

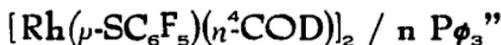
46  
2EJ



**Universidad Nacional Autónoma de México**

Facultad de Química

**“ESTUDIO DEL SISTEMA CATALITICO**



**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 :**

**Jorge Tiburcio Báez**



México, D. F.

1993

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

Introducción.....	8
Capítulo I. Antecedentes.....	10
Precusores sintéticos.....	11
Simulación de metalobmoléculas.....	14
Catálisis.....	17
Generalidades.....	17
Catalizadores metálicos.....	17
Catalizadores de metales nobles.....	19
Reacción de hidroformilación.....	20
Catálisis homogénea y heterogénea.....	23
Heterogeneización de catalizadores.....	24
Catálisis con compuestos bimetalicos.....	25
Desulfuración.....	27
Capítulo II. Planteamiento del problema.....	32
Capítulo III. Resultados y discusión.....	39
Reactividad tipo A.....	40
Aislamiento de $[Rh(SC_6F_5)(P\phi_3)(\eta^4COD)]$	
Reactividad tipo B.....	51
Aislamiento de $[Rh(C_6F_5)(P\phi_3)(\eta^4COD)]$	
Reactividad frente a monóxido de carbono.....	68
Aislamiento de $[Rh(X)(P\phi_3)(CO)_2]$	
con $X = ^-SC_6F_5, ^-C_6F_5$	
Capítulo IV. Conclusiones.....	75
Capítulo V. Desarrollo experimental.....	77
Reactivos e instrumentación.....	77
Reacciones.....	78
Apéndice I.....	82
Carta de aceptación de publicación del trabajo	
Apéndice II.....	84
Datos cristalográficos de $[Rh(C_6F_5)(P\phi_3)(\eta^4COD)]$	
Bibliografía.....	88

## INTRODUCCION

La química de coordinación de los compuestos de metales de transición con ligantes donadores por azufre, ha mostrado ser muy versátil tanto a nivel estructural como a nivel fisicoquímico.

Las propiedades estructurales de estos compuestos ha motivado su utilización como moléculas modelo, para simular la estructura y reactividad de diversos sistemas bioinorgánicos.

Adicionalmente sus variadas propiedades fisicoquímicas han permitido su uso como sistemas catalíticos para una gran diversidad de reacciones químicas.

De los metales de transición empleados como catalizadores, los que han mostrado mayor versatilidad son aquellos que pertenecen a la denominada familia del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) y se conoce que de estos elementos, el más activo es el rodio.

Por otro lado, la utilización de ligantes donadores por azufre, ha permitido sintetizar y estudiar una gran variedad de estructuras moleculares mostrando novedosas formas de coordinación. En especial los tiolatos, presentan una gran afinidad por la mayoría de los iones metálicos y poseen la ventaja de que es relativamente fácil modificar sus propiedades, tanto electrónicas como estéricas, mediante la elección del sustituyente unido al azufre.

Sin embargo, la química de los sistemas metal-tiolato presenta algunas dificultades, tal como la tendencia del azufre a formar compuestos de alta nuclearidad funcionando como ligante puente entre centros metálicos, produciendo sistemas poliméricos. Esta tendencia puede ser modificada enlazando al azufre substituyentes voluminosos que por impedimento estérico no permitan la formación de cadenas o bien con substituyentes electroattractores que disminuyan la capacidad donadora del átomo de azufre.

En nuestro grupo de trabajo, como parte de un proyecto global de investigación de la química de los metales nobles y aprovechando los recursos naturales nacionales -como la fluorita y el azufre- se han sintetizado, con base en la segunda estrategia propuesta, una serie de compuestos de coordinación con tiolatos fluorados como ligantes.

Algunos de estos compuestos, en especial sistemas bimetalicos de rodio con fluortiofenolatos puente, forman con la adición de fosfinas, sistemas catalíticos con buena actividad y selectividad en reacciones de hidroformilación de olefinas. Sin embargo, se conoce poco y se especula mucho acerca de la naturaleza de los compuestos que participan en el proceso catalítico.

En el presente trabajo se pretende investigar y mostrar algunos aspectos de la reactividad de un compuesto bimetalico de rodio(I) con ligantes tiolato puente,  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$ , frente a trifenilfosfina y monóxido de carbono, en un intento por comprender la química involucrada en el ciclo catalítico de hidroformilación cuando se utilizan sistemas análogos como precursores de la especie activa.

Los resultados encontrados muestran, entre otras cosas, la existencia de un equilibrio entre una especie monometalica y una bimetalica, el desplazamiento de ciclooctadieno (COD) por monóxido de carbono, así como la formación de algunos productos inesperados, como resultado de una reacción de desulfuración de un ligante pentafluortiofenolato con trifenilfosfina, con la subsecuente formación de un enlace Rh-C.

Esta tesis esta dividida en cinco capítulos, en el primero de ellos se presenta los antecedentes de esta investigación, con los aspectos generales de la química de los sistemas metal-tiolato y de los procesos de catálisis, enfatizando las reacciones de hidroformilación y de desulfuración.

En el segundo capítulo se plantea el problema que se estudia en este trabajo.

En el tercer capítulo se discuten los resultados experimentales incluyendo la caracterización espectroscópica de los compuestos aislados. Se analiza la repercusión de estos resultados sobre las ideas existentes en la naturaleza de la especie activa en la catálisis y se compara con trabajos similares con el fin de contribuir al entendimiento del proceso de hidroformilación.

El cuarto capítulo contiene las conclusiones finales de los resultados de esta investigación y en el último capítulo se describe el trabajo experimental realizado.

Finalmente se presenta la bibliografía y dos apéndices.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

El presente trabajo forma parte de un proyecto global de nuestro grupo de investigación, cuyo objetivo es el estudio de los diversos aspectos de la química de los metales de transición con ligantes donadores por azufre.

Los tiolatos ( $\text{SR}$ ) ocupan un lugar especial entre los ligantes donadores por azufre, debido a la versatilidad del grupo  $\text{SR}$  para coordinarse con un gran número de iones metálicos.

Esto se puede atribuir a la naturaleza química del átomo de azufre -electronegatividad, dureza, tamaño- y a la relativa facilidad con que es posible modificar las propiedades electrónicas del azufre, mediante la elección del grupo R unido directamente a él.

El estudio de sistemas metal-tiolato se ha enfocado principalmente a tres áreas:

1. **Síntesis.** Utilización con fines sintéticos, como metaloligantes, para la obtención de nuevos compuestos.
2. **Bioinorgánica.** Simulación con moléculas modelo del comportamiento químico de metalobiomoléculas.
3. **Catálisis.** Potencial uso como precursores de sistemas catalíticos.

Por lo anterior, se decidió dividir el presente capítulo en las áreas ya mencionadas, enfatizando el tema de catálisis por ser el más relacionado con este trabajo. Adicionalmente se trata con profundidad la desulfuración catalítica debido a las repercusiones del presente estudio sobre dicho proceso.

## 1. PRECURSORES SINTETICOS

Los compuestos metálicos con ligantes donadores por azufre han mostrado ser sistemas de gran versatilidad a nivel estructural.<sup>1-4</sup>

Dentro de los ligantes que se enlazan por azufre, se encuentran los grupos tiolato ( $\text{SR}$ ), los cuales son fuertes donadores de densidad electrónica y poseen una gran afinidad por la mayoría de los iones metálicos,<sup>1</sup> la prueba de esto, es la diversidad de compuestos metal-tiolato que se encuentran informados en la literatura<sup>1-6</sup> (fig. 1).

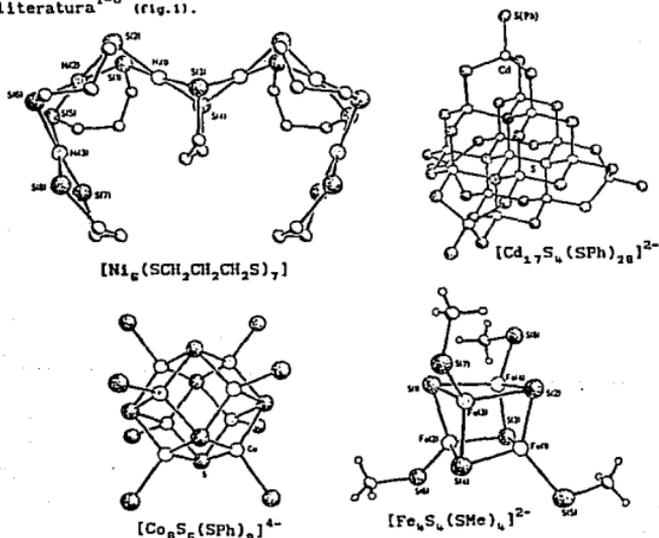


Fig. 1. Estructuras de algunos compuestos metal-tiolato

La reactividad de los tiolatos está gobernada principalmente, por la disponibilidad de densidad electrónica en el átomo de azufre.<sup>1</sup> Esta disponibilidad es la explicación de la gran tendencia de los tiolatos a formar compuestos metálicos de alta nuclearidad -bimetálicos, trimetálicos, cúmulos, polímeros- funcionando como ligantes puente.<sup>1,2,7</sup>

La densidad electrónica sobre el átomo de azufre puede ser modulada con el grupo R enlazado a él. Así, la utilización de grupos electronegativos unidos directamente al azufre, reduce la capacidad de éste para ceder densidad electrónica y con ésto, su tendencia a formar compuestos polimetálicos<sup>1</sup>.

Un ejemplo de ésto, estudiado por nuestro grupo de investigación, es el uso del ligante pentafluorotiofenolato ( ${}^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$ ) con el cual es posible aislar especies monoméricas, a diferencia del *para*-fluorotiofenolato ( ${}^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ ) con el que únicamente se obtienen sistemas poliméricos<sup>8</sup> (fig. 2).

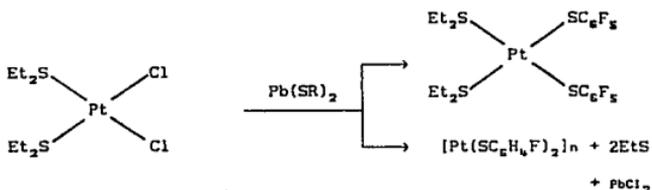


Fig. 2. Comportamiento de  $p^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$  y  ${}^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$ .

Adicionalmente, se ha investigado el empleo de compuestos metal-tiolato como precursores sintéticos para la obtención de compuestos polimetálicos. Esto es, aprovechar la capacidad coordinativa del azufre para enlazar un nuevo centro metálico mediante un ataque nucleofílico, formando así, compuestos polinucleares con grupos tiolato puente<sup>9-11</sup> (fig. 3).



Fig. 3. Comportamiento de metaloligante

En nuestro grupo de investigación han sido utilizados los metaloligantes  $[\text{Pt}(\text{SR})_4]^{-2}$  para obtener compuestos bimetalicos de platino(II) con grupos tiolato puente<sup>9,10</sup> (fig. 4).



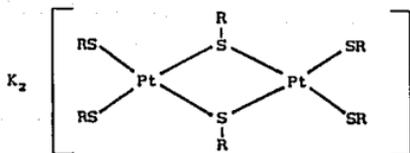


Fig. 4. Reacción de obtención y estructura de compuestos bimetalicos de Pt(II) con grupos tiolato puente (SR=  $^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$ ; 2,3,5,6- $^{-}\text{SC}_6\text{HF}_4$ )

Así mismo, se ha estudiado el empleo de compuestos bimetalicos con grupos tiolato para producir compuestos trimetalicos, mediante un ataque nucleofílico al nuevo centro metálico<sup>11</sup> (19, 5 y 6).

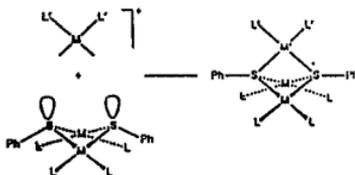


Fig. 5. Mecanismo propuesto de obtención de un compuesto trimetalico

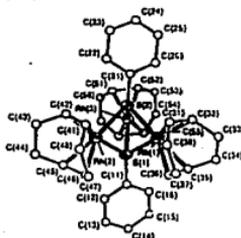


Fig. 6. Estructura del compuesto  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-COD})_2][\text{ClO}_4]$

Así, todos los ejemplos mencionados muestran que, los compuestos de metales de transición con grupos tiolato son estructuralmente versátiles e importantes precursores sintéticos para un gran número de nuevos sistemas químicos.

## 2. SIMULACION DE METALOBIOMOLECULAS

Las metalobiomoléculas son productos naturales que en su forma biológicamente activa poseen uno o más elementos metálicos dentro de su estructura.<sup>12</sup>

En general las metalobiomoléculas han sido clasificadas de acuerdo a su naturaleza y función:<sup>12</sup>

- Metaloproteínas de transporte y almacenamiento: citocromos, ferritina, hemoglobina, etcétera.
- Metalomoléculas no proteicas: clorofila (Mg, Mn), etcétera.
- Enzimas: carboxipeptidasas (Zn), fosfatasas (Cu-Mg), cianocobalamina (Co), nitrogenasa (Fe-Mo), dismutasa de superóxido (Cu-Zn-Mn), etcétera.

La complejidad estructural y la dificultad de aislar, purificar y caracterizar las biomoléculas, como lo son las metalobiomoléculas, hacen sumamente difícil la elucidación estructural y el estudio del comportamiento químico de las mismas.

Con base en lo anterior, se han propuesto aproximaciones sintéticas a los sitios activos de metalobiomoléculas, para simular, reproducir y aportar información acerca de la estructura y reactividad química de dichos sitios.<sup>5,12</sup>

La simulación se puede realizar utilizando los mismos centros metálicos, el mismo ambiente químico del sitio activo o ambos. El ambiente químico es modelado empleando los mismos ligantes que se encuentran en el sitio activo o aproximaciones sintéticas de éstos.<sup>5</sup>

Algunas metalobiomoléculas poseen sitios activos con centros metálicos azufrados, incluso perazufrados, de aquí que la utilización de ligantes donadores por azufre sea una forma de simular el ambiente químico de dichos centros metálicos<sup>3,5</sup> (Fig. 7).

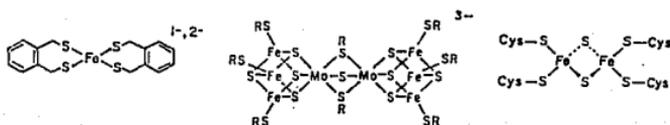


Fig. 7. Moléculas modelo con centros metálicos perazufrados

Un ejemplo de ésto, investigado por nuestro grupo de trabajo es la simulación del sitio activo de la nitrogenasa mediante la síntesis de moléculas modelo.<sup>13</sup>

La nitrogenasa es una enzima que se encuentra en un tipo de bacterias cuya función es la fijación y posterior reducción de nitrógeno molecular (dinitrógeno). Su sitio activo se encuentra conformado por un centro metálico Fe-Mo perazufrado<sup>14</sup> (Fig. 8).

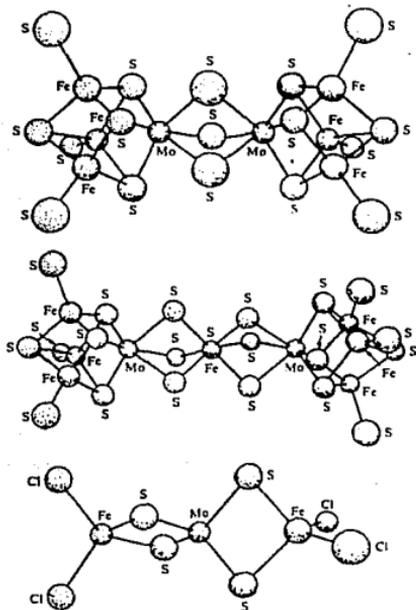


Fig. 8. Análogos sintéticos del centro activo de la nitrogenasa

Los compuestos capaces de fijar nitrógeno obtenidos en el trabajo ya mencionado son del tipo:  $[\text{Os}(\text{Cl})(\text{SR})(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ; en la figura 9 se muestra la estructura obtenida por difracción de rayos-X cuando  $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ . Estos compuestos son los primeros ejemplos de complejos de osmio con ligandos donadores por azufre (grupos tiolato) con dinitrógeno coordinado.<sup>13</sup>

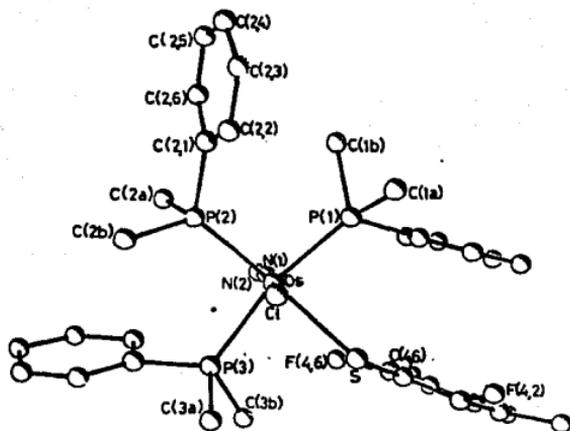


Fig. 9. Estructura cristalina de  $[\text{Os}(\text{Cl})(\text{SC}_6\text{F}_8)(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$

La síntesis, estudio de la reactividad química y sistematización del comportamiento de sistemas como el mencionado, conducen a una mejor comprensión de la estructura y funcionamiento de los sitios activos de algunas metalobiomoléculas.

Así como el ejemplo mencionado existen muchos otros sistemas modelo que simulan la estructura y el comportamiento de diversas metalobiomoléculas.<sup>15</sup>

### 3. CATALISIS

#### GENERALIDADES

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define a la catálisis como el fenómeno en el cual una cantidad relativamente pequeña de una sustancia, llamada catalizador, aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse.<sup>16</sup>

Esto, en términos cinéticos, significa que el catalizador reduce la energía de activación de la reacción, proporcionando un mecanismo de reacción alternativo al existente sin catalizador (fig. 10).

