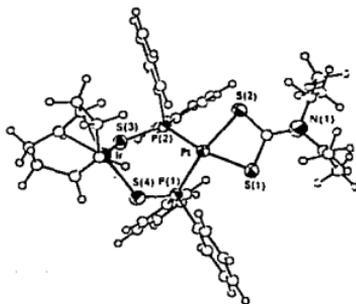
R = C₆H₄-p-CH₃

L = CO, PPh₃, PMe₃

Por medio de cristalografía de rayos-X⁽⁸⁾ se han determinado las estructuras cristalinas y moleculares de compuestos heterobimetálicos Ir-Pt y Rh-Pt. Uno de ellos es el complejo (1-2:5-6-η⁴,1,5-ciclooctadieno)[(N,N-dietil(tiocarbamato)bis(difenil(tio)fosfinito-P,P'))platino-S,S']iridio(II), [PtRh(C₁₂H₁₀PS)₂(C₈H₁₀NS₂)(C₈H₁₂)] 5, el cual cristaliza en el sistema ortorrómbico y el otro es el complejo de iridio (1-2:5-6-η⁴,1,5-ciclooctadieno)[(N,N-disopropil(tiocarbamato)-bis(difenil(tio)fosfinito-P,P'))platino-S,S']iridio(II), [PtIr(C₁₂H₁₀PS)₂(C₇H₁₄NS₂)(C₈H₁₂)] 6, el cual cristaliza en el sistema monoclinico.



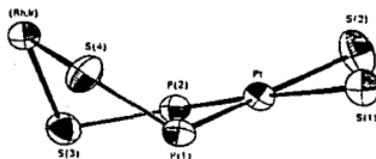
5



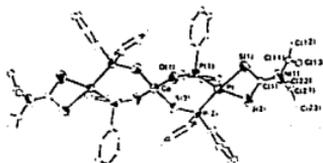
6

En ambas estructuras, el anillo quelato central de seis miembros (dos metales, dos P y dos S) tiene una conformación de "bote", figura 1.1; la distancia Pt-Rh en 5 es 4.3514 (13) Å, y en 6 la distancia Pt-Ir es 4.2728 (8) Å.

Figura 1.1 Estructura de "bote"



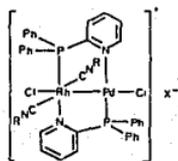
Por difracción de rayos-X, se ha obtenido también, la estructura molecular del compuesto Bis [(N,N-diisopropilditiocarbamato) (difenilfosfinito) platinato-O,S]cobalto (II) ⁽⁹⁾.



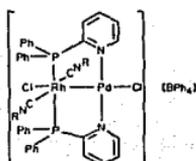
7

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico y se observa que el Co está coordinado tetraédricamente a un S y a un O donadores provenientes de los ligantes unidos al platino; la coordinación alrededor del Pt es un cuadrado plano deformado.

Se han sintetizado una serie de complejos catiónicos bimetalicos 9,10 a partir de las especies monoméricas de rodio $[\text{Rh}(\text{CNMe})_2(\text{Ph}_2\text{Ppy})_2] [\text{BPh}_4]$ 8 y $[(1,5\text{-COD})\text{PdCl}_2]^{(10)}$.



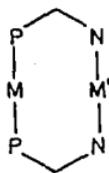
9



10

En la figura 1.2 se muestran los tipos de arreglos que los ligantes puente pueden tener en este tipo de compuestos.

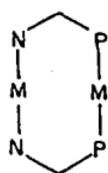
Figura 1.2



9 , $HH(M)$



10 , HT

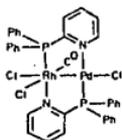


11 , $HH(M')$

El arreglo 9, HH(M) es llamado "cabeza-cabeza", del inglés *head-to-head*, y sólo se obtiene en una pequeña cantidad; el arreglo 10, HT, es conocido como "cabeza-cola", del inglés *head-to-tail*, y es el isómero más estable termodinámicamente obteniéndose en mayor proporción; el arreglo 11, HH(M'), también es posible pero en este caso no hay evidencias de que se produzca.

Cuando un buen grupo saliente se encuentra coordinado al paladio, como en $[(PhCN)_2PdCl_2]$, la reacción produce una cantidad significativa de 10; pero para el caso de $[(1,5-COD)PdCl_2]$, la diolefina quelatada es más difícil de desplazar del paladio y la reacción procede para producir el isómero 11 termodinámicamente favorecido.

Otro compuesto de este tipo es $[RhPd(\mu-Ph_2Ppy)_2(CO)Cl_2]$ 12⁽¹⁰⁾. Este complejo también presenta un arreglo HT (cabeza-cola) y la distancia Rh-Pd es 2.594 Å, consistente con la presencia de un enlace simple metal-metal.



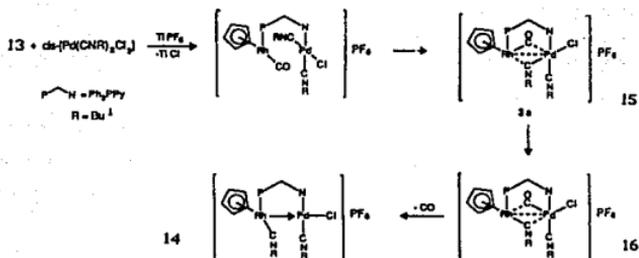
12

La reacción de $[Rh(\eta^5-Cp)(Ph_2Ppy)]$ 13 con $cis-[Pd(CNBU^t)_2-Cl_2]$, en presencia de TlPF₆ en disolución de diclorometano, da como producto final el complejo iónico $[(\eta^5-Cp)(CNBU^t)Rh(\mu-Ph_2Ppy)Pd(CNBU^t)_2Cl] PF_6$ 14, figura 1.3⁽¹¹⁾. Este compuesto produce en el espectro de IR una banda intensa en 276 cm⁻¹ asignada a $\nu-(PdCl)$, que apoya una estructura en la cual el átomo de cloro permanece *trans* al enlace Rh-Pd.

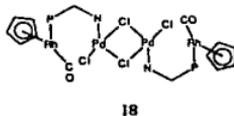
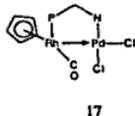
La transferencia de monóxido de carbono de rodio a paladio y de CNBU^t de paladio a rodio ocurre probablemente a través de los intermediarios 15 y 16, en los cuales ambos ligantes aparecen

como puentes. Posteriormente el paladio libera CO para dar 14. El enlace Pd-CO suele ser débil debido a la falta de una retrodonación π eficiente. El enlace rodio-paladio surge de la donación de un par de electrones de el centro Rh^I de 18 e^- al centro insaturado Pd^{II} de 14 e^- . Esta interacción está favorecida por la rigidez del ligante Ph_2Ppy , que permanece inalterado durante el proceso descrito.

Figura 1.3



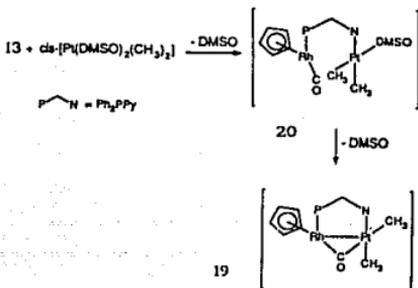
Al hacer reaccionar 13 con $[Pd(COD)Cl_2]$ se obtiene el complejo 17⁽¹¹⁾. El desplazamiento del COD de la molécula de $[Pd(COD)Cl_2]$, por el átomo de N de la piridina, da una especie insaturada $Pd(II)$ de 14 e^- . Este intermediario transitorio da lugar a una especie tetracoordinada de 16 e^- , con la formación de cloros puente, dando la especie tetranuclear 18.



De manera análoga, se han realizado reacciones de 13 pero con complejos de platino⁽¹¹⁾. La reacción de 13 con $cis-[Pt(CH_3)_2(DMSO)_2]$ da lugar al compuesto $[(\eta^5-Cp)Rh(\mu-CO)(\mu-Ph_2Ppy)Pt(CH_3)_2]$ 19, figura 1.4. Los grupos alquílicos debilitan fuertemente a los enlaces *trans* a ellos y

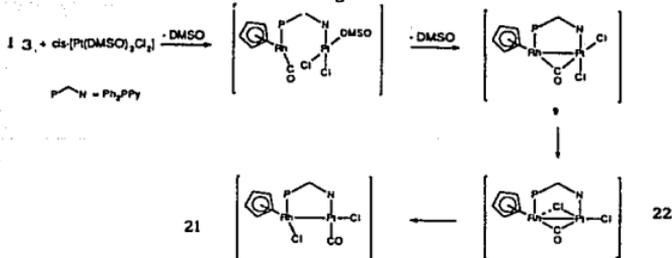
dado que el DMSO es un ligante lábil, éste último es desplazado del Pt dando lugar a un enlace rodio-platino, con un grupo carbonilo puente, no permitiendo la obtención del intermediario 20.

Figura 1.4



La reacción de cis-[PtCl₂(DMSO)₂] con 13 a temperatura ambiente, en disolución de diclorometano, da el complejo heterobimetálico [(η^5 -Cp)RhCl(μ -Ph₂PPy)PtCl(CO)] 21, figura 1.5⁽¹¹⁾.

Figura 1.5



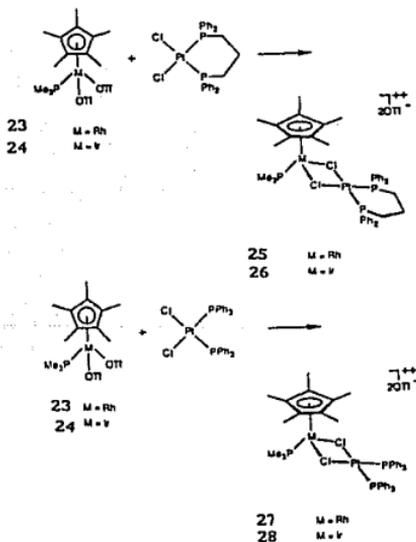
En este caso existe una transferencia de monóxido de carbono del rodio al paladio y de un ligante cloruro del paladio al átomo de rodio pasando por el intermediario 22; aquí podría estar sucediendo un proceso redox intramolecular con transferencia de carga, del rodio al platino, a través del enlace metal-metal. El ligante rígido "de mordida corta" Ph₂PPy, que aproxima a los dos metales, podría ser el factor determinante de este proceso.

En esta reacción se observa la adición oxidativa de complejos de platino(II) ,o también de paladio(II), a un centro rodio(I) con la formación de una especie $Rh^{II}-Pd^I$.

Los complejos que contienen al ligante triflato (trifluorometansulfonato) se han utilizado también como precursores de compuestos heterobimetálicos, figura 1.6⁽¹²⁾.

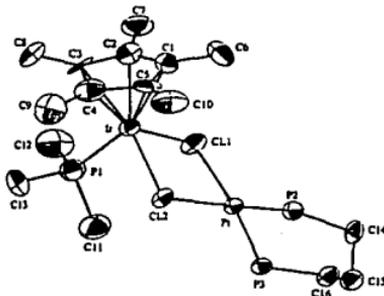
Debido a la gran labilidad de los ligantes triflato, los complejos como 23 y 24 pueden funcionar como ácidos de Lewis con un metal de transición $[(\eta^5-Cp^*)M(PMe_3)]^{2+}$, los cuales interactúan fácilmente con bases de Lewis como el complejo $[cis-Pt(Cl)_2(PR_3)_2]$, vía los ligantes cloruro para proporcionar aductos heterobinucleares.

Figura 1.6

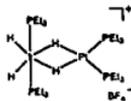


En la figura 1.7 se muestra la estructura molecular obtenida por difracción de rayos-X del catión 26. La distancia Ir-Pt en el puente $\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}$ es de 3.638 Å, demasiado larga para considerar enlace metal-metal⁽¹²⁾. El átomo de Pt se encuentra en un ambiente cuadrado plano y el anillo de seis miembros que contiene al Pt y a los ligantes $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ adopta una conformación de "silla".

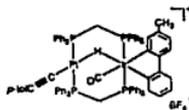
Figura 1.7



Otros tipos de complejos heterobinucleares de Ir-Pt que han sido caracterizados estructuralmente son 29, Complejo de Venanzi, y 30, Complejo de Shaw⁽¹²⁾.



29



30

1.3 Compuestos heterobimetálicos tipo cúmulo o poliédricos

Un cúmulo metálico se puede definir como un grupo de dos o más metales en los cuales hay enlaces directos entre los átomos metálicos; aunque otros autores llaman cúmulos a complejos donde, no necesariamente, existen enlaces metal-metal^(13a). Para fines de este trabajo, se manejará la segunda posibilidad, es decir, los compuestos estudiados se llamarán tipo cúmulo o poliédricos debido a que no se proponen enlaces metal-metal.

