



Universidad Nacional Autónoma
de México

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS BIMETALICOS DE RODIO CON LIGANTES
FLUOROAZUFRADOS

T E S I S

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)

JUVENTINO JOSE GARCIA ALEJANDRE

México, D. F.

1988

M-65005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	DR.CECILIO ALVAREZ T.
VOCAL	DR.JUAN MANUEL FERNANDEZ.
SECRETARIO	DRA.DIANA CRUZ VALVERDE.
PRIMER SUPLENTE	DRA.M ^a deJESUS ROSALEZ H.
SEGUNDO SUPLENTE	DR.DAVID DIAZ

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: DIVISION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO.FACULTAD DE QUIMICA.UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO.

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR:



DR.HUGO TORRENS MIQUEL

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:



JUVENTINO JOSE GARCIA ALEJANDRE

Por y para mis padres,
esten donde esten.

A mis hermanas.

Hugo, muchas gracias por todo lo que me has dado, enseñado y compartido, no solo de Química, también de política, ciencia e incluso ,en eso que enfrentamos a diario, que es, la vida misma.

Gracias también a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado durante la realización de este trabajo, especialmente a José Antonio, Diana, Cecilio, Federico y a mis compañeros del 209.

A quien, desde Octubre, sabe

"lo que me traigo...."

Martes 13

Se corrió el silencio
tanto tiempo detenido,
pero la voz
 se rompe entre la lengua,
como hierba
 golpeada por el viento.
Después,
solo quedan
astillas de cristales
 en las piedras.

J.G.A.

R E S U M E N

En esta tesis se presenta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos bimetalicos de rodio (I) del tipo --- $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{COD})]_2$, preparados mediante reacciones de metátesis a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$, donde COD=ciclooctadieno, con $\text{M}(\text{SR}_f)_n$ donde $\text{M}=\text{Pb}$, $n=2$ y $\text{SR}_f = \text{p-FC}_6\text{F}_4\text{S}^-$, $\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ o $\text{M}=\text{Ag}$, $n=1$ y $\text{SR}_f = \text{CF}_3\text{S}^-$. Para estos compuestos se estudiaron los -- patrones de reactividad seguidos al interaccionar con trifenil fosfina y monóxido de carbono; encontrándose que la reactividad de estos sistemas depende fundamentalmente de las características donadoras σ de cada uno de los grupos SR_f empleados y de la proporción fosfina:dímero utilizada los productos obtenidos son del tipo: $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{CO})_2]_2$; $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$ $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$.

Las técnicas empleadas en la caracterización de estos compuestos fueron: infrarrojo, análisis elemental, RMN- ^1H y ^{19}F , espectrometría de masas, osmometría y difracción de rayos X de cristal único, cuando esto último fué posible.

Adicionalmente se presentan los resultados preliminares del comportamiento catalítico de los compuestos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{COD})]_2$ en reacciones de hidrogenación de olefinas.

A B S T R A C T

The syntheses and characterization of new rhodium (I) bimetallic compounds of the type $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{COD})]_2$ are described. The complexes were prepared by metathetic reactions of $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$, where COD= cyclooctadiene, with $\text{M}(\text{SR}_f)_n$ where $\text{M} = \text{Pb}, n=2$ and $\text{SR}_f = \text{p-HC}_6\text{F}_4\text{S}^-, \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ or $\text{M} = \text{Ag}, n=1$ and $\text{SR}_f = \text{CF}_3\text{S}^-$.

The pathways of the reactions between these compounds and triphenylphosphine or carbon monoxide were studied. The reactivity found on these systems depends critically of the SR_f group used and on the phosphine:dimer ratio employed. The complexes $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{CO})_2]_2$; $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$; $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$ and $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$ were isolated.

The spectroscopic and analytic techniques used were -- infrared spectroscopy, elemental analysis, ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy, mass spectrometry, osmometry and X ray diffraction where single crystal were obtained.

A preliminary study of the behavior of the complexes $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{COD})]_2$ on olefine hydrogenation reactions is also described.

INDICE GENERAL

-Agradecimientos.

-Resumen.

-Abreviaturas.

-Capítulo I.-ANTECEDENTES. Página

1.1) Introducción.	1
1.2) Compuestos Homobimetálicos.	4
1.3) Reactividad de algunos complejos bimetálicos, tiolato-punteados de -- rodio(I) e iridio(I).	11
1.4) Reactividad de los ligantes coor- dinados a dos centros metálicos.	16

-Capítulo II.-RESULTADOS Y DISCUSION.

2.1) Introducción.	20
2.2) Método general de síntesis de compuestos del tipo $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{COD})]_2$.	21
2.3) Ruta general de reacción.	22
2.4) Compuestos con $\text{p-HC}_6\text{F}_4\text{S}^-$.	24
2.5) Compuestos con $\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{S}^-$.	57
2.6) Compuestos con CF_3S^- .	80

-Capítulo III.-CONCLUSIONES. 104

Capítulo IV.-PARTE EXPERIMENTAL. 122

4.1) Reactivos e instrumentación.	122
-----------------------------------	-----

4.2) Compuestos con p- $\text{HC}_6\text{F}_4\text{S}^-$.	124
4.3) Compuestos con p- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{S}^-$.	129
4.4) Compuestos con CF_3S^- .	134
4.5) Pruebas catalíticas.	139
APENDICE I	141
<u>CAPITULO V.-BIBLIOGRAFIA.</u>	145

ABREVIATURAS

COD= ciclooctadieno.

RMN= resonancia magnética nuclear.

IR= infrarrojo.

$P\phi_3$ = trifenilfosfina.

$(SC_6F_4H)^-$ = 2,3,5,6,tetrafluorotiofenolato.

$(SC_6H_4F)^-$ = para-fluorotiofenolato.

$(SCF_3)^-$ = trifluorometil tiolato.

(m/e)= relación carga masa.

ppm= partes por millón.

M= multiplete.

S= singulete.

T= triplete.

tt= triplete de tripletes.

TMS= tetrametil silano.

i= intensa.

h= hombro.

d= debil.

m= media.

a= ancho.

f= fina

Hz= Hertz.

C.I.=corriente iónica

%C= porcentaje de carbono.

%H= porcentaje de hidrógeno.

%F= porcentaje de flúor.

C.R.= coordenada de reacción.

J= constante de acoplamiento.

PM= peso molecular.

SR_f= derivado fluoroazufrado.

H_p= protón en para.

F_o= flúor en orto.

F_m= Flúor en meta.

XE=expansión de la escala.

eV=electrónvolts

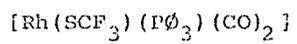
SIMBOLOS

⊕-reflujo.

Δ-calentamiento.

COMPUESTOS INFORMADOS

$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$	bis-(1,5-ciclooctadieno)di(μ -2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})_2]_2$	(tetracarbonil)di(μ -2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$	(dicarbonil)(2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato)(trifenilfosfina)rodio(I).
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\emptyset_3)(\text{COD})]$	(1,5-ciclooctadieno)(2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato)(trifenilfosfina)rodio(I).
$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{COD})]_2$	bis-(1,5-ciclooctadieno)di(μ -4-fluorotiofenolato)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2]_2$	Di(μ -4-fluorotiofenolato)(tetracarbonil)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})]_2$	(carbonil)di(μ -4-fluorotiofenolato)(trifenilfosfina)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\emptyset_3)(\text{COD})]$	(1,5-ciclooctadieno)(4-fluorotiofenolato)(trifenilfosfina)rodio(I).
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$	(dicarbonil)(4-fluorotiofenolato)(trifenilfosfina)rodio(I).
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$	bis(1,5-ciclooctadieno)di(μ -trifluorometiltiolato)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$	(tetracarbonil)di(μ -trifluorometiltiolato)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})]_2$	(carbonil)(trifenilfosfina)di(μ -trifluorometiltiolato)dirodio(I).
$[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\emptyset_3)(\text{COD})]$	(1,5-ciclooctadieno)(trifenilfosfina)(trifluorometiltiolato)rodio(I).



(dicarbonil)(trifenilfosfina)(trifluorometiltiolato)rodio(I).

I.- Antecedentes.

1.1 Introducción.

Es posible definir como catálisis al fenómeno en que, una cantidad relativamente pequeña de un material, llamada catalizador, aumenta la velocidad de una reacción química sin un consumo de sí mismo⁽¹⁾.

En la práctica lo que esto significa es que un catalizador reduce la energía de activación de un proceso químico, el cual debe ser energéticamente favorecido⁽²⁾, tal como se muestra en la figura (1.1)

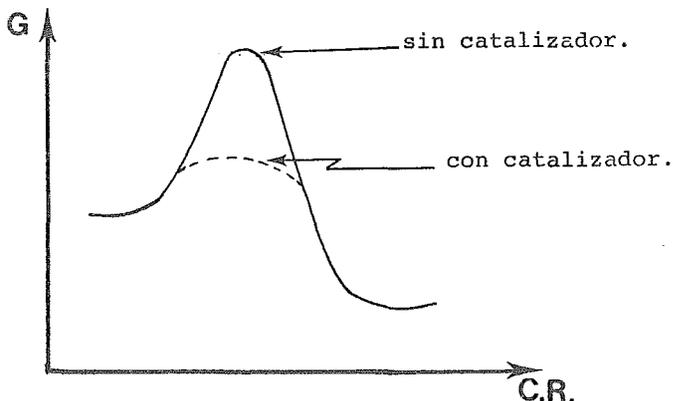


Figura (1.1) Variación de la energía libre durante un proceso.

Los compuestos organometálicos o los intermediarios organometálicos son importantes en muchas reacciones catalíticas que involucran moléculas orgánicas. La actividad catalítica ocurre

en una amplia cantidad de complejos de los metales de transición, pero también hay algunos ejemplos donde los compuestos de los elementos representativos actúan como catalizadores. En muchos casos se pueden proponer una serie de pasos, en los cuales los complejos siguen una secuencia de reacciones como son adición oxidante, inserción migratoria, eliminación reductora, etc. Durante esta secuencia los reactivos son convertidos en productos y el complejo del metal de transición se regenera, esta secuencia es conocida como ciclo catalítico.

Adicionalmente, el catalizador que es añadido a la reacción, no necesariamente es el catalizador activo, sino un precursor el cual es convertido en un catalizador activo bajo las condiciones de reacción. Por esta razón, comunmente es difícil, si no imposible, recuperar el catalizador en exactamente la forma en que fue añadido a la reacción. En realidad los catalizadores desarrollan las transformaciones, precisamente porque son muy reactivos y por ello no son aislados fácilmente⁽³⁾.

Los complejos de los metales de los grupos 8,9 y 10, poseen características muy importantes en procesos catalíticos, en un amplio intervalo de reacciones orgánicas; en este grupo se tiene a los metales fundamentalmente en configuraciones electrónicas d^8 , las cuales son especialmente ricas en la química de sistemas catalíticos.

Dichas configuraciones electrónicas de los metales de transición que participan, comúnmente varían en el intervalo de 16 y 18 electrones; lo cual constituye la piedra angular de los ciclos catalíticos. Precisamente los compuestos organometálicos y/o de coordinación derivados de rodio(I), presentan las características antes mencionadas.

1.2 Compuestos Homobimetálicos.

Actualmente existe un gran interés en las especies poli-
metálicas, debido a que estas ofrecen nuevas posibilidades
para activar moléculas orgánicas e inorgánicas por una parti-
cipación cooperativa de sus sitios activos (4-7). En este --
caso, un proceso catalítico de tipo bimetálico puede resultar
al unirse el sustrato(s) con dos centros metálicos durante --
uno o más pasos de la reacción.

Al considerar a priori la participación de dos centros
metálicos en un proceso hipotético de catálisis homogénea,
se pueden distinguir tres casos, véase figura (1.2). El pri-
mero de ellos, con dos ciclos catalíticos cada uno involu-
crando solo un sitio metálico, e independientes uno del otro,
con excepción de que el primero es el sustrato del segundo.
El segundo caso, involucra especies organometálicas, cada
una producida por uno de dos ciclos catalíticos diferentes
que se unen llegando al producto final. Y en un tercer ejem-
plo el sitio bimetálico subsiste durante una buena parte o
la totalidad del procesos catalítico. Solamente los dos últi-
mos ejemplos requieren, al menos conceptualmente, de la --
existencia de alguna ruta con activación bimetálica (94).

Algunos de estos procesos pudieran ser : (ver Figura 1.2)

...

En la figura(1.2), los pasos(2)-(5) y (7)-(9) pueden ser concebidos, empleando la reacción adecuada, por medio - de complejos binucleares. Mientras que en los pasos (1) y (6), puede considerarse que ocurren entre dos especies -- monometálicas.

Resultados recientes en la investigación en esta área, han mostrado que existe al menos la participación de un centro bimetalico en algunos procesos catalíticos, como por -- ejemplo en reacciones de Fischer-Tropsch y algunos estudios efectuados en reacciones de metátesis, relacionada con la reactividad de las especies μ -carbeno y carbino (8-16); también en las observaciones de la migración alquilica promovida por metales (17); asimismo en la formación de un grupo acetilo puente durante la reacción de un complejo - metil-binuclear con monóxido de carbono (18). También se han sugerido nuevas rutas en la isomerización (19), dimerización u oligomerización (20-24) y metátesis de hidrocarburos insaturados (25-27), considerando intermediarios bimetalicos.

Desde luego, ha resultado de gran valor el análisis de las reacciones de transporte electrónico y multielectrónico de sistemas redox de oxígeno molecular en sistemas - binucleares de cobre, con objeto de elucidar o de simular la función oxido-reductora de la proteína de cobre (28).

...

Así mismo se ha desarrollado el modelaje con sitios poli-
metálicos simulando metalproteínas⁽²⁹⁾.

También se ha establecido que ligantes como hidruro,
alquilo y carbonilo, todos sustratos importantes en reac-
ciones catalíticas, pueden migrar fácilmente entre dife-
rentes centros metálicos⁽³⁰⁻³³⁾.

Sin embargo, a pesar de la buena cantidad de estudios
llevados a cabo en el campo de la catálisis homogénea con
especies polimetálicas; los logros y potencialidades rea-
les de los sistemas catalíticos bimetálicos, constituyen
un problema de suma importancia, aún no resuelto. Esto es en
esencia, la justificación de la investigación en esta área,
en que la activación en sistemas bimetálicos es fundamen-
tal para el conocimiento de la química de otros sistemas
más complejos.

Otra de las ideas, que es común en la elucidación -
de los procesos de activación bimetálica, es la investiga-
ción de las reacciones básicas que ocurren en compuestos
bimetálicos y las de los ligantes coordinados en ellos, --
así como los procesos que ocurren o llevan a especies
mononucleares.

...

Muchos tipos de compuestos binucleares y polinucleares son más o menos adecuados para este propósito, donde podría mos considerar a sistemas binucleares con enlaces simples o múltiples metal-metal^(32,33) y cúmulos metálicos⁽³⁴⁻³⁶⁾, complejos derivados de ligantes binucleantes⁽³⁷⁾, y las estructuras macropolicíclicas⁽³⁸⁾.

De acuerdo con ciertos autores^(4,6), algunas de las aproximaciones experimentales simples de activación bimetalica pueden proceder por:

- a) Síntesis de compuestos con sitios metálicos reactivos, cercanos unos a otros por medio de ligantes puente, los cuales se pueden -- definir como ligantes ensamblantes, a los que se propone serán inertes durante las reacciones que el complejo realice.

- b) El uso de parejas con diferentes centros activos, con objeto de combinar sus efectos de activación en el sustrato y así obtener mejores resultados al de un solo sitio -- metálico.

Es evidente que estos dos puntos anteriores constitu-

...

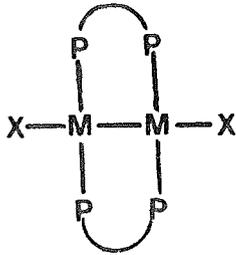
yen dos líneas de investigación independientes, que cuando se combinan forman una tercera. Esta última implica el diseño de ligantes apropiados para ensamblar sitios metálicos que posean diferentes propiedades químicas, como sería por ejemplo dureza o blandura⁽¹⁰²⁾, asimismo se requeriría que estuviesen relativamente cerca uno del otro⁽³⁹⁻⁴⁶⁾. Esta asociación de dos sitios diferentes es de especial interés en procesos de hidrocondensación de monóxido de carbono⁽⁴⁷⁻⁵⁰⁾.

En años recientes los complejos binucleares formados con bis(difenil fosfina) metano (dpm) o bis(difenilarsino) metano (dam), han sido objeto de múltiples estudios de estructura y reactividad, así como los derivados de la 2-(difenilfosfino)piridina, e inclusive usados conjuntamente en un mismo compuesto⁽⁵⁰⁻⁵⁸⁾.

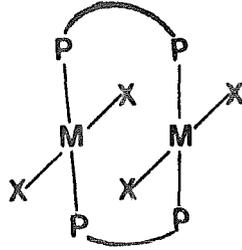
En particular con la dpm, se ha encontrado que es capaz de puentear átomos metálicos con varios números de coordinación, en distintas geometrías⁽⁵⁹⁻⁶⁵⁾.

Han recibido un interés especial los complejos formados por iones tetracoordinados plano cuadrados^(53,63,65-70), del tipo de los de la figura (1.3).

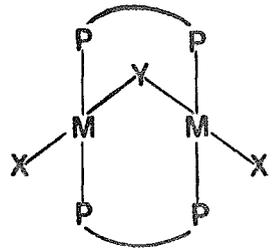
...



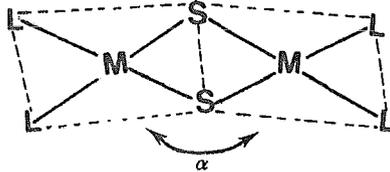
a) Lado a lado



b) Cara a cara



c) A-Frame



d) Forma angular

Figura (1.3)

1.3 Reactividad de algunos complejos bimetálicos

Tiolato- puenteados de Rodio (I) e Ir(I).

En la bibliografía se ha descrito, que los complejos binucleares d^8-d^8 , del tipo (d) de la figura (1.3), no son capaces de formar un enlace verdadero metal-metal ⁽⁷¹⁾, pero que la configuración que presentan, esto es, una configuración plegada, aseguran una cercanía de los sitios metálicos ⁽⁷²⁻⁷⁴⁾.

Desde 1972, se han tratado de desarrollar nuevas y mejores rutas para la preparación de diferentes series de compuesto del tipo $[M(\mu-X)(CO)L]_2$, permitiendo la introducción de ligantes más básicos L en lugar de CO, con -- objeto de incrementar la nucleofilicidad de los átomos metálicos ^(72,75) o cambiando el halógeno puente por un ligante tiolato ⁽⁷³⁻⁷⁷⁾.

Así mismo, se ha investigado acerca de la reactividad de los compuestos cloro-puente de rodio, por ejemplo con los halógenuros de metilo, en donde se obtienen los productos de adición oxidante sobre cada uno de los centros metálicos ⁽⁷⁸⁾ y también se han hecho compuestos de doble -- adición oxidante sobre el centro metálico en sistemas -- análogos ⁽⁷⁹⁾. Casi en la totalidad de las reacciones de --

...

adición oxidante con halógenuros de metilo se obtienen compuestos hexacoordinados de Rh (III). Adicionalmente algunas evidencias estructurales de estos compuestos hicieron pensar que sucedía una ruptura del puente durante la reacción en solución, en la que se llegaba a tener un intercambio de halógeno del puente, con el halógeno entrante de la reacción de adición oxidante a la posición terminal.

Ante estos hechos, surgió la inquietud de preparar -- compuestos puente con tiolatos, teniendo como objetivo encontrar un centro bimetalico más estable a ese tipo de -- efectos. Las reacciones de metátesis, son adecuadas para -- dichos propósitos en el caso de sistemas de rodio e iridio⁽⁷³⁻⁷⁷⁾. En particular en nuestro grupo de trabajo, dichas reacciones han sido usadas para obtener derivados bimetalicos con tiolatos fluorados^(80,81). Esta metodología de síntesis ha sido empleada en la presente tesis, para la preparación de nuevos derivados bimetalicos con puentes tiolato, en los que se ha variado la naturaleza del tiolato al variar el número de -- átomos de flúor en el mismo.

En forma análoga, un proceso similar ha sido empleado para preparar catalizadores anclados a polímeros, de compuestos binucleares de rodio (I), unidos por el grupo puente

(82). En donde, con subsecuentes substituciones de los

...

ligantes CO por ligantes como fosfinas o fosfitos conducen a un ajuste de la nucleofilicidad de los centros metálicos.

Por otro lado, existen rutas generales de reacción para los procesos de adición oxidativa sobre dos átomos metálicos no enlazados, donde la formación de un enlace metal-metal es explicado adecuadamente por la simple cuenta de electrones usada en este tipo de compuestos⁽⁹⁵⁾. Por ejemplo, la adición de yodo sobre el compuesto $[\text{Ir}(\mu\text{-SBU}^t) - (\text{CO})(\text{PA}_3)]_2$ da como productos los diyodo-adtuctos⁽⁸³⁾ $[\text{Ir}(\mu\text{-SBU}^t)(\text{I})(\text{CO})(\text{PA}_3)]_2$. De los cuales, los resultados de difracción de rayos X indican que cada iridio se encuentra en una geometría de pirámide de base cuadrada y existe una distancia metal-metal corta (2.703 Å). La corta distancia iridio-iridio claramente sugiere la formación de un enlace metal-metal.

Algunas de las reacciones elementales de compuestos bimetalicos puente , en cuanto a procesos de adición oxidativa se encuentran representados esquemáticamente en la figura (1.4). En la cual, la ecuación (a) muestra la existencia inicial de un enlace metal-metal, las (b) y (c) no, y finalmente la ecuación (d) conceptualiza el papel del enlace metal-metal en las reacciones que ocurren en complejos polimetálicos en procesos de migración ----

...

alquímica promovida por metales.^(84,85)

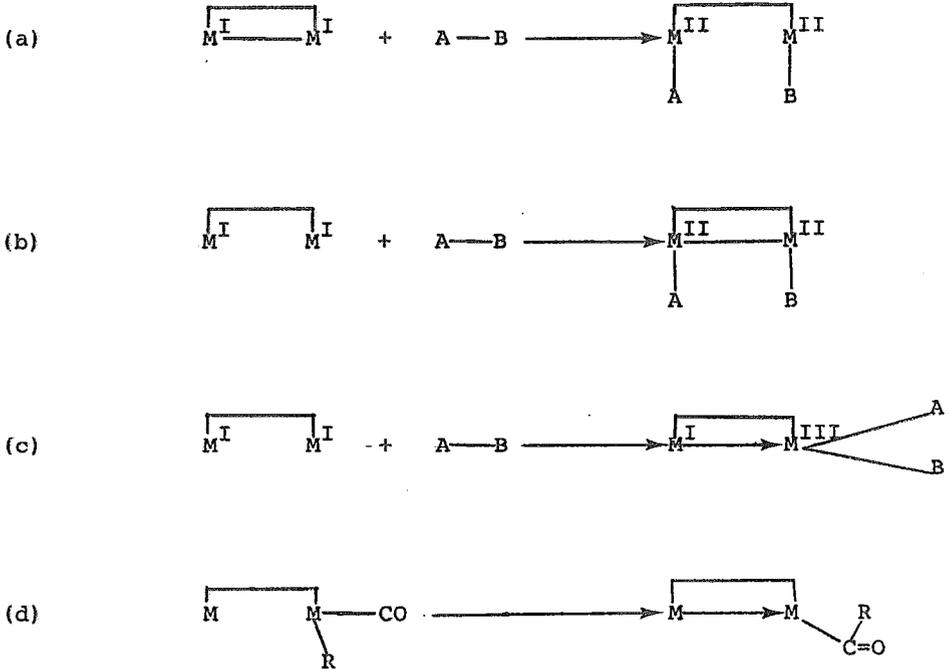
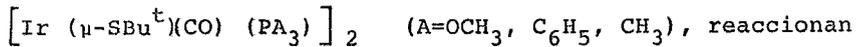


Figura (1.4)

Este esquema de adición oxidativa en un centro bimetalico, puede ser fácilmente extendido, a sustratos orgánicos insaturados.

Por ejemplo, los complejos:



...

con diferentes acetilenos del tipo $R-C\equiv C-R$ donde $R=CF_3, CH_3OCO$, dar los complejos diiridociclobuteno correspondientes⁽⁸⁶⁾

$[Ir (\mu-SBu^t)_2 (\mu-\eta^1-CF_3C_2CF_3) (CO)_2 (PA_3)_2]$. La reacción descrita puede ser considerada como una adición oxidativa que involucra dos electrones, pero que ocurre aquí sobre dos átomos metálicos, lo cual hace suponer que sucederán apareamientos electrónicos e interacciones metal-metal.

1.4 Reactividad de los ligantes coordinados a dos centros metálicos.

En las páginas anteriores se ha dado una idea general de las reacciones fundamentales que ocurren en complejos bimetalicos, lo que tratará en esta sección son algunas de las reacciones que ocurren en los ligantes coordinados, cuando dicha coordinación involucra un centro bimetalico, especialmente de alquenos y alquinos.

En los años recientes se ha mostrado un creciente interés en la reactividad de moléculas insaturadas en complejos binucleares de metales de transición. En general podemos decir, de acuerdo con la bibliografía⁽⁸⁷⁾, que el acetileno se encuentra unido paralelamente al eje metal-metal, y al menos hasta ahora, no se han encontrado casos en que el acetileno sea perpendicular al eje metal-metal.

Dichos casos se representan en la Figura (1.5)

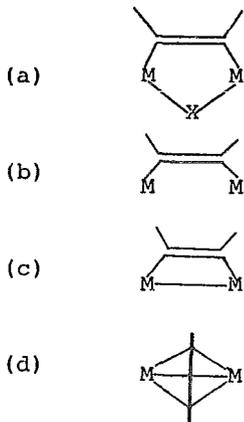


Figura (1.5)

...

En esta figura los casos (a)-(c) representan cuando el acetileno es paralelo al eje metal-metal y la figura (1.5 -d) en el caso perpendicular.

En general algunas de las reacciones que sufren los ligantes coordinados, que involucran un centro bimetalico es poco conocida y se encuentra en pleno desarrollo, sin embargo, podemos mencionar algunos tipos de reacciones que suceden en dichos compuestos.

Una de ellas es la protonación que sufren los compuestos organobimetalicos que poseen enlace metal-metal, un ejemplo de este tipo de compuestos sería los derivados de $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SR})(\mu\text{-}\eta^1\text{-RC}_2\text{R})(\text{CO})_2(\text{PA}_3)_2]$, a los cuales se les atribuye cierta interacción metal-metal; en este tipo de compuestos se han realizado estudios de protonación -- empleando ácido trifluoroacético⁽⁸⁸⁾, en donde ocurren una serie de reacciones sucesivas de adiciones oxidantes y eliminaciones reductoras, que conducen a cambios en los números de coordinación de los átomos metálicos y en la naturaleza de los ligantes puente. Interesantemente, se observa que no hay reactividad alguna por parte del alquino; lo que hace pensar en que el ataque del ligante entrante sea, al menos en primer instancia sobre el enlace metal-metal; lo cual ha sido observado en compuestos -- similares⁽⁸⁹⁾.

Dentro de esta química de compuestos bimetalicos, en los que si participa el alquino que se encuentra puente y en los que existe un enlace metal-metal, se han observado dos comportamientos principales en la reactividad⁽⁸⁹⁻⁹³⁾; uno en que el alquino ha sido transformado de forma tal que da como resultado un complejo vinílico o carbenoide, y otro en que existe un intermediario que contiene un hidruro puente, el cual se rearregla para dar un complejo catfónico puente por el grupo vinilo.

Otra de las reacciones que ocurren sobre ligantes -- unidos a centros bimetalicos, son los procesos de hidrogenación. Un ejemplo de ellos son las reacciones que suceden en varios complejos de iridio-ciclobuteno; los cuales son sistemas muy complicados y difíciles de aislar, en los que los productos han sido caracterizados por métodos espectroscópicos⁽⁹⁴⁾.

Asimismo, otro de los procesos que ocurren sobre los ligantes unidos a centros metalicos, pero esta vez, sin que exista enlace metal-metal, es nuevamente la protonación. En estos compuestos se han encontrado diferencias en reactividades⁽⁹³⁾, debidas principalmente a la naturaleza de los ligantes en posición trans hacia los carbonos del alquino, como serían: fosfinas y monóxido de carbono. En donde las diferencias entre las capacidades π -acepto

ras de estos ligantes pueden ser la causa del desplazamiento del sitio de ataque del protón.

CAPITULO II RESULTADOS Y DISCUSION.

2.1) Introducci3n.

En este capitulo se describen fundamentalmente las evidencias experimentales obtenidas en la caracterizaci3n de nuevos compuestos de rodio (I), con los siguientes ligantes fluoro-azufrados: $p\text{-HC}_6\text{F}_4\text{S}^-$; $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ y CF_3S^- .

Utilizando a su vez ciclooctadieno, trifenilfosfina y mon3xido de carbono, segun el caso.

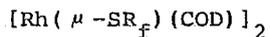
En dicha caracterizaci3n se emplearon t3cnicas espectrosc3picas y analiticas como son :infrarrojo; resonancia magn3tica nuclear de ^1H y ^{19}F ; espectrometría de masas, osmometría, análisis elemental, puntos de fusi3n y difracci3n de rayos X de cristal único, cuando esto último fue posible. De estas t3cnicas se discuten con detalle cada uno de los resultados obtenidos, con objeto de proponer las estructuras moleculares más probables de los complejos obtenidos, así como explicar el comportamiento químico observado.

Con objeto de facilitar la lectura y compresi3n del presente capitulo, este ha sido estructurado de forma tal

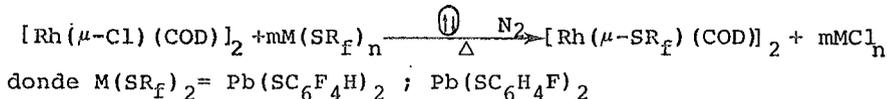
...

que en primer lugar se describen los métodos generales seguidos en la obtención de los compuestos bimetalicos de fórmula general $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{COD})]_2$, así como de las reacciones efectuadas con dichos compuestos, y con sus derivados. Posteriormente se presentan los patrones de reactividad obtenidos, característicos de cada derivado bimetalico al emplearse un $(\text{SR}_f)^-$ en particular e interaccionar dichos compuestos con monóxido de carbono y trifenilfosfina.

2.2.) Método general de síntesis de compuestos del tipo



Estos compuesto fueron preparados mediante reacciones de metátesis, partiendo del compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ haciéndolo reaccionar con la respectiva sal de plomo o de plata del tiolato correspondiente: $\text{M}(\text{SR}_f)_n$ en proporciones estequiométricas según la ecuación general:



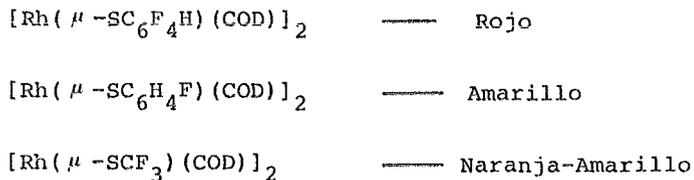
con $m=1$ y $n=2$

y para $\text{M}(\text{SR}_f)_1 = \text{Ag}(\text{SCF}_3)$

con $m=2$ y $n=1$

...

Los compuesto así obtenidos fueron los siguientes :



2.3.) Ruta General de los ciclos de reacción estudiados.

A partir de los compuesto bimetálicos del tipo $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{COD})]_2$, se exploró por su interés catalítico, la reactividad mostrada por estos complejos al reaccionar con ligantes monodentados como la trifenilfosfina y monóxido de carbono. Ya que se ha propuesto^(98,99), que algunas de estas especies estén presentes en procesos catalíticos de hidroformilación, hidrogenación, decarbonilación y Fisher-Tropsh.

La estrategia seguida para el estudio de estos sistemas se resume en los siguientes pasos de reacción (Figura 2.1) :

...