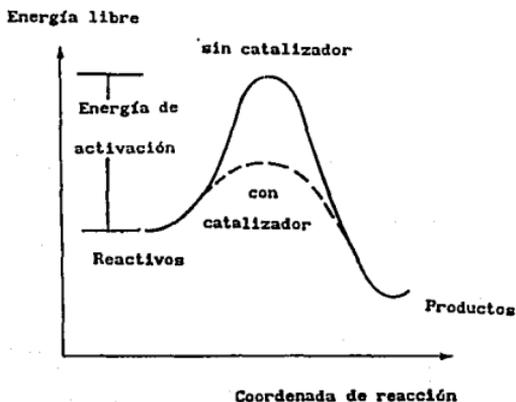


Figura 10. Gráfica de energía libre como función de la coordenada de reacción, donde se muestra la energía de activación de la reacción sin catalizador y con catalizador

#### CATALIZADORES METALICOS

Los metales de transición presentan frecuentemente actividad catalítica y sus compuestos organometálicos son importantes intermediarios en las reacciones que involucran compuestos orgánicos.<sup>17</sup>

La secuencia de reacciones mediante las que se transforman los reactivos en productos es llamado ciclo catalítico, el cual en general, puede ser explicado en términos de las reacciones que sufre el compuesto del metal de transición, como son: adición, disociación, adición oxidativa, inserción migratoria y eliminación reductiva; después de las cuales se regenera el compuesto catalíticamente activo con el que se inició la transformación<sup>17</sup> (fig. 11).

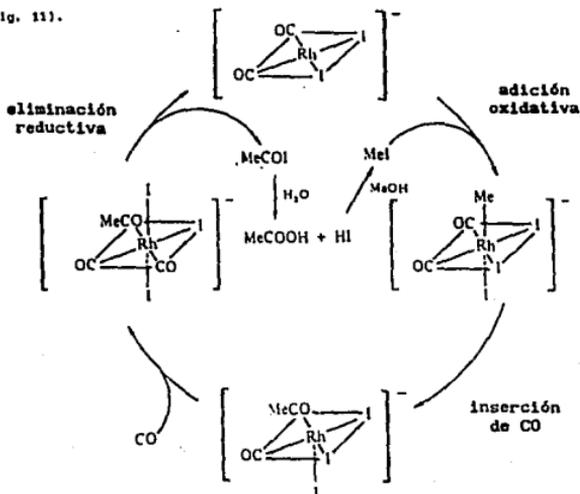


Fig. 11. Reacciones de un compuesto organometálico durante un ciclo catalítico, carbonilación de metanol "proceso Monsanto"

Es importante mencionar que el compuesto metálico (precursor catalítico) que se adiciona a la reacción no es necesariamente la especie catalíticamente activa, sino que ésta puede ser formada *in situ*, ya sea por las condiciones de reacción o por la presencia de un promotor de la reacción (cocatalizador), como agentes nucleofílicos (aminas y fosfinas terciarias, halogenuros de alquilo y arilo); lo cual significa que el compuesto agregado, sufrirá algunas transformaciones químicas antes del proceso catalítico. Esta es la razón principal por la cual es prácticamente imposible recuperar el compuesto metálico tal como se agregó.<sup>17</sup>

## CATALIZADORES DE METALES NOBLES

Los compuestos de coordinación de los metales del grupo VIII B de la tabla periódica (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) llamados también metales nobles o familia del platino son, particularmente, notables catalizadores para un gran número de reacciones orgánicas.<sup>18</sup>

La explicación de este hecho es que dichos metales presentan generalmente configuraciones electrónicas del tipo  $d^6$  y  $d^8$ , en sus diferentes estados de oxidación, las cuales son favorables para la formación de especies que posean 16 y 18 electrones en su capa de valencia.

Se ha propuesto que, dichas especies, participan activamente durante los ciclos catalíticos mediante la formación alternada de intermediarios de 16 y 18 electrones.<sup>19</sup>

Varios de los ciclos catalíticos de estos metales de transición pueden ser explicados en términos de ésta regla empírica (fig. 12).

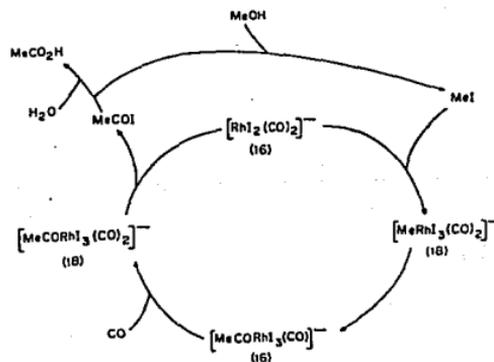


Fig. 12. Ciclo catalítico de carbonilación de metanol donde se muestra que los intermediarios poseen 16 ó 18 electrones

Algunas de las reacciones orgánicas que es posible catalizar con compuestos de coordinación de los metales ya mencionados son:

- Hidrogenación.<sup>18,20,21</sup>
- Hidrogenación asimétrica.<sup>18,20,22,23</sup>
- Intercambio isotópico.<sup>18</sup>
- Migración de dobles enlaces.<sup>18</sup>
- Isomerización estructural.<sup>18</sup>
- Reducción de alquenos.<sup>18</sup>
- Reducción de enlaces múltiples.<sup>18</sup>
- Hidroformilación.<sup>18,24-27</sup>
- Carbonilación.<sup>18,28-31</sup>
- Decarbonilación.<sup>28</sup>
- Desulfuración.<sup>32,33</sup>
- Hidrosililación.<sup>18,22</sup>
- Oxidación y epoxidación.<sup>18,22,23</sup>
- Oligomerización.<sup>18</sup>
- Polimerización.<sup>18,34,35</sup>

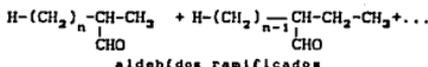
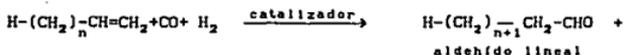
De los metales de la familia del platino, el rodio parece ser el más versátil de ellos, en términos de sus propiedades para la catálisis; lo que lo convierte en uno de los materiales catalíticos más interesantes. Esta versatilidad parece estar relacionada con su configuración electrónica y sus propiedades termodinámicas.<sup>31</sup>

Los compuestos de rodio son capaces de catalizar todas las reacciones ya mencionadas con una alta actividad y selectividad.<sup>36</sup>

#### REACCION DE HIDROFORMILACION

De los procesos catalíticos, la reacción de hidroformilación de olefinas ocupa, a nivel industrial (Union Carbide, Davy International, Johnson Matthey), un lugar principal por su importancia económica, especialmente la hidroformilación de propileno utilizando  $[Rh(H)(CO)(P\phi_3)_3]/nP\phi_3$  como precursor del sistema catalítico, el cual es formado *in situ*. Motivo por el cual ha sido ampliamente estudiado (de 1967 a 1986 aparecieron 2200 artículos de reacciones de hidroformilación, de los cuales 840 son utilizando compuestos de rodio como catalizadores).<sup>37</sup>

La reacción de hidroformilación, también conocida como proceso Oxo, convierte una olefina a un aldehído, vía la adición de H<sub>2</sub> y CO, en forma de "H-CHO", (es decir forma un aldehído con un carbono más de los que posee la olefina originalmente), mediante la catálisis de un compuesto metálico, siendo éste mejor catalogado cuando su actividad a conversión de aldehídos y selectividad a aldehído lineal se incrementa:



Se ha observado en el sistema [Rh(H)(CO)(Pφ<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/nPφ<sub>3</sub> así como en algunos otros, que cuando la relación P/Rh aumenta hay un incremento notable en la actividad y selectividad del sistema catalítico; utilizando proporciones Rh/P de 1:100 se ha obtenido un 100% de conversión a aldehídos con un 79% de selectividad a aldehído lineal, esto ha sido explicado en términos de los intermediarios involucrados en el ciclo catalítico<sup>37</sup> (Fig. 13).

Los procesos de catálisis en general pueden ser clasificados con base en el número de fases involucradas en la reacción, si ésta es llevada a cabo en una fase es llamada catálisis homogénea y si es en dos o más fases se conoce como catálisis heterogénea.<sup>38</sup>



## CATALISIS HOMOGÉNEA Y CATALISIS HETEROGÉNEA

La catálisis homogénea es aquella en la que el catalizador y los reactivos se encuentran dispersos en la misma fase, generalmente líquida o gaseosa.

La catálisis heterogénea es aquella en que el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases, usualmente el catalizador es sólido y los reactivos son líquidos o gases.

La catálisis homogénea y la catálisis heterogénea presentan, una respecto a la otra, ventajas y desventajas, las cuales son de suma importancia al momento de planear un proceso a escala industrial<sup>38</sup> (tabla 1).

Propiedad	Homogénea	Heterogénea
Actividad	Excelente	Regular
Selectividad	Buena	Regular-Buena
Tiempo de uso	Horas-días	Meses-años
Facilidad de separación	Difícil	Generalmente fácil
Estabilidad	Posible desactivación por descomposición	Estable en un amplio intervalo de temp.
Facilidad de estudio	Fácil, métodos espectroscópicos comunes	Difícil
Transferencia de masa y calor	Buena Agitación suave	Regular, restringida Agitación violenta
Temperatura de operación	Baja. Temp. ambiente a 200°C	Alta. Temp. superior a 200°C

Tabla 1. Ventajas y desventajas en la catálisis homogénea y en la catálisis heterogénea

Los primeros cuatro factores mencionados suelen ser los determinantes para decidir la factibilidad de realización de un proceso a escala industrial.

La diferencia de actividad y selectividad entre estos dos tipos de catálisis, se atribuye al mayor número de sitios activos presentes en el caso de los catalizadores homogéneos.<sup>38</sup>

## HETEROGENEIZACION DE CATALIZADORES

En las últimas décadas se ha puesto especial énfasis en la combinación de las cualidades de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea, produciendo sistemas llamados catalizadores homogéneos heterogeneizados, catalizadores soportados o catalizadores anclados.<sup>39-41</sup>

Esto es, aprovechar las virtudes de ambos tipos de catálisis, como son la alta actividad y selectividad de los catalizadores homogéneos, así como la durabilidad y facilidad de separación de la mezcla de reacción de los catalizadores heterogéneos (Fig. 14).

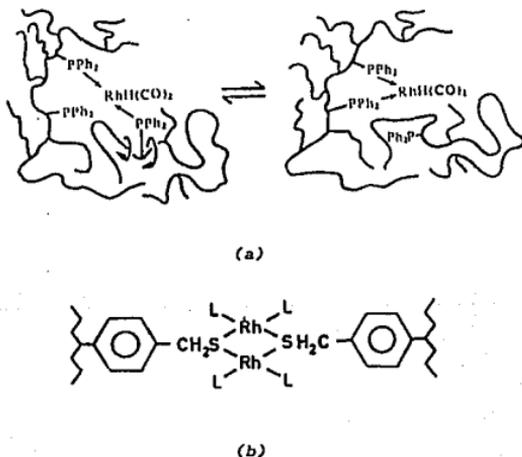


Fig. 14. Catalizadores de rodio anclados en un soporte fosfinado (a) y en un soporte azufrado (b)

Los catalizadores homogéneos que han presentado buena actividad y selectividad son susceptibles de ser soportados.

Los soportes más utilizados son alúmina, sílice, óxidos metálicos y polímeros orgánicos funcionalizados.

## CATALISIS CON COMPUESTOS BIMETALICOS

En la catálisis heterogénea se ha observado que existe una cooperación de diferentes centros metálicos, cercanos entre sí, para realizar una transformación química; tal es el caso observado en reacciones de carbonilación,<sup>4,2</sup> de Fischer-Tropsch,<sup>4,3</sup> de hidrogenación,<sup>4,4</sup> de desulfuración,<sup>4,5</sup> etcétera (fig. 15).

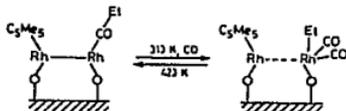


Fig. 15. Cooperatividad entre centros metálicos

Como una aproximación, con fines de investigación, de los fenómenos de cooperatividad en la activación de moléculas, que existen en la catálisis heterogénea, se ha propuesto la utilización de compuestos polimetálicos -bimetálicos, trimetálicos, cúmulos- para procesos químicos en catálisis homogénea.<sup>46,47</sup>

La naturaleza polimetálica de estos compuestos puede generarse del empleo de ligandos que formen simultáneamente enlaces fuertes con diferentes centros metálicos (ligandos puente, ligandos polidentados, ligandos macrocíclicos), de la presencia de enlaces metal-metal, o de ambos.<sup>48</sup>

De los compuestos polimetálicos, la síntesis y actividad catalítica de compuestos bimetálicos es la más estudiada, debido a la mayor facilidad de elucidación estructural de estos sistemas. Los compuestos bimetálicos pueden ser homobimetálicos, cuando los dos centros metálicos son iguales, o heterobimetálicos cuando los centros metálicos son de diferente naturaleza.

La utilización de compuestos heterobimetálicos posee una ventaja sobre los homobimetálicos en la activación de moléculas, ya que permite una mayor versatilidad en las características del sistema para la realización de procesos catalíticos, mediante la cooperatividad de centros con diferentes propiedades, como pueden ser: estados de oxidación, geometría, acidez y dureza, entre otros.

Como esta selección de catálisis muestra, aún queda mucho por entender acerca de los fenómenos fisicoquímicos involucrados en los procesos catalíticos, especialmente aquellos de la catálisis heterogénea.

Sin embargo, el estudio sistemático, las investigaciones cinéticas y mecanísticas, la implementación y el mejoramiento de las técnicas espectroscópicas, así como nuevas estrategias de investigación tanto a nivel experimental como teórico, nos permitirán en un futuro, comprender los fenómenos catalíticos, así como diseñar y desarrollar compuestos con las características fisicoquímicas adecuadas (mediante la modulación de sus propiedades), capaces de catalizar las transformaciones deseadas con una alta actividad y selectividad.

#### 4. DESULFURACION

En la composición del petróleo crudo se encuentran presentes diversos compuestos organoazufrados<sup>49</sup> (Fig. 16).

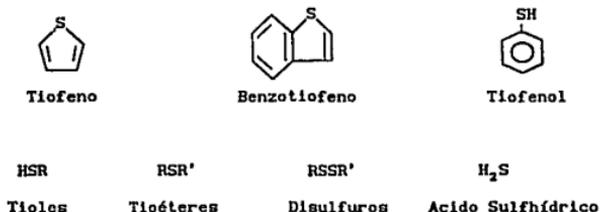


Fig. 16. Principales compuestos azufrados en el petróleo

Dichos compuestos organoazufrados son causantes de varios problemas, siendo los principales:<sup>32</sup>

A) Envenenamiento de catalizadores metálicos utilizados en la refinación del petróleo.

B) Producción de gases contaminantes (óxidos de azufre) al quemar combustibles derivados del petróleo.

La solución a estos problemas es la eliminación del azufre presente en el petróleo crudo por medio de procesos químicos. De estos procesos el más utilizado y estudiado es, sin duda, el de hidrodesulfuración catalítica (HDS), el cual involucra la abstracción de azufre de los compuestos organoazufrados a través de su conversión en los correspondientes hidrocarburos y ácido sulfhídrico.<sup>32</sup>



Los catalizadores utilizados a escala industrial son generalmente combinaciones de sulfuros metálicos (Co-Mo, Ni-W) soportados sobre sólidos inorgánicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). El sistema más ampliamente utilizado y estudiado es Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las condiciones de reacción para este proceso suelen ser 300-400°C y 35-170 bar.<sup>50</sup>

Debido al impacto industrial y a la importancia de este proceso, es necesario realizar estudios para el conocimiento de los sitios catalíticos, intermediarios de reacción y los pasos involucrados en el ciclo catalítico, para diseñar y desarrollar nuevos catalizadores que posean las propiedades adecuadas para incrementar la actividad y selectividad del proceso.

Los estudios realizados hasta ahora del mecanismo de reacción de HDS han conducido a proponer cuatro pasos principales:<sup>49</sup>

- 1) Formación de sitios activos sobre la superficie del catalizador.
- 2) Quimisorción del compuesto organoazufrado sobre los sitios activos del catalizador (Fig. 17).
- 3) Quimisorción disociativa de hidrógeno en la superficie.
- 4) Reacciones de los adsorbatos con hidrógeno (hidrogenación e hidrogenólisis).

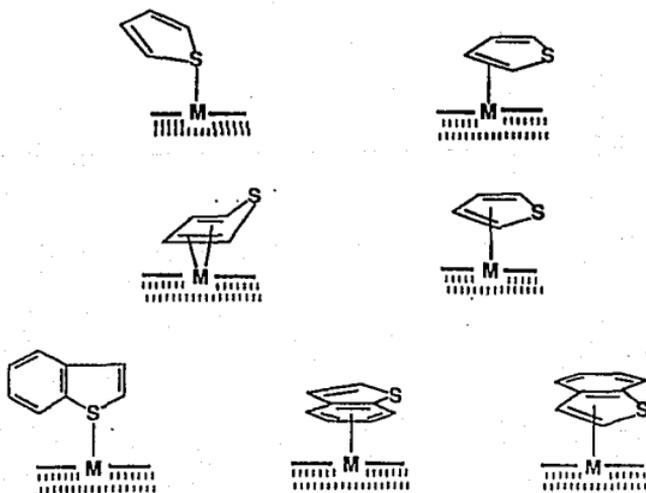


Fig. 17. Modos de Interacción entre un centro metálico y tiofeno o benzotiofeno

En vista de la gran complejidad de la química involucrada en este proceso se ha optado por utilizar modelos para simular el comportamiento químico de la catálisis en los diferentes pasos de la reacción, tanto a nivel experimental como teórico.<sup>49</sup>

A nivel experimental se han planteado las siguientes estrategias:

a) El uso de tioles (TH), tiofeno (T) y benzotiofeno (BT), para representar el comportamiento de los compuestos organoazufrados presentes en el petróleo. Esto es debido a su facilidad de estudio por su baja reactividad en la reacción de HDS.

b) Simulación del comportamiento de catalizadores en fase sólida mediante el empleo de catalizadores homogéneos. Con el uso de complejos metálicos es posible obtener una información detallada acerca de la estructura y formas de interacción de los compuestos organoazufrados con los sitios activos, lo cual puede considerarse análogo a lo que está ocurriendo en la catálisis heterogénea.

c) Utilización de complejos metálicos simples (MoS<sub>2</sub>) soportados para realizar estudios de superficie.

