



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS COMPUESTOS
DE RODO CON UN LIGANTE MACROCICLICO
CON CUATRO ATOMOS DE AZUFRE COMO DONADORES**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

Ricardo Ramírez Romero

México, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA LE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

TEMA	Página
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	2
INTRODUCCION	3
CAPITULO I. Antecedentes	
1.1 Definición de macrociclos	4
1.2 Desarrollo histórico e importancia de la Química de Coordinación de los ligantes Macrocíclicos	5
1.3 Configuraciones y conformaciones debidas a la coordinación de macrociclos tetraden- tados por nitrógeno o por azufre	8
1.4 Ligante <i>TTP</i> y sus compuestos	11
1.5 Reactividad del <i>TTP</i> frente a compuestos bimetálicos	18
CAPITULO II. Objetivos	19

CAPITULO III. Parte experimental	
3.1 Materiales y caracterización	20
3.2 Síntesis de los compuestos:	
Estequiometría 1:1	
-Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiaciclodecane (1,5-ciclooctadieno)-cloro-cloroformo-dirodio(I), (I)	21
-Cloruro hexafluorofosfato de μ -1,4,8,11-tetratiaciclodecane - bis [(bis-trifenilfosfina)- rodio(I)], (II)	22
Estequiometría 2:1	
-Tetrafenilborato de cis-[(cloro)(diclorometilo)- 1,4,8,11-tetratiaciclodecane-rodio(III)], (III)	23
- μ -1,4,8,11-tetratiaciclodecane-bis[(1,5- ciclooctadieno)-cloro-rodio(I)], (IV)	24
CAPITULO IV. Resultados y discusión	
4.1 Estequiometría 1:1	25
4.2 Estequiometría 2:1	53
CAPITULO V. Conclusiones	77
APENDICE I	79

BIBLIOGRAFIA

82

AGRADECIMIENTOS

85

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

TTP = 1,4,8,11-tetratiacicotetradecano

$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ = di- μ -cloro-bis(1,5-ciclooctadieno)-dirodio(I)

DMSO = dimetilsulfóxido

DMSO- d_6 = dimetilsulfóxido deuterado

DMF = dimetilformamida

DMF- d = dimetilformamida deuterada

CDCl_3 = cloroformo deuterado

I.R. = Infrarrojo

ν = alargamiento

δ = deformación

r = rocking

RMN- ^1H = Resonancia Magnética Nuclear de Protón

RMN- ^{13}C = Resonancia Magnética Nuclear de Carbono

nm = nanómetro

Estequiometría x:y : relación estequiométrica ligante:compuesto metálico dimérico.

INTRODUCCION

El macrociclo 1,4,8,11-tetraclaciotetradecano, *TTP*, es un ligante potencialmente tetradentado por azufres, que puede coordinarse a centros metálicos de manera endodentada, o bien de manera exodentada. Esta última manera de coordinación le confiere al macrociclo la propiedad de enlazarse a dos centros metálicos, produciendo, por lo tanto, compuestos binucleares. La importancia de este tipo de compuestos ya ha sido ampliamente señalada desde las últimas décadas.

En este trabajo se estudia la reacción del dímero de rodio(I), di- μ -cloro-bis(1,5-ciclooctadieno)-dirodio(I), con el ligante macrocíclico *TTP*, en cloroformo y acetona como disolventes, y en dos diferentes relaciones estequiométricas.

Se observa que la reactividad del macrociclo *TTP* es función de la relación estequiométrica de la reacción, y del disolvente empleado. De esta manera, al variar las condiciones de la reacción, se pudieron aislar diferentes compuestos de rodio, los cuales representan ejemplos adicionales a las dos maneras de coordinación del *TTP*.

Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados tanto por sus propiedades físicas como espectroscópicas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 DEFINICION DE MACROCICLOS

Un ligante macrocíclico se define como un compuesto cíclico con nueve o más miembros (incluyendo a los heteroátomos) y con tres o más átomos donadores de pares electrónicos⁽¹⁾.

Los ligantes macrocíclicos pueden dividirse en dos clases, de acuerdo al tipo de átomos donadores que contengan:

- a) ligantes con nitrógeno, azufre, fósforo y/o arsénico. Estos macrociclos tiene gran afinidad por los iones de los metales de transición y otros metales pesados; en contraste, muestran poca tendencia a formar complejos con los iones alcalinos y alcalinotérreos.
- b) ligantes con oxígeno (poliéteres corona). Estos compuestos presentan varias funciones éter como donadores y muestran gran capacidad de complejación hacia los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos; sin embargo, su afinidad por los iones metálicos de transición es muy pobre.

1.2 DESARROLLO HISTORICO E IMPORTANCIA DE LA QUIMICA DE COORDINACION DE LOS LIGANTES MACROCICLICOS

Los compuestos de coordinación que contienen como ligantes a macrociclos han sido conocidos y estudiados desde los inicios de este siglo; sin embargo, sólo hasta recientes fechas, el número y variedad de estos compuestos fue limitada.⁽¹⁾ Se ha realizado investigación en complejos de porfirinas, corrinas y ftalocianinas, entre otras razones, debido a que los compuestos sintéticos pueden ser relacionados con especies que se encuentran en la naturaleza y que contienen macrociclos, como grupos hemo, citocromos o clorofilas.

Sin embargo, el estudio formal de la química de coordinación de ligantes macrocíclicos se desarrolló con gran interés a partir de los años 60. Antes de este tiempo aparecieron gran cantidad de publicaciones donde se describían las síntesis de macrociclos, sobre todo los potencialmente tridentados y tetradentados, y algunos de sus compuestos con cobre, níquel, cobalto, etc. Muchas de las investigaciones sobre complejos macrocíclicos se enfocaron sobre especies que contienen a los iones de los metales de transición de la primera serie y a ligantes tetradentados, en su mayoría conteniendo átomos de nitrógeno como donadores, para estar éstos coordinados al ion de manera planar. El énfasis sobre estas especies se debe a su relación con la existencia de complejos metálicos que ocurren naturalmente tales como metaloporfirinas, la vitamina B₁₂, clorofilas, etc.

En el estudio de los compuestos macrocíclicos se encontró que, en general, éstos presentan una química muy variada, tanto por las propiedades poco usuales del ión metálicos que los componen, como por las características de los complejos como tales. Así, los aspectos cinéticos, termodinámicos, electroquímicos, estructurales y espectroscópicos de estos compuestos son de gran interés:

a) Los ligantes macrocíclicos son conocidos por formar complejos estables termodinámicamente y cinéticamente inertes, y también pueden ser considerados como grupos protectores de iones metálicos. La protección y el bloqueo de ciertos sitios de coordinación en un centro metálico con la simultánea incorporación de posiciones específicas y coordinativamente lábiles es crucial en el diseño de complejos metálicos catalíticamente activos ⁽²⁾.

b) Los complejos con metales de transición de ligantes macrocíclicos se han usado en el estudio de las propiedades óxido-reductoras en ambientes de coordinación bien definidos y a menudo para generar metales en estados de oxidación relativamente raros, como lo son especies de configuración electrónica d^7 Co(II) de bajo espín, Ni(III), Rh(II), Pt(III), Cu(I), etc ⁽³⁾.

c) El estudio de la estructura y conformación de las macromoléculas orgánicas ha sido un tópico de interés para muchos investigadores en el área de la química. Entre los químicos inorgánicos, la naturaleza de los macrociclos con el potencial que tiene de coordinarse a los iones metálicos ha sido un área de detallado estudio en recientes años,

especialmente para comparar estos sistemas con los que aparecen en la naturaleza⁽⁴⁾. Los macrociclos sujetos a estudios estructurales han incluido sistemas con nitrógeno como donador, contemplando a modelos para corrinas y/o sistemas porfirínicos, y sistemas con oxígeno como donador, los éteres corona, a menudo sugeridos como modelos de agentes para el transporte de iones y como antibióticos naturales.

d) Se ha descubierto que los complejos de Cu(II) con tioéteres exhiben propiedades espectrales y redox poco usuales, similares a las encontradas en las proteínas azules de cobre.

Una determinación rigurosa de las características estructurales inherentes en los complejos de Cu(II) con tioéteres fueron juzgados como materia de gran importancia, desde que al fenómeno de la proteína de cobre azul se le ha adscrito la presencia de cobre (II) tetraédrico o penta-coordinado⁽⁵⁾.

1.3 CONFIGURACIONES Y CONFORMACIONES DEBIDAS A LA COORDINACION DE MACROCICLOS TETRADENTADOS POR NITROGENO O POR AZUFRE

Una tetraamina cíclica coordinada puede, en principio, aparecer en muchas configuraciones que surgen a partir del nitrógeno coordinado quiral presente⁽¹⁾. Para el macrociclo [14]anoN₄, o 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, *CYCLAM*, cada nitrógeno, cuando está coordinado, es un centro asimétrico, y, por tanto, se pueden presentar cinco formas no-enantioméricas distintas. Cuando los nitrógenos están coordinados en las esquinas de un cuadrado, los hidrógenos enlazados a cada nitrógeno son aproximadamente axiales al plano, y resulta conveniente discutir el problema en términos de la dirección en la cual está dirigido el enlace N-H⁽⁶⁾. Estas cinco configuraciones han sido designadas de I-V por Bosnich et al.⁽⁶⁾, figura 1.

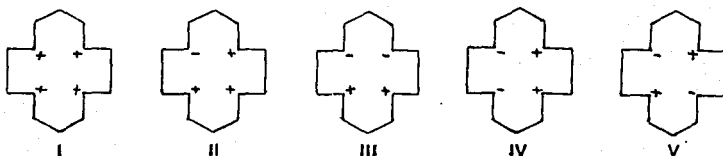


Figura 1. Las cinco posibles conformaciones del *CYCLAM*.
El signo (+) indica por encima del plano de la molécula,
y el signo (-) indica por debajo del plano de la molécula.

En el caso del macrociclo [14]anoS₄, o 1,4,8,11-tetratiacicotetradecano, *TTP*, las cinco posibles estructuras de la figura 1 le pueden ser directamente relacionadas con el *CYCLAM*, en sus complejos plano-cuadrado o tetragonales⁽⁷⁾, en las cuales los átomos de azufre del *TTP* son reemplazados por grupos N-H, y los posibles arreglos conformacionales de los grupos N-H en el *CYCLAM* son idénticos a aquéllos de los pares de electrones libres no coordinados de los átomos de azufre del *TTP*⁽⁷⁾.

Para el sistema [14]anoN₄ se han discutido las energías relativas de las configuraciones en coordinación planar o en coordinación doblada. En coordinación plana, el principal factor que determina las energías relativas de las configuraciones parece ser la posible conformación para el anillo quelato individual que se forma en el complejo. Las conformaciones de los anillo quelato bidentados de cinco y seis miembros están relacionados a los del ciclopentano y ciclohexano respectivamente, y las mismas conformaciones son posibles cuando el anillo quelato se forma con una poliamina lineal o cíclica.

Para el anillo quelato de cinco miembros (diaminoetano), un intervalo de conformaciones gauche de simétrico (los átomos de carbón están igualmente desplazados en lados opuestos de plano MN₂) a altamente asimétrico (ambos átomos de carbón están en el mismo lado del plano MN₂), tienen energía de torsión comparable, pero ésta se incrementa rápidamente si el anillo quelato es forzado a adquirir una conformación eclipsada (el ángulo de torsión alrededor del enlace central C-C es

apreciamente menor a 60°). Del mismo modo, para el anillo quelato de seis miembros (1,3-diaminoetano), un intervalo de conformaciones en silla tienen una energía comparable, pero esta energía de torsión es mayor para el *twist* y mucho mayor para la familia de conformaciones de *bote*.

1.4 LIGANTE TTP Y SUS COMPUESTOS

El ligante macrocíclico con átomos de azufre como donadores sujeto a estudio en esta tesis es el compuesto 1,4,8,11-tetratiacicotetradecano, *TTP*, figura 2. Este macrociclo es un ligante potencialmente tetradentado por azufres, separados por unidades etano y propano intercaladamente.

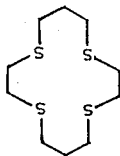


Fig 2. 1,4,8,11-tetratiacicotetradecano, TTP

Se han realizado estudios cristalográficos del *TTP*⁽⁸⁾, que indican que este macrociclo presenta tres conformaciones estables, una denominada α y dos denominadas β , presentándose todas de manera exodentada, es decir, con los pares libres de electrones de los cuatro átomos de azufre dirigidos a las esquinas de una molécula aproximadamente rectangular⁽²⁾, figura 3. Estas conformaciones de la molécula de *TTP* nos indican que es factible que el ión metálico al que se coordine se ubique fuera de su

cavidad, y que se una solamente por dos átomos de azufre, actuando como un ligante bidentado, o por un solo átomo de azufre, siendo entonces un ligante monodentado.

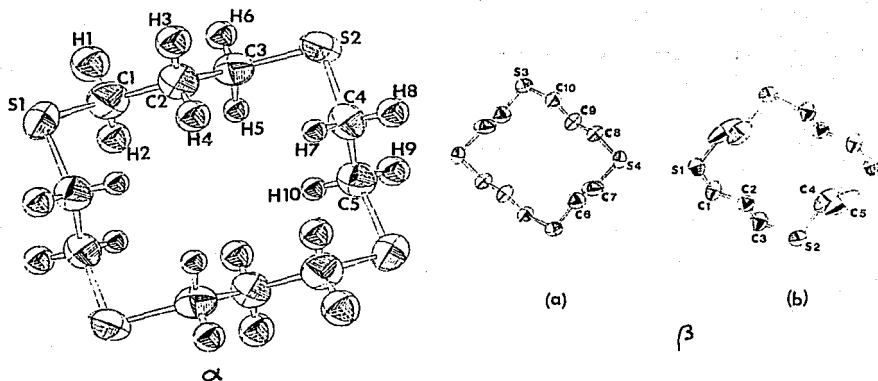
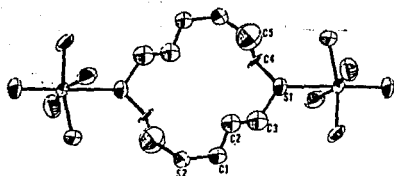
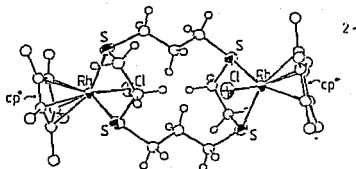


Fig 3. Conformaciones en el estado sólido del TTP

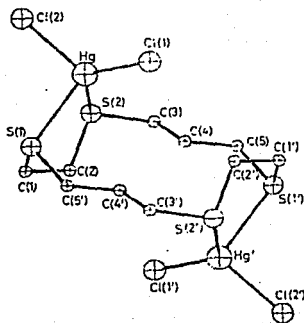
Dada esta característica, el *TTP* ofrece la posibilidad de coordinarse a dos centros metálicos, resultando especies polinucleares. En efecto, hay informes en la literatura de ejemplos de compuestos binucleares con *TTP*, como los complejos $(\text{NbCl}_5)_2\text{TTP}^{(9)}$, $(\text{HgCl}_2)_2\text{TTP}^{(10)}$, el catión organometálico $[\text{Rh}_2(\text{CsMes})_2\text{Cl}_2(\text{TTP})]^{2+ (2)}$, y el complejo $[\text{W}(\text{CO})_4]_2\text{TTP}^{(11)}$, figura 4.