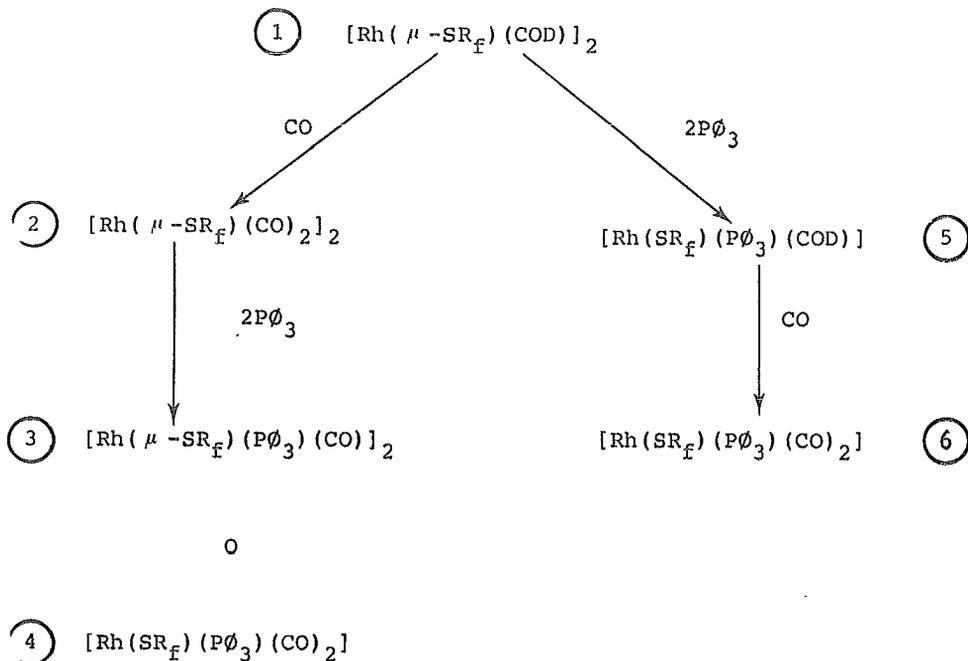


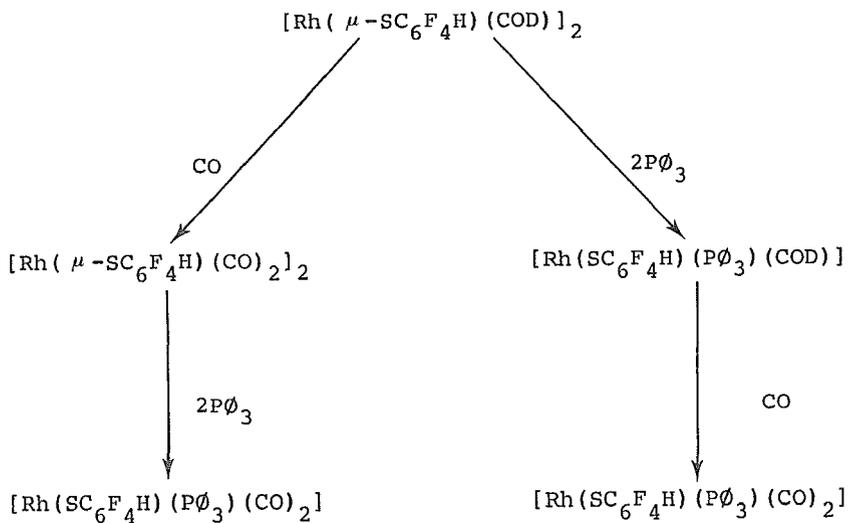
Figura (2.1) Ciclo General de Reacciones.

Cabe señalar que la formación de las especies (3) ó (4), depende en particular del radical $(\text{SR}_f)^{\cdot}$ utilizado.

La caracterización de estos compuestos con cada uno de los distintos tiolatos fluorados se presenta en las siguientes secciones.

...

ESQUEMA I. Reacciones efectuadas en compuestos que contienen el grupo $(SC_6F_4H)^-$.



...

TABLA (2.1) Datos compuestos con p-HC₆F₄S⁻

COMPUESTO	PM (gr/mol)	COLOR	ION MOLECULAR (m/e)	ANALISIS ELEMENTAL		
				Calc. Enc.	%C	%H
[Rh(η-SC ₆ F ₄ H)(COD)] ₂	784.253	ROJO	784.6	42.88	3.34	19.38
				42.67	3.20	19.25
[Rh(η-SC ₆ F ₄ H)(CO) ₂] ₂	680.1194	AMARILLO	579.8	28.25	0.29	22.34
				27.74	0.39	21.88
* [Rh(SC ₆ F ₄ H)(PØ ₃)(CO) ₂]	602.0112 Por osmometria: 578	AMARILLO	DESC.	51.87	2.67	12.62
				51.80	2.81	12.02
[Rh(SC ₆ F ₄ H)(PØ ₃)(COD)]	654.12	AMARILLO	654.3	58.76	4.31	11.61
				58.50	4.21	11.60
* [Rh(SC ₆ F ₄ H)(PØ ₃)(CO) ₂]	602.0112	AMARILLO	602.1	51.87	2.67	12.62
				49.82	2.74	12.52

* Probables isómeros.

TABLA (2.2) Datos compuestos con $p\text{-HC}_6\text{F}_4\text{S}^-$

COMPUESTO	IR $\nu(\text{CO})$ cm^{-1}	IR Frecs. Características $\nu(\text{cm}^{-1})$	RMN δ (ppm)
$[\text{Rh}(p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$	—————	2960, 2930, 2910, 2870, 2825, 1590, 1493, 1435, 1228, 1170, 915, 885, 815, 713, 478, 450, 390, 380, 350, 340, 335, 325, 300.	^1H : 2.0(M) 4H; 2.5(M) 4H; 4.42(M) 4H 6.6 (tt) 1H referencia: TMS ^{19}F : - 54.4010(M), -62.7883(M) ref. $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{C}_6\text{D}_6$
$[\text{Rh}(p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})_2]_2$	2095(m-i) 2370(i) 2050(i)	3030, 1637, 1600, 1493, 1440 1380, 1250, 1227, 1175, 1125, 950, 920, 885, 860, 845, 712, 580, 518, 485, 479, 330, 302.	^1H : 7.0(M)
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\text{O}_3)(\text{CO})_2]$	1988(i) 1975(i) 1935(rd)	3040, 1700, 1620, 1477, 1429, 1355, 1215, 1168, 1089, 1020, 993, 910, 870, 834, 743, 710, 700, 690, 550, 523, 500, 440.	^1H : 7.4(M)
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\text{O}_3)(\text{COD})]$	—————	3050, 3000, 2935, 2915, 2873, 2825, 1524, 1588, 1475, 1433, 1365, 1335, 1309, 1218, 1165, 1090, 995, 903, 890, 815, 742, 708, 692, 528, 509, 490, 460, 415, 320, 300.	^1H : 2.0(M) 8H; 3.3(M) 2.1H; 4.7(M) 2.1H; 6.5(M) 1H; 7.4(M) y 7.8(M) 15H
$[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\text{O}_3)(\text{CO})_2]$	1978(i) 1960(i)	3045, 1620, 1583, 1478, 1429, 1365, 1220, 1165, 1115, 1090, 910, 870, 741, 710, 700, 690, 545, 525, 505.	^1H : 7.4(M)

2.4.) Compuestos con p- $\text{HC}_6\text{F}_4\text{S}^-$

2.4.1) $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$

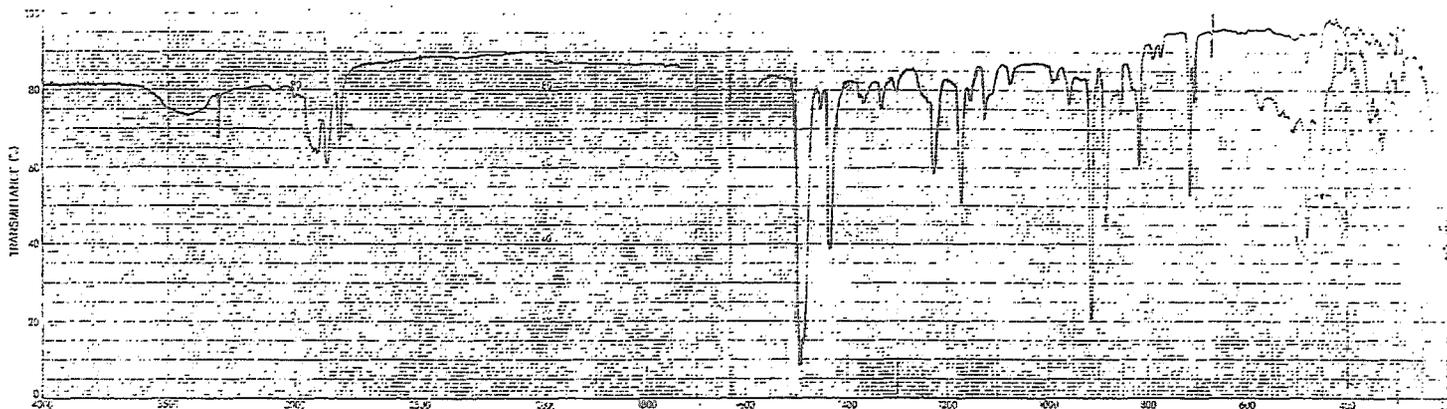
Como se puede observar en la tabla (2.1) el análisis elemental corresponde para la formulación propuesta, así mismo el ión molecular obtenido a $(^m/e)=784.6$ es consistente con el peso molecular del compuesto.

En el espectro de infrarrojo (Figura 2.2), se obtienen las vibraciones características de cada uno de los ligantes, cuyas frecuencias se pueden consultar en la tabla (2.2).

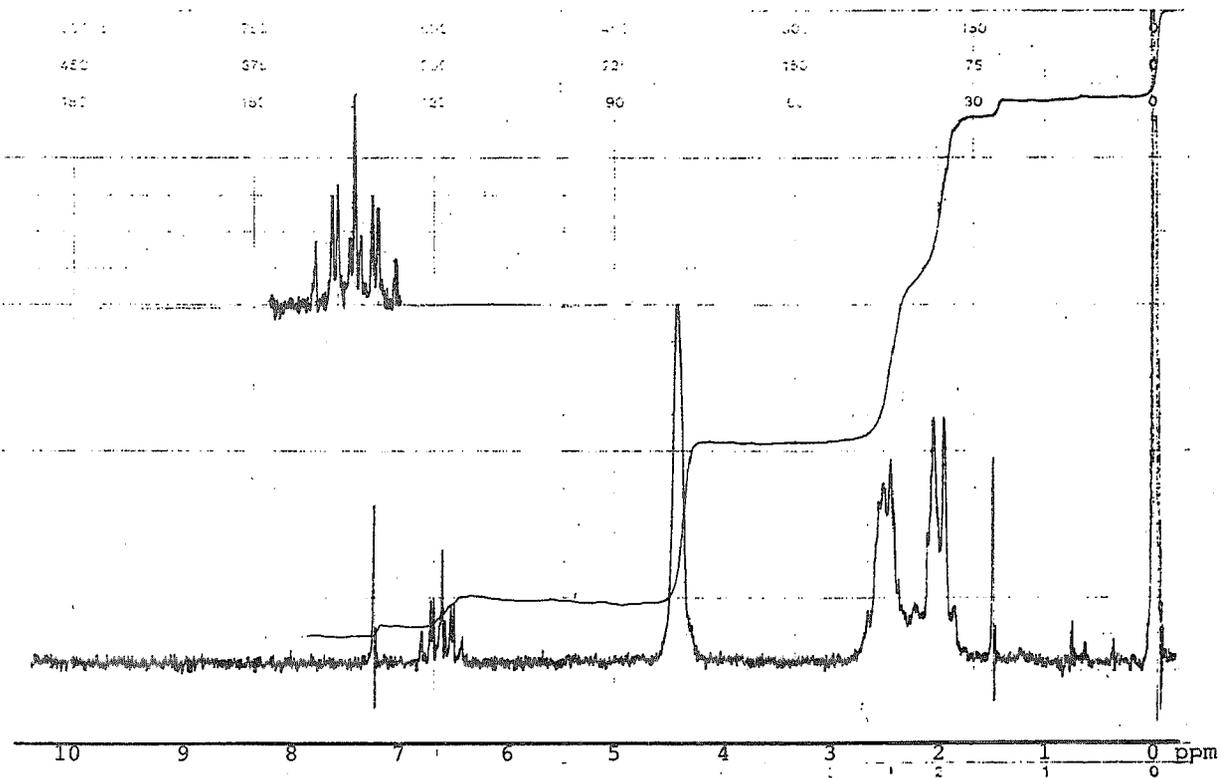
En lo que respecta a la espectroscopía de RMN- ^1H , Figura (2.3), se observan dos multipletes a $\delta=2.0\text{ppm}$ y $\delta=2.5\text{ppm}$ asignados a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ del ciclo octadieno, así mismo a $\delta=4.42$ un multiplete asignado al grupo $-\text{CH}-$ del mismo ligante; adicionalmente a $\delta=6.6\text{ppm}$ se ubica un triplete de triplete, dicha zona es característica de los protones aromáticos, en este caso se asigna a la señal del protón en posición para del grupo $(\text{p-}\text{HC}_6\text{F}_4\text{S})^-$. Dicho protón se acopla con los dos átomos de flúor en la posición meta y con los dos fluores en posición orto, dando un espectro casi de primer orden, muy claramente definido. El tratamiento teórico de este patrón de señales sería:

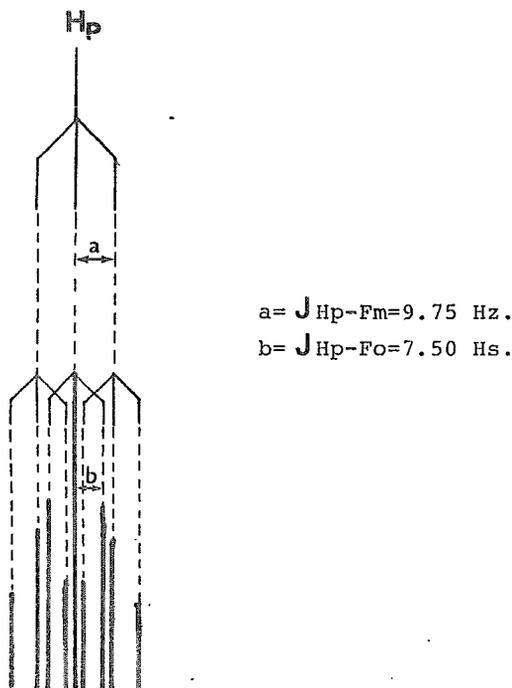
...

Figura(2.2).Espectro IR de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, pastilla de KBr.



Figura(2.3).Espectro de RMN-¹H de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, en CDCl_3 .





Figura(2.3.1) Análisis teórico de RMN-¹H del grupo (p-HSC₆F₄H)⁻

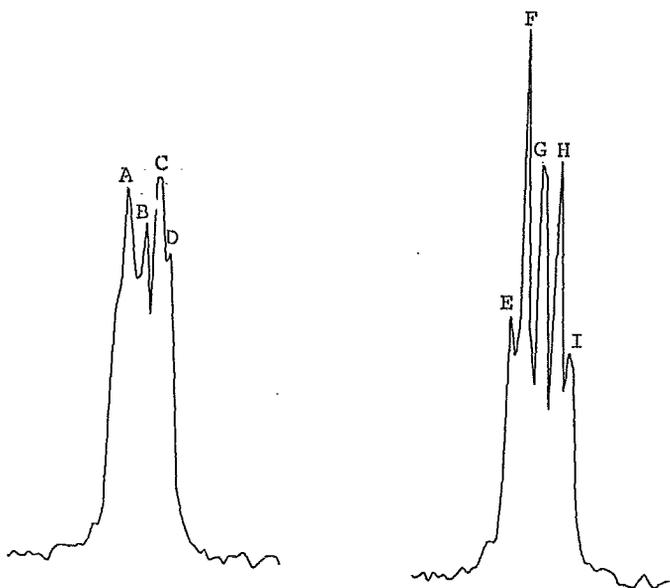
como se puede observar en la figura(2.3.1), esta corresponde adecuadamente con la amplificación de la figura(2.3).

Por otra parte, los resultados de RMN-¹⁹F, figura (2.4), muestran dos multipletes correspondientes a los átomos de flúor del anillo aromático en las posiciones orto y meta, cuyos desplazamientos químicos son -54.4010ppm y -62.7883ppm respectivamente, con referencia a CF₃COOH/C₆D₆.

...

Figura (2.4). RMN- ^{19}F de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, en CDCl_3 .

XE=1000 Hz.



A=-54.1229
B=-54.3083
C=-54.4010
D=-54.5400

E=-62.5103
F=-62.6493
G=-62.7883
H=-62.9737
I=-63.0663

En particular para este compuesto se determinó la estructura cristalina, empleando la técnica de difracción, de rayos X de cristal único, Figura (2.5), los datos obtenidos como -- son, coordenadas atómicas, factores de temperatura; distancias de enlace; ángulos de enlace; factores de temperatura anisotrópicos; coordenadas de hidrógeno; factores de temperatura y distancias de no enlace, se presentan en las tablas (2.3) a (2.8).

De estos datos y comparando los resultados estructurales de compuestos análogos informados en la bibliografía para los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$ ⁽⁸¹⁾; $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ ⁽¹⁰⁰⁾, es posible concluir lo siguiente :

i) La distancia rodio-rodio es menor en los derivados bimetálicos que contienen el derivado (SR_f) como grupo puente, que el compuesto con el cloro puente :

<u>Grupo puente</u>	SC ₆ F ₅	SC ₆ F ₄ H	Cl
<u>Distancia Rh-Rh(A):</u>	2.955	2.956	3.498

ii) Sin embargo, a pesar de ser distancias más cortas, estas se encuentran fuera del intervalo de distancias en las que se ha propuesto que existe enlace metal-metal para - compuestos similares (2.40-2.50 Å) ⁽¹⁰¹⁾.

...

Figura(2.5.).Estructura cristalina de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$.

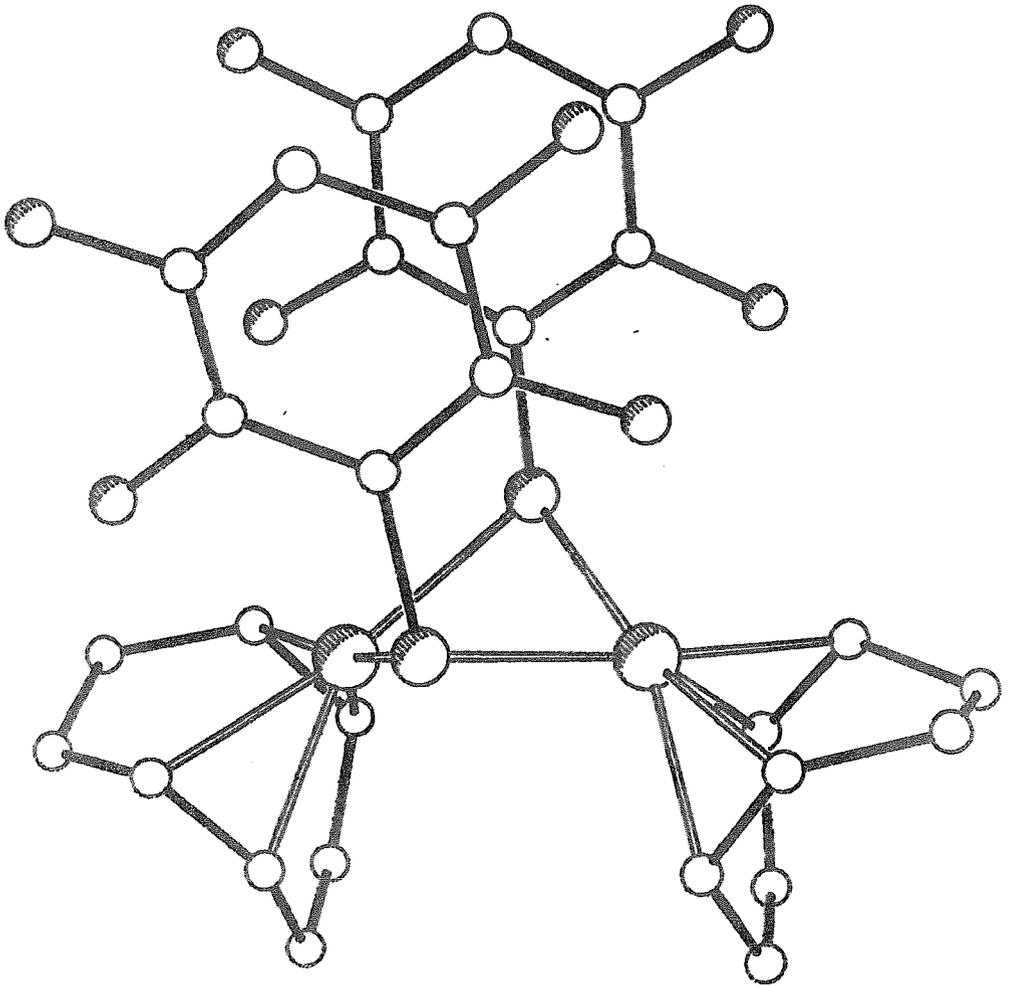
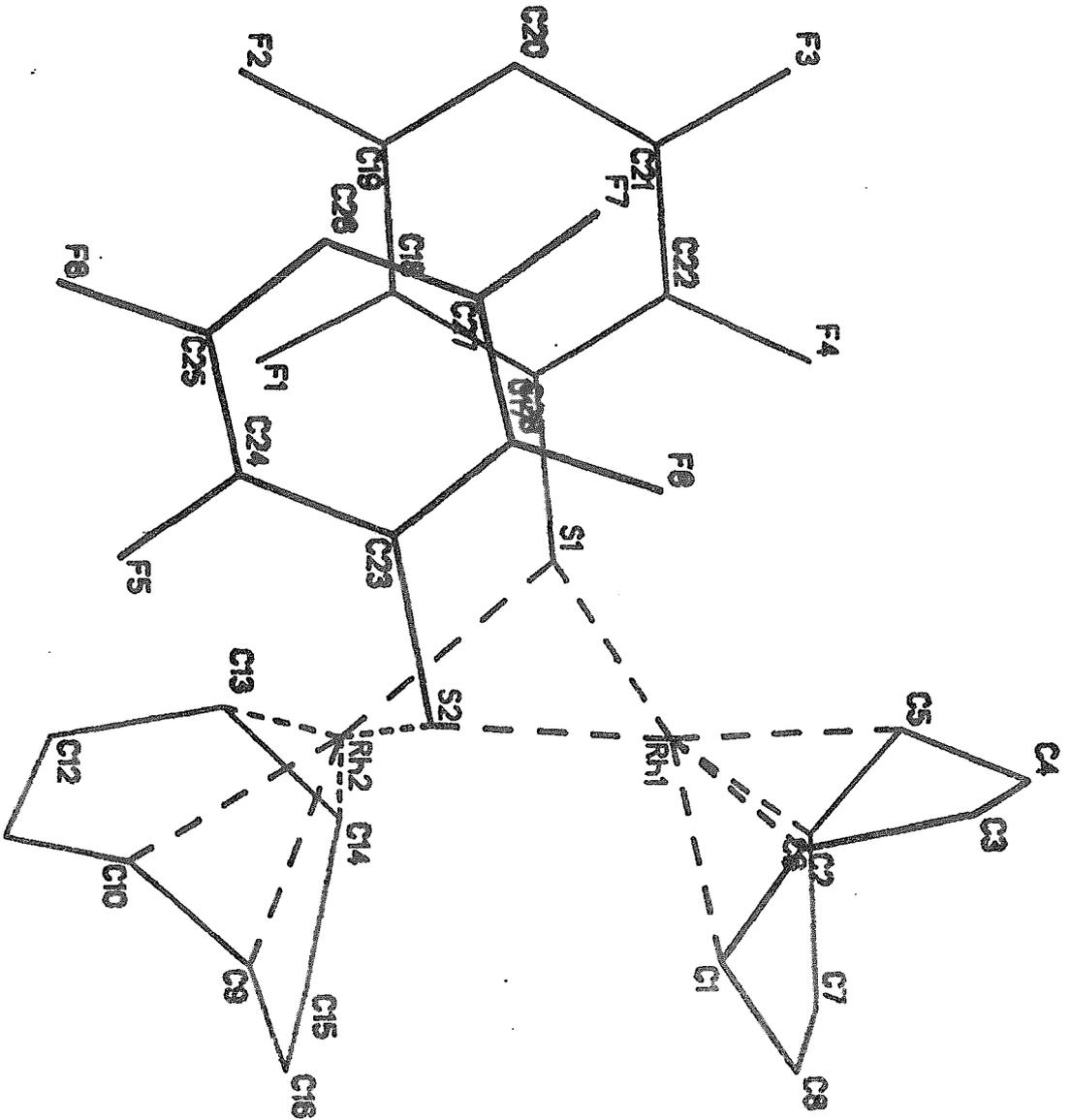


Diagrama de numeración de Figura(2.5).



Tabla(2.3).Coordenadas atómicas y factores de temperatura.

atón	x	y	z	U
Rh(1)	1819(1)	2091(1)	3292(1)	31(1)*
Rh(2)	3629(1)	2027(1)	1926(1)	31(1)*
S(1)	1032(1)	707(1)	1512(1)	35(1)*
S(2)	4267(1)	1839(1)	3656(1)	34(1)*
F(1)	2566(3)	-1026(2)	657(2)	62(1)*
F(2)	1970(4)	-3448(2)	463(3)	88(2)*
F(3)	-1570(3)	-3300(3)	2121(3)	88(2)*
F(4)	-982(3)	-878(2)	2331(2)	66(1)*
F(5)	5936(3)	373(2)	2698(2)	60(1)*
F(6)	5907(3)	-1940(3)	2649(3)	79(2)*
F(7)	2196(3)	-2382(2)	4176(2)	68(1)*
F(8)	2276(3)	-47(2)	4309(2)	57(1)*
C(1)	2897(4)	3862(3)	4571(3)	46(1)*
C(2)	2254(4)	2944(4)	4930(3)	49(2)*
C(3)	769(5)	2730(6)	5109(4)	79(3)*
C(4)	-565(5)	2561(6)	4184(4)	88(3)*
C(5)	-417(4)	2149(4)	3122(3)	54(2)*
C(6)	272(4)	2997(4)	2706(3)	55(2)*
C(7)	1018(6)	4406(4)	3244(4)	81(3)*
C(8)	2217(6)	4835(4)	4305(4)	78(2)*
C(9)	5447(4)	3827(3)	2574(3)	49(2)*
C(10)	5955(4)	2931(4)	2119(3)	50(2)*
C(11)	6149(5)	2753(6)	1072(4)	85(3)*
C(12)	4733(6)	2025(6)	116(4)	87(3)*
C(13)	3259(4)	1850(4)	306(3)	52(2)*
C(14)	2783(4)	2788(4)	725(3)	53(2)*
C(15)	3695(6)	4176(5)	1051(4)	86(3)*
C(16)	4931(6)	4739(4)	2107(5)	88(3)*
C(17)	831(4)	-843(3)	1517(2)	37(1)*
C(18)	1535(4)	-1568(3)	1027(3)	43(1)*
C(19)	1233(5)	-2807(4)	936(3)	55(2)*
C(20)	195(5)	-3429(4)	1287(3)	59(2)*
C(21)	-527(4)	-2736(4)	1757(3)	54(2)*
C(22)	-205(4)	-1477(4)	1885(3)	46(1)*
C(23)	4112(3)	259(3)	3510(2)	34(1)*
C(24)	5017(4)	-285(3)	3094(3)	40(1)*
C(25)	4997(4)	-1475(4)	3056(3)	51(2)*
C(26)	4061(4)	-2210(3)	3420(3)	50(2)*
C(27)	3148(4)	-1694(4)	3828(3)	46(2)*
C(28)	3186(4)	-490(3)	3893(3)	38(1)*

Tabla(2.4).Distancias de enlace (Å).

Rh(1)-S(1)	2.389(1)	Rh(1)-S(2)	2.399(1)
Rh(1)-C(1)	2.136(3)	Rh(1)-C(2)	2.132(4)
Rh(1)-C(5)	2.141(4)	Rh(1)-C(6)	2.140(5)
Rh(2)-S(1)	2.406(1)	Rh(2)-S(2)	2.396(1)
Rh(2)-C(9)	2.137(3)	Rh(2)-C(10)	2.140(4)
Rh(2)-C(13)	2.139(4)	Rh(2)-C(14)	2.139(5)
S(1)-C(17)	1.766(4)	S(2)-C(23)	1.763(4)
F(1)-C(18)	1.344(5)	F(2)-C(19)	1.353(6)
F(3)-C(21)	1.356(6)	F(4)-C(22)	1.338(5)
F(5)-C(24)	1.353(5)	F(6)-C(25)	1.342(6)
F(7)-C(27)	1.343(5)	F(8)-C(28)	1.337(5)
C(1)-C(2)	1.371(6)	C(1)-C(8)	1.520(7)
C(2)-C(3)	1.506(7)	C(3)-C(4)	1.471(7)
C(4)-C(5)	1.510(7)	C(5)-C(6)	1.387(7)
C(6)-C(7)	1.501(6)	C(7)-C(8)	1.465(7)
C(9)-C(10)	1.368(6)	C(9)-C(16)	1.492(8)
C(10)-C(11)	1.505(7)	C(11)-C(12)	1.476(6)
C(12)-C(13)	1.507(8)	C(13)-C(14)	1.366(7)
C(14)-C(15)	1.507(6)	C(15)-C(16)	1.466(7)
C(17)-C(18)	1.396(6)	C(17)-C(22)	1.389(6)
C(18)-C(19)	1.361(6)	C(19)-C(20)	1.366(7)
C(20)-C(21)	1.376(7)	C(21)-C(22)	1.371(6)
C(23)-C(24)	1.390(6)	C(23)-C(28)	1.399(5)
C(24)-C(25)	1.369(6)	C(25)-C(26)	1.378(7)
C(26)-C(27)	1.374(7)	C(27)-C(28)	1.373(6)

Tabla(2.5).Angulos de enlace.