A nivel teórico principalmente se estudian las diversas formas de interacción de centros metálicos con los compuestos organoazufrados.<sup>51</sup>

El compuesto  $[\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2(\text{COD})]^+$ , en fase homogénea, ha sido propuesto por Sánchez-Delgado como modelo de la interacción de catalizadores heterogéneos con compuestos organoazufrados.<sup>49, 52, 53</sup>

El estudio de la reactividad de  $[\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2(\text{COD})]^+$  frente a tiofeno y benzotiofeno, permitió aislar las especies  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-T})(\text{P}\phi_3)_2]^+$  y  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-BT})(\text{P}\phi_3)_2]^+$ , observándose en ambos casos una interacción con el anillo heterocíclico<sup>52</sup> (Fig. 18).

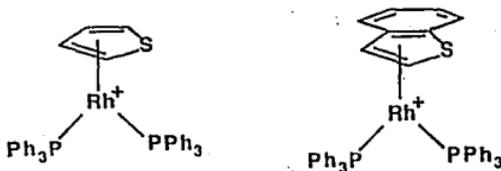


Fig. 18. Estructura de  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-T})(\text{P}\phi_3)_2]^+$  y  $[\text{Rh}(\eta^5\text{-BT})(\text{P}\phi_3)_2]^+$

En el estudio de la reacción de los compuestos aislados con hidrógeno, se observa que, en el complejo con tiofeno coordinado no hay ningún cambio, mientras que en el complejo con benzotiofeno ocurre la hidrogenación del anillo heterocíclico produciendo 2,3-dihidrobenzotiofeno y  $[\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2(\text{D})_2]^+$ , donde D son moléculas de disolvente<sup>53</sup> (fig. 19).

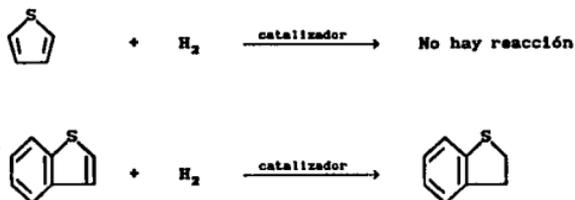


Fig. 19. Reacción de hidrogenación de tiofeno y benzotiofeno con  $[\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2(\text{COD})]^+$  como catalizador

Adicionalmente al conocimiento de la naturaleza de los productos de la interacción del compuesto metálico con los compuestos organoazufrados y de los productos de la reacción de hidrogenación, se realizaron estudios cinéticos. Esta investigación permite proponer el siguiente mecanismo de reacción, en forma de ciclo catalítico<sup>49</sup> (fig. 20).

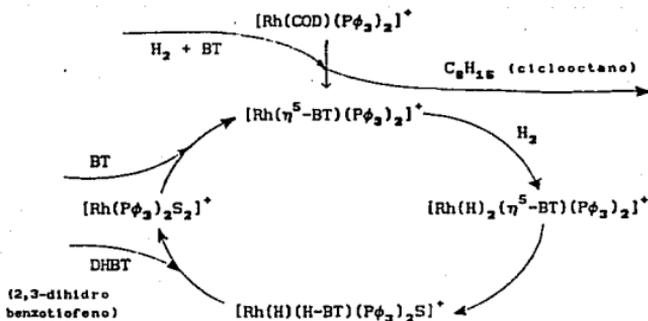


Fig. 20. Ciclo catalítico de hidrogenación de benzotiofeno utilizando  $[\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2(\text{COD})]^+$  como catalizador

En este capítulo, se han presentado los principales aspectos sintéticos, estructurales y aplicados de la química de los sistemas metal-tiolato.

Sin embargo, a pesar de los extensos estudios realizados de estos sistemas hasta el momento, aún quedan muchos fenómenos químicos por entender, tales como: las diferentes formas de coordinación, modulación de sus propiedades fisicoquímicas, estabilización de compuestos, fenómenos catalíticos, reacciones de desulfuración, etcétera.

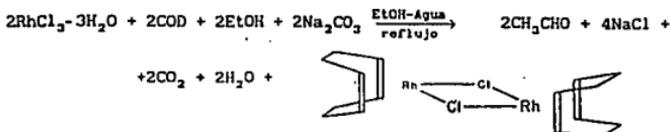
Así, el estudio de los sistemas metal-tiolato representa un reto químico interesante y complicado de resolver.

A continuación se plantea el problema en estudio del presente trabajo, ubicado en el contexto de la química de los compuestos metal-tiolato y su aplicación en los procesos catalíticos.

## CAPITULO II

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En 1957 Chatt y Venanzi, intentando sintetizar un compuesto estable rodio-diolefina, hicieron reaccionar  $\text{RhCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con 1,5-ciclooctadieno (COD), a reflujo en etanol, obteniendo un compuesto de naturaleza dimérica, de rodio(I), con dos átomos de cloro puente y dos grupos ciclooctadieno coordinados a través de los dos dobles enlaces de cada ciclo.<sup>54</sup>



La difracción de rayos X para este compuesto mostró que el anillo  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2$  era plano<sup>55</sup> (fig 21).

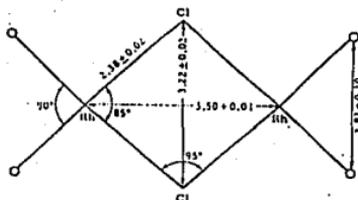


Fig. 21. Estructura cristalina para el compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-COD})]_2$

Esto se atribuye a la presencia del ligante bidentado (ciclooctadieno), ya que cuando se utilizan ligantes monodentados ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO,  $\text{P}\phi_3$ ) se presenta una geometría angular para el sistema  $\text{Rh}_2\text{Cl}_2$ . La distancia rodio-rodio intra e intermolecular es mayor a la esperada para un enlace, a diferencia del compuesto análogo  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ , donde se presentan ambos tipos de interacciones.<sup>56</sup>

La presencia de Rh(I) y la naturaleza bimetalica de éste compuesto motivó su uso como precursor catalítico en un gran número de reacciones químicas, tales como: hidrogenación,<sup>36</sup> hidrogenación asimétrica,<sup>22</sup> carbonilación,<sup>28</sup> polimerización,<sup>34,35</sup> hidroformilación,<sup>57</sup> etcétera.

Sin embargo como el mismo Chatt J. investigó, este compuesto reacciona en condiciones suaves con nucleófilos (Nu), tales como aminas, provocando la ruptura del puente, para formar compuestos monometálicos, del tipo  $[Rh(Cl)(Nu)(COD)]$ :<sup>54</sup>

En vista de la debilidad del enlace puente cloro-rodio en  $[Rh(\mu-Cl)(\eta^4-COD)]_2$  y la distancia relativamente larga entre los átomos de rodio para producir efectos cooperativos durante los procesos catalíticos; se buscó un grupo de ligantes capaces de substituir a los átomos de cloro en su función de ligantes puente, que fueran capaces de formar enlaces fuertes con los centros metálicos para resistir el ataque por nucleófilos y de ésta forma, mantener la naturaleza bimetalica durante la catálisis, ésto sin modificar drásticamente las propiedades electrónicas de los átomos de rodio, e intentando provocar un acercamiento entre los átomos metálicos para favorecer posibles efectos cooperativos.

Los tiolatos son un grupo de ligantes que cumplen con los requisitos anteriormente mencionados, ya que el átomo de azufre es capaz de formar enlaces fuertes con varios centros metálicos simultáneamente (ligante puente), así como su naturaleza tetraédrica (geometría más común) provocaría que el anillo  $Rh_2X_2$  no fuera plano, lo que favorecería una interacción entre los átomos metálicos.

Con base en la estrategia anterior, se han obtenido un gran número de compuestos metal-tiolato cuya actividad en procesos catalíticos ha sido investigada.<sup>24-26,58</sup>

Así, Kalck Ph., utilizando el terbutiltiolato como ligante puente, propone, con base en evidencias espectroscópicas, que el sistema  $Rh_2S_2$  del compuesto  $[Rh(\mu-SBu^t)_2(CO)_2\{P(OMe)_3\}_2]$  permanece inalterado durante el proceso catalítico de hidroformilación de 1-hexeno (Fig. 22).<sup>58</sup>

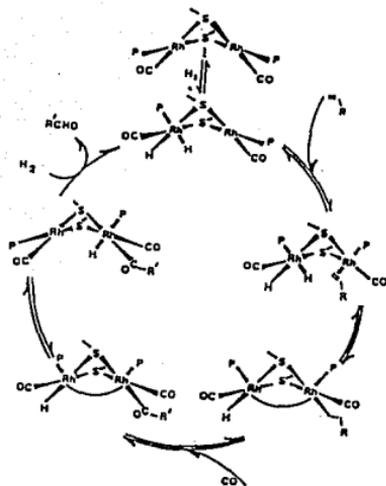
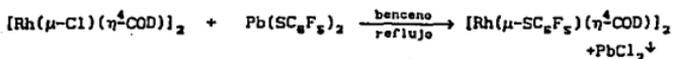


Fig. 22. Ciclo catalítico de hidroformilación de olefinas utilizando el compuesto bimetálico  $[\text{Rh}(\text{SBu}^t)(\text{CO})(\text{P}(\text{OHMe})_3)]_2$ .

En nuestro grupo de investigación también ha sido empleada la estrategia anteriormente mencionada; utilizando el pentafluorofeniltiolato  $^-\text{SC}_6\text{F}_5$  como ligante puente fue sintetizado el compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$ , mediante la reacción de metátesis de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{COD})]_2$  con pentafluorotiofenolato de plomo (II), obteniéndose el compuesto bimetálico de Rh(I) con los grupos pentafluorotiofenolato puente y ciclooctadieno terminal.<sup>59</sup>

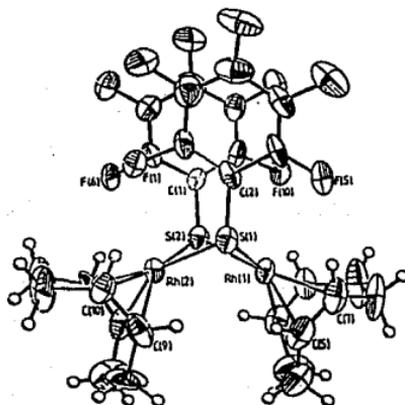


Este compuesto fue caracterizado en solución mediante estudios de RMN, los que mostraron la existencia de 2 isómeros, debido a las orientaciones de los sustituyentes fenilo sobre los átomos de azufre<sup>59</sup> (fig. 23).



**Fig. 23. Isómeros en disolución para el compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$**

En estado sólido se caracterizó mediante difracción de rayos X, mostrando la existencia de una geometría angular (ángulo dihedral de  $117^\circ$ ) y una distancia rodio-rodio de 2.955 Å que corresponde a una distancia de no enlace, para el isómero *syn-exo*<sup>6D</sup> (Fig. 24).



**Fig. 24. Estructura cristalina de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$**

Por otro lado, se han realizado estudios para investigar la actividad y selectividad de el sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2/n\text{P}\phi_3$  con  $n=0,2,4$ , como precursor catalítico, en catálisis homogénea para la hidroformilación de olefinas,<sup>26</sup> obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 2.

Relación Rh/P	Tiempo (min)	trans 2-hepteno	cis 2-hepteno	trans 3-hepteno	cis 3-hepteno	n-octanal	2-metilheptanal	2-etilhexanal	2-propilpentanal
1/0	135	5	3	3	2	32	37	13	5
1/1	135	3	1	2	1	43	35	10	5
1/2	110	3	1	1	0	45	36	9	5
1/1+NET <sub>3</sub>	100	5	3	0	0	62	27	3	0
1/2+NET <sub>3</sub>	90	5	2	0	0	62	28	3	0

Composición en porcentaje.

Tabla 2. Hidroformilación de 1-hepteno por  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2/n\text{P}\phi_3$  con  $n=0,2,4$

Las condiciones de reacción son 80°C de temperatura y 50 Kg/cm<sup>2</sup> de presión ( $\text{H}_2:\text{CO}=1:1$ ), concentración del catalizador:  $3 \cdot 10^{-4}$  M,  $\text{NET}_3 = 4.5 \mu\text{l}$  (cuando es utilizada) y acetona como disolvente.<sup>26</sup>

En el proceso de catálisis no se observa hidrogenación de alquenos y el porcentaje de producto de isomerización del 1-hepteno es mínimo. La selectividad del sistema catalítico aumenta al adicionar trifenilfosfina como cocatalizador, siendo prácticamente independiente de la relación Rh/P (1:1 ó 1:2). La adición de trietilamina como promotor de la reacción, además de la trifenilfosfina, provoca un mayor incremento en la selectividad.<sup>26</sup>

Recientemente nuevos compuestos bimetalícos análogos al  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$ , han sido obtenidos en nuestro grupo<sup>61</sup> (19.25), para los cuales se ha investigado la actividad catalítica también en reacciones de hidroformilación de olefinas.

En estas reacciones, la formación de la especie activa es llevada a cabo *in situ*, mediante la adición de trifenilfosfina al compuesto bimetalíco, mejorándose los resultados de actividad y selectividad respecto a los obtenidos para el compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$ .<sup>24</sup>



También se propone obtener los derivados carbonílicos de las especies aisladas por su posible implicación en la reacción de catálisis, cuando se encuentra presente CO.

En resumen, se espera que el presente estudio permita comprender un poco más acerca de la naturaleza de las especies involucradas en el ciclo catalítico de hidroformilación de olefinas, cuando se emplean compuestos bimetalicos de rodio (I) con ligantes tiolato puente y algún nucleófilo (fosfinas) como precursores del sistema catalítico.

A continuación se presentan y se discuten los resultados de los patrones de reactividad observados, en la interacción de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_2\text{F}_5)(\eta^4\text{-COD})]_2/\text{P}\phi_3$  en las diferentes relaciones P/Rh y condiciones de reacción; así como las reacciones de los compuestos aislados con monóxido de carbono.

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la reacción entre  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y  $\text{P}\phi_3$  en diferentes relaciones P/Rh (estequiometría) y condiciones de reacción.

De la reactividad mostrada por este sistema, se observan dos patrones característicos de interacción, a los cuales se les denominará tipo A y tipo B, dichos patrones serán discutidos por separado.

Se presentan los resultados de la interacción de los compuestos aislados, de las reacciones anteriores, con monóxido de carbono.

Se discute la caracterización espectroscópica de cada uno de los compuestos obtenidos, así como la repercusión que tienen los compuestos aislados sobre la naturaleza química y actividad del sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2 / n\text{P}\phi_3$  como sistema catalítico.

## 1. REACTIVIDAD TIPO A

La interacción de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  y  $\text{P}\phi_3$  presenta un patrón de reactividad (tipo A) bajo las condiciones de reacción que se muestran en la tabla 3, en las que se produce un único compuesto.

Relación Rh/P	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción
1:1	Temp. Amb.	5 min
1:1	Temp. Amb.	2 hr
1:1	Temp. Amb.	24 hr
1:1	Temp. Reflujo	4 hr
1:1	Temp. Reflujo	6 hr
1:2	Temp. Amb.	5 hr
1:3	Temp. Amb.	5 hr

Disolvente: tolueno

Tabla 3. Condiciones de reacción que presentan reactividad tipo A

Con base en datos espectroscópicos y de análisis elemental a dicho compuesto se le asigna la fórmula:



La reacción que se produce es la ruptura del puente del compuesto bimetalico, para formar dos sistemas monoméricos con trifenilfosfina coordinada, manteniendo la coordinación del ciclooctadieno a través de los dos dobles enlaces y de un grupo pentafluorotiofenolato.



El patrón de reactividad tipo A también se observa cuando la reacción entre el compuesto bimetalico  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  y  $\text{P}\phi_3$  se realiza en proporción Rh/P 1:1 en acetona como disolvente a temperatura ambiente<sup>60</sup> y en proporción 1:3 a reflujo.

Es importante mencionar que en el presente trabajo, se observó, mediante cromatografía en capa fina, que el compuesto monometálico produce en disolución el compuesto bimetalico, lo cual indica la existencia de un equilibrio entre dichas especies.

Por otro lado, este resultado es similar al encontrado para sistemas análogos con átomos de cloro puente.<sup>63</sup>



Adicionalmente al equilibrio, se observa que tanto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  como  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  en disolución, son sensibles al aire, presentando probablemente reacciones de oxidación con el oxígeno; por lo cual deben ser manipulados en atmósfera inerte. Esto es una muestra de la gran reactividad presentada por este tipo de sistemas.

La reacción de ruptura del anillo  $\text{Rh}_2\text{S}_2$  es similar a la presentada por compuestos análogos, en los que el sustituyente del azufre en el tiolato es 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{HF}_4$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$  y  $\text{CF}_3$ .<sup>61</sup>

A continuación se presentan algunas características físicas del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ , análisis elemental y se discute su caracterización, mediante espectroscopía vibracional, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ .

### Características físicas y análisis elemental

En la tabla 4 se presentan las principales características físicas, así como el análisis elemental tanto experimental como teórico para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ .

Color	Punto de fusión (°C)	Análisis elemental <sup>a</sup>				Solubilidad <sup>b</sup>
		%C	%H	%F	%S	
amarillo	130 (descompone)	56.39 (57.15)	4.78 (4.05)	13.49 (14.13)	5.01 (4.77)	cloroformo(1) acetona(2) pentano(3)

a:Análisis elemental: EXP (TEO)

b:Solubilidad: (1) muy soluble, (2) poco soluble, (3) insoluble.

Tabla 4. Características físicas y análisis elemental para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$

El análisis elemental experimental concuerda con la formulación propuesta.

