

5
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION
COMPUESTOS BIMETALICOS DE RODIO E
IRIDIO CON PUENTES DONADORES POR
AZUFRE Y NITROGENO

T E S I S
Que para obtener el titulo de
Q U I M I C O
p r e s e n t a

GERARDO BARON SANCHEZ



México, D. F. 1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado :

Presidente	Prof. Torrens Miquel Hugo
Vocal	Prof. Sosa Fernández Plinio Jesús
Secretario	Prof. Garcia Alejandro Juventino
1er. Suplente	Profra. Sosa Reyes Ana Maria
2do. Suplente	Prof. Zuñiga Villareal Noé

Sitio donde se desarrolló el tema :

**Laboratorio 304, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.**

Asesor del tema


Dr. Juventino Garcia Alejandro.

Sustentante


Gerardo Barón Sanchez.

A Dios y a mis padres .
A quienes debo todo lo que soy.
Gracias por su apoyo incondicional
y por haberme educado con la más
eficiente herramienta pedagógica :
el ejemplo.

A mis hermanos : Gustavo y Adrián,
y al resto de mi familia.
Por ayudarme en todo momento a
no despegarme del mundo cotidiano.

A Karla :
Por haber estado junto a mi en
todo tipo de momentos, y por
el futuro . . .

A todos los cuates del 304 :
Por su compañerismo y colaboración
en la discusión de este trabajo y otros
diversos temas más "mundanos".

En especial a mi asesor :
Por su guía en lo concerniente
a este trabajo y por su amistad.
Gracias "Juve".

A mis compañeros y amigos de generación :
Con quienes compartí buena parte de
estos últimos años.

En particular a :
Elizabeth, Florymen, Adela y Laura.
Por su sincera amistad y apoyo en muy
distintas circunstancias Muchas gracias.

“Que sólo sea verdadera una interpretación del mundo en la que “vosotros” estéis en lo cierto, en la que se puedan hacer investigaciones científicas y continuar trabajando según vuestros métodos; una interpretación que admita que se cuente, que se pese, que se mire, que se toque, y nada más; es ésta una impertinencia y una ingenuidad, admitiendo que no sea demencia o idiotez (...). El mundo, por el contrario, ha llegado a ser para nosotros una segunda vez infinito: en cuanto no podemos refutar la posibilidad de que contiene interpretaciones hasta el infinito.”

Friedrich Wilhem Nietzsche.

“La verdadera prueba de una inteligencia superior es poder conservar en la cabeza dos ideas opuestas y seguir funcionando; admitir, por ejemplo, que las cosas no tienen remedio, y continuar, sin embargo, decidido a cambiarlas.”

Scott Fitzgerald.

Índice de contenido

ÍNDICE.	1
ABREVIATURAS.	2
RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN.	5
2. OBJETIVOS.	8
3. HIPÓTESIS DE TRABAJO.	10
4. ANTECEDENTES.	12
4.1 Rodio e iridio.	12
4.2 Pentametilciclopentadienilo.	18
4.3 El ligante pirazolato.	24
4.4 Los ligantes tiolato.	29
4.5 Sumario.	33
5. METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN.	35
5.1. Complejos homobimetálicos.	35
5.2. Complejos heterobimetálicos de rodio e iridio.	39
6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.	41
6.1. Compuestos Homobimetálicos.	41
6.2. Compuestos Heterobimetálicos.	58
7. CONCLUSIONES.	63
8. APÉNDICE.	65
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	77



Abreviaturas.

Cp	η^5 -ciclopentadienilo (C_5H_5).	$CDCl_3$	cloroformo deuterado.
Cp*	η^5 -pentametilciclopentadienilo ($C_5(CH_3)_5$) = C_5Me_5	s	singlete.
pz	pirazolato ($C_3H_3N_2$)	d	doblete.
Hpz	pirazol ($C_3H_4N_2$).	dd	doblete de dobletes.
SC_6F_5	pentafluorotiofenolato.	t	triplete.
SC_6F_4H	2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato.	m	multiplete.
SC_6H_4F	4-fluorotiofenolato.	br	"broad" (señal ancha).
SC_6H_3	tiofenolato.	o-	orto-
L	ligante.	m-	meta-
μ -L	ligante puente	p-	para-
Ph	fenilo.	desc.	descompone.
<i>t</i> -Bu	<i>ter</i> -butilo.	WGSR	"Water Gas Shift Reaction" (reacción del vapor de agua con CO para producir H_2).
CO	carbonilo (como ligante).	HDS	<i>Hidrodesulfuración</i> . (Proceso de remoción de com- puestos azufrados del petróleo).
PR_3	trialquilfosfina.		
M	metal.		
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.		
δ	desplazamiento químico.		
ppm	partes por millón.		
Hz.	Hertz.		



Resumen

En el presente trabajo de tesis se expone el proceso de síntesis y caracterización de complejos homo- y heterobimetálicos de rodio e iridio, con ligantes fluoroazufrados, nitrogenados y pentametilciclopentadienilo, de los tipos :

1. $[(C_5Me_5)M(\mu-pz)(\mu-SR)_2M(C_5Me_5)]^+BF_4^-$, donde : $M = Rh$ o Ir , $C_5Me_5 =$ pentametilciclopentadienilo ($C_{10}H_{15}$), $pz =$ pirazolato ($C_3H_3N_2$), $SR = SC_6F_3$, SC_6F_4H , SC_6FH_4 , SC_6H_5 ; y :
2. $[(C_5Me_5)M(\mu-pz)(\mu-SR)_2M'(C_5Me_5)]^+BF_4^-$, donde : $M = Rh$, $M' = Ir$, $SR = SC_6F_3$, SC_6F_4H .

