

00585 2 y



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS MONOMETALICOS Y BIMETALICOS DE
RODIO E IRIDIO CON LIGANTES FLUOROAZUFRADOS
Y PENTAMETILCICLOPENTADIENILO

T E S I S
DOCTOR EN QUIMICA
(QUIMICA INORGANICA)

JUVENTINO JOSE GARCIA ALEJANDRE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

INDICE

	página
- Índice.	
- Abreviaturas.	i
- Resumen.	iii
- Objetivo.	vii
- Hipótesis.	viii
- Capítulo I. Antecedentes.	1
1.1. Introducción	1
1.2. El ligante: pentametilciclopentadienilo.	2
1.3. Sistemas de Cp [•] con rodio e iridio.	4
1.4. Sistemas de Cp [•] con otros metales.	13
1.4.1. Sistemas de Cp [•] con cobalto.	13
1.4.2. Sistemas de Cp [•] con rutenio y osmio.	14
1.4.3. Sistemas de Cp [•] con paladio y platino.	17
1.4.4. Sistemas de Cp [•] con lantánidos y actínidos.	18
1.4.5. Sistemas diversos Cp [•] -metal.	19
- Capítulo II. Resultados y discusión.	22
2.1. Introducción.	22
2.2. Método general de síntesis	22
2.3. Esquema general de resultados	25
2.4. Sistemas de Cp [•] -rodio-SR.	26
2.4.1. [(Cp [•] Rh) ₂ (μ-SC ₆ F ₅) ₃][Cp [•] Rh(SC ₆ F ₅) ₃] y [(Cp [•] Rh) ₂ (μ-SC ₆ F ₅)]PF ₆	26
2.4.2. [(Cp [•] Rh) ₂ (μ-SC ₆ F ₄ H) ₃][Cp [•] Rh(SC ₆ F ₄ H) ₃]	36
2.4.3. [(Cp [•] Rh) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₃]X.H ₂ O, X= Cl, PF ₆ y [(Cp [•] Rh) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₂ (SC ₆ H ₄ F)].	40

2.5. Sistemas de Cp ⁺ -Iridio-SR	49
2.5.1. [Cp ⁺ Ir(SC ₆ F ₅) ₂].	49
2.5.2. [Cp ⁺ Ir(SCF ₄ H) ₂].	55
2.5.3. [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₃]Cl.H ₂ O y [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₂ (SC ₆ H ₄ F)].	62
2.5.4. [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SCF ₃) ₂ (SCF ₃) ₂] y [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SCF ₃) ₃]Cl.	67
2.6. Análisis Final.	74
- Capítulo III. Conclusiones.	86
- Capítulo IV. Parte Experimental.	88
4.1. Reactivos e instrumentación.	88
4.2. Síntesis de compuestos de rodio.	90
4.2.1. Síntesis de [(Cp ⁺ Rh) ₂ (μ-SC ₆ F ₅) ₃][Cp ⁺ Rh(SC ₆ F ₅) ₃]	90
4.2.2. Síntesis de [(Cp ⁺ Rh) ₂ (μ-SC ₆ F ₄ H) ₃][Cp ⁺ Rh(SC ₆ F ₄ H) ₃]	91
4.2.3. Síntesis de [(Cp ⁺ Rh) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₃]X.H ₂ O, X= Cl y [(Cp ⁺ Rh) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₂ (SC ₆ H ₄ F)].	92
4.2.4. Intentos de reacción de [(CpRh) ₂ (μ-Cl) ₂ Cl ₂] y AgSCF ₃ .	94
4.3. Síntesis de compuestos de iridio.	95
4.3.1. Síntesis de [Cp ⁺ Ir(SC ₆ F ₅) ₂].	95
4.3.2. Síntesis de [Cp ⁺ Ir(SCF ₄ H) ₂].	96
4.3.3. Síntesis de [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₃]Cl.H ₂ O y [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SC ₆ H ₄ F) ₂ (SC ₆ H ₄ F)].	97
4.3.4. Síntesis de [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SCF ₃) ₂ (SCF ₃) ₂] y [(Cp ⁺ Ir) ₂ (μ-SCF ₃) ₃]Cl.	98
- Capítulo V. Bibliografía.	100
- Apéndice I.	108
- Apéndice II.	112

ABREVIATURAS

Cp ^o	- η^5 -pentametilciclopentadienilo. = CsMes.
Cp	- η^5 -ciclopentadienilo. = CsH ₅ .
L	- ligante.
Ph	- fenilo.
Pi	- piridina.
Bu ^t	- ter-butilo.
Bu ⁿ	- n-butilo.
Pz	- pirazolato.
DMSO	- dimetilsulfóxido.
Me	- metilo.
Pr ⁱ	- isopropilo.
Pr ⁿ	- n-propilo.
THF	- tetrahidrofurano.
PCe ₃	- triciclohexilfosfina.
Et	- etilo.
AcO ⁻	- acetato.
SCeFs	- pentafluortiofenol.
SCeF ₄ H	- 2,3,5,6-tetrafluor tiofenol.
SCeH ₄ F	- 4-fluoro tiofenol.
SCF ₃	- trifluorometiltiolato.
T. A.	- temperatura ambiente.
RMN	- resonancia magnética nuclear.
s	- singulete.
d	- doblete.
dd	- doblete de dobletes.
t	- triplete.
tt	- triplete de tripletes.
M	- multiplete.
o	- <u>orto</u> .

m	- <u>meta.</u>
dsolv.	- disolvente.
p	- para.
Ω	- ohm.
δ	- desplazamiento químico.
ppm	- partes por millón.
Hz	- Hertz.
dc	- descompono.

RESUMEN

En esta tesis se presenta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos monometálicos y bimetalicos de rodio e iridio con ligantes fluoro azufrados y pentametilciclopentadienilo, de los tipos:

- i) $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SR)_3][Cp^*Rh(SR)_3]$; donde R = SC₆F₅, SC₆F₄H .
 ii) $[Cp^*Ir(SR)_2]$; donde R = SC₆F₅, SC₆F₄H .
 iii) $[(Cp^*M)_2(\mu-SC_6H_4F)_3]X \cdot H_2O$; donde M = Rh, Ir y X = Cl⁻, PF₆⁻ .
 iv) $[(Cp^*M)_2(\mu-SR)_2(SR)_2]$; donde M = Rh, Ir, R = SC₆H₄F; donde M=Ir, R=SC₆H₄F, SCF₃ .
 v) $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SCF_3)_3]Cl$.

En la obtención de los diversos compuestos resultó ser fundamental, tanto el ión metálico empleado, como el grupo fluoroazufrado. Los compuestos del inciso (i), presentaron el siguiente equilibrio en disolución:



El equilibrio anterior fue estudiado en detalle y mostró ser muy sensible a la polaridad del disolvente, se desplaza a la derecha en disolventes no polares como tolueno y a la izquierda en disolventes muy polares como metanol, para disolventes de polaridad intermedia como acetona se encontró la coexistencia de ambas especies.

El anión correspondiente a la especie del inciso (i) es el primer ejemplo informado en su tipo y los compuestos del inciso (ii) son de los pocos casos informados a la fecha de esta clase de complejos.

Las técnicas empleadas en la caracterización de estos compuestos fueron: infrarrojo, análisis elemental, RMN-¹H, ¹⁹F y ¹³C, espectrometría de masas, conductividad eléctrica, punto de fusión y difracción de rayos X de cristal único.

En el Capítulo I se presentan los antecedentes existentes en la literatura sobre compuestos análogos a los aquí descritos, tanto con metales nobles como con otros metales de transición de los bloques d y f; en el Capítulo II se muestran y discuten las evidencias experimentales de cada compuesto; en el Capítulo III se encuentran las conclusiones del presente trabajo; en el Capítulo IV se describe el procedimiento experimental para sintetizar y purificar cada complejo y en el Capítulo V se encuentra la bibliografía consultada.

ABSTRACT

In this thesis the synthesis and characterization of novel mono metallic and bimetallic rhodium and iridium compounds with pentamethylcyclopentadienyl and fluorothiolate ligands is described, of the type:

- 1) $[(Cp^{\bullet}Rh)_2(\mu-SR)_3][Cp^{\bullet}Rh(SR)_3]$; where R= SC₆F₅, SC₆F₄H .
 ii) $[Cp^{\bullet}Ir(SR)_2]$; where R= SC₆F₅, SC₆F₄H .
 iii) $[(Cp^{\bullet}M)_2(\mu-SC_6H_4F)_3]X \cdot H_2O$; where M= Rh, Ir y X= Cl⁻, PF₆⁻ .
 iv) $[(Cp^{\bullet}M)_2(\mu-SR)_2(SR)_2]$; where M= Rh, R= SC₆H₄F; where M=Ir, R=SC₆H₄F, SCF₃ .
 v) $[(Cp^{\bullet}Ir)_2(\mu-SCF_3)_3]Cl$.

In the obtention of the compounds were fundamental, the metal ion and the fluorothiolate ligand used. The complexes type (i), showed in solution the equilibrium:



This equilibrium were studied in detail and showed a strong dependence in the solvent polarity. And is shift to the right in nonpolar solvents and to the left in very polar solvents as methanol, for solvents with intermediate polarity like acetone, the existence of both forms were found.

The anion of (i) and the complexes type (ii) are some of the rare examples of this class of compounds.

The spectroscopic and analytic techniques employed in the characterization were: infrared, elemental analysis, NMR-¹H, ¹⁹F, and ¹³C, mass spectrometry, conductivity, melting point and X-ray diffraction of unique crystal.

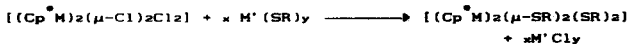
In Chapter I is described the background of very similar and related compounds, specially of noble and other transition metals. In Chapter II are the results and discussion for each complex. In Chapter III are the conclusion of this work. In Chapter IV is described the experimental procedure and finally the references used are in chapter V.

OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es contribuir al conocimiento de compuestos de metales de transición, en particular con rodio e iridio con pentametilciclopentadienilo y derivados fluoroazufrados como ligantes, su síntesis y su caracterización.

H I P O T E S I S

En el proyecto de tesis, se planeó realizar la siguiente reacción general:



teniendo como variables:

M= Rh, Ir .

R= C₆F₅, C₆F₄H, C₆H₄F, CF₃ .

donde M' = Pb, X= 2, Y= 2 .

donde M' = Ag, X= 4, Y= 1 .

Es decir, se proponía sintetizar tanto en el caso de rodio como de iridio, compuestos binucleares neutros, con grupos fluoroazufrados puente y terminales, mediante reacciones de metátesis. Como podrá verse en el Capítulo II, esta hipótesis fue rechazada en ciertos casos y en otros pudo ser confirmada.

C A P Í T U L O I A N T E C E D E N T E S

1.1 Introducción.

El anillo ciclopentadienilo (Cp), ha jugado uno de los papeles más importantes en el desarrollo de la química organometálica, desde que fue sintetizado el ferroceno en 1951⁽¹⁾.

Una característica importante en la química de los metallocenos ha sido la η^5 -coordinación del anillo ciclopentadienilo al átomo metálico. Dicho anillo se ha vuelto uno de los ligantes más versátiles, el cual puede coordinarse de algunas otras formas (η^1 , η^3) y en diversas orientaciones⁽²⁾.

La síntesis y preparación de los compuestos análogos con pentametilciclopentadienilo (Cp^{*}), ha sido la base de un crecimiento aún más impresionante en la química de los sistemas con metallocenos, pues este ligante ha mostrado tener una enorme capacidad para estabilizar diversos compuestos que incluso no pueden ser aislados con Cp o que presentan una reactividad totalmente diferente, gracias a las características electrónicas y estéricas del Cp^{*}⁽³⁾.

Muchos de los compuestos que contienen el ligante Cp^{*} han mostrado tener actividad catalítica (hidrogenación, hidrosililación, etcétera), en especial los derivados con metales de transición y en forma particular, los complejos con metales nobles como rodio e iridio^(4,5).

Buena parte de la actividad catalítica mostrada por estos compuestos se debe a los ligantes que rodean al centro metálico; donde su función primaria es unir al centro metálico fuertemente para evitar su descomposición, pero permitiendo que éste pueda realizar cambios en el estado de oxidación, estereoquímica, número de coordinación y en general que sufra los cambios necesarios, involucrados en los ciclos catalíticos. Una segunda función es la influencia que tendrán dichos ligantes en el curso de una reacción por sus efectos estéricos y electrónicos con los reactivos entrantes (estabilizando o labilizando ligantes).

A pesar de la creciente actividad en el área, los complejos de metales nobles con pentametilciclopentadienilo y grupos tiolato son relativamente pocos⁽⁶⁾, de los cuales los sistemas fluoro-azufrados son aún más escasos y desde luego, no menos interesantes dadas las capacidades para efectuar diversas síntesis⁽⁷⁾ y procesos catalíticos⁽⁸⁾ que han mostrado tener ciertos compuestos de dichos metales con grupos polifluoro-azufrados.

Tomando en cuenta algunas de estas ideas, en las secciones siguientes se presenta un panorama general de los complejos que han sido sintetizados previamente, con una atención especial en los compuestos relacionados con los que se informan en la presente tesis, esto es, sistemas con la unidad $[Cp^*M-X]$ donde X = halógeno, ligante azufrado o grupo pseudohalógeno.

1.2 El Ligante: Pentametilciclopentadienilo.

El usar $\eta^5-C_5H_5$ (Cp) en lugar de $\eta^5-C_5Me_5$ (Cp^{*}), produce por un lado un cambio estérico importante, así como un incremento en la solubilidad de los compuestos formados, lo cual los hace fácil de cristalizar⁽³⁾. Por otro lado, en el aspecto electrónico, en principio, se esperaría un incremento de densidad

electrónica a lo largo del enlace $Cp^{\bullet}-M$, como un resultado del efecto inductivo del CH_3 . Se ha informado⁽⁹⁾ que la basicidad del grupo Cp^{\bullet} es mucho mayor que Cp^- , en alrededor de 8 unidades de pK_a ⁽⁹⁾.

Los estudios mediante espectroscopia fotoelectronica⁽¹⁰⁾, cálculos teóricos^(11,12) y de espectroscopia de resonancia nuclear cuadrupolar⁽¹³⁾, han mostrado que el cambio de densidad electrónica por efecto inductivo sobre el metal es menor al 10% al pasar de Cp a Cp^{\bullet} . Sin embargo, aún este pequeño incremento, es suficiente para dar diferencias considerables en el comportamiento químico de Cp y Cp^{\bullet} ; por ejemplo, el compuesto $[CpRhCl_2]_n$ es conocido, pero en contraste con $[(Cp^{\bullet}Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, el primero de ellos es amorfo e insoluble en casi todos los disolventes comunes, incluso en los muy coordinantes, por lo que las síntesis reproducibles de este son muy difíciles debido a los diversos grados de polimerización con que es obtenido, mientras que para el segundo las síntesis son totalmente reproducibles. Una vez formado el enlace $Rh-C_5H_5$, este es fácilmente roto por una gran variedad de reactivos, los cuales no afectan bajo las mismas condiciones al enlace $Rh-C_5Me_5$ ⁽³⁾.

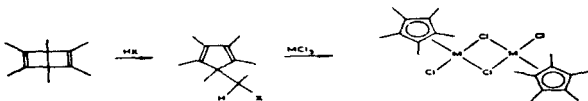
Para los metallocenos del tipo $[M(C_5R_5)_2]$, $M = Fe, Mn$ y Co , se ha informado⁽¹⁴⁾ que no hay un cambio importante en la distancia $M-C$ cuando son comparados $R = H$ y Me , sin embargo el compuesto $[Mn(C_5Me_5)_2]$ es de espín bajo mientras que el análogo $[Mn(C_5H_5)_2]$ es de espín alto, lo cual sugiere que el C_5Me_5 sea un ligante de campo fuerte.

En general, el Cp^{\bullet} es un buen ejemplo de ligante estabilizante, es decir, el enlace $Cp^{\bullet}-M$ es tan fuerte, que permite al metal realizar transformaciones utilizando las posiciones de coordinación restantes. Son pocos los casos documentados en la literatura en los que se ha informado la

estabilidad del grupo Cp^* , en la mayoría de ellos en condiciones extremas de reacción^(15,16) y muchos de estos, informados recientemente. La facilidad de dicho desplazamiento está relacionada con la estabilidad del grupo saliente. Un punto importante es que el Cp^* puede ser eliminado cuando el rodio está unido a un ligante hidruro, para formar el dieno correspondiente, mientras que en los derivados halogenados, la reacción análoga requeriría de la formación de $CsMesCl$, en principio inestable⁽¹⁵⁾.

1.3 Sistemas de Cp^* con Rodio e Iridio.

La química de los sistemas Cp^*-M , con $M = Rh$ e Ir , ha sido ampliamente estudiada por Maitlis y colaboradores⁽³⁻⁶⁾; se inicia en 1967 con la síntesis, a partir del benceno de Dewar, de los derivados $[(Cp^*M)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, según la reacción^(17,18):

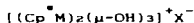


esto es, una reacción inicial de contracción del anillo promovida por ácido, para la cual se ha establecido el mecanismo de reacción⁽¹⁹⁾ y que posteriormente reacciona con la sal metálica. A partir de la preparación de estos compuestos dimericos, la química de dichos sistemas se ha incrementado, pues estos complejos se han convertido en materias primas importantes para la preparación de muchos otros derivados⁽²⁰⁾; algunos de los cuales, por su relación con el presente trabajo, se describen a continuación.

Entre las reacciones que efectúan los compuestos $[(Cp^*M)_2(\mu-X)_2X_2]$ con $X = Cl$ y $M = Rh$ e Ir , un grupo importante son las reacciones de metátesis, para dar los respectivos derivados con $X = Br, I, RCO_2, N_3, NCS, NCO$, etc. En todos los casos se obtienen los complejos binucleares neutros⁽⁶⁾, en los cuales el puente es susceptible de ser roto, por ejemplo con fosfinas para dar los complejos monometálicos respectivos:

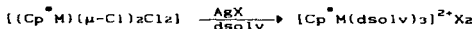


Una reacción interesante de intercambio es la que involucra grupos OH^- , calentando el complejo $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$ en hidróxido de sodio⁽²¹⁾ acuoso, es posible aislar los complejos del tipo:



esto es, compuestos iónicos con triple puente, donde el contralón puede ser $X = OH^-, AcO^-, BPh_4^-,$ etc., para los cuales, en la mayoría de los casos ha sido determinada la estructura cristalina correspondiente⁽²²⁾.

Un característica similar la presentan los compuestos tris-solvato, los cuales se obtienen de acuerdo a la siguiente reacción:



esto es, en presencia de sales de plata y en particular cuando $dsolv = MeCN, PI$ o NH_3 ⁽²³⁾. Dichos compuestos son intermediarios de gran importancia para la preparación de arenos^(23,24) del tipo:



A pesar de la relativa facilidad⁽³⁾ con que es posible preparar el compuesto $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$ y de éste preparar el catión dinuclear $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_3]^+$, añadiendo a una disolución del primero cantidades de $Na[BPh_4]$ ⁽²¹⁾, (inclusive es posible sintetizar los hidruros iónicos^(25,26): $[(Cp^*Ir)_2(\mu-H)_2(\mu-X)]^+$; $[(Cp^*Ir)_2(\mu-H)(\mu-X)_2]^+$; $[(Cp^*Ir)_2(\mu-H)_3]^+$; $[(Cp^*Rh)_2(\mu-H)_2(\mu-AcO)]^+$; en contraste el compuesto iónico $[(Cp^*Ir)_2(\mu-Cl)_3]ClO_4$, fue sintetizado recientemente después de numerosos intentos sin éxito por prepararlo⁽²⁷⁾.

La facilidad de formación de los derivados de hidruro, en principio, sugiere que tanto los derivados halogenados como los diversos hidruros, pudieran ser activos en reacciones de transferencia de hidrogeno como de hecho ha sido informado⁽⁴⁾.

Se ha encontrado que la mayoría de los compuestos Cp^*-M de rodio e iridio son, en mayor o menor grado, activos en reacciones de hidrogenación de olefinas⁽²⁸⁾, por ejemplo, los sistemas $[(Cp^*M)_2(\mu-X)_2X_2]$ ($M = Rh$ e Ir ; $X = Cl, Br, I$), son activos entre 20- 50°C y 1 atm de H_2 y con el uso eventual de un co-catalizador como Et_3N o Na_2CO_3 , cuya actividad sigue el orden $Cl > Br > I$. Los hidruro derivados son menos efectivos en hidrogenación en una proporción directa al número de ligantes hidruro puente presente, por lo que se ha sugerido⁽⁵⁾ que este comportamiento puede implicar que un punto importante es la formación de sitios mononucleares insaturados a partir del binuclear inicial y que éste se reacomode para dar un sitio vacante.

Algunas otras reacciones catalíticas que efectúan los compuestos antes mencionados son: la hidrogenación de dienos⁽²⁹⁻³¹⁾; la hidrosilación⁽³²⁾; la desproporción de aldehídos⁽³³⁾; la reducción semicatalítica de anillos aromáticos^(34,35), etc.

Se encuentran informados en la literatura, algunos trabajos previos con sistemas Cp⁺-M-L para rodio e iridio con ligantes que contienen azufre. Para los complejos tris-dimetilsulfóxido se aislan los compuestos del tipo [Cp⁺M(Me₂SO)₃](PF₆)₂, en donde se encuentra que el Me₂SO se coordina por oxígeno a rodio tanto en sólido como en disolución y para iridio es mixto, es decir, por O y S en sólido y sólo por S en disolución⁽²³⁾, lo cual indica que Ir es más blando que rodio.

Se han informado otros complejos con ligantes azufrados con ditoliatos^(36,37), tioliatos⁽³⁶⁾, éteres⁽³⁶⁾ y tioéteres⁽³⁶⁾, obteniéndose complejos de los tipos: [(Cp⁺Rh)₂Cl₄(SMe₂)]; [(Cp⁺Rh)(SMe₂)₃PF₆]; [(Cp⁺Rh)₂(S⁻S)Cl₄]; [(Cp⁺RhCl)(S₂CNEt₂)], entre otros. En todos los casos se propone que la coordinación es a través del azufre. Sin embargo, no ha sido informado la estructura determinada por difracción de rayos X.

Otros sistemas binucleares con puentes SR han sido obtenidos en el caso de Cp, mediante la reacción⁽³⁸⁾:

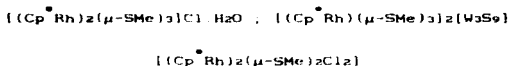


Así como los derivados de SO₂, para dar complejos del tipo⁽³⁹⁾: [(CpRh)(C₂H₄)SO₂].

Otros sistemas análogos a los del presente trabajo son los informados por Stephenson y Robertson^(40,41), donde se indica la preparación de compuestos del tipo: [η⁶-C₆H₆Ru(S₂PR₂)₂]; [Cp⁺-Rh(S⁻S)₂], donde (S⁻S)⁻ = ⁻S₂PR₂, ⁻S₂CNR₂, ⁻S₂COR; empleándose como materias de partida los derivados clorados respectivos: [η⁶-C₆H₆RuCl₂]₂ y [η⁵-Cp⁺RhCl₂]₂; haciéndolos reaccionar con las sales de sodio de los derivados azufrados: Na(S⁻S). Además de las especies neutras anteriores, se

informa⁽⁴¹⁾ que, en metanol, es posible aislar la especie iónica solvatada: $[(Cp^{\bullet}Rh(MeOH)(S_2CNMe_2))]^{+}$.

Durante la escritura de este trabajo, Isobe y colaboradores informan la síntesis y caracterización estructural de los primeros derivados binucleares de rodio, con tioles de tipo alquílico. Algunos de estos sistemas presentan las siguientes fórmulas⁽¹²⁶⁾:



desde luego, dichos compuestos presentan ciertas características estructurales similares a las de los compuestos informados en esta tesis, las cuales son fundamentalmente, el tener sistemas bimetalícos puenteados por grupos tiolato, con la posibilidad de tener estructuras iónicas y neutras con triple y doble puente respectivamente, con azufre como átomo donador. Sin embargo existen diferencias importantes, mismas que serán discutidas en el siguiente capítulo.

Otra serie de compuestos de interés, que se proponen como intermediarios en procesos electroquímicos⁽⁴²⁾, son las especies iónicas con ciclopentadienilo: $[(CpRh)_2(\mu-SR)_3]^{+}$ y $[(Cp-Rh)_2(\mu-SR)_2(\mu-Cl)]^{+}$ donde R = Ph, C₆H₄Me-p, CH₂Ph, Bu^t.

Las reacciones de metátesis han sido usadas en la preparación de sistemas monometalícos con ligantes mixtos fosfina-carboxilato⁽⁴³⁾, por ejemplo:

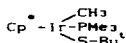


Dentro del grupo de compuestos binucleares análogos, con triple puente y Cp^{*}, una serie importante son los que contienen ligantes pirazolato⁽⁴⁴⁾ o mixtos pirazolato con grupos metoxilo o hidroxilo⁽⁴⁵⁾ en diversos estados de oxidación e inclusive heterobimetálicos⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾. Algunos de ellos son por ejemplo: [(Cp^{*}Ir)₂(μ-Pz)₂(μ-OH)]BF₄; [(Cp^{*}Ir)₂(μ-Pz)(μ-OMe)₂]X, X = ClO₄, BF₄; [(Cp^{*}M)₂(μ-Pz)₂(μ-Cl)]BF₄ y [(Cp^{*}M)₂(μ-Pz)(μ-Cl)₂]BF₄. M=Rh e Ir.

Recientemente se han informado⁽⁴⁹⁾ otra serie de compuestos similares con difeniltiofosfinito, en donde se aíslan los compuestos: [(Cp^{*}Rh)₂(μ-Cl)₂(μ-Ph₂PS)]ClO₄; [(Cp^{*}Rh)₂(μ-Cl)(μ-Ph₂PS)₂]ClO₄; [(Cp^{*}Rh)₂(μ-OMe)₂(μ-Ph₂PS)]ClO₄ y [(Cp^{*}Rh)₂(μ-OMe)(μ-Pz)(μ-Ph₂PS)]. La característica principal de estos compuestos es la de ser estructuras bimetalicas de rodio (III), catiónicas y con tres ligantes puente. La formación de complejos binucleares catiónicos con triple puente, es una característica en los complejos Cp^{*}-Metal⁽³⁾; este tipo de compuestos no son menos raros para otros metales de la misma familia como iridio⁽⁵⁰⁾ o como se verá en secciones mas adelante, con otros metales de transición.

Algunos compuestos con ligantes azufrados, han sido usados como modelos de reacciones de hidrodesulfurización catalítica^(51,52), dichos compuestos presentan la estructura fundamental: [Cp^{*}-M-L]A, con M = Rh e Ir, L = tiofeno, benzotiofeno y A = PF₆ y BF₄. En estos casos la coordinación es hacia el sistema π del anillo del tiofeno. Ejemplos recientes^(53,54) en estos sistemas modelo, sugieren que la activación de los procesos de desulfurización es efectuada vía transferencia de electrones, en donde las especies iónicas azufradas resultan fundamentales.