Un cúmulo o jaula es en cierto sentido la antítesis de un complejo: en un cúmulo los átomos metálicos definen los vértices de un poliedro, mientras que en el caso clásico de los complejos, los ligantes están unidos a un átomo central. En el cúmulo o jaula no hay un átomo central y la principal característica es que es un sistema de enlaces que conectan a cada átomo directamente con sus vecinos en el poliedro.

En esta sección sólo se estudiarán cúmulos de baja nuclearidad, es decir, aquellos que estén formados de tres y hasta siete átomos metálicos. Los cúmulos de tres átomos metálicos no son estrictamente poliédricos sino que adoptan simplemente una geometría triangular. Los cúmulos tetrametálicos adoptan una geometría tetraédrica y se ejemplifican por $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4]$. Los cúmulos pentametálicos pueden tomar la geometría de alguno de los dos poliedros de cinco vértices: bipirámide trigonal (bpt) o pirámide cuadrada (pc). Ambas estructuras se encuentran en boranos y carboranos así como en $[\text{Os}_5(\text{CO})_{18}]$, bpt, y $[\text{Fe}_5\text{S}_2(\text{CO})_8]$, pc. Los cúmulos con seis átomos metálicos son numerosos y adoptan una geometría octaédrica; algunos ejemplos son $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{18}]$, $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4+}$, así como los cúmulos con halogenuro, M_6X_6 y M_6X_{12} , donde M= Nb, Ta, Mo, W y Re. Otras geometrías menos regulares se conocen para $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$, que es un tetraedro bicoronado, y para $[\text{H}_2\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ el cual es una pirámide cuadrada coronada. Los cúmulos de siete vértices son relativamente raros; la molécula de $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$ es un octaedro coronado, de átomos de osmio, con tres grupos CO sobre cada Os.

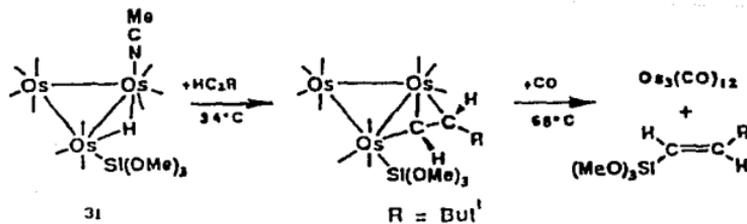
La tendencia a formar cúmulos de átomos metálicos, y a conservarlos, predomina en los metales con muy altas energías de atomización (puntos de fusión y ebullición altos). Así, metales como Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir y Pt, muestran la máxima tendencia a formar cúmulos metálicos.

El tamaño de los orbitales *d* es inversamente proporcional a la carga nuclear efectiva; como se necesita un traslape adecuado de los orbitales *d* para estabilizar el cúmulo metálico, la excesiva contracción de los mismos desestabilizaría al cúmulo y, por lo tanto, las cargas grandes, resultantes de altos estados de oxidación, son desfavorables⁽¹⁴⁾, mientras que los estados de oxidación bajos implican un mayor tamaño de dichos orbitales estabilizando de esta manera la formación de cúmulos.

A continuación se mencionarán algunos cúmulos metálicos de baja nuclearidad.

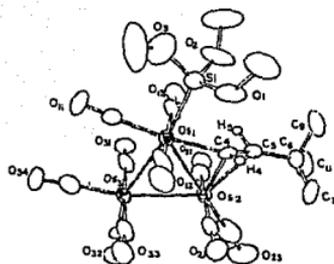
Las reacciones del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})(\text{Si}(\text{OMe})_3)(\mu\text{-H})]$ 31 con alquinos HC_2R ($\text{R} = \text{Bu}^t$, *p*-tolil) produce complejos que bajo tratamiento con CO a 68°C , genera siliolefinas *trans*- $\text{R}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Si}(\text{OMe})_3$ ($\text{R} = \text{Bu}^t$, *p*-tolil)⁽⁶⁾. Este tipo de compuestos son catalizadores adecuados en reacciones de hidrosilación de alquinos, las cuales son un método efectivo para la preparación de alquenisilanos, figura 1.8.

Figura 1.8



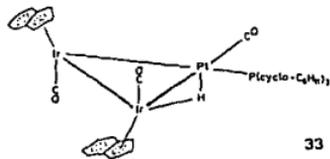
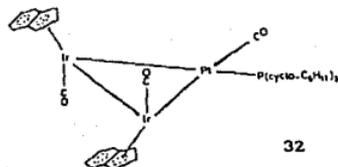
En la figura 1.9 se muestra la estructura molecular del compuesto 31.

Figura 1.9



31

Al hacer reaccionar $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_8\text{H}_7)]$ con el complejo de platino $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{P}(\text{ciclo-C}_6\text{H}_{11})_2)]$ se obtiene el compuesto trimetálico $[\text{Ir}_2\text{Pt}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{ciclo-C}_6\text{H}_{11})_2)_3](\eta\text{-C}_8\text{H}_7)_2$, 32, que al protonarse con un exceso de HBF_4 en Et_2O da lugar al compuesto 33⁽¹⁵⁾.



El cúmulo heptametalico $[\text{PtRh}_6(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 37 se ha sintetizado por diferentes vías⁽¹⁷⁾, haciendo reaccionar directamente las sales de platino, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, y rodio, $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en una relación 1:6, y posteriormente una carbonilación reductiva con metanol. En este caso el rendimiento es bajo por lo que este procedimiento no es conveniente. Se ha obtenido también por medio de una condensación redox, reacción 1.2.

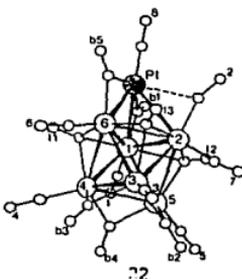


La reacción se llevó a cabo en acetona o tetrahidrofurano, bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, también en estas condiciones los rendimientos fueron bajos por lo que se intentó una nueva alternativa de condensación redox, indicada en la reacción 1.3.



Esta reacción procede rápidamente dando un rendimiento superior al 80% cuando se utiliza THF como disolvente y $[\text{PPN}]^+$ como contraión. El cúmulo está formado por un octaedro deformado de átomos de rodio coronado sobre una cara con un átomo de platino. Este compuesto posee 98 e^- de valencia y es una especie muy reactiva debido, probablemente, a la presencia de un átomo de Pt deficiente de electrones. La estructura molecular se muestra en la figura 1.12.

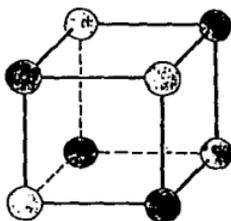
Figura 1.12



Una forma estructural muy común para complejos metálicos polinucleares, es un cubo donde se alternan cuatro metales y cuatro ligantes, el esqueleto tiene la forma M_4L_4 ⁽¹⁸⁾ y es llamado *cubano*. En este arreglo, los átomos metálicos se encuentran lo suficientemente separados como para que no exista traslape entre sus orbitales. Estructuras análogas al *cubano* se observan en los compuestos: $[R_2PCu]_4Cl_4$, $[(OC)_2Mn]_4(OR)_4$ y $[(C_6H_5)(NH_2)_3Ni]_4(OH)_4^{2+}$.

Existen también cúmulos tipo *cubano*⁽¹⁸⁾ en los cuales el orden de enlace metal-metal es la unidad o una fracción de unidad. En este caso el esqueleto es considerado como un tetraedro de cuatro átomos metálicos, con átomos no metálicos coronando las caras triangulares del tetraedro. Ejemplos de compuestos que presentan esta estructura son $[(ON)F_3]_4S_4$ y $[(NC)R_3]_4S_4^{4-}$.

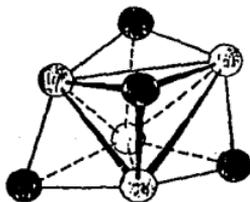
Los esqueletos de los dos tipos de *cubanos* mencionados anteriormente se muestran en la figura 1.13.



Estructura del cubano

○● Átomos metálicos

● Átomos no metálicos



Tetraedro tetracoronado

Capítulo 2. Resultados y discusión

La reacción planteada originalmente era la siguiente:

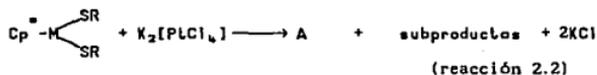


donde M= Ir, Rh



Se deseaba obtener compuestos heterobinucleares con la formación de cloruro de potasio como subproducto. En esos compuestos, los grupos tiofenolatos permanecerían como puentes entre los dos metales y los cloruros serían ligantes terminales.

Experimentalmente la reacción procede de la siguiente manera:



donde M= Ir, Rh



En la mayoría de los casos, se obtiene un producto principal (A) (excepto cuando M es Rh y SR es SC_6F_5 , donde se obtienen dos productos principales) y varios subproductos, estos compuestos se encuentran en cantidades mínimas por lo que no serán estudiados. Toda la discusión se centrará en el producto mayoritario obtenido en cada reacción.

Se observa que la reacción es más complicada que la propuesta originalmente y, también se espera que la naturaleza del compuesto obtenido sea más compleja.

Para determinar la estructura de los compuestos principales se analiza la información espectroscópica para cada uno de ellos, y se plantea una serie de posibles estructuras, basándose en los datos de análisis elemental, peso molecular y conductividad eléctrica obtenidos.

2.1 Generalidades

Para la caracterización de los compuestos obtenidos se obtuvieron los espectros de Infrarrojo ($4000-200\text{ cm}^{-1}$), y de resonancia magnética nuclear para flúor (^{19}F) a temperatura variable en diferentes intervalos (según sea el caso), y de hidrógeno (^1H) a temperatura ambiente. Se obtuvieron los resultados de análisis elemental para carbono, hidrógeno y cloro. Se obtuvieron los valores de conductividad eléctrica para determinar la presencia de especies iónicas o neutras y se determinó el punto de fusión y peso molecular.

Se debe notar que el análisis elemental obtenido experimentalmente para carbono, no se ajusta correctamente a los análisis calculados en todos los productos obtenidos. Esto se debe probablemente, al error causado por la calcinación incompleta de las muestras al realizar el análisis elemental, originado por la estabilidad del enlace $\text{C-F}^{(1,28)}$.

Los espectros vibracionales de todos los productos obtenidos muestran las frecuencias características de cada grupo presente en el compuesto. Dos ejemplos representativos de los espectros de IR se muestran en la figura 2.0.

Para el grupo Cp^{\bullet} , las frecuencias correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-H de los grupos alquílicos se encuentran alrededor de $2980, 2920, 2850\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones de deformación del grupo $-\text{CH}_3$ terminal en $1370-1380\text{ cm}^{-1}$.

Para los grupos fluoroazufrados las vibraciones características son las siguientes: para $-\text{SC}_6\text{F}_5$ las vibraciones de estiramiento C-F se encuentran en $1505-1510, 1470-1480, 1430-1450\text{ cm}^{-1}$; las de deformación en 980 y $940-950\text{ cm}^{-1}$.

Ir-Pt y SC_6F_5



26

Rh-Pt y SC_6F_5H

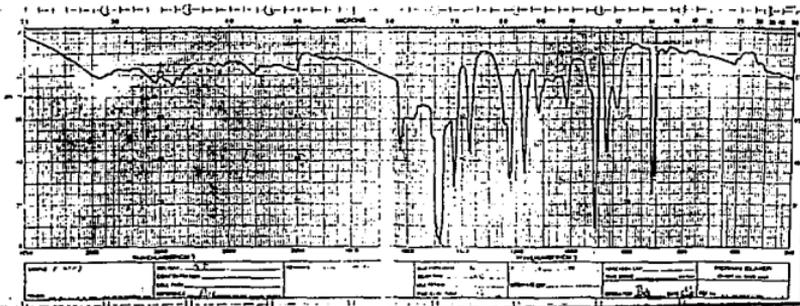


Figura 2.0. Espectros de IR

Para $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ las vibraciones de estiramiento C-F se encuentran en 1625, 1585 y 1480 cm^{-1} , las de deformación en 915 y 870 cm^{-1} y las vibraciones de estiramiento de C-H en sistemas aromáticos se encuentran en 3010-3040 cm^{-1} (19,20,21).

2.2 Compuestos heterobimetálicos de iridio con platino

La reacción que ocurre, sigue el patrón indicado por la reacción 2.2, tanto para el grupo SC_6F_5 como para el $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$.

2.2.1 Con el grupo SC_6F_5

Algunas propiedades físicas, datos analíticos y espectroscópicos del compuesto principal se muestran en la tabla 2.1.

El compuesto presenta un valor de conductividad de 0.5 ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) en acetona, lo que corresponde a un compuesto neutro⁽²²⁾.

En la figura 2.1 se muestra el espectro de RMN de ^1H y en la figura 2.2 los espectros de RMN de ^{19}F a temperatura variable en un intervalo de 40 a -40°C , utilizando como disolvente CDCl_3 .