En la síntesis de los compuestos del tipo 1, tanto con rodio como con iridio, se obtuvo además un subproducto identificado como: $[(C_5Me_5)_2M_2(\mu-SR)_3][(C_5Me_5)M(SR)_3]$, en cantidad que depende fundamentalmente del ligante azufrado y el catión metálico empleados, siendo máxima para el complejo de rodio: $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-pz)(\mu-SC_6F_3)_2]$, y mínima para el de iridio: $[(C_5Me_5Ir)_2(\mu-pz)(\mu-SC_6F_4H)_2]$.



En el caso de los complejos del tipo 2, se encontró que son poco estables ante la humedad aún en estado sólido, pues tras un corto tiempo de almacenamiento presentaron signos de descomposición. De acuerdo a trabajos previos en el área, se propone un proceso del tipo :



Las técnicas utilizadas para la caracterización de ambos tipos de compuestos fueron : análisis elemental, resonancia magnética nuclear (RMN¹H, RMN¹⁹F y RMN¹³C), punto de fusión y difracción de rayos X de cristal único, cuando esto último fue posible.



1. Introducción.

El tema central de este trabajo es la preparación y caracterización estructural de complejos organometálicos, por lo que resulta imprescindible definir antes lo que son este tipo de compuestos. Un complejo organometálico se caracteriza por poseer tanto átomos metálicos como fragmentos orgánicos, pero lo que realmente lo define es el que los átomos de carbono de los grupos orgánicos estén enlazados directamente a los átomos metálicos.⁽¹⁾

Rodio e iridio son dos metales de transición, esto es del bloque "d", que forman parte del grupo del platino, por lo que se les conoce como metales nobles; poseen además especial habilidad para formar compuestos organometálicos, muchos de los cuales han demostrado tener importantes propiedades catalíticas.⁽²⁾

Se llama complejos homobimetálicos y heterobimetálicos, a aquellos que en su molécula poseen dos núcleos metálicos idénticos o diferentes, respectivamente; se ha propuesto la participación de sitios de este tipo en diversos procesos catalíticos, tales como: Fisher-Tropsch, migración (alquímica, de CO, de hidrocarburos), isomerización, dimerización, hidrogenación, simulación de metal-proteínas, entre otros, además constituyen el primer paso sintético hacia sistemas organometálicos más complejos.⁽³⁾



Aunque los primeros intentos de preparar complejos organometálicos a partir de los metales de transición mostraron que tales compuestos eran inestables en condiciones normales (sólo estables a bajas temperaturas), la inclusión de ligantes tales como CO, PR_3 o $\eta^5-C_5H_5$ permitió la síntesis de complejos térmicamente estables⁽¹⁾. En particular este último, el ciclopentadienilo (Cp), ha jugado un importante papel en el desarrollo de la química organometálica gracias a su habilidad para coordinarse en varias formas (η^1 , η^3 , η^5) y en diversas orientaciones⁽⁴⁾. La utilización del análogo C_5Me_5 (pentametilciclopentadienilo, Cp*), ha sido la base de un crecimiento aún mayor, ya que posee una gran capacidad para estabilizar diversos compuestos que no pueden ser aislados con Cp, o que incluso presentan una reactividad totalmente distinta debido a las características electrónicas y estéricas del Cp*.^(5b) Además este grupo es fácil de seguir espectroscópicamente y confiere cierta solubilidad a sus sistemas.⁽³⁾

La investigación en la química de coordinación del ligante pirazol (Hpz, $C_3H_4N_2$) y sus derivados, ha progresado rápidamente en los últimos años: una de las áreas investigadas de manera especial es la de su ion pirazolato (pz , $C_3H_3N_2^-$) coordinado de manera exobidentada a dos metales o metaloides idénticos o diferentes. A este respecto, se ha encontrado que da origen a compuestos con diversas actividades catalíticas, en reacciones como la hidroformilación, adiciones oxidativas o de reducción,⁽⁶⁾ así mismo origina al pequeño grupo de compuestos alcoxó- e hidroxó- de los metales del grupo del platino que son estables.⁽⁷⁾



Los complejos de metales de transición con ligantes azufrados son de particular interés⁽⁸⁾, especialmente los complejos tiolato que contienen el grupo $M-(C_5Me_5)$ (con $M = Ti, V, Fe, Mo, Ru, W, Rh, o Ir$), la mayoría de los cuales han sido sintetizados y muestran reactividades únicas⁽⁹⁾. Los complejos tiolato de rodio e iridio han atraído amplio interés, especialmente por su reactividad hacia sustratos orgánicos⁽¹⁰⁾.



2. Objetivos.

El objetivo general del presente trabajo de tesis es estudiar la factibilidad de síntesis de compuestos homo- y heterobimetálicos de rodio e iridio con el ligante pentametilciclopentadienilo, a fin de contribuir al conocimiento de la estructura y reactividad de dicho tipo de complejos, en virtud de sus potenciales propiedades catalíticas en diversas áreas de los procesos químicos industriales.

Como objetivos particulares se han fijado los siguientes :

- A) Preparación de complejos homobinucleares de rodio o iridio, puenteados por ligantes tiolato y pirazolato, del tipo : $\{(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu\text{-SR})_2(\mu\text{-pz})\}[\text{BF}_4]$, via reacciones de intercambio.
- B) Síntesis de compuestos heterobinucleares de rodio e iridio, puenteados por ligantes tiolato y pirazolato, del tipo: $\{(\text{Cp}^*\text{M})(\mu\text{-SR})_2(\mu\text{-pz})\text{M}'\text{Cp}^*\}[\text{BF}_4]$, via intermediarios solvato, también conocidas como reacciones de ensamble.
- C) Caracterización de los productos obtenidos, mediante el empleo de técnicas analíticas como Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N.) multinuclear (^1H , ^{13}C y ^{19}F), y difracción de rayos X de monocristal.