Bergman y colaboradores han explorado en forma detallada la química de los sistemas monoméricos de Iridio con Cp^* , algunos de los complejos con ligantes donadores por nitrógeno⁽⁵⁵⁾ y la síntesis de complejos alquilideno monoméricos del tipo: $[Cp^*Ir(CH_2)(PMe_3)]$, el cual reacciona frente a tioles para dar compuestos del tipo:

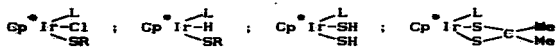


que es el primer compuesto de su tipo formado con iridio⁽⁵⁶⁾ y tioles. Otros antecedentes más cercanos, con un ligante conteniendo azufre en compuestos de este tipo, han sido informados por Maitlis y colaboradores en el caso de los derivados de dimetilsulfoxido.

$[Cp^*M(Me)_2(DMSO)]$ ⁽⁵⁷⁾, $[Cp^*M(Me)(PhX)(DMSO)]$ ⁽⁵⁸⁾, $M = Rh$ e Ir , $X = H, Cl, Br, I, COMe, NO_2, CF_3, CN, NH_2$. Así como los derivados de ciclometalación de estos con ácidos carboxílicos⁽⁵⁹⁾.

En los complejos con ligantes azufrados, en que se emplean ligantes de tipo fosfido⁽⁶⁰⁾, producen compuestos como : $\{[Cp^*Rh]_2(\mu-PPh_2)(\mu-X)\}$; $\{[Cp^*Rh]_2(\mu-PMe_2)_2(\mu-H)\}PF_6$; $\{[Cp^*Rh]_2(\mu-PPh_2)(\mu-X)(\mu-H)\}PF_6$ con $X = Cl$ y SR entre otros. Esto es, sistemas binucleares con triple puente iónicos, los cuales son susceptibles de otras transformaciones ya que reaccionan frente a calcógenos y alquinos⁽⁶¹⁾.

Bergman ha informado recientemente⁽⁶²⁾ la preparación de nuevos compuestos monoméricos de iridio y grupos tiolato del tipo:

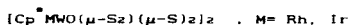


R = Me, Bu^t

L = PMe₃

empleando como materias primas principales a $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2]$ y las sales de sodio de los tioles correspondientes. Dichos compuestos son estables y presentan reactividad hacia pequeñas moléculas orgánicas, en las cuales toma parte activa tanto el metal como el azufre, dependiendo de la molécula empleada.

Existen otros sistemas de rodio e iridio en sistemas heterobimetálicos con ligantes donadores por azufre, un ejemplo reciente⁽⁶³⁾ son los sistemas Rh-W e Ir-W del tipo:



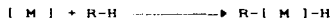
para los cuales también existen los análogos homo-bimetálicos con S y Se⁽⁶⁴⁾.

Debido a que los ligantes fluoroazufrados empleados en esta tesis pueden ser considerados como grupos pseudohalógenos⁽⁶⁵⁾, a continuación se describen algunos de los derivados análogos que existen en la literatura con otros grupos pseudohalógeno.

Un grupo importante lo constituyen los compuestos con ligantes isocianuro⁽⁶⁶⁾ del tipo: $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C} \equiv \text{N})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{C} \equiv \text{N})\text{Cl}]$, con $\text{L} = \text{CNC}_6\text{H}_5$ y $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$, los cuales reaccionan con SCN^- y SeCN^- para dar los correspondientes derivados ditiocianato y diselenocianato.

Otra serie análoga de compuestos monoméricos y diméricos, han sido informados recientemente⁽⁶⁷⁾ con formulas como: $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CNR})\text{X}_2]$, $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CNR})_2]$, donde $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ y $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-CNR})_2]$ donde $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t, \text{Pr}^i$

Como se menciona al inicio de esta sección, en la química de los sistemas $[\text{Cp}^*\text{-M}]$, una característica interesante es la formación de complejos hidruro, algunos de estos compuestos son especies aisladas por vez primera⁽⁶⁸⁾. La participación de estos sistemas en procesos de activación de enlaces C-H es fundamental⁽⁶⁹⁻⁷⁰⁾. Baste mencionar que en sistemas homogéneos, dichos compuestos realizan la reacción simplificada:



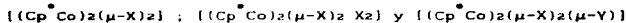
donde $[\text{M}] = \text{Cp}^*\text{-M-L}$

Las aplicaciones catalíticas y sintéticas de dicha activación son inmediatas, pues habitualmente las reacciones de activación de C-H, por los métodos tradicionales, involucran el gasto de grandes cantidades de energía (luz, calor o química), y son usualmente poco selectivas.

1.4.1. Sistemas de Cp^{*} con otros metales.

1.4.1. Sistemas Cp^{*} con cobalto.

En los intentos por preparar el compuesto bis(η^5 -pentametilciclopentadienil) cobalto (II), se obtienen en su lugar los derivados halogenados similares a los sintetizados en el caso de rodio e iridio⁽⁷⁷⁻⁷⁹⁾:



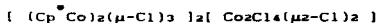
donde X= Cl, Br, I, NH₂; Y= Cl, Br, I.

Otros derivados interesantes de cobalto son aquellos que contienen ligantes azufrados^(80,81), como disulfuro de carbono, tiocetona y tiocetona, con los cuales se obtienen complejos del tipo:



En 1986 U. Koelle informa⁽⁸²⁾ los primeros compuestos de metátesis de $[(Cp^*Co)_2(\mu-X)_2]$, para dar los derivados con X= NMe₂⁻, OEt⁻, SMe⁻ y PPh₂⁻, donde se informa que el compuesto con SMe es muy estable, incluso más que el derivado con I. En dichos compuestos de cobalto^(d⁷) se encuentra, de acuerdo a estudios de EPR y RMN-¹H, una fuerte interacción antiferromagnética.

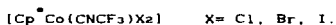
El mismo año se informa la determinación estructural del compuesto iónico⁽⁸³⁾:



donde la parte catiónica es enteramente análoga a los derivados de rodio e iridio iónicos presentados en ésta tesis.

Por otro lado, los compuestos diméricos del tipo: $[\text{Cp}^{\text{M}}(\text{CO})_x\text{SR}]_2$, son una familia importante que contienen ligantes tiolato-puente⁽⁸⁴⁾. Algunos ejemplos sin CO, como: $[\text{CpCoSR}]_2$, se han informados con anterioridad con R = CH₃, C₆H₅⁽⁸⁵⁾, CF₃ y C₆F₅⁽⁸⁶⁾. Recientemente se ha informado⁽⁸⁷⁾ la preparación del derivado: $[\text{CpCo}(\text{SCMe}_3)]_2$.

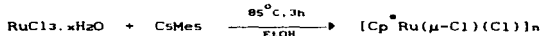
Existen otros ejemplos con grupos halógeno y pseudo-halógeno⁽⁸⁸⁾, por ejemplo:



y las reacciones de estos frente a una gran diversidad de nucleófilos⁽⁸⁹⁾.

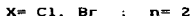
1.4.2. Sistemas Cp⁺ con rutenio y osmio.

La química de Cp⁺-Ru, es la que guarda cierta analogía con la de rodio e iridio. Por ejemplo, la obtención del análogo clorado es muy similar⁽⁹⁰⁾:



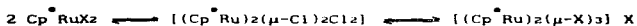
Sin embargo el compuesto obtenido así generalmente es polimérico, mientras que, los análogos de rodio e iridio son diméricos invariablemente. Es posible preparar el dímero de rutenio, con pequeñas modificaciones experimentales⁽⁹¹⁾, dicho compuesto de rutenio ha sido una materia prima fundamental para la preparación de muchos otros derivados organometálicos⁽⁹²⁾.

En la química de estos sistemas, también se han preparado los derivados con tres halógenos; Susuki⁽⁹⁰⁾ ha informado la reacción:



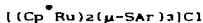
en donde el rutenio se encuentra en estado de oxidación (IV).

El tratamiento del dímero $[(\text{Cp}^{\bullet}\text{Ru})_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_2]$, donde $\text{X} = \text{Cl}$, con NaBr o KI , conduce a la formación de los compuestos análogos donde $\text{X} = \text{Br}$ e I respectivamente⁽⁹³⁾. Se propone que estas especies pueden presentar los siguientes equilibrios en disolución:

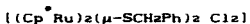


esto es, el paso de una especie neutra monometálica a una iónica bimetálica con triple puente, a través de una binuclear neutra y viceversa, lo cual ocurre en sistemas electroquímicos⁽⁹⁴⁾.

Se han explorado las reacciones de los compuestos $[(\text{Cp}^{\bullet}\text{Ru})(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ frente a ArSH , donde $\text{Ar} = \text{Ph}$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ y $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, en CH_2Cl_2 , dando los complejos iónicos con triple puente⁽⁹⁵⁾:

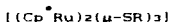


en muy buenos rendimientos. Sin embargo, cuando $\text{Ar} = \text{PhCH}_2\text{SH}$, en condiciones totalmente análogas, se obtiene el complejo neutro:



Esta última fórmula, también se obtiene cuando el tiol es de tipo alquílico⁽⁹⁶⁾, esto es, cuando R = Et, Prⁱ, Bu^t. Sin embargo en estos casos se emplea THF a reflujo, teniendo como "fuente" del grupo tiolato a Me₃SiSR.

Resulta interesante que, cambiando la "fuente" del grupo tiolato por la sal de sodio correspondiente, tanto los tioles aromáticos como los alquílicos, en los casos de R = Prⁱ, Et, ciclohexilo, bencilo y fenilo, es posible obtener los complejos paramagnéticos del tipo⁽⁹⁷⁾:



Resumiendo, en el caso de los usar tioles aromáticos directamente se obtienen los derivados iónicos con triple puente, diamagnéticos. En el caso de los alquílicos, empleando Me₃SiSR, se obtienen compuestos neutros con triple puente, paramagnéticos. Con lo cual resulta claro que es fundamental el método de preparación para poder obtener un tipo de compuesto en especial.

Recientemente se ha informado la preparación de compuestos del tipo⁽⁹⁸⁾:



los cuales son, al igual que los compuestos binucleares anteriores, precursores importantes en la preparación de otros derivados de rutenio en diversos estados de oxidación con dienos.

Entre los compuestos de osmio que guardan cierta similitud con los aquí descritos, se encuentran los arenos del tipo⁽⁹⁹⁾:



donde Y = PF₆, BPh₄.

esto es, complejos iónicos con triple puente por oxígeno, el cual es susceptible de ser intercambiado por ligantes RCO₂⁻ y/o H⁻. No están informados hasta la fecha los análogos [(Cp⁺Os)₂(μ-X)₂X₂], con X = halógenos, pseudohalógenos o tioles.

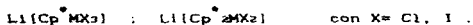
1.4.3. Sistemas de Cp⁺ con paladio y platino.

Pocos son los sistemas informados con estos metales y pentametilciclooctadienilo⁽⁶⁾, algunos de ellos del tipo [MC₁₂(η⁵-CsMesR)]⁽¹⁰⁰⁾ M = Pt, Pd y en el caso de platino [PtC₁₂(η⁵-CsMesH)] y [Pt(Cp⁺)₂Br]₂Br₂, este último se ha obtenido en muy bajo rendimiento⁽¹⁰¹⁾.

Recientemente se han informado los compuestos monoméricos de platino (IV) del tipo⁽¹⁰²⁾:



Los ejemplos de especies aniónicas⁽¹⁰⁹⁾ con halógenos en sistemas con M= Yb, Lu, son del tipo:



Se conocen algunos ejemplos con grupos tiolato, inclusive con estudios de estructura cristalina, como en el caso de $[(Cp^{\bullet})_2Yb(SC_6H_5)(NH_3)]^{(106)}$. Un ejemplo reciente en este tipo de sistemas⁽¹⁰⁷⁾ lo es el compuesto:

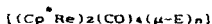


el cual presenta una estructura monomérica, de "sandwich" doblado en estado sólido, de los cuales existen otros sistemas similares a este último con grupos $SR^{-(108)}$.

1.4.5. Sistemas diversos Cp^{\bullet} -Metal .

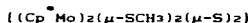
Existe una considerable cantidad de sistemas Cp^{\bullet} -M con otros metales de transición y de elementos representativos. En esta sección se presentan algunos ejemplos que guardan cierta relación estructural o sintética con lo realizado en el presente trabajo.

Una gran cantidad de dichos derivados contienen puentes por calcogenuro, por ejemplo⁽¹¹⁰⁾:



donde E= S, Se
 para M= Re, n= 1
 para M= V, n= 2⁽¹¹²⁾

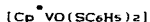
así como complejos con puente mixto calcogenuro-tiolato⁽¹¹¹⁾ del tipo:



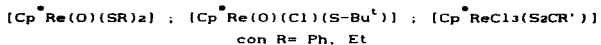
Una característica interesante en sistemas con plata, ha sido la reacción de estos frente a CS₂, dando en algunos casos, reacciones de inserción⁽¹¹³⁾ en el enlace Cp[•]-M, de acuerdo la reacción:



En sistemas con vanadio se han informado compuestos del tipo:



siendo ésta una de las pocas especies monoméricas de vanadio caracterizadas⁽¹¹⁴⁾. Para renio, han sido informados los compuestos isoestructurales a los anteriores⁽¹¹⁵⁾, por ejemplo:



Dentro de la química de los ciclopentadienilos con metales de transición, un rubro importante son los sistemas en los que existen ligantes perfluorados en la esfera de coordinación. Davison ha informado algunos de dichos sistemas, empleando derivados halogenados, mediante las reacciones de metátesis correspondientes con las sales de talio de los respectivos tioles^(116,117) y obteniendo compuestos del tipo:



R = C₆H₅Me-4, Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, Bu^t, C₆F₅.

M = Mo, W.

De estos sistemas existen derivados analogos con MeCO₂⁻, Me₂PS₂⁻, Et₂NCS₂⁻ y Me₂NCS₂⁻. Es importante resaltar que en algunas de estas especies se han detectado y caracterizado complejos en los que el talio permanece interaccionando con el azufre y con los átomos de flúor del mismo grupo fluoroazufrado⁽¹¹⁹⁻¹²¹⁾.

CAPITULO II RESULTADOS Y DISCUSION

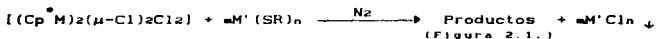
2.1. Introducción.

En este capítulo, se presentan las evidencias experimentales obtenidas en la caracterización de los compuestos aquí informados. Para ello se emplearon técnicas analíticas y espectroscópicas como: infrarrojo, resonancia magnética nuclear, masas, análisis elemental, conductividad eléctrica, punto de fusión y difracción de rayos X de mono cristal cuando esto último fué posible.

En cada una de las técnicas se discuten en detalle los resultados obtenidos, con objeto de proponer las estructuras moleculares correspondientes, así como tratar de explicar el comportamiento químico observado.

2.2. Método general de síntesis.

La metodología de síntesis, se detalla en el capítulo IV, consistió básicamente en realizar la reacción general siguiente:



M= Rh, Ir

donde n= 2, M'(SR)₂= Pb(SC₆F₅)₂ ; Pb(SC₆F₄H)₂ ; Pb(SC₆H₄F)₂ .

donde n= 1. M'(SR)= Ag(SCF₃) .

para $n = 2$, m se hizo variar : $m = 1, 2, 3$ y 4 .

para $n = 1$, m se hizo variar : $m = 2, 4, 6$ y 8 .

Dicha reacción tiene como objeto el intercambio de los átomos de Cl^- por los grupos SR^- , dirigida por la formación de un cloruro insoluble, según el caso Pb^{+2} o Ag^{+1} .

Las manipulaciones fueron efectuadas empleando técnicas Schlenk, los disolventes fueron secados y destilados previamente a su uso⁽¹³³⁾. Los productos obtenidos fueron purificados y separados mediante cromatografía en columna y en algunos casos en capa fina.

2.3. Esquema general de resultados.

Con objeto de dar un panorama general de los compuestos aquí obtenidos, se presentan en esta sección en forma esquemática, ver figura 2.1., cada uno de los compuestos obtenidos y las rutas de reacción seguidas por estos. Posteriormente, en las siguientes secciones del capítulo, se encuentran los resultados y evidencias experimentales, así como la discusión que sustenta su caracterización. En cada tabla se especifica la asignación correspondiente, a excepción de los datos referentes a infrarrojo, debido a que en todos los casos la variación es mínima y los espectros son muy similares.

Las frecuencias características en I.R. del grupo Cp^* se ubican alrededor de $2980, 2920, 2850 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-H de los grupos alquílicos y en 1380 cm^{-1} a la frecuencia de deformación C-H del grupo CH_3 terminal. Para cada uno de los distintos grupos fluoroazufrados, las vibraciones típicas de cada grupo son:

SCaFs^- : 1505, 1470 y 1430 vibraciones de estiramiento C-F; 979 y 890 cm^{-1} vibraciones de deformación C-F.

SCaF_4H^- : 1620, 1585 y 1430 vibraciones de estiramiento C-F; 910 y 890 cm^{-1} vibraciones de deformación C-F.

SCaH_4F^- : 1581 y 1478 vibraciones de estiramiento C-F; 821 y 624 cm^{-1} vibraciones de deformación C-F.

SCF_3^- : 1115, 1090, 1070 y 1025 vibraciones de estiramiento C-F; 745 cm^{-1} vibración de deformación C-F.

Por otro lado, los intervalos característicos en donde se pueden ubicar las vibraciones de estiramiento metal-azufre son en el intervalo de 450 a 200 cm^{-1} para rodio, extendiéndose para iridio hasta 170 cm^{-1} .

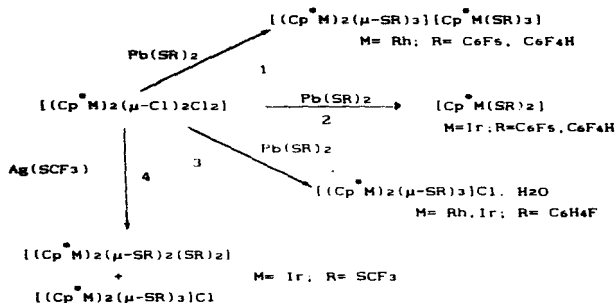
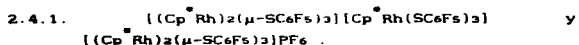
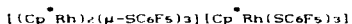


Figura 2.1. Esquema general de resultados.

2.4. Sistemas de Cp^{*}-rodio-SR.



Para el caso de la reacción 1, de la figura 2.1., empleando como centro metálico es rodio y con el grupo pentafluorotiofenolato, es posible aislar un compuesto cuya fórmula molecular es la siguiente:



En este caso fue posible obtener la estructura cristalina de este compuesto, mediante difracción de rayos X de cristal único. En la figura 2.2 se presenta la estructura correspondiente al catión y en la figura 2.3 la estructura correspondiente al anión.

Los datos del cristal son los siguientes: monoclinico, $a = 18.00(6)$, $b = 16.256(25)$, $c = 26.73(7)$ Å, $\beta = 103.68(22)^\circ$, $U = 7600(32)$ Å³, $D_c = 1.709$ g cm⁻³, $z = 4$, grupo espacial $P2_1/c$ (C_{2h}^5 no. 14), radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(Mo-K\alpha) = 9.03$ cm⁻¹, $F(000) = 3867.65$. Los datos de rayos X en tres dimensiones fueron tomados a temperatura ambiente, en el intervalo de $3.5 < 2\theta < 40^\circ$ en un difractómetro Nicolet R3. Se realizaron 3359 reflexiones independientes. El refinamiento converge a una R final de 0.1330, en dicho cristal se encontraron moléculas desordenadas de disolvente de cristalización (tolueno).

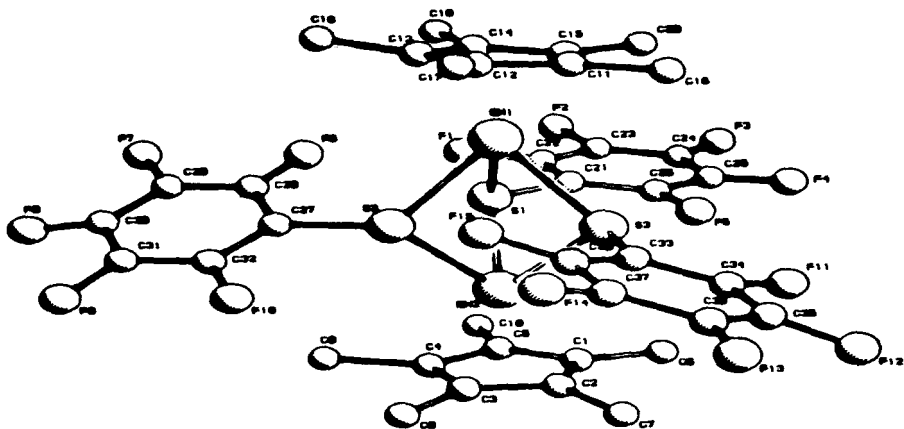


Figura 2. 2. Estructura cristalina del catión $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6F_5)]^+$.

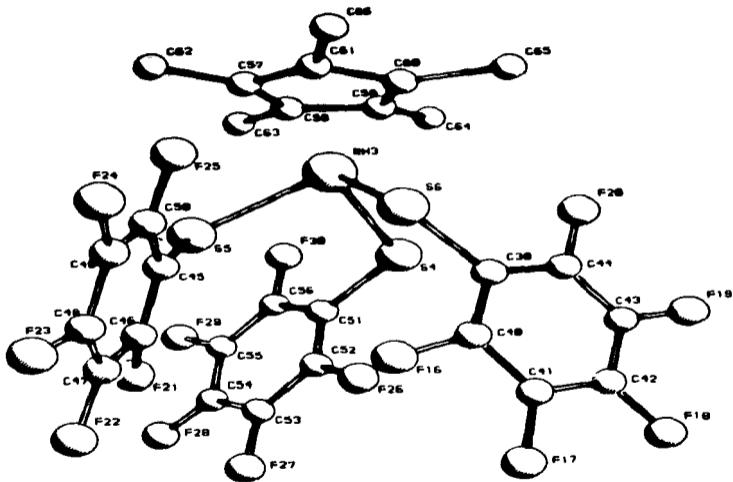


Figura 2. 3. Estructura cristalina del anión $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]^-$.

Este compuesto presenta un sistema iónico de rodio (III), en donde la parte del catión está constituida por un sistema bimetalico unido mediante tres ligantes tiolato-fluorados con un grupo pentametilciclo-pentadienilo en cada átomo de rodio complementando la esfera de coordinación. Los datos de distancias y ángulos de enlace se encuentran en la tabla 2.1, algunos de estos datos son dignos de mencionarse; por ejemplo el sistema de tios puente, presenta una distancia promedio Rh-μ-S de 2.440(13) Å y los ángulos S-Rh-S, en el intervalo de 76-80°, de forma que grupos $SC_6F_5^-$ se encuentran dispuestos en forma ecuatorial, con lo que la geometría en torno al azufre es piramidal. La distancia de no enlace Rh-Rh de 3.358 Å. Para datos complementarios vease el Apéndice II.

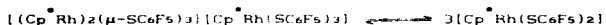
Con respecto al anión, se puede observar que se trata de una entidad monometálica con un anillo de pentametilciclo-pentadienilo coordinado y con tres ligantes terminales dirigidos al lado contrario del anillo Cp^- . La distancia promedio Rh-S es de 2.414(15) Å y con ángulos S-Rh-S en el intervalo de 91-95°.

En ambas entidades (catión y anión) los ligantes SR adoptan una simetría muy próxima a C_{3v} , con respecto a los átomos de rodio. Es importante mencionar que aunque los sistemas iónicos, particularmente los catiónicos con un triple puente, no son raros en la química de Cp^+M , lo cual se ilustra ampliamente en la sección 1.3. del capítulo anterior, el anión aquí presentado es totalmente novedoso y es de los pocos ejemplos que existen en la química de estos sistemas. En compuestos con otros metales de transición y ligantes tiolato, son escasos los ejemplos de este tipo de aniones⁽¹²²⁾, lo cual es una aportación original del presente trabajo de tesis.

Rh(1)-Sc(1)	2.447(13)	Rh(2)-C(1)	2.169(15)
Rh(1)-Sc(2)	2.450(15)	Rh(2)-C(2)	2.222(16)
Rh(1)-Sc(3)	2.432(12)	Rh(2)-C(3)	2.228(17)
Rh(2)-Sc(1)	2.402(13)	Rh(2)-C(4)	2.205(18)
Rh(2)-Sc(2)	2.486(12)	Rh(2)-C(5)	2.171(17)
Rh(2)-Sc(3)	2.428(14)		
Rh(3)-Sc(4)	2.410(15)	Rh(1)-C(11)	2.183(25)
Rh(3)-Sc(5)	2.407(17)	Rh(1)-C(12)	2.200(22)
Rh(3)-Sc(6)	2.425(13)	Rh(1)-C(13)	2.163(20)
		Rh(1)-C(14)	2.171(23)
		Rh(1)-C(15)	2.183(25)
		Rh(3)-C(57)	2.234(27)
		Rh(3)-C(58)	2.145(26)
		Rh(3)-C(59)	2.164(27)
		Rh(3)-C(60)	2.236(30)
		Rh(3)-C(61)	2.280(26)
Sc(1)-Rh(1)-Sc(2)	75.7(4)	Sc(4)-Rh(3)-Sc(5)	91.8(5)
Sc(2)-Rh(1)-Sc(3)	76.4(4)	Sc(4)-Rh(3)-Sc(6)	94.7(5)
Sc(2)-Rh(1)-C(3)	78.1(4)	Sc(5)-Rh(3)-Sc(6)	93.8(5)
Sc(1)-Rh(2)-Sc(2)	75.8(4)		
Sc(1)-Rh(2)-Sc(3)	79.4(4)		
Sc(2)-Rh(2)-Sc(3)	77.6(4)		
Rh(1)-Sc(1)-Rh(2)	67.7(4)		
Rh(1)-Sc(3)-Rh(2)	67.5(4)		
Rh(1)-Sc(3)-Rh(3)	67.5(4)		
Rh(1)-Sc(1)-C(1)	116.1(9)	Rh(3)-Sc(4)-C(51)	112.8(10)
Rh(1)-Sc(2)-C(2)	120.5(8)	Rh(3)-Sc(5)-C(45)	117.4(10)
Rh(1)-Sc(3)-C(3)	123.3(7)	Rh(3)-Sc(6)-C(39)	110.0(8)
Rh(2)-Sc(1)-C(4)	115.1(7)		
Rh(2)-Sc(2)-C(5)	114.6(8)		
Rh(2)-Sc(3)-C(6)	113.2(9)		

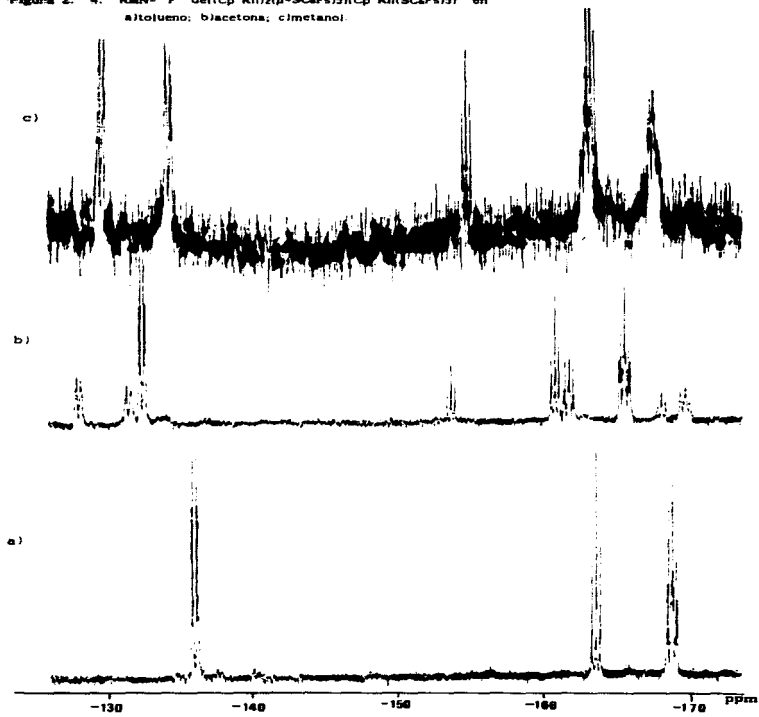
Tabla 2. 1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del complejo $[(Cp^*Rh)(\mu-ScF_6)]_2[(Cp^*Rh)(ScF_6)]$

Los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto se presentan en Tabla 2.2. Como puede observarse en dicha tabla, los resultados analíticos están de acuerdo con la estructura encontrada mediante difracción de rayos X. Sin embargo los resultados obtenidos de conductividad, indican un valor bajo ($90 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) en relación al esperado para un electrolito [1:1] en acetona ($100-140 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)⁽¹²³⁾, esto aunado a la fuerte dependencia del disolvente en el comportamiento del compuesto, originó el hacer un estudio detallado del compuesto en disolución; encontrándose que empleando un disolvente muy polar como metanol, el espectro de RMN es totalmente consistente con la estructura de rayos X, ver figura 2.4.-c, el espectro de RMN-¹⁹F en dicho disolvente, muestra las señales de los átomos de las posiciones orto, meta, y para, como pares de multipletes en $\delta = -128.0$, -132.7 , o-F ; -161.6 , -166.0 , m-F y -153.3 , -161.6 , p-F ppm; lo cual sería de esperar si la estructura iónica se retuviera en solución. En marcado contraste, el espectro de RMN-¹⁹F en un disolvente poco polar como tolueno, ver figura 2.4.-a, muestra únicamente tres señales de resonancia en $\delta = -134.2$, o-F ; -167.0 , m-F y -161.8 , p-F ppm; muy similar al espectro correspondiente al compuesto neutro monometálico en geometría pentacoordinada de iridio que se discutirá mas adelante ($[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SCoF}_5)_2]$). En los disolventes de polaridad intermedia como acetona , tabla 2.2. y figura 2.4.-b, se observan las señales características de ambas especies neutra y iónica, en una proporción (60:40), lo cual es consistente con el dato de conductividad anómalo señalado antes . Lo anterior sugiere que en dichos disolventes este presente el equilibrio:



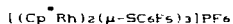
Este equilibrio se desplaza a la derecha en disolventes no polares como benceno y tolueno, a medida que se incrementa la polaridad se tienen diversas proporciones de las especies del

Figura 2. 4. RMN- ^{19}F del $(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SCaF}_3)_2$ [($\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SCaF}_3)_2$)] en
a) tolueno; b) acetona; c) metanol.