### Espectroscopía vibracional

En el espectro vibracional (fig. 26) se observan las señales características para los grupos pentafluorotiofenolato ( $\nu$  C-F,  $\nu$  C-S) para el ciclooctadieno ( $\nu$  C-H, saturado e insaturado) y para la trifenilfosfina ( $\nu$  C-H aromático,  $\nu$  de deformación fuera del plano de los anillos aromáticos)<sup>64</sup>

A continuación se presentan en la tabla 5 las bandas características para los grupos presentes en la molécula:

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	3050, 2900, 2880, 2830
$\text{SC}_6\text{F}_5$	1506, 1483, 1077, 970, 850
$\text{P}\phi_3$	745, 696, 529, 512

Tabla 5. Principales bandas de absorción vibracionales en la región de IR para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$

Las señales observadas permiten confirmar la existencia de los grupos pentafluorotiofenolato, ciclooctadieno y trifenilfosfina coordinados, presentes en la estructura de acuerdo con la formulación propuesta.

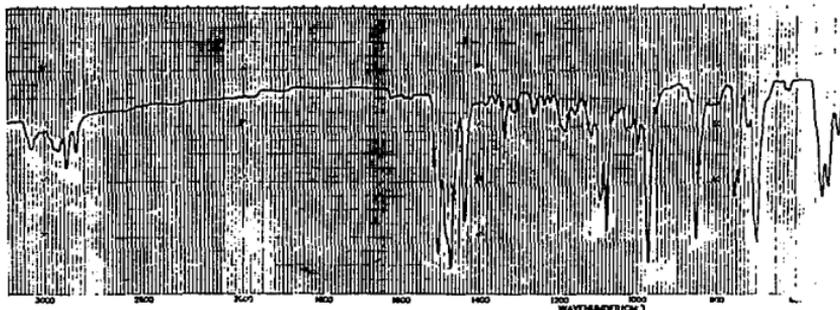


Fig. 26. Espectro vibracional de  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$   
(pastilla de KBr)

RMN <sup>1</sup>H

El espectro de protón de RMN (fig. 27) realizado en deuteroformo (CDCl<sub>3</sub>) muestra seis multipletes en 7.81, 7.43, 4.65, 3.32, 2.32 y 1.96 ppm, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. A continuación se presenta en la tabla 6 los principales datos espectroscópicos.

Señal	δ (ppm)	Integral	Asignación
multiplete	7.81	10.00	6 H <sub>o</sub> de Pφ <sub>3</sub>
multiplete	7.43	15.52	6 H <sub>a</sub> y 3 H <sub>p</sub> de Pφ <sub>3</sub>
multiplete	4.65	3.39	2 Hvin <sub>a</sub> (COD) trans SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
multiplete	3.32	3.45	2 Hvin <sub>f</sub> (COD) trans Pφ <sub>3</sub>
multiplete	2.32	7.07	4 Ha <sub>b-c</sub> <sup>t</sup> (COD) α Hvin <sub>a</sub>
multiplete	1.96	6.90	4 Ha <sub>d-e</sub> <sup>t</sup> (COD) α Hvin <sub>f</sub>

Tabla 6. Datos espectroscópicos de RMN <sup>1</sup>H para el compuesto [Rh(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Pφ<sub>3</sub>)(η<sup>4</sup>-COD)]

Los multipletes de 7.81 y 7.43 se asignan a los protones pertenecientes a los fenilos de la trifenilfosfina, el desplazado a campo bajo corresponde a los protones en posición *orto* (integra para 6 H) y el otro multiplete a los protones en posiciones *meta* y *para* (integra para 9 H).

Los multipletes en 4.65 y 3.32 corresponden a los dos grupos de protones vinílicos del ciclooctadieno, la diferencia entre los grupos es debida a los sustituyentes *trans* a ellos.

Los señales en forma de multipletes de 2.32 y 1.96 corresponden a los protones metilénicos del ciclooctadieno (cada una integra para 4 H).

Las señales presentes en el espectro así como su asignación, están de acuerdo con la fórmula propuesta.

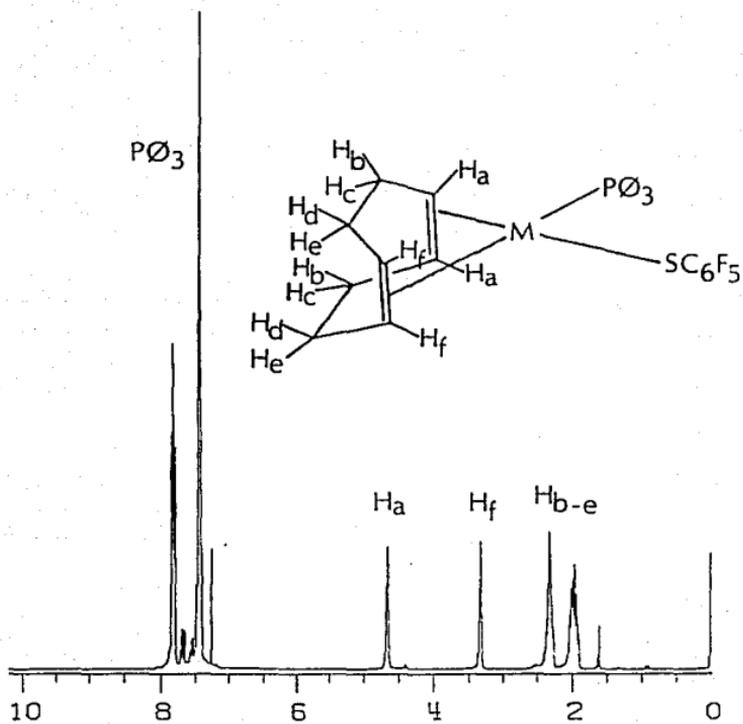


Fig. 27. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$

Las señales de los protones vinílicos del ciclooctadieno se asignan de la siguiente manera: la señal desplazada a campo alto corresponde a los protones vinílicos *trans* a la trifenilfosfina (integra para 2 H) y la señal a campo bajo se asigna a los protones vinílicos *trans* al grupo pentafluorotiofenolato (integra para 2 H).

En la literatura se encuentran informados compuestos análogos al aquí mencionado,  $[\text{Rh}(\text{SR})(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]^{61}$  y  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{L})(\eta^4\text{COD})]^{65}$  en los cuales se propone una asignación contraria a la de este trabajo. A pesar de que en dichos sistemas, cuando se varía el grupo R en el primer caso y en el segundo el grupo L, las señales que sufren mayor variación en desplazamiento químico para el sistema  $[\text{Rh}(\text{SR})(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  son las asignadas a la fosfina, siendo ésta constante en todos los compuestos; así mismo, se observa que para el sistema  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{L})(\text{COD})]$  la señal que se modifica más en su desplazamiento químico al variar la fosfina es la asignada a los protones *trans* al cloro, siendo éste constante en todos los compuestos (tabla 7).

[Rh(SR)(Pφ <sub>3</sub> )(η <sup>4</sup> COD)]			[Rh(Cl)(L)(η <sup>4</sup> COD)]		
SR	δ (H <sub>1</sub> )	δ (H <sub>2</sub> )	L	δ (H <sub>1</sub> )	δ (H <sub>2</sub> )
SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	4.65	3.32	Pφ <sub>3</sub>	5.47	3.11
SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub>	4.70	3.30	P( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	5.29	3.72
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	5.53	3.15	P( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub>	5.30	3.50
SCF <sub>3</sub>	5.90	3.30	P(Cy) <sub>3</sub>	5.32	3.60
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	5.03	3.78	P(Oφ) <sub>3</sub>	5.50	3.68
Cl	5.47	3.11	P(OEt) <sub>3</sub>	5.55	3.83

Tabla 7. Señales de RMN de <sup>1</sup>H para compuestos cuadrados de Rh(I)

El análisis de estos resultados indica que la asignación propuesta en el presente trabajo, concuerda satisfactoriamente con las variaciones observadas en los desplazamientos químicos para los sistemas mencionados. Sin embargo, es necesario realizar otro tipo de estudios para llegar a una asignación inequívoca.

RMN  $^{19}\text{F}$

El espectro de flúor (fig. 20) muestra tres grupos de señales a -131.82, -161.15 y -164.55 ppm, cuyas multiplicidades y desplazamientos son característicos de un fenilo fluorado  $\text{X-C}_6\text{F}_5$ .<sup>10</sup>

La señal a campo más bajo, con una multiplicidad de doblete de dobletes, corresponde a los flúores orto del anillo del pentafluorotiofenolato (integra para 2 F), con una constante de acoplamiento  $J_{o-m} = 27.21$  Hz.

La señal en -161.15 con multiplicidad de pseudotriplete corresponde al flúor en posición para (integra para 1 F), y muestra una constante de acoplamiento  $J_{o-p} = 6.35$  Hz.

La señal a campo más alto, que aparece como un multiplete corresponde a los flúores en posición meta (integra para 2 F), y muestra una constante de acoplamiento  $J_{m-p} = 20.91$  Hz.

A continuación se presenta en la tabla 8 los datos de RMN de  $^{19}\text{F}$  para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

Señal	$\delta$ (ppm)	Integral	Asignación	J (Hz)
doblete de dobletes	-131.82	1.89	2 F <sub>o</sub>	$J_{o-m}=26.97$
pseudo-triplete	-161.15	1.00	1 F <sub>p</sub>	$J_{o-p}=6.35$
multiplete	-164.55	2.01	2 F <sub>m</sub>	$J_{m-p}=20.91$

Tabla 8. Datos espectroscópicos de RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^5\text{COD})]$

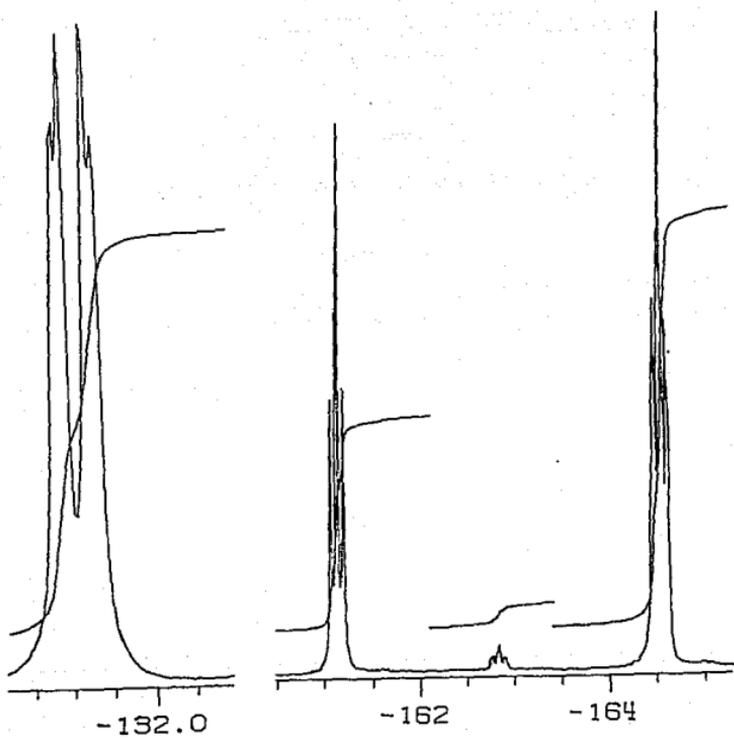


Fig. 28. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^5\text{-COD})]$

RMN  $^{31}\text{P}$

El espectro de RMN de fósforo (fig. 29) muestra un doblete centrado en 32.67 ppm y con una constante de acoplamiento  $J_{\text{P-Rh}}^1 = 151.96$ , la cual se encuentra ligeramente por encima del límite superior del intervalo de valores conocidos para compuestos con enlaces P-Rh (80-150).<sup>65</sup>

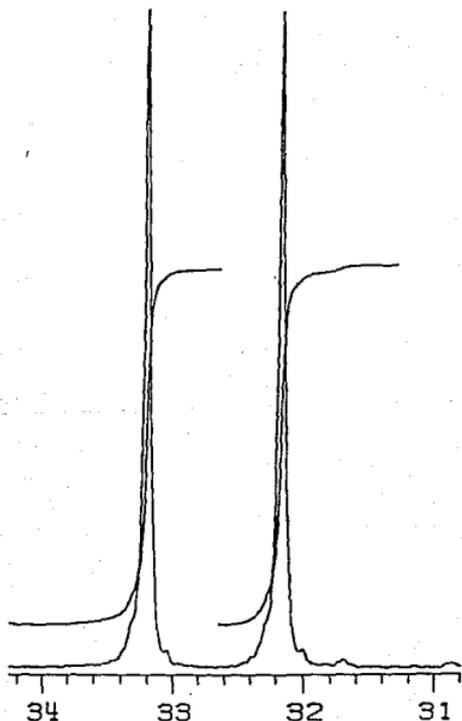


Fig. 29. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$

Resumiendo, el compuesto bimetalico de rodio(I) con grupos tiolato puente reacciona rápidamente con trifenilfosfina en relación P/Rh 1:1 en condiciones suaves, produciendo un compuesto monometalico con trifenilfosfina coordinada.

Esto indica que las especies activas involucradas durante el proceso de catálisis en la reacción de hidroformilación de olefinas, empleando el sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{-COD})]_2/n\text{P}\phi_3$  ( $n=2,4$ ) como precursor catalítico, sean de naturaleza monometalica y por lo tanto no se espera que existan efectos cooperativos.

Los resultados obtenidos para el sistema estudiado en este trabajo difiere de los presentados por Kalck P. y colaboradores para el compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SBu}^t)(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)]_2$  en el que se propone que la naturaleza bimetalica del compuesto es mantenida durante todo el proceso catalítico.<sup>58</sup>

## 2. REACTIVIDAD TIPO B

La reacción entre  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  y  $\text{P}\phi_3$  presenta un comportamiento característico (reactividad tipo B) cuando se realiza en proporciones Rh/P 1:3 ó 1:6, en condiciones de reflujo, en tolueno como disolvente.

La disolución resultante de la reacción es una mezcla de por lo menos seis especies, como se determinó por cromatografía en capa fina, de éstas fue posible aislar y caracterizar dos especies.

La primera especie se obtiene con un 15% de rendimiento y se le asigna la siguiente formulación:



La reacción que se presenta es la fragmentación del puente tiolato para producir dos compuestos monometálicos con trifenilfosfina coordinada y una desulfuración (ruptura de los enlaces Rh-S y S-C del grupo pentafluorotiofenolato) con la formación de un enlace Rh-C de un grupo pentafluorofenilo, manteniéndose la coordinación del cicloocatdiene a través de sus dobles enlaces.



Hasta donde se conoce, éste es el primer caso reportado de desulfuración de un metal-tiolato (Rh-S-C) con subsecuente formación de un enlace Rh-C.

Adicionalmente se observa el mismo patrón de reactividad para la reacción del compuesto monometálico  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  con trifenilfosfina en relación Rh/P 1:1, lográndose aislar nuevamente la especie desulfurada.



Esto indica que el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  se encuentra involucrado en la reacción de desulfuración, probablemente como un intermediario.

La reactividad observada para el compuesto monometálico, sugiere que la reacción de la trifenilfosfina con el compuesto bimetalico en relación Rh/P 1:2, en condiciones de reflujo en tolueno, deberá presentar un patrón de reactividad tipo B.

La reacción entre el compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  y  $\text{P}\phi_3$  a reflujo en acetona en proporción Rh/P 1:3, presenta un patrón de reactividad tipo A, lo cual indica que, para que se presente la reactividad tipo B es necesaria una temperatura elevada (aproximadamente 100°C) y un medio poco polar, que se obtiene empleando tolueno como disolvente en condiciones de reflujo, debido probablemente, a una elevada energía de activación de la reacción de desulfuración para la ruptura de los enlaces S-C y Rh-S.

A continuación se presentan algunas características físicas del compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ , análisis elemental y se discute su caracterización, mediante espectroscopia vibracional, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ , y difracción de rayos X.

**Características físicas y análisis elemental  
para  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$**

En la tabla 9 se presentan las principales características físicas, así como el análisis elemental tanto experimental como teórico para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ .

Color	Punto de fusión (°C)	Análisis elemental <sup>a</sup>			Solubilidad <sup>b</sup>
		%C	%H	%F	
amarillo-naranja	160 (descompone)	58.28 (60.01)	5.17 (4.25)	11.50 (14.83)	cloroformo(1) acetona(2) pentano(3)

a: Análisis elemental: EXP (TED)

b: Solubilidad: (1) muy soluble, (2) poco soluble, (3) insoluble.

*Tabla 9. Características físicas y análisis elemental para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$*

El análisis elemental experimental concuerda con el esperado teóricamente para la formulación propuesta.

### Espectroscopía vibracional

En el espectro vibracional (fig. 30) se observan las señales características para los grupos pentafluorofenilo ( $\nu$  C-F), para el ciclooctadieno ( $\nu$  C-H, saturado e insaturado) y para la trifenilfosfina ( $\nu$  C-H aromático,  $\nu$  de deformación fuera del plano de los anillos aromáticos). No se presenta la señal asignada a la vibración C-S observada en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  ( $\nu$  C-S = 850  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>64</sup>

A continuación se presentan en la tabla 10 las bandas características para los grupos presentes en  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ .

Grupo funcional	Bandas de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
COD	3070, 2920, 2890, 2840
$\text{C}_6\text{F}_5$	1494, 1464, 1038, 945
$\text{P}\phi_3$	749, 693, 526, 510

Tabla 10. Principales bandas de absorción vibracionales en la región de IR para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$

Las señales observadas permiten confirmar la existencia de los grupos pentafluorofenilo, ciclooctadieno y trifenilfosfina coordinados, presentes en la estructura, de acuerdo con la formulación propuesta.

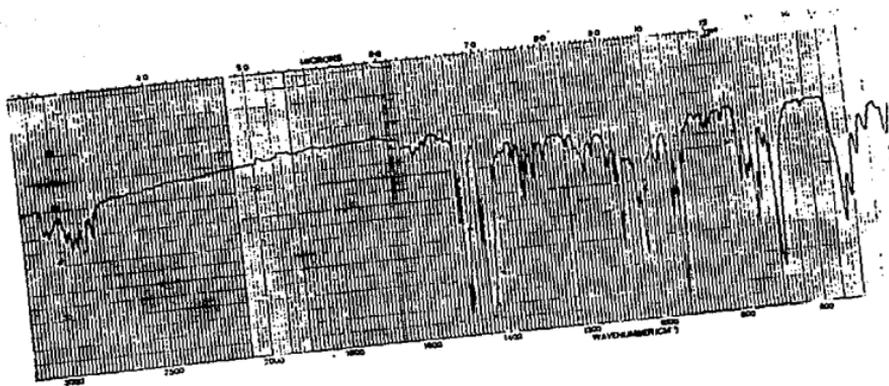


Fig. 30. Espectro vibracional del compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$   
 (pastilla de KBr).