$(\text{NbCl}_5)_2\text{TTP}$



$[\text{Rh}_2(\text{CsMes})_2\text{Cl}_2(\text{TTP})]^{2+}$



$(\text{HgCl}_2)_2\text{TTP}$

Fig 4. Compuestos donde el TTP se coordina de manera exodentada

Aún cuando es lógico pensar que debido al marcado carácter nucleofílico de los átomos de azufre, ninguno de ellos quede sin coordinarse a un centro metálico, se han podido aislar compuestos en donde el TTP se haya coordinado con sólo tres átomos de azufre, resultanto por tanto especies

mononucleares. En el complejo $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{TTP}^{(11)}$ sólo tres azufres del macrociclo se han coordinado al molibdeno, figura 5. Nuevamente, en este compuesto, el macrociclo se coordina al metal de manera exodentada.

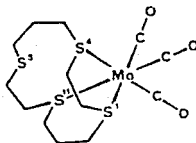


Figura 5. El TTP actuando como ligante tridentado

En realidad, los ejemplos de compuestos donde el *TTP* se coordina de manera exodentada son muy pocos; la tendencia del *TTP* al coordinarse a un metal es adquiriendo una conformación endodentada, esto es, de manera que el metal quede dentro de su cavidad coordinado equatorialmente, para dar complejos plano cuadrados. Dependiendo de la configuración del metal, las demás posiciones de coordinación están ocupadas por los contraiones. Ejemplos de este tipo de compuestos los encontramos con los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^+ y Rh^{3+} ⁽¹²⁾, figura 6.

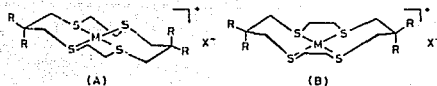


Fig 6. Coordinación endodentada del TTP
 (A), M = Cu²⁺ (5), Ni²⁺ (7),
 (B), M = Cu²⁺ (25), Ni²⁺ (7), Pd²⁺ (2),
 Pt²⁺ (3), Rh¹⁺ (13)

El número insuficiente de análogos no-porfirinoideos de la segunda y tercera series de transición, así como el potencial de dichos productos de mostrar comportamiento catalítico y multi-redox, ha llevado a los científicos a estudiar más a fondo a los compuestos metálicos de estos macrociclos. Con base en esto, se han realizado estudios electroquímicos de las especies [Pd(TTP)]²⁺ y [Pt(TTP)]²⁺, demostrándose mediante voltametría cíclica que ambos iones muestran procesos de reducción reversible⁽²⁾, y que solamente los complejos de platino se oxidan irreversiblemente, por la misma técnica, en medios altamente coordinantes⁽³⁾.

En comparación, se han efectuado estudios electroquímicos de las especies [Pt(TTC)]²⁺ y [Pd(TTC)]²⁺ (TTC = 1,4,7-tritriaciclono-nano), las cuales no son isoestructurales entre sí, y se muestra por voltametría cíclica que ambas presentan una oxidación reversible de un electrón⁽²⁾. Los productos de oxidación [M(TTC)]³⁺ (M=Pt ó Pd) se

caracterizaron por espectroscopía de resonancia de espín ESR.

Tal parece que el efecto que produce el macrociclo en la reactividad del ion metálico varía en función de su tamaño, y en el potencial inherente que tiene de coordinarse al metal antes y después de los procesos redox^(2,3).

En el complejo de rodio(I), $[\text{Rh}(\text{TTP})]\text{Cl}$, que se puede preparar por medios químicos o electroquímicos^(12,13), se observa que la geometría alrededor del átomo de rodio es ligeramente distorsionada de un plano, figura 7. Este compuesto adiciona oxidativamente CH_2Cl_2 a temperatura ambiente produciendo $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{TTP})]\text{Cl}$ ⁽¹³⁾. La alta nucleofilia de este complejo cíclico de 14 miembros tetraazufrado, la cual contrasta con la inercia química de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ y $[\text{Rh}(\text{CNBu}^+)_4]^+$ hacia CH_2Cl_2 , es probablemente debida a la poca acidez- π de los azufres. Adicionalmente, la conformación del ligante macrocíclico se encuentra que afecta la basicidad- σ del ion rodio(I)⁽¹³⁾.

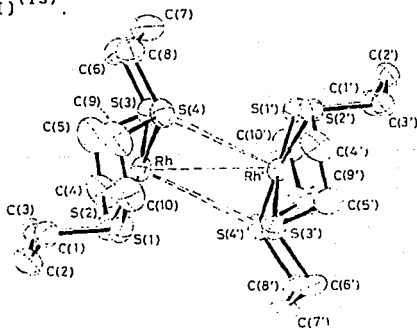
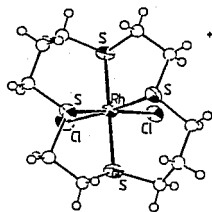


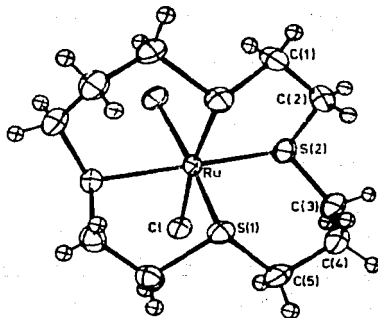
Fig 7. Efecto en la conformación del TTP sobre la reactividad del Rh^{+} ⁽¹³⁾.

Se ha visto también que cuando el macrociclo TTP se coordina en forma endodentada a ciertos iones metálicos, adquiere una conformación doblada o "folded", como en el caso de los complejos octaédricos $cis-[Rh(TTP)(X)_2]^{+(14)}$, $cis-[Co(TTP)(Y)_2]^{+(15)}$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-$; $Y=Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, NO_2^-$), y $cis-[Ru(TTP)Cl_2] \cdot 2H_2O^{(20)}$, figura 8.

La Voltametría cíclica de $cis-[Rh(TTP)Cl_2]^+$ en MeCN con electrodos de platino muestra una reducción irreversible en $E_{pc}=-1.10$ V contra Fc/Fc^+ . No se observó oxidación del complejo en el intervalo de 0-2.0 V contra ferroceno/ferrocinio⁺.



$cis-[Rh(TTP)Cl_2]^+$



$cis-[Ru(TTP)Cl_2] \cdot 2H_2O$

Figura 8. Conformación doblada del TTP en complejos octaédricos.

1.5 REACTIVIDAD DEL TTP FRENTE A COMPUESTOS BIMETALICOS

La importancia de que un ligante pueda estar coordinado a dos centros metálicos, funcionando como puente, reside en el hecho de que mediante moléculas puente, ensambladoras o binucleantes se logra favorecer la cercanía entre centros metálicos, pudiendo presentar éstos reacciones de activación de moléculas⁽¹⁶⁾.

Una de las maneras de lograr que una molécula que puede unir a dos metales funcione como puente, es hacerla reaccionar con un compuesto que es dimérico de origen y que contiene puentes lábiles.

Sin embargo, a pesar del potencial que tiene el TTP de coordinarse a dos metales, la interacción de este macrociclo con complejos metálicos diméricos con puentes lábiles, se ha estudiado poco. Se ha informado que el tratamiento de dímeros del tipo $[M(CsMes)Cl_2]_2$ (M= Rh, Ir) y $[MCl_2(areno)]_2$ (M= Ru, Os; areno= p-cumeno, hexametilbenceno, benceno) con un equivalente de TTP produce las especies binucleares $[M_2(CsMes)_2Cl_2(TTP)]^{2+}$ y $[M_2Cl_2(areno)_2(TTP)]^{2+}$ respectivamente⁽²⁾. Con estos compuestos se demuestra la facilidad del TTP de actuar como una molécula binucleante, cuando se coordina de manera exodentada a los iones metálicos.

Sin embargo, también se han informado reacciones de este macrociclo con el dímero $[Rh(olefina)Cl]_2$ (olefina=ciclooctadieno o C_8H_{14})⁽¹³⁾, y en ambos casos se ha encontrado que la unidad dimérica se rompe y el compuesto resultante es el monómero $[Rh(TTP)]^+$ (ver figura 7).

CAPITULO II

OBJETIVOS

General

Estudiar el comportamiento del ligante macrocíclico *TTP* frente a compuestos metálicos diméricos de rodio.

Particulares

- Hacer reaccionar al dímero de rodio(I), di- μ -cloro-bis(1,5-ciclooctadieno)-dirodio(I), con el ligante macrocíclico *TTP*, variando la estequiometría del ligante con respecto al dímero, en cloroformo y acetona como disolventes.
- Caracterizar los compuestos resultantes.
- Investigar la reactividad de los compuestos resultantes hacia reacciones de sustitución, a fin de conocer la labilidad del enlace Rh-S en los compuestos obtenidos.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales.

Los disolventes empleados fueron grado analítico. El ligante macrocíclico *TTP* se obtuvo de Aldrich Che. Co., y el compuesto de rodio(I), $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$, se preparó de acuerdo a la técnica empleada por Chatt y Venanzi⁽¹⁷⁾

Caracterización.

Los espectros de I.R. de los compuestos se obtuvieron en pastilla de KBr en un equipo Perkin Elmer 1330, del departamento de Química Inorgánica. Los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ y $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ de 300 MHz se obtuvieron en un equipo Varian VXR 30-S, en el Instituto de Química de la U.N.A.M. Los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ de 90 MHz, se obtuvieron en un aparato Varian U-2840, del Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la U.N.A.M. En todos los casos, se emplearon disolventes Aldrich con 99.9% de deuteración. Las mediciones de conductividad se realizaron en un puente de conductividad YSI modelo 32.

Análisis.

Los análisis elementales se efectuaron en el Departamento de Microanálisis del University College London, Inglaterra.

3.1 PROCEDIMIENTO

3.1.1 Estequiometría 1:1

Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratetraciclodecano-(1,5-ciclooctadieno)-cloro-cloroformo-dirodio(I) (I).

Se hacen reaccionar en 1.5 mL de cloroformo, 50.7 mg del dímero [(COD)RhCl]₂ (0.1 mmol) con 27.2 mg de TTP (0.1 mmol), con agitación y calentamiento a reflujo durante una hora. Al final de este tiempo se obtiene un precipitado de color café y una solución de color amarillo-naranja, la cual presenta olor a ciclooctadieno. El precipitado se filtra, se lava con cloroformo y se seca al vacío. Rendimiento:90%.

Análisis elemental: encontrado : C=27.51; H=3.99; S=15.85; Cl=22.52.

Calculado para Rh₂C₁₉H₃₃S₄Cl₅: C=29.53; H=4.30; S=16.59; Cl=22.94 %.

Cloruro Hexafluorofosfato de μ -1,4,8,11-tetratiaciclotetradecano-
bis[(bis-trifenilfosfina)-rodio(I)] (II).

Se suspenden en 50.0 mL de acetona 100 mg del compuesto (I), [(COD)Rh(TTP)RhCl(CHCl₃)]Cl (0.1356 mmol), y se le adicionan 66.0 mg de trifenilfosfina (0.2516 mmol). La reacción se mantiene con agitación y en atmósfera de nitrógeno por 1.5 horas. Al final del tiempo, se obtiene un precipitado de color café oscuro y una solución de color amarillo. La solución se filtra con presión de nitrógeno, y la adición de hexafluorofosfato de amonio a esta solución produce un precipitado de color amarillo brillante. Este compuesto se lava con agua y se seca al vacío. Rendimiento:40%

Análisis elemental: encontrado: C=56.28; H=4.56; P=9.45%. Calculado para Rh₂Cs₂H₆O₄Ps₄F₆Cl: C=57.80; H=4.73; P=9.09 %.

3.1.2 Estequiometría 2:1

Tetrafenilborato de cis-[(cloro)(diclorometilo)-1,4,8,11-tetra-
tiaciclodecane-rodio(III)] (III).

Se disuelven al mismo tiempo 0.100g de $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (0.202 mmol) y 0.1078g del ligante macrocíclico TTP (0.4014 mmol) en 2.5 mL de cloroformo y se calienta la solución a reflujo durante una hora. Al final de este tiempo se obtiene un líquido viscoso de color café y una solución de color amarillo pálido con olor a ciclooctadieno. La solución es decanta, y el líquido viscoso se dispersa en etanol; la adición de una solución de tetrafenilborato de sodio en etanol produce un precipitado de color amarillo brillante. Este precipitado consiste probablemente de una mezcla de dos compuestos de rodio(III), el compuesto $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{TTP})\text{Cl}_2]\text{B}\phi_4$, que ya ha sido caracterizado⁽¹⁴⁾, y (III).

La mezcla de compuestos se filtra, se lava con metanol, cloroformo, y finalmente con acetonitrilo caliente. El sólido resultante se deja secar al vacío.

Debido a que estos dos compuestos de rodio tienen propiedades físicas muy similares, la purificación de ellos resultó complicada. Por tal razón, los análisis elementales del compuesto (III) presentan un porcentaje de error grande, y en la resonancia magnética del mismo se pueden asignar las señales debidas a $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{TTP})\text{Cl}_2]\text{B}\phi_4$.

Análisis elemental: encontrado: C=48.46; H=4.89; S=16.47; Cl=12.16. Calculado para $\text{RhC}_{35}\text{H}_{41}\text{S}_4\text{Cl}_{13}\text{B}$: C=51.93; H=5.10; S=15.83; Cl=13.13 %.

(Porcentaje de contaminación en (III) por *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄ = 15)

μ - 1,4,8,11-tetratiacicotetradecano -bis(1,5-ciclooctadieno) -cloro-
rodio(I)] (IV).

Se hacen reaccionar en 3.0 mL de acetona, 0.072 g del compuesto [(COD)RhCl]₂ (0.15mmol), con 0.0784 g del macrociclo TTP (0.30mmol), durante 3.5 horas, con calentamiento a reflujo. Al final del tiempo se obtiene un precipitado de color amarillo y una solución de color amarillo pálido. El precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca al vacío. El compuesto final es de color naranja. Rendimiento (en base al dímero):85%

Análisis elemental: encontrado: C=39.33; H=5.90; S=17.39; Cl=9.39.

Calculado para Rh₂C₂₆H₄₄S₄Cl₂: C=41.00; H=5.82; S=16.84; Cl=9.31 %

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Estequiometría 1:1

Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiacicotetradecano-(1,5-ciclooctadieno)-cloro-cloroformo-dirodio(I) (I).