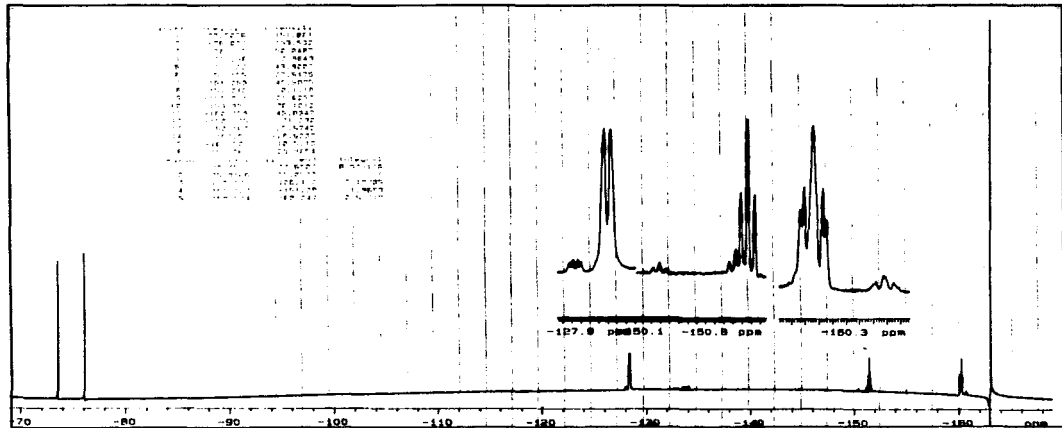


equilibrio anterior (por ejemplo al emplear cloroformo, acetona, acetonitrilo, nitrometano), en el caso de metanol el equilibrio está totalmente desplazado a la izquierda. Este proceso puede ser realizado por el compuesto, tantas veces como disolventes se usen, es decir, es totalmente reversible; inclusive usando la misma muestra, evaporando y redisolviendo, sin que se detecte ninguna descomposición, al menos durante dos semanas con el sistema abierto o varias semanas en atmósfera inerte. Es importante mencionar que este es uno de los pocos ejemplos informados en la literatura, (ver sección 1.3), que presentan un equilibrio de esta naturaleza⁽¹²⁴⁾, siendo el presentado en esta tesis el primero descrito para rodio en sistemas con pentametilciclopentadienilo.

Por otro lado, para el compuesto iónico de referencia se realizaron reacciones de intercambio iónico con reactivos del tipo: $[NR_4][X]$, donde R= H, Buⁿ y X= Cl, Br, I y PF₆. Estas reacciones fueron seguidas mediante RMN-¹⁹F; en uno de estos casos, mediante cromatografía en columna y cristalización, fue posible aislar el derivado:



cuyo espectro de RMN-¹⁹F se muestra en la figura 2.5, en donde se observan las señales correspondientes a los átomos de fluor del anillo aromático en $\delta = -128.29$, o-F(d); -160.06 , m-F(M) y -151.26 , p-F(t) ppm; así como un doblete centrado en -74.769 , J¹(P-F)= 712.39 Hz del grupo PF₆⁻. Posteriormente estas y otras reacciones de intercambio iónico serán motivo de un estudio más detallado, a temperatura variable.



Chemical Shift (ppm)	Integration
110	1.00
127.9	1.00
150.1	1.00
150.8	1.00
150.3	1.00
160	1.00

Figura 2. 5. RMN-¹⁹F de [(Cp⁺Rh)₂(SCeF₆)₃]PF₆ en CDCl₃.

4071-0408, 11
 No. 17, 60, versión
 100

COLOR	P. FUSION	ANALISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
		%C	%H	%S	
Verde	160-163°C	T 41.52	2.37	10.07	90
olivo		E 42.14	2.47	10.00	(Acetona)

RMN- ¹ H δ (ppm)	(CDCl ₃ ; T.A.)	(CD ₂ Cl ₂ ; T.A.)	(CD ₂ Cl ₂ ; -60°C)	(TOLUENO)
	1.573(s), Me 1.369(s), Me	1.539(s), Me 1.520(s), Me 1.360(s,d), Me	1.437(s), Me 1.288(s), Me	0.85(s), Me
RMN- ¹³ C (H) δ (ppm)	(CDCl ₃)			
	8.65(s), Me			
	98.12 (d), J(Rh-C)16.96 Hz, CsMes			
	98.98 (d), J(Rh-C)16.96 Hz, CsMes			
	114.6 (M), C-S, SC ₆ F ₅			
RMN- ¹⁹ F δ (ppm)	(ACETONA)			
	-128.0(M) _o -F ; -161.7(M) _m -F ; -153.7(t) _p -F			
	-131.5(M) _o -F ; -165.5(M) _m -F ; -160.8(t) _p -F			
	-132.4(M) _o -F ; -169.6(M) _m -F ; -169.6(M) _p -F			
	(TOLUENO)			
	-134.2(M) _o -F ; -167.0(M) _m -F ; -161.8(t) _p -F			

I.R.	2980	1380	332
(cm ⁻¹)	2930	1090	311
	2880	930	294
KBr y	1630	860	
Nujol	1510	450	
	1475	385	

Tabla 2.2. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
[(Cp Rh)₂(μ -SC₆F₅)₃][Cp Rh(SC₆F₅)₃]

2.4.2. $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6F_4H)_2][Cp^*Rh(SC_6F_4H)_2]$

Los resultados obtenidos al emplear el ligante SC_6F_4H , son enteramente análogos a los discutidos en la sección precedente. En este caso no fué posible obtener un cristal adecuado para la determinación estructural, pero las evidencias espectroscópicas y analíticas (Tabla 2.3), muestran una semejanza atribuible a una composición y estructura comunes.

Como puede observarse en dicha tabla, el microanálisis elemental es congruente con la estructura propuesta, además se observa que al igual que el compuesto anterior, éste presenta una conductividad en disolución ($91 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$), por debajo del intervalo esperado (100-140) para un electrolito (1:1). Los datos espectroscópicos dan una clara explicación acerca de la naturaleza del compuesto, ya que en RMN- ^{19}F figura 2. 6., el complejo muestra una fuerte dependencia en la polaridad del disolvente, mostrando un diferente número de señales en función de la naturaleza de éste; en tolueno se tienen sólo dos multipletes en δ -130.0, σ -F y -140.1, π -F ppm, los cuales son los esperados para la especie neutra:



Por otro lado, cuando se incrementa la polaridad se tienen pares de multipletes en cada una de las zonas de los diversos átomos de flúor, figura 2.6., por ejemplo en acetona en δ -128.5, -133.0, σ -F y -138.5, -142.0, π -F ppm, los cuales serían de esperarse en una mezcla de especies neutra y iónica. En el mismo sentido, en RMN- 1H , se observan que, en el caso de un disolvente de polaridad intermedia ($CDCl_3$), en la zona de los metilos del grupo Cp^*

COLOR	P. FUSION	ANALISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
		%C	%H	%S	
caf ^e - oscuro	157-160 ^o C	T 44.01	2.85	10.68	91 (Acetona)
		E 44.38	2.90	10.5	

RMN- ¹ H δ (ppm)	(CDCl ₃)
	1.51 (s), Me 1.41 (s), Me 6.73 (tt), J ³ (Hp-F _m)=10.0 Hz; J ⁴ (Hp-F _e)=7.5 Hz, SC ₆ F ₄ H 7.17 (tt), J ³ (Hp-F _m)=9.12 Hz; J ⁴ (Hp-F _e)=7.2 Hz, SC ₆ F ₄ H
RMN- ¹³ C {H} δ (ppm)	(CDCl ₃)
	8.55 (s), Me 97.23 (d), J(Rh-C)7.05 Hz, C ₅ Me ₅ 97.91 (d), J(Rh-C)7.04 Hz, C ₅ Me ₅ 121.87 (M), C-S, SC ₆ F ₄ H 144.56 (d), J ¹ (C-F _m)245.7 Hz, SC ₆ F ₄ H 146.67 (d), J ¹ (C-F _e)235.7 Hz, SC ₆ F ₄ H
RMN- ¹⁹ F δ (ppm)	(TOLUENO)
	-130.0 (M), o-F; -140.1 (M), m-F; SC ₆ F ₄ H
	(ACETONA)
	-128.5 (M), o-F; -138.5 (M), m-F; SC ₆ F ₄ H -133.0 (M), o-F; -142.0 (M), m-F; SC ₆ F ₄ H
	(NITROMETANO)
	-129.4 (M), o-F; -139.8 (M), m-F; SC ₆ F ₄ H -134.8 (M), o-F; -142.8 (M), m-F; SC ₆ F ₄ H

I. R. (cm^{-1})	3050	1370	542
	2930	1217	455
KBr y NaJol	1620	1170	431
	1477	905	355
	1425	880	309
	1383	708	290

Tabla 2. 3. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
[(Cp^{*}Rh)₂(μ -SC₆F₄H)₂](Cp^{*}Rh(SC₆F₄H))₂

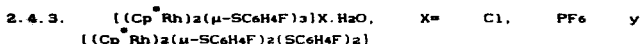
aparecen dos señales, una en $\delta = 1.512$ ppm, correspondiente a la especie iónica, en la cual los metilos de los anillos Cp^+ del catión y del anión son prácticamente equivalentes y otro singlete en $\delta = 1.415$ ppm, asignado a la especie neutra, ambas con intensidades relativas de (3:1), respectivamente.

A pesar de que en $RMN-^1H$ se separan las dos señales de los metilos, en $RMN-^{13}C$, son observados en una sola señal en $\delta = 8.55$ ppm, asociada a los carbonos de dichos grupos. Lo anterior es totalmente análogo al compuesto antes discutido con SC_6F_5 , para el cual en $RMN-^1H$ se observan dos señales en $CDCl_3$, en $\delta = 1.573$ y 1.369 ppm, debido a la mezcla de especies, mientras que en $RMN-^{13}C$, sólo se observa una señal en la zona de los metilos en $\delta = 8.65$ ppm. Cuando este compuesto se disuelve en diclorometano, tabla 2.2., es posible diferenciar las señales del catión y del anión, en un aparato de 250 MHz, siendo en este caso detectables tres señales ubicadas en $\delta = 1.539, 1.520$ ppm del catión y anión y en 1.36 ppm para la especie neutra, en proporciones (2: 1: 0.5), respectivamente.

Por lo anterior, se propone que ambos compuestos son isoestructurales y que al igual que el compuesto discutido la sección anterior, el compuesto aquí descrito presenta el equilibrio:



Este equilibrio también es sensible a la naturaleza del disolvente.



A diferencia de los compuestos obtenidos con los otros tiolos fluoro-aromáticos, en este caso se obtiene un compuesto, que, aunque es semejante a los anteriores, muestra un comportamiento diferente. El compuesto obtenido como producto principal presenta la formulación:



Las evidencias experimentales obtenidas, se condensan en la tabla 2.4. Como puede observarse, los datos de análisis elemental y conductividad son consistentes con la estructura propuesta. Los datos de RMN-¹H muestran en la zona de los metilos, una sola señal fina ubicada en $\delta = 1.355$ ppm, que integra para 30 H. Muy cerca de esta señal se encuentra otra, sencilla y ancha en $\delta = 2.33$ ppm, que integra para 2 H, figura 2.7., la cual es susceptible de intercambiarse con D₂O, por estas características se asigna esta señal a H₂O de cristalización del complejo. En la zona aromática se ubican dos multipletes, los cuales se amplifican en la figura 2.8., en $\delta = 7.03$ ppm un triplete asignado a los protones en las posiciones meta del anillo aromático del grupo tiolato, donde $J^3(H_a-H_b) = J^3(H_a-F_p) = 8.25$ Hz, y en $\delta = 7.74$ ppm, un doblete de dobletes, asignado a los protones de las posiciones orto del anillo aromático donde $J^4(H_b-F_p) = 5.6$ Hz. Cada una de las señales anteriores integran para 6 H cada una. Lo anterior está de acuerdo con el espectro observado en RMN-¹⁹F de este compuesto, tabla 2.4. y figura 2.9., donde se observa un triplete de tripletes debido al acoplamiento del átomo de flúor en posición para con los protones en meta (8.28 Hz) y con los protones en orto del anillo aromático (5.65 Hz).

QNP100, M1
F400-C12V 200.130 MHz
SPECTRAL #1274 40

Chemical shift

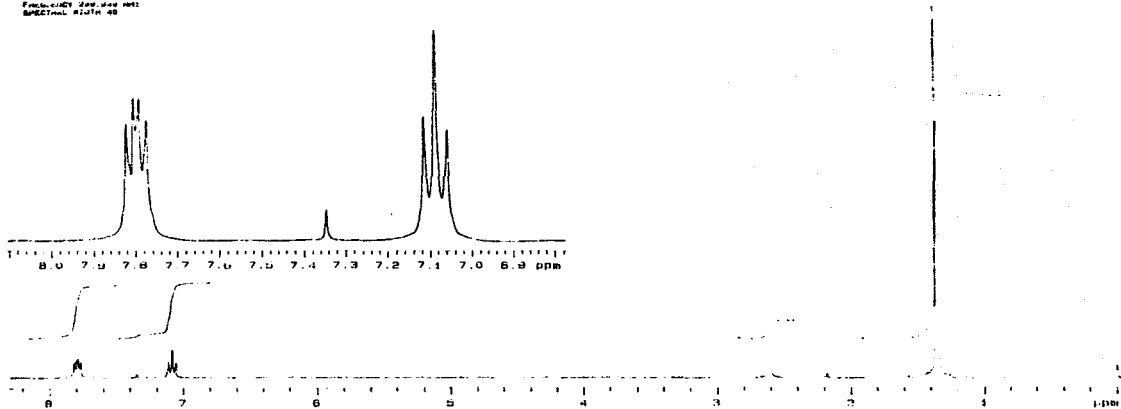
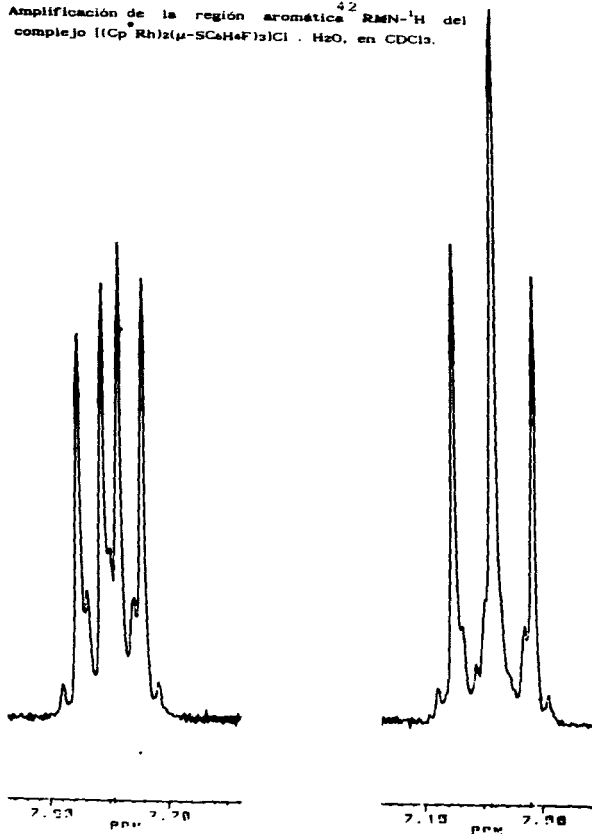


Figura 2. 7. RMN- ^1H de $[(\text{Cp}^* \text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en CDCl_3 .

Figura 2. 8. Amplificación de la región aromática ⁴²RMN-¹H del complejo [(Cp Rh)₂(μ-S₂C₆H₄F)₂]Cl · H₂O, en CDCl₃.



COLOR	P. FUSION	ANALISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
		%C	%H	%Cl	
anaran- jado.	220°C dc	T 50.08	4.86	3.89	98 (Acetona)
		E 49.97	4.91	3.72	

RMN- ¹ H δ (ppm)	(CDCl ₃)
	1.35 (s), Me, 30 H 2.33 (s), H ₂ O, 2 H 7.04 (t), J ³ (H _m -H _o) 8.25 Hz = J ³ (H _m -F _p) ; 6 H _m 7.74 (dd), J ⁴ (H _o -F _p) 5.6 Hz ; 6 H _o
RMN- ¹³ C (H) δ (ppm)	(CDCl ₃)
	8.67(s), Me 97.84 (d), J(Rh-C)6.95 Hz, C ₅ Me ₅ 115.913(d), J ² (C-F)22.0 ₂ Hz, SC ₆ H ₄ F 127.19(d), C ₂ S, SC ₆ H ₄ F, J ⁴ (C-F _p)3.4 Hz , SC ₆ H ₄ F 134.60(d), J ¹ (C-F _p)8.07 Hz , SC ₆ H ₄ F 163.03(d), J ¹ (C-F _p)250.49 Hz , SC ₆ H ₄ F
RMN- ¹⁹ F δ (ppm)	(CDCl ₃)
	-115.85 (tt), J ³ (F _p -H _m)8.28 Hz; J ⁴ (F _p -H _o)5.65 Hz. SC ₆ H ₄ F
	(ACETONA)
	-113.73 (tt), F _p , SC ₆ H ₄ F
	(NITROMETANO)
	-117.05 (tt), F _p , SC ₆ H ₄ F
	(ACETONITRILLO)
	-114.0 (tt), F _p , SC ₆ H ₄ F

I. R. (cm ⁻¹) KBr y Nujol	3050	1487	830
	2970	1360	815
	2920	1225	620
	2850	1158	515
	1710	1092	400
	1585	1080	345

Tabla 2.4. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
 $[(C_p Rh)_2(\mu-SC_6H_4F)_3]Cl \cdot H_2O$

Es importante señalar que este compuesto no presentó ninguna dependencia con respecto al disolvente en los diversos espectros obtenidos cambiando la polaridad del medio. Esto indica que el complejo con tres tioles puente y con contraión Cl^- , es bastante estable. De hecho es posible preparar, a partir de $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_3]\text{Cl}$ con NH_4PF_6 en acetona, el derivado $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_3]\text{PF}_6$ con relativa facilidad, desplazando el Cl^- se favorece por la formación de NH_4Cl . El compuesto obtenido presenta en $\text{RMN-}^{19}\text{F}$ un doblete en $\delta = -73.67$ ppm, con $J^1(\text{P-F}) = 711.99$ Hz, figura 2.10, así como un triplete de tripletes correspondiente al p-F, centrado en $\delta = -112.81$ ppm. El espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de este compuesto es análogo al del derivado con Cl^- de la figura 2.8., lo mismo que el infrarrojo. En este último se observa la aparición de las frecuencias características del grupo PF_6^- ubicada, la más intensa de ellas, en 835 cm^{-1} .

En la obtención y separación del compuesto $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, es posible aislar, en muy poca cantidad, un subproducto de baja polaridad, que se propone sea el compuesto: $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$. Esto es, un compuesto neutro con dos tipos de tioles, terminales y puentes, los cuales, en principio, serían diferenciables en $\text{RMN-}^1\text{H}$, ver figura 2.11., para ello la zona aromática resulta particularmente valiosa, pues es posible observar al menos dos tipos de grupos de señales para los protones meta en $\delta = 6.65$ y 6.97 ppm y para los orto en $\delta = 7.25$ y 7.45 ppm, sin embargo debido a la presencia de las señales del disolvente (CDCl_3) en esta zona y en la de los metilos del Cp^* , en $\delta = 1.20$ ppm, las integrales no ajustan adecuadamente y da prueba negativa para la presencia de cloruros con AgNO_3 , el microanálisis elemental muestra un error experimental mas alto de lo admitido comunmente, sin embargo esto no es raro en derivados con fluoro carbonos debido a la estabilidad del enlace C-F, dicho

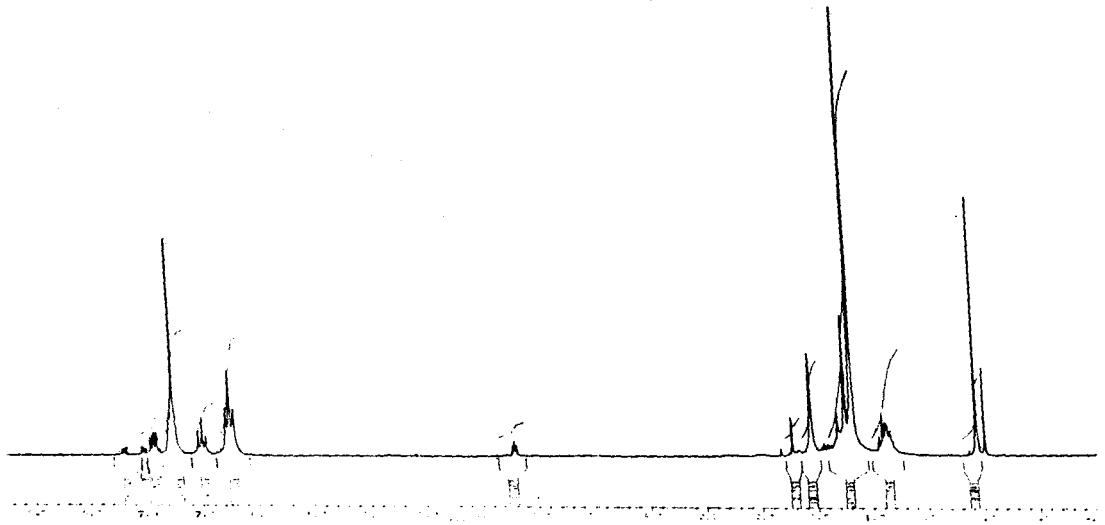


Figura 2. 11. RMN-¹H de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6H_4F)_2(SC_6H_4F)_2]$, en $CDCl_3$.

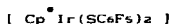
analysis sub:

	WC	XH	XS
T	53.65	4.70	13.02
E	49.49	4.73	12.66

2.5. Sistemas Cp[•]-Iridio-SR.

2.5.1. [Cp[•]Ir(SC₆F₅)₂] .

A diferencia de los compuestos aislados en el caso de rodio, con los mismos ligantes, al tener como centro metálico a iridio es posible aislar el compuesto:



De este compuesto se confirmó la estructura cristalina y molecular, mediante difracción de rayos X de cristal único, figura 2.12. Se trata de una estructura monomérica con un átomo de iridio (III), pentacoordinado, lo cual es muy poco frecuente en estos sistemas⁽²¹⁾. El compuesto presenta dos grupos SC₆F₅ terminales, uno en disposición axial y otro ecuatorial con respecto al plano del anillo C₅ del grupo pentametilciclopentadienilo, sin embargo no se cuenta a la fecha con las de distancias y ángulos de enlace

Los datos de microanálisis y conductividad son consistentes con la naturaleza monomérica y neutra del complejo, así como los resultados espectroscópicos, Tabla 2.5. En RMN-¹H se observa únicamente un singulete ubicado en δ = 1.44 ppm. En RMN-¹⁹F se observa un rasgo muy importante de este sistema, pues en franco contraste con los análogos de rodio, este complejo no presenta ninguna dependencia en la polaridad del disolvente, esto es, dicho complejo neutro y monometálico no se transforma por efecto del disolvente en la especie iónica correspondiente. En tolueno se observan en δ = -131.1, o-F; -157.4, p-F y -163.2, m-F ppm, lo

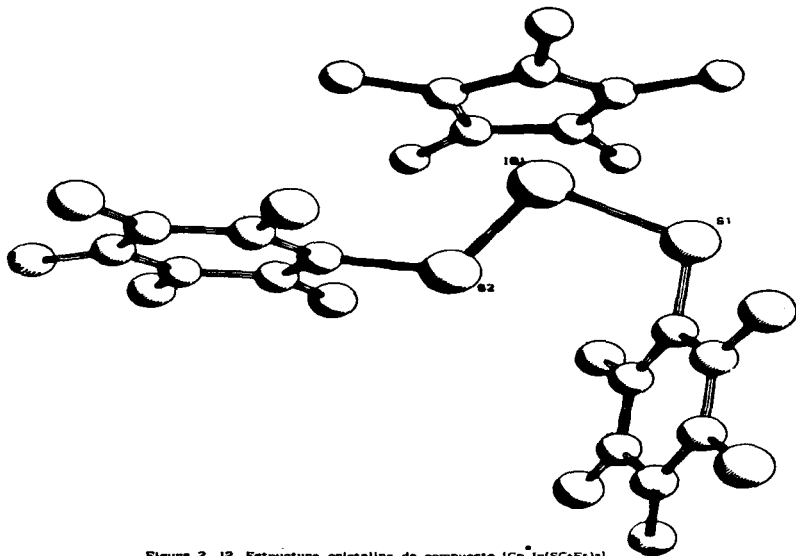


Figura 2. 12. Estructura cristalina de compuesto $[Cp Ir(SCoFs)_2]$.