RMN  $^1\text{H}$

El espectro de protón de RMN (119, 31) realizado en deuterioformo ( $\text{CDCl}_3$ ) muestra ocho multipletes en 7.51, 7.32, 5.03, 3.78, 2.44, 2.33, 2.19 y 2.06 ppm, además de las señales correspondientes al disolvente y al agua del disolvente. A continuación se presentan en la tabla 11 los principales datos espectroscópicos obtenidos.

Señal	$\delta$ (ppm)	Integral	Asignación
multiplete	7.51	10.00	6 $\text{H}_o$ de $\text{P}\phi_3$
multiplete	7.32	14.02	6 $\text{H}_a$ y 3 $\text{H}_p$ de $\text{P}\phi_3$
multiplete	5.03	3.01	2 $\text{Hvin}_a$ (COD) trans $\text{C}_6\text{F}_5$
multiplete	3.78	3.20	2 $\text{Hvin}_f$ (COD) trans $\text{P}\phi_3$
multiplete	2.44	{6.45}	4 $\text{H}_{axet}_{b-c}$ (COD) $\alpha$ $\text{Hvin}_a$ (axial y ecuatorial)
multiplete	2.33		
multiplete	2.19	{6.25}	4 $\text{H}_{axet}_{d-e}$ (COD) $\alpha$ $\text{Hvin}_f$ (axial y ecuatorial)
multiplete	2.06		

Tabla 11. Datos espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$

Los multipletes de 7.51 y 7.32 se asignan a los protones pertenecientes a los fenilos de la trifenilfosfina, el desplazado a campo bajo corresponde a los protones en posición orto (integra para 6 H) y el otro multiplete a los protones en posiciones meta y para (integra para 9 H).

Los multipletes en 5.03 y 3.78 corresponden a los dos grupos de protones vinílicos del ciclooctadieno. Al igual que en  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ , la diferencia entre los dos grupos es debida a los sustituyentes trans a ellos, la señal desplazada a campo alto corresponde a los protones vinílicos trans a la trifenilfosfina (integra para 2 H) y la señal a campo bajo corresponde a los protones vinílicos trans al pentafluorofenilo (integra para 2 H). Como se mencionó anteriormente esta asignación no es definitiva.

Las señales en forma de multipletes de 2.44 y 2.33 se asignan a los protones metilénicos del ciclooctadieno a 3 enlaces de los hidrógenos vinílicos *trans* al pentafluorofenilo (integran para 4 H), los multipletes en 2.19 y 2.06 se asignan a los hidrógenos metilénicos a 3 enlaces de los hidrógenos vinílicos *trans* a la trifenilfosfina (integran para 4 H). La razón de que se presenten cuatro señales, es la no equivalencia magnética entre los protones axiales y ecuatoriales de las unidades  $\text{CH}_2$  del anillo de ciclooctadieno.<sup>67</sup>

Las señales presentes en el espectro así como su asignación, están de acuerdo con la fórmula propuesta.

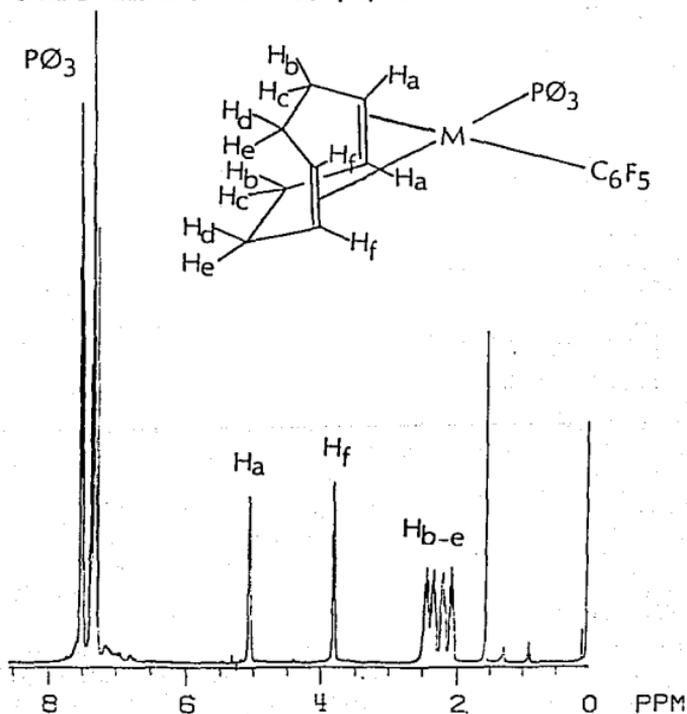


Fig. 31. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^3\text{-COD})]$

RMN  $^{19}\text{F}$

El espectro de flúor (fig. 32) muestra tres grupos de señales a -114.75, -163.86 y -164.60 ppm, cuyas multiplicidades y desplazamientos son característicos de un fenilo fluorado ( $\text{C}_6\text{F}_5$ )<sup>10</sup> de hecho muy similares a las del grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5$  en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$  excepto en el desplazamiento de los flúores orto; los cuales se desplazan a campo más bajo en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$ , posiblemente, por ser los más cercanos al átomo donador (2 enlaces del átomo de C del grupo pentafluorofenilo enlazado a el átomo de rodio) y por lo tanto los más afectados con la formación del enlace C-Rh.

A continuación, se presenta en la tabla 12 los datos espectroscópicos de RMN de  $^{19}\text{F}$  para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$ .

Señal	$\delta$ (ppm)	Integral	Asignación	J (Hz)
pseudo-doblete	-114.75	1.00	2 F <sub>o</sub>	$J_{o-m}=41.12$
pseudo-triplete	-163.86	0.50	1 F <sub>p</sub>	$J_{o-p}\approx 0.0$
pseudo-triplete	-164.60	0.99	2 F <sub>a</sub>	$J_{m-p}=20.09$

Tabla 12. Datos espectroscópicos de RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$

La señal a campo más bajo (-114.75) con una multiplicidad de pseudo doblete, corresponde a los flúores orto del anillo del pentafluorofenilo (integra para 2 F), con una constante de acoplamiento  $J_{o-m} = 41.12$  Hz.

La señal en -163.86 con multiplicidad de pseudotriplete corresponde al flúor en posición para (integra para 1 F), y muestra una constante de acoplamiento  $J_{o-p} \approx 0.0$  Hz.

La señal a campo más alto que aparece como un pseudo triplete corresponde a los flúores en posición meta (integra para 2 F), y muestra una constante de acoplamiento  $J_{m-p} = 20.09$  Hz.

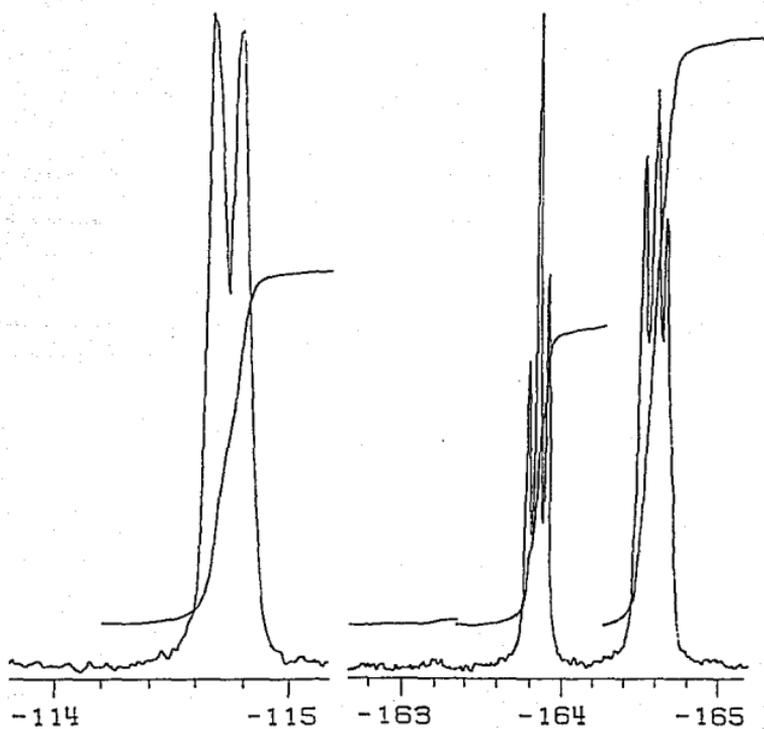


Fig. 32. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  para  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$

### RMN $^{31}\text{P}$

El espectro de RMN de fósforo (Fig. 33) muestra un doblete centrado en 27.85 ppm y con una constante de acoplamiento  $J_{\text{P-Rh}}^1 = 161.84$ , la cual es superior en magnitud al intervalo de valores conocidos para compuestos con enlaces P-Rh (80-150),<sup>66</sup> lo que indica, en principio, que el enlace P-Rh en  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_2)(\eta^4\text{COD})]$  es relativamente más fuerte con respecto a otros compuestos conocidos incluyendo a  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_2)(\eta^4\text{COD})]$  ( $J_{\text{P-Rh}}^1 = 151.96$ ).

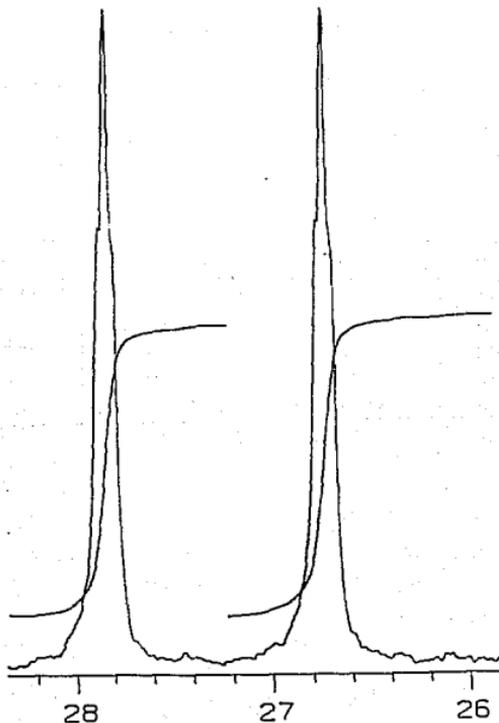


Fig. 33. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_2)(\eta^4\text{COD})]$

### Difracción de rayos X

La obtención de cristales adecuados del compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{F}_8)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  permitió realizar estudios de difracción de rayos X (fig. 34).

De la estructura cristalina obtenida es posible confirmar la pérdida del átomo de azufre del grupo tiolato y la formación del enlace Rh-C.

En la estructura se observa que el rodio presenta una geometría cuadrada, típica de rodio(I).

El átomo metálico se encuentra coordinado a dos enlaces olefínicos de la molécula de ciclooctadieno, que se encuentra en configuración de bote; a un átomo de fósforo del ligante trifenilfosfina y a un átomo de carbono del grupo pentafluorofenilo, ligante poco común en la química del rodio.

A continuación se presentan las distancias de enlace y los ángulos más importantes de la molécula.

Enlace	Distancia (Å)	Átomos	Ángulo (°)
Rh-C(1)	2.059(3)	C(1)-Rh-P	89.2(1)
Rh-P	2.320(9)	C(1)-Rh-M(56)	176.6(1)
Rh-C(25)	2.184(4)	C(1)-Rh-M(90)	90.5(1)
Rh-C(26)	2.188(4)	P-Rh-M(56)	94.1(1)
Rh-C(29)	2.201(4)	P-Rh-M(90)	174.8(1)
Rh-C(30)	2.186(4)	M(56)-Rh-M(90)	86.3(1)
C(25)-C(26)	1.358(7)		
C(29)-C(30)	1.363(5)		

M: punto medio del doble enlace C=C en el 1,5-ciclooctadieno.

Tabla 13. Principales distancias y ángulos para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{F}_8)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$

Los datos cristalográficos y los datos completos de distancias y ángulos se encuentra en el apéndice II.

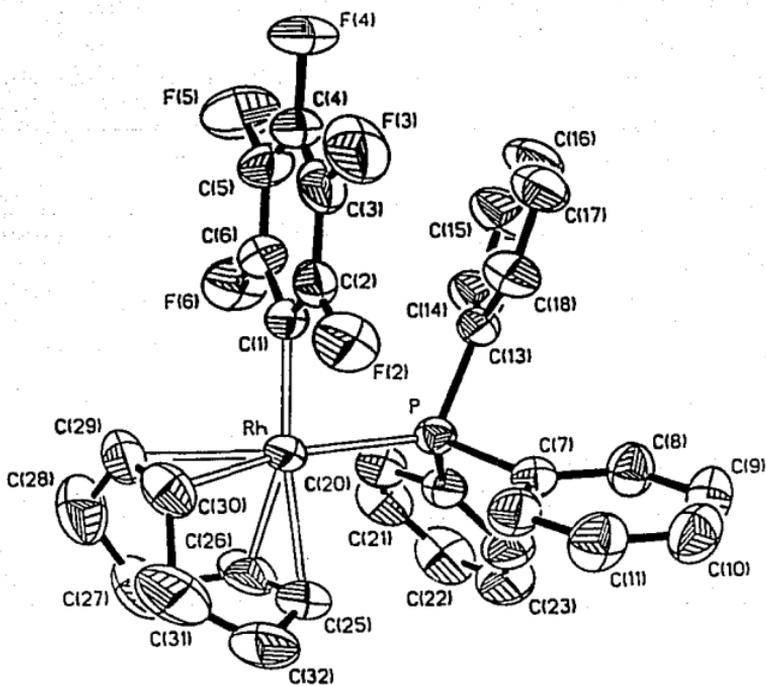


Fig. 34. Estructura cristalina del compuesto  
 $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)](\eta^4\text{-COD})$

En la literatura no se encuentran informados compuestos similares a  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  por lo que las comparaciones de distancias y ángulos deben ser interpretadas cuidadosamente, sin embargo, existen algunos datos de compuestos que poseen enlaces  $\text{Rh}-\text{P}\phi_3$  y  $\text{Rh}-(\text{C}=\text{C})$  que es interesante analizar.

La distancia del enlace  $\text{Rh}-\text{P}$  en  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  (2.320 Å) es similar a la informada para el compuesto  $\text{trans}-[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2]$  (2.322 Å),<sup>68</sup> lo cual indica que el enlace  $\text{Rh}-\text{P}$  prácticamente no se ve afectado por el sustituyente *trans* a él.

La distancia de enlace  $\text{Rh}-\text{C}$  (promedio de  $\text{Rh}-\text{C}$  *trans* a  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  (2.186 Å) es mayor que en el compuesto  $[\text{Rh}(\mu-\text{SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  (promedio 2.155 Å), aún cuando en este compuesto el grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5$  se encuentra como ligante puente.<sup>60</sup>

Esto indica que el enlace  $\text{Rh}-\text{C}$  es más débil cuando el sustituyente *trans* es  $\text{C}_6\text{F}_5$ , esto se puede atribuir a la disminución de la interacción  $\pi$  metal-olefina, provocado por la mayor capacidad aceptora  $\pi$  del ligante  $\text{C}_6\text{F}_5$  respecto a  $\text{SC}_6\text{F}_5$ .

Las distancias de enlace  $\text{C}-\text{C}$  y  $\text{C}-\text{F}$  del grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  son similares en promedio a las encontradas en el complejo  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\mu-\text{Cl})_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ .<sup>69</sup>

Es importante mencionar que la síntesis del compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  fué publicada por Bruce,<sup>70</sup> M. y colaboradores a partir de  $\text{AgC}_6\text{F}_5$  y  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  y a pesar de que la caracterización es parcial, ésta es congruente con lo informado en el presente trabajo.

La segunda especie aislada y caracterizada, en el patrón de reactividad tipo B, corresponde a la formulación del sulfuro de trifenilfosfina:



Este compuesto se aisló de la reacción y se purificó por cromatografía en columna, se caracterizó por espectroscopía vibracional en estado sólido (de cristal único y en pastilla de bromuro de potasio) y por espectrometría de masas.

El espectro vibracional (fig. 35) se observan las bandas características para anillos aromáticos ( $\nu$  C-H y  $\nu$  de deformación fuera del plano de los anillos aromáticos) y la banda de absorción para la vibración P=S ( $\nu$  P-S= 635).<sup>71</sup>

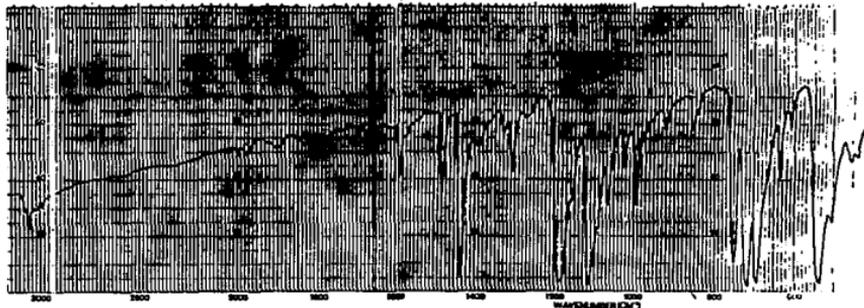


Fig 35. Espectro vibracional de  $SP\phi_3$

En el espectro de masas se obtiene el ión molecular en  $m/e=294$ , consistente con la masa molecular del sulfuro de trifenilfosfina, adicionalmente como se muestra en el esquema (Fig. 36) se observan los fragmentos esperados para un compuesto con fenilos unidos a átomos de fósforo con enlaces P-S.