S(1)-Rh(1)-S(2)	88.1	S(1)-Rh(1)-C(1)	155.6(1)
S(2)-Rh(1)-C(1)	89.1(1)	S(1)-Rh(1)-C(2)	166.9(1)
S(2)-Rh(1)-C(2)	93.6(1)	C(1)-Rh(1)-C(2)	37.5(2)
S(1)-Rh(1)-C(5)	94.9(1)	S(2)-Rh(1)-C(5)	171.2(1)
C(1)-Rh(1)-C(5)	91.5(2)	C(2)-Rh(1)-C(5)	81.7(2)
S(1)-Rh(1)-C(6)	88.8(1)	S(2)-Rh(1)-C(6)	150.8(1)
C(1)-Rh(1)-C(6)	82.0(1)	C(2)-Rh(1)-C(6)	95.9(2)
C(5)-Rh(1)-C(6)	37.8(2)	S(1)-Rh(2)-S(2)	87.8
S(1)-Rh(2)-C(9)	152.0(1)	S(2)-Rh(2)-C(9)	89.8(1)
S(1)-Rh(2)-C(10)	170.5(1)	S(2)-Rh(2)-C(10)	95.1(1)
C(9)-Rh(2)-C(10)	37.3(2)	S(1)-Rh(2)-C(13)	93.8(1)
S(2)-Rh(2)-C(13)	166.8(1)	C(9)-Rh(2)-C(13)	94.8(2)
C(10)-Rh(2)-C(13)	81.4(2)	S(1)-Rh(2)-C(14)	89.2(1)
S(2)-Rh(2)-C(14)	156.0(1)	C(9)-Rh(2)-C(14)	81.8(1)
C(10)-Rh(2)-C(14)	91.8(2)	C(13)-Rh(2)-C(14)	37.2(2)
Rh(1)-S(2)-C(23)	111.9(1)	Rh(2)-S(2)-C(23)	108.0(1)
Rh(1)-C(1)-C(2)	71.1(2)	Rh(1)-C(1)-C(8)	111.3(2)
C(2)-C(1)-C(8)	124.7(4)	Rh(1)-C(2)-C(1)	71.4(2)
Rh(1)-C(2)-C(3)	110.6(2)	C(1)-C(2)-C(3)	125.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)	114.8(4)	C(3)-C(4)-C(5)	115.3(5)
Rh(1)-C(5)-C(4)	111.9(3)	Rh(1)-C(5)-C(6)	71.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)	122.8(4)	Rh(1)-C(6)-C(5)	71.2(3)
Rh(1)-C(6)-C(7)	110.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)	125.9(4)
C(6)-C(7)-C(8)	115.5(5)	C(1)-C(8)-C(7)	115.7(4)
Rh(2)-C(9)-C(10)	71.4(2)	Rh(2)-C(9)-C(16)	110.1(2)
C(10)-C(9)-C(16)	126.5(5)	Rh(2)-C(10)-C(9)	71.2(2)
Rh(2)-C(10)-C(11)	112.3(2)	C(9)-C(10)-C(11)	124.6(5)
C(10)-C(11)-C(12)	115.7(4)	C(11)-C(12)-C(13)	115.1(4)
Rh(2)-C(13)-C(12)	111.1(3)	Rh(2)-C(13)-C(14)	71.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)	126.5(4)	Rh(2)-C(14)-C(13)	71.4(3)
Rh(2)-C(14)-C(15)	111.4(3)	C(13)-C(14)-C(15)	123.2(4)
C(14)-C(15)-C(16)	115.7(5)	C(9)-C(16)-C(15)	115.7(4)
S(1)-C(17)-C(18)	122.6(3)	S(1)-C(17)-C(22)	121.4(3)
C(18)-C(17)-C(22)	115.5(3)	F(1)-C(18)-C(17)	119.5(3)
F(1)-C(18)-C(19)	118.7(4)	C(17)-C(18)-C(19)	121.8(4)
F(2)-C(19)-C(18)	118.6(4)	F(2)-C(19)-C(20)	119.0(4)
C(18)-C(19)-C(20)	122.4(5)	C(19)-C(20)-C(21)	116.7(4)
F(3)-C(21)-C(20)	119.5(4)	F(3)-C(21)-C(22)	118.7(4)
C(20)-C(21)-C(22)	121.8(4)	F(4)-C(22)-C(17)	120.0(4)
F(4)-C(22)-C(21)	118.0(4)	C(17)-C(22)-C(21)	121.9(4)
S(2)-C(23)-C(24)	121.7(3)	S(2)-C(23)-C(28)	122.6(3)
C(24)-C(23)-C(28)	115.5(3)	F(5)-C(24)-C(23)	119.2(3)
F(5)-C(24)-C(25)	118.6(4)	C(23)-C(24)-C(25)	122.2(4)
F(6)-C(25)-C(24)	119.1(4)	F(6)-C(25)-C(26)	119.2(4)
C(24)-C(25)-C(26)	121.7(4)	C(25)-C(26)-C(27)	117.0(4)
F(7)-C(27)-C(26)	119.2(4)	F(7)-C(27)-C(28)	119.0(4)
C(26)-C(27)-C(28)	121.8(4)	F(8)-C(28)-C(23)	119.8(3)
F(8)-C(28)-C(27)	118.4(4)	C(23)-C(28)-C(27)	121.8(4)

Tabla(2.6).Factores de temperatura anisotrópicos.

atom	U	U	U	U	U	U
Rh(1)	30(1)	33(1)	29(1)	5(1)	11(1)	12(1)
Rh(2)	30(1)	33(1)	30(1)	11(1)	11(1)	10(1)
S(1)	31(1)	36(1)	32(1)	4(1)	10(1)	9(1)
S(2)	32(1)	36(1)	33(1)	12(1)	10(1)	12(1)
F(1)	69(1)	52(1)	83(2)	19(1)	54(1)	22(1)
F(2)	124(2)	54(1)	113(2)	25(2)	70(2)	49(2)
F(3)	83(2)	77(2)	104(2)	44(2)	51(2)	-0(2)
F(4)	62(1)	74(2)	72(2)	22(1)	46(1)	20(1)
F(5)	58(1)	59(1)	92(2)	37(1)	52(1)	27(1)
F(6)	89(2)	70(2)	126(2)	46(2)	75(2)	55(1)
C(1)	46(2)	39(2)	41(2)	-1(1)	12(2)	16(2)
C(2)	53(2)	55(2)	31(2)	4(2)	12(2)	23(2)
C(3)	74(3)	112(4)	48(2)	14(3)	34(2)	27(3)
C(4)	55(3)	142(5)	63(3)	11(3)	33(2)	41(3)
C(5)	32(2)	74(3)	46(2)	3(2)	13(2)	20(2)
C(6)	45(2)	67(2)	47(2)	6(2)	7(2)	37(2)
C(7)	89(4)	60(3)	95(4)	26(3)	21(3)	46(3)
C(8)	95(3)	41(2)	73(3)	4(2)	2(3)	32(2)
C(9)	41(2)	40(2)	55(2)	14(2)	15(2)	0(2)
C(10)	32(2)	63(2)	57(2)	26(2)	16(2)	14(2)
C(11)	54(3)	139(5)	72(3)	35(3)	40(2)	32(3)
C(12)	79(3)	139(5)	57(3)	33(3)	44(3)	40(3)
C(13)	55(2)	69(2)	29(2)	19(2)	15(2)	19(2)
C(14)	49(2)	59(2)	52(2)	29(2)	12(2)	21(2)
C(15)	97(4)	66(3)	97(4)	54(3)	17(3)	31(3)
C(16)	77(3)	41(2)	137(5)	37(3)	30(3)	15(2)
C(17)	31(2)	38(2)	29(2)	4(1)	8(1)	5(1)
C(18)	43(2)	40(2)	44(2)	9(1)	21(2)	12(1)
C(19)	69(3)	45(2)	48(2)	10(2)	22(2)	22(2)
C(20)	67(3)	45(2)	59(2)	23(2)	17(2)	12(2)
C(21)	52(2)	54(2)	46(2)	21(2)	18(2)	1(2)
C(22)	42(2)	49(2)	39(2)	10(2)	16(2)	9(2)
C(23)	31(1)	38(2)	34(2)	12(1)	11(1)	15(1)
C(24)	36(2)	45(2)	46(2)	18(2)	21(1)	15(1)
C(25)	53(2)	55(2)	64(2)	26(2)	32(2)	32(2)
C(26)	59(2)	40(2)	60(2)	24(2)	26(2)	25(2)
C(27)	47(2)	51(2)	47(2)	27(2)	22(2)	17(2)
C(28)	41(2)	47(2)	36(2)	19(1)	19(1)	20(1)

el factor anisotrópico de temperatura toma la forma:

$$^{-2} (h a^* U + k b^* U + \dots + 2hka^*b^*U)$$

Tabla(2.7).Coordenadas de Hidrógeno.

atom	x	y	z	U
H(1)	3984(46)	4132(38)	4729(32)	60
H(2)	2887(46)	2638(37)	5278(32)	60
H(3a)	910	3447	5686	60
H(3b)	548	1982	5299	60
H(4a)	-1445	1935	4167	60
H(4b)	-721	3355	4280	60
H(5)	-1125(47)	1458(38)	2626(32)	60
H(6)	-44(47)	2542(38)	1882(33)	60
H(7a)	233	4739	3311	60
H(7b)	1468	4746	2800	60
H(8a)	3038	5548	4241	60
H(8b)	6598(48)	2588(39)	2580(33)	60
H(11a)	6863	2322	1058	60
H(11b)	6566	3577	1034	60
H(12a)	4721	2458	-388	60
H(12b)	4766	1202	-178	60
H(13)	2537(46)	971(37)	-139(32)	60
H(14)	1746(46)	2572(39)	641(33)	60
H(15a)	2997	4627	1040	60
H(15b)	4146	4285	539	60
H(16a)	5802	5301	2056	60
H(16b)	4580	5213	2583	60
H(20)	-18	-4306	1210	60
H(26)	4046	-3046	3390	60

Tabla(2.8).Distancias de no enlace(Å).

F(1)-F(5)	3.330
F(2)-F(6)	3.770
F(3)-F(7)	3.632
F(4)-F(8)	3.264
Rh(1)-Rh(2)	2.956

iii) El ángulo diedral observado para el compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$ es muy similar al informado para $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$ y ambos totalmente distintos al reportado para el derivado $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$, siendo este último un compuesto prácticamente plano. Lo anterior es una de las razones para el incremento o disminución de la distancia Rh-Rh.

<u>Grupo Puente:</u>	SC_6F_5	$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	Cl
<u>Angulo Diedral :</u>	118°	112°	180°aprox.

$(\text{R-SR}_f\text{-SR}'_f)$ ($\text{R}'\text{-SR}'_f\text{-SR}_f$)

iv) Esta variación en los ángulos, se observa también en los ángulos de enlace del sistema de 4 centros formados por los dos átomos de rodio y los dos átomos de azufre del puente:

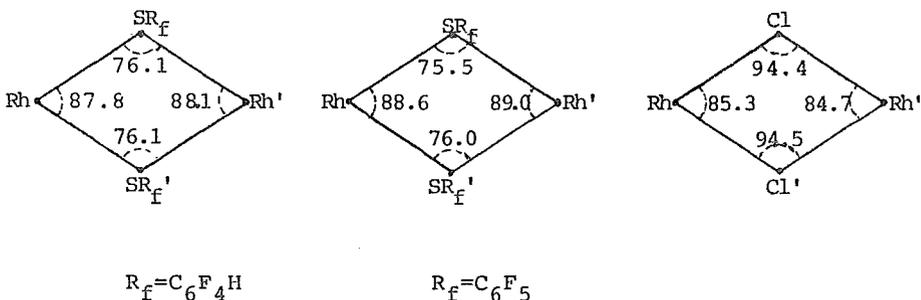


Figura (2.6)

Donde puede observarse que dichos ángulos son muy parecidos para los átomos Rh-S-Rh y Rh-S'-Rh de ambos derivados con azufre, estos a su vez menores que los ángulos correspondientes al derivado clorado. Existiendo únicamente, pequeñas desviaciones que se encuentran --- dentro del error experimental.

v) Esta similitud se observa también en las distancias de enlace del mismo sistema de cuatro centros, -
Figura (2.7):

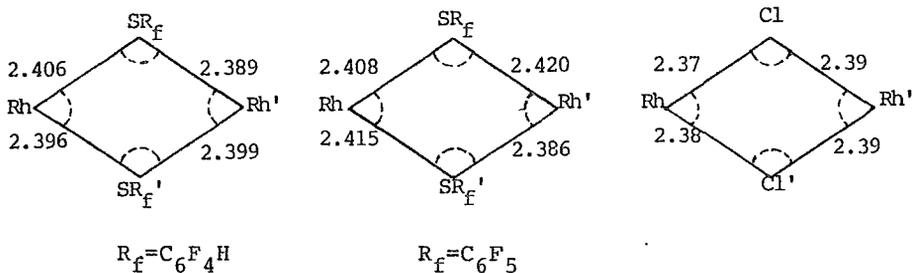


Figura (2.7) Distancias de enlace átomos puente.

...

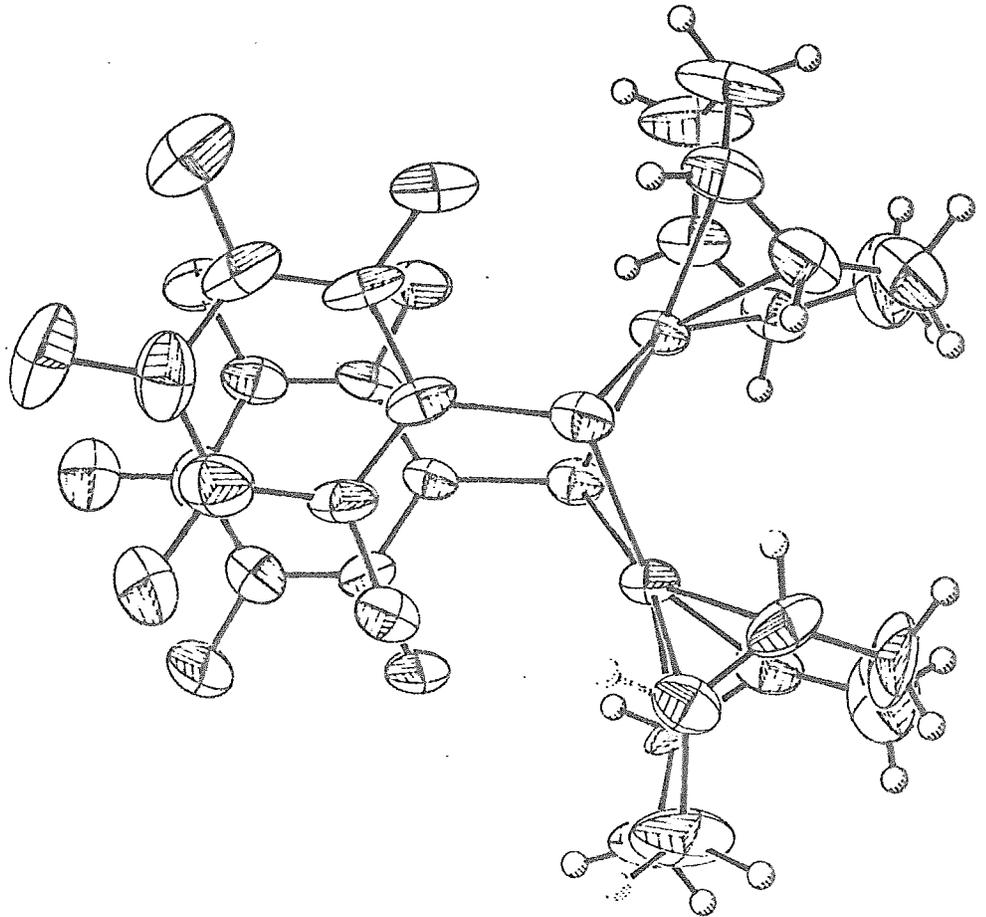
Donde se aprecia que, de las distancias en los compuesto que contienen el grupo fluoroariltiolato, - ninguna de ellas es exactamente igual a otra, aunque son muy parecidas entre sí y en realidad no hay una gran desviación en los valores, inclusive comparadas con el -- compuesto con cloros puente.

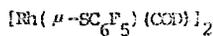
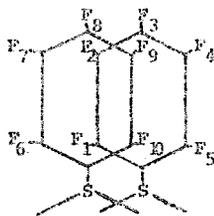
vi) Resultan de interés las distancias de no enlace encontradas para los átomos de fluor del anillo aromático del dímero $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$ Figura (2.5), y las repor--- tadas para el compuesto análogo $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$ ⁽⁸¹⁾ , Figura (2.8), los cuales presentan la misma configuración espacial.

Dichas configuraciones son syn con los dos anillos uno frente al otro en posición paralela o cara a cara, lo cual haría pensar en una posible interacción de tipo Van der Waals entre ambos grupos que estabilizara o hiciera favorable dicha configuración. Sin embargo comparando las distancias entre los anillos aromáticos con la suma de radios de Van der Waals de los átomos de fluor, ver tabla (2.9), muestran que, tomando el límite inferior de dichos radios ⁽¹⁰²⁾, la distancia observada experimentalmente en ambos compuestos binucleares es mayor que la suma de los radios; e inclusive tomando el límite superior para el --

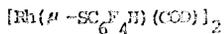
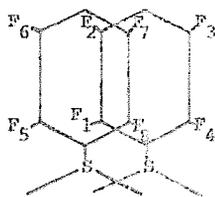
...

Figura(2.8).Estructura cristalina de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$.





Átomos	Distancia Obs.	Suma Rad. Van der Waals	
		límite Superior	límite inferior
F ₁ -F ₆	3.31 Å	3.2	3.0
F ₂ -F ₇	3.56 Å	3.2	3.0
F ₃ -F ₈	3.73 Å	3.2	3.0
F ₄ -F ₉	3.61 Å	3.2	3.0
F ₅ -F ₁₀	3.34 Å	3.2	3.0



Átomos	Distancia Obs.	Suma Rad. Van der Waals	
		límite Superior	límite inferior
F ₁ -F ₅	3.330 Å	3.2	3.0
F ₂ -F ₆	3.770 Å	3.2	3.0
F ₃ -F ₇	3.632 Å	3.2	3.0
F ₄ -F ₈	3.264 Å	3.2	3.0

Tabla (2.9) Comparación distancias no enlace VS suma de radios de Van der Waals.

compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$ esta suma sigue siendo menor que la distancia observada entre cada uno de los átomos de flúor. En el compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, la suma del límite superior de radios de Van der Waals, es también menor que la distancia observada experimentalmente flúor-flúor, en la mayoría de los casos, a excepción de la distancia F-orto - F-orto en este caso la distancia F(4)-F(8) es 3.264 Å, mientras que la suma de radios es 3.200, esto indica que se encuentran en los límites para considerar una interacción de tipo Van der Waals.

Adicionalmente analizando las distancias flúor-flúor, entre ambos anillos, se observa que en ambos derivados los anillos no son perfectamente paralelos, sino que las distancias tienden a incrementarse en el sentido orto a para, es decir, los fluores para están más alejados entre sí que los otros. Así mismo, se observa que los grupos se acercan más entre sí por un lado del anillo, siendo más próximo un átomo de flúor de la posición meta que el otro flúor situado en meta del mismo anillo.

vii) Finalmente cabe mencionar que los dos anillos del ciclooctadieno en el compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, se encuentran en configuración de bote, al igual que en los análogos estructurales $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$ ⁽⁸¹⁾ y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ ⁽¹⁰⁰⁾.

...

2.4.2.) $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})_2]_2$

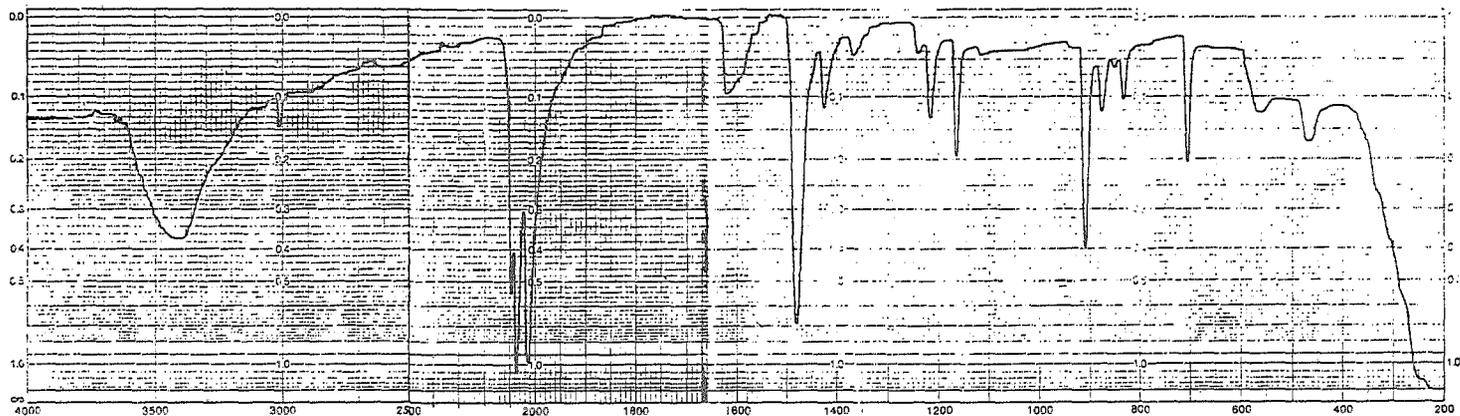
Los datos de la tabla (2.1) indican que los resultados de microanálisis elemental concuerdan con la formulación propuesta, al igual que el ion molecular obtenido en $(^m/e)=679.8$ corresponde con el peso molecular del compuesto (680.11 gr/mol).

Mediante espectroscopía infrarrojo, figura (2.9), se pueden observar las vibraciones características de cada uno de los ligantes, en este caso resultan de interés las bandas correspondientes a los carbonilos metálicos del complejo, que ocurren en 2095, 2070 y 2050 cm^{-1} , siendo la primera de ellas de una intensidad relativa, ligeramente menor que las otras -- dos. La aparición de estas bandas en el espectro IR y la -- ausencia de bandas en la región de 2800 a 2980 cm^{-1} son muestras claras de que el ciclooctadieno fue desplazado de la - materia prima y que se ha formado el derivado carbonílico - correspondiente.

En este mismo sentido, mediante espectroscopía de RMN- ^1H se puede observar que la señal del protón aromático del anillo es la única que aparece, en este caso como una señal ancha y muy débil, debida probablemente a que sólo se tiene un par de protones en toda la molécula, baja concen-- tración y sobre todo a que pueden ocurrir en disolución los

...

Figura(2.9).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})_2]_2$,en pastilla de KBr.



intercambios entre los distintos isómeros syn y anti que hacen que la señal sea ancha y poco definida.

Con base en las evidencias anteriores, una de las estructuras probables de este compuesto es Figura (2.10.1):

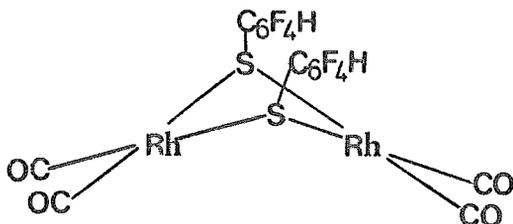
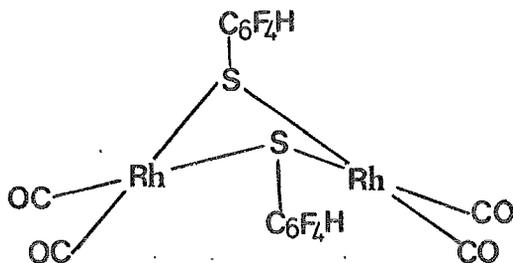


Figura (2.10.1) Isómero syn exo

Aunque la figura (2.10.1) se representa únicamente la estructura syn exo bien pudiera tenerse la estructura, anti (Figura 2.10.2.), la syn endo (Figura 2.10.3) o una mezcla de los tres en el producto obtenido.



Figura(2.10.2).Isómero anti

...

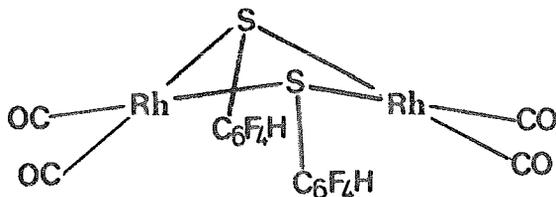


Figura (2.10.3) Isómero syn endo

2.4.3) $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$

Como se puede observar en el Esquema I (pp. este compuesto pudo ser preparado mediante dos diferentes rutas de reacción, tal como se aprecia en los resultados analíticos de la tabla (2.1), en ambos casos se llega al mismo producto. Sin embargo, existen algunas diferencias entre los dos compuestos. Para uno de ellos no fue posible determinar el ion molecular por espectrometría de masas, pues descompone rápidamente por efecto de la temperatura; en este caso se determinó el peso molecular por osmometría, el valor obtenido es 578 gr/mol que corresponde adecuadamente para el peso molecular teórico (602 gr/mol). Para el otro compuesto pudo determinarse el ion molecular a $(M/e) \approx 602.1$.

En espectroscopía infrarroja se pueden observar --

...

esencialmente las mismas bandas de infrarrojo en la parte del IR media a baja energía, sin embargo resulta de gran interés la región de los carbonilos metálicos. En un caso se tienen las $\nu(\text{CO})$ a 1988 (i), 1975 (i) y un hombro débil a 1935 (h.d.) cm^{-1} , en el otro caso las $\nu(\text{CO})$ a 1978(i) y 1960(i) cm^{-1} , Figuras (2.11) y (2.12).

Estos resultados hacen suponer, que en realidad ambos compuestos son isómeros, y dado que prácticamente tienen una banda en común, 1975 y 1978 cm^{-1} respectivamente, esto sugiere que en las dos muestras están presentes los isómeros, cis y trans, de los cuales uno abunda más en una muestra que en la otra. Es decir, pudiera ser que por una ruta de síntesis se favorezca más la formación de un isómero, y viceversa, empleando la otra vía de reacción se establezca preferentemente el otro isómero.

Adicionalmente, en RMN- ^1H , se observa un multiplete ancho centrado en $\delta=7.4$ ppm, correspondiente a los protones aromáticos, tanto de la fosfina como del grupo fluoroariltilolato.

Las dos posibles estructuras de cada uno de los isómeros serían :

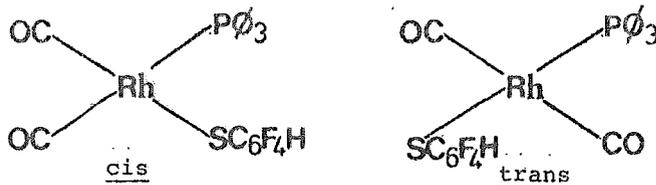
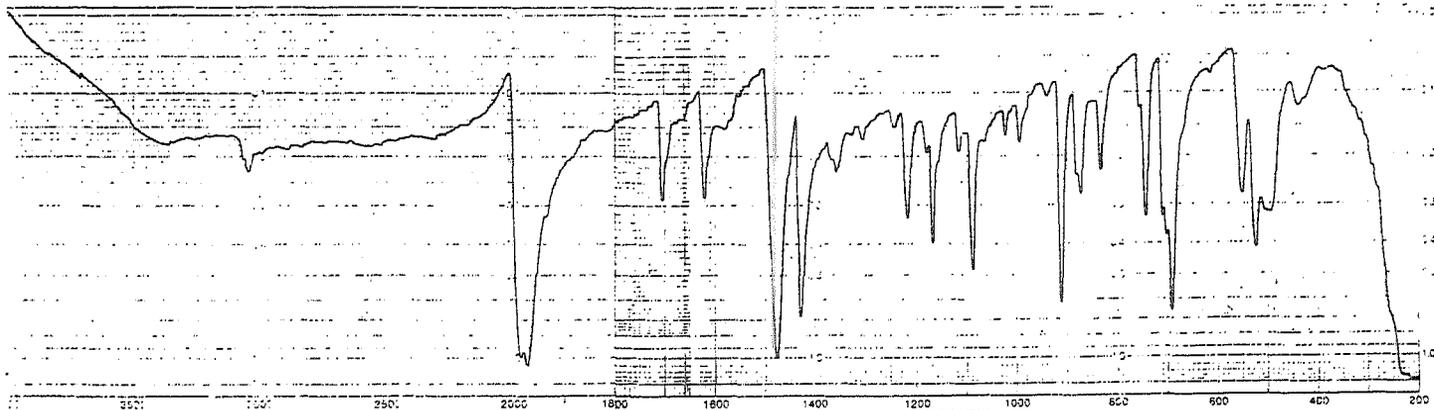
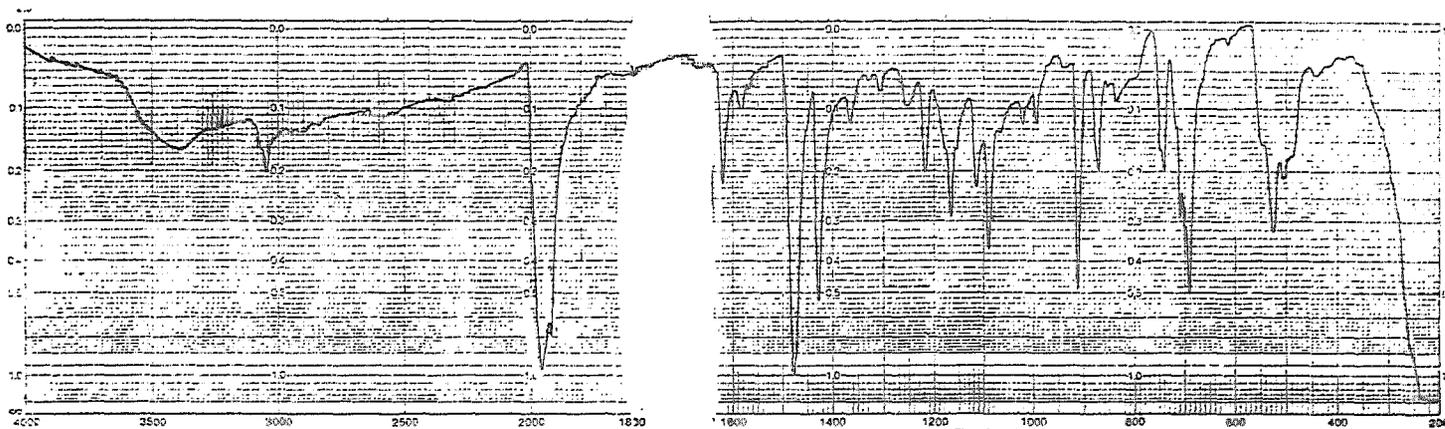


Figura (2.13)

Figura(2.11).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$, en pastilla de KBr.



Figura(2.12).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$,pastilla de KBr.



2.4.4) $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

Como se puede observar en el Esquema I este producto se obtiene al hacer reaccionar el dímero $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$ con $\text{P}\phi_3$, en proporción (1:2) respectivamente.

Los resultados de microanálisis elemental corresponden para la fórmula molecular propuesta. Así mismo el ion molecular detectado a $(m/e)=654.3$ corresponde adecuadamente al peso molecular esperado (654.12 gr/mol).

En espectroscopía IR, Figura (2.14), se observan las vibraciones características de cada uno de los ligantes, destacando las bandas a 742, 692 y 528-cm^{-1} , las dos primeras asignadas a la deformaciones de los grupos fenilo de la fosfina.

Resulta de interés el espectro de RMN^{-1}H obtenido para este compuesto, Figura (2.15), en que se pueden observar, en forma muy parecida a la materia prima, un multiplete ancho ubicado a $\delta=2.0$ ppm correspondiente a los grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ del ciclooctadieno; pero a diferencia de la materia prima, en este compuesto se ubican dos multipletes a $\delta=3.3$ ppm y a $\delta=4.7$ ppm, correspondientes a los protones de los grupos -CH- del ciclooctadieno.

...

Figura(2.14).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$,pastilla de KBr.

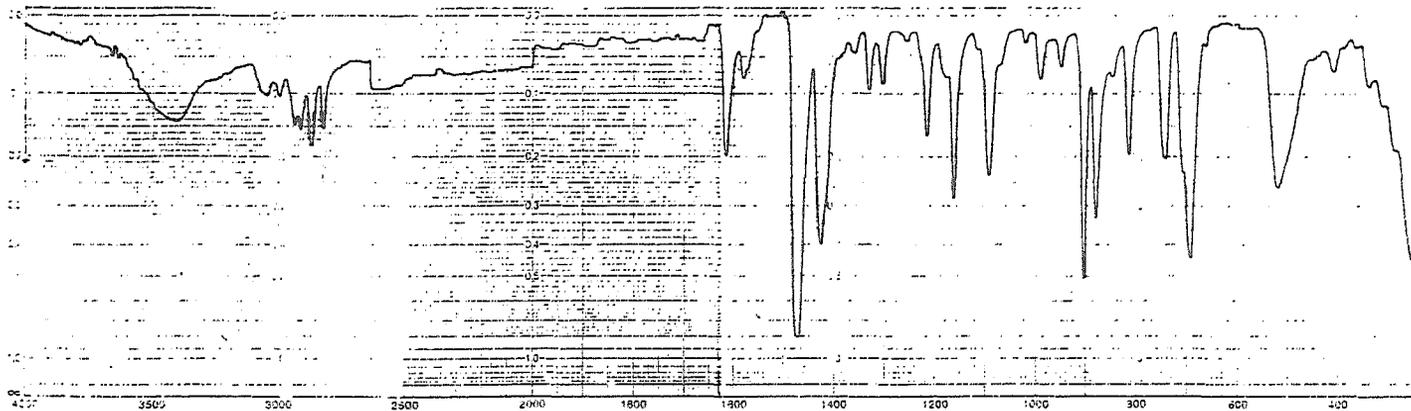
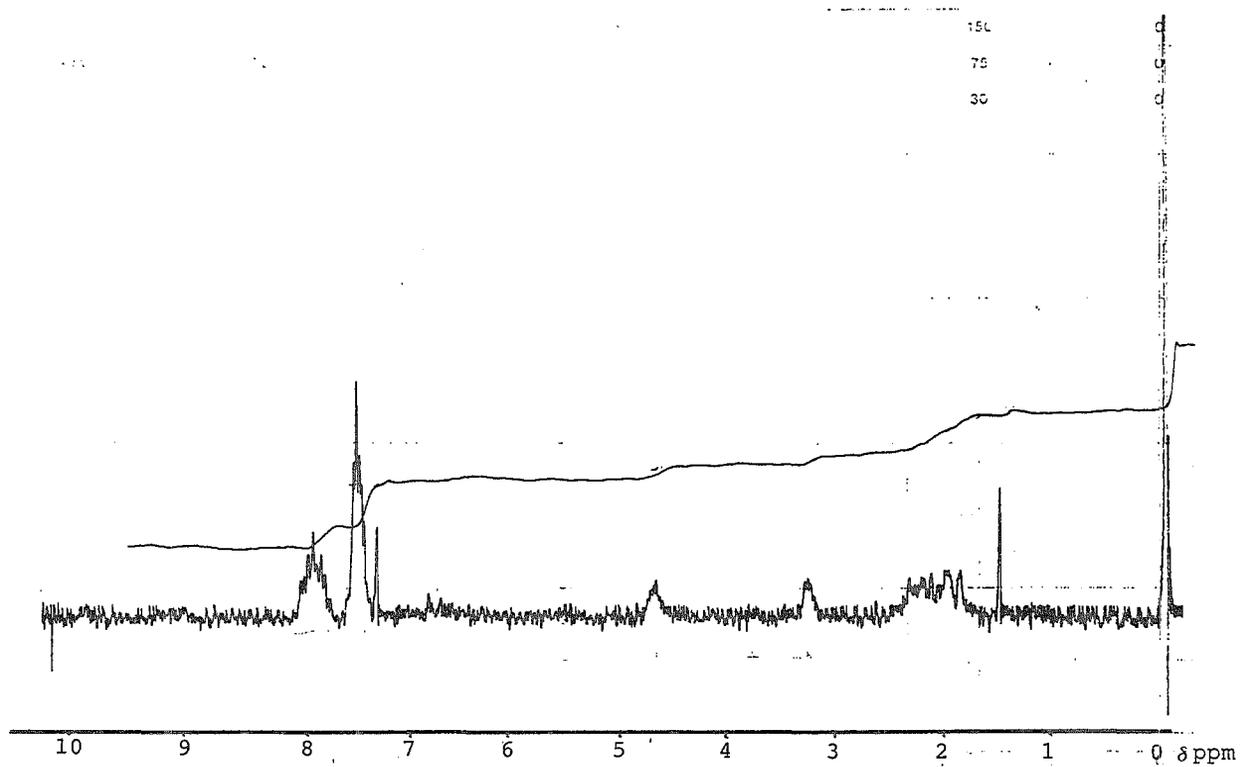


Figura (2.15). Espectro de RMN-¹H de [Rh(SC₆F₄H)(P ϕ ₃)(COD)], en CDCl₃.