COLOR	P. FUSION	ANALISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$)
		%C	%H	%S	
verde - oscuro.	220-222°C	T 36.41	2.08	8.83	15 (Acetona)
		E 36.15	2.10	8.80	

$\text{RMN-}^1\text{H}$ δ (ppm)	(CDCl_3) 1.50 (s), Me, C_5Mes
$\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (H) δ (ppm)	(CDCl_3) 8.59 (s), Me 91.44 (s), C_5Mes 113.82 (M), C-S, SC_6F_5 137.35 (d), $J^1(\text{C-F})$ 251.85 Hz, SC_6F_5 139.40 (d), $J^1(\text{C-Fp})$ 252.76 Hz, SC_6F_5 147.53 (d), $J^1(\text{C-Fo})$ 240.69 Hz, SC_6F_5
$\text{RMN-}^{19}\text{F}$ δ (ppm)	(CDCl_3) -131.92 (d), $J^3(\text{Fo-Fm})$ 22.85 Hz, SC_6F_5 -158.09 (t), $J^3(\text{Fp-Fm})$ 20.59 Hz, SC_6F_5 -164.00 (M), F_m , SC_6F_5
	(ACETONA) -132.6 (M), F_o , SC_6F_5 -159.4 (t), F_p , SC_6F_5 -164.9 (M), F_m , SC_6F_5
	(NITROMETANO) -134.1 (dd), F_o , SC_6F_5 ; -165.5 (M), F_m , SC_6F_5 -159.8 (t), F_p , SC_6F_5

I.R. (cm^{-1}) μBr y μJol	2980	1090	409
	2920	1080	386
	1625	1022	345
	1510	930	307
	1480	854	283
	1380	458	213

Tabla 2.5. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
[Cp^{*}Ir(SC₆F₅)₂]

cual sería de esperar si la estructura monomérica se conservara en disolución. Este mismo número de señales se conserva al aumentar la polaridad del disolvente, inclusive en nitrometano y tolueno-metanol. En el primero de estos dos se ubican en $\delta = -134.1, \text{ o-F}; -159.85, \text{ p-F}$ y $-165.5, \text{ m-F}$ ppm, figura 2.13. Este resultado está de acuerdo con las observaciones cualitativas en los derivados de halógeno. Por ejemplo el complejo de rodio $[(\text{Cp}^*\text{Rh})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]$, forma más rápida y fácilmente el compuesto catiónico correspondiente $[(\text{Cp}^*\text{Rh})(\mu\text{-Cl})_3]^+$, que el compuesto análogo de iridio⁽²⁷⁾.

En RMN-¹³C pueden observarse las señales correspondientes a cada uno de los ligantes, en $\delta = 8.59$ ppm un singulete de los grupos CH₃ del Cp* y en la zona del anillo aromático Cs del Cp* un singulete en $\delta = 91.44$ ppm que, a diferencia de los complejos de rodio iónicos, es una señal sencilla y sin acoplamiento al centro metálico. La zona del anillo aromático fluorado presenta tres dobletes, debido al acoplamiento de los carbonos meta, para y orto ubicados en $\delta = 137.357, 139.407$ y 147.529 ppm y en $\delta = 113.8$ el C-S, los cuales en realidad presentan estructura fina, por acoplamientos a más de un enlace con otros átomos de flúor, figura 2.14, las constantes de acoplamiento son del orden esperado para sistemas de este tipo⁽¹²⁵⁾, tabla 2.5.

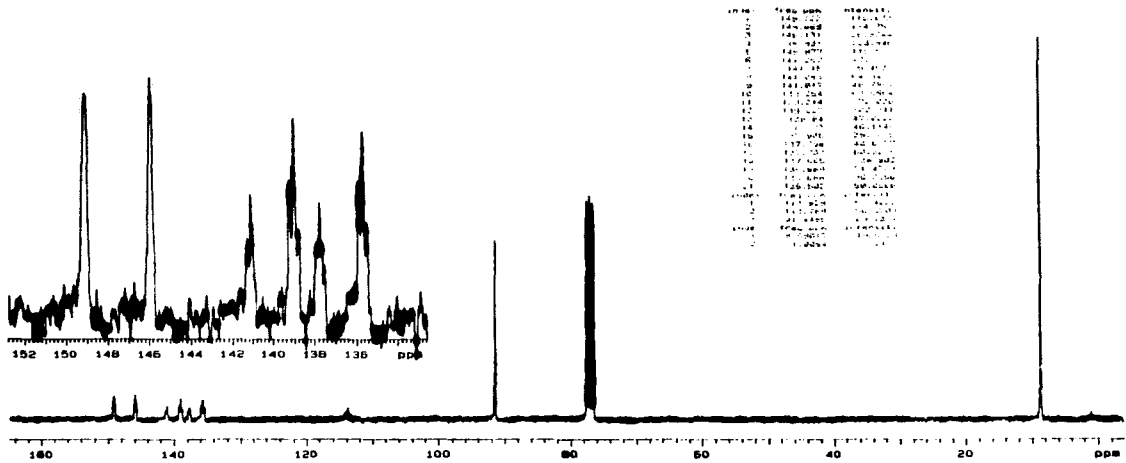


Figura 2. 14. RMN-¹³C de [Cp*Ir(SC₆F₅)₂], en CDCl₃.

2.5.2 [Cp⁺Ir(SC₆F₄H)₂]

Al igual que en el caso anterior con iridio y a diferencia de los compuestos de rodio, en este caso es posible aislar un compuesto monometálico, neutro del tipo:



Para este compuesto, también fué posible determinar las estructuras cristalina y molecular por difracción de rayos X de cristal único, figura 2.15. Los datos de distancias y ángulos de enlace se encuentran en la tabla 2.6. y en el Apéndice II.

Los datos del cristal son los siguientes: triclinico, $a = 8.248(6)$, $b = 11.213(12)$, $c = 14.203(20)$ Å, $\alpha = 107.63(9)$, $\beta = 93.65(9)$, $\gamma = 107.51(7)$, $v = 1176(2)$ Å³, $D_c = 1.948$ g cm⁻³, $z = 2$, grupo espacial $P\bar{1}(C_i^1, \text{No.} 2)$, radiación MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 58.92$ cm⁻¹, $F(000) = 659.85$. Los datos de rayos X en tres dimensiones, fueron tomados a temperatura ambiente, en el intervalo $3.5 < 2\theta < 50^\circ$ en un difractómetro Nicolet R3 4-circular. Se realizaron 3471 reflexiones independientes. El refinamiento converge a una R final de 0.0521.

La estructura molecular muestra un compuesto monomérico de iridio (III), en un ambiente pentacoordinado, que como se mencionó en la sección anterior, ejemplifica uno de los muy pocos casos de compuestos con dicha geometría. En éste se observa una distancia intramolecular Ir-S de 2.323(4) y 2.274(4) Å de los dos grupos tiolato terminales de la molécula. La distancia intermolecular mas corta Ir-S es de 6.00 Å. Los ligantes SC₆F₄H presentan ángulos de aproximadamente 113° y están unidos, uno en forma axial y otro en forma ecuatorial con respecto al plano del

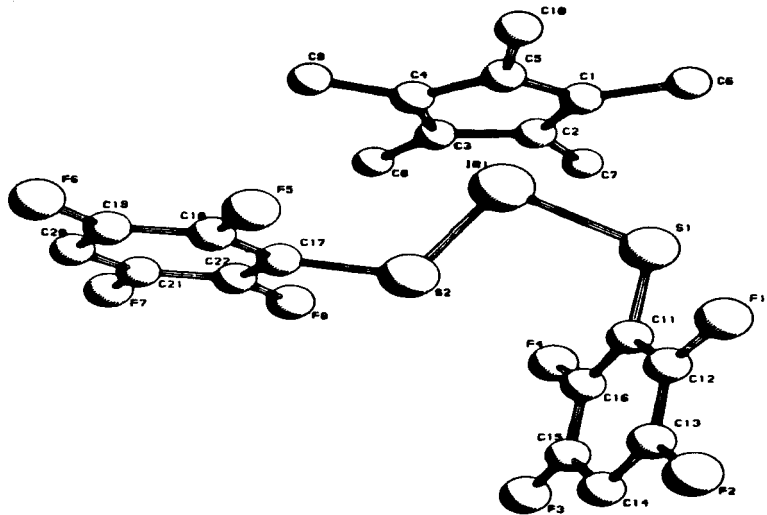


Figura 2.15. Estructura cristalina del complejo $[Cp^*Ir(SCaF_4H)_2]$.

Ir(1)-C(1)	2.178(13)	Ir(1)-S(1)	2.323(4)
Ir(1)-C(2)	2.178(14)	Ir(1)-S(2)	2.274(4)
Ir(1)-C(3)	2.190(17)		
Ir(1)-C(4)	2.228(13)		
Ir(1)-C(5)	2.181(14)		
S(1)-Ir(1)-S(2)	90.8(1)		
Ir(1)-S(1)-C(11)	112.9(4)		
Ir(1)-S(2)-C(17)	112.7(5)		

Tabla 2. 6. Distancias y ángulos de enlace seleccionados del complejo [Cp^{*}Ir(SC₂F₄H)]

anillo Cs del grupo pentametilciclopentadienilo, el cual ocupa aproximadamente tres posiciones de coordinación.

Los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto se muestran en la tabla 2.7, y sugieren que la estructura encontrada en estado sólido es retenida también en disolución. La baja conductividad ($12 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) en acetona, indica que se trata de un compuesto neutro. Asimismo, la espectroscopía de RMN- ^1H muestra sólo un singulete en $\delta = 1.53$ ppm a los protones de los grupos CH_3 del Cp^* , así como un triplete de tripletes en la zona aromática, en $\delta = 6.82$ ppm, asignado al protón para del anillo aromático del grupo fluorotiolato, con $J^3(\text{Hp-Fm}) = 10.5$ Hz y $J^4(\text{Hp-Fo}) = 7.5$ Hz, figura 2.16. En RMN- ^{19}F se observa, al igual que en el compuesto descrito en la sección precedente, que al variar la polaridad del disolvente, figura 2.17 y tabla 2.7, la naturaleza del compuesto es invariante, obteniéndose en todos los casos dos multipletes asociados a los átomos de flúor de las posiciones orto y meta, $\delta = -131$ y -140 ppm respectivamente, los cuales serían de esperarse para el compuesto neutro antes referido.

En resumen, para este compuesto y el descrito en el punto anterior, las observaciones aquí descritas están de acuerdo con los resultados informados en la bibliografía, en el sentido de que para los halogenuros de rodio es más fácil obtener los compuestos catiónicos del tipo $[\text{Cp}^* \text{M}(\mu\text{-X})_3]^+$ que cuando $\text{M} = \text{Ir}^{(27)}$.

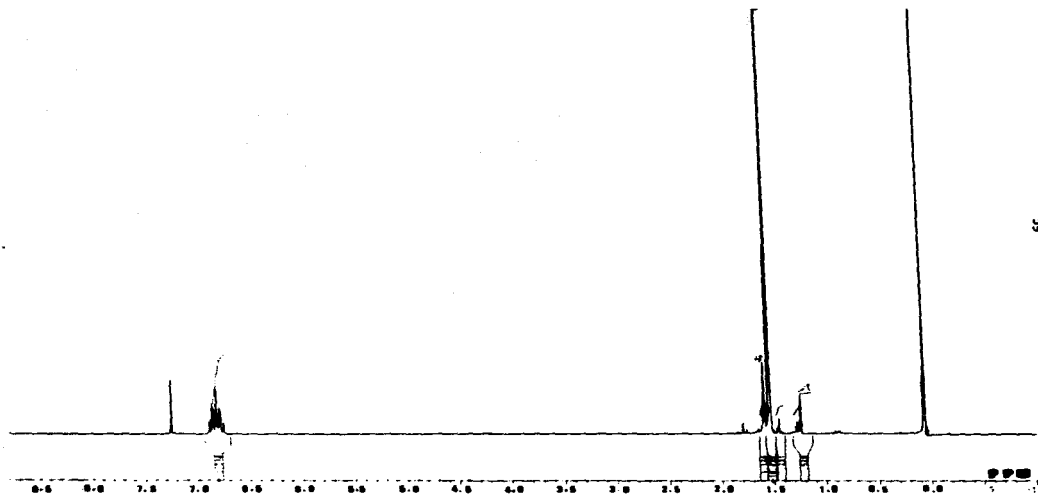


Figura 2. 16. RMN- ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$, en CDCl_3 .

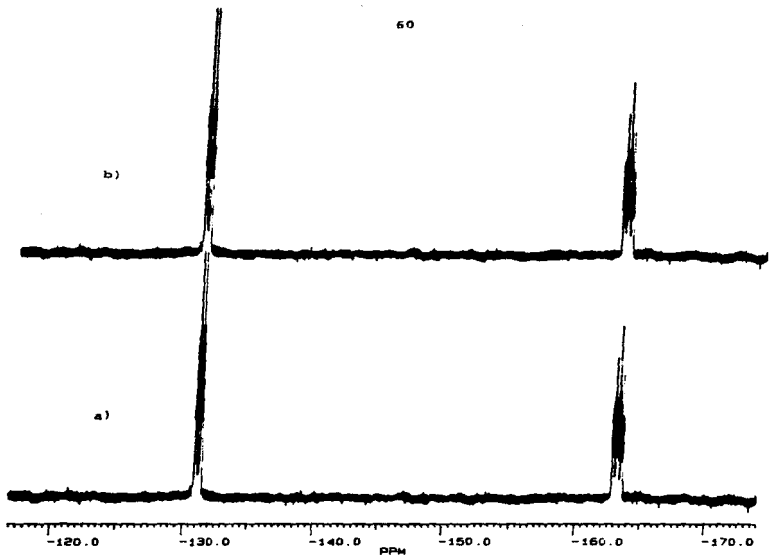


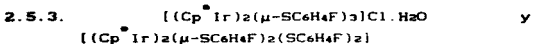
Figura 2. 17. RMN- ^{19}F de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$, en a) Tolueno;
b) acetona.

COLOR	P. FUSION	ANALISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
		%C	%H	%S	
verde - oscuro.	233-235°C	T 38.31	2.48	9.29	12
		E 36.22	2.38	9.19	(Acetona)

RMN- ¹ H δ (ppm)	(CDCl ₃)
	1.53 (s), Me, CsMes, 30 H 6.82 (tt), J ³ (Hp-Fm) 10.5 Hz, J ⁴ (Hp-Fo) 7.5 Hz, 2 H
RMN- ¹⁹ F δ (ppm)	(TOLUENO)
	-131.4 (M), Fo ; -140.0, Fm, SC ₆ F ₄ H
	(ACETONA)
	-133.1 (M), Fo ; -141.3, Fm, SC ₆ F ₄ H
	(ACETONITRILLO)
	-132.0 (M), Fo ; -139.7 (M), Fm, SC ₆ F ₄ H
	(NITROMETANO)
	-134.55 (M), Fo ; -142.2 (M), Fm, SC ₆ F ₄ H

I.R. (cm^{-1}) KBr y Nujol	3060	1385	832	340
	2970	1373	707	295
	2920	1220	462	282
	1625	1170	431	
	1480	905	391	
	1427	880	372	

Tabla 2.7. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
[Cp^{*}Ir(SC₆F₄H)₂]



El compuesto: $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SC_6H_4F)_3]Cl \cdot H_2O$; a diferencia de los obtenidos en los dos casos anteriores con iridio, es un complejo iónico, bimetalico, con tres grupos tiolato-puente y como contralón un cloruro. Dicho compuesto es completamente análogo al derivado de rodio obtenido con el mismo grupo tiolato descrito en la sección 2.4.3. Además de presentar un rasgo común a los derivados de rodio con los otros grupos tiolato, es decir compuestos catiónicos con tres ligantes fluoroaril-tiolato puente.

Los datos analíticos y espectroscópicos de este compuesto se encuentran en la tabla 2.8, donde se observa que el análisis elemental está de acuerdo con la estructura propuesta, el valor de conductividad $(107 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$ es consistente con un electrolito (1:1)⁽¹²³⁾, además este compuesto dió prueba positiva con $AgNO_3$, obteniéndose un precipitado blanco de $AgCl$, lo cual es evidencia de cloruros iónicos y confirma la naturaleza iónica del compuesto aquí descrito. En RMN-¹H se observa un singulete fino en $\delta = 1.40$ ppm asignado a los metilos del Cp^* , que integra para 30 H, en 1.75 ppm otro singulete ancho, el cual se intercambia con D_2O y se asigna al agua de cristalización del complejo, figura 2.18. En la zona aromática de este complejo se observan, en 7.05 ppm, un triplete asignado a los protones meta del anillo aromático del grupo fluoro-aril tiolato, con $J^3(Hm-Fp) = J^3(Hm-Ho) = 9.00$ Hz y en 7.739 ppm un doblete de dobletes, asignado a los protones aromaticos en las posiciones orto del mismo anillo, con una $J^4(Ho-Fp) = 5.00$ Hz. En RMN-¹⁹F se observa un multiplete centrado en $\delta = 114.5$ ppm asignado al F-p. Estas señales observadas y sus respectivas integrales, así como

COLOR	P. FUSION	ANALISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$)
		%C	%H	%Cl	
amarillo	230-233 °C	T 41.87	4.06	3.25	107 (Acetona)
		E 41.68	3.98	3.22	

	(CDCl ₃)
RMN- ¹ H	1.40 (s), Me, C ₅ Mes, 30 H
δ (ppm)	1.75 (s), H ₂ O, 2H
	7.07 (t), J ³ (H _m -F _p) = J ³ (H _m -H _o) = 9.0 Hz, SC ₆ H ₄ F
	7.74 (dd), J ⁴ (H _o -F _p) 5.0 Hz, SC ₆ H ₄ F
RMN- ¹⁹ F	(ACETONA)
δ (ppm)	-114.5 (M), F _p , SC ₆ H ₄ F

I.R.	2960	1153	400
(cm ⁻¹)	2910	1025	345
KBr y	1585	830	
Nujol	1485	810	
	1382	620	
	1220	511	

Tabla 2.8. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
 $[(\text{Cp}^{\bullet}\text{Ir})_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

la multiplicidad observada, similar a la de la figura 2.8, está de acuerdo con el tipo de estructura propuesta, en la que los tres grupos tiolato son totalmente equivalentes.

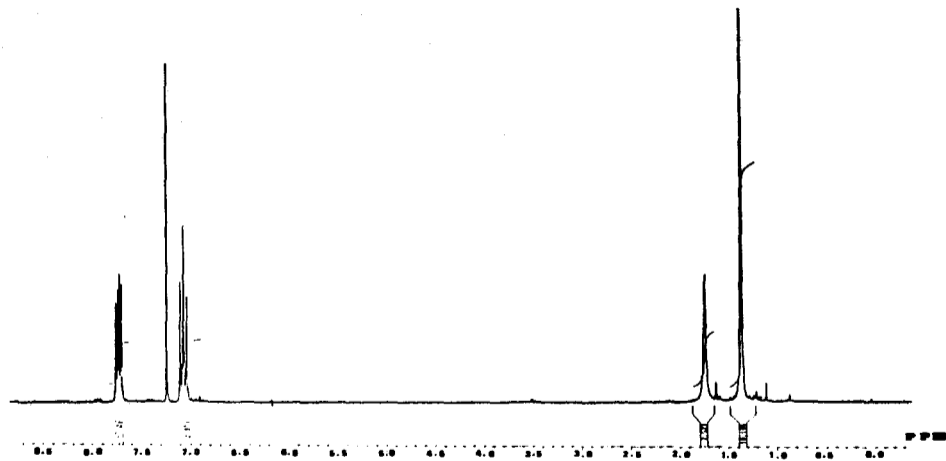


Figura 2. 18. RMN-¹H de [(Cp^{*}Ir)(SC₆H₄F)₂]Cl · H₂O, en CDCl₃.

De la misma reacción es posible aislar un producto, en muy pequeña cantidad, cuyo espectro de RMN-¹H, figura 2.19, muestra una sola señal en $\delta = 1.385$ ppm relacionada con los protones metílicos del anillo Cp^{*}, la zona aromática del mismo espectro es de particular interés, pues se observan dos tripletes en $\delta = 6.77$ y 7.08 ppm, que sugieren dos grupos de m-H, asociados a dos grupos tiolato en ambientes distintos, lo cual es también observado en $\delta = 7.32$ y 7.75 ppm, ambos cuádrupletes asignados a dos tipos diferentes de protones en posiciones orto.

El espectro I.R. de este compuesto es muy similar al del compuesto antes discutido y es esencialmente un no electrolito (9 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$). Sin embargo el análisis elemental de este compuesto no es completamente satisfactorio:

	% C	% H	% F
T	45.42	3.98	6.5
E	39.60	3.98	6.47

El error en carbono, puede ser debido quizás a la combustión incompleta del compuesto, lo cual no es raro en fluoro-carbonos, lo cual ha sido observado en otros compuestos en nuestro grupo, incluso en complejos con determinación estructural.

La formulación propuesta para este subproducto es:



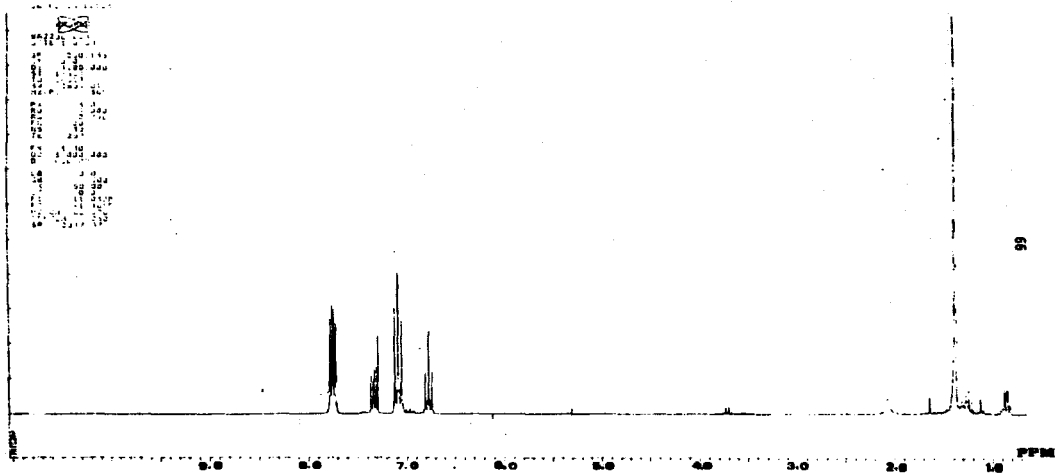
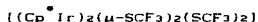


Figura 2. 19. RMN-¹H de [(Cp)Ir]₂(μ-SC₆H₄F)₂(SC₆H₄F)₂, en CDCl₃.

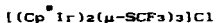
2.5.4 $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SCF_3)_2(SCF_3)_2]$ y $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SCF_3)_3]Cl$.

En este caso, es posible aislar dos productos principales por medio de cromatografía en columna. El primero de ellos de menor polaridad cuyos resultados analíticos y espectroscópicos se condensan en la tabla 2.9. Es un compuesto no conductor, cuyo análisis elemental es consistente con la formulación:



los datos espectroscópicos son también consistentes con dicha formulación. En RMN- ^{19}F es posible observar dos singletes, uno ubicado en $\delta = -35.97$ ppm, asignado al grupo SCF_3 puente y otro singlete en -38.74 ppm, asignado a los grupos SCF_3 terminales, ver figura 2.21., lo cual es congruente con la fórmula propuesta, esto es, un sistema binuclear con grupos trifluorometilatiolato puente y terminales, con un anillo Cp^* sobre cada metal. La equivalencia de dicho anillo queda demostrada mediante RMN- 1H donde se observa un singlete en $\delta = 1.80$ ppm.

Para el compuesto, de mayor polaridad, los datos analíticos y espectroscópicos se presentan en la tabla 2.10., este compuesto es un electrolito (1:1), con un valor de conductividad de $92 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ en acetona, muy cercano al valor informado en la bibliografía, para un electrolito de este tipo ($100-140 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$). En RMN- 1H se observa un singlete en $\delta = 1.80$ ppm, figura 2.22, asignado a los metilos del anillo Cp^* . En RMN- ^{19}F se observa sólo un singlete en $\delta = -33.62$ ppm, asignado a los grupos SCF_3 puente, figura 2.23., con estos datos y considerando el microanálisis elemental respectivo, es posible proponer que la siguiente formulación:



esto es, un compuesto binuclear, iónico, con tres grupos SCF_3^- puente equivalentes y como contra ión un cloruro.

COLOR	P. FUSION	ANÁLISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1}cm^{-2}mol^{-1}$)
		%C	%H	%S	
amarillo	174-178°C.d	T 27.21	2.85	12.10	10 (Acetona)
		E 27.01	2.98	11.88	

$RMN-^1H$	(CDC1 ₃)
δ (ppm)	1.80 (s), Me, CsMes,
$RMN-^{19}F$	(CDC1 ₃)
δ (ppm)	-35.97 (s), SCF_3 (puente)
	-38.74 (s), SCF_3 (terminal)

I. R. (cm^{-1}) KBr	2960	1090
	2915	1070
	2850	1025
	1450	745
	1380	
	1115	

Tabla 2.9. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
 $[(Cp^+ Ir)_2(\mu-SCF_3)_2(SCF_3)_2]$

10-00-4
SPECTRUM VIEW
SPECTRUM WIDTH 5000 0 Hz
CALCULATION TIME 2.734 SEC
ACQUISITION DELAY 0.000 SEC
PULSE WIDTH 12.0 USEC
ACQUISITION TEMPERATURE
NO. OF SCANS 1000
DOUBLE DELTA SCANS ACQUISITION
DATA PROCESSING
PT SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 1 MINUTES

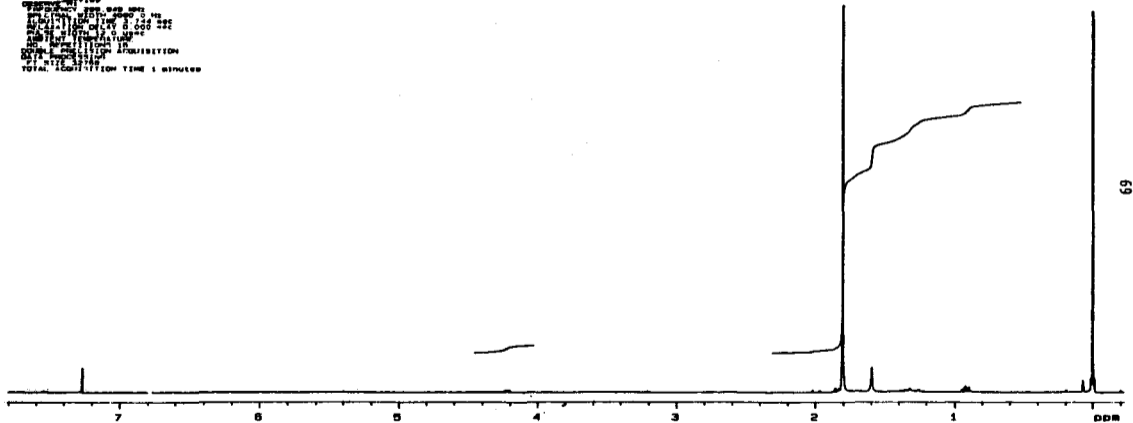
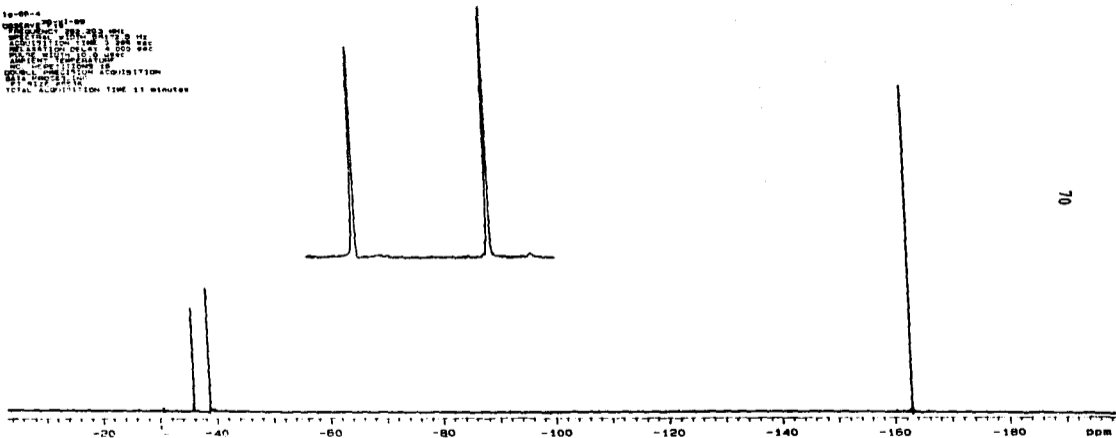


Figura 2. 20. RMN-¹H de [(Cp[•]Ir)₂(μ-SCF₃)₂(SCF₃)₂], en CDCl₃.