En el espectro de RMN- ^1H , figura 2.1, se observa en δ 1.604 ppm un singlete correspondiente a los hidrógenos de los metilos del C_p . Aparece un singlete en δ 1.576 ppm el cual corresponde al agua del disolvente y otro en δ 7.27 ppm que se debe a la isotopía del mismo disolvente (CDCl_3 - CHCl_3). En δ 2.2 ppm se observa un singlete debido a la acetona, remanente en el complejo o de cristalización.

En los espectros de RMN- ^{19}F a temperatura variable, figura 2.2, se observa a 40°C una señal ancha entre δ -128 ppm y -130 ppm que corresponde a los átomos de flúor en posición orto al azufre en el anillo aromático de los grupos tiofenolato, entre δ -152 ppm y -155 ppm se encuentran cuatro señales correspondientes a los flúores en posición para y en δ -161.5 ppm y -164 ppm se

Tabla 2.1

Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
de Ir-Pt y SC_6F_5
(experimentales)

Conduct. $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	PM	Análisis Elemental		
		% C	% H	% Cl
0.5	1885	30.98	1.77	3.78
Color	Amarillo claro			
p.f. (°C)	desc. 255			

RMN- ¹ H δ (ppm)	(CDCl ₃) 1.604 (s), Me; Cp [*]			
	(CDCl ₃)	(SC_6F_5)		
RMN- ¹⁹ F δ (ppm)	40°C	-129(a), o-F -152(a) -153(a) -155(t) -156.5(t)	-161.5(a) -162(a) -163(a) -164(t)	
	20°C	-129(a), o-F -150(a) -151.5(a) -154.5(a) -156.5(t)	-161.5(a) -162(a) -162.5(a) -164(a)	
	0°C	-129(a), o-F -150(a) -151.5(a) -154.5(a) -156.5(a)	-161.5(a) -162(a) -162.5(a) -164(a)	
	-20°C	-124.5(a) -126.5(a) -133(a) -134.5(a)	-149(a) -151(a) -154(a) -156(a)	-161(a) -164(a)
	-40°C	-124.5(a) -126.5(a) -133(a) -134.5(a)	-149.5(a) -150.5(t) -154(t) -155.5(a)	-160.5(a) -161.5(a) -163(a) -164(a)

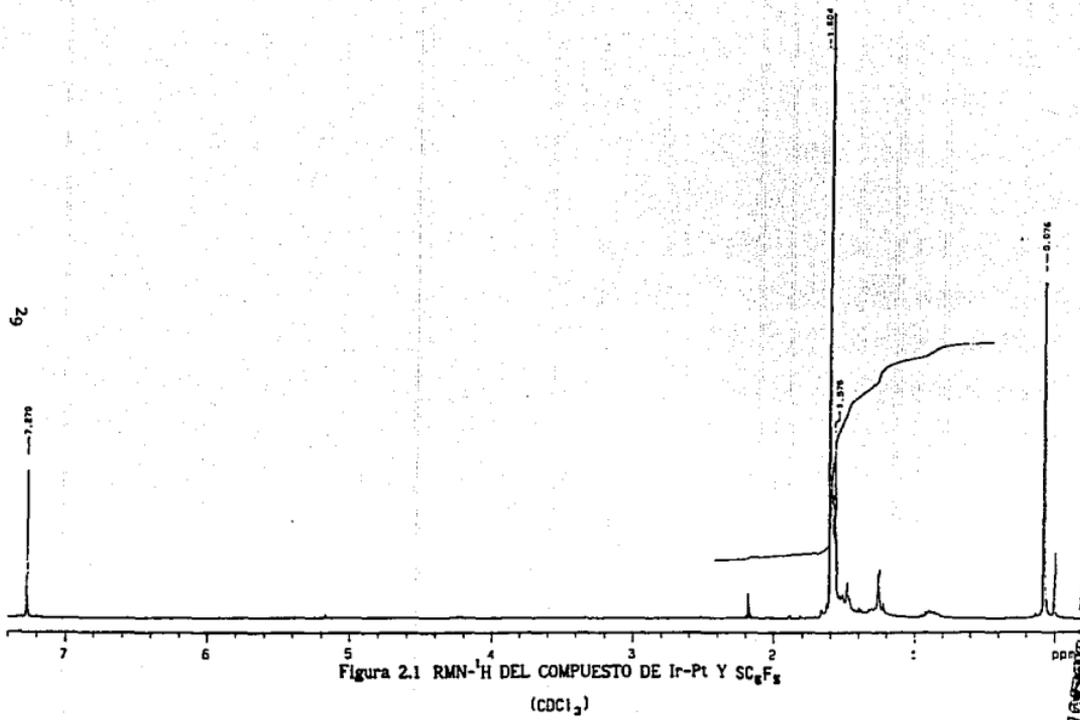
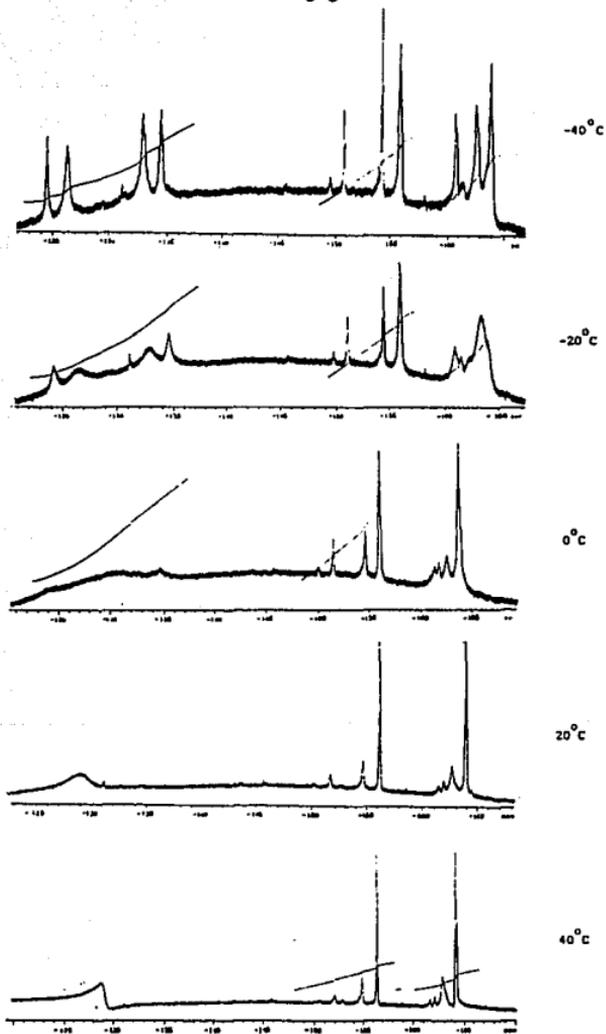


Figura 2.1 RMN-¹H DEL COMPUESTO DE Ir-Pt Y SC₆F₅
(CDCl₃)

ESTÁ TESTEADO POR
SERVICIO DE LA
BIBLIOTECA
MUSEO DE LA
CIENCIA

Figura 2.2 RMN DE ^{19}F PARA EL COMPUESTO DE IRIDIO CON PLATINO Y SC_6F_5

CDCl_3



observan también cuatro señales para los átomos de flúor en posición *meta*. Estos dos grupos de cuatro señales cada uno, nos indican que existen cuatro tipos diferentes de átomos de flúor en posición *para* y cuatro diferentes en posición *meta* en el producto.

A 20°C el espectro es muy similar, pero a 0°C la señal para los flúores en posición *orto* se ha ensanchado, haciéndose muy débil (coalesce), mientras que los otros dos grupos de señales se conservan iguales. Conforme se disminuye la temperatura van apareciendo cuatro señales para los átomos de flúor en posición *orto* hasta que a -40°C se observan cuatro señales para estos átomos, cuatro para los átomos de flúor en *para* y cuatro para los *meta*.

De acuerdo con los resultados discutidos, complementados con un ajuste entre análisis elemental y peso molecular, tablas 2.1 y 2.2, es posible proponer tres estructuras. Estas tres alternativas se muestran en la figura 2.3.

El análisis elemental y peso molecular calculados para cada una de las estructuras mostradas en la figura 2.3 se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2
Análisis elemental y peso molecular calculados
para las estructuras A, B y C

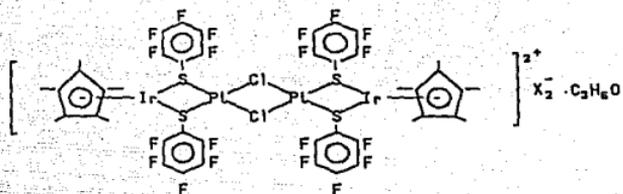
Estructura	PM	Análisis Elemental		
		%C	%H	%Cl
A	2041	27.65	1.78	6.95
B	2041	27.65	1.78	6.95
C	1986	28.42	1.83	3.57

* ver sección 2.1

Figura 2.3

Estructuras posibles para el compuesto de Ir-Pt y SC_6F_5

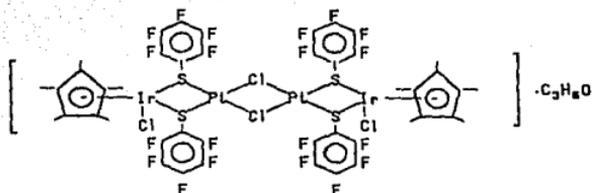
Estructura A



X = Cl

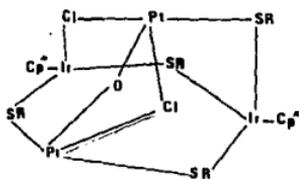
C_2H_6O = acetona

Estructura B



C_2H_6O = acetona

Estructura C



R = C_6F_5

Estructura A

El análisis elemental y el peso molecular calculados para esta molécula, figura 2.3(A), no son muy cercanos a los encontrados experimentalmente, tablas 2.1 y 2.2. Esta posibilidad queda, en principio, descartada ya que no es una especie neutra, y por lo tanto, no es consistente con el valor de conductividad eléctrica encontrado. Adicionalmente, sería necesario un contraión para compensar dichas cargas, en este caso se propone que sean cloruros.

Debe notarse que suponiendo que en esta estructura lineal la geometría alrededor de los platinos es cuadrada plana, existirían cuatro conformeros diferentes: el primero cuando todos los grupos tiofenolatos se encuentran orientados hacia arriba del plano de los platinos; el segundo cuando dos se encuentran hacia arriba y dos hacia abajo del plano; el tercero cuando tres grupos tiofenolatos están orientados hacia arriba del plano y uno hacia abajo y por último cuando están intercalados hacia arriba y abajo del plano de los platinos. Esto correspondería razonablemente a lo observado en RMN.

Estructura B

Esta posibilidad se obtiene al aumentar un ligante cloruro en la esfera de coordinación de cada uno de los Iridios de la estructura A, figura 2.3(B).

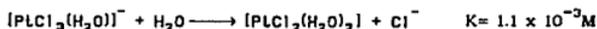
En este caso la molécula sería neutra pero el peso molecular se aleja del encontrado experimentalmente y el análisis elemental no sería consistente, especialmente para el cloro, tablas 2.1 y 2.2. Adicionalmente tampoco se observan señales para M-Cl terminal en los espectros de IR.

Estructura C

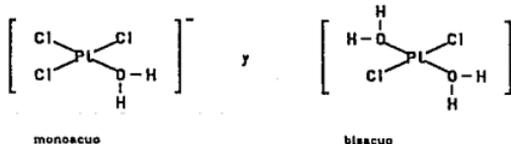
La otra posibilidad es un cúmulo tetrametálico, con los átomos metálicos en los vértices de un tetraedro, como se muestra en la figura 2.3(C).

Los datos de análisis elemental se muestran en las tablas 2.1 y 2.2. La principal característica de este cúmulo es que se propone la inserción de un átomo de oxígeno cargado negativamente, con el fin de compensar la carga positiva de los átomos metálicos.

La presencia de un oxígeno en la molécula de tipo cúmulo se apoyaría en que la hidrólisis del $[P\text{Cl}_4]^{2-}$ es grande a 25°C (aunque la velocidad es lenta)^(12b):



así que una solución 10^{-3}M de $K_2[P\text{Cl}_4]$ al equilibrio contiene sólo el 5% de $[P\text{Cl}_4]^{2-}$ con 53% de la especie monoacuo y 42% de la especie bisacuo. Por lo tanto, las especies que se encuentran en disolución y que realmente reaccionan, pudiendo ser éstas la fuente de oxígeno son:



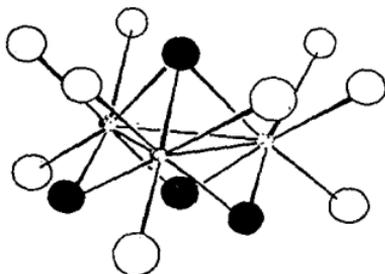
Algunos ejemplos de compuestos donde se presenta la inserción de átomos de oxígeno se mencionan a continuación.