La primera de ellas corresponde a los protones que se encuentra trans al grupo tiolato y por tanto están más protegidos, localizándose a más alto campo ($\delta = 3.3$ ppm), debido a que el tiolato es un buen donador σ de densidad electrónica. Por otro lado, el multiplete ubicado a $\delta = 4.7$ ppm se asigna a los grupos -CH- que están trans a la fosfina debido a que este grupo es un débil donador de densidad electrónica, y un buen aceptor π lo que produce una desprotección de los protones de los grupo -CH- y que la señal se ubique a menor campo.

Por otro lado aproximadamente a $\delta = 6.7$ ppm se localiza un multiplete débil debido al protón del grupo (p- HC_6F_4), así mismo a $\delta = 7.4$ ppm y $\delta = 7.8$ ppm se ubican dos multipletes asignados a los protones aromáticos de la fosfina.

Con base en la evidencia experimental antes discutida la estructura propuesta para el compuesto es la siguiente:

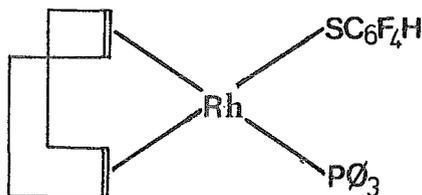


Figura (2.16)

...

ESQUEMA II. Reacciones efectuadas en compuestos que contienen el grupo $(SC_6H_4F)^-$.

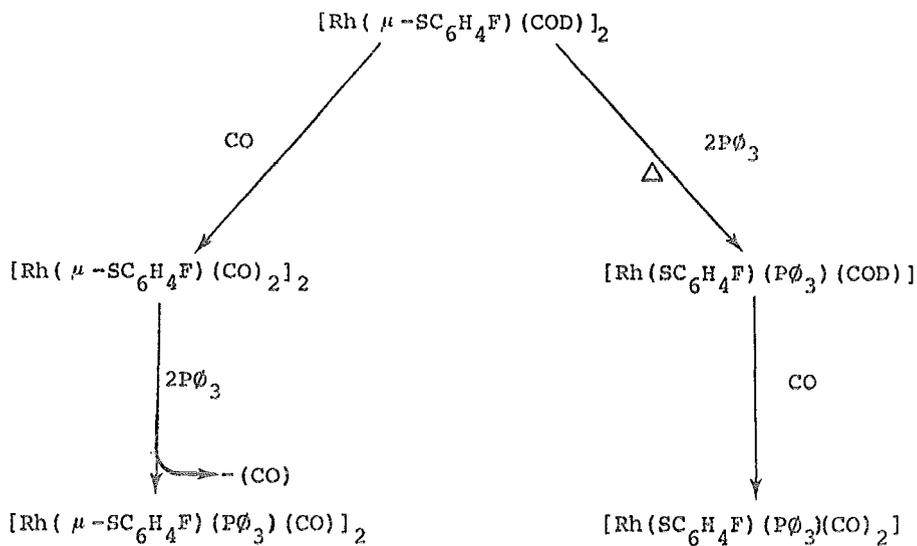


TABLA (2.10) Datos compuesto con p-FC₆H₄S⁻

COMPUESTO	PM (gr/mol)	COLOR	ION MOLECULAR (m/e)	ANALISIS ELEMENTAL		
				Calc. Enc.	%C	%H
[Rh(μ-SC ₆ H ₄ F)(COD)] ₂	676.247	AMARILLO	676.2	42.62	4.76	5.61
				42.58	4.66	5.59
[Rh(μ-SC ₆ H ₄ F)(CO) ₂] ₂	572.1108	ROJO	572.2	33.59	1.40	6.64
				33.43	1.35	6.52
[Rh(μ-SC ₆ H ₄ F)(PØ ₃)(CO)] ₂	1040.0373 Osmometría: 1038	AMARILLO	DESCOMPONE	57.20	3.79	3.42
				57.74	3.68	3.45
[Rh(SC ₆ H ₄ F)(PØ ₃)(COD)]	600.0973	BEIGE	600.1	63.49	5.20	3.16
				63.49	4.96	2.98
[Rh(SC ₆ H ₄ F)(PØ ₃)(CO) ₂]	548.0292	CAFE- NARANJA	DESCOMPONE	56.98	3.49	3.46
				55.45	3.48	3.37

TABLA (2.11) Datos compuestos con p-FC₆H₄S⁻

COMPUESTO	IR ν (CO) cm ⁻¹	IR Frecs. características (cm ⁻¹)	RMN δ (ppm)
[Rh(μ -SC ₆ H ₄ F) (COD)] ₂	—	3000, 2985, 2920, 2900, 2860 2815, 1580, 1476, 1323, 1208, 1145, 1080, 1006, 995, 851, 824, 807, 745, 621, 507, 472, 446.	¹ H: 1.9 (M) 4H; 2.4 (M) 4H; 4.2 (M) 4H 6.9 (T) 2H; 7.4 (M) 2H. ¹⁹ F: -35.735 (M.a.)
[Rh(μ -SC ₆ H ₄ F) (CO)] ₂	2072 (i, f) 2064 (i, f) 2055 (i, f) 2042 (i, f) 2031 (i, f) 2017 (i, f)	1579, 1481, 1448, 1393, 1288, 1233, 1152, 1090, 1080, 1008, 828, 812, 698, 627, 563, 506, 483, 412.	¹ H: 7.0 (M) , 7.45 (M)
[Rh(μ -SC ₆ H ₄ F) (PØ ₃) (CO)] ₂	1982 (i) 1969 (i)	3040, 1578, 1478, 1429, 1388, 1308, 1282, 1257, 1217, 1179, 1149, 1090, 1022, 1009, 994, 821, 740, 691, 619, 548, 523, 508, 425, 385.	¹ H: 7.0 (M.a.) , 7.5 (M.a.)
[Rh (SC ₆ H ₄ F) (PØ ₃) (COD)]	—	2904, 2860, 2817, 1579, 1479 1430, 1389, 1323, 1281, 1257, 1212, 1148, 1113, 1085, 1007, 955, 852, 823, 742, 719, 691, 625, 509.	¹ H: 7.0 (M.a.) 4H; 7.5 (M) 15H 3.5 (M) 2H; 5.53 (M) 2H 2.15 (M.a) 8H
[Rh (SC ₆ H ₄ F) (PØ ₃) (CO)] ₂	2056 (m, f) 1960 (i) 1930 (i)	3044, 1579, 1479, 1430, 1389 1325, 1308, 1284, 1217, 1194, 1150, 1114, 1091, 1023, 1009, 995, 824, 810, 742, 718, 691, 622, 532, 505, 447.	¹ H: 7.0 (M.a.) , 7.5 (M)

2.5) Compuestos con p-FC₆H₄S⁻.

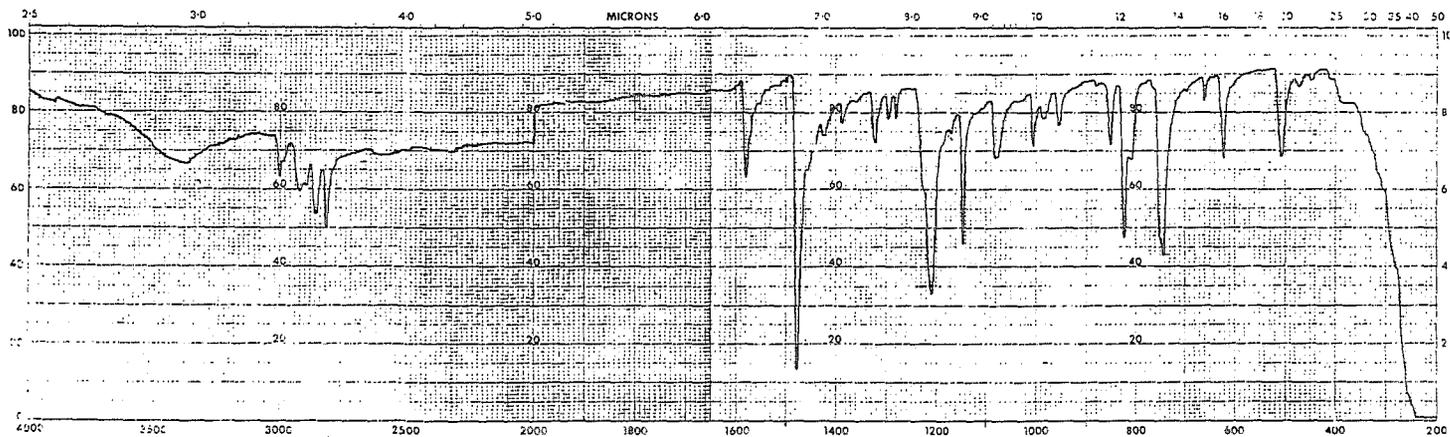
2.5.1) [Rh(μ-SC₆H₄F)(COD)]₂

Tal como se puede observar en la tabla (2.10), los resultados de análisis elemental concuerdan con la fórmula molecular propuesta para el compuesto, (m/e)=676.2 corresponde en forma adecuada al peso molecular esperado (676.247 g/mol).

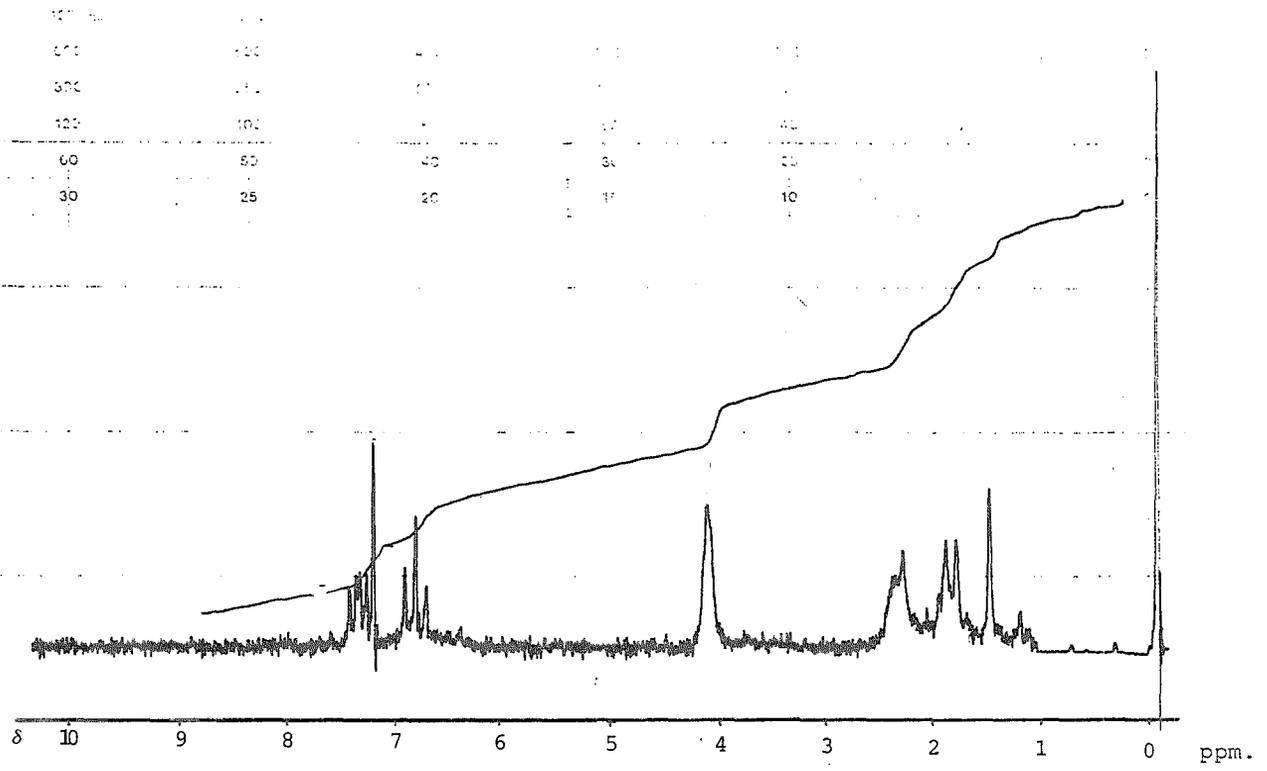
En el espectro IR, figura (2.17), se observan las vibraciones características de cada uno de los ligantes (tabla 2.11). Donde resultan de interés las bandas de diagnóstico para doble ligadura a 3000 cm⁻¹, así como para las vibraciones de estiramiento del ciclooctadieno de la parte saturada a 2985, 2920, 2900, 2860 y 2815 cm⁻¹, las bandas más características del grupo (SC₆H₄F) a 1580, 1476, 851, 824, 807 y 745 cm⁻¹, principalmente.

Por otro lado en espectroscopia de RMN-¹H, figura (2.18), se observan a δ=1.9ppm y δ=2.4 ppm dos múltipletes asignados a los protones de los grupos metileno del ciclooctadieno, así mismo, un multiplete a δ=4.2 ppm correspondiente a los protones de los grupos -CH-, del mismo ligante. Adicionalmente a δ=6.9ppm se ubica un tripléte debido a los protones en posición orto del grupo (p-FSC₆H₄) y a δ=7.4 ppm un multiplete debido a los protones meta del mismo grupo. Desafortunadamente, no es posible asignar correctamente la multiplicidad de esta señal por que aparece en la misma zona la señal del deuterioformio, que se emplea como disolvente.

Figura(2.17).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{COD})]_2$, pastilla de KBr.

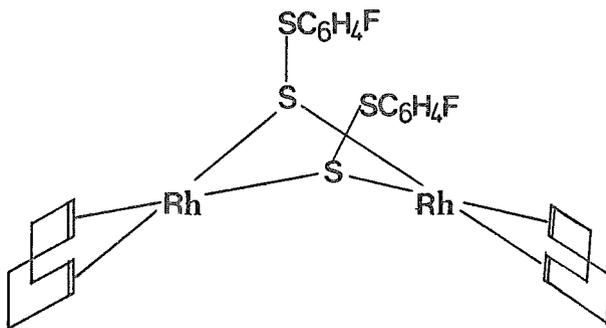


Figura(2.18).Espectro de RMN-¹H de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{COD})]_2$, en CDCl_3 .



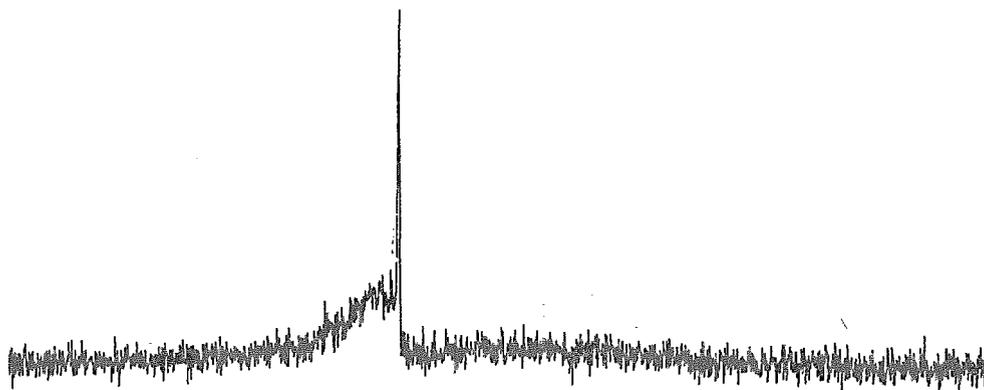
En lo que respecta a la espectroscopía de RMN- ^{19}F , figura (2.19), se observa una señal ancha centrada en $\delta = -35.755$ ppm correspondientes al flúor en posición para del grupo fluoroaril -- tiolato. La poca resolución de esta señal puede ser debida a varios factores, entre los cuales se tiene el hecho de no -- tratarse de un espectro de primer orden por lo que se obser-- van varias señales al acoplarse el flúor con los protones del mismo anillo aromático. Así mismo, cabe señalar que en disolución puede existir intercambio entre los distintos conformeros syn y anti, lo que complica de forma importante la multipli-- cidad de la señal observada.

Con la evidencia experimental antes presentada la estructura propuesta para este compuesto es la siguiente:



Aunque en la figura (2.20) se representa unicamente el -- isómero syn exo con los dos anillos aromáticos en la parte superior del puente, bien pudiera tratarse del isómero syn endo, es decir, con los dos grupos arílicos hacia la parte inferior del puente, o el isómero anti. Solo que por analogía a los com -

Figura(2.19).Espectro RMN-¹⁹ de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{COD})]_2$, en CDCl_3 .



XE=10 KHz.
AT=0.409s.
3100 acum.

puestos isoestructurales $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, los cuales presentan la conformación syn con los dos grupos aromáticos arriba del puente y casi paralelos entre si, muy probablemente este compuesto presente la misma conformación.

2.5.2.) $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2]_2$

Los resultados de microanálisis elemental para este compuesto corresponden adecuadamente para la fórmula propuesta, así como el ion molecular obtenido a $(m/e)=572.2$, concuerda con el peso molecular esperado para el compuesto: 572.1108 g/mol.

En el espectro de RMN- ^1H se observan dos multipletes a $\delta = 7.0$ ppm y $\delta = 7.45$ ppm, asignados a los protones orto y meta respectivamente, del anillo aromático del grupo $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})$.

Para este compuesto fue posible determinar la estructura cristalina, empleando la técnica de difracción de rayos X de cristal único, figura (2.21), los datos de distancias y ángulos de enlace de importancia se enlistan en las tablas (2.12) y (2.13) respectivamente.

De estos resultados resulta de interés el que la distancia rodio-rodio (3.070 Å), es menor que la distancia rodio-rodio del compuesto análogo de cloro $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ en el que el valor es de 3.12 Å⁽¹⁰³⁾, para el cual ha sido demostrado, inclusive por cálculos teóricos que no existe ninguna interacción metal-metal, a pesar de la conformación angular del puente de cloros⁽¹⁰⁴⁾.

Figura(2.21).Estructura cristalina de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2]_2$.

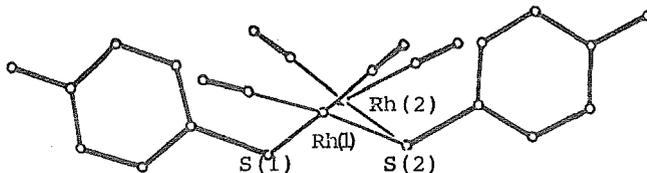


Tabla (2.12).Distancias de enlace.

Rh(1)-Rh(2)	=3.070(2)
Rh(1)-S(1)	=2.354(5)
Rh(1)-S(2)	=2.381(6)
Rh(2)-S(1)	=2.364(5)
Rh(2)-S(2)	=2.354(6)

Tabla (2.13).Angulos de enlace.

S(1)-Rh(2)-S(2)	=78.9
S(1)-Rh(1)-S(2)	=78.6
Rh(1)-S(1)-Rh(2)	=81.2
Rh(1)-S(2)-Rh(2)	=80.8

Por otra parte las distancias de enlace en el sistema de cuatro centros formado por los dos átomos de rodio y los dos de azufre, muestra la particularidad de que las distancias son muy parecidas y prácticamente equivalentes, dentro del error experimental, Figura(2.22).

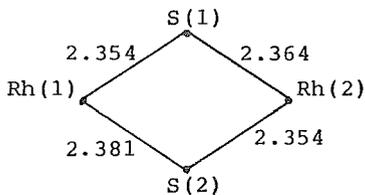
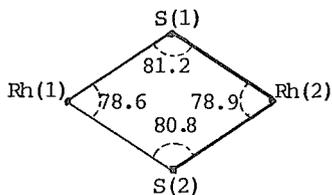


Figura (2.22)

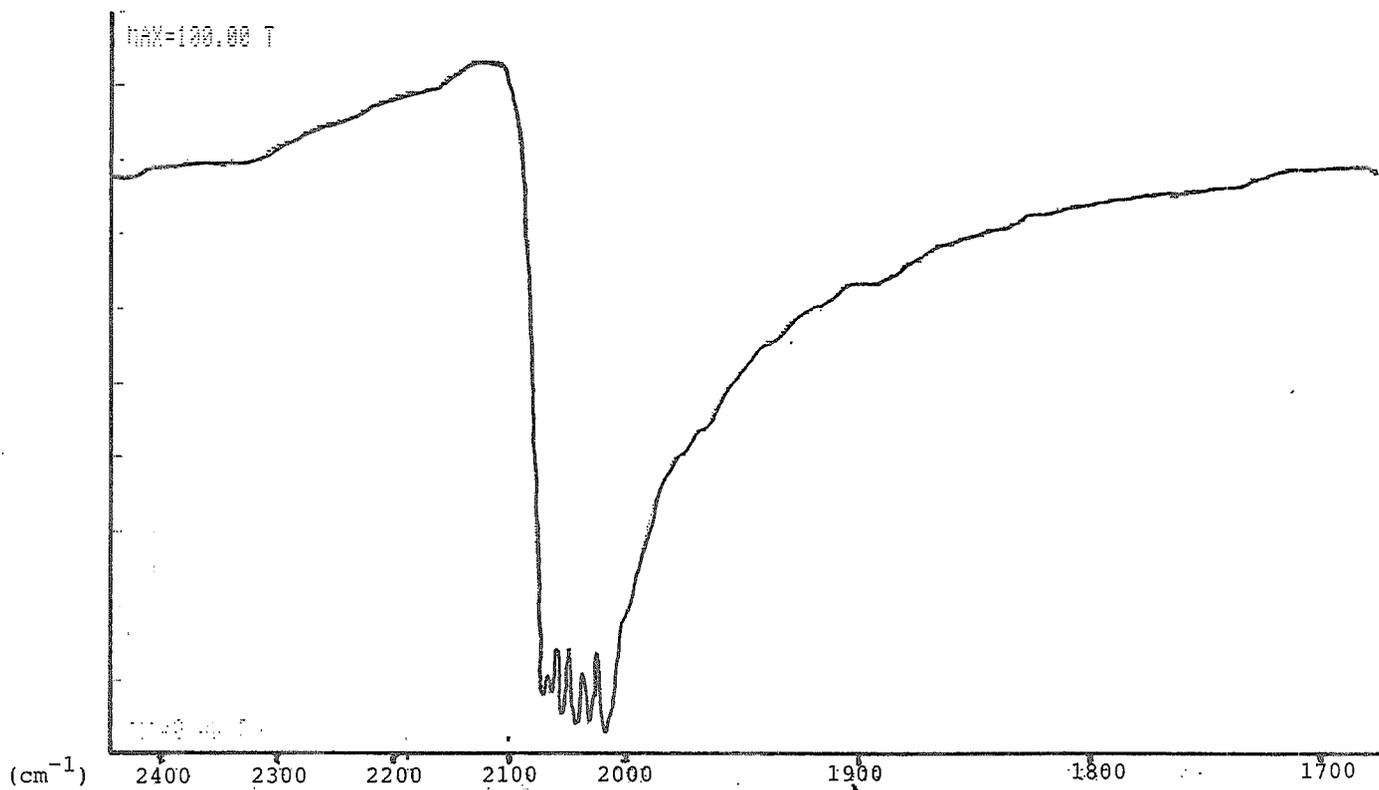
De igual forma, los ángulos de enlace del mismo sistema de cuatro centros son todos muy parecidos pero, estrictamente, ninguno es igual a otro, figura(2.23).



Figura(2.23)

Un reflejo inmediato de las deformaciones sufridas en esta parte de la molécula es observado en espectroscopía I.R.,

Figura (2.24). Espectro I.R., región de carbonilos, de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2]_2$, pastilla KBr.



en la región de los carbonilos metálicos, figura(2.24), en donde se observan perfectamente seis bandas de estiramiento de los grupos carbonilo a 2072,2064,2055,2042,2031 y 2017 cm^{-1} , originadas muy probablemente a que este tipo de ligantes son sensibles a la geometría del sistema, indudablemente, al estar estos unidos a un sistema distorsionado producirán un mayor número de bandas que las esperadas para una estructura completamente regular.

Adicionalmente, pueden coexistir en la misma muestra los distintos conformeros syn y anti, a pesar de que solo se tienen los cristales de la especie syn, lo que da origen a este número de bandas.

2.5.3) $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$

Como se puede observar en el esquema II, pp 57, este producto se prepara a partir del compuesto bimetálico carbonílico antes descrito, haciéndolo reaccionar con trifenilfosfina, registrándose una reacción inmediata con desprendimiento de monóxido de carbono. La evidencia de microanálisis elemental, tabla(2.10), concuerda con la fórmula molecular propuesta.

Con objeto de determinar el peso molecular del complejo, se intentó obtener el ión molecular mediante espectroscopía de masas, desafortunadamente los límites de detección del aparato están por debajo del peso molecular esperado (1040.03 g/mol)

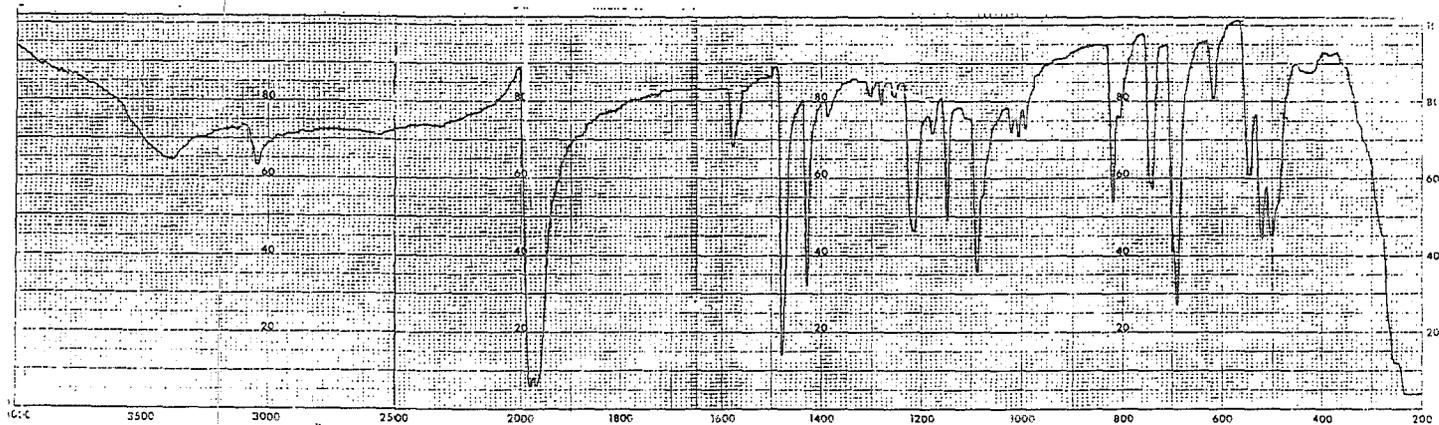
y por ello no se pudo obtener este dato, únicamente se detectan los fragmentos correspondientes a cada uno de los ligantes y al metal central.

Por ello, el peso molecular de la muestra fue determinado empleando la técnica de osmometría, encontrándose un peso molecular promedio igual a 1038 g/mol, consistente con la estructura dimerica propuesta.

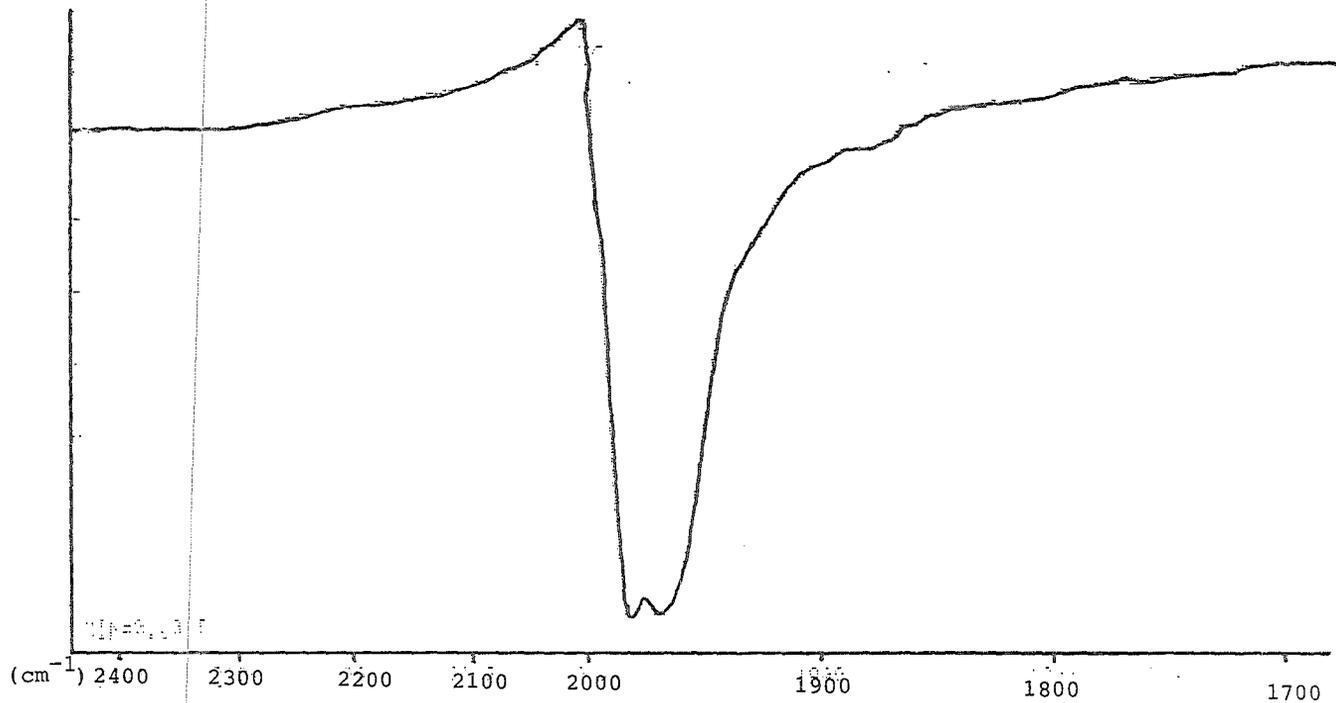
Mediante espectroscopia de RMN-¹H se encuentra un multiplete centrado a $\delta=7.0$ ppm, así mismo, se observa otro multiplete en $\delta=7.5$ ppm, dichas señales correspondientes a una mezcla de señales de los protones aromáticos de la fosfina y de los protones orto y meta del grupo fluoroariltiolato.