10-09-4
CPD 9V 2011-00
PULSED NUC 200 MHz
SPECTRAL WIDTH 81720 Hz
ACQUISITION TIME 1.000 SEC
RELAXATION DELAY 4.000 SEC
PULSE WIDTH 10.000 nSEC
AMPLITUDE TEMPERATURE
NO. OF SCANS 16
DOUBLE CHANNEL ACQUISITION
DATA PROCESSING
PT 417 2011
TOTAL ACQUISITION TIME 11 minutes



70

Figura 2. 21. RMN- ^{19}F de $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-SCF}_3)_2(\text{SCF}_3)_2]$, en CDCl_3 .

COLOR	P. FUSION	ANALISIS ELEMENTAL			CONDUCTIVIDAD ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{mol}^{-1}$)
		%C	%H	%Cl	
amarillo	123-125°C, dc	T 27.30	3.18	3.50	92 (Acetona)
		E 27.32	3.06	3.54	

RMN- ¹ H	(CDCl ₃)
δ (ppm)	1.80 (s), Me, CsMes.
RMN- ¹⁹ F	(CDCl ₃)
δ (ppm)	-33.61 (s), SCF ₃ (puente)

I. R.	2960	1150	748
(cm ⁻¹)	2920	1130	465
KBr y	2860	1100	390
Nujol	1455	1075	
	1380	1040	
	1258	795	

Tabla 2.10. Datos analíticos y espectroscópicos del compuesto
 $[(\text{Cp}^* \text{Ir})_2(\mu\text{-SCF}_3)_2]\text{Cl}$

10-00-0
CP 1000-11-00
ACQUISITION TIME 3.700 SEC
RELAXATION DELAY 0.000 SEC
PULSE PROGRAM 1000
NO. OF SCANS 10
DATA ACQUISITION
91 0128 0100
TOTAL ACQUISITION TIME 1 MINUTES

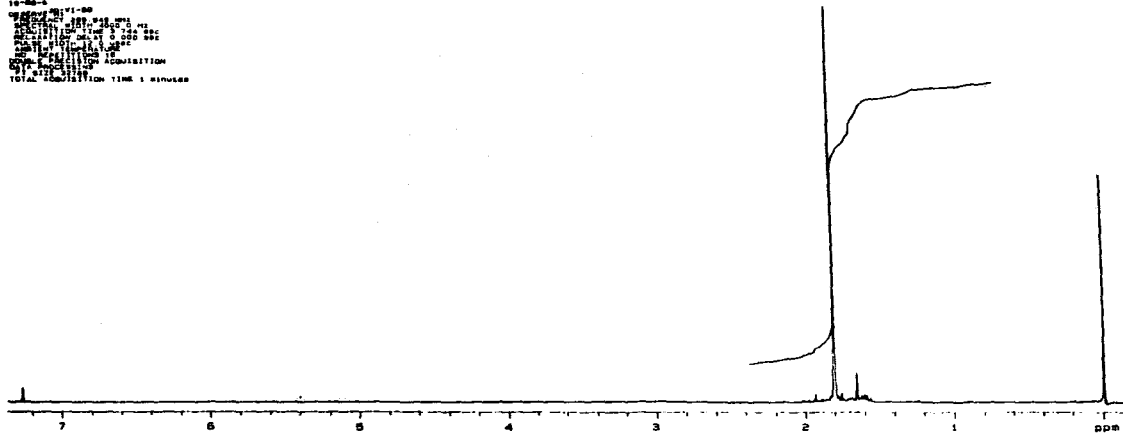


Figura 2. 22. RMN-¹H de ((Cp^{*})Ir)₂(μ-SCF₃)₂Cl, en CDCl₃.

2.6. Análisis Final.

Con el objeto de establecer algunas tendencias en el comportamiento químico de los compuestos aquí sintetizados, a continuación se presenta una sistematización de los resultados y su comparación con algunos de los informados previamente, que presentan características análogas.

Sin duda alguna, uno de los puntos importantes son los resultados de resonancia magnética nuclear, en particular los obtenidos en ^1H , donde se tienen los siguientes desplazamientos químicos (ppm), para los protones de los grupos metilo del anillo Cp^{M} , en compuestos del tipo $[(\text{Cp}^{\text{M}})_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_2]$, representados como [X] y compuestos del tipo $[(\text{Cp}^{\text{M}})_2(\mu\text{-X})_3][\text{Y}]$, representados como [X], donde X representa, según el caso, los ligantes puente y/o terminales:

$\text{M} = \text{Rh}^{(126,127)}$ RMN- ^1H (δ ppm) en CDCl_3 , zona CH_3 , Cp^{M}

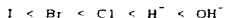
1.90(I) > 1.78 [SCH_3] > 1.74 (CH_3) \approx 1.72 (Br) > 1.60(Cl) > 1.573 [SC_6F_5] > 1.512 [$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$] > 1.43 [OH] > 1.355 [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$] > 1.20 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$).

$\text{M} = \text{Ir}$ RMN- ^1H (δ ppm) en CDCl_3 , zona CH_3 de Cp^{M}

1.81(I) \approx 1.80 (SCF_3) = [SCF_3] > 1.6(Cl) > 1.53 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$) \approx 1.50 (SC_6F_5) > 1.40 [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$] \approx 1.385 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$).

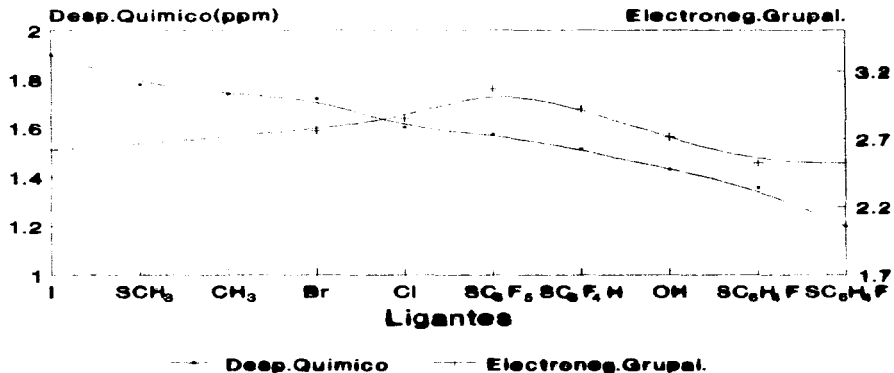
El análisis de estas tendencias, por grupos similares, sugiere que tanto para rodio como iridio, en los compuestos neutros, binucleares con halógenos, los desplazamientos de los compuestos con X = Cl se encuentran a campo alto, esto es, a mayor protección y con X = I los desplazamientos se encuentran a

campo bajo, lo cual no coincide con la secuencia de electronegatividades y lo que implicaría que el derivado clorado fuese el desplazado a bajo campo, ver gráficas 2.1. y 2.2.. Ampliando ahora el espectro al resto de compuestos, observamos que los derivados obtenidos con los grupos pseudohalogeno de esta tesis, desplazan las señales en mayor o menor grado hacia campo alto respecto a los halógenos, esto es a mayor protección, siendo que la electronegatividad grupal de ellos se ubica entre los halógenos⁽⁶⁵⁾, de hecho en las gráficas 2.1. y 2.2 se observa un cruce entre ambas tendencias, debido a no existir una relación directa entre ellas. Sin embargo dicho desplazamiento químico puede ser explicado en función de las características donadoras σ y/o π de estos grupos⁽¹²⁸⁾ conocida como PL o constante del ligante, particularmente para los halógenos se conoce que son donadores σ y π en mayor o menor proporción, los cuales siguen la secuencia:



Si se representan estos datos vs los valores encontrados de desplazamiento químico, ver gráficas 2.3. y 2.4., y considerando que el grupo Cp* un buen receptor π ⁽⁵⁾, se puede proponer que la secuencia encontrada es un reflejo directo de las características donadoras σ y π de los diversos ligantes. Esto permite tener una buena idea cuantitativa de ello, debido al paralelismo encontrado entre ambas tendencias. De acuerdo a las gráficas 2.3. y 2.4. los derivados con $SC_6F_5^-$ y $SC_6F_4H^-$ muestran características donadoras muy similares a Cl^- , pero el grupo $SC_6H_4F^-$ es mejor donador que OH^- . En este sentido, un punto que es interesante es el desplazamiento químico informado para el grupo SCH_3^- que se encuentra entre el I^- y Br^- , esto indica que es muy importante la conjunción de un átomo donador por azufre y un sustituyente alquílico en comparación con un aromático y además fluorado, para incrementar la capacidad donadora de este mismo, lo cual

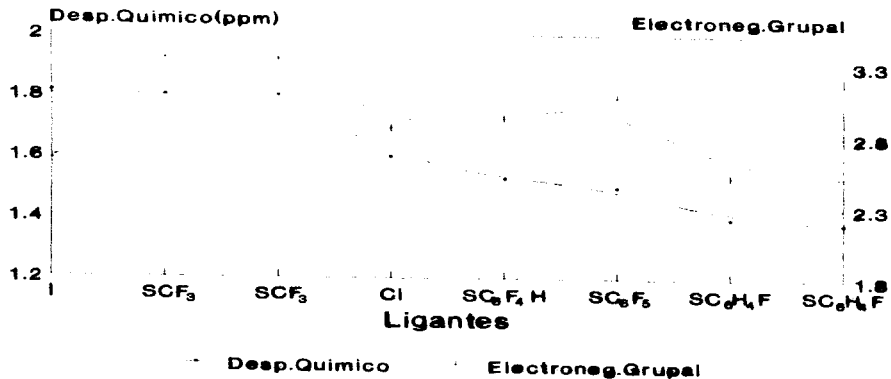
Lig. VS Desp.Quimico VS E.Grupal RMN-¹H, zona CH₃ del Cp', M=Rh



Grafica 2.1

Lig VS Desp.Quimico VS E.Grupal

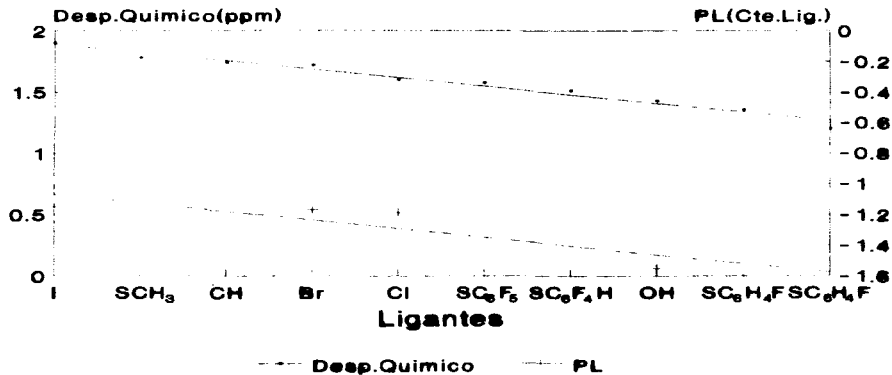
RMN-¹H, zona CH₃ del Cp⁺, M-Ir



Grafica 2.2

Ligantes VS Desp.Quimico VS PL

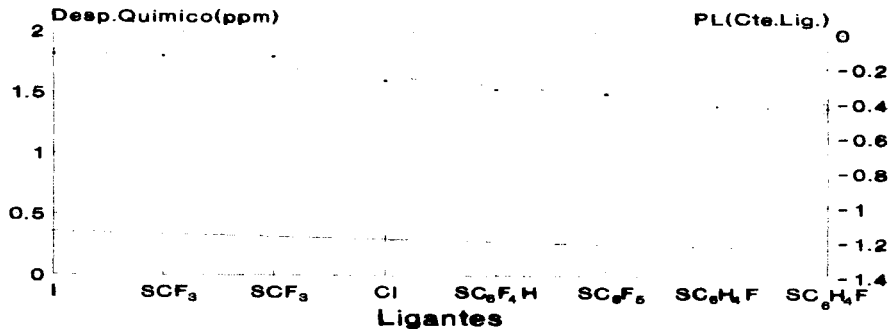
RMN-¹H, zona CH₃ del Cp*, M=Rh



Grafica 2.3

Lig. VS Desp.Quimico Vs PL

RMN-¹H, zona CH₃ del Cp⁺, M=Ir



Desp.Quimico PL

Grafica 2.4

probablemente sea por efecto del aumento en la componente donadora π , por una conjugación con el anillo aromático.

Lo anterior se ve reflejado, en buena proporción, en RMN- ^{13}C , donde empleando los grupos fluoro-tiolato aromáticos de rodio se observa :

i) ^{13}C , zona C_s de Cp^{\bullet} ; δ (ppm): (anión, catión $^{\bullet}$)
 (98.12, 98.98 $^{\bullet}$) [SC_6F_5] > (97.233, 97.914 $^{\bullet}$) [$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$] > (97.8404 $^{\bullet}$) [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$]

ii) ^{13}C , zona CH_3 de Cp^{\bullet} ; δ (ppm).
 8.65 [SC_6F_5] = 8.55 [$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$] = 8.67 [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$].

iii) ^{13}C , zona C-S del grupo SR^- ; δ (ppm).
 114.6 [SC_6F_5] < 121.87 [$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$] < 127.191 [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$].

Es posible deducir de estos datos que existe una tendencia similar a la encontrada en RMN- ^1H : los datos en el inciso (i) muestran que al aumentar la densidad electrónica sobre el metal, por efecto de un buen ligante donador, el metal cede a su vez densidad electrónica hacia el anillo Cp^{\bullet} y una de las consecuencias es el desplazamiento a campo mas alto de las señales del anillo C_s , para el mejor de los donadores ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$).

En el inciso (ii) no se observa un cambio significativo en los desplazamientos químicos de los carbonos de los metilos del Cp^{\bullet} y de hecho no se registra una diferencia entre los metilos del Cp^{\bullet} del catión y los del Cp^{\bullet} del anión, mientras que en la zona del anillo aromático C_s del Cp^{\bullet} , inciso (i), si la hay. Existe una tendencia mas clara en el desplazamiento de la señal del carbono unido al azufre del grupo SR^- , inciso (iii), ya que

el ligante que es el mejor donador de la escala, está mas desprotegido, esto es, se ubica a campo bajo el carbono del grupo SC_6H_4F , en comparación de SC_6H_4H y este, a su vez, que el de SC_6F_5 . Este último, comparado con los otros dos grupos tiolato, sería un donador moderado y por tanto dicho carbono se encuentra a mayor campo.

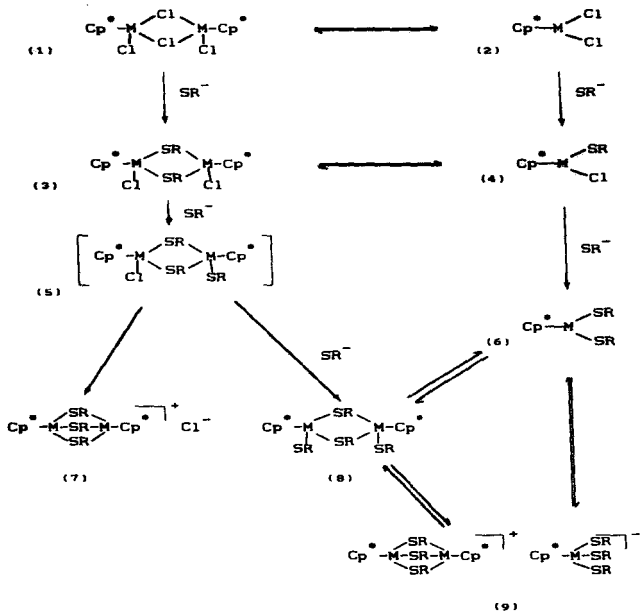
Otro de los aspectos interesantes de este trabajo, es la diversidad de estructuras encontradas, las cuales fueron muy diferentes a las esperadas en las hipótesis de trabajo, para las que se pueden advertir varios factores determinantes de estos sistemas:

a) Ión metálico empleado. - Debido a que en el caso de rodio, se favorecen estructuras fundamentalmente iónicas y en el caso de iridio, dependiendo del tiol empleado, se encuentran estructuras neutras e iónicas.

b) Grupo SR^- utilizado. - Al cambiar el número de átomos de flúor en los diversos ligantes tiolato y con ello cambiar la basicidad de dicho grupo, se logra el estabilizar una especie en particular.

c) Naturaleza del disolvente. - En este tipo de sistemas, se logró identificar la influencia del disolvente en la naturaleza de los compuestos aislados, en el caso de los complejos de rodio se mostró como es posible pasar de una especie iónica a una neutra y viceversa o tener la mezcla de ambas especies, al cambiar la polaridad del disolvente; lo cual no es observado en el caso de iridio, sin embargo es conocido que este último es un metal menos reactivo comparado con rodio.

Algunos de los mecanismos posibles, para la formación de estos compuestos pueden ser:



En el caso de iridio, teniéndose como ligantes SCeFs^- y SCeF_4H^- , se obtienen compuestos del tipo (4), puede considerarse que el mecanismo vía el intermediario (2) fuese el preferido. Sin embargo en el caso de rodio, empleando los mismos ligantes, se obtienen compuestos del tipo (9), los cuales pueden ser explicados vía los compuestos (2), (4) y (6) o vía (3), (5) y (8), es decir, serían posibles ambas rutas. Aunque puede pensarse en un mecanismo común, incluso el paso de (9) a (6) es posible para los complejos de rodio en disolución, dependiendo de la naturaleza del disolvente, sin embargo esto no es factible para el caso de iridio.

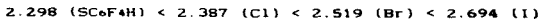
Para ambos metales, rodio e iridio, es posible aislar, en el caso del ligante SCeH_4F , un producto mayoritario del tipo (7) y una muy pequeña cantidad del tipo (8). En principio, la formación de (7) puede proponerse postulando como intermediario el complejo (5), en el que, al ser el grupo $\text{SR} = \text{SCeH}_4\text{F}$ un mejor donador que Cl^- , este podría efectuar un ataque nucleofílico al átomo metálico al que está unido el Cl^- , compitiendo con esta reacción la formación de (8). Esto explica la poca cantidad con que es obtenido este último.

Otro aspecto interesante es el análisis de los resultados cristalográficos de los compuestos aquí informados, comparados con algunas estructuras análogas ya conocidas. Por ejemplo las distancias $\text{Cp}^{\cdot}-\text{M}$, empleando la misma simbología antes usada en las tendencias de RMN, son las siguientes:

$\text{M} = \text{Rh}^{(126,129)}$, distancias en Å (promedio),
 2.115 [OH] < 2.128 (Cl) < 2.146 (Br) < 2.168 (I) < 2.189 [SCeFs^+]
 < 2.19 (SCH₃) = [SCH₃] < 2.218 [SCeFs^-].
 $\text{M} = \text{Ir}^{(126)}$,
 2.132 (Cl) < 2.148 (Br) < 2.172 (I) < 2.187 (SCeF_4H).

Un aspecto importante, especialmente en el caso de rodio, es que un donador, es decir OH^- en el puente, favorece la distancia de enlace mas corta Cp^*-M lo cual es de esperarse al haber mayor densidad electrónica sobre el metal; posteriormente se ubican los halógenos y en el extremo se ubica al grupo SCoF_5^- , lo cual ocurre en forma similar en el caso de iridio con SCoF_4H^- . Estos grupos fluoroazufrados presentan electronegatividades muy similares a los halógenos y son ligeramente mejores donadores. La tendencia en distancias antes referida entre los halógenos ha sido explicada en terminos unicamente de electronegatividad^(129-a), argumentándose un enlace más corto en base a la mayor electronegatividad del cloro y con ello una mayor cercanía del grupo Cp^* al centro metálico.

Sin embargo, la secuencia anterior de distancias puede explicarse en términos estéricos, debido a que en los halógenos se incrementa al aumentar el tamaño de Cl a I y claramente grupos voluminosos como SCoF_5^- y SCoF_4H^- ocuparan el extremo de la escala en comparación con los halógenos. Lo anterior se ve sustentado con los datos de rayos X en el caso de rutenio⁽⁹⁶⁾ con ligantes voluminosos como (SPr^1) y (SPh) , en los que las distancias Cp^*-M son de 2.208 y 2.221 Å respectivamente, valores similares a los obtenidos para los tiolatos fluorados. De hecho, en el compuesto $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu-\text{SCoH}_5)_2]\text{Cl}$, los ligantes puente adoptan una disposición muy similar a la observada en el caso aquí informado con rodio y SCoF_5^- , y se establece que existe una fuerte repulsión estérica entre los anillos aromaticos que hace que dichos anillos se encuentren en posición casi paralela al grupo Cp^* y perpendicular al eje metal-metal mientras que en el caso de iridio se refleja también en tener la distancia mas corta $(\text{Cp}^*\text{M})-\text{X}$ con X terminal en compuestos del tipo $[(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu-\text{X})_2(\text{x})_2]$:



lo cual hace que el ligante Cp^* se aleje por efectos estéricos.

En distancias como Cp^*M a ($\mu-X$) y $Cp^*M \dots MCp^*$, resulta más complicado establecer un comportamiento claro, debido a la diversidad de estructuras, ligantes y distorsiones de los grupos puente por razones estéricas e incluso de empaquetamientos de la red cristalina. En donde en ocasiones, las variaciones observadas en las estructuras son del orden del error experimental.

CAPITULO III. CONCLUSIONES.

-Considerando la hipótesis de trabajo, una conclusión es la factibilidad de sintetizar nuevos compuestos de rodio e iridio con ligantes fluoroazufrados y pentametilciclo-pentadienilo.

-Para la obtención de una especie en particular, resulta importante la consideración de los siguientes factores:

a) Ion metálico empleado. - Como se mostró en el capítulo anterior el cambio de rodio por iridio, influye en forma importante en la naturaleza del compuesto obtenido empleando el mismo grupo fluoroariltiolato. En el caso de rodio con $SC_6F_5^-$ y SC_6F_4H , se obtienen las especies iónicas bimetalicas del tipo: $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SR)_3][Cp^*Rh(SR)_3]$. En el caso de iridio, se obtienen especies neutras monometálicas del tipo: $[Cp^*Ir(SR)_2]$.

b) Grupo SR^- utilizado. - Empleando como ligante al grupo $SC_6H_4F^-$, es posible aislar en forma mayoritaria el compuesto iónico del tipo $[(Cp^*M)_2(\mu-SC_6H_4F)]Cl \cdot H_2O$, para $M=Rh$ e Ir . Es decir, se favorece en forma importante la formación del compuesto bimetalico iónico con el grupo tiolato antes mencionado en comparación con los otros ligantes fluoroazufrados empleados.

c) Naturaleza del disolvente. - Resulto ser un factor determinante, para el comportamiento en disolución, de los complejos de rodio la polaridad del mismo. Dichos complejos presentan estructuras monomericas del tipo $[Cp^*Rh(SR)_2]$. $R = C_6F_5$, C_6F_4H ; en disolventes no polares como tolueno. Mientras que en presencia de disolventes muy polares como metanol se retiene, en el caso de rodio, la estructura iónica determinada en estado

sólido, es decir: $[(Cp^{\bullet}Rh)_2(\mu-SR)_3][Cp^{\bullet}Rh(SR)_3]$, $R = C_6F_5, C_6F_4H$. En disolventes de polaridad intermedia, como acetona, cloroformo, acetonitrilo, se obtienen las mezclas en diversas proporciones de las especies iónica y neutra antes referidas. En donde la labilidad de rodio en comparación con iridio se confirma.

Para el caso de iridio, los complejos $[Cp^{\bullet}Ir(SR)_2]$, $R=C_6F_5$ y C_6F_4H , presentaron siempre el mismo comportamiento en estado sólido y en disolución, siendo totalmente independientes del disolvente utilizado.

- Aunque la naturaleza iónica no es un aspecto extraño en la química de los sistemas $Cp^{\bullet}M$, los complejos aquí informados son los primeros compuestos iónicos con un anión del tipo: $[Cp^{\bullet}Rh(SR)_3]^{-}$, donde $R = C_6F_5$ y C_6F_4H . Además de ser los primeros ejemplos de sistemas binucleares, con ligantes fluoroazufrados, con puente triple y metales nobles.

- Los complejos monometálicos obtenidos en el caso de iridio, del tipo: $[Cp^{\bullet}Ir(SR)_2]$, son también algunos de los escasos ejemplos en su tipo, en donde se tiene al iridio en estado de oxidación (III), en un ambiente pentacoordinado, lo cual sugiere, entre otras cosas, la factibilidad de poder ocupar la sexta posición de coordinación, esto lo hace atractivo para sistemas catalíticos homogéneos.

Los resultados espectroscópicos, particularmente los obtenidos en RMN- 1H sugieren la ubicación de los ligantes pseudohalógeno aquí utilizados, como mejores donadores σ/π , comparados con los mismos halógenos. En aparente contrasentido, a lo que sería de esperarse de acuerdo a la electronegatividad grupal de éstos.

CAPITULO IV . PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Reactivos e instrumentación.

La síntesis de todos los compuestos aquí descritos fueron efectuadas en atmósfera inerte, empleando la técnica Schlenk, en una línea doble de nitrógeno-vacio. Los disolventes empleados fueron de las marcas J.T. Baker y Merck, en grado analítico, los cuales fueron posteriormente purificados y destilados justo antes de su uso. Aunque en la mayoría de los casos no es necesario utilizar atmósfera inerte, los rendimientos y la reproducibilidad de los experimentos, es optimizada con esta metodología.