Cuando se hace la reacción entre el dímero de rodio(I) y el macrociclo *TTP* en cloroformo como disolvente, en esta relación estequiométrica, se obtiene un compuesto café cuya caracterización nos sugiere proponer que su fórmula mínima sea $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{TTP})\text{RhCl}(\text{CHCl}_3)]\text{Cl}$, (I).

La reacción es cuantitativa hacia el producto antes mencionado (90%). El proceso de purificación por recristalización o por cromatografía en columna no se pudo llevar a cabo debido a que el compuesto descompone en disolución y se quimiabsorbe en la sílica. Sin embargo, tanto los datos de análisis elemental, como su espectro de resonancia magnética nuclear muestran que está lo suficientemente puro para ser analizado.

(I) fue caracterizado por medio de espectroscopía infrarroja, por espectroscopía de RMN- ^1H y de RMN- ^{13}C , por análisis elemental, por sus mediciones de conductividad y por análisis termogravimétrico. También se

determinó su solubilidad.

Este compuesto es soluble en DMSO, y poco soluble en DMF, metanol caliente y acetonitrilo. Otras propiedades físicas y el análisis elemental de este compuesto se encuentra en la tabla 1.

El espectro de I.R. de (I) presenta las bandas que son características tanto del dímero de rodio(I), así como las del TTP. En la figura 9 se presentan los espectros del cloroformo libre, de las materias primas y de (I). Algunas de las asignaciones a las vibraciones del espectro de (I) se encuentran en la tabla 2.

Tabla 1. Propiedades físicas de (I)

compuesto	PM (g/mol) teórico	color	análisis elemental %C , %E	% error
I	772.79	café	C=29.53, 27.51 H=4.30 , 3.99 S=16.59, 15.85 Cl=22.94, 22.52	6.8 7.0 4.4 1.8

La banda en 750 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo de este compuesto se asigna a la vibración de alargamiento C-Cl que se propone se debe al cloroformo coordinado. Otras vibraciones que pueden ser asignables a la molécula de cloroformo se encuentran en 660 y 600 cm^{-1} .

Tabla 2. Datos de I.R. de (I) y de las materias primas.

compuesto	frecuencia ^a (cm ⁻¹)						
	=C-H st	ν Rh-C	(S-)CH ₃ st	(S-)CH ₂ d	C-S st	CH ₂ r	C-Cl st
[Rh(COD)Cl] ₂	3000	485, 380					
TTP			2840	1425	670 690	715	
I	3000	478 366	2840	1425			750

a: st = alargamiento
d = deformación
r = rock

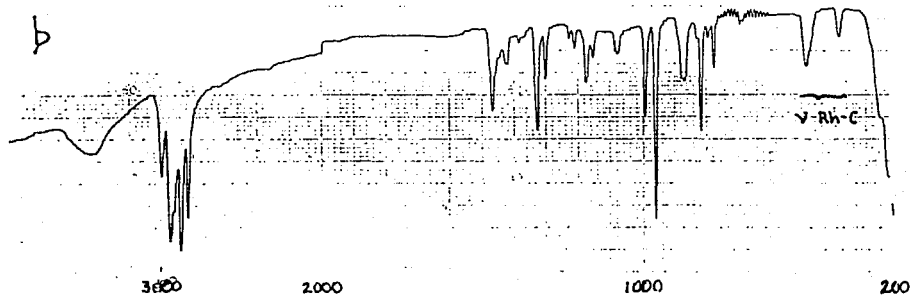
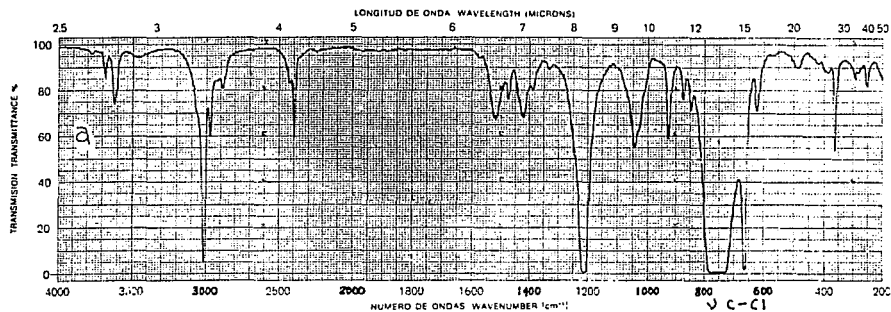


Figura 9. a) Espectro de I.R. del cloroformo en emulsión; b) Espectro de I.R. del dímero [Rh(COD)Cl]₂ en pastilla de KBr.

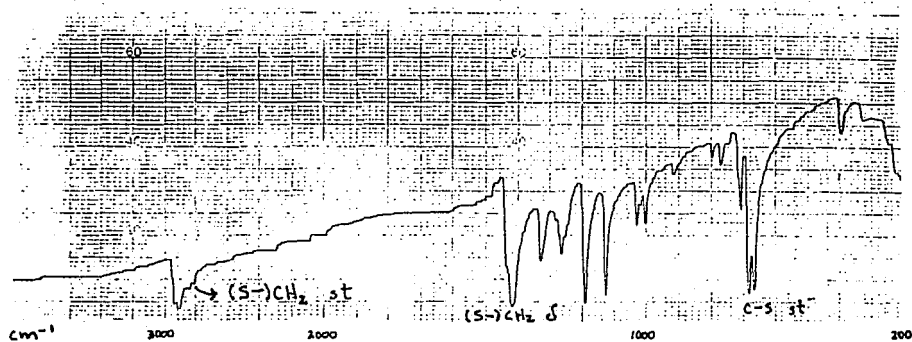


Figura 9. c) Espectro de I.R. del macrociclo TTP en pastilla de KBr.

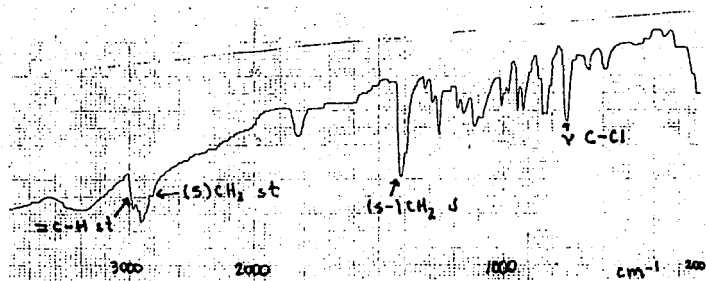


Figura 9. d) Espectro de I.R. de (I) en pastilla de KBr.

Puede pensarse que en realidad esta molécula de cloroformo en (I) no se halle coordinada al metal, sino que se encuentre como molécula de cristalización. Aparentemente esto no es cierto, ya que sino estuviera el cloroformo coordinado, muchas de las vibraciones debidas a esta molécula aparecerían en el espectro de infrarrojo. Sin embargo, estas posibles vibraciones del cloroformo libre no se detectan en el espectro (otras vibraciones importantes de la molécula de cloroformo libre se encuentran en 1520, 1420, 1210, 1050 y 660 cm^{-1}).

El espectro de I. R. lejano de (I) se representa en la figura 10.

Las frecuencias de vibración de los enlaces Rh-S y Rh-Cl se supone que se encuentran en la región de 210-280 cm^{-1} , no habiéndose asignado todavía. Adicionalmente, en este espectro se pueden asignar las bandas del enlace metal-carbono olefínico, Rh-C, en 478 y 366 cm^{-1} (28).

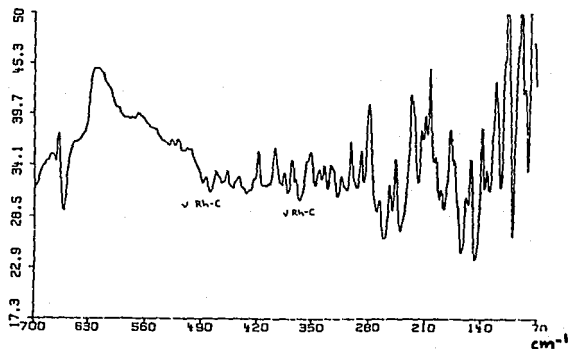


Figura 10. Espectro de I.R. lejano de (I) en pastilla de polietileno.

El análisis termogravimétrico de (I) se representa en la figura 11. En este diagrama se observa una pérdida de peso paulatina en el intervalo de ~ 70 °C hasta 174 °C, y que representa una pérdida aproximada de 17.5% en peso de la muestra.

El primer pico de la curva endotérmica del termograma ocurre a una temperatura de 98.40 °C, y le representa a la muestra una pérdida de peso de 4.14%. Esta pérdida de peso se asemeja al porcentaje de un solo cloro de la muestra, el cual es de 4.59%.

El segundo pico de la curva endotérmica indica una pérdida de peso de 13.80%. Este valor es muy similar al valor del porcentaje teórico del cloroformo en la fórmula propuesta para (I), el cual es de 15.44 % en peso.

Es importante notar que el porcentaje de ciclooctadieno teórico en la fórmula de (I) es de 13.97% en peso. Sin embargo, como referencia y comparandolo con (I), ha sido señalado que el dímero $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ descompone a una temperatura de 258 °C⁽¹⁷⁾. Esta evidencia experimental en el dímero anterior nos podría indicar que el ciclooctadieno se descoordina del metal a muy altas temperaturas.

De aquí es posible proponer que la pérdida de peso en (I) del 13.80% se debe al cloroformo que se encuentra en la muestra, y no al ciclooctadieno. El valor de temperatura a la que ocurre esta pérdida de peso nos indica que el cloroformo se encuentra como una molécula coordinada y no de cristalización (la temperatura de ebullición del cloroformo es de 61.7 °C, a 1 atm de presión).

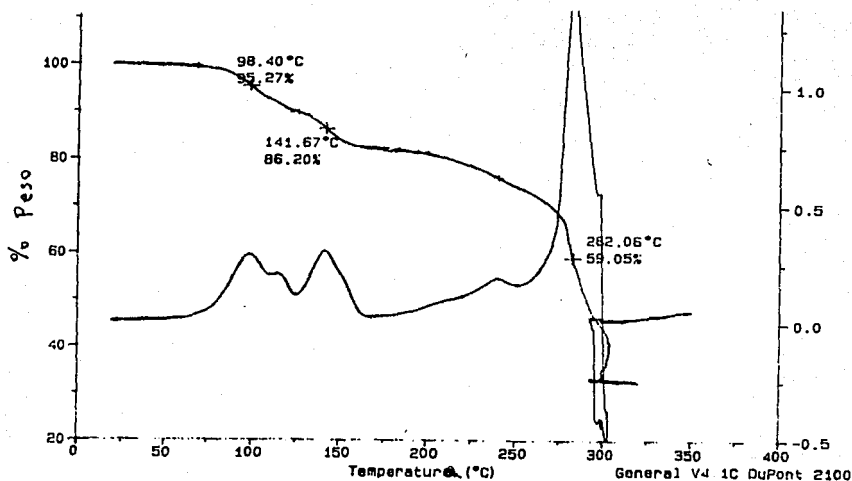


Figura 11. Termograma de (I).

El ligante *TTP* libre, figura 12, presenta en su espectro de RMN-¹H tres conjuntos de señales para los protones metilénicos⁽²¹⁾: un quinteto en δ 1.98 ppm para los protones β -propanometilénicos, H(6,13); un triplete en δ 2.67 para los protones α -propanometilénicos, H(5,7,12,14); y un singulete en δ 2.77 ppm para los protones de los grupos etilénicos, H(2,3,9,10), figura 13b. El espectro de RMN-¹³C del *TTP* presenta, por lo

tanto, tres señales, en δ 30.02, 30.24 y 31.49 ppm, para los carbonos β -propanometilénicos, C(6,13), α -propanometilénicos, C(5,7,12,14) y los grupos etano, C(1,2,9,10), respectivamente⁽²¹⁾.

Para fines de comparación, en la figura 13 se muestra el espectro de RMN-¹H del dímero de rodio(I) empleado en este trabajo, así como el espectro del macrociclo *TTP*.

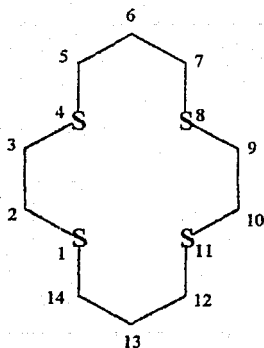


Figura 12. Molécula de *TTP*.

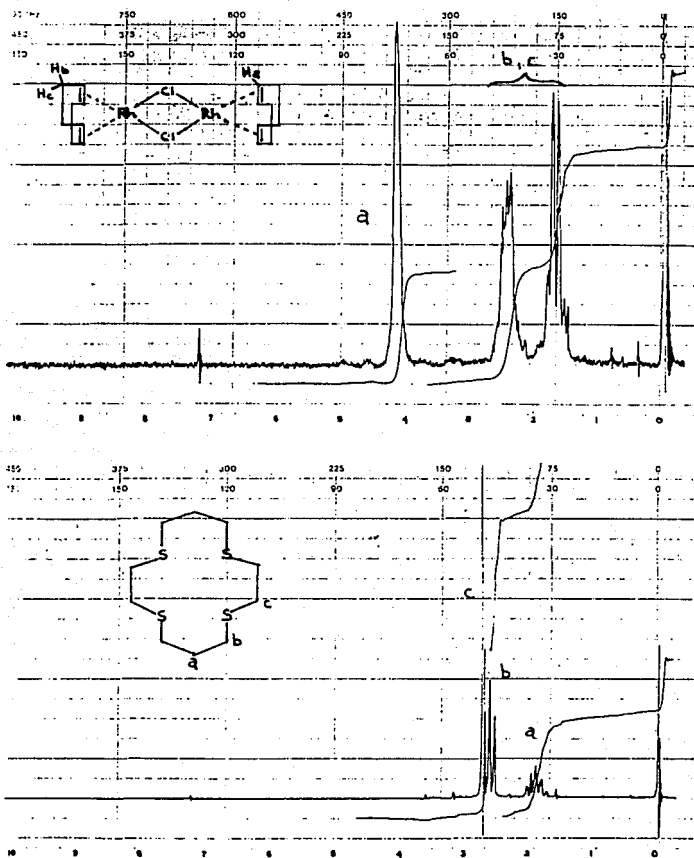


Figura 13. a) Espectro de RMN^{-1}H de $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ en CDCl_3 ,
 b) espectro de RMN^{-1}H de TTP , en CDCl_3 .

El espectro de RMN-¹H del compuesto [(COD)Rh(TTP)RhCl(CHCl₃)]Cl, (I) se representa en la figura 14a. El disolvente empleado en el experimento fué N,N-dimetilformamida. Se puede observar en el espectro que la señal debida a la interacción agua-dimetilformamida, en 3.5-3.6 ppm, enmascara las señales de resonancia de los metilenos mas cercanos al azufre del macrociclo coordinado. La adición de agua deuterada al experimento nos permitió desplazar esta señal agua-disolvente, por lo que pudimos analizar con mayor claridad esta zona del espectro, figura 14b.