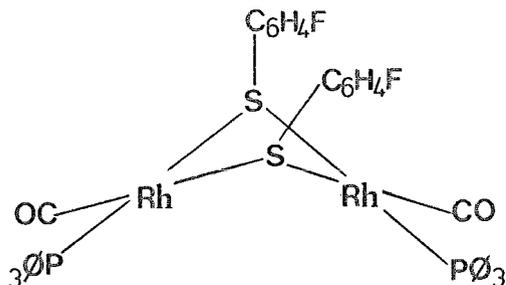
En el espectro IR de este compuesto se observan las vibraciones características de cada uno de los ligantes, figura (2.25), resulta de particular importancia la zona de los carbonilos metálicos, donde se observan dos bandas de la misma intensidad a 1982 cm^{-1} y 1969 cm^{-1} , figura (2.26); en estudios con compuestos análogos se ha propuesto que en base al número de señales e intensidad relativa del grupo carbonilo, se puede asignar la isomería del compuesto⁽⁷⁷⁾. De acuerdo a estos estudios, el compuesto aquí descrito tendría los carbonilos unidos a cada átomo metálico en posición cis entre sí, como se muestra en la figura (2.27).

Figura(2.25).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\mu - \text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$, pastilla de KBr.



Figura(2.26).Espectro I.R. región de carbonilos $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$,
pastilla de KBr.





Figura(2.27).

desde luego, existirían para este complejo los distintos --
 conformeros syn y anti.

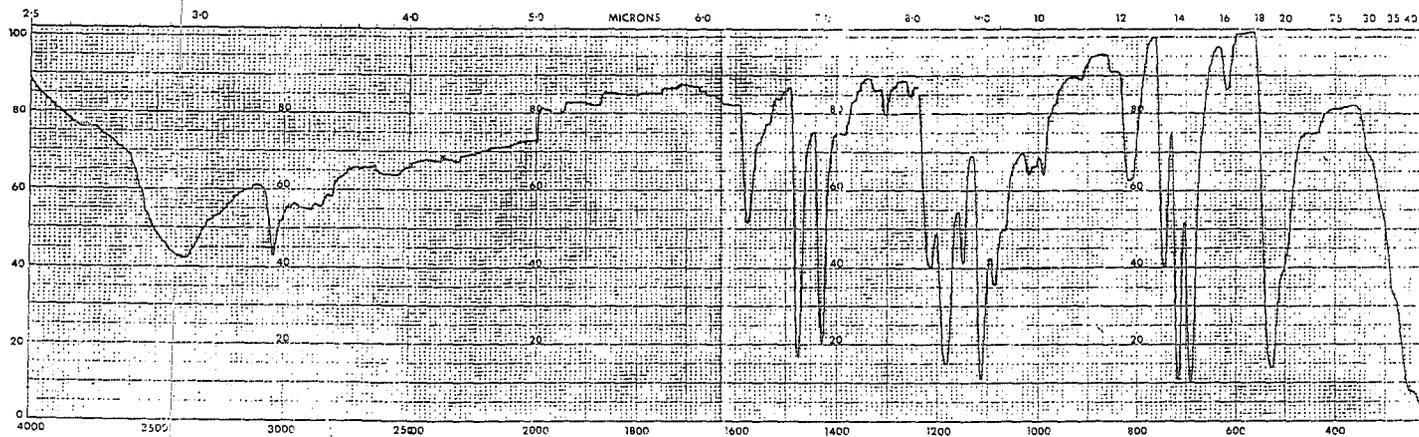
2.5.4) $[Rh(SC_6H_4F)(P\emptyset_3)(COD)]$

Como se puede apreciar en la tabla(2.10), los resultados
 de análisis elemental corresponden a la fórmula molecular --
 propuesta.

De igual forma el ion molecular observado a $(m/e)=600.1$,
 es consistente con el peso molecular esperado para el complejo
 (600.0973 g/mol).

En espectroscopía infrarroja, figura(2.28), se observan
 las señales características de c/u de los ligantes, en especial
 para la parte insaturada del ciclooctadieno corresponden las
 bandas a 2904, 2860 y 2815 cm^{-1} ; para el grupo fluoro aril tiolato
 1578, 1479 cm^{-1} , mezcladas con los modos vibracionales de la --

Figura (2.28). Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$, pastilla de KBr.

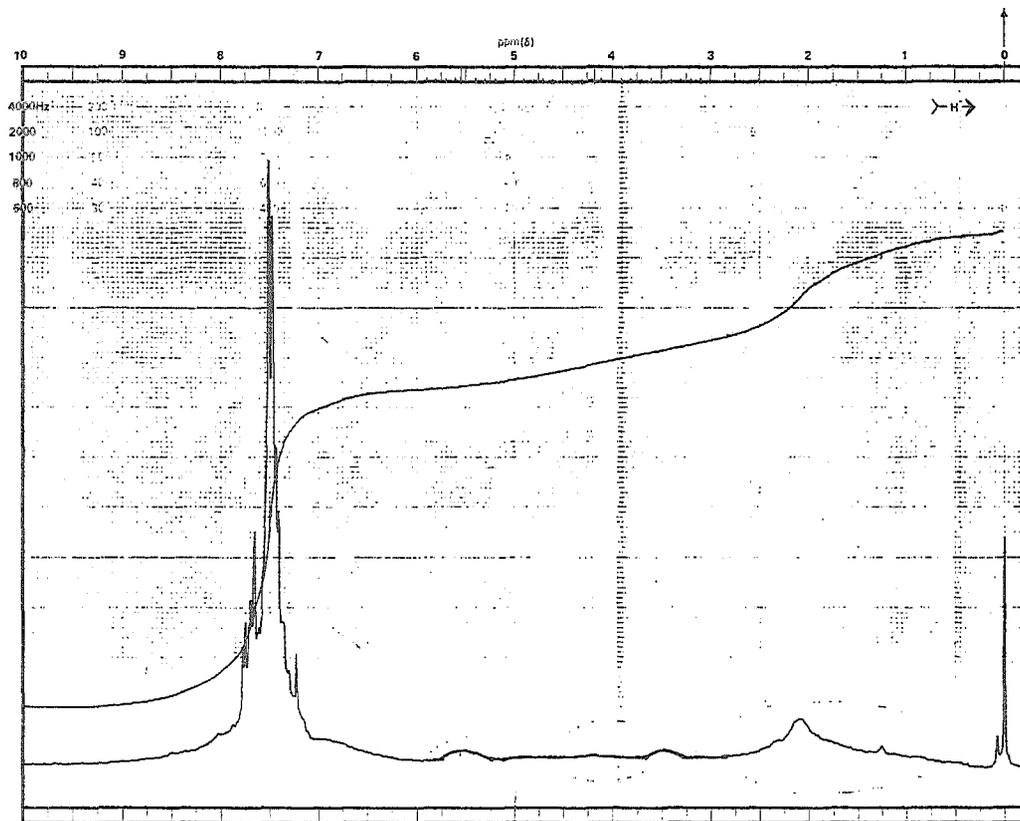


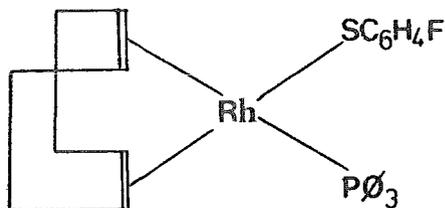
parte aromática de las fosfinas, fundamentalmente en la zona de deformación del anillo aromático a 742,719 y 691 cm^{-1} . Adicionalmente la vibración $\nu(\text{F-C arom})$, puede ser asignada esencialmente, a las bandas que aparecen en la región de 1200 a 1000 cm^{-1} .

Por otro lado en espectroscopía de RMN^{-1}H , figura (2.29), se observa un patrón muy similar al compuesto análogo descrito en la sección (2.4.4), nuevamente se ubica un multiplete centrado en $\delta = 2.15$ ppm asignado a los protones metilénicos del ciclooctadieno, así mismo, la señal correspondiente a los hidrógenos de los grupos $-\text{CH}-$ del ciclooctadieno se separa en dos multipletes, ubicados a $\delta = 3.15$ y $\delta = 5.53$ ppm, el primero de ellos correspondiente a los protones trans al grupo pseudohalógeno y el otro trans a la fosfina. El desplazamiento de los primeros, a mayor campo es debido a que el grupo $(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})$ es un donador de densidad electrónica, lo que provoca que los protones trans a este grupo sean más protegidos que los que están trans a la fosfina, esta última es capaz de retirar densidad electrónica a los protones trans a este ligante, ya que es un buen aceptor π y un mal donador σ , provocando que estos se desplacen a menor campo.

Con base en las evidencias anteriores se propone que la estructura molecular de este compuesto sea: [Figura (2.30)]

Figura (2.29).RMN-¹H de [Rh(SC₆H₄F)(P ϕ)₃](COD), en CDCl₃.





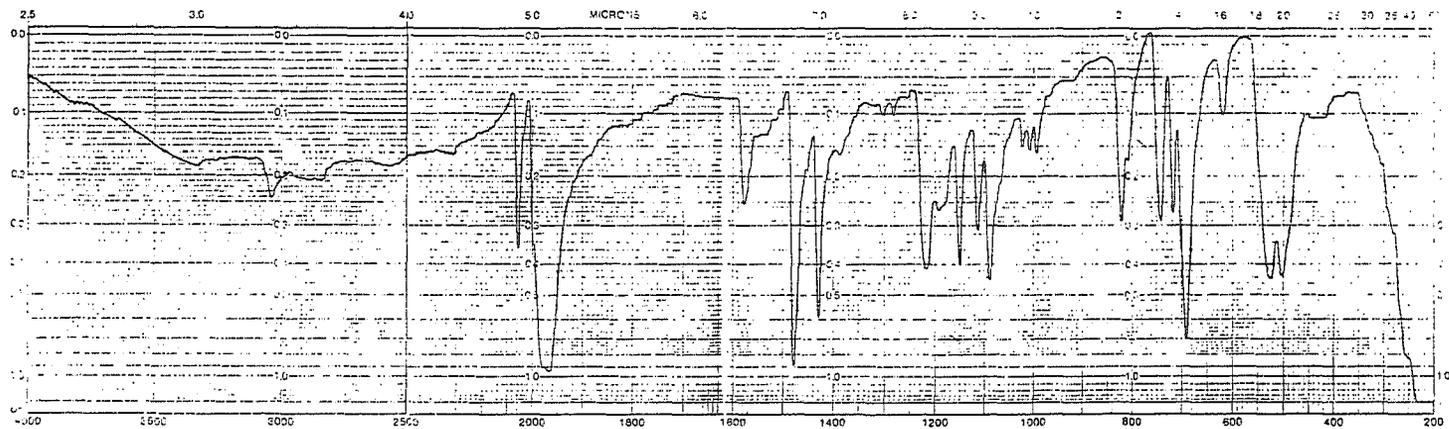
Figura(2.30).Estructura de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

2.5.5) $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

Los resultados de microanálisis elemental para este compuesto, tabla(2.10), corresponden para la fórmula molecular propuesta. Desafortunadamente, en este caso, no fué posible -- determinar el ion molecular del compuesto, debido a que -- descompone rápidamente, únicamente se observan los frag -- mentos correspondientes a los ligantes, en especial para la fosfina a $(m/e)=262$, para el rodio a $(m/e)=103$ y el grupo fluoro ariltiolato a $(m/e)=128$.

En espectroscopia infrarroja se observa en la región de los carbonilos una banda intensa que se desdobra en dos máximos uno a 1960 cm^{-1} y otro a 1930 cm^{-1} , adicionalmente se observa otra señal de intensidad media en 2056 cm^{-1} , figura(2.31). Así mismo, se observan en el espectro las --

Figura(2.31).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$,pastilla de KBr.



bandas características de cada uno de los ligantes. Por el número de bandas en la región de los carbonilos matálicos, muy probablemente se trate del isómero con los carbonilos en cis , en geometría cuadrada distorsionada.

En RMN-¹H, se observan a $\delta=7.0$ ppm y $\delta=7.5$ ppm dos multipletes correspondientes a los protones aromáticos en posición orto y meta del grupo fluoroariltiolato, que se mezclan con las señales de los protones de los anillos -- aromáticos de la fosfina. Adicionalmente, no se observa ninguna señal a más alto campo, lo cual evidencia que el ciclooctadieno fué desplazado por completo.

Finalmente, con las evidencias anteriores se propone la siguiente estructura para el complejo:

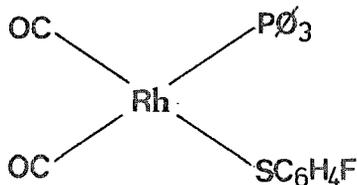


Figura (2.32). Estructura del compuesto $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

Esquema III.-Reacciones efectuadas en compuestos
que contienen el grupo $(CF_3S)^-$.

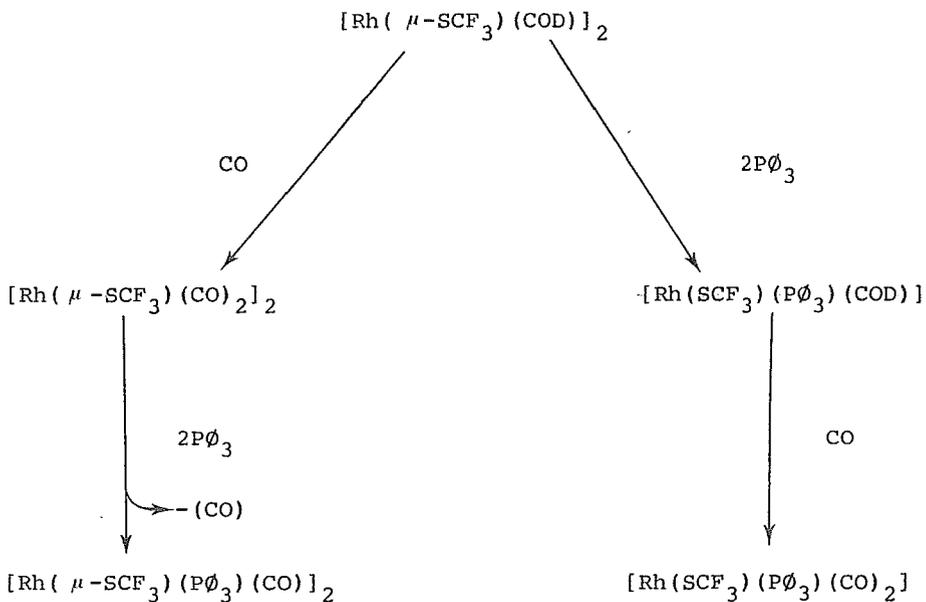


TABLA (2.14) Datos de derivados con CF_3S^-

COMPUESTO	PM (g/mol)	COLOR	ION MOLECULAR (m/e)	ANALISIS ELEMENTAL		
				Calc. Enc.	% C	%H
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$	624.1291	NARANJA	624.4	34.64	3.87	18.26
				34.65	3.87	18.21
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$	519.9507	ROJO	520.1	13.86	—	21.92
				13.84	—	21.89
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$	987.8772	AMARILLO	DESCOMPONE	48.63	3.06	11.53
				48.53	3.01	11.49
$[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$	574.0383	AMARILLO	574.1	56.49	4.74	9.92
				56.93	4.78	9.89
$[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$	521.9491	AMARILLO	DESCOMPONE	48.32	2.89	10.91
				47.74	2.86	10.89

TABLA (2.15) Datos de derivados con CF_3S^-

COMPUESTO	IR ν (CO) cm^{-1}	IR Frecs. Características (cm^{-1})	RMN δ (ppm)
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$	—	2999, 2913, 2868, 2825, 1475, 1447, 1421, 1372, 1333, 1302, 1257, 1240, 1230, 1218, 1156, 1106, 1068, 988, 953, 886, 869, 853, 811, 779, 767, 745, 495, 464, 443, 376, 344.	^1H : 2.05 (M) 4H; 2.4 (M) 4H; 4.8 (M) 4H ^{19}F : -66.924 (S)
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$	2097 (i) 2079 (i) 2045 (i)	1424, 1302, 1258, 1144, 1080, 858, 796, 753, 698, 568, 496, 467, 448.	—
$[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})]_2$	2013 (i) 2002 (i)	1474, 1431, 1307, 1217, 1181, 1157, 1120, 1103, 1089, 1074, 1023, 994, 747, 691, 546, 526, 507, 487.	^1H : 7.35 (M), 7.6 (M)
$[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\emptyset_3)(\text{COD})]$	—	3066, 3046, 2930, 2904, 2871, 2825, 1475, 1431, 1333, 1302, 1217, 1185, 1156, 1087, 1070, 1056, 1039, 994, 953, 921, 867, 850, 813, 742, 699, 690, 615, 522, 502, 488, 449, 412.	^1H : 2.25 (M, a), 3.3 (M), 5.9 (M), 7.33 (M), 7.68 (M)
$[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$	2081 (d) 2013 (i) 2001 (i)	1474, 1430, 1308, 1180, 1157, 1120, 1088, 1073, 1023, 994, 747, 691, 547, 526, 507, 487.	^1H : 7.35 (M, a)

2.6) Compuestos con CF_3S^- .

2.6.1) $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$

Como se puede observar en la tabla(2.14), los resultados de microanálisis elemental corresponden adecuadamente para la fórmula molecular propuesta.

Mediante espectrometría de masas se obtuvo el ion molecular a $(m/e)=624.4$, el cual es consistente con el peso molecular esperado(624.1291 g/mol). Afortunadamente, este -- compuesto es uno de los pocos ejemplos obtenidos en los que, además de identificar el ion molecular, se pueden asignar -- algunos iones-fragmento sencillos, los cuales son:

<u>(m/e)</u>	<u>ión-fragmento</u>
69	CF_3
101	SCF_3
103	Rh
202	$(\text{SCF}_3)_2$
204	$\text{Rh}(\text{SCF}_3)$
206	Rh_2
211	$\text{Rh}(\text{COD})$
413	$\text{Rh}(\text{SCF}_3)_2(\text{COD})$

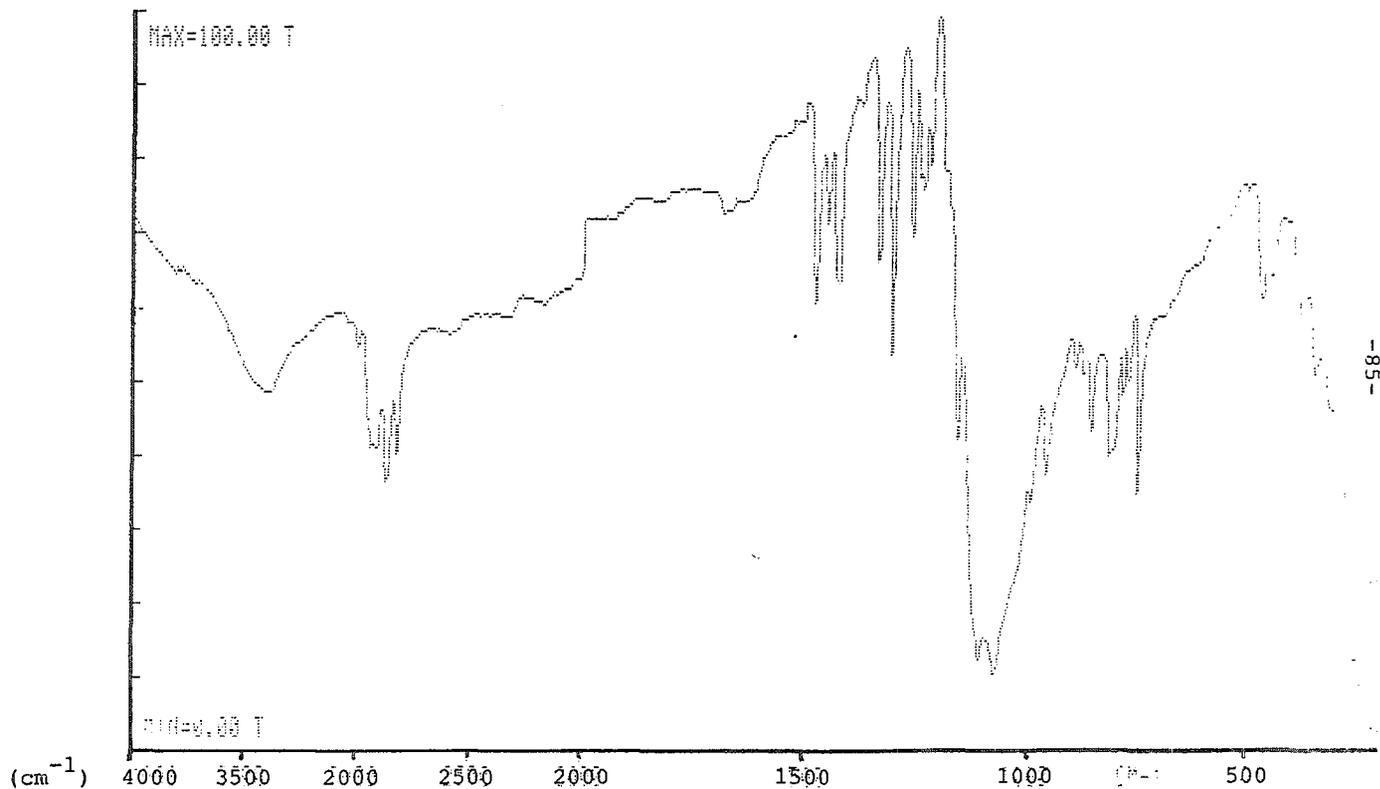
En el espectro IR de este compuesto, figura (2.33), se observan las vibraciones características de los ligantes, específicamente las bandas que aparecen a 2999, 2913, 2868 y 2825 cm^{-1} son típicas del ciclooctadieno. Para el grupo (SCF_3) se ubican una serie de bandas a 1156, 1106 y 1068 cm^{-1} muy intensas, que de acuerdo con la bibliografía (96) se asignan al estiramiento $\nu(\text{C-F})$; otras bandas de intensidad media a 765 y 745 cm^{-1} , asignadas al estiramiento $\nu(\text{C-S})$ y a la deformación del grupo (CF_3).

En el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$, figura (2.34), se observan dos multipletes a $\delta=2.05\text{ppm}$ y $\delta=2.4\text{ppm}$ correspondientes a los grupos metileno del ciclooctadieno, adicionalmente se observa otro multiplete a $\delta=4.8\text{ ppm}$ que se asigna a los protones de los grupos $-\text{CH}-$ del mismo ligante.

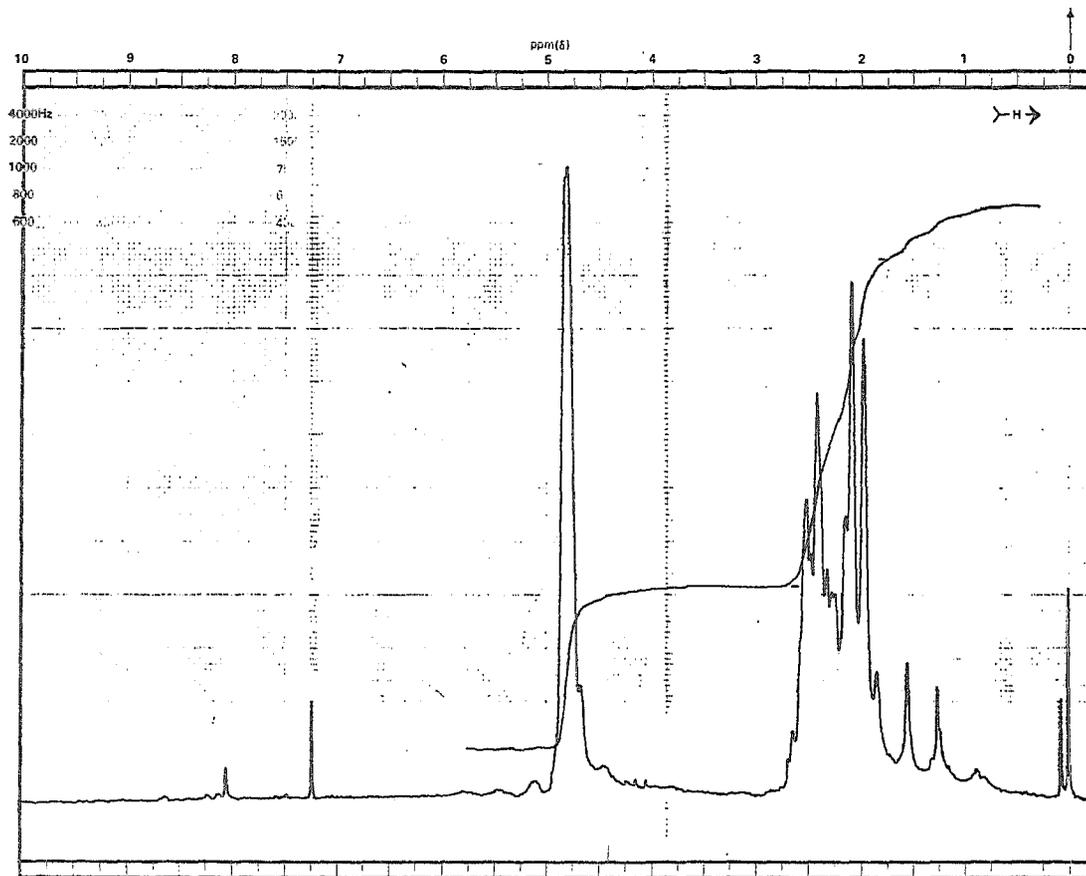
En el espectro de $\text{RMN-}^{19}\text{F}$, Figura (2.35), se observa un singlete claramente definido ubicado a $\delta= - 66.924\text{ ppm}$, lo cual evidencia que los átomos de flúor del grupo puente se encuentran en un ambiente totalmente simétrico. -- Esto sugiere que el isómero más probable sea el syn, exo o endo, o en todo caso, que en solución, el intercambio syn - anti a temperatura ambiente ocurre en un tiempo menor que el tiempo de detección del aparato, por lo que sólo se registraría una sola señal.

...

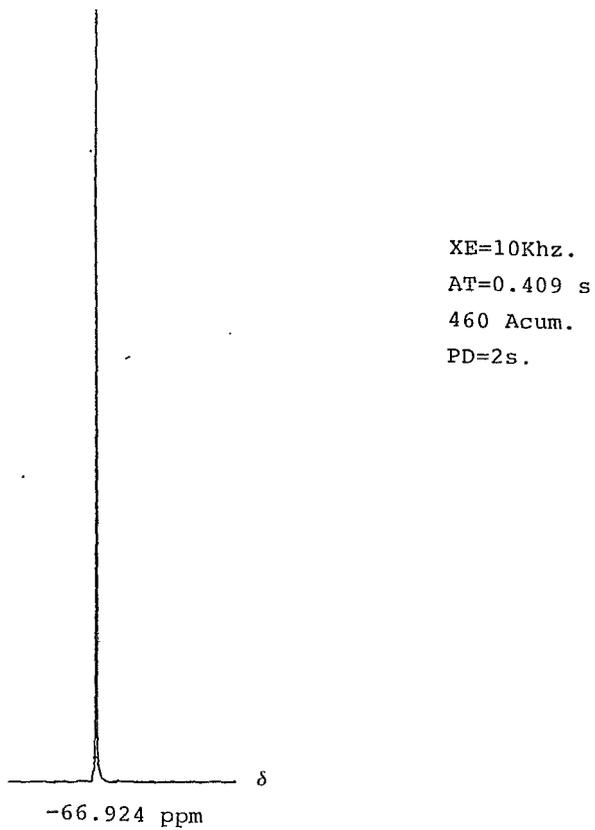
Figura(2.33.).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$,en pastilla de KBr.



Figura(2.34).Espectro de RMN-¹H de [Rh(μ-SCF₃)(COD)]₂, en CDCl₃.



Figura(2.35).Espectro RMN-¹⁹F de [Rh(μ-SCF₃)(COD)]₂.



Considerando la evidencia experimental antes presentada, una de las estructuras más probables es :

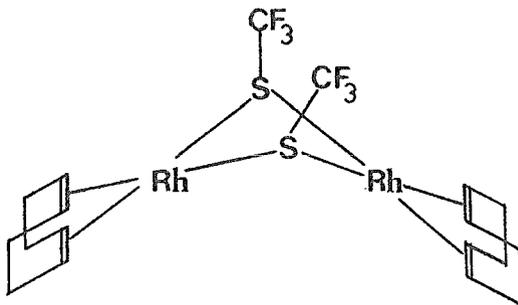


Figura (2.36) Estructura de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$

A pesar de que en la figura (2.36) se representa únicamente el isómero syn, exo, también sería probable la estructura syn endo.

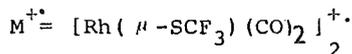
2.6.2) $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$

Los resultados de microanálisis elemental, así como el ion molecular obtenido para el compuesto, corresponden adecuadamente para la fórmula molecular propuesta.

En este caso, afortunadamente, se obtiene un patrón de

...

de fragmentación bastante claro de la muestra. La cual presenta el ion molecular a $(m/e)=520.1$, siendo el peso molecular calculado 519.9507 gr/mol. Los fragmentos característicos de la muestra son :

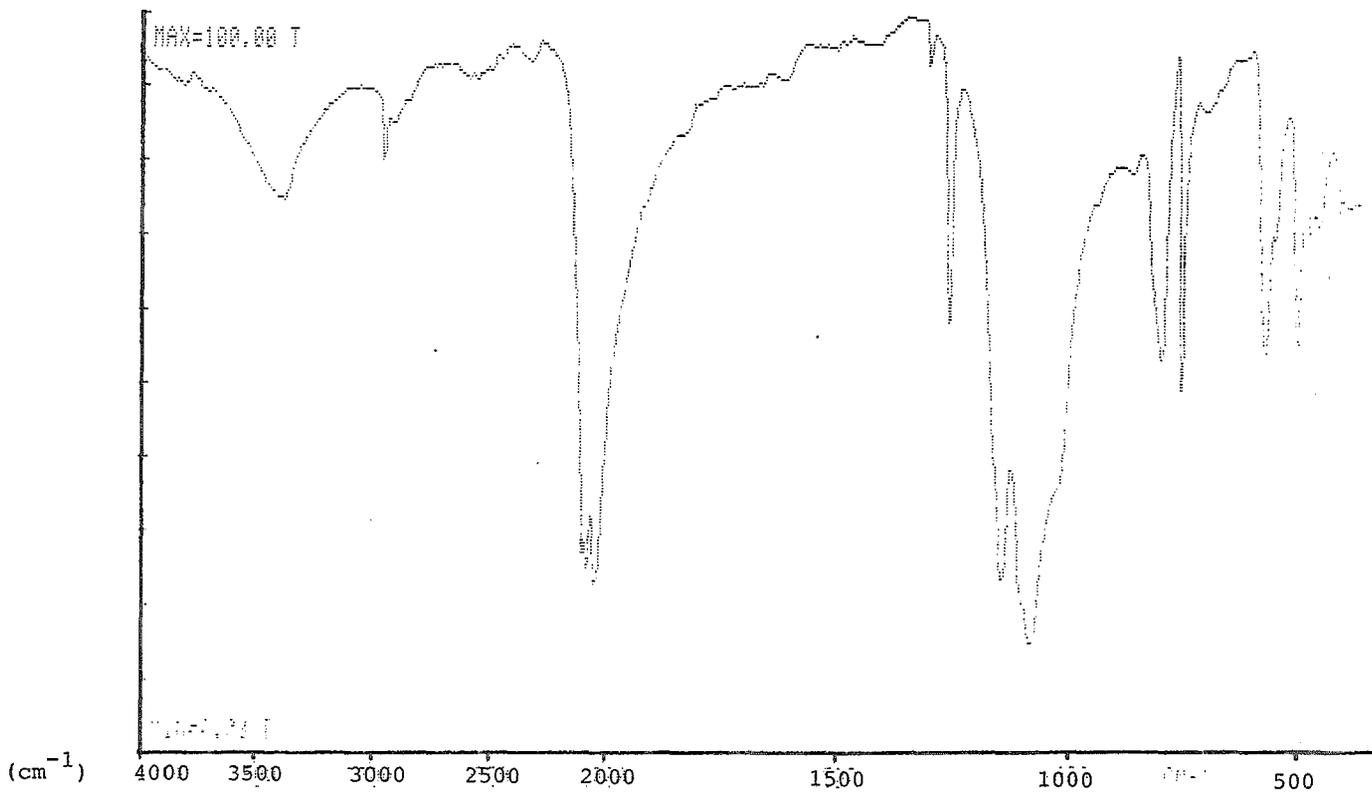


<u>(m/e)</u>	<u>Fragmento</u>
520	$M^{+\bullet}$
492	$M^{+\bullet} - CO$
464	$M^{+\bullet} - 2CO$
436	$M^{+\bullet} - 3CO$
408	$M^{+\bullet} - 4CO$
382	$M^{+\bullet} - 2CF_3$
270	Rh_2S_2
206	Rh_2
135	$Rh-S$
103	Rh
69	CF_3
50	CF_2

Mediante espectroscopía infrarroja, Figura (2.37), se registran tres bandas en la región de los carbonilos a 2097, 2079 y 2045 cm^{-1} . Resulta de interés que el mismo número de bandas y en posiciones muy cercanas se obtienen para el compuesto análogo $[Rh(\mu -SC_6F_4H)(CO)_2]_2$, ver tabla (2.2), por

...