Las sales $RhCl_3 \cdot xH_2O$ e $IrCl_3 \cdot H_2O$, así como los tioles C_6F_5SH , C_6F_4HSH y C_6H_4FSH , fueron adquiridos de Aldrich. En el caso de SCF_3^- , se preparó la correspondiente sal de plata ($AgSCF_3$), según el método descrito en la bibliografía^(1,30).

En el caso del pentametilciclopentadieno, fue utilizado el adquirido comercialmente en Aldrich, así como el sintetizado en el laboratorio^(1,31). Los derivados $\{[Cp^*M]_2(\mu-Cl)_2Cl_2\}$, fueron preparados de acuerdo a la reacción^(1,32):



en la cual se obtienen buenos rendimientos, M= Rh, 95%; M=Ir, 85% .

Los diversos medios de purificación (gel de sílice, alúmina, celita, etcétera), fueron en todos los casos adquiridos en Merck, empleándose tal como fueron surtidos.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1330, acoplado a una computadora Parkin Elmer 1300, en el Depto. Q. Inorgánica, D.E.Pg. UNAM.

Los microanálisis elementales se realizaron en Galbraith, Laboratories, Inc. E.U.A. y en el servicio de microanálisis de la Universidad de Sheffield, Inglaterra.

Los espectros de resonancia magnética nuclear, fueron obtenidos en diversos equipos:

- ^1H (Varian VXR-300S ; Bruker AM-250).
- ^{19}F (Varian VXR-300S ; Bruker WP-80SY).
- ^{13}C (Varian VXR-300S).

El Varian-300S, del Instituto de Química, UNAM., operando en las frecuencias ^1H (299.949 MHz), ^{19}F (282.203 MHz) y ^{13}C (75.429 MHz) y los Bruker AM-250 y WP-80SY del departamento de química de la Universidad de Sheffield, Inglaterra.

Los espectros de masas, se intentaron obtener en un espectrómetro Hewlett-Packard 5985, del Instituto de Química, UNAM. Por introducción directa e impacto electrónico a 70 eV. En ninguno de los casos pudo obtenerse patrón de fragmentación alguno.

La determinación de estructuras cristalinas por difracción de rayos X de cristal único, fueron realizadas en un

difractómetro Nicolet R3, del departamento de química de la Universidad de Sheffield, Inglaterra.

Los puntos de fusión se determinaron en el intervalo de 20 a 300 °C, en un aparato Fisher-Jones, sin corrección.

Las determinaciones de conductividad, fueron efectuadas en un conductímetro YSI-32 digital, con una celda YSI-3403, con K=1.

Las técnicas de cristalización utilizadas fueron fundamentalmente la de difusión líquido-líquido, líquido-vapor y la evaporación de disoluciones⁽¹³⁴⁾.

4.2. Síntesis de compuestos de rodio.

4.2.1. Síntesis de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6F_5)_3][Cp^*Rh(SC_6F_5)_3]$.

Se coloca 1.0 g (1.617 mmol) de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, en un matraz Schlenk, disuelto en 10 ml de $CHCl_3$ y se agrega 2.4488 g (4.044 mmol) de $Pb(SC_6F_5)_2$ en suspensión, en 20 ml del mismo disolvente. Obteniéndose cambios en coloración inmediatos, de rojo a verde oscuro, después de 30 minutos de reacción con agitación continua la coloración es café-verdosa. Se deja con agitación constante, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Posteriormente se filtra con cánula y con presión de nitrógeno, se lava el residuo ($PbCl_2$), con 10 ml adicionales de $CHCl_3$. El filtrado se concentra al vacío, con nitrógeno líquido. Una vez concentrado se purifica mediante cromatografía en columna, con gel de sílice, eluyendo con cloroformo, de esta forma se elimina una impureza amarilla y se colecta la fracción verdosa, la cual se concentra nuevamente hasta sequedad. El compuesto así obtenido se seca por 24 horas al vacío, a temperatura ambiente. El

complejo finalmente presenta un color verde-olivo, con punto de fusión 160-163°C, cuyo análisis elemental es:

	%C	%H	%S
T	41.52	2.37	10.07
E	42.14	2.47	10.00

rendimiento: 90 % .

4.2.2. Síntesis de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6F_4H)] [Cp^*Rh(SC_6F_4H)]$.

Se coloca 1.0 g (1.617 mmol) de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, en un matraz Schlenk, disuelto en 20 ml de $CHCl_3$, se agregan 2.3033 g (4.044 mmol) de $Pb(SC_6F_4H)_2$ sólido, obteniéndose un cambio de color casi inmediato de rojo vino a café verdoso, mismo que se hace cada vez más oscuro conforme avanza el tiempo de reacción . El sistema se deja durante 30 horas, con agitación constante a temperatura ambiente. Se filtra con canula, con presión de nitrógeno, lavandose el residuo ($PbCl_2$) con dos porciones de 5 ml de $CHCl_3$. El filtrado se concentra al vacío, una vez concentrado se purifica mediante cromatografía en columna, con gel de sílice, eluyendo con cloroformo, de esta forma se elimina una impureza amarilla y se colecta la fracción verdosa, se lleva a sequedad con vacío y nitrógeno líquido. El compuesto así obtenido presenta una coloración café oscura en estado sólido, punto de fusión 157-160 °C, conductividad $91 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, el análisis elemental obtenido:

	%C	%H	%S
T	44.01	2.85	10.6
E	44.38	2.90	10.5

rendimiento: 89 % .

4.2.3. Síntesis de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6H_4F)_2(SC_6H_4F)_2]$ y de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6H_4F)_2]Cl \cdot H_2O$.

Se coloca 1.00 g (1.617 mmol) de $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, en un matraz Schlenk, disuelto en 20 ml de $CHCl_3$, se agregan 1.4934 g (3.235 mmol) de $Pb(SC_6H_4F)_2$ como sólido, ambos reactivos se hacen interaccionar con agitación constante, la coloración inicial de la mezcla de reacción cambia de rojo vino a anaranjado. Después de 48 horas de reacción a temperatura ambiente, con agitación continua, el color de la reacción es zanahoria. Se filtra con canula y presión de nitrógeno, se lava el residuo con 5 fracciones de 10 ml, al filtrado se le reduce el volumen hasta aproximadamente 5ml; posteriormente se introduce el concentrado a una columna de gel de sílice, eluyendo inicialmente con cloroformo obteniéndose una fracción café-naranja del compuesto minoritario:



Posteriormente, la columna se eluye, incrementando la polaridad con acetona y luego con EtOH (1:1), con lo que se eluye una segunda fracción muy abundante, la cual se concentra al vacío, se redissuelve en $CHCl_3$ y se filtra a través de celita, llevándose a sequedad, se seca por 24 horas al alto vacío. Este

producto presenta la formulación:



el cual descompone sin fundir, aproximadamente a 220 °C, conductividad de 98 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ cuyo análisis elemental es:

	%C	%H	%Cl
T	50.08	4.86	3.89
E	49.97	4.97	3.72

rendimiento: 87 % .

A partir de este compuesto, puede ser preparado el análogo $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SC_6H_4F)_3]PF_6$, haciendo reaccionar proporciones estequiométricas (1:1) de dicho compuesto con NH_4PF_6 en acetona, donde precipita NH_4Cl , se filtra y el filtrado es concentrado al vacío obteniéndose un residuo anaranjado, el cual mostró tener la estructura antes referida.

4.2.4. Intentos de reacción entre $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$ y $AgSCF_3$.

En este caso pudieron ser aislados cuatro compuestos, sin embargo la caracterización de ellos, a pesar de contar con elementos espectroscópicos, no pudo ser efectuada en forma inequívoca debido a la complejidad de los resultados; al parecer en algunos de los casos ocurre la fluoración del anillo Cp^* por parte del $AgSCF_3$ y/o la introducción de grupos SCF_3^- en dicho anillo. A continuación se describe un procedimiento típico, de los varios realizados, en los que se variaron las proporciones estequiométricas, tiempos de reacción, disolvente, temperatura, etcétera, obteniéndose en la mayoría de los casos los mismos intermediarios.

Se colocan en un matraz Schlenk 0.6977 g (1.128 mmol) del dímero $[(Cp^*Rh)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$ y se suspende en 20 ml de acetona, se le agregan 0.9480 g (4.537 mmol) de $AgSCF_3$ disuelto en 15 ml del mismo disolvente; los cambios en coloración ocurren rápidamente de una coloración vino a una anaranjada. Después de 48 horas de reacción a temperatura ambiente con agitación constante, se tiene una suspensión de color anaranjada. Se filtra con cánula bajo nitrógeno y el residuo se extrae con dos porciones de acetona de 10 ml y se incorporan al filtrado, se concentra a sequedad al vacío con (nitrógeno líquido). Posteriormente dicho residuo 0.8308 g, se divide en cuatro porciones iguales y se les purifica mediante cromatografía en capa fina, obteniéndose cuatro fracciones, en las siguientes cantidades y orden ascendente de polaridad: (1) amarilla, 20.5 mg ; (2) amarilla, 39.4 mg ; (3) amarilla, 10 mg ; (4) mostaza, 0.462 g.

4.3. Síntesis de compuestos de iridio

4.3.1. Síntesis de $(Cp^*Ir(SCeF_5)_2)$

Se coloca en un matraz Schlenk 1.00 g (1.255 mmol) del complejo $\{(Cp^*Ir)_2(\mu-Cl)_2Cl_2\}$, disuelto en 20 ml de $CHCl_3$ recién destilado, se le agrega 1.5199 g (2.510 mmol) de $Pb(SCeF_5)_2$ suspendido en 15 ml del mismo disolvente. Se presentan cambios de coloración desde el momento de la interacción de ambos reactivos, los cuales son de naranja a verde-azul oscuro, este último se hace cada vez más oscuro al transcurrir el tiempo de reacción. Se continúa con agitación constante durante 8 horas, a temperatura ambiente. Se filtra con cánula y presión de nitrógeno, el residuo es lavado con dos fracciones más del mismo disolvente, las aguas de lavado se incorporan al filtrado y se concentran hasta aproximadamente 5 ml con vacío y nitrógeno líquido. El concentrado es purificado mediante cromatografía en columna, eluyendo con $CHCl_3$, permaneciendo en la columna una impureza amarilla. Se colecta la fracción verde-azul y se concentra nuevamente al vacío hasta sequedad, obteniéndose un residuo verde oscuro el cual es secado al vacío, a temperatura ambiente por cuatro horas, el producto así preparado, funde a 220-222 °C, es esencialmente no conductor: $15 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ en acetona. El análisis elemental obtenido es:

	%C	%H	%S
T	36.41	2.08	8.83
E	36.15	2.10	8.80

rendimiento: 90 % .

4.3.2. Síntesis de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SCeF}_4\text{H})_2]$.

Se coloca 0.600 g (0.9707 mmol) del dímero $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ en un matraz Schlenk y se le hacen reaccionar con 1.1055 g (1.941 mmol) de $\text{Pb}(\text{SCeF}_4\text{H})_2$, el primero disuelto en aproximadamente 20 ml de CHCl_3 y el segundo es agregado como sólido. Ocurre un cambio de coloración de naranja a café-verdoso en forma inmediata, el cual se va haciendo cada vez más oscuro conforme avanza la reacción durante la primera hora. La reacción se deja con agitación constante, a temperatura ambiente durante 8 horas. Se filtra con cánula y se lava el residuo (PbCl_2) con dos fracciones de 8 ml de CHCl_3 , las cuales se incorporan al filtrado y son concentradas hasta un volumen aproximado de 5 ml. Dicho concentrado es purificado a través de una columna de gel de sílice y eluido con mezclas de CHCl_3 -acetona, colectándose la fracción verde-azul y permaneciendo en la columna algunas impurezas de color amarillo. La fracción referida es concentrada al vacío hasta sequedad y es secada por 24 horas al vacío, a temperatura ambiente. La coloración del producto obtenido en estado sólido es verde oscura, con un punto de fusión de 233-235 °C, el cual es un no electrolito en disolución ($12 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ en acetona). El análisis elemental obtenido para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	38.31	2.48	9.29
E	36.22	2.38	9.19

rendimiento: 85 % .

4.3.3. Síntesis de $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SC_6H_4F)_2(SC_6H_4F)_2]$ y de $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SC_6H_4F)_3]Cl$

Se coloca en un matraz Schlenk 0.600 g (0.753 mmol) del dímero $[(Cp^*Ir)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, disuelto en 25 ml de cloroformo recién destilado, se le agrega 0.6951 g (1.506 mmol) de $Pb(SC_6H_4F)_2$, la coloración cambia de anaranjado a amarillo en los primeros minutos de la reacción, con agitación constante a temperatura ambiente. Rápidamente la coloración adquiere diversas tonalidades de amarillo (mostaza, limón) en la primera hora de reacción. Se deja la reacción por 24 horas, posteriormente se filtra con cánula bajo atmósfera inerte, se extrae el residuo 3 veces con porciones de 8 ml de cloroformo, los lavados se incorporan a las aguas madres, hasta un volumen aproximado de 6 ml. El concentrado es purificado en una columna de sílica-gel y se eluye con acetona, con lo cual se logra separar un producto minoritario de color amarillo; incrementando la polaridad con mezclas de acetona-etanol es posible eluir un segundo producto en mayor cantidad. Ambas fracciones son concentradas y secadas al vacío durante 24 horas, a temperatura ambiente.

El primero de ellos (minoritario), es un no conductor, cuya formulación es: $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SC_6H_4F)_2(SC_6H_4F)_2]$. Cuyo análisis elemental es:

	%C	%H	%Cl
T	45.42	3.98	6.50
E	39.60	3.98	6.47

rendimiento: 5 % .

El segundo producto (mayoritario), cuya formulación es: $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SC_6H_4F)_3]Cl \cdot H_2O$, es un electrolito (1:1) en acetona ($107 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), cuyo análisis elemental es:

	%C	%H	%Cl
T	41.87	4.06	3.25
E	41.68	3.98	3.22

rendimiento: 70 % .

4.3.4. Síntesis de $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SCF_3)_2(SCF_3)_2]$ y de $[(Cp^*Ir)_2(\mu-SCF_3)_3]Cl$.

En un matraz Schlenk se colocan 0.6532 g (0.8199 mmol) del compuesto $[(Cp^*Ir)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$, disuelto en 25 ml de $CHCl_3$ recién destilado, al cual se le adiciona 0.6853 g (3.279 mmol) de $AgSCF_3$ suspendido en 20 ml de cloroformo, no se observan cambios inmediatos en coloración, la reacción se deja con agitación constante a temperatura ambiente, en atmósfera inerte y al abrigo de la luz. Después de tres horas de reacción en dichas condiciones, la coloración a cambiado del anaranjado original a amarillo, después de 5 horas es precipitado amarillo limón y finalmente amarillo paja, con la presencia de un amarillo abundante del mismo tono. La reacción se efectúa por un tiempo total de 48 horas. Transcurrido este tiempo se filtra en condiciones de poca iluminación y con canula bajo presión de nitrógeno, el residuo se lava tres veces con 10 ml de cloroformo, obteniéndose un residuo blanco y un filtrado amarillo

el cual es concentrado hasta un volumen aproximado de 8 ml. Al concentrado se le purifica empleando una columna de silica-gel y eluyendo inicialmente con cloroformo, con lo cual se obtiene una fracción de baja polaridad y una segunda fracción de mayor polaridad, la cual es eluida con mezclas de cloroformo acetona. Se concentran ambas fracciones y se secan al vacío por 24 horas. El compuesto de menor polaridad mostro ser un complejo dimerico, neutro: $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-SCF}_3)_2(\text{SCF}_3)_2\}$, con un rendimiento del 4%. El compuesto de mayor polaridad (mayoritario), resultó ser el derivado iónico: $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-SCF}_3)_3\}\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, con un rendimiento del 32%, el análisis elemental de este último es:

	%C	%H	%Cl
T	27.30	3.18	3.50
E	27.32	3.06	3.54

CAPITULO V BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kealy, T.J.; Paulson, P.L. Nature. 1951. 168. 1039.
- 2.- Powell, P. Organometallic Chemistry. 2ª Edición. p.278-304. Chapman and Hall. 1988.
- 3.- Maitlis, P.M. Acc.Chem.Res. 1978. 11. 301.
- 4.- Maitlis, P.M. Adv.Inorg.Chem. 1979. 33. 173. 31.
- 5.- Maitlis, P.M. Coord.Chem.Rev. 1982. 43. 377.
- 6.- Maitlis, P.M. Chem.Soc.Rev. 1981. 10. 1.
- 7.- a) Cruz-Garritz, D.; Sosa, P.; Torrens, H.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1989. 419. b) Catalá, R. M.; Cruz-Garritz, D.; Sosa, P.; Terreros, P.; Torrens, H.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L. J.Organomet.Chem. 1989. 359. 219.
- 8.- a) Royo, M.; Pastor, E.; Oro, L. A.; Torrens, H.; Cruz-Garritz, D. An.Quim. 1984. 80. 406. b) Claver, C.; Masdeu, A. M.; Ruiz, N.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; Aprenda, M. C.; Oro, L. A.; Garcia-Alejandre, J.; Torrens, H. J.Organomet.Chem. 1990. 398. 177.
- 9.- Bordwell, F. G.; Baush, M. J. J.Am.Chem.Soc. 1983. 105. 6188.
- 10.- Calobre, D. C.; Hubbard, J. L.; Blevins, C. H.; Campbell, A. C.; Lichtenberger, D. L. J.Am.Chem.Soc. 1981. 103. 6839.
- 11.- Libit, L.; Hoffmann, R. J.Am.Chem.Soc. 1974. 96. 1370.
- 12.- Schmitz, D.; Fleischhauer, J.; Meier, U.; Schlieker, W.; Schmitt, G. J.Organomet.Chem. 1981. 205. 381.
- 13.- Miller, E. J.; Landon, S. J.; Brill, T. B. Organometallics. 1985. 4. 533.
- 14.- Haaland, A. Acc.Chem.Res. 1979. 12. 415.
- 15.- Paneque, M.; Maitlis, P.M. J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 1989. 105.
- 16.- Ver por ejemplo: Chetcuti, M. J.; De Liberto, L. A.; Fanwick, P. E.; Grant, B. E. Inorg.Chem. 1990. 29. 1295.

- 17.- Kang, J. W.; Maitlis, P. M. J. Am. Chem. Soc. 1968. 90. 3259.
- 18.- Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M. J. Am. Chem. Soc. 1969. 91. 5970.
- 19.- Paquette, L. A.; Krow, G. R. Tetrahedron Lett. 1968. 17. 2139.
- 20.- Comprehensive Organometallic Chemistry. Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Editores. Pergamon. Londres. 1982. Vol.5. p. 277-541.
- 21.- Kang, J. W.; Maitlis, P. M. J. Organomet. Chem. 1971. 30. 127.
- 22.- Nutton, A.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981. 1997.
- 23.- White, C.; Thompson, S. J.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. 1654.
- 24.- White, C.; Thompson, S. J.; Maitlis, P. M. J. Organomet. Chem. 1977. 127. 415.
- 25.- White, C.; Oliver, A. J.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973. 1901.
- 26.- Nutton, A.; Bailey, P. M.; Maitlis, P. M. J. Organomet. Chem. 1981. 213. 313.
- 27.- Valderrama, M.; Scotti, M.; Campos, P.; Sariego, R.; Peters, K.; von Schering, H. G.; Werner, H. New J. Chem. 1988. 12. 633.
- 28.- Gill, D. S.; White, C.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978. 617.
- 29.- Lee, H. B.; Moseley, K.; White, C.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. 2322.
- 30.- Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Yarrow, D. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. 2084.
- 31.- Smith, A. K.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976. 1773.
- 32.- Millan, A.; Towns, E.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. 673.
- 33.- Cook, J.; Hamlin, J. E.; Nutton, A.; Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981. 2342.

- 34.- Grundy, S. L.; Smith, A. J.; Adams, H.; Maitlis, P. M. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1984. 1747.
- 35.- Grundy, S. L.; Maitlis, P. M. J.Organomet.Chem. 1984 272. 265.
- 36.- Russell, M. J. H.; White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1978. 849.
- 37.- King, R. B.; Eggers, C. A. Inorg.Chem. 1968. 7. 340.
- 38.- Connelly, N. G.; Johnson, G. A.; Kelly, B. A.; Woodward, P. J.Chem.Soc.,Chem.Commun.Commun. 1977. 436.
- 39.- Ryan, R. R.; Eller, P. G.; Kubas, G. J. Inorg.Chem. 1976. 15. 797.
- 40.- Robertson, D. R.; Stephenson, T. A. J.Organomet.Chem. 1976. 107. C46.
- 41.- Robertson, D. R.; Stephenson, T. A. J.Chem.Soc.,Dalton 1978. 486.
- 42.- Connelly, N. G.; Johnson, G. A. J.Chem.Soc.,Dalton. 1978. 1375.
- 43.- Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D.; Bonaud, S. H.; Grandjean, D. J.Organomet.Chem. 1986. 301. 401.
- 44.- Oro, L. A.; Carmona, D.; Lamata, M. P.; Foces-Foces, C Cano, F. H. Inorg.Chim.Acta. 1985. 97. 19.
- 45.- Oro, L. A.; Carmona, D.; Lamata, M. P.; Aprenda, M. C.; Foces-Foces, C; Cano, F. H.; Maitlis, P. M. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1984. 1823.
- 46.- Oro, L. A.; Carmona, D.; Reyes,J.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1986. 31.
- 47.- Oro, L. A.; Carmona, D.; Reyes,J.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. Inorg.Chim.Acta. 1986. 112. 35.
- 48.- Carmona, D.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Puebla, M. P.; Ruiz, J; Maitlis, P. M. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1987. 639.
- 49.- Pinillos, T.; Jaruata, M. P.; Carmona, D.; Oro, L. A.; Aprenda, M. C.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1989. 1987.

- 50.- Einstein, F. W.; Jones, R. H.; Zhang, X.; Yan, X.; Nagelkerke, R.; Sutton, D. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. 1424.
- 51.- Hockett, S. C.; Miller, L. L.; Jacobson, R. A.; Angelici, R. J. Organometallics, 1988. 7. 686.
- 52.- Chen, J.; Angelici, R. J. Organometallics, 1989. 8. 2277.
- 53.- Ogiluy, A. E.; Skaugset, A. E.; Rauchfuss, T. B. Organometallics, 1989. 8. 2739.
- 54.- Skaugset, A. E.; Rauchfuss, T. B.; Stern, C. L. Organometallics, 1990. 112. 2432.
- 55.- Glueck, D. S.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1989. 111. 2719.
- 56.- Klein, D. P.; Bergman, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1989. 111. 3079.
- 57.- Vázquez de M. A.; Gómez, M.; Isobe, K.; Taylor, B. F.; Mann, B. E.; Maitlis, P. M. Organometallics, 1984. 3. 1724.
- 58.- Gómez, M.; Yarrow, P. I.; Robinson, D. J.; Maitlis, P. M. J. Organomet. Chem. 1985. 279. 115.
- 59.- Sunley, G. J.; Manateau, P. del C.; Adams, H.; Bailey, N. Maitlis, P. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. 2415.
- 60.- Klingert, B.; Werner, H. J. Organomet. Chem. 1987. 333. 119.
- 61.- Klingert, B.; Rheingold, A. L.; Werner, H. Inorg. Chem. 1988. 27. 1354.
- 62.- Klein, D. P.; Kloster, G. M.; Bergman, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1990. 112. 2022.
- 63.- Ozawa, Y.; Hayashi, Y.; Isobe, K. Chem. Lett. 1990. 249.
- 64.- Brunner, H.; Janicz, N.; Wacter, J.; Neumann, H. P.; Nuber, B.; Ziegler, M. J. Organomet. Chem. 1990. 388. 203.
- 65.- Cruz-Garriz, D.; Chamizo, J. A.; Cruz, M.; Torrens, H. Rev. Soc. Quím. Mex. 1989. 33. 1. 18.
- 66.- Faraone, F.; Marsala, V.; Tresoldi, G. J. Organomet. Chem. 1978. 152. 337.
- 67.- Jones, W. D.; Dutweiler, R. P.; Feher, F. J. Inorg. Chem. 1990. 29. 1505.
- 68.- Bergman, R. J. Organomet. Chem. 1990. 400. 273.

- 69.- Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1983. 105. 3929.
- 70.- Hoyano, J. K.; Mc Master, A. D.; Graham, W. A. G. J. Am. Chem. Soc. 1983. 105. 3929.
- 71.- Feher, F. J.; Jones, W. D. J. Am. Chem. Soc. 1984. 106. 1650.
- 72.- Wax, M. J.; Stryker, J. M.; Buchanan, J. M.; Kovac, C. A. Bergman, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1984. 106. 1121.
- 73.- Knox, S. A. R. Pure Appl. Chem. 1984. 56. 1. 81.
- 74.- Jones, W. D.; Feher, F. J. Acc. Chem. Res. 1989. 22. 91.
- 75.- Boolj, M.; Kiers, N. H.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Smets, W. J. J.; Spek, A. L. Organometallics. 1989. 8. 2454.
- 76.- Wakefield, J. B.; Stryker, J. M. Organometallics. 1990. 9. 2428.
- 77.- Kölle, U.; Khonzami, F.; Fuss, B. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1982. 21. 2. 132.
- 78.- Kölle, U.; Fuss, B. Chem. Ber. 1984. 117. 743.
- 79.- Kölle, U.; Fuss, B. Chem. Ber. 1984. 117. 753.
- 80.- Werner, H.; Kolb, O.; Shubert, U.; Ackermann, K. Chem. Ber. 1985. 118. 59.
- 81.- Werner, H.; Kolb, O. Chem. Ber. 1985. 118. 880.
- 82.- Koelle, U.; Fuss, B.; Belting, M.; Raabe, E. Organometallics. 1986. 5. 980.
- 83.- Olson, W. L.; Dahl, L. F. Acta Cryst. 1986. C42. 541.
- 84.- Shaver, A.; Soo Lum, B.; Bird, P.; Livingstone, E.; Schwetznier, M. Inorg. Chem. 1990. 29. 1832.
- 85.- King, R. B.; Treichel, P. M.; Stone, F. G. A. J. Am. Chem. Soc. 1961. 83. 600.
- 86.- Davison, J. L.; Sharp, D. W. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. 813.
- 87.- Shaver, A.; Morris, S.; Turrin, R.; Day, V. W. Inorg. Chem. 1990. 29. 3622.
- 88.- Lentz, D.; Pötter, B. J. Organomet. Chem. 1987. 337. 393.
- 89.- Lentz, D.; Marschall, R. Chem. Ber. 1990. 123. 467.
- 90.- Oshima, N.; Susuki, H.; Moro-oka, Y. Chem. Lett. 1984. 1161.