Del espectro, es importante notar que son muy pocas las señales que se deben a los protones del macrociclo. Esto nos indica que el macrociclo en el compuesto presenta una alta simetría debido a la conformación que adquirió al coordinarse. Claramente, la equivalencia de ambientes químicos en los protones del macrociclo sólo puede ser posible al tener éste los cuatro átomos de azufre coordinados⁽¹¹⁾.

La falta de una señal en 5.5 ppm en el espectro de resonancia de este compuesto, y que se asigna a los protones alílicos del ciclooctadieno libre, nos indica que la molécula de ciclooctadieno que contiene el compuesto se encuentra coordinada como η^4 . Esto quiere decir que utiliza dos posiciones de coordinación del centro metálico al que está coordinada. Las otras dos posiciones de coordinación de este rodio tendrán que ser ocupadas forzosamente por dos átomos de azufre del TTP. Se propone entonces que los otros dos átomos de azufre del macrociclo se coordinen a otro ion metálico, para formar una especie bimetalica. Adicionalmente, podemos indicar que la única manera de que el macrociclo

se una a dos centros metálicos es coordinándose a ellos de manera exodentada, como se ha propuesto por Desimone⁽⁸⁾.

Adicionalmente, la presencia de la molécula de ciclooctadieno en el compuesto sugiere que el estado de oxidación del rodio que tiene coordinado a este dieno es probablemente de (I).

En el espectro de (I) notamos un aparente cuarteto en 1.92 ppm, y cuya señal integra para dos protones. Esta señal se debe a uno de los protones de cada carbon β -propanometilénico del macrociclo $TTP^{(3)}$, en 2.8-3.0 ppm. Por su desplazamiento químico puede pensarse que este aparente cuarteto es originado por los protones que están menos influenciados por el efecto de la coordinación del rodio, y que, adicionalmente, están menos impedidos a causa de la conformación del macrociclo coordinado. La señal originada por el otro protón de cada carbono se encuentra mezclada con alguna otra señal en el espectro, posiblemente traslapada con las señales debidas al disolvente empleado en el experimento⁽³⁾, de 2.7 a 3.0 ppm. De este espectro, también se puede argumentar que al estar el compuesto en solución, las unidades propileno del TTP son equivalentes. Se han reportado las estructuras cristalinas de dos compuestos en donde el TTP está puenteando a dos centros metálicos, siendo estos el $[Rh_2(C_5Me_5)_2Cl_2(TTP)]^{2+ (2)}$ y $[(Cl_2Hg)_2(TTP)]^{(22)}$, figura 15. En estos dos compuestos, la conformación del macrociclo es casi idéntica. Esto nos hace pensar que posiblemente esta misma conformación adquiera el TTP en los compuestos aquí informados.

U.N.A.M. Instituto de Quimica

OBSERVE N1
FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 3211.9 HZ
ACQUISITION TIME 3.995 sec

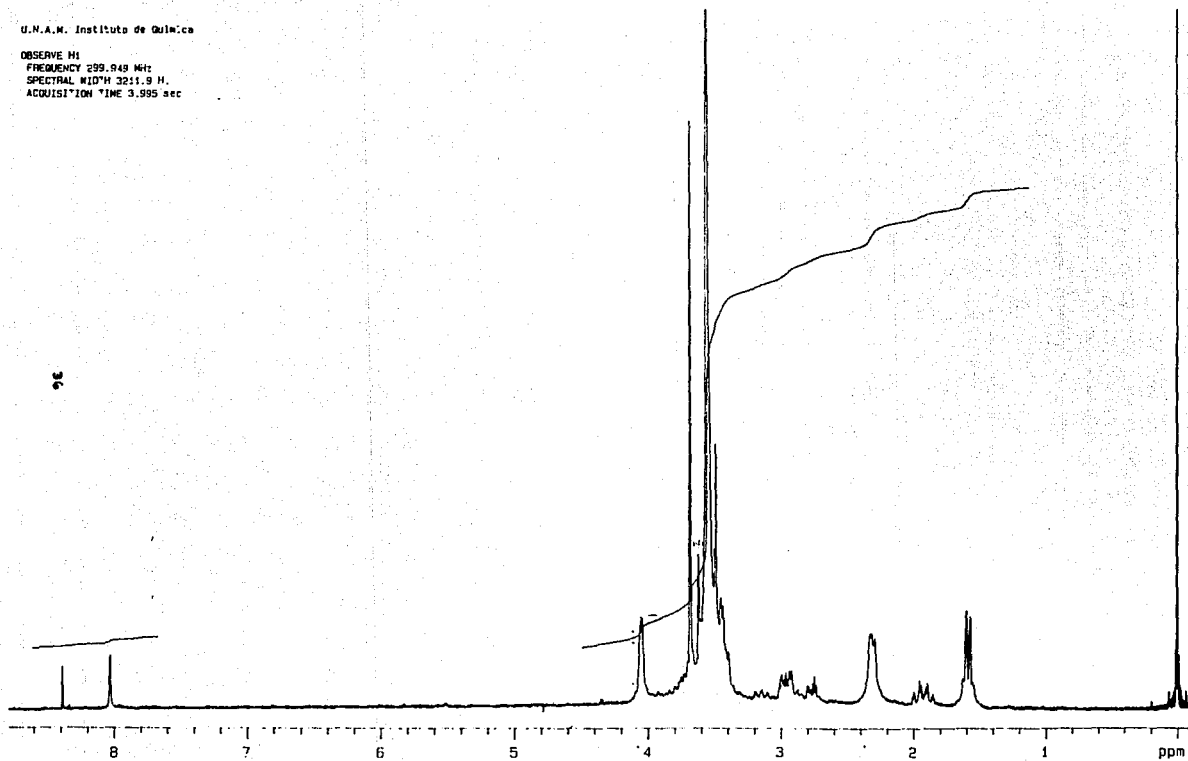


Figura 14a. Espectro de RMN-¹H de (I) en DMF-d.

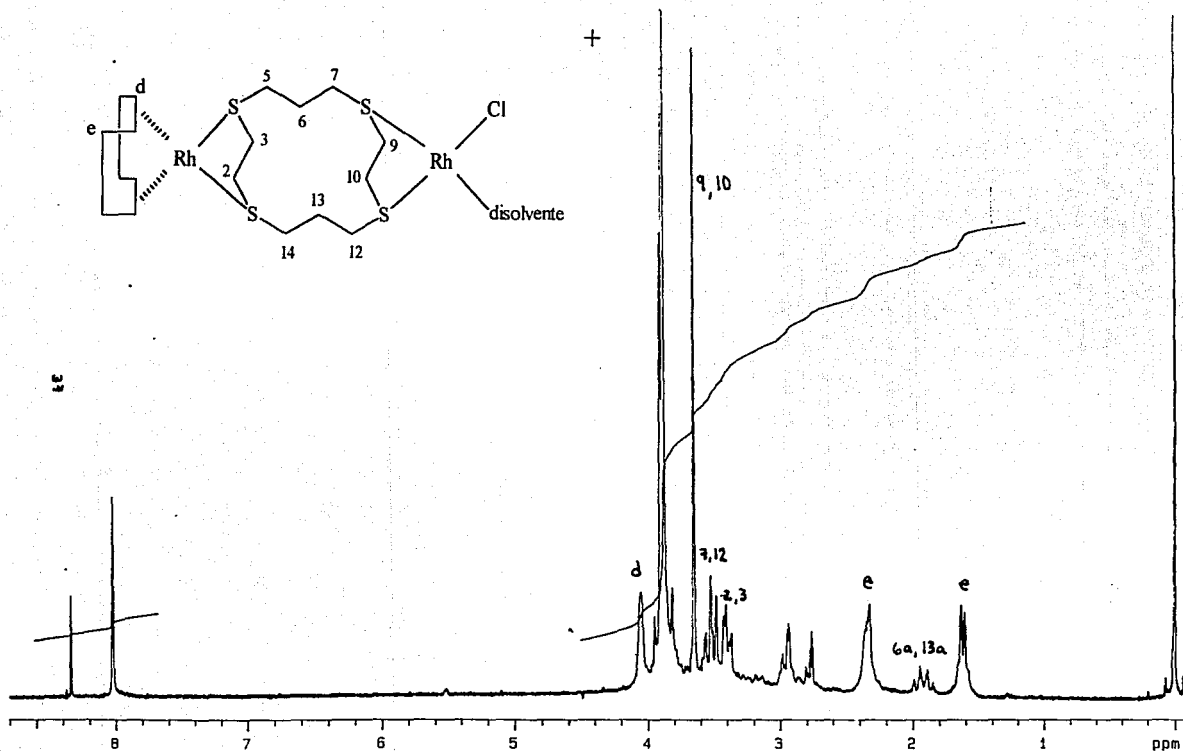


Figura 14b. Espectro de RMN- ^1H de (I) en DMF-d, con la adición de agua deuterada.

En las estructuras cristalinas de ambos compuestos, figura 15, puede notarse que los carbonos β -propanometilénicos del TTP están dirigidos hacia dentro de la cavidad del macrociclo. También podemos notar que en cada uno de estos dos carbonos, hay un protón que es pseudo-ecuatorial, respecto a la unidad propileno del TTP, y que está dirigido hacia dentro de la cavidad del macrociclo. El otro protón de cada carbono es pseudo-axial, también respecto a la unidad propano del TTP.

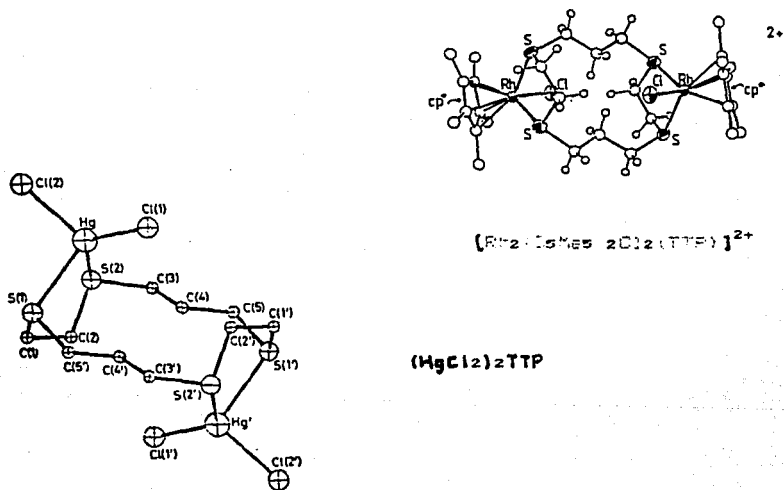


Figura 15. Estructuras cristalinas de los compuestos en donde el TTP se coordina de manera exodentada. Se puede observar que entre ellos la conformación del macrociclo es casi idéntica.

En solución es muy probable que las unidades propileno del macrociclo tengan libre movimiento, y puede presentarse la situación en la cual los carbonos β -propanometilénicos del macrociclo en vez de estar dirigidos hacia dentro de la cavidad se encuentren dirigidos hacia afuera de la cavidad. Esta nueva conformación adquirida por la unidad propano del macrociclo le conferiría una mayor estabilidad al compuesto, ya que los hidrógenos de dichas unidades estarían menos impedidos estéricamente en su movimiento.

Experimentalmente se observa que los H(6a,13a) son distinguibles de los H(6b,13b). Esto nos indica que estas cadenas del macrociclo están restringidas a un grado muy pequeño de movimiento, ocasionando que su conformación en el compuesto sea poco variable. Podemos entonces proponer que la conformación de estas cadenas en el compuesto sea tal que la mayor parte del tiempo los protones α -propanometilénicos estén en conformación "gauche" respecto a los H(6a,13a), para que de esta manera sean distinguibles y muestren en el espectro una resonancia diferente a las de los H(6b,13b).

Un examen detallado del aparente cuarteto en el espectro de (I), y que se asignan a los protones H(6a,13a), muestra que en realidad se trata de una señal compleja. El esquema de acoplamiento probable para H(6a), por ejemplo, se muestra en la figura 17 (el esquema de acoplamiento para H(13a) sería idéntico)⁽²⁶⁾. En éste vemos que el primer acoplamiento se da con el protón que es geminal, H(6b) ($J=16.0$ Hz), mientras que el segundo acoplamiento resulta de los protones H(5a,7a) ($J=12.0$ Hz). Este

esquema no muestra el probable acoplamiento de tercer orden.

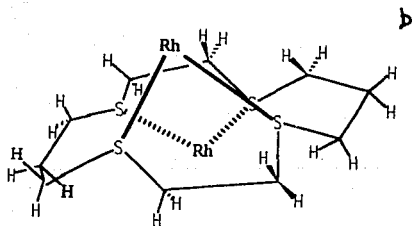
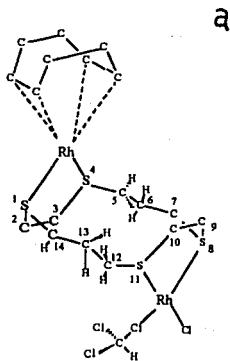


Figura 16. Estructura propuesta para (I): a) en estado sólido, b) en disolución (por simplicidad de dibujo, solo se muestra la conformación probable que adquiriría el macrociclo).

Con la conformación del macrociclo sugerida en la figura 16 para (I), en disolución, se observa que los protones H(9,10) son equivalentes, no así los protones H(2,3). Esta inequivalencia de los protones H(2) respecto a los protones H(3) se debe a que estos últimos se ven influenciados por una molécula de disolvente coordinada al ion metálico. Esto es posible ya que la molécula del macrociclo presentaría una gran movilidad al estar en solución, y puesto que la molécula del disolvente es voluminosa, una vez coordinada haga distinguibles a los protones antes mencionados. Por lo tanto, el desplazamiento de la señal originada por los protones H(2) será distinto a la señal de los protones H(3). De acuerdo a esto, el singulete en 3.62 ppm lo asignamos a los protones H(9,10), y el par de señales, que aparecen como dobletes, en 3.4 ppm a los protones H(2) y H(3). En la tabla 3 se encuentran estos datos.

El triplete en 3.52 ppm se debe a los protones H(7,12), que son equivalentes. La señal de los protones H(5,14) se encuentra en 3.18 ppm, aproximadamente.

En este mismo espectro vemos que aparece una señal de resonancia alrededor de 8.0 ppm. Esta señal corresponde a la interacción cloroformo -N,N-dimetilformamida. Por supuesto, éste es el cloroformo que se encontraba coordinado y que fue desplazado por la DMF. El origen de esta última señal confirma que el enlace cloroformo-metal es lábil.

En el espectro de (I) las señales que se observan en 1.6 y 2.3 ppm pueden asignarse al ciclooctadieno coordinado de manera η^4 , para los protones vinílicos, y en 4.04 ppm para los protones alílicos, figura 13a.