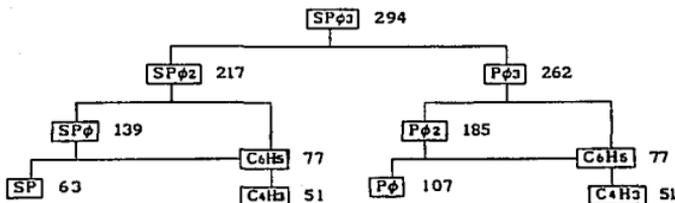


Figura 36. Esquema de fragmentación de masas para el compuesto  $SP\phi_3$

Los espectros obtenidos, vibracional y de masas, fueron comparados con los reportados para el  $SP\phi_3$  confirmándose la formulación propuesta.<sup>71</sup>

El aislamiento y caracterización del sulfuro de trifenilfosfina permite explicar la reacción de desulfuración del complejo metal-tiolato  $[Rh(\mu-SC_6F_5)(\eta^4-COD)]_2$ .

La razón de que la reacción de desulfuración para el complejo  $[Rh(\mu-SC_6F_5)(\eta^4-COD)]_2$ , sólo ocurra en proporciones Rh/P 1/3 ó 1/6 y en condiciones de reflujo puede ser explicada en términos primero de una reacción de ruptura del puente para producir  $[Rh(SC_6F_5)(P\phi_2)(\eta^4-COD)]$  el cual lleva a cabo una reacción de adición con la fosfina, formando un compuesto pentacoordinado, para posteriormente llevar a cabo la desulfuración en forma intramolecular, mediante un ataque nucleofílico del átomo de azufre, del tiolato coordinado, al átomo de fósforo, de la fosfina coordinada, con una elevada energía de activación para romper los enlaces S-C y Rh-S.

La estabilización termodinámica de los productos puede provenir de la fuerza de los enlaces P=S y Rh-C.

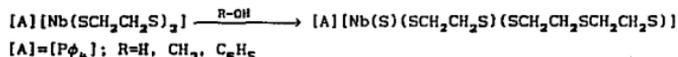


Esta reacción de abstracción de azufre y subsecuente formación del enlace Rh-C es particularmente novedosa en cuanto a reacciones de desulfuración se refiere.

El estudio de las reacciones de desulfuración se ha iniciado desde hace pocos años (aproximadamente 10).

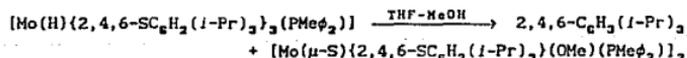
En 1973 Grazianl, M. y colaboradores<sup>72</sup> informan la ruptura del enlace S-S en disulfuros ( $\phi$ -S-S- $\phi$ ) promovida por complejos de Pd(O) y Pt(O) con trifenilfosfina coordinada, mediante reacciones de adición oxidativa para formar los compuestos  $[Pd(\mu\text{-S}\phi)(P\phi_3)(S\phi)]_2$  y  $[Pt(S\phi)_2(P\phi_3)_2]$ .

Nakamura, A. y colaboradores<sup>73</sup> describen en 1986 el rompimiento del enlace C-S en un complejo ditiolato de niobio, al interaccionar con agua, metanol o fenol, dando lugar a la formación de un compuesto con un ligante sulfuro y tpd<sub>t</sub> ( $S\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ).

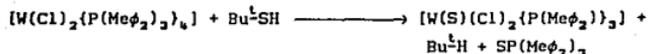


Dilworth, J. menciona<sup>1</sup> que hasta el año 1987 no se había informado ningún caso de rompimiento del enlace C-S en un arentiolato.

En 1990 Richards, R. L. y colaboradores<sup>74</sup> reportan un caso de rompimiento S-C de arilo en un complejo hidruro de molibdeno(IV).



También en 1990, Mayer, J. M. y colaboradores<sup>75</sup> describen una reacción de desulfuración de tioles utilizando complejos de tungsteno, obteniendo una mezcla compleja de productos, entre ellos un alcano y sulfuro de fosfina.



Recientemente, en 1992 Boorman, P. M. y colaboradores<sup>76</sup> informan el rompimiento del enlace C-S en ditioéteres puente entre átomos de tungsteno, mediante ataque nucleofílico de un tiolato.

También en 1992, Arce, A. J. y colaboradores<sup>77</sup> describen la desulfuración de tiofeno con cúmulos de Ru(O), y Jones, W. D. y Chin, R. M.<sup>78</sup> la dimerización de tiofeno mediante el rompimiento de enlaces C-S utilizando el complejo [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].

Finalmente en 1993 se han informado casos de desulfuración con trifenilfosfina en complejos azufrados de renio<sup>79</sup> (fig. 38) y hierro,<sup>80</sup> sin embargo en estos casos el azufre se encuentra originalmente como polisulfuro o sulfuro.

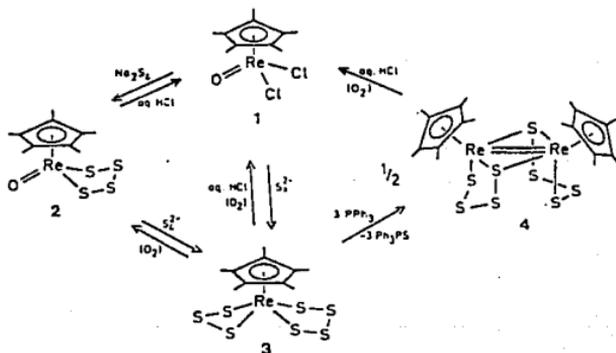
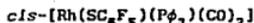


Fig. 38. Reacción de desulfuración con trifenilfosfina en complejos de renio

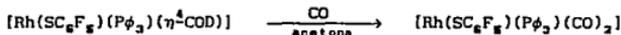
El caso de desulfuración aquí presentado, hasta donde se conoce, es el primero que involucra la abstracción del átomo de azufre de Rh-S-C (de un metal-tiolato), con formación del enlace Rh-C.

### 3. REACTIVIDAD FRENTE A MONOXIDO DE CARBONO

Los compuestos  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$ , en disoluciones acetónicas, reaccionan rápidamente con monóxido de carbono (burbujeo), produciendo un cambio de color en la solución de amarillo a naranja. Adicionalmente se detecta el desprendimiento de ciclooctadieno (COD) por su olor característico. A continuación se discute la caracterización y las características químicas de los compuestos obtenidos.



La reacción que ocurre es el desplazamiento de ciclooctadieno por monóxido de carbono en la esfera de coordinación del rodio, produciendo un compuesto dicarbonílico.



El compuesto fué caracterizado por espectroscopía vibracional y por análisis elemental.

#### Características físicas y análisis elemental

A continuación en la tabla 14 se presentan las características físicas y análisis elemental tanto experimental como teórico, para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$ .

Color	Análisis elemental <sup>a</sup>				Solubilidad <sup>b</sup>
	%C	%H	%F	%S	
amarillo	52.17 (50.34)	2.92 (2.44)	14.36 (15.31)	5.45 (5.17)	acetona (1) pentano (2)

a: Análisis elemental: Exp. (Teo.)

b: Solubilidad: (1) muy soluble, (2) poco soluble

Tabla 14. Características físicas y análisis elemental para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

El análisis elemental obtenido experimentalmente concuerda con el esperado teóricamente para la formulación propuesta.

#### Espectroscopía vibracional

El espectro vibracional (fig. 39) muestra las bandas de absorción de la trifenilfosfina ( $\nu$  C-H,  $\nu$  de deformación fuera del plano de los anillos aromáticos), del pentafluorotiofenolato ( $\nu$  C-F,  $\nu$  C-C,  $\nu$  C-S) y de los carbonilos ( $\nu$  C=O). No se observa la presencia de ciclooctadieno, es decir no hay bandas  $\nu$  C-H saturado.<sup>64</sup>

A continuación en la tabla 15 se muestran las principales bandas de absorción en la región de infrarrojo por ligante.

Ligante	Banda de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{P}\phi_3$	740, 694, 545, 534
$\text{SC}_6\text{F}_5$	1508, 1480, 1095, 976, 847
CO	1993, 1979

Tabla 15. Bandas vibracionales de absorción en la región de IR para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

Es importante señalar que existe la posibilidad de isómeros geométricos para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$ , como se muestra a continuación (fig. 40):



Fig. 40. Isómeros geométricos posibles para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

El espectro vibracional en la región de los carbonilos metálicos es de utilidad para determinar el isómero geométrico que se encuentra presente.

Con base en la teoría de grupos es posible predecir el número de bandas que se esperan para un compuesto cuadrado dicarbonílico, tanto en el isómero *cis* como en el *trans*, para el primero de ellos se esperan dos bandas y para el segundo una banda.<sup>61</sup>

Como se observa en el espectro infrarrojo del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_2)(\text{CO})_2]$ , la zona de carbonilos muestra dos bandas, lo que indica la presencia del isómero *cis*, sin embargo no es posible descartar la existencia del isómero *trans* ya que la banda que le corresponde podría encontrarse traslapada con las del isómero *cis*.

Así, la espectroscopía vibracional confirma la formulación propuesta *cis*- $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_2)(\text{CO})_2]$ .

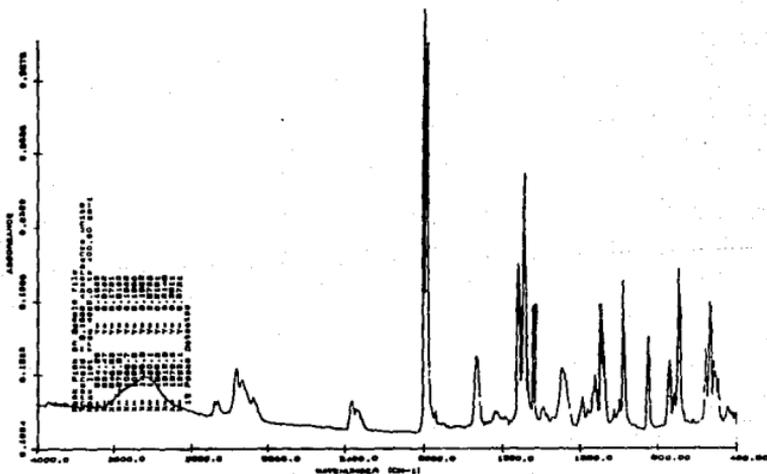
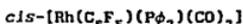
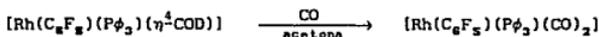


Fig. 41. Espectro vibracional del compuesto *cis*- $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_2)(\text{CO})_2]$  (pastilla de KBr)



La reacción que se lleva a cabo es la sustitución del ciclooctadieno por dos ligantes carbonilo.



El compuesto obtenido se caracterizó mediante análisis elemental y espectroscopía vibracional.

#### Características físicas y análisis elemental

A continuación en la tabla 16 se presentan las principales características físicas, así como el análisis elemental tanto experimental como teórico para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$ .

Color	Análisis elemental			Solubilidad
	%C	%H	%F	
amarillo	58.46 (53.08)	4.18 (2.57)	10.58 (16.15)	acetona (1) pentano (2)

Análisis elemental: Exp (Teo)

Solubilidad: (1) muy soluble, (2) poco soluble

Tabla 16. Características físicas y análisis elemental para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

El análisis elemental muestra resultados elevados para carbono e hidrógeno y bajos para flúor, esto puede atribuirse a productos de descomposición de el complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$ .

#### Espectroscopía vibracional

En el espectro vibracional (fig. 43) se observan las bandas correspondientes a la trifenilfosfina ( $\nu$  C-H,  $\nu$  de deformación fuera del plano de los anillos aromáticos), al pentafluorofenilo ( $\nu$  C-F,  $\nu$  C-C) y a los carbonilos ( $\nu$  C=O). No se observan las señales asignadas a la  $\nu$  C-H saturado del ciclooctadieno ni a la  $\nu$  C-S del pentafluorotiofenolato.

A continuación se presentan en la tabla 17 las bandas principales por ligante.

Ligante	Bandas de absorción (cm <sup>-1</sup> )
Pφ <sub>3</sub>	745, 693, 528, 514
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1501, 1453, 1098, 953
CO	2076, 2014

Tabla 17. Bandas vibracionales de absorción en la región de IR para el compuesto [Rh(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Pφ<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>]

Las bandas observadas para los diferentes ligantes así como el número de bandas observadas en la región de los carbonilos (dos bandas → geometría *cis*) permiten confirmar la formulación propuesta: *cis*-[Rh(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Pφ<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>].

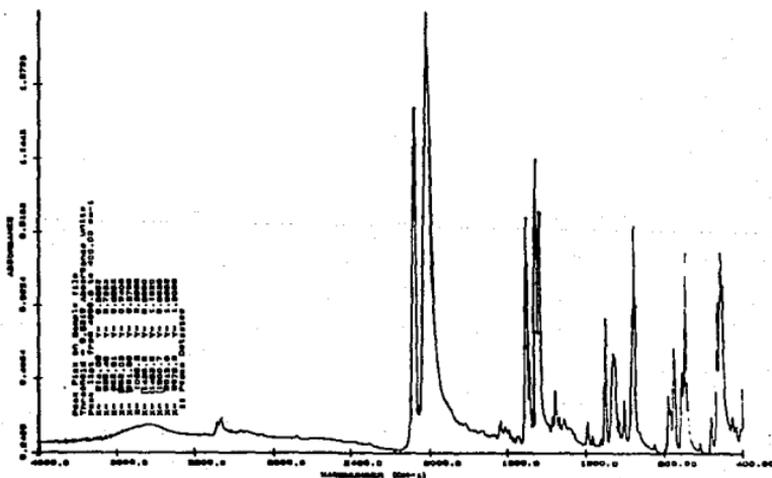


Fig. 43. Espectro vibracional del compuesto *cis*-[Rh(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(Pφ<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>] (pastilla KBr)

Los carbonilos metálicos han sido ampliamente investigados por su versatilidad estructural y por su relativa facilidad de estudio empleando espectroscopía vibracional.

Dentro de esta investigación se han realizado estudios de orbitales moleculares tendientes a explicar la naturaleza del enlace metal-carbono en carbonilos metálicos (M-CO).

El modelo propuesto por Chatt-Dewar-Duncanson o de retrodonación (fig. 44), plantea un efecto sinérgico en la donación  $\sigma$  del carbono al metal y en la donación  $\pi$  del metal al carbono, esto último en orbitales de antienlace provocando un debilitamiento del enlace C=O<sup>82</sup>. Este modelo ha sido capaz de explicar un gran número de hechos experimentales como distancias de enlace, frecuencias de vibración, constantes de fuerza, etcétera.

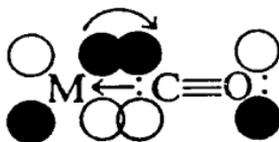


fig. 44. Modelo de retrodonación en carbonilos metálicos

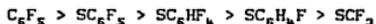
Empleando este modelo es posible explicar las frecuencias de vibración de carbonilos, en una serie de complejos cuadrados de rodio(I), en los cuales se varía la naturaleza de un grupo X coordinado al metal *trans* a uno de los carbonilos.

Ligante	Bandas de carbonilos en IR (cm <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	2076, 2014
SCF <sub>3</sub>	2013, 2001
SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	1993, 1978
SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub>	1988, 1975
SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	1960, 1930

Tabla 18. Bandas de absorción en IR en la región de carbonilos metálicos para el compuesto *cis*-[Rh(X)(Pφ<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>] con

X= SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F, SCF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>

La tendencia observada del desplazamiento de la frecuencia de vibración del carbonilo hacia menor energía (indica un debilitamiento del enlace C=O) correlaciona con la tendencia esperada de electronegatividad del grupo X.



El aumento en la electronegatividad del grupo X provoca una disminución en la retrocoordinación  $M \rightarrow C=O$ .

Esto puede ser explicado en términos de una disminución en la donación  $\sigma$  y/o un aumento en la aceptación  $\pi$  del grupo X.

A continuación se presentan las conclusiones de el presente trabajo de investigación.

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

1. La reactividad del sistema  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2/n\text{P}\phi_3$  es dependiente de la relación Rh/P, de la temperatura de reacción y del disolvente empleados.

2. La reacción de trifenilfosfina con el compuesto bimetalico  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  produce el compuesto monometalico  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ , tanto a temperatura ambiente de manera independiente de la relación Rh/P, como a reflujo en relación Rh/P 1:1, utilizando tolueno como disolvente.

3. En disolución existe un equilibrio entre las especies bimetalica y monometalica, desplazado hacia esta última:



4. En condiciones de reflujo de tolueno, la reacción del compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  con trifenilfosfina en relaciones Rh/P iguales o mayores de 1:2 produce el complejo  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ .

Este mismo compuesto se obtiene al reaccionar  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  con  $\text{P}\phi_3$  en proporción Rh/P 1:1.

5. La reacción de desulfuración puede ser explicada en términos de una reacción intramolecular de un intermediario pentacoordinado  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})] - \text{P}\phi_3$  con la formación de  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^2\text{COD})]$  y  $\text{SP}\phi_3$ . Se reporta el primer caso de desulfuración de un complejo metal-tiolato (Rh-S-C) con la subsecuente formación de un enlace Rh-C.
6. La reactividad observada de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^2\text{COD})]_2/n\text{P}\phi_3$ , indica que las especies involucradas en el ciclo catalítico de hidroformilación de olefinas empleando este sistema como precursor catalítico, son de naturaleza monometálica.
7. En las reacciones de carbonilación de  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{P}\phi_3)(\eta^2\text{COD})]$  con  $\text{X} = \text{SC}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_5$ ; se observa un desplazamiento de ciclooctadieno para formar especies dicarbonílicas con geometría cis.
8. Con base en el modelo de retrodonación se observa que el grupo  $\text{C}_6\text{F}_5$  es, respecto a el ligante  $\text{SC}_6\text{F}_5$ , buen aceptor  $\pi$  y/o mal donador  $\sigma$ .

## CAPITULO V

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 1. Reactivos e instrumentación

Las reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno utilizando la técnica Schlenk, en una línea doble de vacío-nitrógeno.

Los disolventes utilizados fueron de las marcas: Merck, J.T. Baker y Mallinckrodt, en grado analítico, siendo secados y destilados en atmósfera de nitrógeno antes de ser utilizados.