- 91.- Algibirhio, F. I. y Maitlis, P. M. comunicación personal.
- 92.- Conroy-Lewis, F. M.; Simpson, S. J. J.Organomet.Chem. 1987. 322. 221.
- 93.- Kœelle, U.; Kossakowski, J. J.Organomet.Chem. 1989. 362. 383.
- 94.- Kœelle, U.; Kossakowski, J. Inorg.Chim.Acta. 1989. 164. 23.
- 95.- Hidai, M.; Imagawa, K.; Mizobe, Y.; Cheng, G.; Wakatzuki, Y.; Yamazaki, H. Chem.Lett. 1986. 1299.
- 96.- Dev, S.; Imagawa, K.; Mizobe, Y.; Cheng, G.; Wakatzuki, Y.; Yamazaki, H.; Hidai, M. Organometallics. 1989. 8. 1232.
- 97.- Dev, S.; Mizobe, Y.; Hidai, M. Inorg.Chem. 1990. 29. 4797.
- 98.- Fagan, P. J.; Mahoney, W. S.; Calabrese, J. C.; Williams, I. D. Organometallics. 1990. 9. 1843.
- 99.- Cabeza, J. A.; Smith, A. J.; Adams, H.; Maitlis, P. M. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1986. 1155.
- 100.- Balakrishnan, P. V.; Maitlis, P. M. J.Chem.Soc. (A). 1971. 1715.
- 101.- Taylor, S. H.; Maitlis, P. M. J.Organomet.Chem. 1977. 139. 121.
- 102.- Roth, S.; Ramamoorthy, P.; Sharp, P. R. Inorg.Chem. 1990. 29. 3345.
- 103.- Mc Crindle, R. M.; Ferguson, G.; Arsenault, G. J.; Smith, M. J. H.; Mc Alees, A. J.; Ruhl, B. L. J.Organomet.Chem. 1990. 390. 121.
- 104.- Manriquez, J. M.; Fagan, P. J.; Marks, T. J. J.Am.Chem.Soc. 1978. 100. 12. 3939.
- 105.- Manriquez, J. M.; Fagan, P. J.; Marks, T. J.; Vollmer, S. J.; Day, S.C.; Day, V. W. J.Am.Chem.Soc. 1979. 101. 17. 5075.
- 106.- Zalkin, A.; Henly, T. J.; Andersen, R. A. Acta.Cryst. 1987. C43. 233.
- 107.- Lin, Z.; Brock, C. P.; Marks, T. J. Inorg.Chim.Acta. 1988. 141. 145.
- 108.- Hillhouse, G. L.; Bulls, A. R.; Santarsiero, B. D.; Bercaw, J. E. Organometallics. 1988. 7. 1309.

- 109.- Watson, P. L.; Whitney, J. F.; Harlow, R. L. Inorg.Chem. 1981. 20. 3271.
- 110.- Herberbold, M.; Schmidkonz, B.; Thewalt, U.; Razavi, A.; Schöllhorn, B.; Hermann, W. A.; Hecht, C. J.Organomet.Chem. 1986. 299. 213.
- 111.- Bruner, H.; Meire, W.; Wachter, J.; Weber, P.; Ziegler, M.; Enmark, J. H.; Young, C. G. J.Organomet.Chem. 1986. 309. 313.
- 112.- Herberhold, M.; Kuhnlein, M.; Kremnitz, W.; Rheingold, A. L. J.Organomet.Chem. 1990. 383. 71.
- 113.- Otto, H.; Werner, H. Chem.Ber. 1987. 120. 97.
- 114.- Hermann, W. A.; Herdtweck, e.; Weichselbaumer, G. J.Organomet.Chem. 1989. 362. 321.
- 115.- Takacs, J.; Kiprof, P.; Weichselbaumer, G.; Herrmann, W. A. Organometallics. 1989. 8. 2394.
- 116.- Davison, J. L.; Green, M.; Stone, F. G. A.; Welch, A. J. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1977. 287.
- 117.- Carlton, L.; Davison, J. L. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1987. 895.
- 118.- Davison, J. L. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1987. 2715.
- 119.- Abu-Bazar, W. A. W.; Davison, J. L.; Lindsell, W. E.; Mc Cullough, K. J. Muir, K. W. J.Organomet.Chem. 1987. 322. C1.
- 120.- Abu-Bazar, W. A. W.; Davison, J. L.; Lindsell, W. E.; Mc Cullough, K. J.; Muir, K. W. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1989. 991.
- 121.- Abu-Bazar, W. A. W.; Davison, J. L.; Lindsell, W. E.; Mc Cullough, K. J. J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1990. 61.
- 122.- a) Blower, P. J.; Dilworth, J. R. Coord.Chem.Rev. 1987. 76. 121. b) Dance, I. J. Polyhedron. 1986. 5. 1037.
- 123.- Angelici, R. J. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry. W. B. Saunders. 1977. p.213.
- 124.- García, J. J.; Torrens, H.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 1991. 74.
- 125.- Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. Ed. Alhambra. Madrid. 1980.

- 126.- Hou, Z.; Ozawa, Y.; Isobe, K. Chem. Lett. 1990. 1863.
- 127.- Comprehensive Organometallic Chemistry. Editores: Wilkinson, G.; Stone, F. G.; Abel, E. W. Vol. 5. Pergamon Press. Inglaterra.
- 128.- Chatt, J.; Kan, C. T.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J.; Stanley, D. R. J. Chem. Soc., Dalton. 1980. 2032
- 129.- a) Churchill, M. R.; Julis, S. A. Inorg. Chem. 1979. 18. 5.
1215. b) Churchill, M. R.; Julis, S. A. Inorg. Chem. 1979. 18. 10.
2918. c) Churchill, M. R.; Julis, S. A. Inorg. Chem. 1978. 17. 11.
3011. d) Churchill, M. R.; Julis, S. A.; Rotella, F. J. Inorg. Chem. 1977. 16. 5. 1137.
- 130.- Emeleus, H. J.; Mc Duffie, D. E. J. Chem. Soc. 1961. 2597.
- 131.- Maitlis, P. M. comunicación personal.
- 132.- White, C.; Yates, A. and Maitlis, P. M. Inorg. Synth. en prensa.
- 133.- Vogel's. Textbook of Practical Organic Chemistry. Vogel, A. I. Cuarta Edición. p. 162-179. Longman Inc. Nueva York. 1978.
- 134.- Torrens, H. Rev. Soc. Quim. Méx. 1990. 34. 1. 35.

APENDICE I

En el entendido de que una tesis doctoral debe generar las aportaciones mínimas indispensables de nuevos conocimientos de importancia y calidad, los cuales en principio deben ser la base de al menos un trabajo publicable en una revista arbitrada, de la especialidad, se incluye aquí, uno de los artículos generados a partir del trabajo realizado en ésta tesis:

Rhodium- and Iridium-Perfluorophenylthiolato Complexes: the X-Ray Structures of $[(C_6Me_6)Ir(SC_6F_5)_2]$ and $[(C_6Me_6)_2Rh_2(\mu-SC_6F_5)_2] \{[(C_6Me_6)IrH(SC_6F_5)_2]$ and Evidence for Novel Equilibria in Solution

Juvenalio J. Garcia,* Hugo Torrens,* Harry Adams,* Neil A. Bailey* and Peter M. Maitlis*

* Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México DF

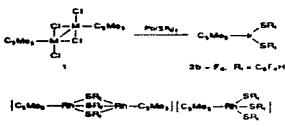
* Department of Chemistry, The University, Sheffield S3 7HF, UK

Reaction of $[(C_6Me_6M)_2(\mu-Cl)_2Cl]$ (M = Rh, Ir) with $[Pb(SR)_2]$ gave covalent $[(C_6Me_6)_2Ir(SR)_2]$ (R = C_6F_5 , $2a-F_5$) and ionic $[(C_6Me_6)_2Rh_2(\mu-SR)_2] \{[(C_6Me_6)_2IrH(SR)_2]\}$ (R = C_6F_5 , $2a-F_5$), characterised by single crystal X-ray determinations. NMR spectra of $2a-F_5$ and its analogues are compatible with a retention of the solid state structure in solution for iridium, while those of $2a-F_5$ and its analogues indicate that the rhodium complexes participate in equilibria: $3[(C_6Me_6)_2Rh(SR)_2] \rightleftharpoons [(C_6Me_6)_2Rh_2(\mu-SR)_2] \{[(C_6Me_6)IrH(SR)_2]\}$

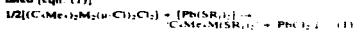
Ligand substitution reactions on pentamethylcyclopentadienyl rhodium and iridium complexes¹ are of considerable importance, especially in view of the utility of these complexes for many types of reaction.² For the simplest ligands, the halides, such studies are quite difficult since there is no convenient spectroscopic property which can easily be monitored. We have therefore turned to complexes with the pseudo-halides, SR_2 (R = polyfluorophenyl),³ which can more easily lend

themselves to examination.⁴ Thiolato complexes of rhodium and iridium have attracted wide interest, most recently in connection with their reactivity towards organic substrates.⁵ We find that such rhodium complexes exhibit complicated equilibria in solution but that the corresponding iridium complexes are very much less labile.

Reaction of the chloro-complexes I (a, M = Rh, b, M = Ir) with two equivalents per M of the perfluorophenylthio-lead



2b = $\text{Ph}_3\text{Sn}_2(\text{C}_{10}\text{Me}_6)_2(\text{SR})_2$ affords complexes of the basic formula $[\text{C}_m\text{Me}_n\text{M}(\text{SR})_2]_2$ and lead chloride, which precipitated [eqn (1)].



$\text{M} = \text{Rb}$ or Ir

The actual structures adopted by $\text{C}_m\text{Me}_n\text{M}(\text{SR})_2$ depend on (i) the metal, (ii) the solvent, and (iii) the precise nature of R_n and of any other counter-ions present, though this has not yet been investigated in detail.

Thus, for example, the deep-green iridium complex **2b-F₄** obtained from reaction of **1b** and $\text{Ph}_3\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (bis(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)ditellurane) has been shown by a single crystal X-ray determination (Fig. 1) to be a covalent monomer, $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{Me}_4\text{F}_4)(\text{SCF}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]_2$, with formally five-coordinating Ir (intramolecular Ir-S = 2.32 Å, Ir-Cl = 2.27 Å) and the shortest intermolecular Ir-S is 6.06 Å to a translationally

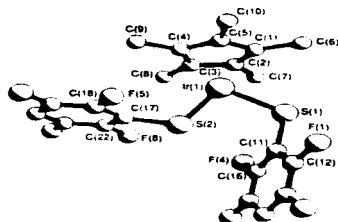


Fig. 1 View of the X-ray crystal structure of $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{Me}_4\text{F}_4)(\text{SCF}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]_2$.

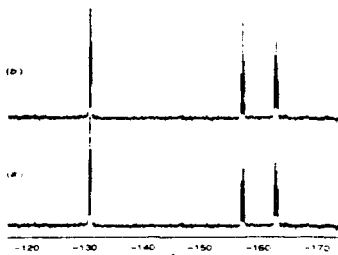


Fig. 2 ^1H NMR spectra of $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{Me}_4\text{F}_4)(\text{SCF}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]_2$ in (a) toluene and (b) acetone.

Crystal data for $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{Me}_4\text{F}_4)(\text{SCF}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]_2$: $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{Ir}_2$, $M_r = 609.06$, triclinic, $a = 8.2469$, $b = 11.2133$, $c = 14.2229$ Å, $\alpha = 107.051^\circ$, $\beta = 95.051^\circ$, $\gamma = 107.517^\circ$, $V = 1176.0$ Å³, $D_x = 2.02$ g cm⁻³, $Z = 2$, space group $P2_1$, 2_1 , $\text{MoK}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.42$ cm⁻¹, $T = 293$ K. Three-dimensional room-temperature X-ray data were collected in the range $3.5 < 2\theta < 47^\circ$ on a Siemens Kristalloflex D5000 with the ω -scan method. The hkl -independent reflections for which $F_0^2(\text{hkl}) < 2\sigma$ were corrected for Lorentz and polarization effects and for absorption by analysis of asymmetric scan transmission coefficients (μ and Ω). The structure was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by full-matrix least-squares methods. Hydrogen atoms were included in calculated positions, with isotropic thermal parameters related to those of the supporting atoms, and refined in riding mode. Refinement was carried out as final R 0.0521 with allowance for the thermal anisotropy of all non-hydrogen atoms, with R 0.0473 for all atoms. Complex scattering factors were taken from ref. 7 and from the program package SHELLX as implemented on the Data General Nova 3 computer.

Crystal data for $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{Me}_4\text{F}_4)(\text{SCF}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)]_2$ (M_r = 609.06), $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{Ir}_2$, triclinic, $a = 8.2469$, $b = 11.2133$, $c = 14.2229$ Å, $\alpha = 107.051^\circ$, $\beta = 95.051^\circ$, $\gamma = 107.517^\circ$, $V = 1176.0$ Å³, $D_x = 2.02$ g cm⁻³, $Z = 2$, space group $P2_1$, 2_1 , $\text{MoK}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.42$ cm⁻¹, $T = 293$ K. Three-dimensional room-temperature X-ray data were collected in the range $3.5 < 2\theta < 47^\circ$ on a Siemens Kristalloflex D5000 with the ω -scan method. The hkl -independent reflections for which $F_0^2(\text{hkl}) < 2\sigma$ were corrected for Lorentz and polarization effects, and for absorption by analysis of asymmetric scans (minimum and maximum transmission coefficients = 0.52 and 0.62). The structure was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by full-matrix least-squares methods. In view of the somewhat limited quality and quantity of the X-ray data extensive geometric constraints were applied to the rigid fragments during refinement. Refinement converged at a final R 0.136, with allowance for the thermal anisotropy of R, F, and S atoms, unit weights gave satisfactory convergence. Complex scattering factors were taken from ref. 7 and from the program package SHELLX as implemented on the Data General Nova 3 computer.

Atomic coordinates, bond lengths and angles, and thermal parameters for both structures have been deposited at the Cambridge Crystallographic Centre. See Notice to Authors, Fourth

related molecule]. The $\text{SCF}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$ ligands are angled at S(113') and lie so that one is in an 'axial' the other in an 'equatorial' site, relative to the C—C plane.

The NMR spectra of complex **2b-F₄** in solution (toluene, acetone or nitromethane) are fully consistent with this structure, in particular the ^1H NMR shows just two bands, at $\delta = -131.4$ and -141.0 , corresponding to a single set of *o*- and *m*-F. The complex is also essentially non-conducting in acetone solution (12 ohm cm^{-1} mol⁻¹). Preliminary X-ray data on the pentafluorophenyl analogue **2b-F₅**, as well as the NMR spectra (^1H resonances, $\delta = -132.6$ (m, *o*-F), -154.4 (t, *p*-F) and -164.0 (m, *m*-F)) and the very low

Λ conductivity measured in acetone at a concentration of 10^{-3} mol dm⁻³.

76

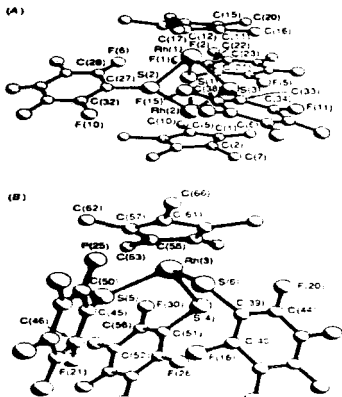


Fig. 3 View of the X-ray crystal structure of $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu^3\text{-SCF}_3)_3][\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu^3\text{-F})_3] \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$. (A) the cation and (B) the anion.

conductivity in acetone ($15 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) are consistent with this complex adopting the same structure as $2b\text{-F}_3$. There is no evidence for the presence of other forms, either in more polar solvents.

By contrast, the rhodium complex **1a** reacted with PhSCF_3 to give the deepgreen d $_{0g}$ complex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu^3\text{-SCF}_3)_3][\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu^3\text{-Me})_3] \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ according to the single crystal X-ray determination (Fig. 3). In this structure the cation has two $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}$ units bridged by three SCF_3 ligands $[\text{Rh}-\text{S}(1.2-1.44) \text{ \AA}, \text{S}-\text{Rh}(2.06-2.17) \text{ \AA}]$ with equatorially spayed μ^3 - and pincer-like bridging S . In the anion the three terminal Me ligands have $\text{C}-\text{Me}(1.01-1.03) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{Me}-\text{Rh}[\text{Rh}-\text{Me}(1.2-1.44); \text{S}-\text{N}(2.01-2.02) \text{ \AA}]$. In both ions the SR_3 ligands adopt very approximate C_3 symmetry with respect to the rhodiums.

The solution behaviour of complex $3a\text{-F}_3$ depends strongly on the solvent. In a very polar solvent such as methanol the NMR spectra (Fig. 4) are consistent with the X-ray structure. Thus, for example, the ^1H -NMR shows each of the o , m and p -Fs as a pair of multiplets of approximately equal intensity [$\delta = 128.0 = 132.75 \text{ ppm}$, $J = 181.6 = 186.0 \text{ Hz}$, and $-15.3 \text{ N} = -161.6 \text{ p.p.m.}$] as would be expected for the structure of $3a\text{-F}_3$ if

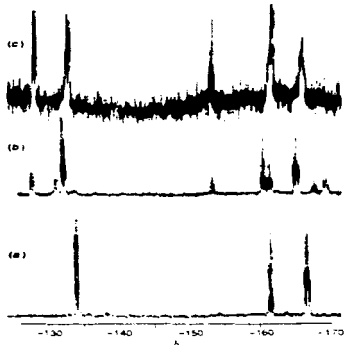
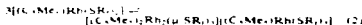


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu^3\text{-SCF}_3)_3][\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu^3\text{-F})_3] \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ in (a) toluene, (b) acetone and (c) methanol.

it is retained in solution. The ^1H -NMR spectrum in toluene (in sharp contrast, shows just three resonances [$\delta = 134.2$, $\delta\text{F} = 167.0$, $m\text{-F}$ and -161.8 , $p\text{-F}$]) very similar to that of the iridium complex $2b\text{-F}_3$ [$\delta = 133$], $o\text{-F}$ ($\delta = 163.2$, $m\text{-F}$ and -157.4 , $p\text{-F}$), and to which the covalent five-coordinate structure has been assigned. Solutions of intermediate polarity such as acetone show resonances for $3a\text{-F}_3$ characteristic of both the covalent and the ionic forms (ratio 60:40) and show an appreciable conductivity ($60 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) but which is lower than that normally associated with 1:1 electrolytes ($188 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

The rhodium complex $3a\text{-F}_3$ from **1a** and PhSCF_3 behaves in exactly the same way as $3a\text{-F}_3$ and shows the covalent form in toluene and both forms (ratio 1:1) in acetone. Thus, the form which the molecule adopts in solutions is determined chiefly by the metal, and we conclude that such rhodium complexes are stable and participate in the equilibrium (2), while the iridium analogues are substantially inert:



This agrees with qualitative observations on the halides; thus, for example, the rhodium chloride complex **1a** forms the cationic $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu^3\text{-Cl})_3]^+$ much more easily than the analogous iridium complex.¹⁰

We thank the British Council for the award of a scholarship (to J. G. L.), the Mexican CONACYT, the S.I.R.C. for support

J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN., 1991

of the work, the Royal Society for help with instrumentation and Mr P. Tyson, Mr S. Poehlein and Mr F. del Rio for NMR spectra

Received, 6th September 1990, Com 064068-A

References

- 1 J. W. Kang and P. M. Martin, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **30**, 127; P. M. Martin, *J. Organomet. Chem.*, 1961, **10**, 1; *Acc. Chem. Res.*, 1976, **11**, 301.
- 2 A. H. Janowicz and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 352; 1983, **105**, 3424; J. R. Hoyano and W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 1733; D. S. Glueck, F. J. Hollander and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 2719.
- 3 P. J. Blaney and J. R. Edlborough, *Coord. Chem. Rev.*, 1987, **76**, 121; I. G. Dance, *Polyhedron*, 1986, **5**, 1037; R. R. Chianelli in *Advances in Catalytic Chemistry*, Salt Lake City University Press, 1982, vol. 2.
- 4 D. Cruz-Garriz, J. Leal and H. Torres, *Transition Met. Chem.*, 1984, **9**, 284; D. Cruz-Garriz, P. Sosa, H. Torres, A. Hills, D. L. Hughes and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 419; R. M. Casala, D. Cruz-Garriz, P. Sosa, P. Torres, H. Torres, A. Hills, D. L. Hughes and R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **339**, 219; J. J. Garcia, H. Torres, C. Alvarez, R. A. Toucan, A. Thores and R. Politovic, *Transition Met. Chem.*, in the press; W. A. Wan Abu Basa, J. L. Dawson, W. E. Lindell and K. J. McCullough, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 91.
- 5 See for example M. J. H. Russell, C. White and P. M. Martin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 849; D. P. Klein, G. M. Klötzer and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2022, and references therein.
- 6 R. J. Angelo, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, 1977, p. 213.
- 7 *International Tables for Crystallography*, vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 8 M. Valierrama, M. Scotti, P. Campos, R. Serego, R. Peters, H.-G. von Schöning and H. Werner, *New J. Chem.*, 1988, **12**, 633.

APENDICE II

En esta sección se presentan los datos de las determinaciones estructurales por rayos X de los compuestos $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_3][\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$ y $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$.

1.- Datos de $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_3][\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]$.

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y factores de temperatura ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

atom	x	y	z	U _{eq}
Rh(1)	2163(2)	2719(2)	4620(1)	53(1)*
Rh(2)	271(2)	2377(2)	4260(1)	45(1)*
Rh(3)	4060(2)	7048(2)	2053(2)	61(2)*
S(1)	1031(7)	3605(7)	4429(4)	53(5)*
S(2)	1274(7)	2012(7)	5040(4)	60(5)*
S(3)	1341(6)	1996(7)	3901(4)	58(5)*
S(4)	4684(7)	6517(9)	2404(5)	81(6)*
S(5)	4686(7)	7673(9)	1358(5)	80(6)*
S(6)	2036(7)	7356(8)	1553(5)	73(5)*
F(1)	973(13)	5347(10)	4543(5)	120(17)*
F(2)	913(13)	6594(10)	5843(5)	148(21)*
F(3)	931(13)	6263(10)	2073(5)	153(20)*
F(4)	844(13)	4682(10)	2541(5)	124(17)*
F(5)	997(13)	3438(10)	3232(5)	100(14)*
C(21)	978(13)	4374(10)	3897(5)	38(10)
C(22)	975(13)	5188(10)	4062(5)	69(14)
C(23)	921(13)	5029(10)	3708(5)	91(17)
C(24)	919(13)	5658(10)	3196(5)	115(21)
C(25)	925(13)	4844(10)	3032(5)	70(14)
C(26)	972(13)	4203(10)	3385(5)	66(14)
F(6)	1470(12)	3774(10)	5573(7)	100(15)*
F(7)	1251(12)	4175(10)	6508(7)	102(24)*
F(8)	621(12)	3061(10)	7038(7)	190(26)*
F(9)	466(12)	1490(10)	6698(7)	120(16)*
F(10)	690(12)	1072(10)	5781(7)	114(16)*
C(27)	1097(12)	2414(10)	5665(7)	63(13)
C(28)	1254(12)	3210(10)	5857(7)	46(11)
C(29)	1124(12)	3420(10)	6335(7)	87(16)

Coordenadas atómicas (continuación).

átom	x	y	z	U _{at}
C(30)	824(12)	2839(10)	6617(7)	111(20)
C(31)	692(12)	2636(10)	6434(7)	77(15)
C(32)	829(12)	1823(10)	5958(7)	56(12)
F(11)	1032(13)	1152(10)	2923(5)	105(14)*
F(12)	1044(13)	-468(10)	2698(5)	156(20)*
F(13)	1446(13)	-1586(10)	3466(5)	170(23)*
F(14)	1800(13)	-1076(10)	4456(5)	189(28)*
F(15)	1831(13)	542(10)	4683(5)	146(19)*
C(33)	1415(13)	872(10)	3607(5)	40(10)
C(34)	1195(13)	609(10)	3297(5)	72(14)
C(35)	1209(13)	-226(10)	3180(5)	09(17)
C(36)	1452(13)	-798(10)	3574(5)	62(13)
C(37)	1673(13)	-536(10)	4084(5)	82(16)
C(38)	1638(13)	297(10)	4202(5)	38(16)*
F(16)	2624(11)	5976(13)	826(6)	118(16)*
F(17)	2394(11)	4364(13)	992(6)	188(27)*
F(18)	2376(11)	3834(13)	1949(6)	179(26)*
F(19)	2618(11)	4910(13)	2743(6)	177(23)*
F(20)	2775(11)	6535(13)	2567(6)	126(17)*
C(39)	2713(11)	6279(13)	1696(6)	70(14)
C(40)	2591(11)	5724(13)	1286(6)	89(17)
C(41)	2493(11)	4889(13)	1374(6)	96(18)
C(42)	2500(11)	4613(13)	1870(6)	84(16)
C(43)	2591(11)	5174(13)	2275(6)	99(19)
C(44)	2714(11)	6004(13)	2190(6)	77(15)
F(21)	4744(13)	6390(14)	562(9)	175(23)*
F(22)	3882(13)	6241(14)	-411(9)	263(35)*
F(23)	2833(13)	7412(14)	-802(9)	171(21)*
F(24)	2522(13)	8616(14)	-183(9)	169(21)*
F(25)	3357(13)	8740(14)	798(9)	101(14)*
C(45)	4066(13)	7569(14)	695(9)	60(12)
C(46)	4211(13)	6934(14)	380(9)	125(24)
C(47)	3773(13)	6863(14)	-124(9)	151(27)
C(48)	3199(13)	7436(14)	-316(9)	111(20)
C(49)	3044(13)	8061(14)	3(9)	112(21)
C(50)	3477(13)	8127(14)	508(9)	89(17)
F(26)	4270(8)	5410(15)	1496(9)	138(18)*
F(27)	5336(8)	4689(15)	1070(9)	200(28)*
F(28)	6839(8)	5008(15)	1449(9)	232(34)*
F(29)	7204(8)	6053(15)	2252(9)	223(29)*
F(30)	6229(8)	6741(15)	2695(9)	169(21)*
C(51)	5239(8)	6063(15)	2114(9)	99(18)
C(52)	5008(8)	5543(15)	1691(9)	74(15)
C(53)	5554(8)	5165(15)	1474(9)	99(19)
C(54)	6328(8)	5340(15)	1665(9)	85(16)
C(55)	6559(8)	5861(15)	2087(9)	62(13)
C(56)	6014(8)	6224(15)	2312(9)	107(21)

Coordenadas atómicas (continuación).