El análisis de las integraciones del espectro de RMN- ^1H de (I) indica que en éste hay una relación de ciclooctadieno y TTP 1:1.

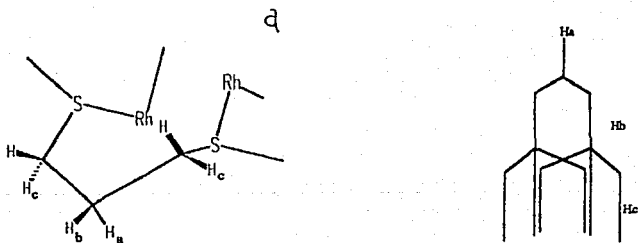


Figura 17. a) Conformación probable de la unidad propano del TTP en (I) al estar en solución; b) Esquema de acoplamiento sugerido para los protones β -propanometilénicos.

Tabla 3. Datos de RMN-¹H de (I) .

compuesto	δ (ppm) ^a	asignación
I	1.62(c)4H	H alílicos COD
	2.18(m)4H	
	4.05(s)4H	H vinílicos COD
	1.92(q)2H	H(6a,13a) TTP
	3.38(d)2H	
	3.42(d)2H	H(2,3) TTP
	3.52(t)4H	H(7,12) TTP
	3.62(s)4H	H(9,10) TTP
	8.00(s)1H	cloroformo libre

a) s=singulete, d=doblete, t=tripleto, c=cuadrupleto,

m=multiplero.

Se obtuvo el espectro de RMN-¹³C para (I) en DMSO, figura 18. En la tabla 4 se presentan los desplazamientos químicos y algunas de las asignaciones.

La señal debida a la fracción de moléculas que todavía contienen al cloroformo coordinado no se pueden observar en el espectro, por que no es detectable dada su concentración tan baja. En vez de eso se observa la señal de la interacción cloroformo libre-DMSO, la cual la asignamos en 79.1 ppm (el desplazamiento del cloroformo libre en el espectro ocurriría en 77.0 ppm).

En la figura 16 vemos que todos los carbonos del macrociclo son

diferentes, y por tanto esperamos 10 señales de resonancia para este ligante.

De los valores de la tabla 4 vemos que la señal que aparece en 128.3 ppm se asigna a los carbonos vinílicos del ciclooctadieno libre. Este valor de la señal confirma que el ligante se descoordinó parcialmente del rodio, por efecto del alto poder coordinante del disolvente (el desplazamiento de los carbonos vinílicos del ciclooctadieno libre aparece en 128.5 ppm). Las señales en 80.9 y 80.5 ppm se asignan a los carbonos vinílicos del ciclooctadieno que están coordinados en diferentes ambientes químicos (los de la fracción del ciclooctadieno que está parcialmente descoordinado y los del ciclooctadieno que no se descoordinó). Debido a la descoordinación del ciclooctadieno, es razonable pensar que los carbonos alílicos de este ligante produzcan dos señales de resonancia en el espectro. En la tabla 4 se informan los valores correspondientes a doce señales, las debidas a los carbonos del macrociclo (diez) y las señales de los carbonos alílicos del ciclooctadieno (dos).

Tabla 4. Datos de RMN-¹³C del compuesto (I)

δ (ppm)	asignación
128.3, 80.9, 80.49 79.1	carbonos vinílicos cloroformo
37.8, 33.9, 32.1, 31.5, 30.4, 30.1, 30.0, 27.5, 25.8, 25.4, 24.8, 24.0	carbonos alílicos y metilenos del TTP

La medida de conductividad de (I) indica que este compuesto es un electrolito 1:1 : en N,N-dimetilformamida el valor de conductividad molar, para una solución 1×10^{-3} M es de $57.8 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (27).

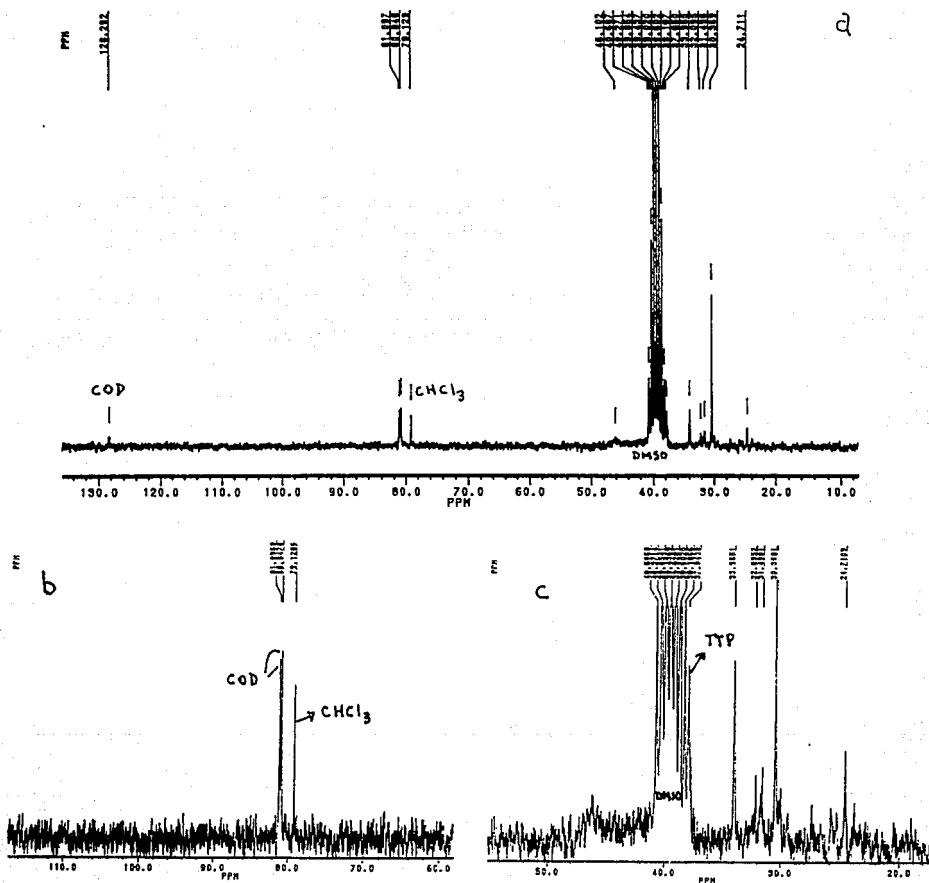


Figura 18. a) Espectro de RMN- ^{13}C de (I). En b) y c) se presenta la región del espectro de los carbonos vinílicos del ciclooctadieno y la de los metilenos del TTP, respectivamente.

En virtud de la evidencia mostrada, se puede proponer que el compuesto (I) de fórmula $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{TTP})\text{RhCl}(\text{CHCl}_3)]\text{Cl}$, es un compuesto bimetalico de rodio(I), en donde el *TTP* está actuando como una molécula puente, y tiene una molécula de cloroformo coordinada.

Ha sido descrita en la literatura la síntesis de un compuesto de rodio(I) que contiene una molécula poco coordinante, como lo es el diclorometano. Richard A. Jones y colaboradores sintetizaron el compuesto $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{Cl}$, el cual es soluble en agua y nitrometano. La $\text{RMN-}^1\text{H}$ de este compuesto presenta un singulete ancho en 3.56 ppm, que integra para dos protones, y que se asigna a los protones del diclorometano coordinado (la señal del diclorometano libre aparece en 5.33 ppm). En el trabajo no se discute la naturaleza del enlace diclorometano-rodio.

Reactividad de $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{TTP})\text{RhCl}(\text{CHCl}_3)]\text{Cl}$ frente a trifenilfosfina

Cuando se hace reaccionar (I) con trifenilfosfina, en acetona como disolvente, en relación 2:1, ligante: compuesto metálico, se obtiene una solución de color amarillo. Un sólido amarillo brillante precipita de esta solución con hexafluorofosfato de amonio. Del análisis de este compuesto por espectroscopía infrarroja, espectroscopía de RMN- ^1H , y por análisis elemental se llegó a proponer la fórmula $[(\text{P}\phi_3)_2\text{Rh}(\text{TTP})\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2](\text{Cl})(\text{PF}_6)$, (II).

Los datos de la espectroscopía I.R. y su análisis elemental se encuentran en la tabla 5.

Este compuesto de rodio(I) es soluble en acetona, en acetonitrilo y en metanol.

En su espectro de infrarrojo, figura 19, aparecen las bandas características de los fenilos de la trifenilfosfina, y del anión hexafluorofosfato. También en el espectro se encuentra la banda de $\nu (\text{S-})\text{CH}_2$ st, del macrociclo TTP, en 1435 cm^{-1} . Estos datos se encuentran en la tabla 5.

El compuesto (II) da positiva la prueba cualitativa de cloruro cuando se mezcla una solución de (II) con una solución de nitrato de plata. Este resultado nos podría indicar que el compuesto contiene un cloruro como

contraión. De la tabla 5 se observa que el análisis elemental calculado concuerda bien con el análisis elemental experimental cuando se propone que el compuesto tiene como contraiones a un cloruro y a un hexafluorofosfato.

Tabla 5. Propiedades físicas y espectroscópicas de (II)

análisis elemental calculado ,encontrado	Datos en Infrarrojo	
	frecuencia (cm ⁻¹)	asignación
%C=57.80 , 56.28	3060	ν C=C-H
%H= 4.73 , 4.56	2830	ν (S-)CH ₂ st
%P= 9.09 , 9.45	1435	δ (S-)CH ₂
	840	ν P-F
	750	ν P-C
	695	ν P-C

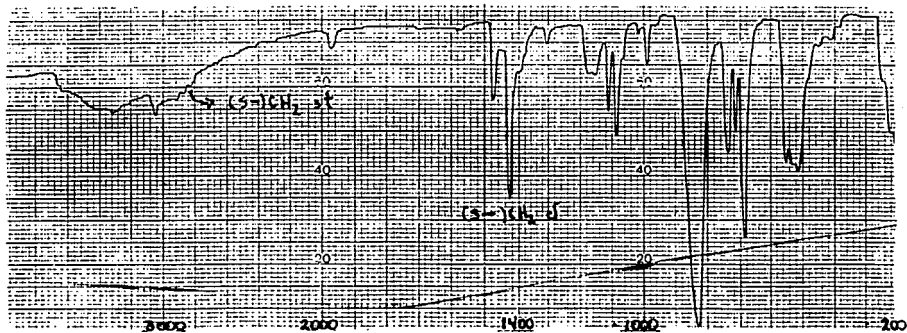


Figura 19. Espectro de I.R. de (II) en pastilla de KBr.

En el espectro de RMN-¹H de (II), figura 20, se observan cuatro conjuntos de señales: en 2.0 y 2.4 ppm las señales debidas a los protones β-propanometilénicos del TTP, y en 3.4 ppm una señal muy intensa que se debe a todos los demás protones del macrociclo. Nuevamente, debido a su coordinación, los protones β-propanometilénicos del macrociclo se hacen distinguibles, y es por esta razón que su espectro muestra dos conjuntos de señales para ellos, integrando en total para cuatro protones.

El cuarto conjunto de señales se puede signar a los protones de la trifenilfosfina, en un desplazamiento de 7.65 ppm. Los datos del espectro de (II) se encuentran en la tabla 6.

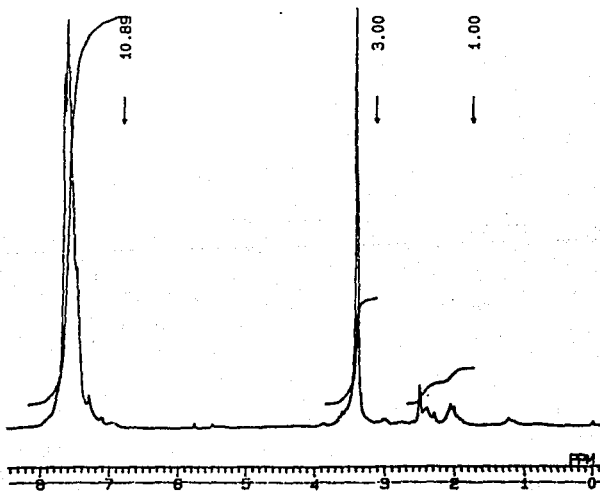


Figura 20. Espectro de RMN-¹H de (II) en DMSO-d₆.

El conjunto de tres señales que se deben a los protones del *TTP* y que se presentan en el espectro del compuesto, nos indica que la conformación del macrociclo en el compuesto es muy simétrica. Evidentemente, el hecho de que el espectro de este compuesto de rodio y fosfinas muestre muy pocas señales para los protones del macrociclo, nos indica que el *TTP* presenta los cuatro átomos de azufre coordinados.

El análisis del espectro indica que hay una relación de una molécula de *TTP* por cuatro moléculas de trifenilfosfina.

Tabla 6. Datos de RMN-¹H del compuesto [(Pφ₃)₂Rh(*TTP*)Rh(Pφ₃)₂](Cl)(PF₆),
(II).

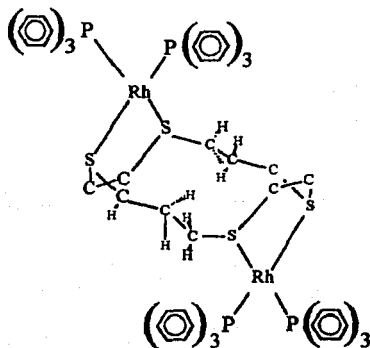
asignación	δ (ppm)
H(6, 13)	2.0(m)2H 2.4(m)2H
H(2, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 14)	3.4(s)16H
H(PPh ₃)	7.5(s)60H

Además de proponer que los cuatro átomos de azufre del *TTP* se encuentran coordinados, se piensa que se encuentran puenteando a dos centros metálicos, teniendo cada metal dos moléculas de trifenilfosfina para completar su esfera de coordinación de cuatro.

Como puede observarse de los resultados de la reacción, entre el compuesto $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{TTP})\text{RhCl}(\text{CHCl}_3)]\text{Cl}$ y la trifenilfosfina, la unidad dimérica original se mantiene, intercambiándose todos los demás sustituyentes de los centros metálicos.

La estructura probable del compuesto es la siguiente:

2+



4.2 Estequiometría 2:1

Cuando se hace la reacción entre el ligante *TTP* y el dímero de rodio(I) $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$, en cloroformo como disolvente, se obtiene un compuesto de rodio(III), el cual contiene un ligante macrocíclico por cada átomo de rodio.

Por otra parte, cuando se hace la reacción entre el *TTP* y el mismo dímero de rodio(I) en esta relación estequiométrica, pero en acetona, se obtiene un compuesto de rodio(I), que se propone binuclear.

1) Compuesto de rodio(III)

Tretafenilborato de cis-[(cloro)(diclorometilo)-1,4,8,11-tetratraciclotetradecano-rodio(III)] (III).