Figura(2.37).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$,pastilla de KBr.



lo que muy probablemente presenten la misma estructura molecular. Adicionalmente se observan a 1144 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} dos bandas muy intensas debidas a la vibración de estiramiento $\nu(\text{C-F})$ y otras dos a 796 cm^{-1} y 753 cm^{-1} , asignadas al estiramiento $\nu(\text{C-S})$ y a la deformación de grupo (CF_3) respectivamente.

Con lo anterior, la estructura más probable para este compuesto se representa en la figura (2.38).

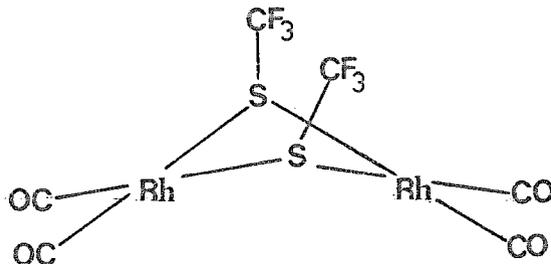


Figura (2.38) Estructura de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$

En la figura (2.38) se representa la conformación syn, aunque pudiera en realidad presentarse en la conformación anti.

2.6.3) $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

De acuerdo con el esquema III, este compuesto se prepara

...

al hacer reaccionar el compuesto antes descrito $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$, con dos equivalentes de trifenilfosfina, con desprendimiento de monóxido de carbono.

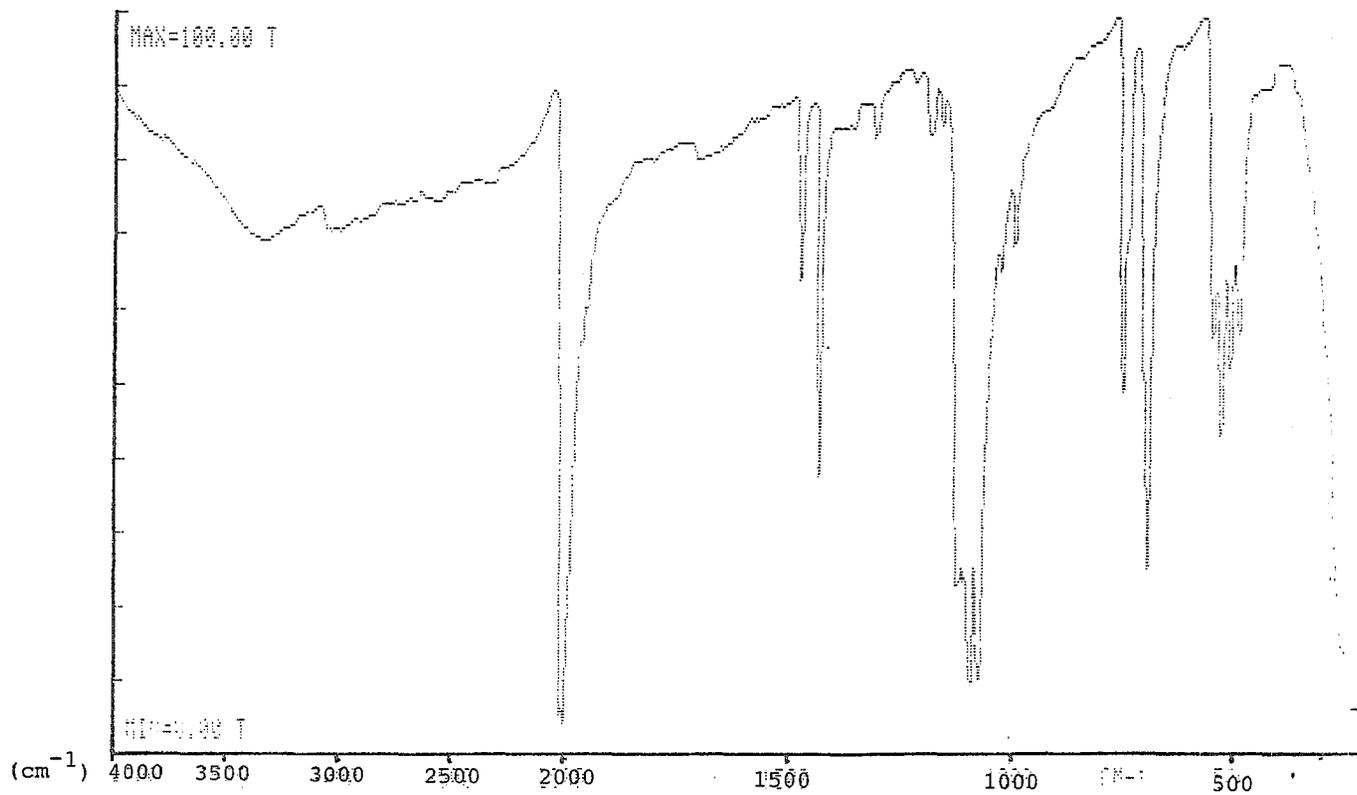
Los resultados de microanálisis elemental son consistentes con la fórmula molecular propuesta, tabla (2.14).

En el espectro IR del compuesto, figura (2.39), se observan dos bandas de intensidad muy parecida ubicadas a 2013 cm^{-1} y 2002 cm^{-1} , lo cual de acuerdo a compuestos similares descritos en la bibliografía (77), es indicativo de estructuras binucleares con un carbonilo unido a cada metal que son cis a sí mismos. Adicionalmente se observan a 1157 cm^{-1} y 1106 cm^{-1} los modos vibracionales de estiramiento $\nu(\text{C-F})$ y a 747 cm^{-1} la vibración de estiramiento $\nu(\text{C-S})$ y/o la deformación del grupo (CF_3) .

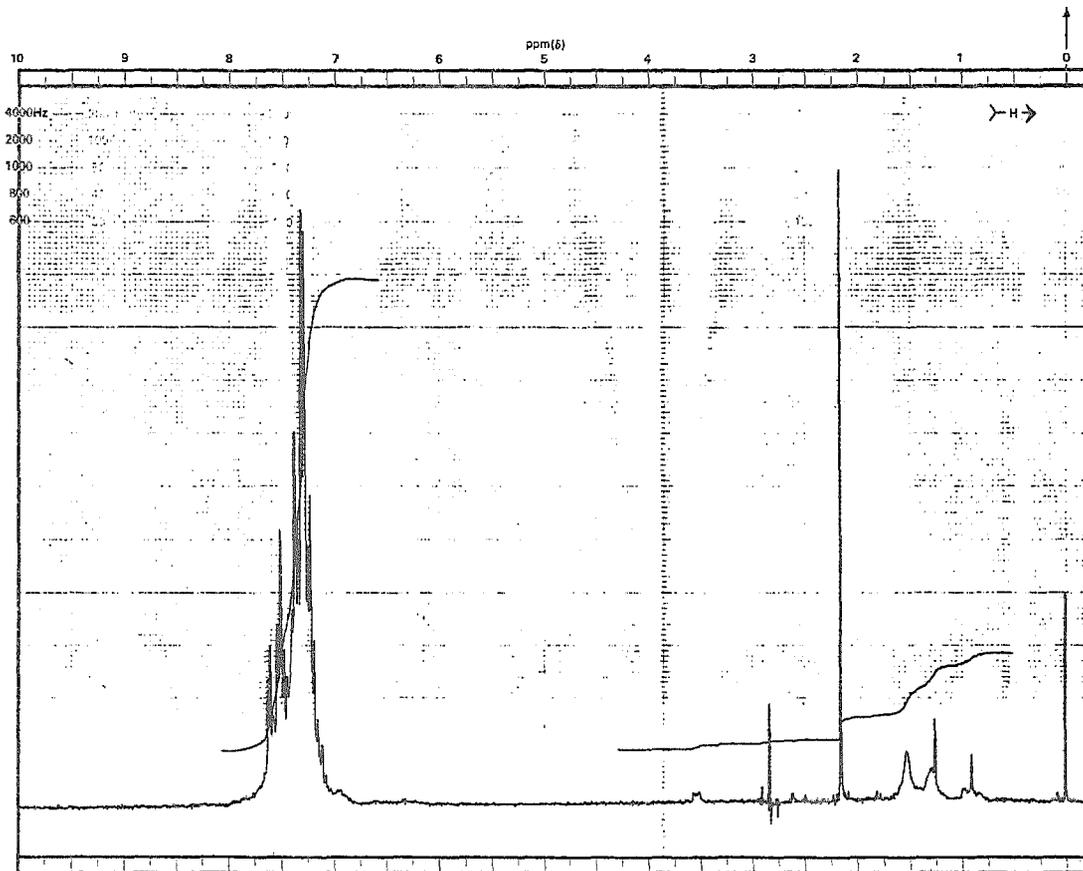
En el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$, figura (2.40), se observan las señales de los protones correspondientes a los anillos aromáticos de las fosfina, ubicados en $\delta=7.35\text{ ppm}$ y $\delta=7.6\text{ ppm}$, de los cuales resulta difícil poder establecer que señales pertenecen a los protones orto, meta o para.

Finalmente, con los resultados anteriores la estructura propuesta para el compuesto se presenta en la figura (2.41).

Figura(2.39).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$,pastilla de KBr.



Figura(2.40).Espectro de RMN-¹H de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2]_2$, en CDCl_3 ,
(recrist. de acetona).



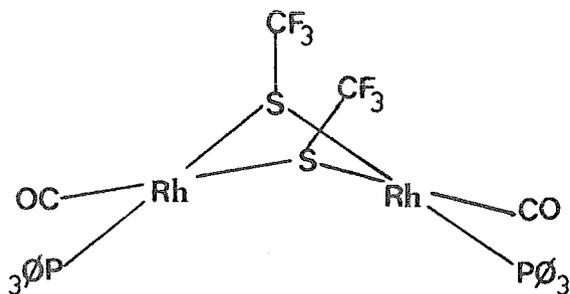


Figura (2.41) Estructura de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$

2.6.4.) $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

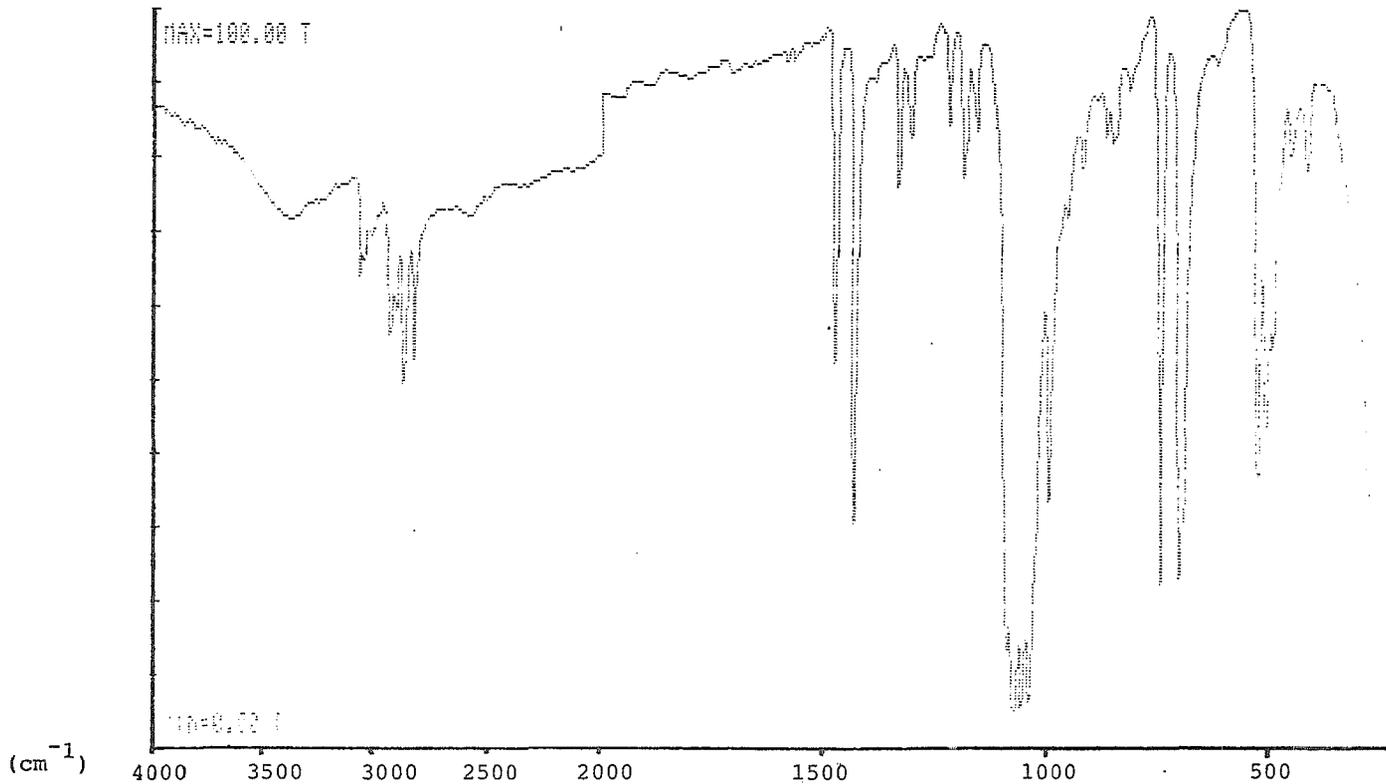
Los resultados de análisis elemental, tabla (2.14), concuerda con la fórmula molecular propuesta.

En espectrometría de masas se detecta el ion molecular a $(m/e)=574.1$, el cual corresponde adecuadamente al peso molecular teórico (574.0383 g/mol).

Empleando espectroscopía infrarroja, figura (2.42), se obtienen las señales características de cada uno de los ligantes, en particular las bandas características de la parte alifática del ciclooctadieno en $2930, 2904, 2871$ y 2825 cm^{-1} ; las del grupo SCF_3 a $1156, 1087$ y 1070 asignadas al estiramiento $\nu(\text{C-F})$, a 742 y 691 cm^{-1} a la vibración de estiramiento

...

Figura(2.42).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$, pastilla de KBr.



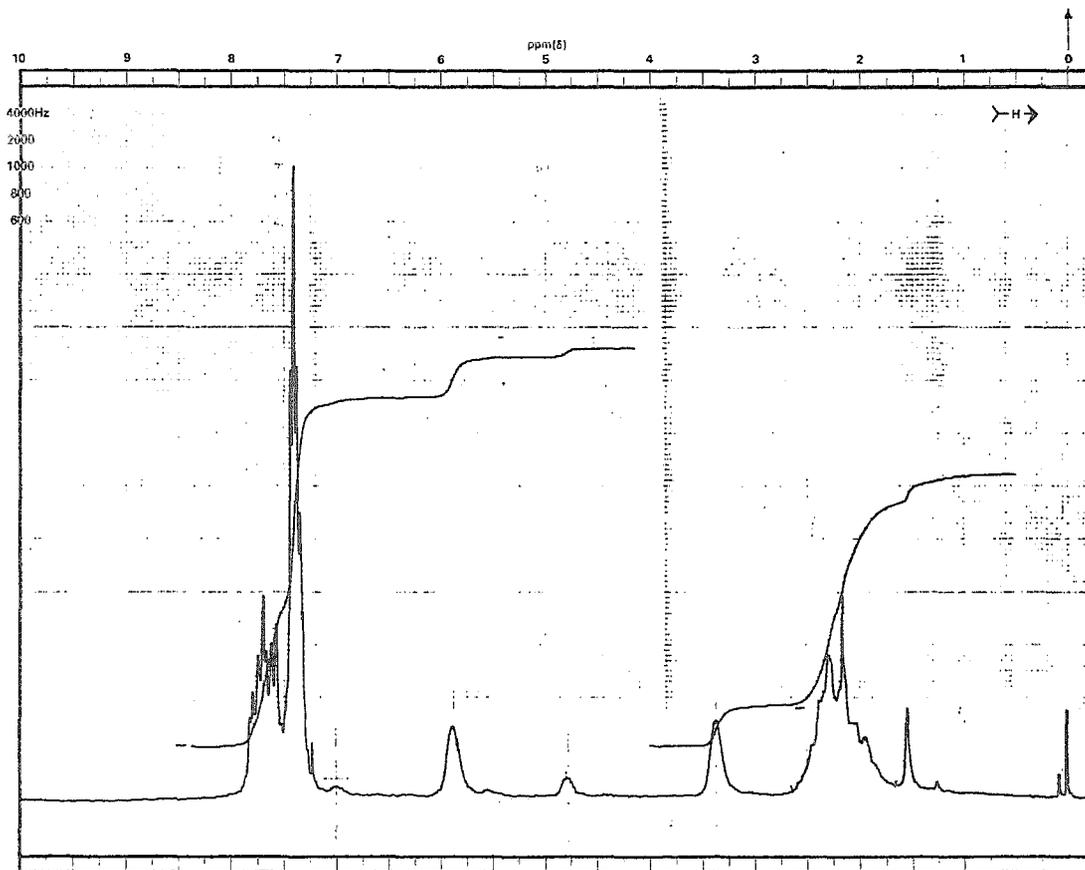
$\nu(\text{C-S})$ y la deformación fuera del plano del grupo (CF_3). Para la fosfina aromática las vibraciones típicas son las de --- 3066 cm^{-1} debida al estiramiento $\nu(\text{C-H})$, a 742 cm^{-1} y 699 cm^{-1} la deformación del anillo aromático.

El espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ es de particular interés, figura (2.43), al igual que en los compuestos análogos a este, anteriormente presentados, se encuentra que la señal debida a los protones del grupo $-\text{CH}-$ del ciclooctadieno se separa en dos señales a $\delta=3.3 \text{ ppm}$ y $\delta=5.9 \text{ ppm}$, que corresponden a los protones de dicho grupo trans al grupo (SCF_3) y trans a la fosfina respectivamente. Dichos desplazamientos a mayor y menor campo son debidos a los efectos electrónicos de estos sustituyentes, en el caso del (SCF_3) es un donador de densidad electrónica, lo cual hace que dicha señal se desplace a mayor campo; por -- otro lado la fosfina , es un mal donador σ , pero un buen aceptor π (108,109), lo cual provoca una desprotección de los protones trans a ella y con ello un desplazamiento a menor -- campo.

Adicionalmente se ubica a $\delta=2.25 \text{ ppm}$ un multiplete de los metilenos del ciclooctadieno y a $\delta=7.33 \text{ ppm}$ y $\delta=7.68 \text{ ppm}$ los protones aromáticos de la fosfina.

...

Figura(2.43).Espectro RMN-¹H de [Rh(SCF₃)(P ϕ)₃](COD), en CDCl₃.



Con base en las evidencias antes presentadas, la estructura propuesta para este compuesto se representa en la figura (2.44).

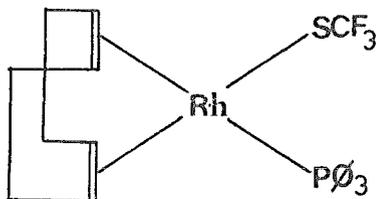


Figura (2.44). Estructura de $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

2.6.5) $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

En la tabla (2.14), se puede observar que los resultados de análisis elemental corresponden adecuadamente para la fórmula molecular propuesta.

Desafortunadamente no fue posible determinar el ion molecular del compuesto, ya que descompone rápidamente, sin embargo es posible observar los siguientes iones fragmento:

$\frac{m}{e}$	<u>Ión Fragmento</u>
446	$[\text{Rh}(\text{SCF}_2)(\text{P}\phi_3)]$
262	$\text{P}\phi_3$
103	Rh
101	SCF_3
69	CF_3
50	CF_2
	...

El espectro de infrarrojo presenta en la región de los carbonilos metálicos tres bandas, figura (2.45), una señal débil en 2081 cm^{-1} y dos señales intensas a 2013 cm^{-1} y 2001 cm^{-1} . El resto del espectro, figura (2.46), muestra las bandas de diagnóstico típicas del grupo (SCF_3) , a 1157 , 1120 , 1073 cm^{-1} el estiramiento $\nu(\text{C-F})$, a 747 cm^{-1} estiramiento $\nu(\text{C-S})$ y/o deformación del grupo (CF_3) ; esta última señal puede ser además de la deformación del anillo aromático de la fosfina, a la cual también se asigna la señal a 691 cm^{-1} .

En el espectro de RMN^{-1}H , figura (2.47), un multiplete a $\delta=7.35$ ppm correspondiente a los protones aromáticos de la fosfina.

La estructura propuesta para este compuesto se representa en la figura (2.48).

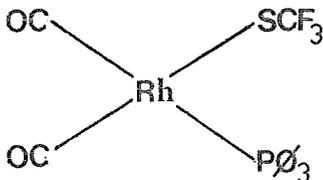
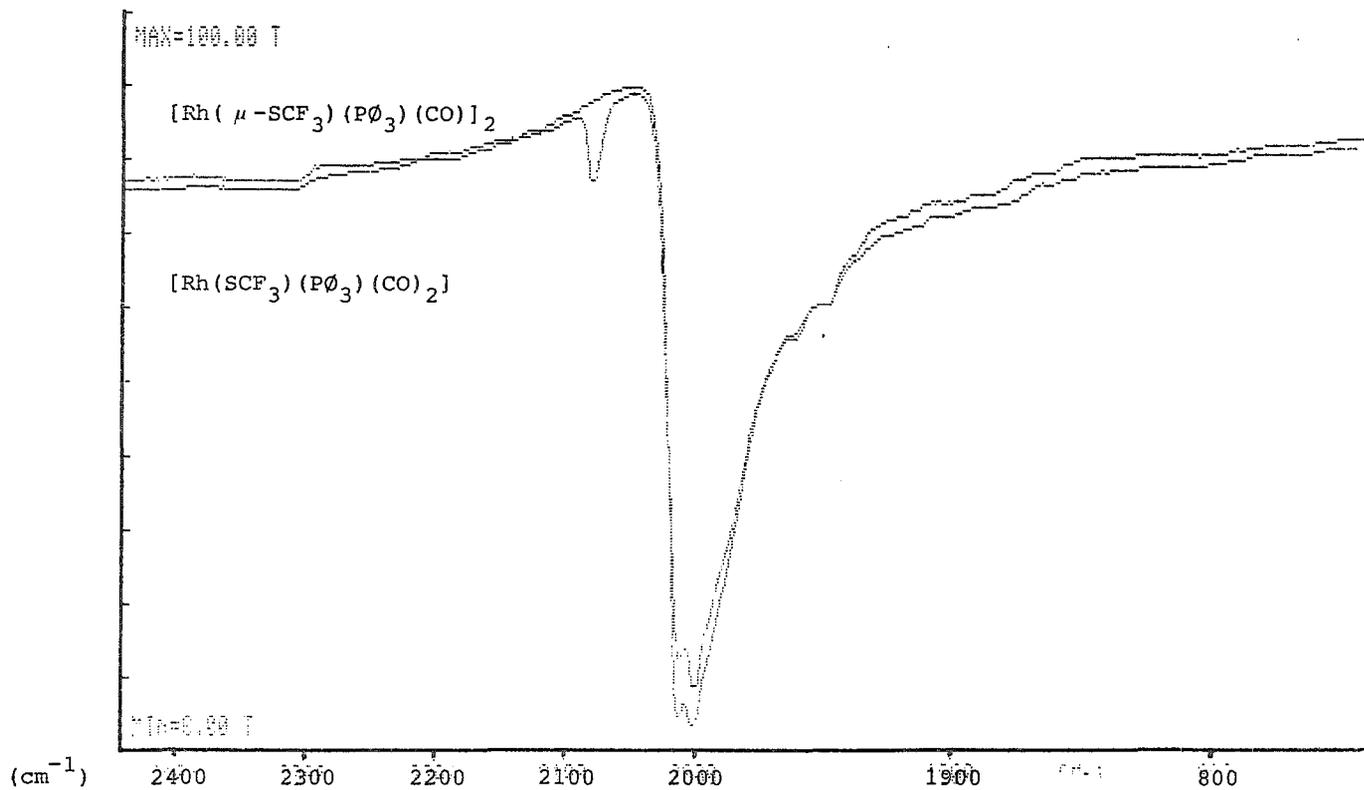
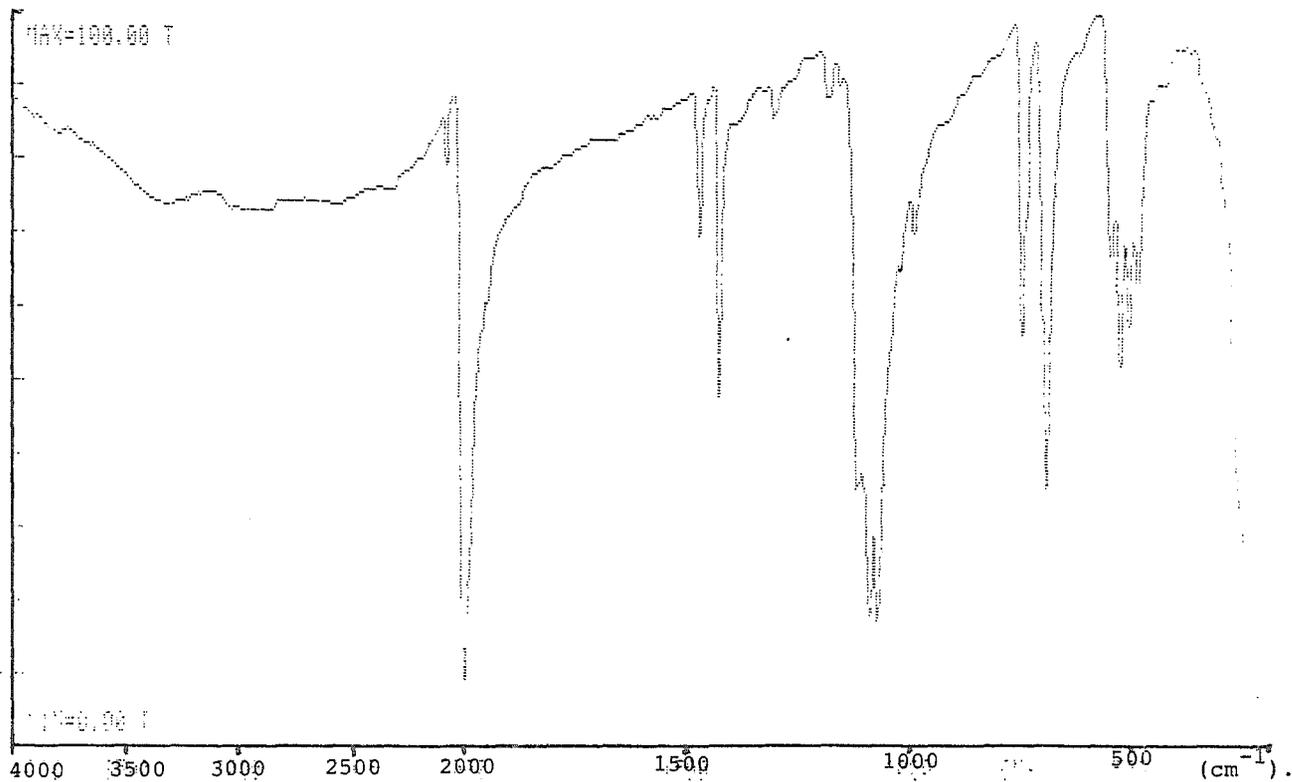


Figura (2.48). Estructura de $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}(\text{O})_3)(\text{CO})_2]_2$

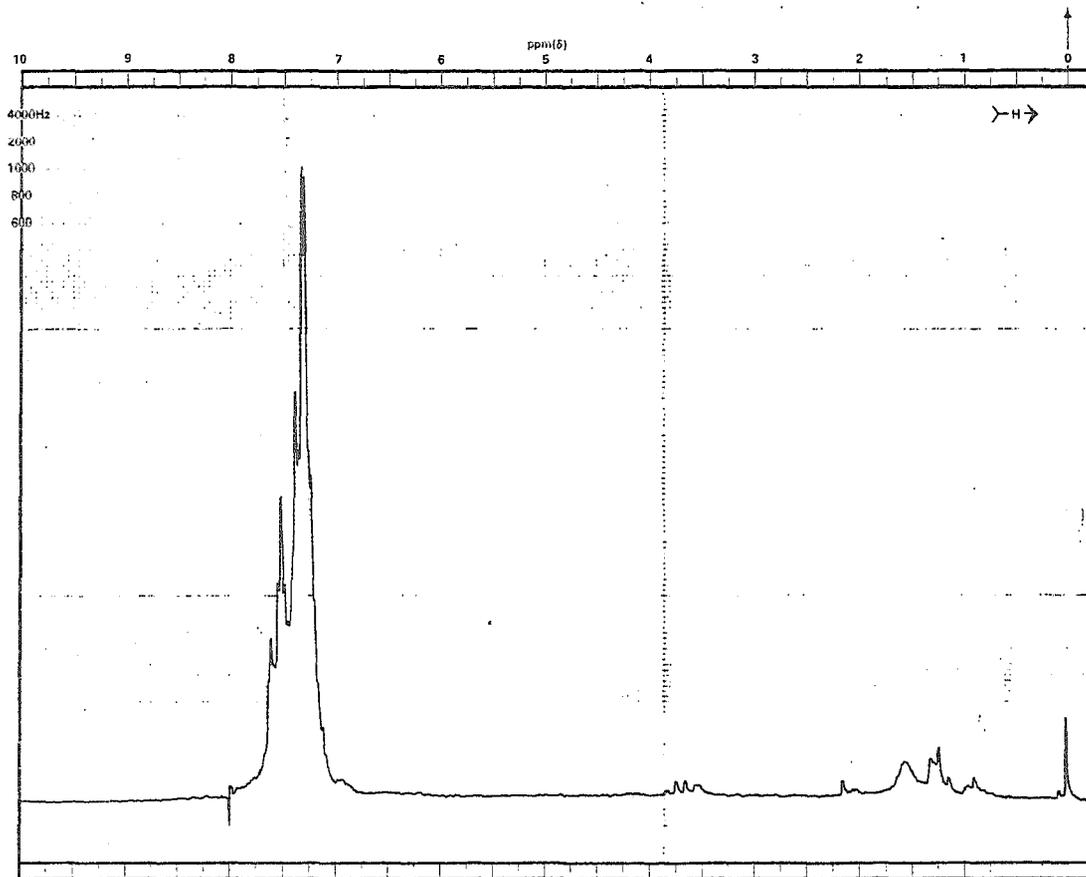
Figura (2.45)



Figura(2.46).Espectro I.R. de $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$, pastilla de KBr.



Figura(2.47).Espectro de RMN-¹H de $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$, en CDCl_3 (recrist.de Et-OH).



CAPITULO III. CONCLUSIONES

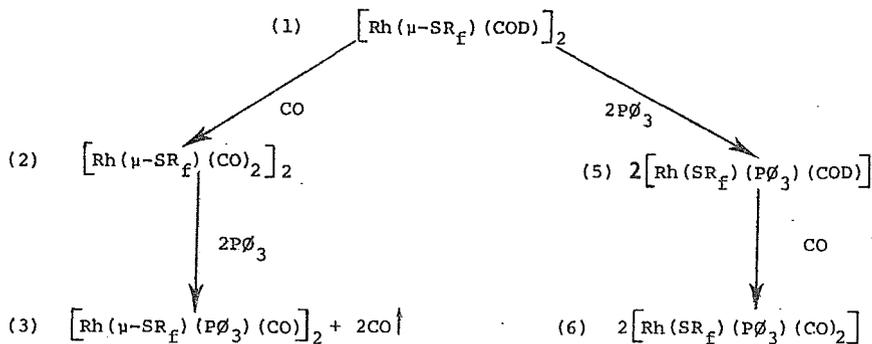
Considerando los comportamientos químicos presentados por los compuestos descritos en la presente tesis, es posible llegar a las siguientes conclusiones:

1.- Se han sintetizado y caracterizado varios derivados -- bimetalicos y monometalicos nuevos de rodio (I), en los cuales se encuentran incorporados dos ligantes SR_f o un ligante SR_f , respectivamente.