C(1)	-758(9)	2458(10)	3646(6)	39(10)
C(2)	-679(9)	1618(10)	3795(6)	39(10)
C(3)	-701(9)	1564(10)	4320(6)	62(13)
C(4)	-826(9)	2368(10)	4492(6)	65(13)
C(5)	-863(9)	2920(10)	4675(6)	57(12)
C(6)	-886(9)	2785(10)	3699(6)	86(16)
C(7)	-592(9)	881(10)	3449(6)	60(13)
C(8)	-629(9)	778(10)	4650(6)	70(14)
C(9)	-904(9)	2613(10)	5034(6)	102(18)
C(10)	-995(9)	3655(10)	4079(6)	89(16)
C(11)	3246(13)	2496(14)	4410(8)	92(17)
C(12)	3324(13)	2240(14)	4928(8)	116(20)
C(13)	3187(13)	2933(14)	5217(8)	88(16)
C(14)	3056(13)	3624(14)	4083(8)	58(12)
C(15)	3093(13)	3354(14)	4384(8)	64(13)
C(16)	3341(13)	1976(14)	3947(8)	163(29)
C(17)	3545(13)	1360(14)	5121(8)	150(27)
C(18)	3260(13)	2916(14)	5003(8)	192(34)
C(19)	2918(13)	4503(14)	5057(8)	178(32)
C(20)	2994(13)	3928(14)	3913(8)	228(43)
C(57)	4333(16)	9189(16)	2134(10)	121(22)
C(58)	4746(16)	8716(16)	2536(10)	92(17)
C(59)	4314(16)	8370(16)	2832(10)	62(13)
C(60)	3547(16)	8586(16)	2592(10)	74(14)
C(61)	3560(16)	9103(16)	2167(10)	107(19)
C(62)	4578(16)	9695(16)	1712(10)	255(48)
C(63)	5674(16)	8677(16)	2637(10)	292(57)
C(64)	4616(16)	7882(16)	3333(10)	241(43)
C(65)	2060(16)	8358(16)	2816(10)	188(34)
C(66)	2837(16)	9482(16)	1817(10)	175(32)
C(67)	5670(43)	-681(39)	338(26)	108(16)
C(68)	4861(43)	-1010(39)	-158(26)	108(16)
C(69)	4776(43)	-490(39)	-502(26)	108(16)
C(70)	4830(43)	360(39)	-511(26)	108(16)
C(71)	4959(43)	690(39)	-16(26)	108(16)
C(72)	5054(43)	169(39)	409(26)	108(16)
C(73)	5202(43)	523(39)	941(26)	108(16)

Longitudes de Enlace (Å).

Rh(1)-S(1)	2.447(13)	Rh(1)-S(2)	2.450(15)
Rh(1)-S(3)	2.432(12)	Rh(1)-C(11)	2.103(25)
Rh(1)-C(12)	2.200(22)	Rh(1)-C(13)	2.163(20)
Rh(1)-C(14)	2.171(23)	Rh(1)-C(15)	2.103(25)
Rh(2)-S(1)	2.402(13)	Rh(2)-S(2)	2.406(12)
Rh(2)-S(3)	2.425(14)	Rh(2)-C(1)	2.169(15)
Rh(2)-C(2)	2.222(16)	Rh(2)-C(3)	2.228(17)
Rh(2)-C(4)	2.205(18)	Rh(2)-C(5)	2.171(17)
Rh(3)-S(4)	2.410(15)	Rh(3)-S(5)	2.407(17)
Rh(3)-S(6)	2.425(13)	Rh(3)-C(57)	2.234(27)
Rh(3)-C(58)	2.146(26)	Rh(3)-C(59)	2.194(27)
Rh(3)-C(60)	2.234(30)	Rh(3)-C(61)	2.200(26)
S(1)-C(21)	1.879(19)	S(2)-C(27)	1.889(23)
S(3)-C(33)	1.854(20)	S(4)-C(51)	1.869(25)
S(5)-C(45)	1.866(26)	S(6)-C(39)	1.817(25)
C-F	1.312	C-C(phenyl)	1.395
C-C(cp)	1.420	C-C(methyl)	1.540
C-C(toluene)	1.500		

Angulos de eniace.

S(1)-Rh(1)-S(2)	76.7(4)	S(1)-Rh(1)-S(3)	78.4(4)
S(2)-Rh(1)-S(3)	78.1(4)	S(1)-Rh(2)-S(2)	76.8(4)
S(1)-Rh(2)-S(3)	79.4(4)	S(2)-Rh(2)-S(3)	77.6(4)
S(4)-Rh(3)-S(5)	91.8(5)	S(4)-Rh(3)-S(6)	94.7(5)
S(5)-Rh(3)-S(6)	93.8(5)		
Rh(1)-S(1)-Rh(2)	87.7(4)	Rh(1)-S(1)-C(21)	116.1(9)
Rh(2)-S(1)-C(21)	119.1(7)	Rh(1)-S(2)-Rh(2)	85.7(4)
Rh(1)-S(2)-C(27)	126.5(8)	Rh(2)-S(2)-C(27)	114.8(8)
Rh(1)-S(3)-Rh(2)	87.5(4)	Rh(1)-S(3)-C(33)	122.3(7)
Rh(2)-S(3)-C(33)	113.2(9)	Rh(3)-S(4)-C(51)	112.8(10)
Rh(3)-S(5)-C(45)	117.4(10)	Rh(3)-S(6)-C(39)	110.0(8)
S(1)-C(21)-C(22)	113.3(6)	S(1)-C(21)-C(26)	126.7(6)
S(2)-C(27)-C(28)	125.7(6)	S(2)-C(27)-C(32)	114.2(6)
S(3)-C(33)-C(34)	114.9(6)	S(3)-C(33)-C(38)	125.0(6)
S(6)-C(39)-C(40)	117.6(7)	S(6)-C(39)-C(44)	122.4(7)
S(5)-C(45)-C(46)	119.0(9)	S(5)-C(45)-C(50)	121.0(9)
S(4)-C(51)-C(52)	118.0(7)	S(4)-C(51)-C(56)	122.0(7)
C(2)-C(1)-C(6)	125.1(1)	C(5)-C(1)-C(6)	126.7(1)
C(1)-C(2)-C(7)	126.9(1)	C(3)-C(2)-C(7)	125.1(1)
C(2)-C(3)-C(8)	126.8(1)	C(4)-C(3)-C(8)	125.1(1)
C(3)-C(4)-C(9)	126.8(1)	C(5)-C(4)-C(9)	125.2(1)
C(1)-C(5)-C(10)	125.3(1)	C(4)-C(5)-C(10)	126.7(1)
C(12)-C(11)-C(16)	128.1(1)	C(15)-C(11)-C(16)	123.8(1)
C(11)-C(12)-C(17)	123.8(1)	C(13)-C(12)-C(17)	128.2(1)
C(12)-C(13)-C(18)	123.7(1)	C(14)-C(13)-C(18)	128.0(1)
C(13)-C(14)-C(19)	123.9(1)	C(15)-C(14)-C(19)	128.1(1)
C(11)-C(15)-C(20)	128.1(1)	C(14)-C(15)-C(20)	123.9(1)
C(58)-C(57)-C(62)	128.6(1)	C(61)-C(57)-C(62)	123.4(1)
C(57)-C(58)-C(63)	123.3(1)	C(59)-C(58)-C(63)	128.5(1)
C(58)-C(59)-C(64)	123.4(1)	C(60)-C(59)-C(64)	128.6(1)
C(59)-C(60)-C(65)	123.3(1)	C(61)-C(60)-C(65)	128.3(1)
C(57)-C(61)-C(66)	128.5(1)	C(60)-C(61)-C(66)	123.5(1)
C-C-C(phenyl)	120.0	F-C-C	120.0
C-C-C(cp)	100.0	C-C-C(toluene)	120.0

Factores Anisotrópicos de temperatura.

átom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh (1)	55 (2)	46 (2)	55 (2)	-5 (2)	7 (2)	2 (2)
Rh (2)	49 (2)	33 (2)	51 (2)	-5 (2)	12 (2)	-0 (2)
Rh (3)	54 (2)	52 (2)	74 (3)	-2 (2)	8 (2)	-3 (2)
S (1)	72 (8)	45 (7)	48 (7)	-2 (6)	27 (6)	-2 (6)
S (2)	69 (8)	52 (8)	56 (8)	-5 (6)	7 (6)	4 (6)
S (3)	45 (7)	59 (8)	70 (8)	-7 (6)	15 (6)	-6 (6)
S (4)	63 (9)	90 (10)	86 (10)	42 (8)	9 (8)	12 (8)
S (5)	63 (8)	97 (11)	103 (11)	1 (9)	32 (8)	9 (9)
S (6)	77 (9)	63 (8)	79 (8)	-12 (7)	-4 (7)	-7 (7)
F (1)	194 (35)	72 (20)	106 (25)	-8 (18)	62 (24)	-3 (22)
F (2)	241 (43)	68 (21)	154 (33)	-14 (21)	87 (30)	22 (24)
F (3)	237 (41)	108 (26)	102 (26)	71 (22)	16 (26)	4 (27)
F (4)	214 (36)	136 (28)	33 (17)	7 (17)	51 (20)	44 (26)
F (5)	202 (32)	86 (20)	30 (14)	-30 (14)	62 (18)	-1 (21)
F (6)	144 (28)	66 (19)	123 (26)	-15 (18)	52 (22)	-37 (19)
F (7)	343 (57)	107 (27)	74 (23)	-63 (21)	6 (29)	10 (32)
F (8)	297 (54)	202 (42)	85 (25)	-81 (27)	73 (30)	24 (37)
F (9)	102 (24)	160 (30)	98 (24)	4 (22)	24 (19)	-52 (23)
F (10)	171 (31)	50 (17)	125 (26)	-31 (17)	41 (23)	-43 (19)
F (11)	177 (30)	91 (21)	43 (16)	-5 (15)	20 (18)	59 (21)
F (12)	100 (25)	222 (41)	132 (29)	-86 (29)	-3 (22)	66 (27)
F (13)	243 (44)	49 (20)	232 (43)	-67 (24)	84 (35)	23 (24)
F (14)	363 (62)	51 (20)	191 (39)	59 (23)	138 (41)	22 (29)
F (15)	367 (47)	102 (23)	17 (15)	-7 (15)	47 (21)	-28 (27)
F (16)	75 (20)	162 (31)	128 (28)	-45 (23)	45 (19)	-51 (21)
F (17)	140 (34)	141 (34)	306 (57)	-93 (37)	95 (36)	-9 (27)
F (18)	156 (34)	48 (20)	347 (60)	12 (28)	80 (37)	17 (21)
F (19)	98 (26)	174 (37)	240 (46)	118 (35)	1 (28)	-13 (25)
F (20)	97 (23)	175 (33)	131 (28)	-24 (25)	75 (21)	-17 (23)
F (21)	188 (40)	175 (39)	154 (35)	-36 (30)	22 (30)	33 (33)
F (22)	315 (64)	240 (54)	217 (50)	-176 (45)	30 (45)	60 (47)
F (23)	175 (35)	190 (40)	130 (30)	27 (29)	-1 (26)	-80 (32)
F (24)	194 (39)	111 (28)	163 (35)	16 (26)	-34 (30)	-34 (28)
F (25)	105 (23)	55 (17)	126 (25)	1 (27)	-6 (19)	42 (16)
F (26)	116 (27)	141 (30)	139 (30)	-71 (25)	-2 (23)	13 (23)
F (27)	256 (49)	247 (49)	139 (35)	47 (35)	129 (35)	123 (42)
F (28)	143 (34)	182 (42)	447 (79)	96 (47)	219 (47)	81 (32)
F (29)	19 (17)	290 (55)	352 (62)	182 (50)	24 (26)	-20 (24)
F (30)	114 (29)	196 (40)	158 (34)	33 (31)	-45 (25)	8 (27)

$$-2\sigma^2 = (h^2 a^2 = U_{11} + k^2 b^2 = U_{22} + \dots + 2hka^2 b^2 = U_{12})$$

Coordenadas de Hidrogeno.

atom	x	y	z	U
H(6a)	-865 (9)	3371 (10)	3095 (6)	94
H(6b)	-1237 (9)	2541 (10)	2864 (6)	94
H(6c)	-346 (9)	2645 (10)	2995 (6)	94
H(7a)	-584 (9)	1074 (10)	3111 (6)	62
H(7c)	-1018 (9)	517 (10)	3427 (6)	62
H(8a)	-126 (9)	592 (10)	3594 (6)	62
H(8b)	-546 (9)	314 (10)	4448 (6)	78
H(8c)	-1691 (9)	698 (10)	4764 (6)	78
H(9a)	-205 (9)	835 (10)	4945 (6)	78
H(9b)	-859 (9)	2132 (10)	5247 (6)	111
H(9c)	-1394 (9)	2863 (10)	5618 (6)	111
H(10a)	-567 (9)	2996 (10)	5183 (6)	111
H(10b)	-1649 (9)	4022 (10)	4413 (6)	100
H(10c)	-1451 (9)	3993 (10)	3825 (6)	100
H(11a)	-566 (9)	4135 (10)	4000 (6)	100
H(11b)	3441 (13)	1415 (14)	4053 (8)	177
H(11c)	3761 (13)	2186 (14)	3821 (8)	177
H(12a)	2880 (13)	2694 (14)	3679 (8)	177
H(12b)	3564 (13)	1527 (14)	5482 (8)	167
H(12c)	4038 (13)	1226 (14)	5664 (8)	167
H(13a)	3172 (13)	979 (14)	4937 (8)	167
H(13b)	3141 (13)	3449 (14)	5917 (8)	206
H(13c)	3773 (13)	2770 (14)	5976 (8)	206
H(14a)	2911 (13)	2518 (14)	5682 (8)	206
H(14b)	2844 (13)	4869 (14)	4768 (8)	180
H(14c)	3352 (13)	4679 (14)	5317 (8)	180
H(15a)	2471 (13)	4508 (14)	5194 (8)	180
H(15b)	3041 (13)	3614 (14)	3618 (8)	209
H(15c)	3382 (13)	4345 (14)	3982 (8)	209
H(16a)	2499 (13)	4181 (14)	3847 (8)	209
H(16b)	5123 (16)	9669 (16)	1763 (10)	258
H(16c)	6424 (16)	10257 (16)	1731 (10)	258
H(17a)	4340 (16)	9474 (16)	1386 (10)	258
H(17b)	5871 (16)	8324 (16)	2925 (10)	276
H(17c)	5883 (16)	9220 (16)	2711 (10)	276
H(18a)	5617 (16)	8465 (16)	2338 (10)	276
H(18b)	4194 (16)	7705 (16)	3468 (10)	231
H(18c)	4948 (16)	8226 (16)	3500 (10)	231
H(19a)	4894 (16)	7489 (16)	3261 (10)	231
H(19b)	2398 (16)	8563 (16)	2594 (10)	191
H(19c)	2925 (16)	8598 (16)	3152 (10)	191
H(20a)	2829 (16)	7770 (16)	2842 (10)	191
H(20b)	2978 (16)	9809 (16)	1555 (10)	172
H(20c)	2584 (16)	9823 (16)	2019 (10)	172
H(21a)	2498 (16)	9051 (16)	1658 (10)	172
H(21b)	5659 (43)	-1040 (39)	630 (26)	130
H(21c)	4825 (43)	-1595 (39)	-207 (26)	130
H(22a)	4680 (43)	-716 (39)	-923 (26)	130
H(22b)	4771 (43)	719 (39)	-804 (26)	130
H(22c)	5005 (43)	1275 (39)	35 (26)	130
H(23a)	5246 (43)	85 (39)	1187 (26)	130
H(23b)	4786 (43)	876 (39)	967 (26)	130
H(23c)	5669 (43)	833 (39)	1009 (26)	130

2.- Datos de $[Cp^*Ir(SC_6F_4H)_2]$.Coordenadas atómicas ($\times 10$) y factores de temperatura ($A \times 10$).

atom	x	y	z	U
Ir(1)	855(1)	232(1)	2303(1)	45(1)*
S(1)	1720(4)	2527(3)	2721(3)	72(2)*
S(2)	-1897(4)	136(3)	2481(3)	60(1)*
C(1)	3331(15)	174(12)	1879(10)	56(5)*
C(2)	3176(15)	-112(13)	2797(9)	53(5)*
C(3)	1680(17)	-1315(13)	2611(10)	61(6)*
C(4)	966(16)	-1794(11)	1563(10)	58(5)*
C(5)	1915(16)	-852(12)	1116(9)	58(6)*
C(6)	4676(16)	1267(13)	1696(10)	62(6)*
C(7)	4330(18)	699(16)	3800(10)	76(7)*
C(8)	1151(20)	-1954(16)	3382(12)	83(9)*
C(9)	-529(20)	-3653(14)	1006(13)	89(8)*
C(10)	1813(20)	-951(17)	35(10)	83(8)*
C(11)	103(15)	3187(12)	3154(10)	57(5)*
C(12)	-621(16)	3818(12)	2623(10)	61(6)*
C(13)	-1846(18)	4336(14)	2970(12)	74(7)*
C(14)	-2418(18)	4321(13)	3866(12)	75(7)*
C(15)	-1698(18)	3685(12)	4398(10)	68(6)*
C(16)	-453(17)	3160(13)	4055(11)	65(6)*
C(17)	-3283(15)	-1495(12)	2304(11)	62(6)*
C(18)	-4386(18)	-2292(15)	1418(14)	81(7)*
C(19)	-5566(22)	-3499(17)	1299(18)	119(10)*
C(20)	-5735(22)	-3979(19)	2099(21)	118(13)*
C(21)	-4662(26)	-3231(19)	2972(19)	103(12)*
C(22)	-3482(18)	-2012(14)	3088(12)	74(7)*
F(1)	-104(12)	3927(9)	1765(6)	85(4)*
F(2)	-2541(13)	4935(10)	2417(8)	103(5)*
F(3)	-2208(13)	3634(9)	5273(7)	93(5)*
F(4)	206(12)	2598(8)	4634(7)	87(4)*
F(5)	-4278(14)	-1868(11)	608(8)	117(6)*
F(6)	-6595(17)	-4236(12)	414(12)	183(8)*
F(7)	-4768(18)	-3658(13)	3776(11)	153(9)*
F(8)	-2461(14)	-1267(10)	4003(7)	102(6)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised U tensor

Longitudes de enlace.

Ir (1)-S (1)	2.323 (4)	Ir (1)-S (2)	2.274 (4)
Ir (1)-C (1)	2.179 (13)	Ir (1)-C (2)	2.178 (14)
Ir (1)-C (3)	2.190 (17)	Ir (1)-C (4)	2.228 (13)
Ir (1)-C (5)	2.161 (14)	S (1)-C (11)	1.747 (15)
S (2)-C (17)	1.773 (13)	C (1)-C (2)	1.438 (21)
C (1)-C (5)	1.462 (14)	C (1)-C (6)	1.488 (19)
C (2)-C (3)	1.467 (17)	C (2)-C (7)	1.512 (16)
C (3)-C (4)	1.458 (19)	C (3)-C (8)	1.499 (25)
C (4)-C (5)	1.451 (20)	C (4)-C (9)	1.513 (16)
C (5)-C (10)	1.504 (21)	C (11)-C (12)	1.395 (23)
C (11)-C (16)	1.392 (21)	C (12)-C (13)	1.358 (22)
C (12)-F (1)	1.344 (18)	C (13)-C (14)	1.389 (24)
C (13)-F (2)	1.375 (23)	C (14)-C (15)	1.399 (25)
C (15)-C (16)	1.375 (22)	C (15)-F (3)	1.348 (18)
C (16)-F (4)	1.353 (21)	C (17)-C (18)	1.375 (19)
C (17)-C (22)	1.400 (25)	C (18)-C (19)	1.362 (22)
C (18)-F (5)	1.369 (25)	C (19)-C (20)	1.395 (40)
C (19)-F (6)	1.341 (24)	C (20)-C (21)	1.345 (30)
C (21)-C (22)	1.373 (24)	C (21)-F (7)	1.364 (34)
C (22)-F (8)	1.370 (16)		

Angulos de enlace.

S(1)-I _r (1)-S(2)	90.8(1)	S(1)-I _r (1)-C(1)	92.3(4)
S(2)-I _r (1)-C(1)	170.9(3)	S(1)-I _r (1)-C(2)	103.6(3)
S(2)-I _r (1)-C(2)	148.1(4)	C(1)-I _r (1)-C(2)	38.5(5)
S(1)-I _r (1)-C(3)	149.9(3)	S(2)-I _r (1)-C(3)	116.3(4)
C(1)-I _r (1)-C(3)	65.5(6)	C(2)-I _r (1)-C(3)	39.2(5)
S(1)-I _r (1)-C(4)	155.6(4)	S(2)-I _r (1)-C(4)	119.7(3)
C(1)-I _r (1)-C(4)	64.8(5)	S(1)-I _r (1)-C(4)	64.1(4)
C(3)-I _r (1)-C(4)	38.0(5)	C(2)-I _r (1)-C(4)	117.8(4)
S(2)-I _r (1)-C(5)	132.2(3)	S(1)-I _r (1)-C(5)	39.4(4)
C(2)-I _r (1)-C(5)	45.0(5)	C(1)-I _r (1)-C(5)	65.1(6)
C(4)-I _r (1)-C(5)	38.6(5)	I _r (1)-S(1)-C(11)	112.9(4)
I _r (1)-S(2)-C(17)	112.7(5)	I _r (1)-C(1)-C(2)	70.7(8)
I _r (1)-C(1)-C(5)	69.7(7)	C(2)-C(1)-C(5)	107.0(11)
I _r (1)-C(1)-C(6)	126.0(10)	C(2)-C(1)-C(6)	128.2(10)
C(5)-C(1)-C(6)	124.7(13)	I _r (1)-C(2)-C(1)	70.7(8)
I _r (1)-C(2)-C(3)	70.8(8)	C(1)-C(2)-C(3)	100.9(10)
I _r (1)-C(2)-C(7)	123.4(10)	C(1)-C(2)-C(7)	126.2(11)
C(3)-C(2)-C(7)	125.0(13)	I _r (1)-C(3)-C(2)	69.9(9)
I _r (1)-C(3)-C(4)	72.5(9)	C(2)-C(3)-C(4)	107.3(12)
I _r (1)-C(3)-C(8)	127.1(11)	C(2)-C(3)-C(8)	124.4(11)
C(4)-C(3)-C(8)	128.1(11)	I _r (1)-C(4)-C(3)	69.6(8)
I _r (1)-C(4)-C(5)	68.2(7)	C(3)-C(4)-C(5)	108.3(10)
I _r (1)-C(4)-C(9)	127.5(11)	C(3)-C(4)-C(9)	126.8(10)
C(5)-C(4)-C(9)	125.0(13)	I _r (1)-C(5)-C(1)	71.0(7)
I _r (1)-C(5)-C(4)	73.2(8)	C(1)-C(5)-C(4)	108.3(12)
I _r (1)-C(5)-C(10)	125.3(12)	C(1)-C(5)-C(10)	124.9(12)
C(4)-C(5)-C(10)	126.7(10)	S(1)-C(11)-C(12)	121.0(11)
S(1)-C(11)-C(16)	122.2(12)	C(12)-C(11)-C(16)	116.8(13)
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(15)	C(11)-C(12)-F(1)	120.3(13)
C(13)-C(12)-F(1)	119.3(15)	C(12)-C(13)-C(14)	123.7(17)
C(12)-C(13)-F(2)	118.5(15)	C(14)-C(13)-F(2)	117.7(15)
C(13)-C(14)-C(15)	115.9(15)	C(14)-C(15)-C(16)	120.8(15)
C(14)-C(15)-F(3)	118.6(14)	C(16)-C(15)-F(3)	120.6(15)
C(11)-C(16)-C(15)	122.3(16)	C(11)-C(16)-F(4)	121.0(14)
C(15)-C(16)-F(4)	116.7(14)	S(2)-C(17)-C(18)	122.5(14)
S(2)-C(17)-C(22)	122.4(9)	C(18)-C(17)-C(22)	114.7(13)
C(17)-C(18)-C(19)	123.2(26)	C(17)-C(18)-F(5)	118.7(13)
C(18)-C(19)-F(6)	118.0(16)	C(18)-C(19)-C(20)	120.5(18)
C(19)-C(19)-F(6)	120.5(22)	C(20)-C(19)-F(6)	119.0(16)
C(19)-C(20)-C(21)	117.8(18)	C(20)-C(21)-C(22)	121.3(25)
C(20)-C(21)-F(7)	120.1(19)	C(22)-C(21)-F(7)	118.5(18)
C(17)-C(22)-C(21)	122.4(16)	C(17)-C(22)-F(8)	118.5(12)
C(21)-C(22)-F(8)	119.1(18)		

Factores anisotrópicos de temperatura (Ax10).

atom	U	U	U	U	b	U
Ir(1)	38(1)	44(1)	51(1)			
S(1)	52(2)	56(2)	111(3)	16(1)	11(1)	11(1)
B(2)	46(2)	48(2)	85(2)	25(2)	27(2)	11(2)
C(1)	41(6)	55(7)	74(9)	26(2)	13(2)	10(1)
C(2)	47(6)	72(8)	52(7)	28(6)	13(6)	12(5)
C(3)	59(8)	68(8)	60(8)	23(7)	17(5)	27(6)
C(4)	57(7)	39(6)	75(9)	11(6)	22(6)	22(7)
C(5)	60(8)	58(8)	55(7)	16(6)	11(6)	15(6)
C(6)	51(7)	65(8)	75(9)	28(7)	27(7)	23(6)
C(7)	69(9)	104(12)	58(9)	25(8)	27(7)	20(6)
C(8)	92(11)	93(11)	114(13)	77(11)	8(7)	34(9)
C(9)	79(11)	55(9)	114(14)	11(9)	56(16)	53(9)
C(10)	77(10)	103(12)	61(9)	22(8)	17(16)	14(8)
C(11)	48(7)	45(7)	76(8)	8(6)	13(8)	27(9)
C(12)	56(8)	51(7)	74(9)	23(8)	10(6)	16(5)
C(13)	64(9)	61(8)	88(11)	21(7)	12(6)	15(6)
C(14)	59(8)	47(7)	167(12)	15(8)	-7(8)	14(7)
C(15)	73(9)	60(8)	66(9)	6(6)	14(8)	16(6)
C(16)	60(8)	56(8)	72(9)	19(7)	21(7)	6(6)
C(17)	44(7)	53(7)	84(10)	23(7)	22(6)	16(6)
C(18)	51(8)	64(9)	110(13)	14(9)	11(8)	4(7)
C(19)	64(10)	63(10)	180(21)	-2(12)	-16(12)	3(8)
C(20)	53(10)	75(12)	231(27)	60(15)	37(13)	16(9)
C(21)	91(15)	92(15)	176(21)	65(14)	78(14)	50(11)
C(22)	64(9)	64(9)	167(12)	31(8)	44(8)	26(7)
F(1)	101(6)	86(6)	81(6)	44(5)	33(5)	28(5)
F(2)	101(7)	102(7)	128(8)	34(5)	9(6)	37(6)
F(3)	113(7)	95(6)	77(6)	55(6)	4(5)	38(5)
F(4)	106(7)	79(6)	81(6)	28(5)	41(5)	31(6)
F(5)	115(8)	112(8)	99(8)	27(6)	-17(6)	21(8)
F(6)	120(10)	108(9)	220(16)	-7(10)	-63(16)	-17(7)
F(7)	183(12)	152(11)	210(14)	133(11)	35(6)	95(10)
F(8)	176(8)	123(8)	76(6)	45(6)		54(7)

$$-2 (h a^* U + l b^* U + \dots + 2hla = b^* U)$$

Coordenadas de Hidrógeno (x10) y factores de temperatura (ax10).

atom	x	y	z	U
H(6a)	5466	1812	2309	72
H(6b)	4138	1798	1462	72
H(6c)	5292	898	1200	72
H(7a)	3947	294	4289	89
H(7b)	4280	1584	4005	89
H(7c)	5495	734	3742	89
H(8a)	140	-2726	3089	97
H(8b)	903	-1335	3938	97
H(8c)	2071	-2210	3610	97
H(9a)	-950	-3507	1462	106
H(9b)	-146	-3619	481	106
H(9c)	-1437	-2832	720	106
H(10a)	609	-1705	-319	97
H(10b)	2598	-1054	-262	97
H(10c)	1440	-157	-3	97
H(14)	-3260	4719	4105	89
H(20)	-6587	-4813	2035	135