La caracterización mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de RMN- ^1H y espectroscopía de RMN- ^{13}C del compuesto obtenido cuando se hace la reacción de el dímero de rodio(I) y el *TTP*, en relación 2:1, en cloroformo como disolvente, sugiere una fórmula del tipo $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{TTP})(\text{Cl})(\text{CHCl}_2)]\text{B}\phi_4$, (III).

La asignación de la estructura más probable de (III) se hace por medio de la comparación de sus datos espectroscópicos con los del compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄, el cual se sintetizó como informado en la literatura, y que además se ha caracterizado completamente⁽¹⁴⁾. En éste el macrociclo adquiere la conformación Tipo V, según la nomenclatura propuesta por Bosnich, presentando el rodio un estado de oxidación de (III).

(III) es soluble en DMSO, parcialmente soluble en DMF, poco soluble en acetonitrilo, e insoluble en agua. Algunas de sus características y su análisis elemental se encuentran en la tabla 7.

Se observa de los valores de análisis elemental que el por ciento de error para la fórmula propuesta de (III) es muy elevado. Como se indicó con anterioridad, se puede argumentar que (III) está contaminado con el compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄, el cual surgió como subproducto de la reacción. Por esta razón, los datos de RMN de *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄ están presentes en los espectros de RMN de (III).

Tabla 7. Propiedades físicas y análisis elemental de (III)

color	análisis elemental		% error
	calculado	encontrado	
amarillo brillante	%C= 51.90 ,	48.46	6.6
	%H= 5.10 ,	4.89	4.1
	%S= 15.83 ,	16.47	4.0
	%Cl=13.13 ,	12.16	7.3

El espectro de infrarrojo de (III), figura 21, presenta las bandas que son características al macrociclo *TTP*, y las vibraciones debidas al contraion tetrafenilborato. Estos datos se encuentran en la tabla 8.

El espectro de I.R. del compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄ también se presenta en la figura 22. La forma del espectro para estos dos compuestos de rodio es muy parecida en el intervalo de 3500-400 cm⁻¹. Sin embargo, en (III) se observa una banda adicional en 665 cm⁻¹, la cual la asignamos a la vibración de alargamiento C-Cl, proveniente del cloroformo.

Una vibración intensa y muy importante que presenta la molécula de cloroformo aparece en 750 cm⁻¹, la cual no se registra en el espectro del compuesto (III) aquí analizado. Esto podría indicar que la molécula de cloroformo no se encuentra enlazada al metal como en (I).

También se obtuvo su espectro de infrarrojo lejano, figura 23.

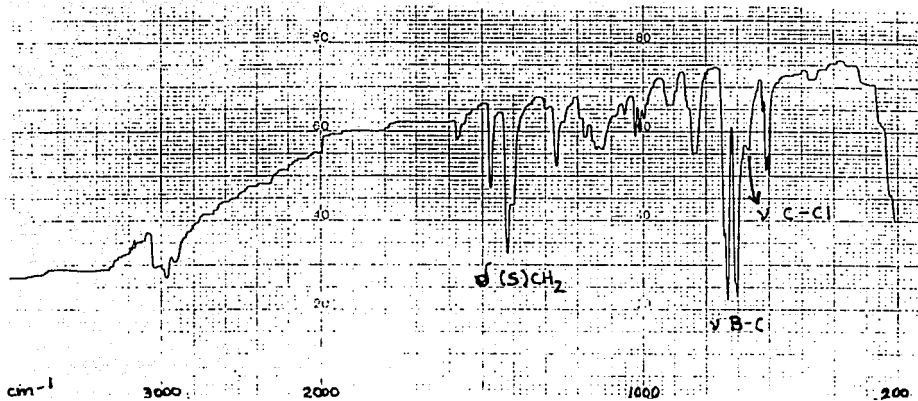


Figura 21. Espectro de I.R. de (III), es pastilla de KBr.

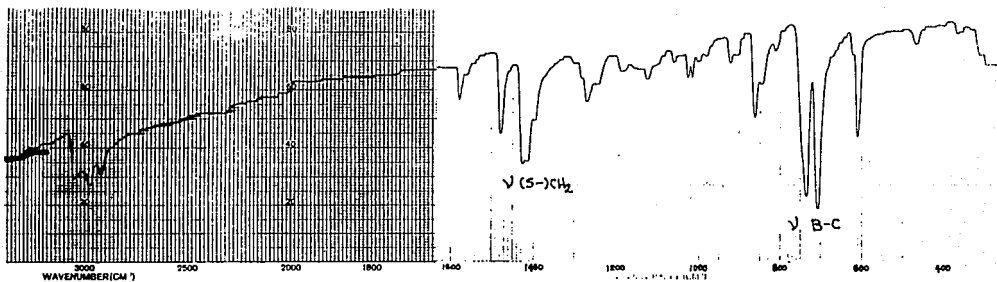


Figura 22. Espectro de I.R. del compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄, en pastilla de KBr.

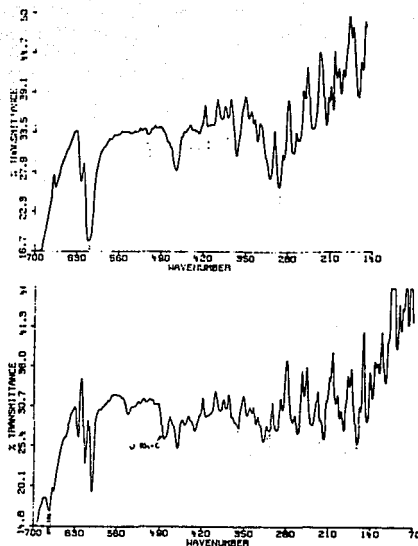


Figura 23. Espectros de I.R. lejano de en pastilla de polietileno de a) *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄, y b) (III)

Cuando se compara el espectro de I.R. lejano de (III) con el espectro de I.R. lejano del compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄, figura 23, se observa que en (III) aparece una banda en 483 cm⁻¹, que se asigna a la vibración Rh-C⁽²⁴⁾, siendo el carbón el del cloroformo que se encuentra en la esfera primaria de coordinación. En el espectro de los dos compuestos aparece una banda en 320 cm⁻¹ que se debe a la vibración Rh-Cl, y las bandas en 310 y 297 cm⁻¹ a las vibraciones *cis* Rh-S. Los datos del espectro de I.R. lejano de (III) se encuentran en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de I.R. de (III)

asignación	frecuencia (cm^{-1})
ν C=C-H	3050
(S-)CH ₂ st	2920
(S-)CH ₂ δ	1425
ν B-C	730, 700
ν C-Cl	665
ν Rh-C	483
ν Rh-Cl	320
ν Rh-S	310, 297

Las bandas que aparecen en el espectro de I.R. lejano de (III) asignadas a los enlaces Rh-C y Rh-Cl, nos sugieren que una molécula de cloroformo se fragmentó en las fracciones -CHCl₂ y -Cl. Asimismo, los espectros de I.R. de (III) y del compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]B ϕ ₄ son muy similares. Esto nos indica que muy probablemente la conformación del macrociclo en (III) sea la misma que la conformación del macrociclo en el compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]B ϕ ₄. Entonces, podemos argumentar que (III) es un compuesto *cis* octaédrico de rodio(III), en donde el macrociclo probablemente también tenga una conformación Tipo V.

El espectro de RMN-¹H de (III) se muestra en la figura 24a. Vemos que en éste el patrón de resonancia es bastante complicado. Las señales que aparecen entre 1.7-2.0 y 2.62-2.84 ppm se asignan a los protones de los carbonos β-propanometilénicos del TTP, figura 11. Las señales en la región de 3.2-3.9 ppm se asignan a los protones de los carbonos mas próximos a los azufres en el macrociclo.

Cabe hacer notar que las señales entre 1.7-2.0 ppm corresponden a dos aparentes cuartetos traslapados^(3,14), siendo cada uno de éstos originado por un protón de cada carbón β-propanometilénico; esto nos indica que las unidades propileno del macrociclo son no equivalentes. Esta inequivalencia se puede deber a que un protón tiene la influencia del sustituyente -Cl, mientras que el otro tiene la influencia del sustituyente -CHCl₂, en el metal.

Por comparación, se obtuvo el espectro RMN-¹H del compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄, figura 24b. En este vemos un aparente cuarteto, en la región entre 2.0-2.18 ppm, que integra para dos protones, y que se debe a uno de los protones de cada carbono β-propanometilénico del macrociclo. La aparición de sólo uno de estos cuartetos en el espectro indica que las unidades propileno del macrociclo en este compuesto son equivalentes.

Han sido informadas en la literatura las estructuras cristalinas para los compuestos cis -[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄⁽¹⁴⁾ y cis -[Ru(TTP)Cl₂] 2H₂O⁽²⁰⁾. En éstas se observa que la conformación del macrociclo en ambos compuestos es muy semejante: los anillos de seis miembros que se forman en las unidades propileno adquieren una conformación de silla, mientras que los anillos de cinco miembros que se forman en las unidades etano adquieren una conformación *gauche* distorsionada. Otra de las características de la conformación del macrociclo en estos compuestos es que los pares libres de electrones de los átomos de azufre *trans* a sí mismos se encuentran orientados hacia los sustituyentes cloro.

Con la ayuda de modelos, se observó que en (III) la conformación del macrociclo puede ser la misma que la que adquiere en sus homólogos en cis -[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄ y cis -[Ru(TTP)Cl₂] 2H₂O. Esta estructura probable de (III) se muestra en la figura 25.

.. Instituto de Químico

OBSERVE H1
FREQUENCY 259.849 MHz
SPECTRAL WIDTH 2837.4 Hz
ACQUISITION TIME 5.007 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 17.0 usec
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPEATITIONS 256
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
F1 SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 21 minutes

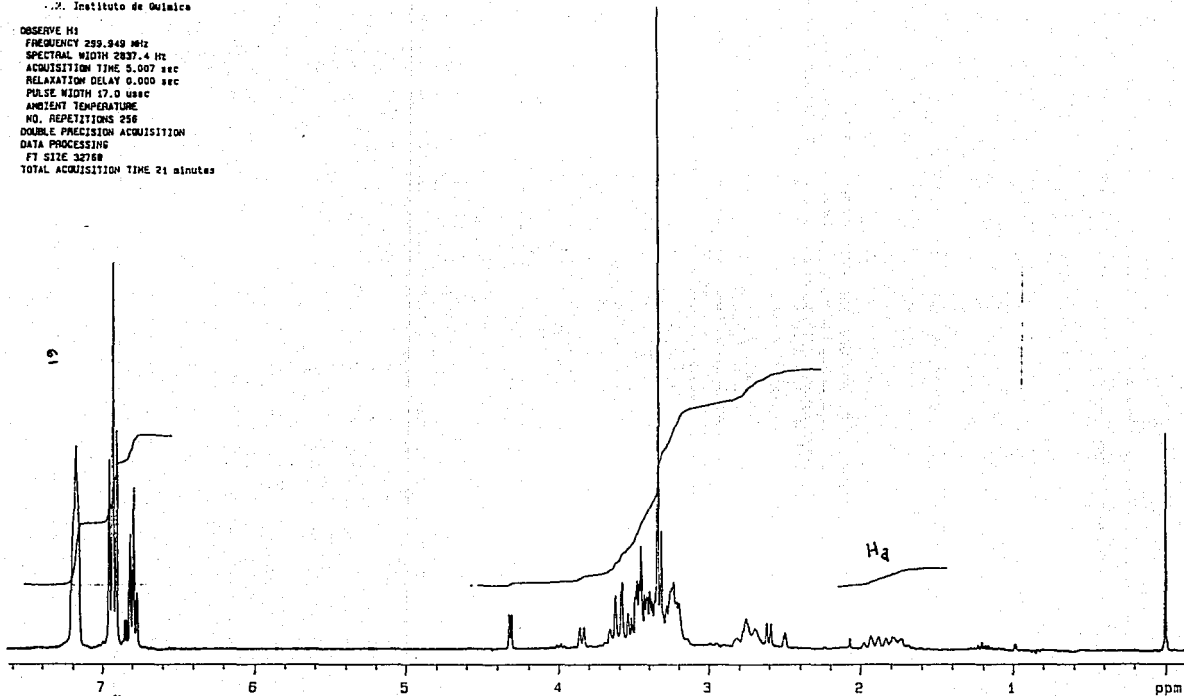


Figura 24a. Espectro de RMN-¹H de (III) en DMSO-d₆.

U.N.A.M. Instituto de Químico

OBSERVE H1
FREQUENCY 299.949 MHz

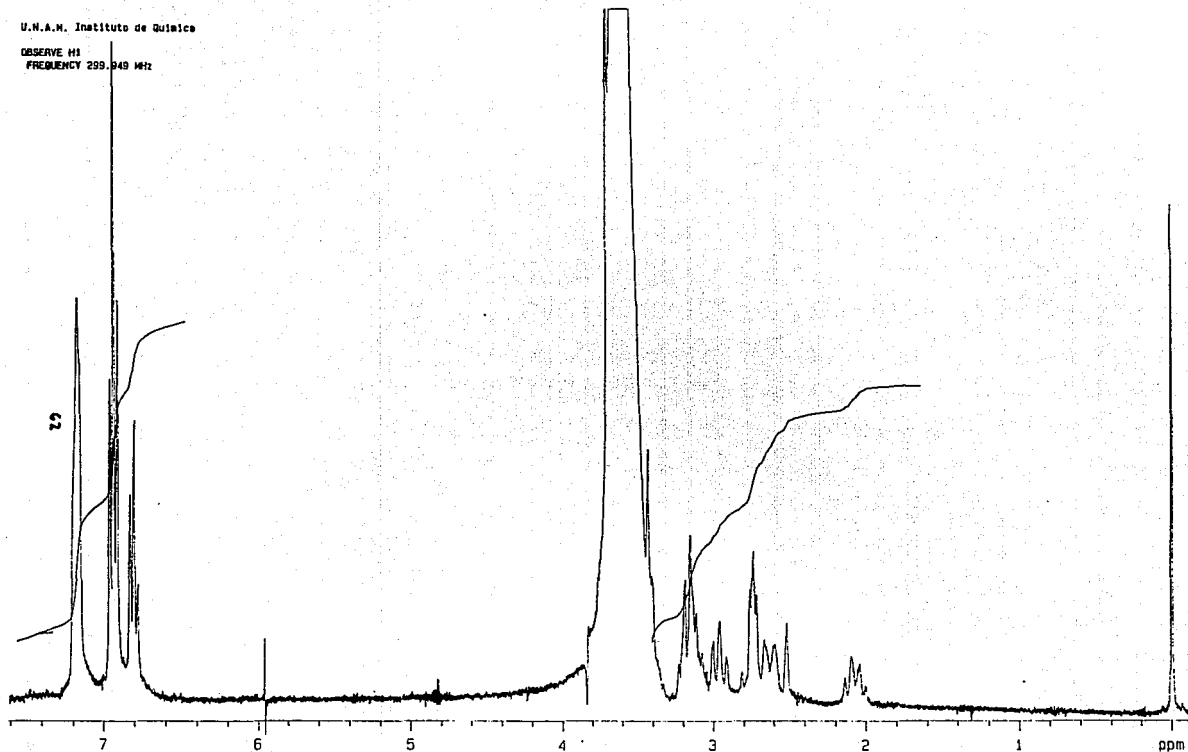
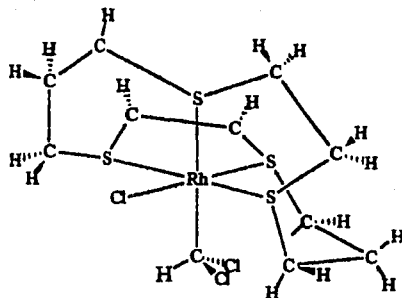


Figura 24b. Espectro de RMN- ^1H del compuesto cis- $[\text{Rh}(\text{TTP})\text{Cl}_2]\text{B}04$ en DMSO-d_6 .

a



b

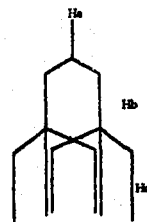
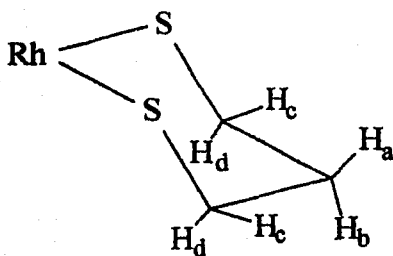


Figura 25. a) Estructura propuesta para el compuesto (III).