D) Optimización de las condiciones de reacción, a fin de favorecer un comportamiento químico en particular.



3. Hipótesis de trabajo.

En el planteamiento original de la tesis, se propuso la realización de dos tipos básicos de reacciones, representadas por los esquemas generales :

1. Complejos homobinucleares :



Donde :

Cp^* = pentametilciclopentadienilo

pz = pirazolato

M = Rh ó Ir

HSR = HSC_6F_5 , $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$, $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{F}$ ó HSC_6H_5



2. Compuestos heterobinucleares :



Donde :

Cp* = pentametilciclopentadienilo

Hpz = pirazol

S = disolvente (acetona)

SR = SC₆F₅, SC₆F₄H, SC₆H₄F ó SC₆H₅



4. Antecedentes.

Este capítulo presenta las bases teóricas que sustentan el trabajo experimental que se efectuó durante el desarrollo de la tesis; así como una revisión de estudios de síntesis, estructura y reactividad, concernientes a compuestos similares a los aquí informados, que se han reportado previamente.

4.1 Rodio e iridio.

El rodio y el iridio son junto con rutenio, osmio, paladio y platino, los elementos más pesados del grupo VIIIB. y constituyen el llamado grupo del platino. Son elementos raros en la superficie terrestre, tienen una abundancia de alrededor de 10^{-7} %. Se presentan como metales a menudo en aleaciones asociados con cobre, plata y oro, también en minerales de sulfuros y arseniuros, entre otros; en todos ellos los "valores" de los metales del grupo del platino se expresan en gramos por tonelada, y es necesario concentrarlos por gravitación y flotación.⁽¹⁾

Con respecto a su química, el rodio y el iridio se diferencian de sus vecinos rutenio y osmio, en que no forman oxo aniones ni óxidos volátiles. Sus estados de oxidación posibles son -I, 0, II y III para el rodio, y I, III y IV para el iridio. Los estados de oxidación mayores están limitados a los hexafluoruros.



En el estado de oxidación III (d^6) ambos elementos forman un amplio campo de complejos octaédricos y diamagnéticos, con ligantes de nitrógeno y oxo. Además se conocen extensas series de complejos con ligantes CO, PR_3 y similares. El tricloruro de rodio(III) ($RhCl_3 \cdot nH_2O$) es uno de los compuestos más importantes del Rh(III), y es en general el material básico para la preparación de complejos de rodio, es un sólido cristalino delicuescente de color rojo oscuro.⁽¹⁾

Una de las reacciones de mayor importancia que se pueden efectuar con complejos de iridio y/o rodio, a nivel estequiométrico o catalítico, es la reacción de **hidrodesulfuración (HDS)**, que es el proceso a través del cual el azufre es removido del petróleo y otras fuentes de combustibles fósiles, por reacción con hidrógeno. Su relevancia radica en el hecho de que las fuentes mundiales de petróleo ligero fácil de procesar disminuyen día con día, por lo que es necesario utilizar cada vez crudos más pesados, los cuales contienen altas concentraciones de nitrógeno, azufre y metales pesados. La presencia de compuestos azufrados en los combustibles, tiene como consecuencia el desprendimiento a la atmósfera de dióxido de azufre (SO_2), uno de los contaminantes causantes de la llamada lluvia ácida. De ahí la importancia de remover estos compuestos azufrados del petróleo, a fin de producir combustibles más "amigables" al ambiente; además se previene con esto el envenenamiento de los catalizadores de reformación.^(11*)

Este proceso de hidrodesulfuración es probablemente, la aplicación industrial de mayor volumen de la catalisis con compuestos de los metales de transición, debido a la gran producción de petróleo a nivel mundial. En los últimos años se ha dedicado un número



importante de proyectos de investigación a tratar de elucidar los mecanismos de varios pasos involucrados en la reacción de HDS de los tiofenos (compuestos azufrados de ocurrencia natural en el petróleo, y de difícil eliminación), tanto en superficies como con compuestos organometálicos.^(11a, b) Aunque los procesos comerciales emplean catalizadores de cobalto-molibdeno (a altas temperaturas y presiones, sobre alúmina), los metales del grupo del platino han demostrado tener una mayor reactividad, en especial rodio e iridio⁽¹²⁾, con compuestos del tipo de [(trifos)Ir(C₆H₆)]Y (trifos = 1,1,-tris(difenilfosfinometil)etano; Y = BPh₄, PF₆)^(13a)

Se han estudiado también, las reacciones de complejos homobimetálicos con tiofenos (ver Figura 1), a fin de modelar potenciales reacciones heterogéneas que ocurren durante el proceso de hidrodesulfuración del petróleo, en particular sistemas como el [(C₅Me₅)IrH₃]₂, puesto que ya contiene el hidrógeno necesario para la hidrogenólisis del tiofeno. Se emplearon complejos binucleares puesto que previamente se había observado que compuestos monometálicos sólo efectuaban la ruptura de un enlace C-S, sugiriendo que se requerían dos centros metálicos para la ruptura de ambos enlaces C-S. Esta noción de que complejos polinucleares podrían ser mejores modeladores de la catálisis en HDS, fue sugerida por el trabajo de Curtis con un cúmulo de Mo₂-Co₂.^(11b)

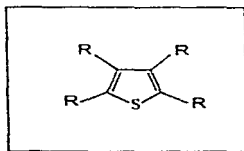


Figura 1.
Estructura general de los tiofenos.