Reactivos empleados: rodio como sal  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ciclooctadieno  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , trifenilfosfina  $\text{PCl}_2\text{H}_{11}$ , pentafluorotiofenol  $\text{HSC}_6\text{F}_5$  como sal de plomo,<sup>6</sup> todos de la marca Aldrich y en grado analítico.

El monóxido de carbono fue utilizado con un 99% de pureza.

El compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  fue sintetizado según el método reportado por Chatt J. y Venanzi L. M.<sup>54</sup> con la modificación propuesta por Crabtree R. H. y Giordano G.<sup>82</sup>

El compuesto  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  (I) fué preparado según la técnica reportada por Torrens H. y Salcedo R.<sup>59</sup>

Los espectros vibracionales se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1330, acoplado a una computadora Perkin-Elmer 1300, perteneciente al Depto. de Química Inorgánica, DEPg., Fac. de Química, UNAM, en pastillas de bromuro de potasio de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  y el espectro de cristal único ( $\text{SP}\phi_2$ ) en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer 1600 con microscopio, perteneciente a la Secretaría de Hacienda y Crédito Público.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ , fueron obtenidos en un espectrómetro Varian VXR-300S, perteneciente al Instituto de Química de la UNAM, y en un instrumento SDS de 360 MHz modificado con un espectrómetro NT360 perteneciente a Spectral Data Services, EUA.

Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro Finnigan-Mat modelo CNCO550B con un cromatógrafo de gases acoplado perteneciente a la Secretaría de Hacienda y Crédito Público.

Los análisis elementales fueron obtenidos en los Laboratorios Galbraith, EUA.

La determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X fue obtenida por LaHoz F. en la Universidad de Zaragoza, España.

Los puntos de fusión fueron obtenidos en un aparato Fisher-Jones (sin calibrar) perteneciente al Depto. de Química Inorgánica, DEPg., Fac. de Química, UNAM.

## 2. Reacciones

### 2.1 Reactividad tipo A

#### Aislamiento de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

La reactividad tipo A se presenta cuando el compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$  se obtiene como producto mayoritario, ésto es, en cualquiera de las condiciones experimentales siguientes.

Los reactivos se colocan en estado sólido y después se añade la cantidad mínima posible del disolvente, bajo atmósfera de nitrógeno, para disolver los reactivos:

A) 0.20 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 0.40 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:1), en tolueno a reflujo durante 6 hr., con agitación.

B) 0.20 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 0.40 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:1), en tolueno a reflujo durante 4 hr., con agitación.

C) 0.20 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 0.40 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:1), en tolueno a temperatura ambiente durante 24 hr., con agitación.

D) 0.20 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 0.40 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:1), en tolueno a temperatura ambiente durante 2 hr., con agitación.

E) 0.20 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 0.40 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:1), en tolueno a temperatura ambiente durante 5 min., con agitación.

F) 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 0.40 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:2), en tolueno a temperatura ambiente durante 5 hr., con agitación.

G) 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  y 0.60 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:3), en tolueno a temperatura ambiente durante 5 hr., con agitación.

H) 0.20 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  y 0.40 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:1), en acetona a temperatura ambiente durante 15 min., con agitación.

I) 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\eta^4\text{COD})]_2$  y 0.60 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:3), en acetona a reflujo durante 5 hr., con agitación.

Al finalizar las reacciones, el disolvente es evaporado de la mezcla de reacción, en la línea de vacío-nitrógeno. El sólido resultante es purificado por cromatografía en columna, utilizando como soporte sílicagel y como eluyente una mezcla de hexano:diclorometano (2:1.5), se colecta la segunda fracción y se evapora el disolvente en la línea de vacío-nitrógeno siendo el producto mayoritario el ya mencionado con un 80-95% de rendimiento.

## 2.2 Reactividad tipo B

### Aislamiento de $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$

El compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$  se obtiene con aproximadamente 15% de rendimiento en cualquiera de las condiciones experimentales siguientes.

Los reactivos se colocan en estado sólido y después se agrega el disolvente, bajo atmósfera de nitrógeno, en la cantidad mínima posible para disolver los reactivos:

A) 0.17 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 1.02 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:3), en tolueno a reflujo durante 5 hr., con agitación.

B) 0.17 mmol de  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2$  y 2.04 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:6), en tolueno a reflujo durante 5 hr., con agitación.

C) 0.50 mmol de  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$  y 0.50 mmol de  $\text{P}\phi_3$  (Rh/P 1:1), en tolueno a reflujo durante 5 hr., con agitación.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

El disolvente es evaporado de la mezcla de reacción utilizando la línea de vacío-nitrógeno, el sólido resultante es purificado por cromatografía en columna utilizando como soporte silicagel y como eluyente hexano-diclorometano (2:1.5), colectando la tercera fracción y evaporando el disolvente en la línea de vacío-nitrógeno se obtiene el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{COD})]$  con un 15% de rendimiento.

#### Aislamiento de $\text{SP}\phi_3$

El compuesto sulfuro de trifenilfosfina es aislado de la misma mezcla de reacción de la que se obtiene el compuesto  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$ .

Se separa de la mezcla de reacción, mediante cromatografía en columna, utilizando como soporte sílica-gel y como eluyente hexano-diclorometano (2:1.5), colectando el quinto componente y evaporando el disolvente en un rotavapor. Posteriormente es purificado mediante cristalización fraccionada.

### 2.3 Reactividad frente a monóxido de carbono

#### Obtención de $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

El compuesto  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$  se obtiene burbujeando monóxido de carbono (CO) en una disolución acetónica de  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{COD})]$  (0.5 mmol en 30 ml.). A los 5 minutos hay un cambio apreciable de color, de amarillo a naranja y se detecta el olor del ciclooctadieno libre, el disolvente es evaporado en la línea de vacío-nitrógeno y el sólido amarillo resultante es lavado con pentano, obteniéndose  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$  con aproximadamente 70% de rendimiento.

### Obtención de $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{F}_8)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$

El compuesto mencionado se obtiene burbujeando monóxido de carbono (CO) en una solución acetónica de  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{F}_8)(\text{P}\phi_3)(\eta^4\text{-COD})]$  (0.50 mmol en 30 ml.). A los 5 minutos hay un cambio apreciable de color de amarillo a naranja y se detecta el olor del ciclooctadieno libre, el disolvente es evaporado en la línea de vacío-nitrógeno y el sólido amarillo resultante es lavado con benceno, obteniéndose  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{F}_8)(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_2]$  con aproximadamente 70% de rendimiento.

APENDICE I

CARTA DE ACEPTACION DE PUBLICACION DEL TRABAJO

# TRANSITION METAL CHEMISTRY

---

Dra P Terreros  
Instituto de Catalisis y Petroleo-  
quimica  
C S I C  
Cantoblanco  
28040 MADRID  
Spain

Dr. G.R.M. Walton  
University of Sussex  
School of Chemistry and Molecular  
Sciences  
Brighton BN1 9QJ  
UK  
Telephone (0273) 678326 (Direct)  
Telex 877445 DHVTXS G  
Fax (0273) 677196

Your reference

Your letter of

Our reference

Date

13.08.93

Dear Dra Terreros  
TMC 2987(C).

Thank you very much for the care you have taken in redrafting the Communication.  
The manuscript is now accepted for publication.

With kind regards  
Yours sincerely



## Communication

### Desulphurization of Rh-S-C with Triphenylphosphine and Rh-C Bond Formation. X-Ray Structure of $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (COD= cycloocta-1,5-diene)

Fernando J. Lahoz

*Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009, Zaragoza, Spain.*

Erika Martín, Jorge Tiburcio and Hugo Torrens

*Departamento de Química Inorgánica, DEPg, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México D.F.*

Pilar Terreros\*

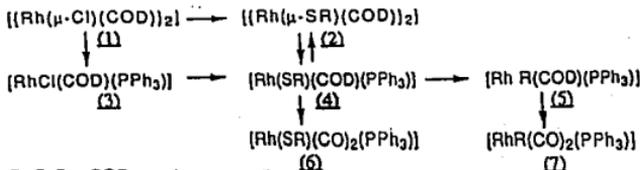
*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.*

## Introduction

Although considerable efforts have recently been made to understand model desulphurization reactions both on surfaces<sup>(1)</sup> and in molecules<sup>(2, 3)</sup> there is still controversy about how the C-S bond is cleaved and also about the processes controlling desulphurization rates and mechanisms. The reactivity of transition metal compounds with thiophenes<sup>(4,5)</sup> and other S donor ligands has been broadly studied in order to gain a better understanding of the process.

As part of our research programme on molecular<sup>(6)</sup> and matrix-supported<sup>(7)</sup> sulfur-containing catalysts, we have examined the homogeneous reactions of  $\{[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{COD})]_2\}$  (2) with varying amounts of tertiary phosphine, in order to mimic the environment that the rhodium complex would encounter during the process of immobilization in divinylbenzene-crosslinked polystyrene resins.

Surprisingly one of the studied reactions involves sulphur abstraction from the Rh-S-C bond along with Rh-C bond formation to yield  $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$  (5), previously prepared by reacting (3) with  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)$ <sup>(8)</sup>. The studied reactions are shown in scheme 1.



Scheme 1. R=C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. COD= cycloocta-1,5-diene

## APENDICE II

### DATOS CRISTALOGRAFICOS, DISTANCIAS DE ENLACE Y ANGULOS DEL COMPUESTO $[Rh(C_6F_5)(P\phi_3)(\eta^4-COD)]$

Fórmula:	$C_{32}H_{27}F_5PRh$
Masa molecular:	640.44
Hábito del cristal:	Bloque prismático, naranja y transparente
Tamaño (mm):	0.172*0.285*0.238
Simetría:	Monoclínico, $P2_1/c$ (no. 14)
Determinación de celda unitaria:	Mínimos cuadrados ajustados a 30 reflexiones ( $10^\circ < \theta < 20^\circ$ )
Dimensiones de la celda unitaria:	10.6098(14), 18.9106(28), 13.5905(19) Å $\beta = 95.06(1)^\circ$
Densidad ( $g/cm^3$ )	1.566
Equipo:	Difractómetro 4-Circle Siemens AED.
Radiación y técnica:	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ Å) con filtro de Nb.
Temperatura:	295
Número de reflexiones:	
medidas:	8484
únicas:	7962
observadas:	4080
Refinamiento:	Sistema SHELX76, $\mu$ VAX 3400
Modo de solución:	Métodos de Patterson y Fourier
Átomos de H:	Cálculados y posiciones observadas
R, wR:	0.0796, 0.0589 (todos los datos)

### DISTANCIAS DE ENLACE (A)

	UNCORRECTED DISTANCE	LOWER BOUND	UPPER BOUND			
RN - P	2.3201( 9)	2.3201	2.3835	C21 - H21	1.0549( 66)	
RN - C1	2.0588( 31)	2.0588	2.1361	C21 - C22	1.3705( 79)	1.3713 1.5555
RN - C25	2.1844( 38)	2.1881	2.2925	C22 - H22	1.0788( 66)	
RN - C26	2.1881( 41)	2.1923	2.2969	C22 - C23	1.3625( 75)	1.3627 1.5572
RN - H56	2.0781( 28)			C23 - H23	1.0747( 77)	
RN - C29	2.2011( 40)	2.2029	2.2917	C23 - C24	1.3973( 87)	1.3994 1.6285
RN - C30	2.1855( 41)	2.1875	2.2792	C24 - H24	1.1017( 58)	
RN - H90	2.0848( 29)			C25 - H25	1.0558( 71)	
P - C7	1.8218( 34)	1.8219	1.9073	C25 - C26	1.3580( 66)	1.3583 1.5058
P - C13	1.8399( 33)	1.8399	1.9285	C25 - H56	0.6729( 58)	
P - C19	1.8234( 34)	1.8238	1.9125	C25 - C32	1.5131( 75)	1.5154 1.7067
F2 - C2	1.3611( 41)	1.3635	1.5188	H25 - H56	1.4973( 59)	
F3 - C3	1.3519( 50)	1.3549	1.5927	C26 - H26	1.1150( 66)	
F4 - C4	1.3443( 50)	1.3503	1.6913	C26 - H56	0.6791( 58)	
F5 - C5	1.3615( 55)	1.3687	1.6712	C26 - C27	1.5055( 70)	1.5105 1.7172
F6 - C6	1.3519( 46)	1.3552	1.5351	H26 - H56	1.3777( 56)	
C1 - C2	1.3630( 47)	1.3632	1.4822	H56 - C27	1.9764( 60)	
C1 - C6	1.3754( 48)	1.3764	1.5095	H56 - C32	1.9718( 66)	
C2 - C3	1.3824( 58)	1.3838	1.5514	C27 - H271	1.0800( 70)	
C3 - C4	1.3584( 63)	1.3598	1.4991	C27 - H272	1.0800( 69)	
C4 - C5	1.3539( 72)	1.3539	1.5011	C27 - C28	1.4999( 75)	1.4999 1.6986
C5 - C6	1.3761( 55)	1.3775	1.5652	C28 - H281	1.0799( 74)	
C7 - C8	1.3960( 53)	1.3973	1.5437	C28 - H282	1.0799( 75)	
C7 - C12	1.3848( 50)	1.3853	1.5205	C28 - C29	1.4978( 65)	1.5017 1.7000
C8 - H8	1.0496( 56)			C28 - H90	1.9879( 56)	
C8 - C9	1.3643( 54)	1.3649	1.5555	C29 - H29	1.0816( 59)	
C9 - H9	1.0030( 60)			C29 - C30	1.3629( 54)	1.3629 1.5122
C9 - C10	1.3712( 65)	1.3712	1.5401	C29 - H90	0.6815( 67)	
C10 - H10	1.0804( 59)			H29 - H90	1.4825( 67)	
C10 - C11	1.3541( 62)	1.3542	1.5393	C30 - H30	1.0919( 59)	
C11 - H11	1.0669( 61)			C30 - H90	0.6814( 68)	
C11 - C12	1.3935( 55)	1.3945	1.5657	G30 - C31	1.4965( 82)	1.4999 1.6911
C12 - H12	1.0369( 55)			H30 - H90	1.5019( 68)	
C13 - C14	1.3802( 51)	1.3830	1.5356	H90 - C31	1.9622( 56)	
C13 - C18	1.3821( 48)	1.3839	1.5185	C31 - H311	1.0800( 71)	
C14 - H14	1.0088( 56)			C31 - H312	1.0800( 76)	
C14 - C15	1.3894( 58)	1.3918	1.6263	C31 - C32	1.5203( 82)	1.5206 1.7100
C15 - H15	1.1052( 67)			C32 - H321	1.0799( 77)	
C15 - C16	1.3572( 66)	1.3575	1.5729	C32 - H322	1.0800( 63)	
C16 - H16	1.0771( 57)					
C16 - C17	1.3646( 65)	1.3650	1.5514			
C17 - H17	1.0642( 58)					
C17 - C18	1.3816( 54)	1.3821	1.5692			
C18 - H18	1.0336( 51)					
C19 - C20	1.3974( 50)	1.3980	1.5282			
C19 - C24	1.3841( 56)	1.3856	1.5408			
C20 - H20	1.0801( 58)					
C20 - C21	1.3797( 56)	1.3808	1.5691			

NUMBER OF INTERATOMIC CONTACTS: 87

## ANGULOS DE ENLACE (°)

	ANGLE	E.S.D.			
C30 - RH - M90	18.17	0.13	RH - C30 - C20	72.52	0.24
C29 - RH - M90	12.03	0.13	C29 - C30 - C31	124.20	0.38
C29 - RH - C30	36.20	0.15	C29 - C30 - M90	0.00	0.34
M56 - RH - M90	86.30	0.12	C29 - C30 - M30	113.75	0.42
M56 - RH - C30	85.12	0.14	RH - C30 - C31	111.62	0.30
M56 - RH - C29	87.82	0.14	RH - C30 - M90	72.53	0.40
C26 - RH - M90	86.21	0.15	RH - C30 - M30	103.17	0.33
C26 - RH - C30	88.70	0.16	M90 - C30 - C31	124.20	0.51
C26 - RH - C29	80.29	0.16	M30 - C30 - C31	118.49	0.42
C26 - RH - M56	18.08	0.14	M30 - C30 - M90	113.75	0.56
C25 - RH - M90	88.75	0.15	C30 - M30 - M90	24.54	0.25
C25 - RH - C30	82.00	0.17	C30 - M90 - M30	41.71	0.40
C25 - RH - C29	95.55	0.16	M29 - M90 - M30	66.17	0.27
C25 - RH - M56	18.11	0.15	M29 - M90 - C30	137.61	0.49
C25 - RH - C26	36.19	0.17	C29 - M30 - M30	138.29	0.50
C1 - RH - M90	90.48	0.12	C29 - M90 - C30	180.00	0.67
C1 - RH - C30	92.12	0.14	C29 - M90 - M29	42.37	0.42
C1 - RH - C29	88.81	0.14	C28 - M50 - M30	168.81	0.28
C1 - RH - M56	176.63	0.13	C28 - M30 - C30	143.31	0.43
C1 - RH - C26	160.30	0.15	C28 - M90 - M29	78.88	0.25
C1 - RH - C25	163.00	0.16	C25 - M50 - C29	36.69	0.42
P - RH - M90	174.80	0.08	RH - M90 - M30	94.15	0.21
P - RH - C30	156.68	0.11	RH - M90 - C30	89.31	0.42
P - RH - C29	167.08	0.11	RH - M90 - M29	89.63	0.21
P - RH - M56	94.07	0.09	RH - M90 - C29	90.69	0.42
P - RH - C26	97.73	0.12	RH - M90 - C28	95.83	0.19
P - RH - C25	90.01	0.12	M30 - M90 - C31	79.09	0.25
P - RH - C1	89.23	0.09	C30 - M90 - C31	39.11	0.40
RH - P - C19	113.22	0.12	M29 - M90 - C31	170.70	0.29
RH - P - C13	119.12	0.11	C29 - M90 - C31	143.89	0.49
RH - P - C7	112.00	0.11	C28 - M90 - C31	104.31	0.23
C13 - P - C19	103.94	0.15	RH - M90 - C31	98.64	0.20
C7 - P - C19	107.31	0.16	C30 - C31 - M90	16.69	0.19
C7 - P - C13	99.85	0.15	M90 - C31 - C32	113.11	0.35
RH - C1 - C6	121.16	0.26	M90 - C31 - M312	93.18	0.43
RH - C1 - C2	124.66	0.24	M90 - C31 - M311	122.41	0.45
C2 - C1 - C6	113.66	0.31	C30 - C31 - C32	114.85	0.40
F2 - C2 - C1	120.28	0.31	C30 - C31 - M312	107.63	0.50
C1 - C2 - C3	124.05	0.35	C30 - C31 - M311	108.36	0.46
F2 - C2 - C5	115.63	0.33	M312 - C31 - C32	106.78	0.50
F3 - C3 - C2	120.37	0.37	M311 - C31 - C32	109.65	0.53
C2 - C3 - C4	119.38	0.42	M311 - C31 - M312	100.47	0.59
F3 - C3 - C3	120.24	0.39	M56 - C32 - C31	104.22	0.36
F4 - C4 - C4	119.72	0.41	C25 - C32 - C31	115.76	0.41
C3 - C4 - C5	119.04	0.39	C25 - C32 - M56	16.66	0.22
F4 - C4 - C5	121.23	0.39	C31 - C32 - M322	108.92	0.54
F5 - C5 - C4	119.89	0.37	C31 - C32 - M321	106.46	0.55
C4 - C5 - C6	119.82	0.43	M56 - C32 - M322	103.60	0.51
F5 - C5 - C6	120.29	0.42	M56 - C32 - M321	123.52	0.48
C1 - C6 - C5	123.69	0.38	C25 - C32 - M322	108.78	0.56
F6 - C6 - C5	116.88	0.36	C25 - C32 - M321	107.32	0.51
F6 - C6 - C1	119.42	0.32	M321 - C32 - M322	109.47	0.60