En b) se muestra el posible patrón de acoplamiento para los protones β -propanometilénicos (ver el texto).

En la figura 25 vemos que en (III) existen dos tipos de protones en cada carbono β -propanometilénico, uno que es axial y uno que es ecuatorial, respecto al anillo de seis miembros que se forma con las unidades propileno del macrociclo.

Como ha señalado Andrea Dei⁽²³⁾, los protones que están en posición axial experimentan pequeños desplazamientos de contacto con respecto a aquellos protones que están en posición ecuatorial,

debido a su bien conocida dependencia angular de la constante de acoplamiento hiperfina. Esto nos indica que las señales que aparecen en el espectro de (III), como aparentes cuartetos traslapados, en un desplazamiento de 1.7-2.0 ppm se deben a los protones que están en posición ecuatorial en los carbonos β -propanometilénicos del macrociclo, H_a.

El esquema de acoplamiento probable para las señales debidas a los protones en posición ecuatorial de los carbonos β -propanometilénicos se muestra en la figura 25. En este vemos que el primero es un acoplamiento geminal con H_b ($J=16.4$ Hz), y el segundo es un acoplamiento vicinal con H_c ($J=14.2$ Hz)⁽²⁶⁾.

Adicionalmente, en el espectro de RMN¹H de (III) notamos un doblete que aparece en 4.3 ppm y que corresponde al protón de la fracción Rh-CHCl₂. La constante de acoplamiento Rh-H es $^2J_{\text{Rh-H}}= 2.8$ Hz. Este valor de la constante es congruente con lo informado en la literatura⁽¹³⁾. Los datos del espectro de *cis*-[Rh(TTP)(Cl)(CHCl₂)]B₄ (III) se encuentran en

la tabla 9.

Tabla 9. Datos de RMN-¹H de los compuestos de rodio(III)

compuesto	δ (ppm)	asignación
<i>cis</i> -[Rh(TTP)Cl ₂]Bφ ₄	2.08(c)2H 2.6-3.7(m)18H	H(6, 13) H(2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14)
<i>cis</i> -[Rh(TTP)(Cl) (CHCl ₂)]Bφ ₄ (III)	1.76(c)1H 1.90(c)1H 2.75(m)2H 2.6, 3.2-3.84(m) 16H 4.30(d)1H	H(6, 13) H(6, 13) H(2, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 14) Rh-CHCl ₂ (J _{Rh-H} =2.8 Hz)

También se obtuvo el espectro de RMN-¹³C de (III), figura 26. Los datos del espectro se encuentran en la tabla 10. En el vemos diez señales, de 37.93 ppm a 25.47 ppm, que corresponden a todos los carbonos del macrociclo en el compuesto (III). Las pequeñas señales que se observan en el espectro en 30.0 y 26.6 ppm pueden ser asignables al compuesto *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]Bφ₄⁽¹⁴⁾, que se encuentra como impureza.

La señal que aparece como un doblete en 67.0 ppm la asignamos al carbono

de la fracción Rh-CHCl₂ de (III). La constante de acoplamiento es $^1J_{Rh-C} = 34.7$ ppm. Este valor de la constante es congruente con lo informado en la literatura.

Tabla 10. Datos del espectro de RMN-¹³C de (III)

δ (ppm)	asignación
37.9, 37.6, 37.4, 32.2, 32.1, 31.6, 31.5, 25.9, 25.6, 25.4	carbonos del TTP en (III)
67.0	fracción -CHCl ₂ $^1J_{Rh-C} = 34.75$

Para la obtención de (III), se partió de un compuesto de rodio(I) y se llegó a un compuesto de rodio(III), en donde la molécula de cloroformo que se propone en la fórmula se encuentra fragmentada como -Cl y -CHCl₂. Se sugiere que esta molécula de disolvente se adicionó al metal mediante un mecanismo de adición oxidativa. En este mecanismo se propone la existencia del ion complejo $[Rh(TTP)]^+$, el cual es muy reactivo hacia los nucleófilos, como la molécula de cloroformo⁽¹³⁾.

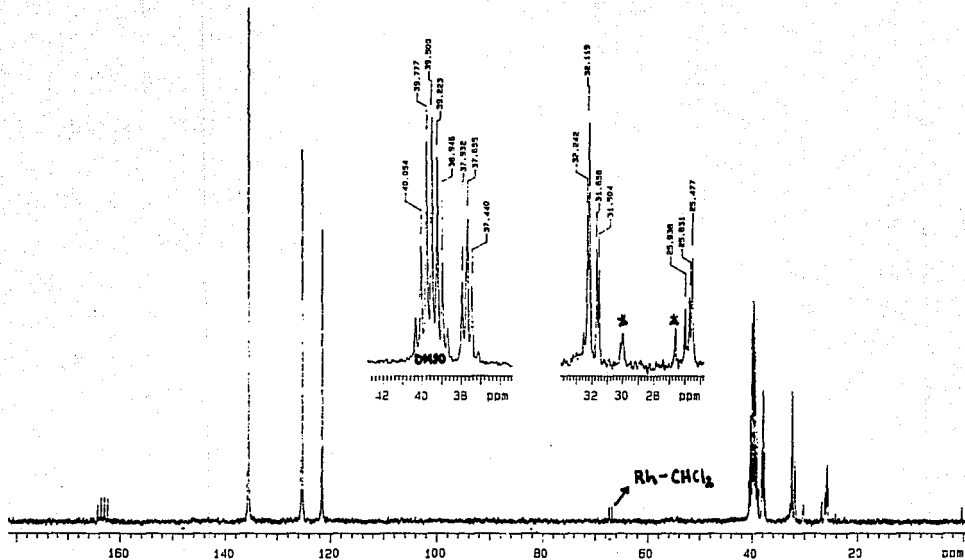


Figura 26. Espectro de RMN- ^{13}C de (III) en DMSO-d_6 .
 *Senales debidas a $\text{cis-[Rh(TTP)Cl}_2\text{]B}\phi_4$.

11) Compuesto de rodio(I)

μ -1,4,8,11-tetratiacicotetradecano-bis[(1,5-ciclooctadieno)-cloro rodio(I)] (IV).

Cuando se hace la reacción en acetona, entre el dímero de rodio(I) y el ligante macrocíclico TTP, en la relación estequiométrica 2:1, se obtiene el compuesto que por su análisis corresponde a la fórmula $[(\text{COD})\text{RhCl}(\text{TTP})\text{RhCl}(\text{COD})]$, (IV).

Este se caracterizó por espectroscopía I.R. y espectroscopía de RMN-¹H. En la tabla 11 se encuentran algunas de sus propiedades, así como de su análisis elemental.

Experimentalmente se observó que este compuesto bimetalico de rodio(I) resulta ser muy inestable tanto en el estado sólido como en solución.

Tabla 11. Propiedades físicas de el compuesto $[(\text{COD})\text{RhCl}(\text{TTP})\text{RhCl}(\text{COD})]$, (IV)

solubilidad	color	análisis elemental		% error
		%C	%E	
CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	naranja	C=41.00,	39.33	4.0
		H=5.82 ,	5.90	1.3
		S=16.84,	17.39	3.2
		Cl=9.31,	9.39	0.8

El espectro de I.R. de (IV), figura 27, muestra las señales que son características al ciclooctadieno, y las debidas al macrociclo *TTP*. Algunas de las asignaciones a estas bandas se encuentran en la tabla 12.

Ya otros autores han informado que las vibraciones de CH_2 rock y $(\text{S}-)\text{CH}_2$ de alargamiento que ocurren en el macrociclo libre, en 715 y 675-692 cm^{-1} , respectivamente, desaparecen cuando se coordinan los cuatro átomos de azufre a un centro metálico⁽²¹⁾. En el espectro de I.R. de este compuesto vemos que aparecen las bandas de CH_2 rock y $(\text{S}-)\text{CH}_2$ de alargamiento, en la misma frecuencia en que aparecen las del macrociclo libre. Esta característica del espectro nos indica que en el compuesto no todos los azufres del macrociclo se encuentran coordinados.

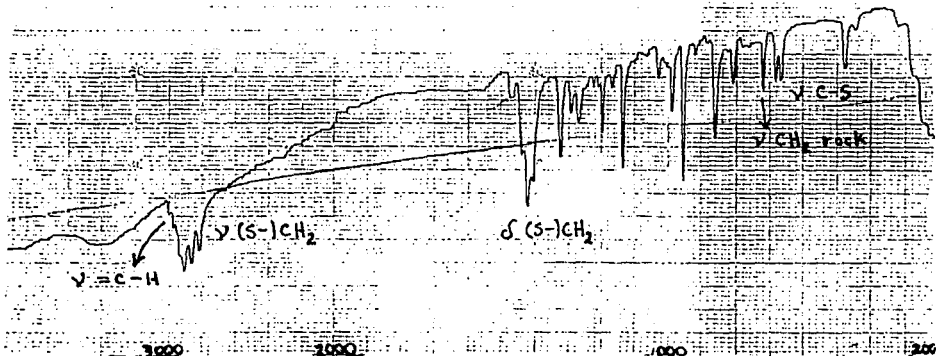


Figura 27. Espectro de I.R. de (IV) en pastilla de KBr.

Tabla 12. Datos de I.R. del compuesto [COD]RhCl(TTP)RhCl(COD) y de las materias primas.

compuesto	frecuencia ^a (cm ⁻¹)						
	=C-H st	Rh-C	(S-)CH ₂ st	(S-)CH ₂ δ	C-S st	CHar	
[Rh(COD)Cl] ₂	3000	480 390					
TTP			2840	1425	670 690	715	
(IV)	3000	480 370 ^b	2820	1420	660 680	720	

a: st=alargamiento

d =deformación

r =rock

b: Observada en el espectro de I.R. lejano, en pastilla de poli-etileno.

El espectro de RMN-¹H de (IV) se muestra en la figura 28, y los datos del mismo en la tabla 13.

G. H. Robinson y colaboradores resolvieron la estructura de Rayos-X del compuesto [(Al(CH₃)₃)₄(TTP)]⁽²⁹⁾; en ésta se observa que el macrociclo es monodentado para cada aluminio. A partir de la conformación que adquiere el macrociclo en este compuesto de aluminio se hizo el análisis del espectro de resonancia de (IV), figura 29.

Es posible advertir que el espectro de RMN-¹H de (IV), figura 28, muestra un grado de complejidad mayor que el que presentan (I) y (III). Esto se debe a que en el compuesto los ligantes comenzaron a

descoordinarse del rodio. Las evidencias a este hecho se muestran a continuación.

La figura 28 muestra las señales debidas al ciclooctadieno coordinado, en 1.8, 2.43 y 4.28 ppm, al ciclooctadieno libre en 5.58 ppm y todas las demás señales al macrociclo. La integración de las señales en el espectro para los protones vinílicos del ciclooctadieno indica que la señal de 5.58 ppm corresponde a dos protones aproximadamente. Se intuye que esta señal se debe, por tanto, a la descoordinación parcial de una molécula de ciclooctadieno. Este hecho es soportado por el análisis de la integración de las señales de los protones alílicos de este mismo ligante, cuyo desplazamiento químico es:

- 1.80 y 2.43 ppm para los del ligante coordinado, y - 2.38 ppm para los que están en la parte del ligante libre.

Estos datos se encuentran en la tabla 13.

Adicionalmente, en el espectro de (IV) se pueden distinguir dos conjuntos de señales que se deben a los protones del *TTP*, figura 29(a): el de los protones que tienen el carácter del macrociclo libre, y el de los protones cuya resonancia se ve afectada por la presencia del rodio, y de los restantes ligantes.

Como se observa de esta figura, los protones H(6,13), H(5,12) y H(3,10) están tan alejados de los centros metálicos que presentan una resonancia con carácter del macrociclo libre, produciendo las señales de quinteto, en 2.0 ppm, triplete, en 2.76 ppm, y singulete, en 2.90 ppm. En la tabla 13 se presentan las integraciones a estas señales.

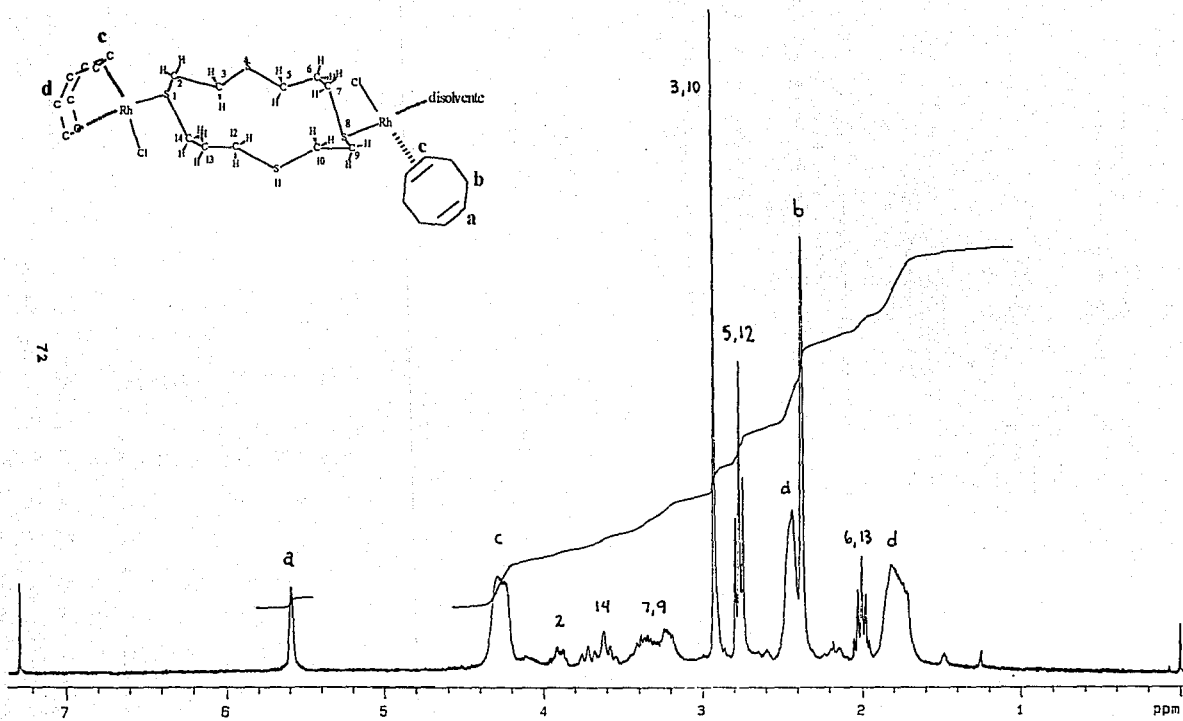


Figura 28. Espectro de RMN-¹H de (IV) en CDCl₃.