Al mezclar, en condiciones acuosas, cantidades equimolares de Mo^{III} y Mo^{V} puede ser generado Mo^{IV} . Sin embargo, la ecuación química correcta es más complicada de lo que se espera, debido a que el Mo^{IV} es trinuclear:



Se ha determinado que el ión acuoso Mo^{IV} es realmente $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ (23) y su estructura se muestra en la figura 2.4.

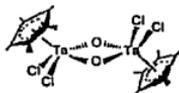
Figura 2.4



○ Átomos de molibdeno ● Oxígeno ○ Otros ligandos

Al hacer reaccionar una disolución saturada de $[\text{Cp}_2\text{TaCl}_2(\text{PMo})_2]$ en tolueno con 1 atm. de CO_2 se obtiene un óxido del medio-sandwich en un 40% de rendimiento, figura 2.5. La reacción se lleva a cabo en 16 h. y 25°C (24).

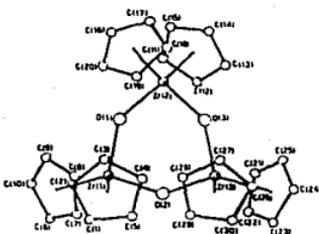
Figura 2.5



Esta reacción involucra una disociación formal de CO_2 en "O" y "CO". La formación del "CO" se confirma por la presencia del compuesto $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{CO})_4(\text{PMe}_2)]$ como subproducto. Se realizaron intentos al realizar esta reacción con otras fuentes potenciales de oxígeno, por ejemplo, NO, Me_2NO , N_2O , Me_2SO y H_2O , pero no funcionaron.

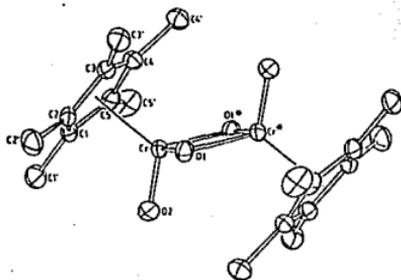
El complejo de zirconio $[\text{Cp}^* \text{Zr}(\text{CO})_2]$ reacciona con CO_2 para formar el trímero cíclico $[\text{Cp}^*_2\text{ZrO}]_3$ ⁽²⁵⁾, el cual no tiene precedentes tanto en la química del zirconio como en la del ciclopentadienilo. Su estructura molecular se muestra en la figura 2.6.

Figura 2.6



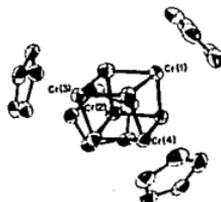
Al agitar una disolución de $[\text{Cp}^* \text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}]$, saturada de oxígeno, en tolueno (sin irradiación), se obtiene un complejo dinuclear rojo cuya estructura molecular se muestra en la figura 2.7 ⁽²⁶⁾. En este compuesto el cromo presenta un estado de oxidación formal de +5.

Figura 2.7



Tratando una disolución en tolueno de $[Cp_2Cr]$, con un equivalente de N_2O , seguido de una sublimación a $275-300^\circ C$ y una recristalización de hexano del sublimado, se obtiene un cúmulo tetraédrico deformado $[CpCrO]_4$. La estructura molecular se presenta en la figura 2.8⁽²⁷⁾.

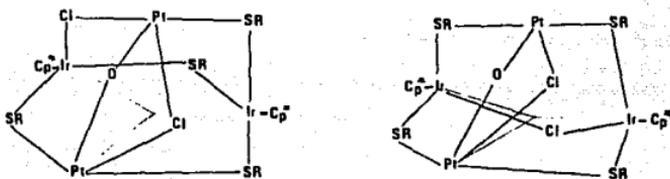
Figura 2.8



Los átomos de Cr forman un tetraedro deformado, coronados por los grupos Cp y con los átomos de oxígeno sobre cada una de las caras del tetraedro.

Para la estructura poliédrica propuesta en este caso, existirían dos isómeros donde, los cuatro grupos tiofenolatos son diferentes, figura 2.9. La molécula es neutra y el análisis elemental y peso molecular calculados corresponden a los encontrados experimentalmente.

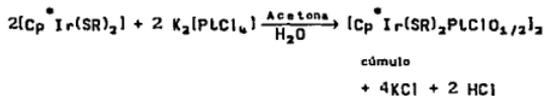
Figura 2.9



Considerando lo expuesto anteriormente la fórmula molecular propuesta para este compuesto es la siguiente:



La reacción sería:



En esta reacción ocurre la producción de HCl, por lo que las aguas madres deben ser ácidas; el pH medido con papel indicador dio un valor de 2, lo cual es consistente con la reacción anterior. En base a esto, se propone que el producto sea probablemente un cúmulo tetrametalíco como los mostrados en la figura 2.4. Para poder saber con seguridad cual de los dos cúmulos es, se requeriría obtener la estructura mediante difracción de rayos-X de cristal único.

2.2.2 Con el grupo $^{-}\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$

Los datos espectroscópicos y analíticos así como las propiedades físicas del compuesto principal, se encuentran en la tabla 2.3. La RMN- ^1H se muestra en la figura 2.10 y en la figura 2.11 la RMN- ^{19}F a temperatura variable en un intervalo de 40° a -40°C utilizando CDCl_3 como disolvente. En la figura 2.14 se presenta la RMN- ^{19}F a temperatura variable en un intervalo de 20° a -90°C utilizando acetona deuterada como disolvente.

El compuesto no presenta conductividad eléctrica, lo que corresponde a una especie neutra⁽²²⁾, $0.0 (\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$. En el espectro de RMN- ^1H se observa en δ 1.592 ppm un singulete que corresponde a los hidrógenos de los metilos del pentametilciclopentadienilo y en δ 6.9 ppm se encuentra un multiplete debido al hidrógeno en posición *para* del anillo del grupo tetrafluorotiofenolato.

En la RMN- ^{19}F se observa a 40°C una señal ancha entre δ -128 y -130 ppm la cual se asigna a los átomos de flúor en posición *orto* al azufre del anillo del grupo tiofenolato y en δ -141.4 ppm se encuentra un multiplete ancho debido a los flúores en posición *meta*. Nuevamente al bajar la temperatura hasta 0°C la señal debida a los flúores en posición *orto* coalesce, mientras que la otra se va ensanchando gradualmente. Conforme se sigue disminuyendo la temperatura van apareciendo tres señales en la zona de los flúores en posición *orto*, entre -126 y -135 ppm, y tres en la zona de los flúores en *meta*, entre -138 y -142 ppm. Lo anterior nos indica que hay tres tipos diferentes de grupos tiofenolato en el compuesto.

En forma análoga al caso con el grupo $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$, se pueden proponer tres tipos de estructuras diferentes. Estas posibilidades se presentan en la figura 2.12.

Tabla 2.3

Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
de Ir-Pt y SC_6F_8H
(experimentales)

Conduct. $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	PM	Análisis Elemental		
		% C	% H	% Cl
0.0	1516	31.83	2.08	6.56
Color	Amarillo claro			
p. f. ($^{\circ}\text{C}$)	desc. 260			

RMN- ^1H δ (ppm)	(CDCl_3)	1.592(s), Me; Cp°	6.9(M), H; SC_6F_8H (SC_6F_8H)
(CDCl_3)	40 $^{\circ}\text{C}$	-129 (a), o-F -141.4 (M), m-F	
	20 $^{\circ}\text{C}$	-129 (a), o-F -141.4 (M), m-F	
RMN- ^{19}F δ (ppm)	0 $^{\circ}\text{C}$	La señal para o-F coalesce -140.6 (a), m-F	
	-20 $^{\circ}\text{C}$	-127 (a) { o-F -133 (a) { -135.1 (a) {	-141.1 (a) { m-F -138.2 (a) {
	-40 $^{\circ}\text{C}$	-126.8 (a) { o-F -133.2 (a) { -135 (a) {	-138 (a) { m-F -140 (a) { -142 (a) {

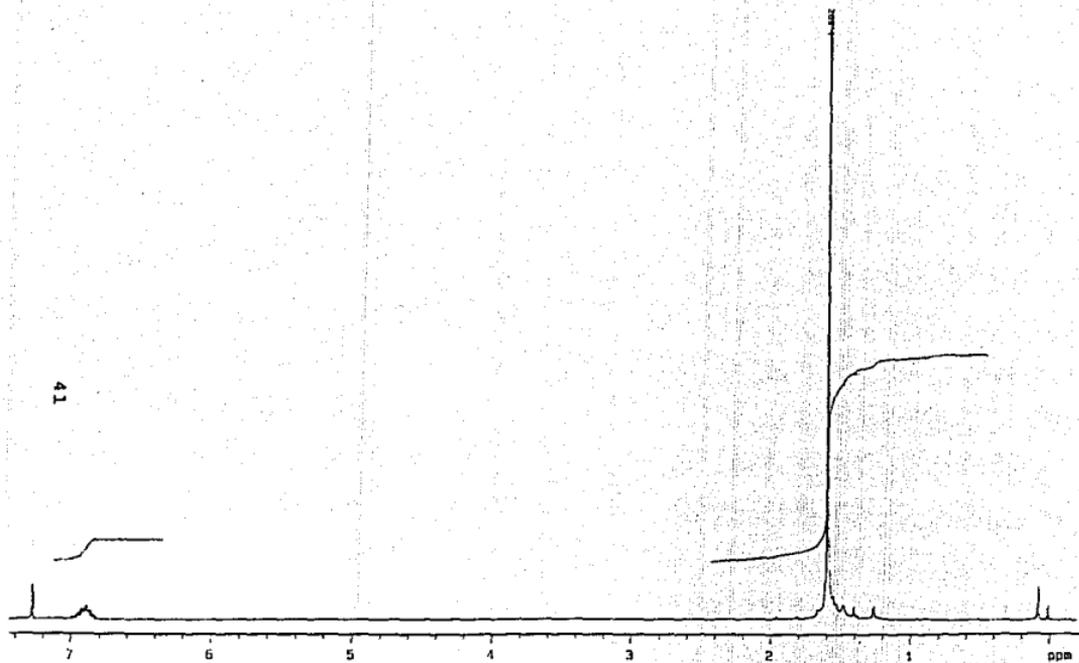


Figura 2.10 RMN- ^1H DEL COMPUESTO DE Ir-Pt Y $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}$
(CDCl_3)

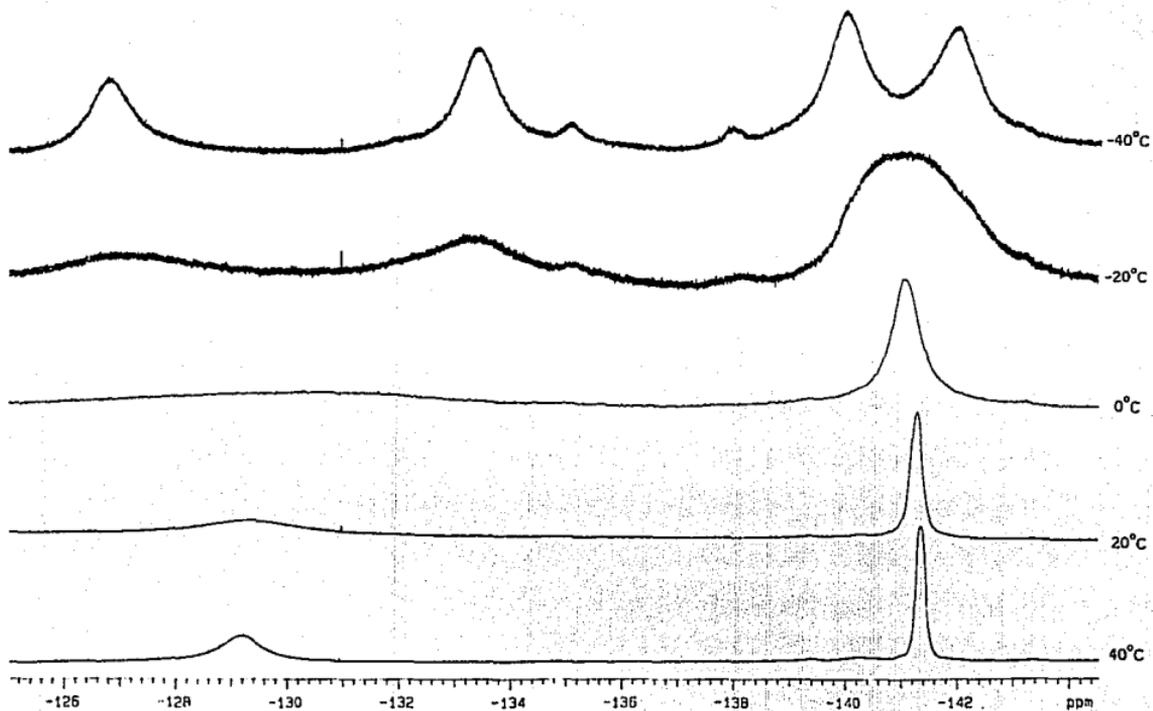
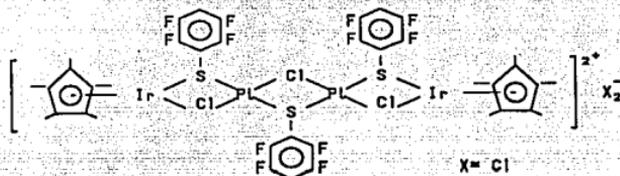