P - C7 - C12	118.62	0.27	C25 - H25 - H56	23.67	0.32
P - C7 - C8	122.66	0.27	RM - C26 - C25	71.76	0.24
C8 - C7 - C12	118.20	0.33	C25 - C26 - C27	124.69	0.42
C7 - C8 - C9	121.07	0.37	C25 - C26 - H56	0.00	0.38
C7 - C8 - H8	120.30	0.40	C25 - C26 - H26	121.21	0.51
H8 - C8 - C9	118.56	0.42	RM - C26 - C27	112.66	0.29
C8 - C9 - C10	120.05	0.37	RM - C26 - H56	71.76	0.39
C8 - C9 - H9	116.16	0.48	RM - C26 - H26	96.29	0.31
H9 - C9 - C10	123.61	0.46	H56 - C26 - C27	124.69	0.59
C9 - C10 - C11	120.25	0.41	H26 - C26 - C27	113.23	0.47
C9 - C10 - H10	116.00	0.46	H26 - C26 - H56	121.21	0.67
H10 - C10 - C11	123.58	0.48	C26 - H26 - H56	21.60	0.30
C10 - C11 - C12	120.64	0.40	C26 - H56 - H26	37.19	0.47
C10 - C11 - H11	124.22	0.48	H25 - H56 - H26	104.28	0.32
H11 - C11 - C12	115.08	0.45	H25 - H56 - C26	141.37	0.59
C7 - C12 - C11	119.77	0.35	C25 - H56 - H26	142.81	0.58
C11 - C12 - H12	122.10	0.42	C25 - H56 - C26	180.00	0.77
C7 - C12 - H12	118.12	0.40	C25 - H56 - H25	38.63	0.49
P - C13 - C18	117.52	0.25	RM - H56 - H26	87.88	0.19
P - C13 - C14	121.77	0.27	RM - H56 - C26	90.16	0.41
C14 - C13 - C18	118.63	0.32	RM - H56 - H25	90.99	0.20
C13 - C14 - C15	119.66	0.38	RM - H56 - C25	89.84	0.41
C13 - C14 - H14	120.05	0.42	H26 - H56 - C32	175.38	0.27
H14 - C14 - C15	120.28	0.46	H26 - H56 - C27	79.64	0.26
C14 - C15 - C16	120.96	0.42	C26 - H56 - C32	140.28	0.55
C14 - C15 - H15	119.04	0.47	C26 - H56 - C27	38.90	0.45
H15 - C15 - C16	120.00	0.47	H25 - H56 - C32	77.87	0.28
C15 - C16 - C17	119.96	0.40	H25 - H56 - C27	169.42	0.28
C15 - C16 - H16	116.64	0.52	C25 - H56 - C32	39.72	0.47
H16 - C16 - C17	123.37	0.47	C25 - H56 - C27	141.10	0.53
C16 - C17 - C18	119.84	0.39	RM - H56 - C32	96.29	0.20
C16 - C17 - H17	124.34	0.44	RM - H56 - C27	99.57	0.19
H17 - C17 - C18	115.68	0.43	C27 - H56 - C32	101.47	0.26
C13 - C18 - C17	120.92	0.35	C26 - C27 - H56	16.41	0.21
C17 - C18 - H18	118.71	0.41	H56 - C27 - C28	113.21	0.36
C13 - C18 - H18	119.84	0.39	H56 - C27 - H272	122.70	0.46
P - C19 - C24	124.10	0.28	H56 - C27 - H271	92.74	0.42
P - C19 - C20	116.67	0.27	C26 - C27 - C28	113.25	0.41
C20 - C19 - C24	119.16	0.34	C26 - C27 - H272	109.52	0.69
C19 - C20 - C21	120.75	0.38	C26 - C27 - H271	107.71	0.48
C19 - C20 - H20	114.18	0.39	H272 - C27 - C28	168.28	0.50
H20 - C20 - C21	125.05	0.45	H271 - C27 - C25	108.56	0.50
C20 - C21 - C22	119.63	0.42	H271 - C27 - H272	169.47	0.57
C20 - C21 - H21	121.21	0.48	C27 - C28 - H90	102.86	0.34
H21 - C21 - C22	118.99	0.48	C27 - C28 - C29	114.78	0.40
C21 - C22 - C23	120.36	0.47	C27 - C28 - H282	108.38	0.55
C21 - C22 - H22	113.50	0.59	C27 - C28 - H281	108.11	0.51
H22 - C22 - C23	126.13	0.58	C29 - C28 - H90	15.77	0.19
C22 - C23 - C24	121.12	0.48	H282 - C28 - H90	103.37	0.44
C22 - C23 - H23	122.17	0.56	H281 - C28 - C29	107.33	0.49
H23 - C23 - C24	116.59	0.55	H281 - C28 - H90	123.78	0.52
C19 - C24 - C23	118.95	0.40	H281 - C28 - C29	108.69	0.53
C23 - C24 - H24	121.19	0.46	RM - C29 - H282	109.47	0.58
C19 - C24 - H24	119.82	0.43	RM - C29 - C28	106.13	0.28
RM - C25 - C32	107.89	0.29	C28 - C29 - H90	127.53	0.56
RM - C25 - H56	72.05	0.38	C28 - C29 - C30	127.53	0.40
RM - C25 - C26	72.05	0.23	C28 - C29 - H29	119.58	0.43
RM - C25 - H25	99.76	0.31	RM - C29 - H90	71.28	0.39
H56 - C25 - C32	125.62	0.64	RM - C29 - C30	71.28	0.24
C26 - C25 - C32	123.62	0.44	RM - C29 - H29	95.91	0.32
C16 - C25 - H56	0.00	0.38	C30 - C29 - H90	0.00	0.34
H25 - C25 - C32	117.69	0.51	H29 - C29 - H90	112.47	0.57
H25 - C25 - H56	117.70	0.70	H29 - C29 - C30	112.47	0.42
H25 - C25 - C26	117.70	0.52	C29 - H29 - H90	25.14	0.26

## BIBLIOGRAFIA

1. Blower, P. J., Dilworth, J. R., *Coord. Chem. Rev.*, (1987) 76, 121.
2. Dance, I. G., *Polyhedron*, (1986) 5, 1037.
3. Nakamura, A., Ueyema, H., Tatsumi, K., *Pure and Appl. Chem.*, (1990) 62, 1011.
4. Müller, A., Diemann, E., Cras, J. A., Willemse, J., Vance, B., Mueller-Westerhoff, U. T., Livingstone, S. E., *Comprehensive Coordination Chemistry*, editor Wilkinson, G., 1982, Vol. 2, Cap. 16 (16.1-16.6), pág. 515, Pergamon Press, Oxford.
5. Krebs, B., Henkel, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1991) 30, 769.
6. Peach, M. E., *Can. J. Chem.*, (1968) 48, 2699.
7. Roundhill, D. M., *Comprehensive Coordination Chemistry*, editor Wilkinson, G., 1982, Vol.5, Cap. 52, pág. 351, Pergamon Press, Oxford.
8. Cruz, D., Martín, E., Torrens, H., Mayoh, K. A., Smith, A. J., *Transition Met. Chem.*, (1991) 16, 236.
9. García, J., Martín, E., Morales, D., Torrens, H., del Río, F., *Inorg. Chim. Acta*, (1993) 207, 93.
10. Martín, E., *Compuestos perazufrados de platino (II). Estudio conformacional y reactividad frente a otro centro metálico*, Tesis de doctorado, 1993, Fac. de Química, UNAM.
11. Cliriano, M. A., Pérez-Torrente, J. J., Lahoz, F. J., Oro, L. A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 1831.
12. Ibers, J. A., Holm, R. H., *Science*, (1980) 209, 223.
13. Cruz, D., *Síntesis de moléculas modelo para la fijación de nitrógeno*. Tesis de doctorado, 1986, Fac. de Química, UNAM.
14. Jolly, W. L., *Modern Inorganic Chemistry*, 1989, Cap. 22, pág. 505, McGraw-Hill, EUA.
15. a) Rebek, J. Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1990) 29, 245.  
b) Jaouen, G., Vessieres, A., Butler, I. S., *Acc. Chem. Res.*, (1993) 26, 361.
16. Burwell, R. L., *Pure and Appl. Chem.*, (1976) 46, 71.
17. Parkins, A. W., Poller, R. C., *An Introduction to Organometallic Chemistry*, 1986, McMillan, Londres.

18. Hartley, F. R. (editor), *Chemistry of the Platinum Group Metals*, 1990, Elsevier, Reino Unido.
19. Tolman, C. A., *Chem. Soc. Rev.*, (1972) 1, 337.
20. Halpern, J., *Inorg. Chim. Acta*, (1981) 50, 11.
21. Montelatici, S., Van der Ent, A., Osborn, J. A., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1054.
22. Brunner, H., *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, editor Hartley, F. R., 1989, Vol.5, Cap. 4, pág. 109, John Wiley and sons.
23. Kagan, H. B., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, editor Wilkinson, G., 1989, Vol. 8, Cap. 53, pág 463, Pergamon Press, Oxford.
24. Claver, C., Masdeu, A. M., Ruiz, N., Foces-Foces, C., Cano, F. H., Apreda, M. C., Oro, L. A., García-Alejandro, J., Torrens, H. *J. Organomet. Chem.*, (1990) 398, 177.
25. Bayón, J. C., Real, J., Claver, C., Polo, A., Ruiz, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1989) 1056.
26. Royo, M., Pastor, E., Oro, L. A., Torrens, H., Cruz, D., *An. Quim.*, (1984) 80, 406.
27. Brown, C. K., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2753.
28. Chiusoli, G. P., *Transition Met.Chem.*, (1991) 16, 553.
29. Haynes, A., Mann, B. E., Gulliver, D. J., Morris, G. E., Maitlis, P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1991) 113, 8567.
30. Ishino, M., Tamura, M., Deguchi, T., Nakamura, S., *J. Catal.*, (1992) 133, 325.
31. Bowker, M., *Catal. Today*, (1992) 15, 77.
32. a) Angelici, R. J., *Acc. Chem. Res.*, (1988) 21, 387.  
b) Angelici, R. J., *Coord. Chem. Rev.*, (1990) 105, 61.
33. Jones, W. D., Dong, L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1991) 113, 559.
34. Furlani, A., Napoletano, C., Russo, M., Camus, A., Marsich, N., *J. Polym. Sci. (A) Polym. Chem.*, (1989) 27, 75.
35. Cataldo, F., *Polymer*, (1992) 33, 3073.
36. Jardine, F. H., *Chemistry of the Platinum Group Metals*, editor Hartley, F. R., 1990, Cap. 13, pág. 407, Elsevier, Reino Unido.
37. Hanson, B. E., Davis, M. E., *J. Chem. Educ.*, (1987) 64, 928
38. Powell, P., *Principles of Organometallic Chemistry*, 1988, Chapman and Hall, 2a. Edición, Gran Bretaña.

39. Hartley, F. R., Vezey, P. N., *Advances in Organometallic Chemistry*, (1977) 15, 189.
40. Pittman, C. U. Jr., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, editor Wilkinson, G., 1989, Vol. 8, Cap. 55, pág. 553, Pergamon Press, Oxford.
41. Kalck, P., Pollblanc, R., Gaset, A., Rovera, A., Martin, R. P., *Tetrahedron Letters*, (1980) 21, 459.
42. a) Kitamura, K., Asakura, K., Arakawa, H., Sugl, Y., Isobe, K., Iwasawa, Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 253.  
b) Asakura, K., Kitamura, K., Isobe, K., Arakawa, H., Iwasawa, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) 112, 3242.2.
43. Sneeden, R. P. A., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, editor Wilkinson, G., 1989, Vol. 8, Cap. 50.2, pág. 19. Pergamon Press, Oxford.
44. Muetterties, E. L., Stein, J., *Chem. Rev.*, (1979) 79, 479.
45. Friend, C. M., Roberts, J. T., *Acc. Chem. Res.*, (1988) 21, 394.
46. Muetterties, E. L., Rhodin, T. N., Band, E., Brucker, C. F., Pretzer, W. R., *Chem. Rev.* (1979) 79, 91.
47. Pollblanc, R., *J. Organomet. Chem.*, (1975) 94, 241.
48. Roberts, D. A., Geoffroy, G. L., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, editor Wilkinson, G., 1989, Vol. 6, Cap. 40, pág. 763, Pergamon Press, Oxford.
49. Sánchez-Delgado R., *Memorias II ELQI*, Mérida, Venezuela, 1991.
50. Hockett, S. C., Miller, L. L., Jacobson, R. A., Angelici, R. J., *Organometallics*, (1988) 7, 686.
51. Ruette, F., Valencia, N., Sánchez-Delgado, R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1989) 111, 40
52. Sanchez-Delgado, R. A., Marquez-Silva, R. L., Puga, J., Tripicchio, A., Tripicchio, M., *J. Organomet. Chem.*, (1986) 316, C35
53. Sanchez-Delgado, R. A., González, E., *Polyhedron*, (1989) 8, 1431.
54. Chatt, J., Venzani, L. M., *J. Chem Soc.*, (1957) 4735
55. a) Ibers, J. A., Snyder, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, (1962) 84, 495.  
b) Ibers, J. A., Snyder, R. G., *Acta Cryst.*, (1962) 15, 923.
56. Dahl, L. F., Martell, C., Wampler, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1961) 83, 1761.
57. Prokai-Tatal, K., Toros, S., Hell, B., *J. Organomet. Chem.*, (1986) 315, 231.

58. a) Kalck, Ph., Frances, J. M., Pfister, P. M., Southern, T. G., Thorez, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 510.  
 b) Dediu, A., Escaffre, P., Frances, J. M., Kalck, Ph., Thorez, A., *Nouv. J. Chim.*, (1986) 10, 631.
59. Torrens, H., Salcedo, R., *Transition Met. Chem.*, (1980) 5, 247.
60. Cruz, D., Rodriguez, B., Torrens, H., Leal, J., *Transition Met. Chem.*, (1984) 9, 284.
61. García, J. J., *Compuestos bimetalicos de rodio con ligantes fluoroazufrados*, Tesis de maestría, 1988, Fac. de Química, UNAM.
62. Terreros, P., *resultados por publicar*.
63. Ogle, C. A., Masterman T. C., Hubbard, J. L., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1733.
64. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., Simon, W., *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, 1985, editorial Alhambra, España.
65. Crabtree, R. H., Gautier, A., Giordano, G., Khan, T., *J. Organomet. Chem.*, (1977) 141, 113.
66. Brevard, C., Granger, P., *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, 1981, John Wiley & sons, EUA.
67. a) Denise, B., Pannetier, G., *J. Organomet. Chem.*, (1975) 99, 455.  
 b) Denise, B., Pannetier, G., *J. Organomet. Chem.*, (1978) 148, 155.
68. Dunbar, K. R., Haefner, S. C., *Inorg. Chem.*, (1992) 31, 3676.
69. López, G., García, G., Sánchez, G., de Haro, C., Santana, M. D., Casabó, J., Caldés, M., Mejías, M., Molins, E., Miravittles, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1991) 3311.
70. Bennett, R. L., Bruce, M. I., Gardner, R. C. F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 2653.
71. King, M. G., McQuillan, G. P., *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 898.
72. Zanella, R., Ros, R., Graziani, M., *Inorg. Chem.*, (1973) 12, 2736.
73. Tatsumi, K., Sekiguchi, Y., Nakamura, A., Cramer, R., Rupp, J., (1986) 108, 1358.
74. Burrow, T. E., Hills, A., Hughes, D. L., Lane, J. D., Lazarowych, N. J., Maguire, M. J., Morris, R. H., Richards, R. L., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 1757.
75. Jang, S., Atagi, L. M., Mayer, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) 112, 6413.

76. Boorman, P. M., Gao, X., Parvez, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 25.
77. Arce, A. J., Arrojo, P., Deemling, A. J., de Sanctis, Y., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 2423.
78. Chin, R. M., Jones, W. D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1992) 31, 357.
79. Herberhold, M., Jin, G., Hillius, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1993) 32, 85.
80. Scott, M. J., Holm, R. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1993) 32, 564.
81. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1986, John Wiley and sons, 4<sup>a</sup> edición, EUA.
82. Purcell, K. F., Kotz, J. C., *Química Inorgánica*, 1979, Vol. 2, pág. 1071, editorial Reverté, España.
83. Crabtree, R. H., Giordano, G., *Inorg. Synth.*, (1979) 19, 218.