Por otro lado, los complejos con carbonilo e hidruros de los metales del grupo VIII han sido implicados como intermediarios de varios procesos catalíticos, tales como hidroformilación, la reacción *WGS* (*Water Gas Shift Reaction*, reacción del vapor de agua con monóxido de carbono para producir hidrógeno), y la hidrogenación de olefinas.⁽¹⁴⁾ Con respecto a este último, la hidrogenación de alquenos por catalizadores mononucleares de metales de transición, puede decirse que es un proceso ampliamente estudiado, y tres complejos de rodio de esta clase constituyen ejemplos representativos de los tres mecanismos que se han propuesto: A) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$; B) $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ y C) $[\text{RhL}_2(\text{S})_2]^+$.⁽¹⁵⁾

Así mismo, otros compuestos de rodio e iridio de los tipos $[\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\text{L}_2)]$ (con $\text{M} = \text{Rh, Ir}$; $\text{L}_2 = (\text{CO})_2$, 1,5-ciclooctadieno) y $[\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{L}_2)]$ (con $\text{M} = \text{Rh, Ir}$; $\text{L}_2 = (\text{CO})_2$, 1,5-ciclooctadieno, $\{\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3\}_2$), se han empleado como materiales de inicio para estudios de reactividad en reacciones de adición oxidativa y de sustitución, así como para la síntesis de complejos heterobinucleares.⁽¹⁶⁾

Aunque la mayoría de los estudios se han concentrado en complejos mononucleares, en los últimos años se ha investigado de manera particular la química de compuestos homobinucleares de rodio e iridio, así como de algunos heterobimetálicos, a fin de determinar los efectos de centros metálicos adyacentes sobre distintos procesos catalíticos.⁽¹⁷⁾

Así, existen numerosos ejemplos de estudios de síntesis y propiedades de complejos binucleares de rodio e iridio, que es el tema de este trabajo de tesis. Por ejemplo, existe interés en emplearlos como centros para la activación de pequeñas moléculas, especialmente



con la intención de utilizarlos en catálisis homogénea o para entender los mecanismos de algunos pasos catalíticos.⁽¹⁷⁾ En este contexto, se busca un efecto cooperativo entre ambos centros metálicos, a fin de obtener una mayor actividad, o reactividades inesperadas, si se les compara con las de un centro metálico simple.^(18a y b) Algunos estudios en especies homobimetálicas del tipo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{CO})_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{CO}$, PPh_3 , PMe_3) y sus análogos de iridio, han demostrado que presentan una inesperada reactividad hacia moléculas pequeñas; como la reacción de este complejo con haluros de metilo (Figura 2).⁽¹⁹⁾

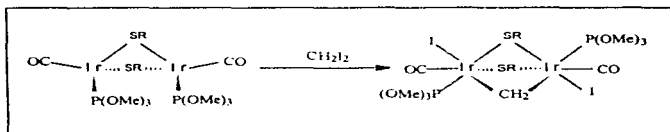


Figura 2.

Reactividad de una especie homobimetalica.

Una herramienta útil en la obtención de esta clase de complejos, con los centros metálicos en cercana proximidad, es el empleo de ligandos que contengan el fragmento donador $N\text{-C-X}$ ($\text{X} = \text{N}$, O , S) en su estructura. Una técnica general comúnmente usada es la síntesis por sustitución de algunos de los ligandos de las materias primas bimetalicas; por ejemplo la preparación de $[\text{Ir}(\mu\text{-aza})\text{cod}]_2$ (aza = 7-azaindazolato; cod = 1,5-ciclooctadieno), a partir de $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})\text{cod}]_2$, por sustitución de los grupos metoxilo por azaindazolatos.^(18a y 20)



La espectroscopia y fotoquímica de complejos heterobimetálicos ha atraído recientemente gran atención, en parte por que se ha demostrado que son sistemas muy prometedores para estudios fotoquímicos; en este aspecto destaca la determinación de propiedades electroquímicas y fotofísicas de sistemas heterobimetálicos rutenio-rodio y rutenio-iridio, puenteados por ligantes donadores por nitrógeno, como los complejos $[(bipy)_2Ru^II(bpt)M^III(ppy)_2]^+$ ($M = Rh, Ir$, bipy = 2,2'-bipiridina; Hbpt = 3,5-bis(piridin-2-yl)-1,2,4-triazol; Hppy = 2-fenilpiridina).^(21a)

En cuanto a la reactividad de sistemas bimetálicos, la síntesis de hidruros heterobimetálicos ha sido un tópico de interés, con la esperanza de que dichos compuestos manifestasen nueva química de reducción, como por ejemplo el monohidruro $[Cp(H)M(\mu-CO)_2Rh(PPh_3)_2]$ ($M = Re, Ta$), que ha sido empleado para reducir alquenos y alquinos.⁽²²⁾

Esta sugerencia de que los centros metálicos de complejos binucleares pueden estar involucrados de manera cooperativa en su reactividad, ha motivado el estudio de compuestos homobimetálicos del tipo: $[M_2(CO)_2(\mu-X)(dppm)_2]^{2+}$ y de los heterobimetálicos: $[RhIr(CO)_2(\mu-X)(dppm)_2]^+$ ($M = Rh, Ir$; $X = Cl, I, S$; dppm = bis(difenilfosfina)metano), en reacciones de hidrogenación.⁽²³⁾



4.2 Pentametilciclopentadienilo.

El ciclopentadieno es un dieno conjugado cíclico que no es aromático, debido a que uno de sus átomos de carbono tiene hibridación sp^3 y no sp^2 como los demás. Este carbono sp^3 no tiene orbital p disponible para formar un enlace, sin embargo, la remoción de un ion hidrógeno (H^+) de este carbono, modifica su hibridación a sp^2 dejándole un orbital p con un par de electrones (ver Figura 3).

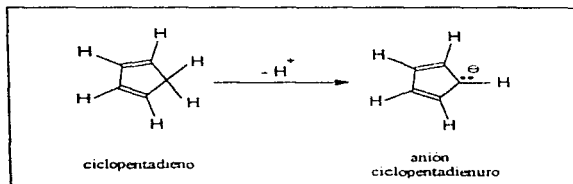


Figura 3.