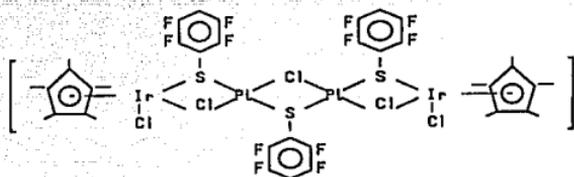
Figura 2.11 RMN- ^{19}F DEL COMPUESTO DE Ir-Pt Y $\text{SC}_8\text{F}_8\text{H}$
(CDCl_3)

Figura 2.12
Estructuras posibles para el compuesto de Ir-Pt-SC₆F₄H

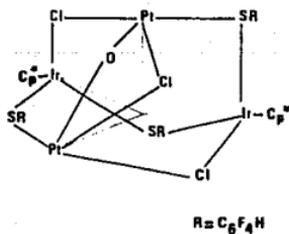
Estructura D



Estructura E



Estructura F



El análisis elemental y peso molecular calculados para las estructuras D, E y F, figura 2.12, se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4
Análisis elemental y peso molecular calculados
para las estructuras D, E y F

Estructura	PM	Análisis Elemental		
		%C	%H	%Cl
D	1765	25.85	1.88	10.04
E	1765	25.85	1.88	10.04
F	1710	26.68	1.94	6.21

* ver sección 2.1

Estructura D

En esta estructura el análisis elemental y peso molecular calculados no son muy cercanos a los experimentales, tablas 2.3 y 2.4; para esta molécula hay también tres conformeros diferentes (*syn-anti*). Suponiendo que la geometría alrededor de los platinos es cuadrada plana, los grupos tiofenolatos se pueden encontrar en tres posiciones diferentes: la primera cuando los tres se encuentran hacia arriba (o hacia abajo) del plano, conformero *syn-syn*; la segunda cuando uno de estos grupos está orientado hacia arriba y los otros dos hacia abajo del plano, conformero *anti-syn*; y por último cuando se encuentran intercalados, uno arriba, otro abajo y el otro hacia arriba del plano, conformero *anti-anti*. Figura 2.12.

Esta posibilidad puede ser descartada debido a que la especie sería iónica (carga 2+) y la conductividad eléctrica nos indica que se trata de un compuesto neutro.

Estructura E

Análogamente al compuesto con el grupo pentafluorotiofenolato, se podrían colocar los cloruros en la esfera de coordinación de los metales de la estructura D, obteniéndose una estructura como la mostrada en la figura 2.12(E).

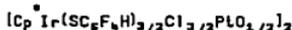
Nuevamente se tienen tres conformeros diferentes, ahora la molécula es neutra pero el análisis elemental y peso molecular calculados no corresponden a los experimentales, por lo que esta estructura también es descartada, tablas 2.3 y 2.4.

Estructura F

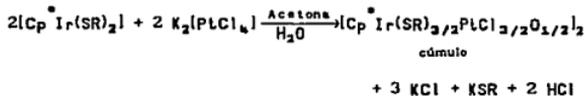
La otra posibilidad es también, como en el caso anterior, un cúmulo tetrametálico, figura 2.12(F); ahora la estructura tendría seis isómeros posibles, en los cuales los tres grupos tiofenolatos son diferentes y por lo tanto estén de acuerdo con lo encontrado en RMN-¹⁹F, figura 2.11.

En estas estructuras se propone nuevamente la inserción de un grupo O²⁻ para compensar la carga positiva. El análisis elemental y peso molecular se muestran en las tablas 2.3 y 2.4.

Aunque el análisis elemental no es satisfactorio en carbono, debido probablemente a una impureza de silicón (ver espectro de RMN-¹H, 0.076 ppm, figura 2.10), se propone esta molécula como la más probable. Se propone la siguiente fórmula molecular:

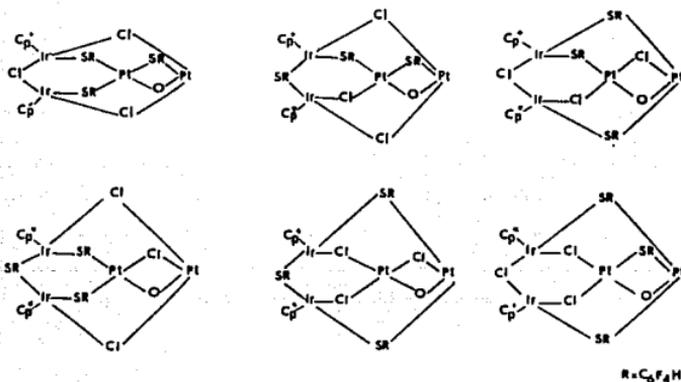


La reacción sería:



Esta estructura poliédrica tendría seis isómeros diferentes tal y como se muestra en la figura 2.13.

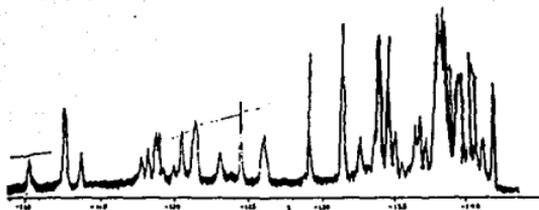
Figura 2.13
Isómeros del compuesto con estructura poliédrica de Ir-Pt y SC_6F_4H



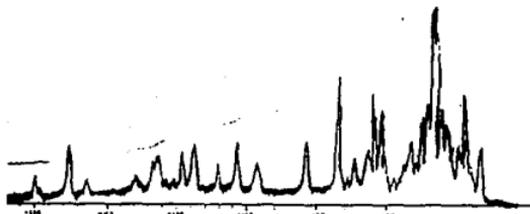
Si tomamos en cuenta que todos los isómeros de la estructura de tipo cúmulo existen en disolución, el espectro de RMN-¹⁹F a menor temperatura sería muy complejo, tal y como se observa en la figura 2.14; estos espectros se corrieron en un intervalo de 20° a -90°C en acetona deuterada, con el objetivo de alcanzar una mayor rigidez en la molécula y así tener una mejor información acerca de los diferentes grupos tiofenolatos presentes en la misma. A 20°C se observa una señal ancha, muy débil en δ -127 ppm debida a los fluores en posición *-orto* y en δ -140 una bien definida, con un pequeño hombro, para los átomos de flúor en posición *-para*. Conforme se va disminuyendo la temperatura va apareciendo una serie de señales tanto en la zona de los *-orto* como en la de los *-para*; a -50°C se observan con más claridad estas señales y a -90°C se distinguen ya perfectamente la serie de 13 señales para los fluores en posición *-orto* y las 13 señales principales para los *-para*.

Figura 2.14. RMN-¹⁹F del compuesto de Ir-Pt y SC₂F₆H

Acetona deuterada



-90°C



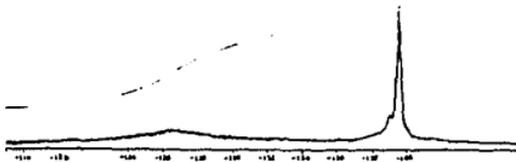
-70°C



-50°C



-45°C



20°C

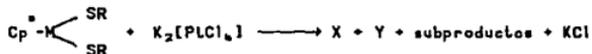
Este patrón de señales nos indica que en disolución existen al menos 13 tipos diferentes de grupos tiofenolatos, lo que nos hace suponer que hay varios isómeros interconvirtiéndose, de tal manera que sea posible tener ese número grande de distintos ambientes para los átomos de flúor.

Lo anterior implica que para saber exactamente la estructura de este compuesto, sería necesaria la difracción de rayos-X de cristal único.

2.3 Compuestos heterobimetálicos de rodio con platino

2.3.1 Con el grupo $^{-}SC_6F_5$

Esta reacción sigue el patrón indicado por la reacción 2.2, pero en este caso se observan dos productos principales obtenidos en las mismas proporciones. En primer lugar se hará la discusión completa relacionada con uno de ellos y posteriormente la discusión del otro compuesto obtenido.



Producto X

El primer producto (X) es de color rojo-naranja, los correspondientes datos espectroscópicos y analíticos se muestran en la tabla 2.5. Este compuesto presenta una conductividad de $1.9 \text{ } (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ en acetona, lo que corresponde a una especie neutra⁽²²⁾. En la figura 2.15 se muestra el espectro de RMN- 1H a $20^\circ C$, y en la figura 2.16 la RMN- ^{19}F a T.A.

En el espectro de RMN- 1H se observa una serie de señales entre δ 0.86 y 1.59 ppm que corresponden a varios tipos de grupos Cp^* ; ésto nos indica que pueden existir varios especíes, interconvirtiéndose, en disolución. La señal más intensa se encuentra en 1.59 ppm y se debe a los hidrógenos de los metilos

Tabla 2.5

Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
de Rh-Pt y SC_6F_8 (X)
(experimentales)

Conduct. $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	PM	Análisis Elemental		
		% C	% H	% Cl
1.9	1649	34.76	1.93	3.72
Color	Rojo-naranja			
p. f. ($^{\circ}\text{C}$)	160; desc. 230			

RMN- ^1H δ (ppm)	(CDCl_3) 1.592(s), Me; Cp [*] 1.587(s), Me; Cp [*]	(SC_6F_8)
(CDCl_3)	-126.5 (a)	o-F
	Varias señales entre -129 y -134	
RMN- ^{19}F δ (ppm)	Varias señales entre -145 y -154; p-F	
	Varias señales entre -157 y -162; m-F	

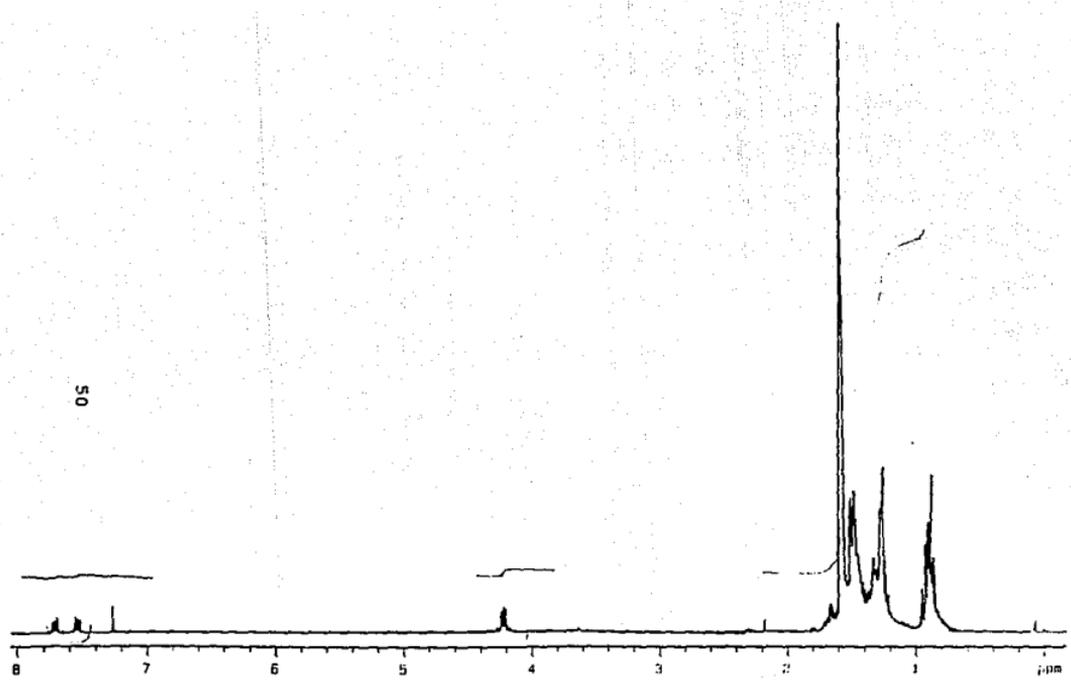


Figura 2.15 RMN- ^1H DEL COMPUESTO DE Rh-Pt Y Sc_2F_8
(CDCl_3)