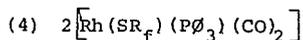
En estos compuestos se encuentran según el caso, además del grupo SR_f , una diolefina o trifenilfosfina, o monóxido de carbono, ver diagrama (3.1).

2.- En dicho diagrama se establece también, la posible formación de los compuestos (3) o (4). La obtención de uno u otro derivado, depende del grupo SR_f empleado: la formación de (3) se favorece cuando el grupo $SR_f = p-FC_6H_4S^-$ y CF_3S^- , mientras que la formación del compuesto (4) se promueve cuando el grupo $SR_f = p-HC_6F_4S^-$. Lo anterior pudiera ser debido a varios factores entre los cuales se encontraría una mayor estabilidad del enlace $Rh-SR_f$ para los tiolatos $p-FC_6H_4S^-$ y CF_3S^- , en comparación con $p-HC_6F_4S^-$; o una reacción cinéticamente favorecida hacia el desplazamiento o disociación del monóxido

Diagrama (3.1)



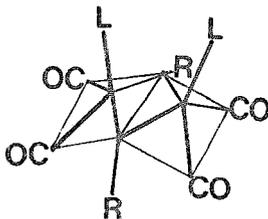
o



en los compuestos con $\text{SR}_f = \text{p-FC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ y CF_3S^- , en comparación con $\text{SR}_f = \text{p-HC}_6\text{F}_4\text{S}^-$, etcétera.

3.-Así mismo, la formación de las especies (3) $\left[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO}) \right]_2$ o (4) $\left[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2 \right]$ está de acuerdo con estudios de compuestos similares anteriormente informados en la bibliografía; en el caso (3) los trabajos han sido realizados principalmente por Poilblanc, R. y colaboradores, entre los cuales ha informado⁽⁷²⁾ la síntesis y caracterización de compuestos como $\left[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{P}(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_5) \right]_2$ incluyendo difracción de rayos X, así como estudios de isomerización en disolución de compuestos similares de formulación $\left[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{PR}_3) \right]_2$

mediante espectroscopía infrarroja; este mismo autor ha --
reportado⁽⁷⁷⁾ la preparación y elucidación estructural de
compuestos del tipo $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})(\text{L})]_2$ donde L= Fosfina ter-
ciaria, y R= C_6H_5 , $t\text{-C}_4\text{H}_9$; dichos compuestos, análogos a los
aquí informados, han sido caracterizados de forma similar a
la metodología empleada en esta tesis. En estos trabajos --
Poilblanc, R. ha asignado la isomería cis o trans de los --
carbonilos de acuerdo al número de bandas e intensidad rela-
tiva que presentan cada uno de los compuestos en la región
de los carbonilos metálicos, e inclusive se han logrado iden-
tificar las especies pentacoordinadas precursoras de de
estos compuestos, para los cuales se ha propuesto la estruc-
tura: (Figura 3.3).



Figura(3.3)

la cual es muy inestable y da como resultado los com --
puestos bimetalicos tetracoordinados de fórmula ----
 $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})(\text{L})]_2$, asumiendo con esto, un mecanismo de tipo
asociativo.

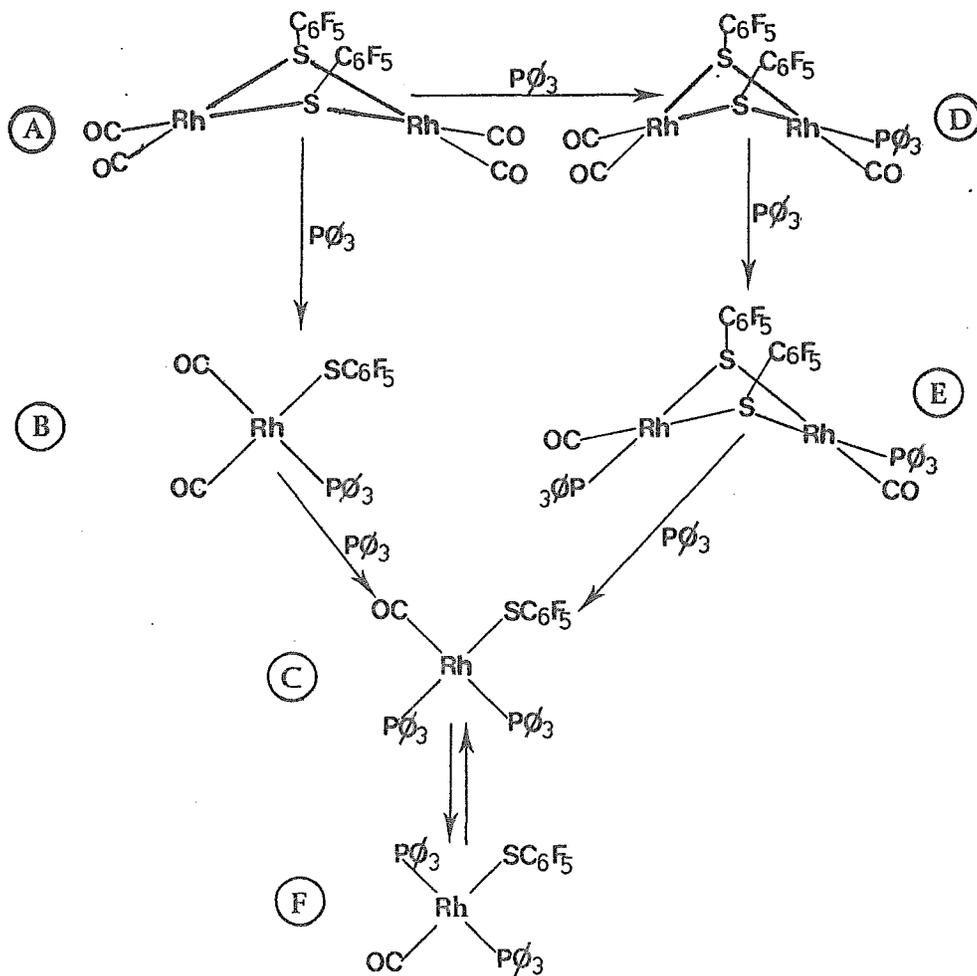
Lo anterior ha sido confirmado mediante estudios de

difracción de rayos X ⁽⁷⁴⁾, en particular del compuesto --
 $[\text{Rh}(\mu\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]_2$, en donde los estudios de difracción,
confirman lo predicho en espectros de infrarrojo en estado --
sólido y en solución para la geometría de estos compuestos,
en donde se emplea el número e intensidad relativa en la re-
gión de los carbonilos metálicos.

Para el caso (4), es decir el compuesto $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$,
se han informado los compuestos análogos con cloro, bajo con-
diciones de reacción similares, empleando una proporción --
ligante/dímero (2:1) respectivamente ⁽¹⁰⁵⁾, en donde la especie
aislada es el complejo $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$, del cual se obtiene
fundamentalmente el isómero trans; en esta tesis se obtiene
una mezcla de isómeros cis y trans, de la cual se propone que
sea más abundante el isómero trans.

Considerando lo anteriormente descrito, para las especies
(3) y (4), es decir, para los compuestos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR}_f)(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})]_2$
y $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$ respectivamente, dependerá, como se
mencionó en la conclusión #2, del grupo SR_f empleado, por lo -
que las rutas de reacción propuestas por Knox, G.R. y cola-
boradores ⁽⁹⁹⁾, diagrama (3.2), dependerá principalmente de dos
factores: la proporción de fosfina empleada y la naturaleza
del grupo puente. En donde muy probablemente el mecanismo
de reacción en los primeros pasos, sea de tipo asociativo, es
decir con la formación inicial de una especie bimetalica --

Diagrama (3.2) (99)



pentacoordinada, esto es, en los pasos (A)→(D)→(E) , probablemente ocurran vía un intermediero pentacoordinado como el de la figura(3.3);el paso de (A)→(B) , de acuerdo con los resultados de esta tesis, dependera de la naturaleza del SR_f , y en analogía con el compuesto aislado en este trabajo igual a (B): $[Rh(SC_6F_4H)(P\emptyset_3)(CO)_2]$, el paso (A)→(B) sería la reacción preferencial para una proporción ligante/dímero ≤ 2 , siendo condicionada la formación de (C) y/o (F) al empleo de una proporción ligante/dímero > 2 .

4.-Con lo descrito en el punto anterior, se tendría que -- cuestionar la propuesta de Sanger, A.R. ⁽¹⁰⁶⁾, este autor postula que al emplear una proporción PR_3/Rh de dos, teniendo como compuesto de partida $[Rh(\mu-Cl)(CO)_2]_2$, propone que el producto final sea $[Rh(Cl)(CO)(PR_3)_2]$, es decir, el producto monometálico con dos fosfinas dentro de la esfera de coordinación. Lo cual de acuerdo a los resultados de Uguagliati, P. y colaboradores ⁽¹⁰⁵⁾ y los resultados de esta tesis con -- pseudohalógenos, los productos mas probables de obtener en estas condiciones de reacción serían $[Rh(\mu-Cl)(P\emptyset_3)(CO)]_2$ o $[Rh(Cl)(P\emptyset_3)(CO)_2]$, ambos con una sola fosfina por centro -- metálico.

Con base en esto, se propone que el compuesto favorecido en una proporción $PR_3/Rh > 2$ sea entonces $[Rh(Cl)(CO)(PR_3)_2]$, es decir, el análogo a los compuestos (C) y (F) del diagrama (3.2).

5.- Los compuestos de tipo (5) del diagrama (3.1), de fórmula general $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\emptyset_3)(\text{COD})]$, tienen la siguiente estructura:

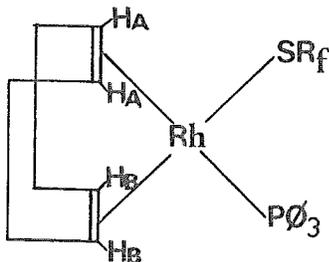
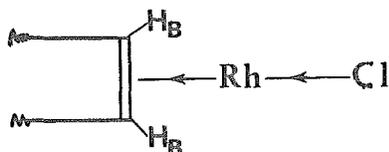


Figura (3.4). Compuestos $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\emptyset_3)(\text{COD})]$

Esta distribución espacial da como resultado, que los protones trans al átomo de fósforo no sean magnéticamente, y tal vez, tampoco químicamente equivalentes a los protones trans al átomo de azufre, tal como se describió en el capítulo II. Por espectroscopía de RMN-¹H, se observa que los protones, H_A, trans a P∅₃ producen resonancias a menor campo que los protones H_B, trans al grupo SR_f. Un fenómeno semejante ha sido descrito en la bibliografía para compuestos con cloro trans a H_B (107). En este trabajo, los autores preparan y caracterizan una serie de compuestos análogos del tipo $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{L})(\text{COD})]$, donde L = P∅₃; P-n-Bu₃; P-i-Pr₃; PCy₃; 2-picolina e imidazol, mediante esta serie de compuestos manteniendo el cloro constante y variando la naturaleza π aceptora de los ligantes se asignan, como antes se mencionó, que los protones H_a, trans a L resuenan considerablemente a menor campo que los protones

H_B , trans a cloro, lo cual ha sido tambien observado por los mismos autores para compuestos de iridio.

Estos resultados pueden ser explicados en función del concepto donador-aceptor propuesto por Chatt, J. y colaboradores (108, 109), conocido como efecto ligante, en donde se establece que el cloro es un buen donador σ y un mal aceptor- π , mientras que la $P\phi_3$ es un pobre donador σ y un buen aceptor π . Desde este punto de vista el cloro cede una mayor densidad electrónica a los orbitales moleculares del fragmento:



mediante los orbitales de la simetría apropiada, lo que ocasiona que los protones H_B trans a cloro se desplacen a mayor campo, ocurriendo lo inverso para los protones H_A , trans a $P\phi_3$.

Un fenómeno equivalente fue observado para los compuestos informados en esta tesis, es decir, $[Rh(SC_6F_4H)(P\phi_3)(COD)]$, $[Rh(SC_6H_4F)(P\phi_3)(COD)]$ y $[Rh(SCF_3)(P\phi_3)(COD)]$, para los cuales fueron asignados los protones vinílicos H_B trans al grupo fluoro azufrado y los protones vinílicos H_A trans a la fosfina; mismos que son comparados con sus compuestos análogos ya descritos $[Rh(SC_6F_5)(P\phi_3)(COD)]$ (110) y $[Rh(Cl)(P\phi_3)(COD)]$ (111).

Y para efectos de comparación, considerando que todos los compuestos tienen la fosfina constante ($P\emptyset_3$); el efecto sobre H_B , es decir, para los protones trans al grupo SR_f se espera que la influencia trans sobre estos protones sea fundamentalmente debida a las características donadoras de dicho grupo, ya que la influencia cis, en este caso de la trifenil fosfina, es muy pequeño⁽⁹⁵⁾.

Por tanto, la separación de los protones H_A y H_B será debida a los ligantes trans a cada uno, y se puede establecer la siguiente ecuación;

$$\Delta P_v = \delta H_A - \delta H_B \quad \text{ec. (3.1)}$$

donde:

ΔP_v = diferencia entre el desplazamiento de los protones vinílicos.

δH_A = desplazamiento químico de los protones H_A

δH_B = desplazamiento químico de los protones H_B

Empleando la ecuación (3.1) se obtiene la siguiente tendencia:

<u>GRUPO</u>	SCF_3	SC_6H_4F	Cl	SC_6F_4H	SC_6F_5
ΔP_v	2.6	2.38	2.36	1.4	1.35

En esta tendencia, las especies directamente comparables son

los tiolatos $SC_6F_5^-$, $p-HC_6F_4S^-$ y $p-FC_6H_4S^-$, ya que estos grupos son de tipo aromático en donde los efectos electrónicos son anisotrópicos, los efectos estéricos no son iguales que para los grupos SCF_3^- y Cl^- , sin embargo se incluyen en esta serie por que son de las pocas especies pseudohalógeno y halógeno respectivamente, de los que se conocen los datos de δH_A y δH_B en compuestos similares.

Es interesante comparar esta tendencia con los valores de electronegatividad grupal informados en la bibliografía⁽¹¹²⁾:

<u>GRUPO</u>	Cl	>	SC_6F_4H	>	SC_6F_5
Eg	3.16		2.99		2.95

la tendencia de estos grupos es paralela a la tendencia de ΔP_v obtenida en este trabajo. Esto refleja en parte la naturaleza semejante de los métodos, ya que en dichos datos de electronegatividad se emplean como base, los datos de desplazamientos químicos en RMN- 1H y ^{19}F .

En este sentido, en compuestos de rutenio en los que se tiene el grupo SR_f trans al carbonilo, se ha encontrado⁽¹¹³⁾, que el grupo SR_f que desplaza a la ν de estiramiento del carbonilo a menor energía es justamente el grupo (SC_6H_4F) al ser mejor donador σ que los grupos (SC_6F_5) y (SC_6F_4H) , --- incrementando la retrodonación a los orbitales π de anti -- enlace del carbonilo, haciendo que este pierda caracter de

triple ligadura y por ello se desplaza a menor número de onda. Es por esto que, el (SC_6H_4F) al ser un mejor donador σ , incluso que el cloro, aumenta la densidad electrónica de los protones vinílicos trans a él, haciendo que estos estén más protegidos y por tanto el grupo SC_6H_4F produce un ΔP_v mayor que el Cl, SC_6F_4H y SC_6F_5 .

Cabe mencionar que en dichos compuestos de rutenio⁽¹¹³⁾, es difícil distinguir entre cual de los grupos SC_6F_4H y SC_6F_5 es mejor donador σ , ya que tienen $\bar{\nu}(\text{CO})$ en posiciones muy similares, el único que presenta valores apreciablemente diferentes es justamente el (SC_6H_4F) .

Sin embargo pudiera causar extrañeza la posición del grupo SC_6H_4F en la secuencia de ΔP_v , pues en principio, podría asumirse que este fuera el grupo menos electronegativo, ubicándolo probablemente a la derecha del cloro. Pero la serie establecida en este trabajo es fundamentalmente, el efecto electrónico sobre los protones en un sistema olefínico, que es tanto donador como aceptor y debe ser sensible a la capacidad donadora del grupo trans a él.

6.-Comparando el número de bandas de $\bar{\nu}\text{CO}$ en espectroscopía infrarroja, de los compuestos obtenidos en esta tesis del tipo $[Rh(\mu-SR_f)(CO)_2]_2$ y comparando con los ya informados en la bibliografía, para los compuestos análogos con halógenos y pseudohalógenos, ver tabla (3.1).

Tabla(3.1). ν_{CO} de $[\text{Rh}(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]_2$ en pastillas de KBr.

X=	SCF_3^-	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$	Cl^-	Br^-	$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$	SC_6F_5^-
ν_{CO-1} (cm^{-1})	2097(i)	2072(i)	2115	2115	2095(m-i)	2090(m)
	2079(i)	2064(i)	2095	2090	2070(i)	2070(i)
	2045(i)	2055(i)	2045	2040	2050(i)	2035(i)
		2042(i)				
		2031(i)				
		2017(i)				

Se puede observar que en todos los casos se obtienen 3 señales a excepción del caso del compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2]_2$, para el que se observan 6 y muy probablemente, como se discutió en el capítulo (II), se presentan tanto en estado sólido como en solución, al menos dos conformeros diferentes. Para el resto de los compuestos se puede concluir, considerando que presentan el mismo número de bandas que, muy posiblemente, también presenten la misma geometría.

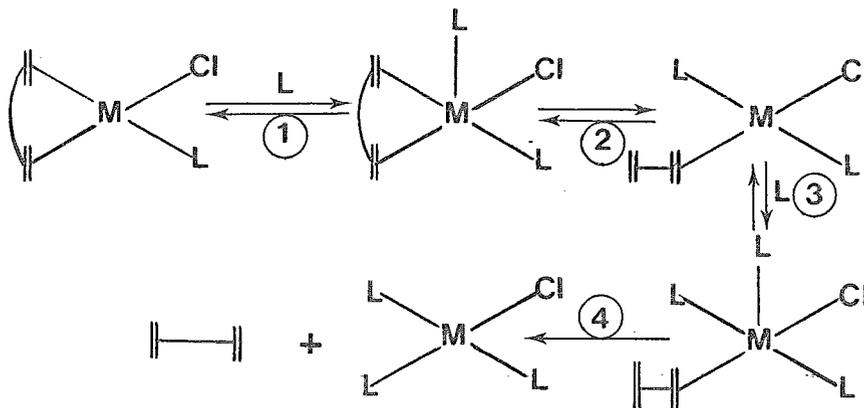
Desafortunadamente, las posiciones en las que dichas - señales aparecen, no permiten establecer una correlación entre las características donadoras σ de los distintos ligantes, halógenos y pseudohalógenos, con el número de onda al cual se encuentran c/u de las bandas; esto es debido a varios factores entre los que destacan:

- i) A pesar de tener la misma geometría, pudiera estarse comparando un isómero syn exo, con uno syn endo.
- ii) Dichas geometrías posiblemente presenten diversas distorsiones de la geometría regular.
- iii) Los ángulos dihedrales, al variar unos cuantos grados de un compuesto a otro, seguramente harán que las señales de CO, cambien en un sentido u otro, es decir, a mayor o menor energía.
- iv) Interacciones inter o intra moleculares que alteran en número y/o posición de las bandas.
- v) Los ligantes puente (X) actúan como bidentados, lo cual pudiera afectar electrónicamente, de forma distinta a unas especies que a otras.

7.- Resulta de interés confirmar que la reacción de (1) a (5) del diagrama (3.1), para formar los compuestos del tipo $[\text{Rh}(\text{SR}_f)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$, es la reacción preferencial, tal como se ha descrito en la bibliografía⁽¹¹¹⁾, para compuestos $\mu\text{-Cl}$. En dicho trabajo, se obtienen principalmente los derivados análogos, clorados, a los de esta tesis: $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{L})(\text{dieno})]$, a partir de los compuestos $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dieno})]_2$, en donde el dieno = ciclooctadieno y norbornadieno, tanto como para rodio como para iridio, en donde $\text{L} = \text{PCy}_3; \text{P}\phi_3; \text{P}\phi_2\text{Me}; \text{P}\phi\text{Cl}_2; \text{P}\text{Bu}_3; \text{P}\phi\text{Me}_2; \text{P}(\text{OP}\phi)_3; \text{P}(\text{OEt})_3$ y $\text{P}(\text{OMe})_3$. Así mismo, se menciona en dicho trabajo que al emplear un exceso de (L) los --

compuestos preferenciales son del tipo $[M(Cl)(L)_3]$ con $M = Rh$ e Ir , con la consecuente pérdida de la diolefina según el mecanismo del diagrama (3.5).

Diagrama (3.5)



en dicho artículo se establece que la unión metal-olefina sigue el orden de estabilidad siguiente $Rh-COD < Rh-nbd < Ir-COD$, ante un exceso de (L) .

8.-Es importante mencionar que el compuesto análogo a los anteriores, con el grupo (SC_6H_5) , es decir, $[Rh(SC_6H_5)(P\phi_3)(COD)]$ no ha podido ser sintetizado o aislado hasta la fecha; se ha sugerido mediante evidencia experimental que este compuesto es inestable, tendiendo a perder ciclooctadieno⁽¹⁰⁷⁾. A lo cual habría que agregar, a la luz de los resultados de esta tesis, que se esperaba que dicho grupo fuese un mejor donador

σ (SC_6H_5), inclusive que ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$)⁻ y Cl^- . De acuerdo con la bibliografía⁽¹¹⁷⁾ el Cl^- tiene una ligera influencia trans mayor que el (COD), y sería probable que el grupo SC_6H_5 fuera similar a Cl^- en este sentido, con lo cual debilitaría el enlace M-COD y favorecer una reacción similar al paso (4) del esquema (3.5), es decir, la salida de la diolefina, donde adicionalmente la $\text{P}\phi_3$ tiene un fuerte efecto trans sobre la diolefina.

9.-Por otro lado, gracias a la determinación estructural por difracción de rayos X del compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, y comparando con su compuesto análogo antes descrito⁽⁸¹⁾ - $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$, se encuentra que ambos compuestos son completamente isoestructurales, en una conformación syn exo, con los anillos del grupo fluoro-ariltiolato paralelos entre sí, pero sin existir una interacción de tipo van der Waals entre ambos anillos. Adicionalmente, tal como se mostró en el capítulo II, estas estructuras no son completamente regulares, presentan distorsiones sobre todo en el anillo formado por (Rh_2S_2) y en los que las distancias Rh-Rh son mayores que las esperadas para un enlace metal-metal⁽¹⁰¹⁾.

El ángulo dihedral para el dímero $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$ (112°), es menor que el encontrado para el compuesto -- $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$ (118°); lo cual puede tener consecuencias importantes, en caso de que dicho ángulo se conservase en --

disolución, ya que el ataque de ciertas moléculas a este hueco, evidentemente estaría restringido o favorecido por las dimensiones del centro intermetálico.

10.-Para estos compuestos se ha estudiado, en forma preliminar su comportamiento catalítico. Hasta el momento lo que se puede concluir es que estos derivados funcionan como catalizadores - en reacciones de hidrogenación. Desde luego una de las áreas de investigación sobre estos compuestos es el estudio sistemático de las reacciones catalíticas de hidrogenación, hidrometilación, decarbonilación, isomerización, etcétera. Dichas áreas ofrecen grandes perspectivas, en las que la investigación básica es la base de la investigación aplicada, en una área fundamental e importante para un país petrolero como México.

11.-Además de lo anterior, de este trabajo se han derivado muchas más áreas de estudio que merecen atención:

-Síntesis y caracterización de compuestos con grupos PR_3 , distintos a $P\phi_3$.

-Síntesis y caracterización de derivados con NR_2^- , SR_2^- , SeR_2^- , etcétera.

-Estudios de las reacciones de adición oxidativa sobre los compuestos bimetálicos y monometálicos respectivos.

-Estudio de las reacciones de cada uno de ellos con monóxido de carbono.

-Estudio de las reacciones catalíticas respectivas.

-Estudio de las reacciones de adición de especies insaturadas del tipo: $R_2-C=C-R_2$ y $R-C\equiv C-R$, en compuestos bimetálicos, donde R puede ser alifática o aromática, fluorada y/o hidrogenada, tratando de aislar los compuestos de adición e investigando la potencialidad catalítica de estos sistemas.

-Estudios cinéticos para establecer constantes de velocidad, E^* , ΔG^* , ΔS^* y orden de reacción, de las reacciones de los compuestos bimetálicos carbonílicos y no carbonílicos, así como elucidar el mecanismo de reacción.

-Estudios electroquímicos similares a los realizados en -- compuestos análogos⁽¹⁰⁸⁾, de configuración d^8 de capa cerrada con geometría octaédrica, pero en este caso se realizaría para derivados de rodio (I), d^8 , de capa cerrada con geometría cuadrada. Para establecer los parámetros de ligante, es decir, investigar sobre las característicasceptoras o donadoras σ y/o π de los distintos tiolatos fluorados.

-Realizar estudios de RMN- 1H y ^{19}F , con temperatura variable, similares a los informados en la bibliografía para compuestos

octaédricos de rodio III⁽¹¹⁴⁾, con objeto de establecer los parámetros E^* , ΔG^* , ΔH^* y ΔS^* , para los procesos de intercambio entre los conformeros syn exo,anti y syn endo, pero en este caso, para los compuestos aquí informados de rodio (I), con geometría cuadrada.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos e Instrumentación.

Las síntesis de todos los compuestos de rodio descritos en esta tesis se llevaron a cabo utilizando la técnica de -- Schlenk, en una línea doble de nitrógeno-vacio.

Los disolventes empleados fueron de las marcas Merck y J.T. Baker en grado analítico, los cuales se purificaron y destilaron justo antes de usarlos en atmósfera de nitrógeno.

Se utilizó $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como sal metálica de partida, de la marca Alfa-products, en grado analítico.

Los tioles utilizados: $\text{pHC}_6\text{F}_4\text{SH}$ y el $\text{p-FSC}_6\text{H}_4\text{SH}$, así como el ciclooctadieno, fueron de Aldrich. Dichos tioles fueron usados como sus respectivas sales de plomo.

En el caso del $(\text{SCF}_3)^-$ se preparó su correspondiente sal de plata: AgSCF_3 según el método descrito en la bibliografía⁽⁹⁶⁾.

El compuesto $[\text{Rh Cl COD}]_2$ fue preparado según la técnica de Chatt J. y Venanzi, L.M.⁽⁹⁷⁾.

Los espectros de infrarojo se obtuvieron en un --

...

espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1330, acoplado con una computadora Perkin-Elmer 1300, en el Depto. de Química Inorgánica D.E.Pg.F.Q. UNAM.

Los micro-análisis elementales se realizaron en los laboratorios Galbraith, E.U. y en la Universidad de Zaragoza, España.

Los espectros de resonancia magnética de protón se obtuvieron en un espectrómetro FT-80-A, del Instituto de Química UNAM. Los espectros de RMN-¹⁹F fueron realizados en el CINVESTAV-IPN y en el departamento de Química de la Universidad de Glasgow, Escocia.

Los pesos moleculares por osmometría fueron determinados en los laboratorios Galbraith, E.U.

Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro Hewlett-Packard 5985, del Instituto de Química, UNAM, a 70 eV.

La determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X fueron determinadas en el caso del compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})]_2$ en el Instituto de Química, UNAM. Y en el caso del compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2]_2$ en la Universidad de Zaragoza, España. Con la colaboración

del Quím. R.A. Toscano y del Dr. Luis A. Oro, respectivamente.

Los puntos de fusión se determinaron en el intervalo de 20-300 °C, en un aparato Fisher-Johns en el Depto. de Química Inorgánica, D.E.Pg.Facultad de Química UNAM, sin corrección.

Las pruebas catalíticas de hidrogenación se realizaron en un reactor Parr de 1000 ml con agitación mecánica exterior, en el Instituto de Química, UNAM y en un reactor Parr de 300 ml con agitación interna y controlador automático de temperatura, en el Departamento de Química Inorgánica D.E.Pg. Facultad de Química, UNAM.

4.2 Compuestos con p- $\text{HC}_6\text{F}_4\text{S}$.

4.2.1.) Preparación de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$

Se pesan 0.7727g (3.1353 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ y 1.7854 g (3.1353 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$ se mezclan ambos sólidos en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se agregan 60 ml de acetona observándose una coloración naranja, la reacción se mantiene con agitación continua y se deja a reflujo. Después de 17 horas de reflujo se --

...

se filtra con presión de nitrógeno obteniéndose una disolución naranja-rojiza, a los residuos se les extrae con cloroformo hasta que el disolvente sale incoloro.

Las extracciones se incorporan a la primer fracción obtenida y se llevan a sequedad, empleando alto vacío. Al residuo obtenido se le purifica redisolviéndolo en CHCl_3 y se hace pasar por una columna de silicagel, eluyendo -- con cloroformo. Se colecta la primer fracción de color -- rojo-naranja y se concentra a vacío. Se obtiene así el producto deseado, de color rojo-naranja, cristalino que descompone con temperatura a 220°C .

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	42.88	3.34	19.38
Encontrato	42.67	3.20	19.25

Rendimiento: 63%

4.2.2.) Preparación de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})_2]_2$

Se suspende en 6ml de acetona 0.1g (0.1275 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$ y se le burbujea monóxido de carbono - mediante una cánula de acero inoxidable, manteniendo la agitación constante. Después de 5 minutos de burbujeo,

...

la suspensión inicialmente roja pasa rápidamente a un color amarillo-limón, precipitando abundantemente un polvo amarillo. Después de 15 minutos se suspende el burbujeo de CO y la agitación. Se filtra con presión de monóxido de carbono con objeto de evitar que la reacción se revierta. El residuo amarillo obtenido se seca a vacío durante 24 hrs., el cual descompone a 240°C, pero es estable a temperatura ambiente.

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	28.25	0.29	22.34
Encontrado	27.74	0.39	21.88

Rendimiento: 80%

4.2.3.) Preparación de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

Se emplean 0.1026 g (0.1508 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})_2]_2$ los cuales se disuelven en 50ml de acetona, posteriormente se agregan 0.0791g (0.3015 mmol) de trifenilfosfina, al hacerlos interaccionar se observa un cambio de color de - amarillo pálido a amarillo-naranja de forma inmediata, se deja reaccionar durante 2 horas con agitación continua. - Posteriormente se concentra la disolución con vacío hasta que precipita un producto amarillo en forma abundante, se filtra con presión de nitrógeno a temperatura ambiente y se

...

obtiene un precipitado amarillo-naranja, el cual es estable al aire. Dicho compuesto funde con descomposición a 160°C.

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	51.87	2.67	12.62
Encontrado	51.18	2.81	12.02

Rendimiento: 60%.

4.2.4.) Preparación de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

Se suspenden en 25 ml de acetona 0.3507g (0.4471 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$ y se le agregan 0.2345g (0.8943 mmol) de $\text{P}\phi_3$, es decir en proporción (1:2) respectivamente, la --fosfina se incorpora lentamente disuelta en 4ml del mismo disolvente. El color de la mezcla de reacción pasa de una suspensión roja a una disolución amarilla, manteniendo la agitación constante. Después de 2 horas de reacción se concentra hasta tener el mínimo de disolvente, posteriormente se agrega ciclohexano obteniéndose un precipitado cristallino de color amarillo, se filtra con presión de nitrógeno y se seca al vacío durante 12 horas.

El compuesto es estable al aire a temperatura ambiental en estado sólido. Al determinar el punto de fusión de este

...

compuesto se observa un cambio de coloración de amarillo a roja a 260°C y funde con descomposición a 273-275°C.

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	58.76	4.31	11.61
Encontrado	58.50	4.21	11.60
Rendimiento:	46%		

4.2.5.) Síntesis de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\emptyset_3)(\text{CO})_2]$

Se pesan 0.1084 g (0.1656 mmol) del compuesto ---
 $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{P}\emptyset_3)(\text{COD})]$, los cuales se disuelven en 15ml de acetona destilada, posteriormente se burbujea monóxido de carbono en el seno de la disolución mediante una cánula de acero inoxidable. La coloración de la mezcla de reac---
ción pasa de amarillo canario a amarillo-naranja, se ---
mantiene el burbujeo del gas durante 15 minutos con agitación continua. Transcurrido este tiempo se concentra rápidamente el mínimo de volumen del disolvente original y se agregan 9ml de ciclohexano y se filtra con presión de CO. El compuesto así obtenido se seca al vacío durante 12 hrs., presenta una coloración amarillo-naranja. Funde con des---
composición a 185°C.