Formación del ciclopentadienuro.

Este anión **ciclopentadienuro**, con seis electrones π ($4n + 2$), tiene tres orbitales π llenos y todos los electrones π apareados, por lo que es aromático (Figura 4).

El anión ciclopentadienuro posee cierto carácter básico, puesto que el ciclopentadieno es un ácido débil (Brønsted-Lowry), aunque no es tan ácido como un ácido carboxílico, si es un donador de protón en presencia de una base fuerte ($pK_a = 16$, similar a la de un alcohol, mientras que el pK_a del ciclopentano es de aproximadamente 50)⁽²⁴⁾

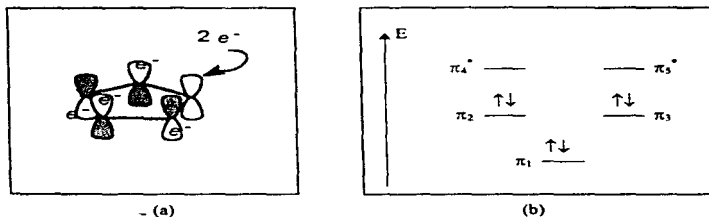


Figura 4.

(a) Orbitales p en el ciclopentadienuro.

(b) Diagrama energético del ciclopentadienuro.

Esta descripción de la naturaleza química del ciclopentadienuro (ion ciclopentadienuro unido a un metal), es útil para explicar las características del ligante utilizado en el presente trabajo de tesis, el análogo pentametilciclopentadienuro ($C_{10}H_{15}$, peso molecular 135.23 g/mol) (Figura 5), cuya química de coordinación es hasta cierto punto similar.

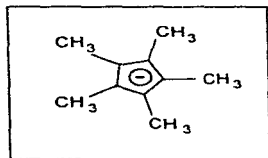


Figura 5.

El ligante pentametilciclopentadienuro.

 $C_{10}H_{15}$

Los primeros intentos por sintetizar derivados alquílicos o arílicos simples a partir de los metales de transición, como el dietilhierro o dietilníquel, demostraron que dicho tipo de



compuestos generalmente eran inestables en condiciones normales, sólo se les podía mantener en disoluciones a bajas temperaturas. Hasta no hace mucho se suponía que los enlaces de metal a carbono eran débiles, pero la inclusión de ligantes adicionales como CO , PR_3 o $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ finalmente permitió la síntesis de complejos térmicamente estables; se consideró entonces que dicho efecto se debe a que la presencia de tales ligantes favorece un mejor traslape entre los orbitales híbridos del carbono (de los ligantes alquílicos) y los orbitales del metal, dando como resultado un aumento en la fuerza del enlace.⁽¹⁾

De entre estos ligantes, el ciclopentadienilo (Cp) ha jugado un importante papel en el desarrollo de la química organometálica a causa de su habilidad para coordinarse en varias formas (η^1 , η^3 , η^5) y en diversas orientaciones.⁽⁴⁾ De hecho la síntesis del ferroceno en 1951⁽²⁵⁾, marca uno de los hechos más importantes en la Química Organometálica, tanto por la gran cantidad de compuestos que se han preparado a partir de él, o con estructura semejante, como por las vastas aplicaciones que se han hallado para este tipo de complejos. Este compuesto tiene un átomo de hierro situado entre dos anillos planos de ciclopentadienilo (Cp) y enlazado a los mismos, como se muestra en la Figura 6.

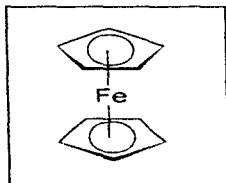


Figura 6.
Estructura del ferroceno.



La química de su análogo C_5Me_5 (pentametilciclopentadienilo, Cp^*) ha registrado un crecimiento aún mayor, debido a su gran capacidad para estabilizar diversos compuestos que no pueden ser aislados con Cp , o que incluso presentan una reactividad totalmente distinta debido a las características electrónicas y estéricas del Cp^* ^(13b)

Se ha encontrado que el ligante pentametilciclopentadienilo (Cp^*) unido a metales como rodio e iridio, otorga estabilidad a cierto tipo de complejos que de otra manera son muy difíciles de obtener, tales como $[(Cp^*Rh)_2(\mu-OH)_2]^+ X^-$ ($X = BPh_4, Cl$) con sus grupos hidroxilo puente ^(12b), o bien empleando el ciclopentadienilo $[CpRh(PMe_3)(\eta^2-C_6F_6)]$ que demostró que un compuesto "medeo-sandwich" de un metal d^8 , puede soportar complejos con arenos η^2 , a pesar de que estos típicamente sufren reacciones de adición oxidativa ⁽²⁷⁾; así como el $[CpIr(\eta^2-chd)_2]$, primer compuesto con el ligante ciclohexadieno enlazado de forma η^2 (Figura 7), que se tiene reportado. ⁽²⁸⁾

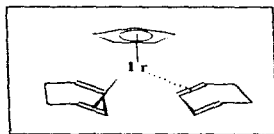


Figura 7.

Estructura del complejo $[CpIr(\eta^2-chd)_2]$.

Así mismo, se han efectuado diversos estudios sobre la reactividad de compuestos con pentametilciclopentadienilo y rodio o iridio, como en complejos del tipo $[(Cp^*MCl)_2(\mu-Cl)]$



con $M = \text{Rh}, \text{Ir}^{2+}$, donde se efectúa la sustitución de los grupos cloro por otros halógenos o pseudohalógenos, conservando los sitios bimetalicos.