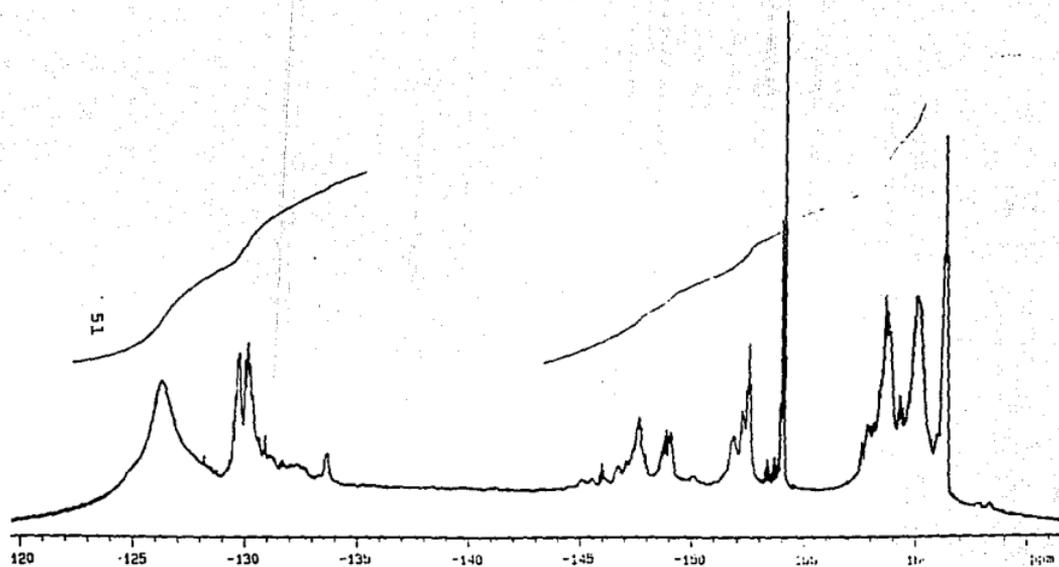


Figura 2.16 RMN- ^{19}F DEL COMPUESTO DE Rh-Pt Y SC_6F_5
(CDCl_3)

del grupo C_p^* más abundante. En δ 1.261 y 4.2 ppm aparecen dos multipletes los cuales son asignados al isopropanol de cristalización (ver sección 3.4.2.1).

En el espectro de RMN- ^{19}F , figura 2.16, se observan varias señales entre δ -125 y -134 ppm correspondientes a los átomos de flúor en posición *orto* del anillo pentafluorotiofenolato; en δ -145, -147.5, -148.5, -149, -152 y -154 ppm se observan señales anchas asignadas a los flúores en posición *para*; y entre δ -155.5 y -162.5 se encuentra otro grupo de señales anchas correspondientes a los flúores en posición *meta*.

De igual manera que con los compuestos de iridio y platino se pueden proponer tres tipos diferentes de estructuras, las cuales se presentan en la figura 2.17. El análisis elemental y peso molecular calculados para estas posibilidades, G, H, I, se muestran en la tabla 2.6.

Tabla 2.6
Análisis elemental y peso molecular calculados
para las estructuras G, H, I

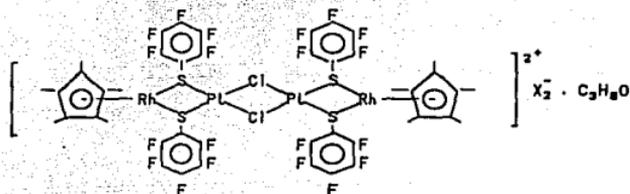
Estructura	PM	Análisis Elemental		
		%C	%H	%Cl
G	1865	30.27	2.05	7.60
H	1865	30.27	2.05	7.60
I	1809	31.19	2.11	3.95

* ver sección 2.1

Figura 2.17

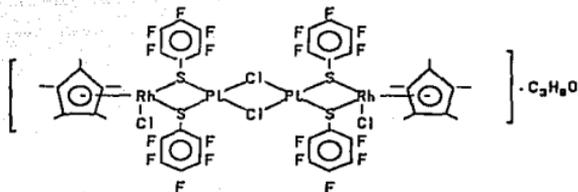
Estructuras posibles para el compuesto de Rh-Pt y SC_6F_5 (X)

Estructura G



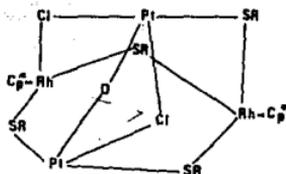
X = Cl
 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ = 2-propanol

Estructura H



$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ = 2-propanol

Estructura I



$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$

Estructura G

Esta molécula es iónica y no corresponde al valor encontrado para la conductividad eléctrica, por lo que puede quedar descartada. Adicionalmente el análisis elemental calculado no corresponde con el encontrado experimentalmente, tablas 2.5 y 2.6.

Estructura H

Al igual que en los compuestos de iridio con platino, se pueden agregar un cloruro en la esfera de coordinación de cada metal; ahora, el compuesto sería neutro pero el análisis elemental calculado tampoco sería satisfactorio al compararlo con el experimental, principalmente en cloro, tablas 2.5 y 2.6. Por lo mencionado anteriormente, las estructuras lineales quedan descartadas.

Estructura I

La otra posibilidad es nuevamente una estructura de tipo cúmulo tetrametálico, donde los cuatro átomos de metal se encuentran en los vértices de un tetraedro, figura 2.17(1).

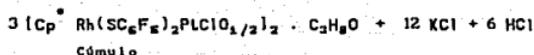
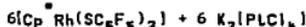
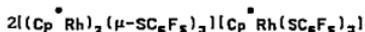
El análisis elemental experimental se muestra en la tabla 2.5 y el calculado en la 2.6. La molécula de 2-propanol proviene del proceso de purificación del producto en la cromatografía en columna, con la gel de sílice desactivada con 5% p/p de 2-propanol (ver sección 3.4.2.1).

La fórmula molecular propuesta es la siguiente:



donde $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ = 2-propanol

la reacción en este caso sería la siguiente:



donde $C_3H_8O = 2$ -propanol

Análogamente a los compuestos con iridio y platino, se propone la presencia de un grupo D^{2-} para compensar la carga positiva. Para esta molécula también existirían una gran variedad de especies interconvirtiéndose en disolución, como lo demuestra la RMN- ^{19}F a temperatura ambiente, figura 2.16. Seguramente, al igual que con los compuestos de Ir y Pt, al disminuir la temperatura se observará una gran cantidad de señales para los diferentes tipos de flúores (*orto*, *para*, *meta*).

Nuevamente se propone esta estructura como la más probable, debido a que el análisis elemental y peso molecular experimentales son los que corresponden mejor con los calculados. Además esta molécula es una especie neutra tal y como lo indica el valor de conductividad eléctrica.

Producto Y

El otro compuesto obtenido en esta reacción es de color naranja y presenta una conductividad eléctrica, en acetona, de $34.2 (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ lo que corresponde, en principio, a una especie neutra⁽²²⁾. Los datos espectroscópicos y analíticos correspondientes se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7

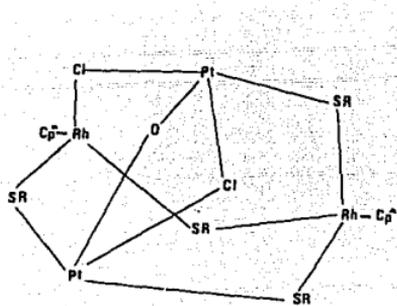
Datos analíticos y espectroscópicos de la mezcla
de compuestos (Y)
(experimentales)

Conduct. $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	PM	Análisis Elemental		
		% C	% H	% Cl
34.2	2135	33.74	2.37	3.91
Color	Anaranjado			
p.f. (°C)	150-155; desc. 230			

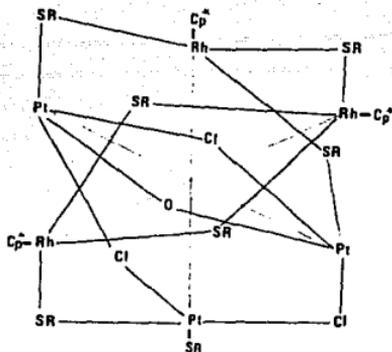
RMN- ¹ H δ (ppm)	(CDCl ₃) Varias señales entre 0.8 y 1.6	4.2(M); 2-prop. (SC ₆ F ₈)
(CDCl ₃)	Varias señales entre -125 y -134; o-F	
RMN- ¹⁹ F δ (ppm)	Varias señales entre -145 y -154; p-F	
	Varias señales entre -157 y -162.5; m-F	

El análisis elemental para el producto, tablas 2.7 y 2.8, conviene tanto para una especie tetrametálica como para una hexametálica, figura 2.18, y el peso molecular obtenido experimentalmente está entre los pesos moleculares calculados de las dos especies.

Figura 2.18
Mezcla de cúmulos



Cúmulo tetrametálico



Cúmulo hexametálico

Las fórmulas moleculares propuestas serían las siguientes:



y



Las dos especies (tetrametálica y hexametálica) posiblemente se encuentran interconvirtiéndose en disolución, siendo en este caso difícil el obtener la molécula hexametálica en forma pura y, al realizar el análisis elemental sólo se detecta un promedio de las dos.

En la estructura tetrametálica los átomos metálicos se encuentran en los vértices de un tetraedro, y se propone la inserción de un grupo O^{2-} proveniente del agua para compensar la carga positiva (ver sección 2.2.1). En la molécula hexametálica, los átomos de rodio y platino están en los vértices de un octaedro. En este caso también se propone la inserción de un grupo O^{2-} , también proveniente del agua, con el propósito de compensar la carga positiva; ambas estructuras tienen dos moléculas de 2-propanol de cristalización.

Tabla 2.8
Análisis elemental para la mezcla de compuestos
de Rh-Pt- SC_2F_6

Especie	P M		Análisis elemental					
			% C		% H		% Cl	
	T	E	T	E	T	E	T	E
Tetrametálica	1869		32.11		2.48		3.79	
Hexametálica	2986		31.91		2.09		3.68	
		2135		33.74		2.37		3.91

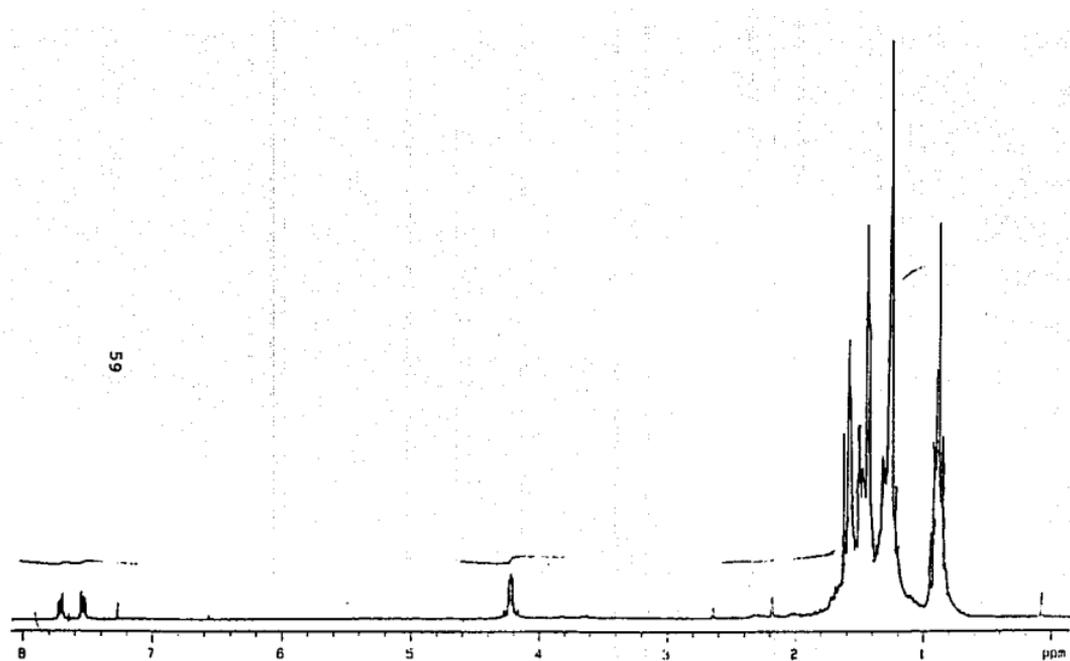


Figura 2.19 RMN- ^1H DE LA MEZCLA DE CUMULOS
Rh-Pt Y SC_6F_5
(CDCl_2)