...

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	51.87	2.67	12.62
Encontrado	49.82	2.74	12.52

Rendimiento: 47%

4.3 Compuestos con p-FC₆H₄S⁻

4.3.1 Preparación de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{COD})]_2$

Se pesan 1.1358g (4.608 mmol) del compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ y 2.1270 g (4.608 mmol) de la sal $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$, ambos sólidos se mezclan en un matraz Schlenk y se agregan 60ml de acetona. La mezcla de reacción se pone a reflujo con agitación constante, después de 4 horas de reacción el color inicial del sistema de reacción ha cambiado de amarillo a café-verdoso, se deja reaccionando 24 horas en las mismas condiciones.

Pasado ese tiempo se filtra la solución de acetona que es de color café rojizo, el residuo obtenido se extrae varias veces con CHCl_3 seco, obteniéndose también una disolución de color café-rojiza muy intenso. Ambos filtrados (cloroformo y acetona) en el momento de mezclarse precipita un producto amarillo. Posteriormente, mediante solubilidad se obtienen los siguientes productos:

...

Amarillo.- Parcialmente soluble en acetona; muy soluble en cloroformo.

Café-rojizo.-Soluble en acetona y en CHCl_3

Café-Obscuro.- Poco soluble en acetona, parcialmente soluble en CHCl_3 .

De estos compuesto, el obtenido en mayor cantidad es el compuesto amarillo, con un rendimiento del 38% y los otros dos derivados aproximadamente el 1%

Análisis Elemental: Compuesto Amarillo.

	%C	%H	%F
Calculado	42.62	4.76	5.61
Encontrado	42.58	4.66	5.59

Este compuesto descompone a 200°C .

4.3.2.) Síntesis de $\left[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2\right]_2$

Se pesan 0.3927g (0.580 mmol) de derivado $\left[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{COD})\right]_2$, se suspende en aproximadamente 20ml de acetona previamente purificada, posteriormente se burbujea monóxido de carbono en el seno de la suspensión y después de 5 minutos todo el sistema de reacción se encuentra en completa disolución; transcurridos 20 minutos de burbujeo la coloración amarilla inicial a cambiado a un color --

...

amarillo pálido, se continua con burbujeo de CO hasta disminuir el volumen inicial del disolvente por arrastre. Al hacerse lo anterior se va depositando en las paredes un compuesto de color bugambilia y precipita un sólido del mismo color. En este momento se agrega hexano y se filtra con presión de CO, el producto obtenido se lava varias veces con hexano-etanol y se seca durante 12 horas al alto vacío, obteniéndose así un sólido brillante, cristalino, de color rojo-bugambilia, el cual es estable al aire a temperatura ambiente pero descompone a 120°C.

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	33.59	1.40	6.64
Encontrado	33.43	1.35	6.52

Rendimiento: 85%

4.3.3.) Síntesis de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$

Se disuelven en 15ml de acetona 0.1872g (0.3272 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{CO})_2]_2$, se agrega 0.1714g(0.6542 mmol) de trifenilfosfina, justo en el momento de interaccionar ambos reactivos se observa un burbujeo intenso de un gas que se desprende de la reacción, se deja el sistema reaccionar durante 12 horas con agitación constante sin

...

observarse cambios adicionales. La disolución de color amarillo, se concentra al vacío hasta sequedad y se agrega hexano anhidro para ayudar a que precipite el producto, se filtra con presión de nitrógeno y se seca durante 12 horas en la línea de vacío. Se obtiene así un polvo de color amarillo.

Dicho producto es estable al aire en condiciones normales, el cual funde con descomposición a 146-150°C.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%F
Calculado	57.20	3.79	3.42
Encontrado	57.74	3.68	3.45

Rendimiento: 50%

4.3.4.) Síntesis de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

Se pesan 0.1955g(0.289 mmol) del compuesto ---
 $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{COD})]_2$ y se suspenden en 30ml de acetona previamente destilada; por otro lado se pesan 0.1514g (0.5781 mmol) de trifenilfosfina los cuales se disuelven en 5ml del mismo disolvente, ambos reactivos se hacen --

...

interaccionar agregando la fosfina al dímero. El sistema de reacción se calienta a aproximadamente 45°C, manteniendo continuamente la agitación. Después de 24 horas de reacción se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se concentra hasta la quinta parte del volumen original, se filtra con presión de nitrógeno obteniéndose un filtrado naranja, el cual se lleva a sequedad y se -- agrega etanol anhidro para que precipite el producto deseado, raspando repetidas veces con una espátula bajo flujo de nitrógeno. Se filtra en atmósfera inerte y se seca al alto vacío, una vez seco el producto es de color caqui. Este compuesto funde con descomposición a 140°C.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%F
Calculado	64.04	5.20	3.16
Encontrado	63.49	4.96	2.98

4.3.5) Síntesis de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

Se disuelven en 15ml de acetona destilada 0.1380g (0.2299 mmol) del derivado $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$, se burbujea monóxido de carbono en el seno de la disolución y la coloración inicialmente naranja-rojiza pasa rápida-

...

mente a amarilla. Se continua con el flujo de CO durante 15 minutos, posteriormente se concentra el sistema de reacción compuesto de color amarillo. Se lava con hexano y se seca al vacío durante 12 horas, el complejo así obtenido es de color amarillo, estable al aire y temperatura ambiente.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%F
Calculado	56.98	3.49	3.46
Encontrado	55.45	3.48	3.37
Rendimiento: 70%			

4.4) Compuesto con CF_3S^-

4.4.1.) Síntesis de $[Rh(\mu-SCF_3)(COD)]_2$

Se pesan 1.6976g (6.8882mmol) del complejo $[Rh(\mu-Cl)(COD)]_2$ y 2.8784g (13.7765 mmol) de $Ag(SCF_3)$, ambos sólidos se disuelven por separado y se mezclan agregando la sal de plata al dímero, casi de forma inmediata se observa un cambio de coloración de amarillo a naranja, apareciendo un precipitado blanco ($AgCl$). Todo este procedimiento se efectúa en condiciones de muy baja iluminación, y aislando el matraz de reacción con papel carbón. Después de una hora --

...

de reacción a temperatura ambiente con agitación continua, se filtra la disolución naranja con presión de nitrógeno. Dicha disolución se concentra hasta sequedad, posteriormente con objeto de purificar el compuesto se redissuelve en CHCl_3 seco y se hace pasar por una columna de sílica-gel, eluyendo con el mismo disolvente. Finalmente se obtiene un producto cristalino de color mostaza, estable a temperatura ambiente y al aire, pero que descompone al calentarlo, fundiendo con descomposición a los 207-209°C.

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	34.64	3.87	18.26
Encontrado	34.65	3.87	18.21

Rendimiento: 47%

4.4.2.) Síntesis de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$

Se disuelven en 20ml de acetona 0.3000g (0.4806 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$, posteriormente se burbujea monóxido de carbono en la disolución, obteniéndose un cambio gradual de color de naranja a naranja-rojizo; se continua con el burbujeo del gas a manera de concentrar la mezcla de reacción por arrastre. Después de 15 minutos la coloración es prácticamente roja, cuando se tiene el mínimo de disolvente

...

original se añaden 4ml de Et-OH anhidro con lo que se precipita abundantemente un producto rojo. Se filtra con presión de CO y el residuo se lava 3 veces con fracciones de 1ml de etanol, se seca durante 24 horas al -- vacío. El producto así obtenido es de color rojo-ocre, cristalino, ligeramente sensible al aire aún en estado sólido.

Análisis Elemental :

	%C	%F
Calculado	13.86	21.92
Encontrado	13.84	21.89

Rendimiento: 75%

4.4.3.) Síntesis de $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})]_2$

Se emplean 0.092g (0.1769 mmol) del compuesto --- $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{CO})_2]_2$ disueltas en 10ml de acetona, a los cuales se les agrega 0.0927g (0.3538 mmol) de trifenil--fosfina, justo en el momento de incorporar ambos reactivos se observa un desprendimiento de gas de la mezcla de reacción, así como un cambio de coloración de naranja a amarillo. Se deja reaccionando durante 12 horas con agitación continua a temperatura ambiente, transcurrido este tiempo se lleva a sequedad mediante una línea de vacío,

...

una vez seco se agregan 4ml de hexano y se raspa el matraz bajo flujo de nitrógeno. Se filtra con presión de nitrógeno y se seca al alto vacío durante 12 horas. El producto obtenido es de color amarillo canario, estable al aire, el cual funde con descomposición a 180-183°C.

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	48.63	3.06	11.53
Encontrado	48.53	3.01	11.49

Rendimiento: 46%

4.4.4.) Síntesis de $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

Se emplean 0.3723g (0.5964 mmol) del derivado $[\text{Rh}(\mu\text{-SCF}_3)(\text{COD})]_2$, el cual se suspende en 15ml de acetona y se hace reaccionar con 0.3125g (1.1930 mmol) de trifenilfosfina, obteniéndose de inmediato una disolución completa de los reactivos de color amarillo-naranja, después de 5 minutos de agitación precipita abundantemente un producto amarillo. Se deja completar la reacción durante 2 horas a temperatura ambiente, se filtra en atmósfera inerte y se seca al vacío durante 12 horas.

...

El producto así obtenido es de color amarillo, estable al aire en condiciones normales. Funde a 145-147°C y descompone a 190°C.

Análisis Elemental:

	%C	%H	%F
Calculado	56.49	4.74	9.92
Encontrado	56.93	4.78	9.89

Rendimiento: 83%

4.4.5.) Síntesis de $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

Se suspende en 20 ml de acetona al compuesto $[\text{Rh}(\text{SCF}_3)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$, del cual se utilizan 0.1643g (0.2862 mmol). Se burbujea a la suspensión monóxido de carbono empleando una cánula de acero inoxidable, rápidamente la suspensión inicial pasa a ser una disolución completa cambiando el color de un amarillo a otro más pálido. Se continua con el burbujeo de gas hasta reducir el volumen por arrastre; aproximadamente cuando resta la quinta parte del volumen original, se agregan 3ml de hexano anhidro y se agita vigorosamente con lo que se obtiene un precipitado amarillo. Se filtra con presión de nitrógeno y se lava varias veces con hexano/

...

acetona, se seca al vacío durante 12 horas. El producto así obtenido es de color amarillo, estable al aire, el cual funde con descomposición a 189-191°C.

Análisis Elemental :

	%C	%H	%F
Calculado	48.32	2.89	10.91
Encontrado	47.74	2.86	10.89

Rendimiento: 79%

4.5.) Pruebas Catalíticas.

Con objeto de incursionar en las potencialidades catalíticas de algunos de los compuestos bimetalicos sintetizados, se realizaron las siguientes pruebas de hidrogenación catalítica por duplicado.

4.5.1.) Hidrogenación a 100°C, presión inicial de H₂ 700 PSI, tiempo de reacción 12 horas, empleando 30mg de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, 4ml de cicloocteno, en 100ml de acetona destilada.

Rendimiento de producto hidrogenado 7%.

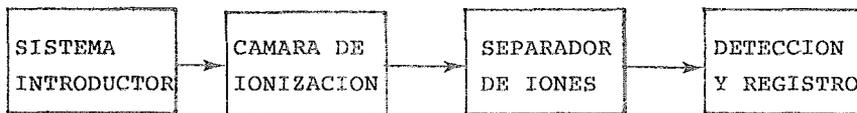
4.5.2.) Hidrogenación a 100°C, presión inicial de hidrógeno 750 PSI, tiempo de reacción 12 horas se usan 30mg de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, 4ml de cicloocteno, en 100ml de acetona destilada.

Rendimiento de producto hidrogenado 29%.

A P E N D I C E I

Es importante mencionar que, en los casos en que se determinó el peso molecular por espectrometría de masas, pero en los que únicamente se menciona el resultado del ión molecular, se debe a que el patrón de fragmentación es complejo. Para explicar lo anterior es conveniente recordar los principios básicos de operación de un espectrómetro de masas (115).

A pesar de que existen diferentes tipos de espectrómetros de masas, sin embargo, las partes fundamentales de que están constituidos son las siguientes :



Siguiendo este diagrama de flujo, el compuesto en -- estado gaseoso, es introducido en la cámara de ionización donde es bombardeado por un haz de electrones cuya energía normalmente es aproximadamente de 70ev, produciéndose la ionización de las moléculas y en donde aparecen iones posi-- sitivos y negativos, además de fragmentos neutros.

Normalmente se tiene un poco más de 99% de iones posi-- tivos, los cuales están en estado altamente excitado, por lo cual se descompone en una variedad de fragmentos ---

...

neutros y cargados cuya naturaleza depende de la estructura de la molécula original.

Por lo tanto, en un espectrómetro de masas se analizan los iones positivos llamados radicales iónicos, es decir, en los cuales se ha perdido un electrón en el fragmento y cationes, esto es, cuando el fragmento ha perdido dos electrones.

Los fragmentos cargados positivamente son repelidos fuera de la cámara de ionización y acelerados por un voltaje de 1 a 5 kvolts, y el haz de iones resultante es alineado al pasar por una abertura selectiva, a través de la cual entra al campo magnético.

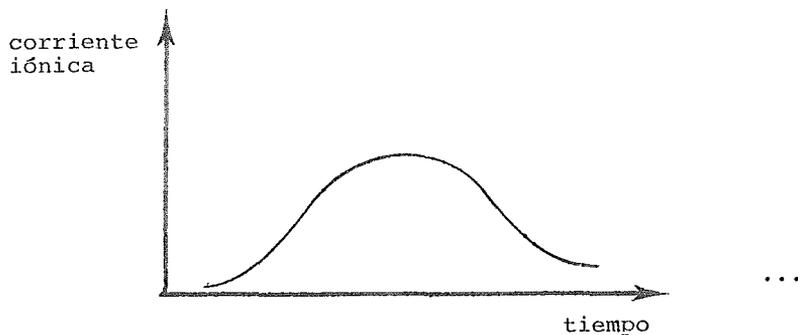
Al entrar los iones al campo magnético sufren una desviación, siendo los de menor masa los que tienen el momento más bajo y son desviados a mayor grado que los de masa más alta.

El resultado de esto es un haz de rayos, cada uno de los cuales está formado por iones que tienen la misma relación de masa-carga (m/e).

Para registrar el espectro de masas, los distintos

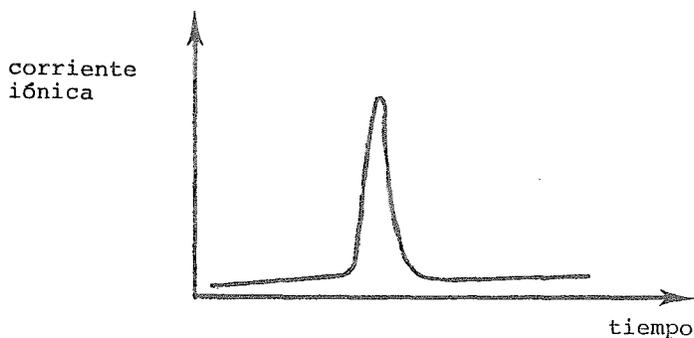
rayos deben ser analizados, es decir, la corriente sobre el electromagneto es aumentada o disminuida a velocidad constante para que el campo producido aumente o disminuya proporcionalmente su intensidad, y de acuerdo con la ecuación $n = \frac{m}{e}$ (masa/carga) se irán analizando los distintos iones.

Los rayos de los iones son pasados uno por uno a través de una abertura y enfocados hacia la placa colectora que emite un electrón por cada ión que choca con ella, formándose una corriente electrónica la cual es aumentada en un multiplicador electrónico. Esta corriente al ser recibida, puede ser graficada como la cantidad de corriente iónica recibida por el detector por unidad de tiempo, esto es, cada punto de la gráfica representa la suma de los iones de un espectro de masas por unidad de tiempo. Se ha encontrado que la distribución o forma de estas curvas da información acerca de la naturaleza de la muestra⁽¹¹⁶⁾, por ejemplo, si una muestra descompone, entre otras razones por efecto de la temperatura; estas gráficas de corriente iónica vs tiempo son de la forma :



Esto es, curvas anchas donde la muestra que entra al detector es en realidad una mezcla de los fragmentos de la muestra original y/o de los fragmentos de sus productos de descomposición, en donde se tiene un intervalo de tiempo muy amplio en que la corriente no cambia significativamente. Justamente en este caso se encuentran las muestras en las que en este trabajo sólo se menciona el resultado del ión molecular, ante la incapacidad de tener la seguridad de establecer las fragmentaciones propias del compuesto.

A su vez, los casos en los que se presentan con claridad el ión molecular con sus respectivos iones-fragmento, es en las muestras en que las respectivas gráficas de corriente iónica vs tiempo son de la forma :



las cuales son indicativas de que la muestra es prácticamente única, sin productos de descomposición o impurezas, pues el intervalo de tiempo en que se obtiene el máximo de corriente iónica es corto.

...

CAPITULO V. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Burwell, R.L., Pure Appl. Chem. (1976) 46. 71.
- 2.- Espenson, L. Chemical Kinetics. (1983). Mc.Graw Hil. London.
- 3.- Halpern, J., Inorg. Chim. Acta., (1981) 50. 11.
- 4.- Poilblanc, R., J. Organomet. Chem. (1975) 94. 241.
- 5.- Muettterties, E.L., Bull. Soc. Chim. Belg. (1975) 84. 959.
- 6.- Poilblanc, R., Nouv. J de Chimie. (1978) 2. [2]. 145.
- 7.- Muettterties, E.L. and Stein, J.J., Chem. Rev. (1979) 79. [6]. 479.
- 8.- Herrmann, W.A., Angew. Chem. Int. Ed. Eng. (1978) 17. [11]. 800.
- 9.- Hursthouse, M.B.; Jones, R.A.; Malik, A.A.M. and Wilkinson, G., J. Am. Chem. Soc., (1979) 101. [15]. 4128.
- 10.- Jones, R.A.; Wilkinson, G.; Galas, A.M.R.; Hursthouse, M.B. and Abdul Malik, K.M., J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1980). [9]. 1771.
- 11.- Dyke, A.F.; Knox, S.A.R.; Naish, P.J. and Orpen, A.G., J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1980). [10]. 441.
- 12.- Halbert, R.T.; Neonowicz, M.E. and Maydonovith, D.J., J. Am. Chem. Soc. (1980) 102. [15]. 5101.
- 13.- Levisalles, J.; Rudler, H.; Dahan, F. and Jeanin, Y., J. Organometal. Chem. (1980) 187. [2]. 233.
- 14.- Theopold, K.H. and Bergman, R.G., J. Am. Chem. Soc. (1981) 103. [9]. 2489.
- 15.- Green, M.; Stone, F.G.A. et al, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1986). [1]. 137.
- 16.- Saez, I.M.; Meanwell, N.J.; Taylor, B.F.; Mann, B.E. and Maitlis, P.M., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 361.
- 17.- Collman, J.P.; Rothrock, R.W.; Finke, R.G. and Rosemunch, F., J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1977) 99. [22]. 7381.
- 18.- Longato, B.; Norton, J.R.; Huffman, J.C.; Marsella, J.A. and Caulton, K.G., J. Am. Chem. Soc. (1981) 103. [1]. 209.
- 19.- Petrosyan, V.S. et al., J. Organomet. Chem. (1985) 292. 303.

- 20.-Pertili, P. and Vitulli, G., Tetrahedron Letters. (1979). [21]. 1897.
- 21.-Knox, S.A.R.; Stanisfield, R.F.D., Stone, F.G.A.; Winter, M.J. - and Woodward, P., J.Chem.Commun. (1978). [6]. 221.
- 22.-Green, M.; Norman, N.C. and Orpen, A.J., J.Am.Chem.Soc. (1981). 103. [5]. 1269.
- 23.-Chisholm, M.H.; Huffmann, J.C. and Rothwell, I.P., J.Am.Chem.Soc. (1981). 103. [14]. 4245.
- 24.-Meanwell, N.J.; Smith, A.J. and Maitlis, P.M., J.Chem.Soc. - Dalton Trans. (1986). 1419.
- 25.-Garnier, F. and Krausz, P., J.Mol.Catal. (1980). 8.91.
- 26.-Verkuijlen, E., J.Mol.Catal. (1980).
- 27.-Garnier, F.; Krausz, P. and Dubois, J.E., J.Organomet.Chem. - (1979). 170.195.
- 28.-Winkler, M.E.; Lerch, K. and Solomon, E.I., J.Am.Chem.Soc. (1981). 103. [23]. 7001.
- 29.- (a) Averill, B.A. and Orme-Johnson, W.H., Metal ions in biological systems. (1981). 7.127.
(b) Hay, R.W., Bio-inorganic Chemistry. 102. Ellis Horwood limited. John Wiley & Sons.
- 30.-Van Dongen, J.P.C.M.; Masters, C. and Visser, J.P., J.Organomet.Chem. (1975). 94.C29.
- 31.-Puddephatt, R.J. and Thompson, P.J., J.Organomet.Chem. (1979). 166.251.
- 32.-Chisholm, M.H. and Cotton, F.A., Acc.Chem.Res. (1978). 11. [9]. 356.
- 33.-Vahrenkap, H., Agew.Chem.Int.Ed.Engl., (1978). 17. [6]. 379.
- 34.-Muettterties, E.L., Science. (1977). 196.839.
- 35.-Muettterties, E.L., Chem. and Eng.News. (1982). Aug. 30.28.
- 36.-Chisholm, M.H. and Cotton, F.A., Chem.Eng.News. (1982). June, 28. 40.
- 37.-Fenton, D.E.; Casellato, U.; Vigato, P.A. and Vidali, M., Inorg.-Chim.Acta. (1982). 62.57.

- 38.-Lehn, J.M., Pure and Appl. Chem. (1980) .52. [11]. 2441.
- 39.-Mathey, F. and Lampin, J.P., Tetrahedron. (1975) .31. [21]. 2685.
- 40.-Mathey, R. and Lampin, J.P., J. Organomet. Chem. (1977) .128. 297.
- 41.-Charrier, C. and Mathey, F., Tetrahedron Letters. (1978) . [27]. 2407.
- 42.-Charrier, C. and Mathey, F., J. Organomet. Chem. (1979) .170. C41.
- 43.-Rudie, A.W.; Lichtenberg, D.W.; Katcher, M.L. and Davison, A. - Inorg. Chem. (1978) .17. [10]. 2859.
- 44.-Shore, N.E., J. Am. Chem. Soc. (1979) .101. [24]. 7410.
- 45.-Shore, N.E.; Benner, L.S. and La Belle, B.E., Inorg. Chem. (1981) . 20. [10]. 3200.
- 46.-Demerseman, B. and Dixneuf, P.H., J. Organomet. Chem. (1981) .210. [2]. C20.
- 47.-Wolczanski, P.T. and Bercaw, J.E., Acc. Chem. Res. (1980) .13. [4]. 121.
- 48.-Caulton, K.G., J. Mol. Cat. (1981) .13. 71.
- 49.-Shriver, E., Chemistry in Britain. June. (1983).
- 50.-Weber, W.P.; Gokel, G.W. and Ugi, I.K., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1972) .11. 530.
- 51.-Ukai, T.; Kawazura, H.; Ishii, Y.; Bonnet, J.J. and Ibers, J.A., J. Organomet. Chem. (1974) .65. 253.
- 52.-Mague, J.T. and Sanger, A.R., Inorg. Chem. (1979) .18. [8]. 2060.
- 53.-Olmstead, M.M.; Lindsay, C.H.; Benner, L.S. and Balch, A.L., J. Organomet. Chem. (1979) .179. 289.
- 54.-Kubiak, C.P. and Eisenberg, R., Inorg. Chem. (1980) .19. [9]. 2726.
- 55.-Cowie, M. and Dwight, S.K., Inorg. Chem. (1980) .19. [1]. 209.
- 56.-Cowie, M. and Sutherland, B.R., Inorg. Chem. (1984) .23. [9]. 1290.
- 57.-Balch, A.L.; Fossett, A.L. and Olmstead, M.M., Inorg. Chem. (1986) .25. [25]. 4526.
- 58.-Janke, C.J.; Tortorelli, L.J.; Burn, J.L.E.; Tucker, C.A. and Woods, C., Inorg. Chem. (1986) .25. [25]. 4597.

- 59.-Cotton,F.A. and Troup,J.M.,J.Am.Chem.Soc.(1974).96. [14].
4422.
- 60.-Balch,A.L.,J.Am.Chem.Soc.(1976).98. [25].8049.
- 61.-Cotton,F.A.; Shive,L.W. and Stults,B.R.,Inorg.Chem.(1976).
15. [9].2239.
- 62.-Abbott,E.H.; Bose,K.S.; Cotton,F.A.; Hall,W.T. and Sekutowki,
J.C.,Inorg.Chem.(1978).17. [11].3240.
- 63.-Benner,L.S. and Balch,A.L.,J.Am.Chem.Soc.(1978).100. [19].
6099.
- 64.-Brown,M.P.; Cooper,J.S.; Puddephatt,R.J.; Thompson,M.A. and
Seddon,R.K.,J.Chem.Soc.Chem.(1979). [24].1117.
- 65.-Balch,A.L.; Benner,L.S. and Olmstead,M.M.,Inorg.Chem.(1979).
18. [11].2996.
- 66.-Colton,R.; Mc Cormick,M.J. and Pannan,C.D.,J.Chem.Soc.Chem.
Comm.(1977). [22].823.
- 67.-Olmstead,M.M.; Hope,H.; Benner,L.S. and Balch,A.L.,J.Am.
Chem.Soc.(1977).99. [16].5502.
- 68.-Cowe,M.; Mague,J.T. and Sanger,A.R.,J.Am.Chem.Soc.(1978).
100. [11].3628.
- 69.-Benner,L.S.; Olmstead,M.M. and Balch,A.L.,J.Organomet.Chem.
159.289.
- 70.-Brown,M.P.; Fisher,J.R.; Puddenphat,R.J. and Seddon,K.R. -
Inorg.Chem.(1979).18. [10].2808.
- 71.-Serafini,A.; Poilblanc,R.; Labarre,J.F. and Barthelat,J.C.
Theoret.Chim.Acta.(1978).50. [2].159.
- 72.-Bonnet,J.J.; Jeannin,Y.; Kalck,P.; Maisonnat,A. and Poilblanc,
R.,Inorg.Chem.(1975).14. [4].743.
- 73.-Bonnet,J.J.; Galy,J.; Montuazon,de D. and Poilblanc,R.,J.
Chem.Soc.Chem.Comm.(1977). [2].47.
- 74.-Bonnet,J.J.; Kalck,P. and Poilblanc,R.,Inorg.Chem.(1977).
16. [6].1514.
- 75.-Gallay,J.; Montuazon,de D. and Poilblanc,R.,J.Organomet.
Chem.(1972).38.179.
- 76.-Maisonnat,A.; Kalck,P. and Poilblanc,R.,J.Organomet.Chem.
(1974).73.C36.

- 77.-Kalck,P. and Poilblanc,R.,Inorg.Chem. (1975).14.[11].2779.
- 78.-Doyle,M.J.;Mayansa,A.;Bonnet,J.J.;Kalck,P. and Poilblanc R.,J.Organometal.Chem. (1978).146.293.
- 79.-El Amane,M.;Maisonat,A.;Dahan,F;Pince,R. and Poilblanc,R.Organometallics. (1985).4.[4].773.
- 80.-Salcedo,R. and Torrens,H.,Transition Met.Chem. (1980).5.247.
- 81.-Cruz,D.;Rodriguez,B.;Torrens,H. and Leal,J.,Transition. Met.Chem. (1984).9.284.
- 82.-Kalck,P.;Poilblanc,R.;Gaset,A.;Rovera,A. and Martin,R.P.,Tetrahedron Letters. (1980).21.459.
- 83.-Bonnet,J.J.;Kalck,P. and Poilblanc,R.,Angew.Chem.Int.Ed. Engl. (1980).19.[7].551.
- 84.-Collman,J.P.;Rothrock,R.K.;Finke,R.G.;Moore,E.J. and --- Rose-Munch,F.,Inorg.Chem. (1982).21.[1].146.
- 85.-Anderson,G.K. and Cross,R.J.,Acc.Chem.Res. (1984).17.67.
- 86.-Devillers,J.;Bonnet,J.J.;Montuazon,de D.;Galy,J. and Poilblanc,R.,Inorg.Chem. (1980).19.[1].154.
- 87.-Mague,J.T.,Organometallics. (1986).5.[5].918.
- 88.-El amane,M.;Mathieu,R. and Poilblanc,R.,Nouv.J. de Chimie (1982).6.191.
- 89.-Boag,N.M.;Green,M. and Stone,F.G.A.,J.Chem.Soc.,Chem.Comm. (1980).[24].1281.
- 90.-Dickson,R.S.;Mok,C. and Pain,G.,J.organomet.Chem. (1979).166.385.
- 91.-Dyke,A.F.;Naish,P.H.;Knox,S.A.R. and Orpen,A.G.,J.Chem. Soc.,Chem.Comm. (1980).[10].441.
- 92.-Beck,J.A.;Knox,S.A.R.;Riding,A.;Taylor,G.E. and Winter,- M.J.,J.Organomet.Chem. (1980).202.[2].C49.
- 93.-Bonnet,J.J.;Mathieu,R. and Ibers,J.A.,Inorg.Chem. (1980).19.[8].2448.
- 94.-Poilblanc,R.,Inorg.Chim.Acta. (1982).62.75.
- 95.-Purcell,K.F. and Kotz,J.C.,Química Inorgánica.Ed.Reverté.
- 96.-Emeléus,H.J. and Mc Duffie,D.E.,J.Chem.Soc. (1961).2597.

- 97.-Chatt, J and Venanzi, L.M., J.Chem.Soc. (1957). 4735.
- 98.-Royo, M.; Pastor, E.; Oro, L.A.; Torrens, H. y Cruz, D., An.Quím. (1984). 80. [3]. 406.
- 99.-Bolton, E.S.; Havlin, R. y Knox, G.R., J.Organometal.Chem. (1969). 18.153.
- 100.-Ibers, J.A. and Snyder, R.G., Acta Cryst. (1962). 15.923.
- 101.-Cotton, F.A. and Felthouse, T.R., Inorg.Chem. (1981). 20.2703.
- 102.-Huheey, J.E., Química Inorgánica. 2^a Ed., Editorial Harla. -- México. (1982).
- 103.-Dahal, L.F.; Martell, C. and Wampler, D.L., J.am.Chem.Soc. - (1961). 83.1761.
- 104.-Serafini, A.; Poilblanc, R.; Lebarre, J.F. and Barthelat, J.C., Theoret.Chim.Acta. (1978). 50.159.
- 105.-Uguagliati, P.; Deganello, G.; Busetto, L. and Belluco, U., Inorg.Chem. (1969). 8. [8]. 1625.
- 106.-Sanger, A.L., Can.J.Chem. (1984). 62.2168.
- 107.-Crabtree, R.H.; Gautier, A.; Giordano, G. and Khan, T., J. -- Organometal.Chem. (1977). 141.113.
- 108.-Chatt, J.; Leigh, J.F.; Pickett, C. and Richards, R., J.Chem.Soc.Dalton. (1980). 2032.
- 109.-Chatt, J., Coord.Chem.Rev. (1982). 43.337.
- 110.-Cruz, D. y Torrens, H. resultados sin publicar.
- 111.-Denise, B. et Pannetier, G., J.Organometal.Chem. (1978). 148.155.
- 112.-Cruz, D.; Chamizo, J.A. y Torrens, H., Rev.Soc.Quím.Méx. en prensa.
- 113.-Catalá, R.M.; Cruz, D.; Richards, R. and Torrens, H., J.Organo-Met.Chem., in the press.
- 114.-Abel, E.W.; Farrow, G.W. and Orrel, K.G., J.Chem.Soc.Dalton. (1976). 1160.
- 115.-Theobald, A. and Sainsbury, F. Organic Spectroscopy. (1980). Longmans.
- 116.-Rio, P.J.F. del, del comunicación personal.

- 117.-Appleton, T.G.; Clark, H.C. and Manzer, L.E., Coord. Chem. Rev. (1973). 10.335.
- 118.-Comprehensive Organometallic Chemistry.-Organometallic Chemistry. Editours: Wilkinson, G.; Stone, F.G. and Abel, E.W. vol. 5; Chap. 35.; pp. 277-540., Pergamon Press, Ltd. (Great Britain).