Se ha encontrado que compuestos del tipo $[(\text{Cp}^*\text{MMe}_2\text{dmsO})]$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$) en reacción con ácidos carboxílicos insaturados dan lugar a productos de ciclometalación⁽³⁰⁾, lo cual puede ser de gran importancia para la elucidación de los mecanismos de reacciones orgánicas en las que se emplean catalizadores de este tipo. Complejos heterobimetalicos con pentametilciclopentadienilo efectúan reacciones de adición oxidativa, como la reacción de $[\text{Cp}^*\text{ClIr}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CO})_2]$ con I_2 en ROH (metanol o etanol), para dar el producto de adición: $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-pz})(\mu\text{-I})_2\text{RhI}(\text{CO}_2\text{R})(\text{CO})]$, que ha sido estudiado debido a la potencial actividad catalítica del centro de rodio(I) que se mantiene en la proximidad del otro metal.⁽³¹⁾ El complejo $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{H}]$ ha sido empleado para el modelado homogéneo de reacciones heterogéneas de hidrodesulfuración⁽³²⁾ (HDS) (ver Figura 8), e incluso para lograr la hidrogenólisis (ruptura con hidrogenación) de enlaces carbono-carbono no tensionados, en sistemas arilo-arilo,⁽³³⁾ ver Figura 9.

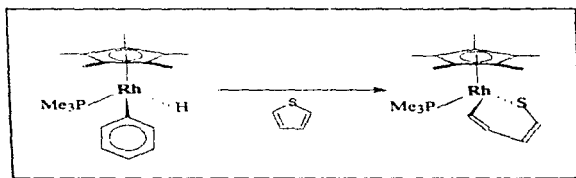


Figura 8.

Reacción del compuesto $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})\text{H}]$ con tiofeno.

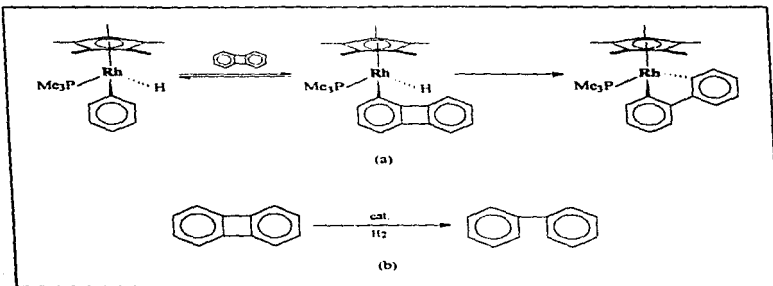


Figura 9

(a) Reacción del complejo $[Cp^*Rh(PMe_3)(Ph)H]$.

(b) Efecto neto sobre el sistema (hidrogenólisis).

En los últimos años, varios complejos que contienen al pentametilciclopentadienilo unido a los metales rodio e iridio, han sido estudiados como catalizadores de diversos tipos de reacciones, por ejemplo $[Cp^*Ir(L)X]^+$ ($L = 1,10$ -fenantrolina, 2,2'-bipiridina y otros derivados de esta; $X = H, Cl$) en la reacción *WGSR*, encontrándose que son los primeros ejemplos de fotocatalisis homogénea de esta reacción en condiciones extremadamente suaves (temperatura ambiente, presión ambiental, pH neutro y luz visible).⁽¹⁴⁾ Así mismo los análogos de rodio $[Cp^*Rh(L)X]^+$ ($L =$ una piridina, $X = H_2O, OH, Cl^-$ o I^-) se han empleado como catalizadores redox, por ejemplo en la regeneración continua de NADH en la reducción enzimática electroquímicamente dirigida, del piruvato a D-lactato catalizada por D-LDH (Figura 10).⁽¹⁵⁾

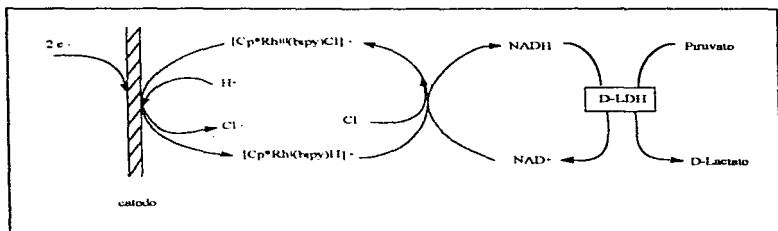


Figura 10.
Empleo del complejo $[Cp^*Rh(bipy)Cl]^+$ como catalizador redox.

4.3 El ligante pirazolato.

El pirazol es un anillo heterocíclico de cinco átomos (ver Figura 11), dos de los cuales son de nitrógeno ($C_3H_4N_2$, peso molecular 68.08 g/mol, punto de fusión: 69.5-70 °C; soluble en agua, alcohol, éter y benceno; agujas o prismas blancas de olor semejante al de la piridina)⁽³⁶⁾.

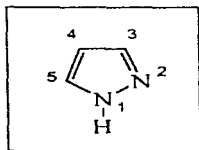


Figura 11.
Estructura del pirazol.
 $C_3H_4N_2$



Al igual que el ciclopentadieno, descrito en el apartado anterior, el pirazol es un dieno conjugado cíclico no aromático, pero de la misma manera, al perder un ion hidrógeno (H^+) se convierte en un sistema aromático (ver Figura 3), al que se denomina **pirazolato**, y que se muestra en la Figura 12.

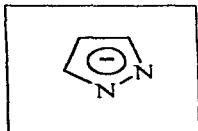


Figura 12.
El ligante pirazolato.
 $C_3H_3N_2^-$

El pirazol ha sido ampliamente estudiado por su versatilidad como ligante, ya que puede unirse de distintas maneras⁽⁶⁾:

1. Coordinación sencilla del tipo de la piridina, a través del átomo de nitrógeno 2 (N_2), como ligante monodentado.
2. Por medio de sitios adicionales de coordinación (el otro átomo de nitrógeno, o algún sustituyente en cualquiera de los átomos de carbono del anillo), haciendo del pirazol un ligante bidentado o polidentado.
3. El caso del ion pirazolato (y sus derivados con sustituyentes en los carbonos del heterociclo), el cual actúa como un ligante 1,2-exobidentado; lo cual puede dar origen a complejos con el grupo pirazolato como puente entre dos núcleos metálicos idénticos o diferentes.