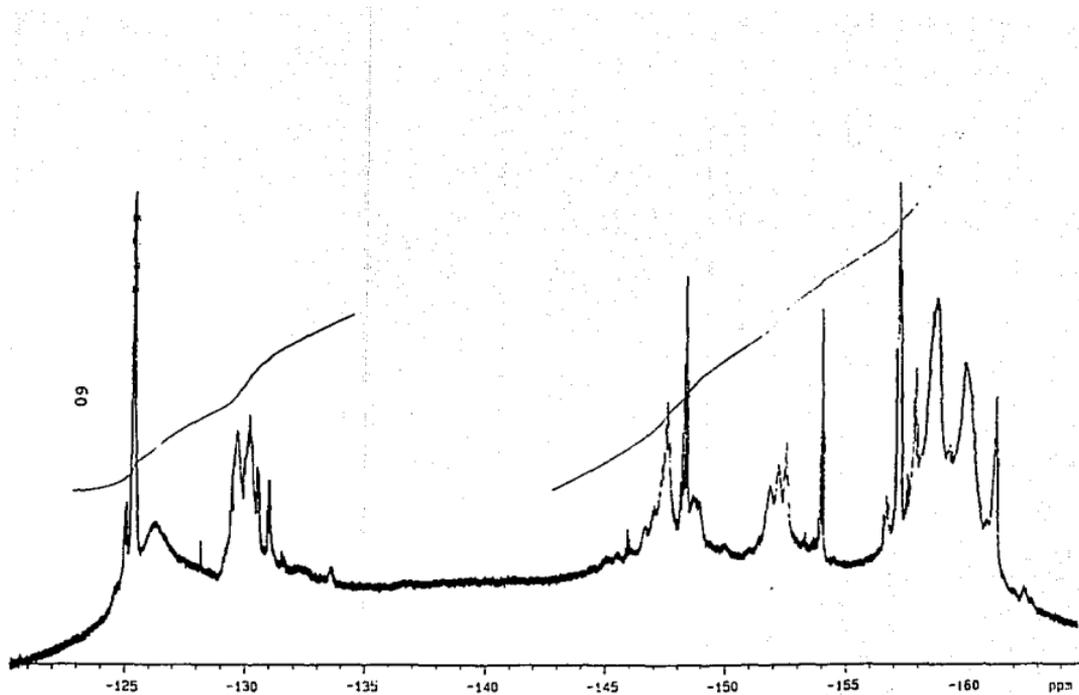
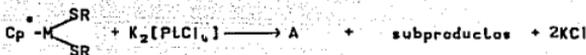


Figura 2.20 RMN- ^{19}F DE LA MEZCLA DE CUMULOS
DE Rh-Pt Y SC_6F_5 (CDCl_3)

En la figura 2.19 se muestra la RMN-¹H para este compuesto y en la figura 2.20 la RMN-¹⁹F a temperatura ambiente.

2.3.2 Con el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}$

Con este grupo se obtiene el patrón indicado por la reacción 2.2.



Los datos espectroscópicos y analíticos se encuentran en la tabla 2.9. El compuesto presenta una conductividad de 1.7 ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) en acetona, lo que corresponde a una especie neutra⁽²²⁾; la RMN-¹H se muestra en la figura 2.21 y la RMN-¹⁹F en la figura 2.22.

En el espectro de RMN-¹H se observan varios singuletes, debidos probablemente a varios tipos de hidrógenos en los metilos del Cp. El de mayor intensidad se encuentra en δ 1.58 ppm y los demás en δ 1.477 y 1.608 ppm. Se observa un multiplete n δ 6.85 ppm correspondiente al hidrógeno en posición *-para* del grupo tetrafluorotiofenolato. Hay otro singulete en δ 1.543 ppm correspondiente al agua del disolvente; un singulete en 2.2 ppm debido a la acetona remanente y en δ 7.3 ppm un singulete que se debe a la isotopía del CHCl_3 - CDCl_3 .

La RMN-¹⁹F, figura 2.22, se corrió a temperatura variable en un intervalo de 22°C a -50°C. A temperatura ambiente se observa una señal ancha en δ -124 ppm correspondiente a los fluores en posición *orto* del anillo del grupo tetrafluorotiofenolato y un grupo de señales entre δ -134 y -138.4 ppm asignados a los fluores en posición *meta*. Al disminuir la temperatura van apareciendo más señales en la zona de los átomos de flúor en posición *orto* y la señal asignada para los *meta* se va ensanchando, hasta que a -50°C se observan seis señales para los fluores en posición *orto* y se pueden asignar cinco señales para

Tabla 2.9

Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
de Rh-Pt y SC_6F_8H

Conduct. $\Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1}$	PM		Análisis Elemental					
	T	E	% C		% H		% Cl	
			T	E	T	E	T	E
1.7	2544	2336	31.16	32.83	2.02	2.02	6.57	6.20
Color	Rojo							
p.f. ($^{\circ}\text{C}$)	195-200; desc. 230							

RMN- ^1H δ (ppm)	(CDCl_3)	6.85 (M); H, SC_6F_8H		1.477 (M); $\text{CH}_2 \cdot \text{Cp}^*$	
		7.3 (s); H, $\text{CDCl}_3 - \text{CHCl}_3$		1.543 (s); H_2O , disolv.	
		2.2 (s); H, acetona		1.583 (s) $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{Cp}^* \\ 1.608 (s) \end{array} \right.$	
(CDCl_3)	22 $^{\circ}\text{C}$	-124 (a), o-F -136.1 (a), m-F		(SC_6F_8H)	
	0 $^{\circ}\text{C}$	-124(a) -128.2(d) } o-F -130.4(d)		Entre -134 y -138.4 varias señales; m-F	
RMN- ^{19}F δ (ppm)	-20 $^{\circ}\text{C}$	-116(a) -119(a) } o-F -125(a) -130(a)		Entre -133 y -138 varias señales; m-F	
	-30 $^{\circ}\text{C}$	-116.4(a) -119(a) -119.6(a) -121.4(a)		-127(a) -130(a) } o-F	
	-50 $^{\circ}\text{C}$	-116.4(a) -118.6(a) -119.4(a) -121.6(a)		-127.6(a) -128.6(a) } o-F	
				-132.8(a) -133.2(a) -134.6(a) -135.2(a) -137(a) } m-F	

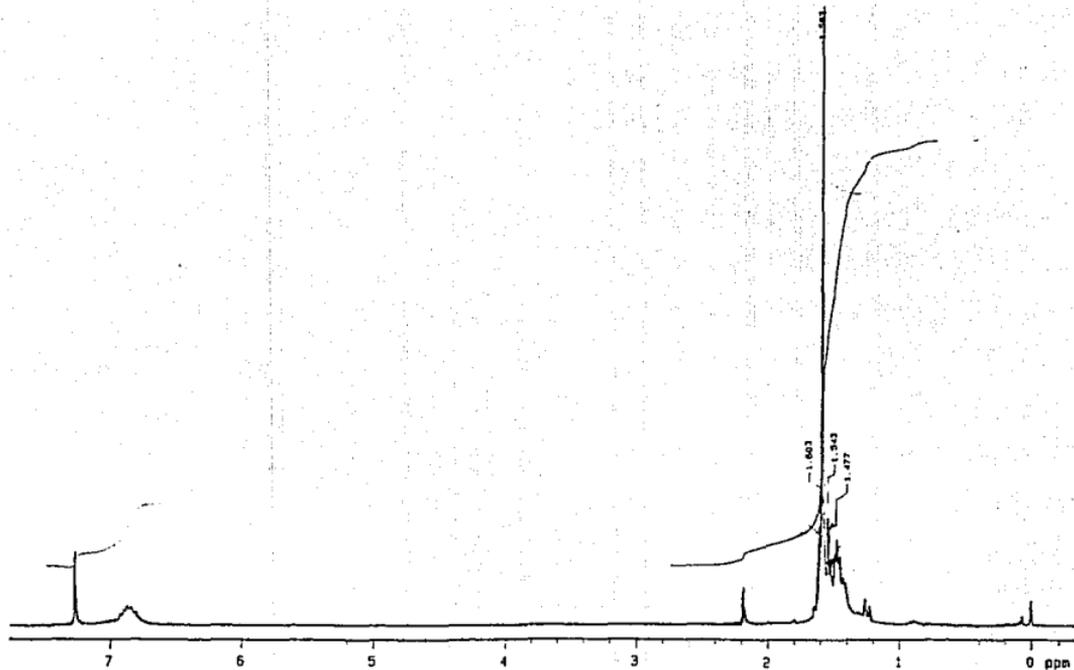
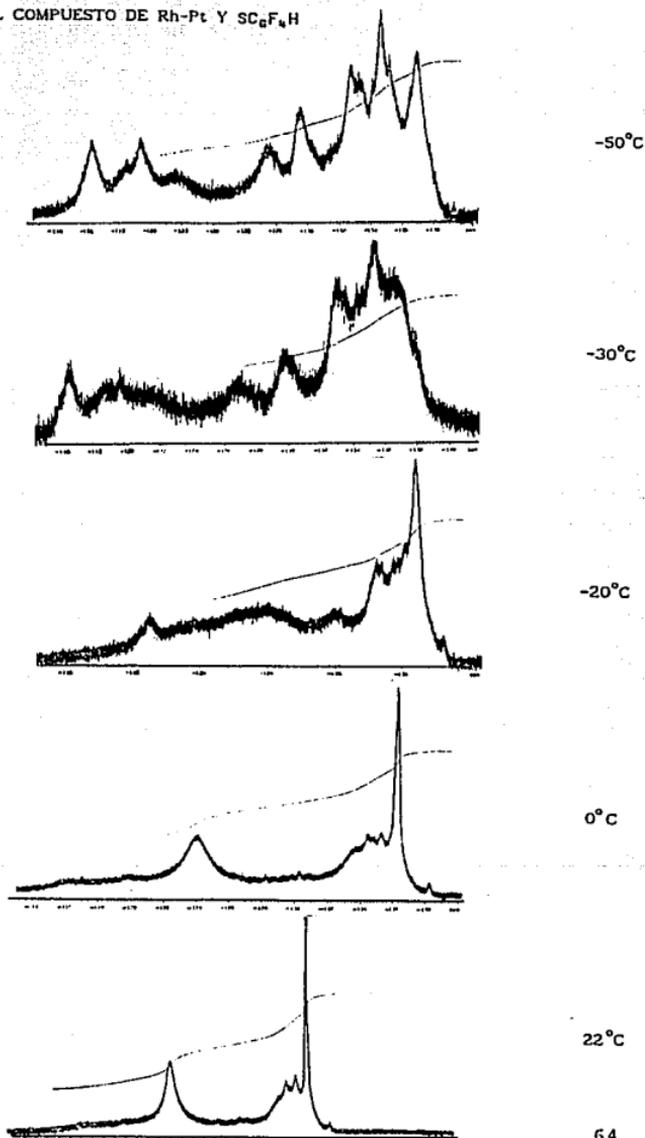


Figura 2.21 RMN- ^1H DEL COMPUESTO DE Rh-Pt Y $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}$
(CDCl_3)

Figura 2.22 RMN- ^{19}F DEL COMPUESTO DE Rh-Pt Y $\text{SC}_6\text{F}_8\text{H}$

CDCl_3



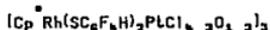
los meta (aunque una señal más puede estar traslapada entre las otras). Estos resultados nos indican la existencia de al menos seis grupos tetrafluorotiofenolato diferentes en la molécula (a baja temperatura).

El peso molecular obtenido experimentalmente para este producto se ajusta para una molécula hexametálica. Para este compuesto sólo es posible proponer la estructura poliédrica, ya que no hay forma de arreglar en una molécula lineal seis metales, tres rodios y tres platinos, de tal forma que el análisis elemental calculado sea satisfactorio al compararlo con el experimental.

Una estructura probable es la que se muestra en la figura 2.23. En esta molécula también se propone la inserción de un grupo O^{2-} con el fin de compensar la carga positiva.

La presencia del oxígeno se puede explicar de la misma manera que con los compuestos de Ir y Pt, ver sección 2.2.1.

La fórmula molecular propuesta para este producto es la siguiente:



la reacción en este caso sería la siguiente:

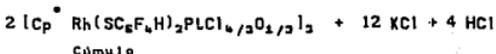
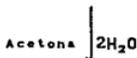
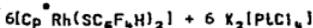
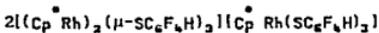
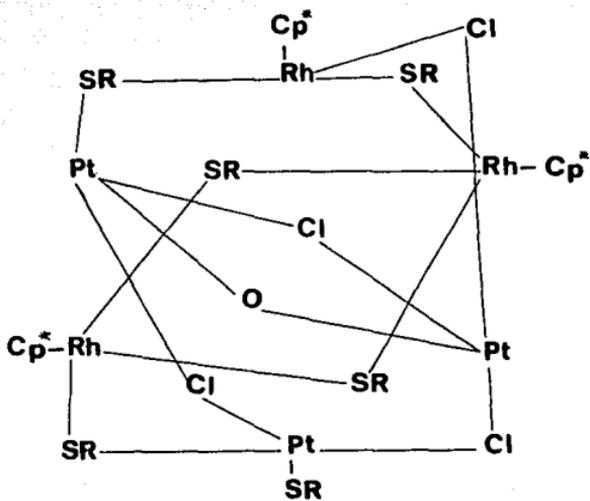


Figura 2.23
 Estructura polédrica para el compuesto
 de Rh-Pt y SC_6F_4H



Capítulo 3. Procedimiento experimental

3.1 Reactivos e Instrumentación

La síntesis de todos los compuestos obtenidos en el presente trabajo se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, en una línea doble nitrógeno-vacío, empleando la técnica Schlenk. Aunque todos los reactivos y productos son relativamente estables en condiciones atmosféricas, es recomendable utilizar la técnica antes mencionada debido a que se obtienen mejores rendimientos y una mayor reproducibilidad de los experimentos.