Los protones que se ven más afectados por la presencia del metal y demás ligantes, en (IV), claramente muestran una resonancia diferente a la del grupo que anteriormente se discutió.

La figura 30 muestra la conformación más probable que se tendría alrededor del enlace Rh-S, en la situación donde el ciclooctadieno se haya como bidentado. Esta se obtuvo mediante un cálculo semiempírico de orbitales moleculares por medio del paquete de programas denominado CACAO⁽³¹⁾, apéndice 1.

De la figura podemos ver que en este sistema el azufre tiene su par libre de electrones orientado hacia el ciclooctadieno. Adicionalmente se observa que, con la conformación definida en el dibujo, el cloruro hace que los H(2) sean distinguibles, no así los H(14), los cuales son indistinguibles. Obviamente, los H(7,9) van a ser diferentes dada la influencia en su entorno químico causada por la presencia del ciclooctadieno parcialmente descoordinado, dando señales de resonancia muy complejas.

Por lo tanto, a partir de las figuras 29(a) y 30, el aparente cuarteto del espectro de RMN-¹H de (IV) que se ubica en 3.9 ppm se debe a los H(2), la señal compleja que se encuentra en 3.5-3.8 ppm a los H(14), y los multipletes que se centran en 3.3 ppm a los H(7,9).

Asimismo, el análisis de este espectro nos indica que en el compuesto hay dos moléculas de ciclooctadieno por una del macrociclo.

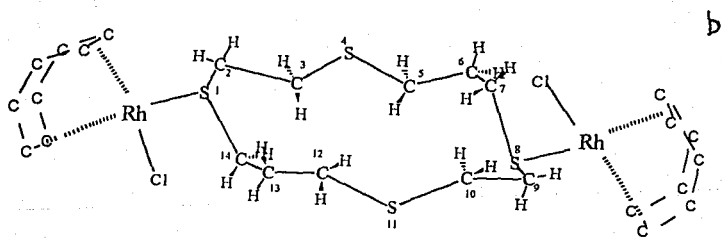
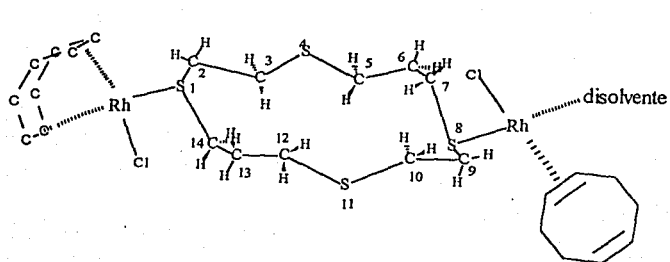


Figura 29. Estructura propuesta para el compuesto (IV), a) en disolución, y b) en estado sólido.

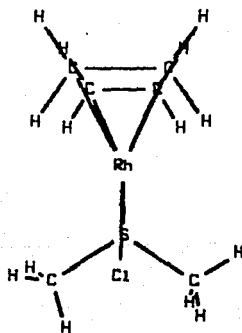
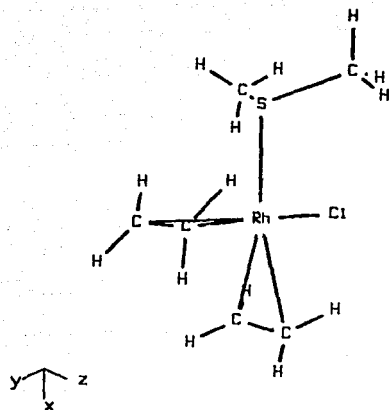


Figura 30. Diferentes perspectivas en la estequimica de (IV) (ver apéndice I).

Dadas las características de complejidad del espectro, y a la relación de ligantes en el mismo, se propone que, nuevamente, el ligante macrocíclico *TTP* esté puenteando a dos centros metálicos, actuando como monodentado para cada metal en estado de oxidación I

Tabla 13. Datos de RMN-¹H para el compuesto [(COD)RhCl(*TTP*)RhCl(COD)],

(IV)

desplazamiento (ppm)	multiplicidad
1.80	multiplete(6H)
2.00	quintuplete(4H)
2.38	singulete(4H)
2.43	multiplete(6H)
2.76	triplete(4H)
2.90	singulete(4H)
3.18-3.95	multipletes(8H)
4.28	multiplete(6H)
5.58	singulete(2H)

Como se observa de la figura 29(b), en estas condiciones de reacción el macrociclo provoca la ruptura del puente de cloro en el dímero inicial, para insertarse entre los dos metales.

CAPITULO V.

CONCLUSIONES

i) Se han obtenido en este trabajo cuatro nuevos compuestos de rodio con el ligante macrocíclico *TTP*, siendo tres de ellos de rodio(I) y el restante de rodio(III). Los compuestos de rodio(I) son:

Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiaciclodecane-(1,5-ciclooctadieno)-cloro-cloroformo-dirodio(I), (I); Hexafluorofosfato de μ -1,4,8,11-tetratiaciclodecane- bis[bis(trifenilfosfina)-rodio(I)], (II), y μ -1,4,8,11-tetratiaciclodecane-bis [(1,5-ciclooctadieno)-cloro-rodio(I)], (IV).

El compuesto de rodio(III) es:

Tetrafenilborato de *cis*-[(cloro)(diclorometilo)-1,4,8,11-tetratiaciclodecane-rodio(III)], (III).

ii) Los resultados experimentales indican que (II) es un compuesto con contralones mixtos. Se propone que el catión complejo de rodio se estabilice con un ion cloruro y un ion hexafluorofosfato.

iii) Se observó que la diferencia de reactividad del macrociclo es función de la estequiometría de la reacción, cuando esta se efectúa en cloroformo como disolvente. Cuando la relación estequiométrica es 1:1,

se logra aislar un compuesto binuclear de rodio(I), (I), en donde el macrociclo está actuando como puente entre los centros metálicos; cuando la reacción es 2:1, se logra aislar un compuesto monomérico de rodio(III), en donde el macrociclo es tetradentado.

iv) Se confirmó que en estos compuestos el macrociclo *TTP* puede coordinarse al rodio de dos maneras diferentes: exodentadamente, como ocurre en los compuestos de rodio(I), (I), (II), (IV), y de manera endodentada, como ocurre en el compuesto de rodio(III), (III).

v) Se observa que en uno de los compuestos donde el macrociclo se coordina exodentadamente, lo hace en forma monodentada para cada centro metálico, mientras que en los tres restantes como bidentado.

vi) A partir de la reacción de (I) con trifenilfosfina, podemos afirmar que la labilidad del enlace rodio-azufre es baja, sustituyéndose preferentemente el enlace metal-olefina por el enlace metal-fosfina.

A P E N D I C E I

Se determinó cuál es la estereoquímica más estable en torno al enlace Rh-S por medio del paquete de programas denominado CACAO. Para simplicidad de cálculo, se hizo el análisis a partir de las siguientes consideraciones:

1) se simuló a la molécula de COD por dos moléculas de etileno, y 2) se simuló al macrociclo en su parte coordinada a partir de la molécula $H_3C-S-CH_3$, con la conformación aproximada a la que ha demostrado tener en la estructura de rayos-X en el compuesto $[(Al(CH_3)_3)_4(TTP)]^{(29)}$.

En el análisis se emplearon distancias estándar y ángulos de enlace teóricos para las diferentes hibridaciones de los átomos.

La forma de determinar la configuración más estable fue haciendo girar la parte simulada del macrociclo en el enlace Rh-S, y observando en que ángulo de rotación la energía era mínima. El diagrama de Walsh obtenido mediante el cálculo se muestra a continuación:

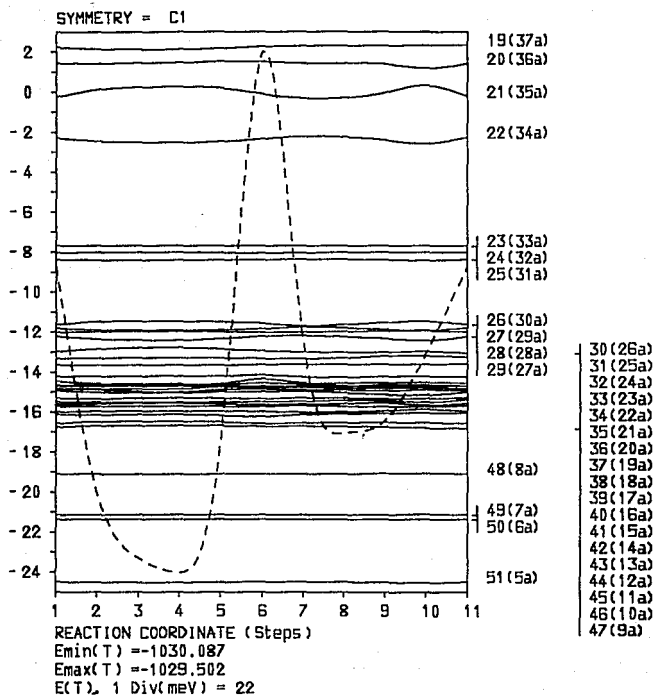
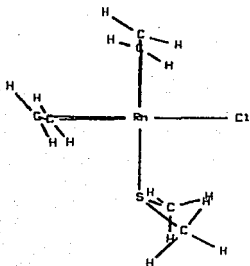
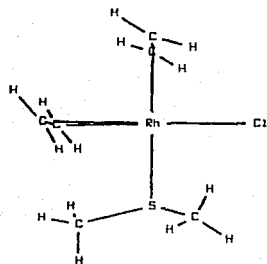


Diagrama de Walsh que muestra la variación de la energía respecto a la rotación del sistema (etileno)(C1)Rh-S(CH₃)₂.

En este diagrama se observan dos mínimos. Las situaciones que corresponden a estos dos mínimos de energía se muestran a continuación:



(1) Estereoquímica del paso 4 del diagrama de Walsh



(2) Estereoquímica del paso 8 del diagrama de Walsh

En (2) se puede ver que existe un cierto grado de impedimento estérico de la parte del ligante azufrado y uno de los etilenos, cosa que no se presenta en (1).

A partir de este criterio y por el valor de energía que resulta del cálculo en comparación con las demás rotaciones, se concluye que la conformación mas estable del sistema es la que se presenta en (1). En esta se observa que los carbonos del ligante azufrado estan del mismo lado del ligante cloruro.

B I B L I O G R A F I A

- (1) Gordon A. Melson, Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, NewYork, 1979
- (2) Martin Schröder, Pure and Appl. Chem. 1988,60,517.
- (3) David Wankina, et al., Inorg. Chem., 1991,30,3691-3700.
- (4) J. J. Christensen, et al., Chem Rev. 1974,74,351.
- (5) M. D. Glick, et al., Inorg. Chem., 1976,15,1190.
- (6) Bosnich, B., Poon, C. K., Tobe, M. L.; Inorg. Chem., 1965,8,1102.
- (7) N. Herron, O. W. Howarth and P. Moore; Inorg. Chim. Acta, 1976,20, L43-L44.
- (8) Richad E. De Simone, Milton D. Glick; J. Am. Chem. Soc., 1976,98,762
- (9) Richad E. De Simone, Milton D. Glick; J. Am. Chem. Soc., 1975,97,942
- (10) N. W. Alcock, N. Herron and P. Moore, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976,886.
- (11) Young Charles G., Broomhead John A, Borehan Christopher J.; J. Organomet. Chem., 1984,260,91.
- (12) William D. L., Kenton E. T., Nurhan E. T., Daryle H. B., Advances in Chemistry Series, vol. 150, cap 29.
- (13) Toshikatsu Yoshida, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985,1137
- (14) Alexander J. Blake, Gillian Reid, y Martin Schröder; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1989, 1675.

- (15) Kenton Travis and Daryle H. Busch, Inorg. Chem., 1974, **13**, 2591.
- (16) René Poilblanc; Inorg. Chim. Acta, 1982, **262**, 75-86.
- (17) J. Chatt y L. M. Venanzi; J. Am. Soc., 1957, 4735.
- (18) Sedvic D., Fekete L; Inorg. Chim. Acta., 1982, **57**(1), 117-17.
- (19) Stephen G. Murray, Frank R. Harthley; Chem. Rev., 1981, **81**, 365.
- (20) Ting-F. Lai, Chung-K. Poon; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1982, 1465.
- (21) D. Sevdic, M. Curic, Lj. Tusek-Bozic; Polyhedron, 1989, **8**(4), 512.
- (22) N. W. Alcock, N. Herron and P Moore; J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1976, 886.
- (23) Andrea Dei, Inorg. Chim. Acta., 1981, **53**, L155-L156
- (24) H. Schmidbaur et al., J. Of Organomet. Chem., 1978, **160**, 41-46.
- (25) N. W. Alcock; et. al.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 394.
- (26) E. K. Barefield, F. Wagner, Inorg. Chem., 1973, **12**, 2435.
- (27) Robert J. Angelici, Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, Saunders Golden Sunburst Series, 1977.
- (28) Katzuo Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4o. ed, John Wiley and Sons, New York 1986.
- (29) G. H. Robinson, H. Zhang y L. Atwood, Organometallics, 1987, **6**, 687.
- (30) Richard A. Jones et al; J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, 511.

(31) Mealli, Carlo; J. of Chem. Educ., 1990, 67, 399-402.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a la Dra. Martha E. Sosa Torres por la dirección de esta tesis y a la Dra. Silvia E. Castillo Blum por su ayuda y comentarios.

También quiero agradecer al M. en C. Federico del Río P. por el apoyo que me brindó en la espectroscopía de resonancia y a la Q. Carmen Vázquez por el análisis termogravimétrico.