Este tercer tipo de coordinación es de particular interés, puesto que usualmente los enlaces metal-nitrógeno son razonablemente fuertes, y el pirazolato puente retiene la naturaleza binuclear de sus complejos aun durante reacciones estequiométricas o catalíticas.¹³⁷⁾

La reacción del pirazol con el complejo triplemente puentado por OH⁻ : [(Cp*M)₂(μ-OH)₂][ClO₄] (M = Rh o Ir), permite obtener los productos con 1 ó 2 pirazolatos puente, conservando 2 ó 1 OH⁻ puente dependiendo de las condiciones de reacción : 1 puente con pirazol (Hpz) en metanol¹³⁸⁾, o bien con 2 equivalentes de Hpz en acetona, el de 2 puentes (ver Figuras 13a y b)¹³⁹⁾ Así mismo, es posible sintetizar productos con 2 pirazolatos puente y 2 monodentados [Cp*(pz)Rh(μ-pz)₂Rh(pz)Cp*] (Figura 13c), aunque los intentos por obtener un triple puentado no han tenido éxito.¹⁴⁰⁾

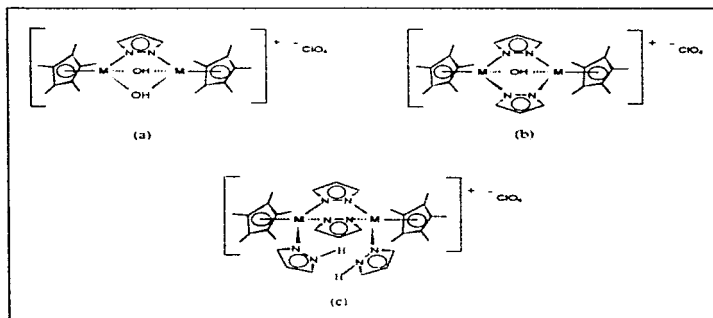


Figura 13.

Complejos bimetalicos con pentametilciclopentadienilo
y ligantes pirazolato puente.



Mediante cristalografía de rayos X se ha demostrado que las estructuras de complejos homobimetálicos análogos de rodio e iridio con grupos pirazolato puente, del tipo $[LM(\mu\text{-pz})_2ML]$ (L = ciclooctadieno) son esencialmente idénticas, sin importar si $M = Rh$ o Ir ,⁽⁴⁰⁾ razón que contribuyó para que en este trabajo de tesis se haya tomado la decisión de sintetizar complejos bimetálicos con ambos metales.

Además de complejos homobimetálicos, los pirazoles pueden originar heterobimetálicos de propiedades interesantes, por ejemplo, se han reportado complejos rutenio-rodio y rodio-iridio en los cuales uno o dos grupos pirazolato actúan como puente (ver Figura 14).⁽⁴¹⁾

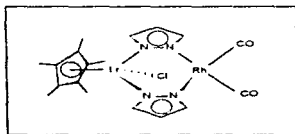


Figura 14.
Complejo heterobimetálico Rh-Ir.

Una razón muy importante para la utilización de ligantes donadores por nitrógeno y/o azufre es que en general tienden a estabilizar complejos polinucleares.⁽⁴²⁾ En particular los pirazolatos confieren bastante estabilidad a los complejos que los contienen, y que de otra manera no sería posible obtener, como los alcoxo- y pirazolato puenteados de pentametilciclooctadienil rodio(III), mencionados en el párrafo anterior, los cuales han sido útiles en el estudio de mecanismos de reacciones de hidrogenación, en compuestos con puentes



hidruro.⁽³⁸⁾ Así mismo, han hecho posible la síntesis de complejos homobinucleares con el metal en más de un estado de oxidación (llamados de *valencia mixta*), que son interesantes por la potencial interrelación de efectos aditivos y cooperativos entre dos centros reactivos cercanos.⁽⁴³⁾

En lo que respecta a la utilidad de complejos de este tipo, se puede mencionar que en general compuestos con enlace Ir-N pueden participar en reacciones como la activación del CO, mediante ataque nucleofílico sobre el carbonilo, lo cual tiene amplias aplicaciones en catálisis homogénea de la reacción *WGSR* y otras relacionadas. Son nucleófilos típicos los derivados alcoxo- e hidroxio- así como aminas primarias y secundarias; mientras que las aminas terciarias y compuestos heterocíclicos de nitrógeno, usualmente no efectúan esta reacción debido a su mala disposición para formar derivados formilo. Sin embargo, se ha reportado que complejos monometálicos de iridio con ligantes por nitrógeno (tipo heterociclo), con la ayuda de ligantes por azufre si efectúan este ataque, resultando la inserción formal del CO en el enlace Ir-N, sin la pérdida de la aromaticidad del anillo heterocíclico (Figura 15).⁽⁴⁴⁾

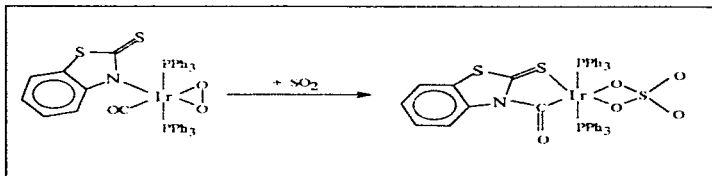


Figura 15.

Activación del grupo CO, por inserción en un enlace Ir-N.