Los disolventes utilizados en la síntesis y purificación de los productos fueron de las marcas J.T. Baker y Merck. El $X_2[PLCl_4]$ fue adquirido comercialmente de Aldrich Chem. Co. Los complejos $[Cp^*Ir(\mu-SC_6F_5)_2]$, $[Cp^*Ir(\mu-SC_6F_4H)_2]$, $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6F_5)_2][Cp^*Rh(SC_6F_5)_2]$ y $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6F_4H)_2][Cp^*Rh(SC_6F_4H)_2]$ fueron preparados de acuerdo al método informado previamente ⁽¹⁹⁾. Para la purificación de todos los compuestos, se utilizó cromatografía en columna empleando como fase estacionaria Sílica gel 60 Merck con un tamaño de partícula de 0.063-0.200 mm y disolventes de distintas polaridades.

La espectroscopía de IR se determinó con un Espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1330, acoplado a una computadora Perkin-Elmer 1300, en el Depto. de Química Inorgánica y Nuclear de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM. Las muestras fueron analizadas en pastillas de CsI en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} .

Los análisis elementales y determinaciones de peso molecular se realizaron en Galbraith Laboratories, Inc. EUA. Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en el instituto de Química de la UNAM, en un equipo Varian VXR-300S con las siguientes frecuencias:

1H , 299.2949 MHz

^{19}F , 282.2030 MHz

a temperatura ambiente y a temperatura variable en diferentes intervalos. Los estándares externos usados fueron TMS, $\delta=0$ ppm y CFCl_3 , $\delta=0$ ppm. Las muestras se estudiaron en disoluciones de acetona y cloroformo deuterados según fuera el caso.

La conductividad eléctrica se determinó en un Conductímetro YSI-32 digital, con una celda YSI-3403 con $K=1$. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher-Jones en un intervalo de 20 a 300°C y están informados sin corrección.

3.2 Síntesis de compuestos heterobimetálicos de iridio con platino

3.2.1 Utilizando el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5$

Se colocan 0.2 g (0.276 mmol) de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ disueltos en 5 mL de acetona en un matraz Schlenk, se agregan posteriormente 0.115 g (0.277 mmol) de $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ disueltos en 5 mL de agua y se deja en agitación bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 5 minutos se agregan 3 mL más de acetona a la mezcla de reacción y se deja finalmente en agitación durante 6 horas.

Se observa un cambio gradual de coloración, de un verde oscuro hasta obtener un precipitado amarillo claro. El producto es filtrado bajo presión de nitrógeno y lavado con dos porciones de 3 mL de agua. Se secó durante 2 horas al vacío.

3.2.2 Utilizando el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$

Se colocan 0.2 g (0.29 mmol) de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ disueltos en 5 mL de acetona en un matraz Schlenk, se agregan posteriormente 0.1214 g (0.292 mmol) de $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ disueltos en 5 mL de agua y se mantiene en agitación bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 5 minutos se agregan 3 mL más de acetona y se mantiene en agitación durante 21, horas también en atmósfera de nitrógeno.

Se observa un cambio gradual de coloración en la mezcla de reacción, de un verde oscuro hasta la aparición de un precipitado amarillo claro. El producto es filtrado bajo presión de nitrógeno y lavado con dos porciones de 3 mL de agua destilada. Se secó durante 2 horas al vacío.

3.3 Síntesis de compuestos heterobimetálicos de rodio con platino

3.3.1 Utilizando el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5$

Se colocan 0.2 g (0.10 mmol) de la materia prima de rodio $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2][\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$ disueltos en 5 mL de acetona en un matraz Schlenk, se agregan posteriormente 0.1313 g (0.32 mmol) de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ disueltos en 6 mL de agua. La mezcla de reacción cambia inmediatamente de un color verde oscuro a uno café-naranja, posteriormente se agregan 3 mL más de acetona y la mezcla toma un color café oscuro. Se mantiene agitando durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno.

Se obtiene un precipitado anaranjado el cual es filtrado bajo atmósfera de nitrógeno y lavado con dos porciones de 3 mL de agua. Se secó durante 2 horas al vacío.

3.3.2 Utilizando el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$

En un matraz Schlenk se colocan 0.2 g (0.11 mmol) de $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})_2][\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3]$ disueltos en 5 mL de acetona, después se agregan 0.1397 g (0.337 mmol) de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ disueltos en 6 mL de agua, la mezcla de reacción toma un color café oscuro inmediatamente. Posteriormente, se agregan 3 mL más de acetona tomando nuevamente una coloración verde, similar a la de la materia prima.

Se mantiene en agitación constante durante 90 horas; se obtiene un precipitado anaranjado el cual fue filtrado bajo atmósfera de nitrógeno y lavado con dos porciones de 3 mL de agua. Se secó durante 2 horas al vacío.

3.4 Separación y Purificación

3.4.1 Para compuestos de iridio con platino

El método de purificación para estos compuestos fue cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria Sílica gel y como eluyentes cloroformo, acetona, etanol y las mezclas apropiadas de los mismos.

3.4.1.1 Utilizando el grupo SC_6F_8

El producto principal eluye con cloroformo y es de color amarillo claro; en la columna quedan dos compuestos más, los cuales se encuentran en mucho menor proporción, uno eluye con una mezcla cloroformo-acetona 5:1 y el último con etanol. Las cantidades de estos últimos compuestos son tan pequeñas que no se realizaron análisis más detallados.

El compuesto principal descompone arriba de $255^{\circ}C$ y el rendimiento es de 77%.

3.4.1.2 Utilizando el grupo SC_6F_4H

El producto principal eluye con cloroformo y es de color amarillo claro; en la columna quedan dos compuestos más los cuales se encuentran en menor proporción, el primero eluye con una mezcla de cloroformo-acetona 5:1 y el segundo con etanol. El compuesto principal descompone arriba de $260^{\circ}C$ y el rendimiento es de 62%.

3.4.2 Para compuestos de rodio con platino

El método de separación y purificación en ambos casos fue Cromatografía en columna, la fase estacionaria y los eluyentes utilizados se indican en cada caso.

3.4.2.1 Utilizando el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5$

En este caso la fase estacionaria fue gel de sílice desactivada con 5% p/p de 2-propanol. Se obtuvieron dos productos con una proporción equivalente; el primero de ellos eluye con cloroformo y tiene un color rojo-naranja, funde a $160^{\circ}\text{-}165^{\circ}\text{C}$ y descompone arriba de 230°C ; el segundo eluye con una mezcla cloroformo-acetona 5:1 y es anaranjado, funde a $150^{\circ}\text{-}155^{\circ}\text{C}$ y descompone arriba de 230°C .

En la columna queda un tercer compuesto que se encuentra en una cantidad mínima y que eluye con etanol.

3.4.2.2 Utilizando el grupo $-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$

La fase estacionaria utilizada fue gel de sílice, el producto eluye con una mezcla cloroformo-acetona 5:1 y es de color rojo; funde a $195^{\circ}\text{-}200^{\circ}\text{C}$ y descompone arriba de 230°C .

Se obtienen dos compuestos más pero en cantidades mínimas; uno eluye con una mezcla de acetona-etanol 1:1 y es anaranjado; el otro eluye con etanol y es anaranjado claro.

Todos los productos obtenidos, tanto de rodio como de iridio, son solubles en acetona, cloroformo, etanol y metanol; y son insolubles en agua y hexano.

Capítulo 4. Conclusiones

- 4.1 En todos los casos se obtuvieron especies heterobimetálicas neutras poliédricas tetra o hexametálicas.
- 4.2 En el caso de que $M = Rh$, se obtuvo un mayor número de productos. Lo anterior sugiere una mayor reactividad de los derivados de rodio que los de iridio ante el $K_2[PLCl_4]$, lo cual es consistente con lo informado para dichos metales.
- 4.3 Para ambos metales se observa una mayor reactividad cuando se emplea el grupo SC_6F_5 que cuando se utiliza SC_6F_5H . Este hecho se basa en los tiempos de reacción.
- 4.4 En todas las estructuras se propone la inserción de un grupo O^{2-} , proveniente del agua, con el fin de compensar la carga positiva. Se han informado con anterioridad inserciones de oxígeno en otros sistemas.
- 4.5 Se propone que para complementar el estudio aquí iniciado, sería conveniente realizar los siguientes experimentos:

Caracterización mediante difracción de rayos-X de cristal único.

Análisis elemental para oxígeno

Realizar las mismas reacciones en agua marcada con ^{17}O

Bibliografía

- (1) García, A. J; Torrens, H; Adams, H; Bailey, N.A; Maitlis, P.M. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991), 74-77.
- (2) Domenzafin, M.G. Síntesis de complejos de Rh(III), Ru(III) e Ir(III) con dietilsulfuro y pentafluorotiofenolato como ligantes. *Tests de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM*, 1985.
- (3) Maitlis, P.M. *Chem. Soc. Rev.* (1981), 10, 1-48.
- (4) Maitlis, P.M. *Acc. Chem. Res.* (1978), 11, 301-307.
- (5) Rotondo, E; Lo Shlavo, S; Bruno, G; Grazia, A.C ; Gobetto, R; Faraone, F. *Inorg. Chem.* (1989), 28, 2944-2949.
- (6) Adams, R.D; Cortopassi, J.E; Pompeo, M.P. *Organometallics*, (1992), 11, 1-2.
- (7) Morris, B.R; Casey, C.P. *Acc. Chem. Res.* (1987), 20, 167-173.
- (8) Blake, A.J; Fotheringham, J.D; Stephenson, T.A. *Acta Cryst.* (1990), C 46, 1102-1105.
- (9) Anderson, D.M; Blake, A.J; Fotheringham, J.D; Stephenson, T.A. *Acta Cryst.* (1988), C 44, 1305-1307.
- (10) Farr, J.P; Olmstead, M.M; Balch, A.L. *Inorg. Chem.* (1983), 22, 1229-1235.
- (11) Lo Shlavo, S; Rotondo, E; Bruno, G; Faraone, F. *Organometallics*, (1991), 10, 1613-1620.
- (12) Stang, P.J; Huang, Y-H; Arif, A.M. *Organometallics*, (1992), 11, 231-237.
- (13) Cotton, F.A, Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth edition, John Wiley & Sons, USA 1988; a) p.p 19-20; b) p.p 919-920.
- (14) Huheey, J.E. *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad, segunda edición*, Harla, México 1981.
- (15) Abad, G.A. *Inorg. Chim. Acta*, (1986), 121, 213-217.
- (16) Fumagalli, A; Della, P.R; Bonacina, F. Garlaschelli, L; Moret, M; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* (1989), 111, 165-173.
- (17) Fumagalli, A; Martinengo, S; Galli, D; Albinati, A; Ganazzoli, F. *Inorg. Chem.* (1989), 28, 2476-2479.

- (18) Muetterties, E.L. *Chem. Eng. News*, (1982), 60, no.35, 28-41.
- (19) García, A. J. Compuestos monometálicos y bimetálicos de rodio e iridio con ligantes fluoroazufrados y pentametilciclohexadienilo. *Tests de Doctorado*, Fac. Química, UNAM, sep. 1991.
- (20) Peach, M.E. *Can. Jour. Chem.* (1968), 46, 2699-2706.
- (21) Pretsch, E; Clerc, T; Selbl, J; Simon, W. "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Alhambra, segunda edición, España 1985.
- (22) Angelici, R.J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, University Science Books, USA 1986, p.p. 213.
- (23) Cotton, F.A; Chisholm, M.H. *Chem. Eng. News*, (1982), 60, no. 26, 40-54.
- (24) Gibson, V.C; Kee, T.P; Clegg, W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1990), 3199-3210.
- (25) Fachinetti, G; Floriani, C; Chiesi-Villa, A; Guastini, C. *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), 101, 1767-1775.
- (26) Herberhold, M; Kremnitz, W; Razavi, A; Schöllhorn, H; Thewalt, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1985), 24, 601-602.
- (27) Bottomley, F; Paez, D.E; White, P.S; *J. Am. Chem. Soc.* (1981), 103, 5581-5582.
- (28) Catalá, R-M; Cruz-Garriz, D; Sosa, P; Terreros, P; Torrens H; Hills, A; Hughes, D.L; Richards, R.L. *J. Organomet. Chem.*, (1989), 359, 219-232.