El empleo de complejos binucleares de pentametilciclopentadienil rodio(III) e iridio(III), así como $[\{(p\text{-cumeno})\text{Ru}\}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ (Ru^{III} el cual es isoelectrónico con Rh^{III} e Ir^{III}), ha permitido la obtención de compuestos con grupos carbonilo puente sin enlaces metal-metal (llamados *carbonilos cetónicos*), lo cual es relevante por el hecho de que generalmente este tipo de compuestos presenta enlaces metal-metal, y permite estudios mecanísticos más profundos al respecto.⁽⁴⁵⁾

4.4 Los ligantes tiolato.

A un compuesto orgánico que tiene el grupo funcional $-\text{SH}$ se le llama **tiol** (por analogía con un alcohol, $-\text{OH}$), y se le puede representar por la fórmula general R-SH , donde R puede ser alquílico o arílico. Al igual que los alcoholes, los tioles presentan cierta acidez, pues con relativa facilidad liberan su protón, generando entonces aniones a los que se denomina **tiolato**.

En particular los tiolatos que se utilizaron como ligantes en este trabajo de tesis son tiofenolatos, con la estructura general que se observa en la Figura 16. Se emplearon cuatro tiofenoles distintos: HSC_6F_5 , $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H-p}$, $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{F-p}$ y HSC_6H_5 ; a fin de generar los tiofenolatos correspondientes.

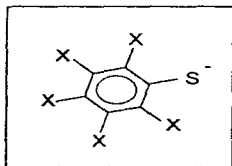


Figura 16.
Los ligantes tiofenolato.



Los complejos tiolato de los metales de transición en general, han atraído creciente atención en años recientes, ya que se ha observado que juegan importantes papeles en diversos tipos de reacciones, como la desulfurización de compuestos organoazufrados⁽⁴⁶⁾, reacciones de síntesis catalizadas por metales que involucran la ruptura y/o formación del enlace C-S⁽⁴⁷⁾, y la preparación de sulfuros de metales de transición por degradación de los ligantes tiolato.⁽⁴⁸⁾ En particular complejos de Rh(III) con enlaces Rh-S han mostrado remarcada actividad hacia reactivos orgánicos e inorgánicos.⁽⁴⁹⁾

Paralelamente al interés en la química de los compuestos azufrados de los metales de transición, se han sintetizado y caracterizado estructuralmente numerosos compuestos con ligantes tiolato (RS). Esta atención se debe en muy buena parte a la importancia que tales compuestos tienen como modelos de metalproteínas biológicamente activas (por ejemplo complejos del tipo: $[M(SAr)_2]_2$ con $M = Mn, Fe, Co, Ar = 2, 4, 6-(Me_3C)_3C_6H_2$)⁽⁵⁰⁾, como catalizadores del proceso de hidrodesulfuración en fase homogénea⁽⁵²⁾, y como modelos para el estudio del envenenamiento por azufre de catalizadores sólidos, entre otras razones.⁽⁵¹⁻⁵²⁾

Así mismo, es bien conocido que los tiolatos tienden a actuar como ligantes puente, debido a que los enlaces metal-azufre son relativamente fuertes, esto reviste una gran importancia en función de que el uso de ligantes puentes potencialmente buenos es un requisito previo para la síntesis de compuestos polinucleares, los cuales son interesantes por su reactividad.⁽⁵³⁾ Esta relativa fuerza del enlace metal-azufre explica también el frecuente empleo de ligantes azufrados para mantener la estructura básica de complejos bi- y polinucleares, los cuales tienen amplias aplicaciones en catalizadores, sistemas biológicos y materiales en estado



sólido (ambientes en los cuales, adicionalmente los ligantes azufrados son relativamente inertes).⁽⁵⁴⁾

Se ha encontrado que la presencia de ligantes tiolato hace factible la síntesis de compuestos binucleares de rodio del tipo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{dpt})_2(\text{NCMe})_2]$ (dpt = 2,6-difeniltiofenolato)⁽⁵⁵⁾, o bien del complejo de rutenio $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SR})_2\text{RuCp}^*]$ (ver Figura 17), y otros derivados⁽⁵⁶⁾, donde la función del puente tiolato es mantener el potencial sitio de reacción de dos átomos vecinos, en el caso de Ru ambos de 16 electrones (Ru^{III}); de este último complejo, se ha encontrado que efectúa la adición oxidativa de haluros de alquilo en el centro bimetalico.⁽⁵⁷⁾

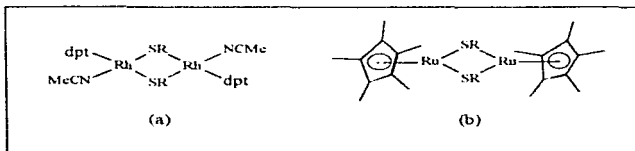


Figura 17.

Estructuras de complejos con tiolatos puente.

También se ha demostrado que logran estabilizar complejos bi- y polinucleares, debido a que forman enlaces muy estables con los metales de transición ("apareamiento" blando-blando)⁽⁵⁸⁾. En particular, al grupo de complejos binetalicos de rodio e iridio

$[\text{L}_2\text{M}(\mu\text{-X})_2\text{ML}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$, $\text{X} =$ tiolato, pirazolato y otros; $\text{L} = \text{CO}$, fosfinas y otros), se le han hallado amplias aplicaciones como catalizadores de reacciones de hidrogenación y de



hidroformilación, así como de modelos para el estudio del mecanismo de la reacción de hidrodesulfuración. Se piensa que los dos núcleos metálicos pueden estar involucrados de manera cooperativa en la reactividad de dicho tipo de complejos; así mismo, se ha observado que la naturaleza de los ligantes puente es muy importante.^(23, 56)

Con respecto a la reactividad de este tipo de compuestos, se ha encontrado que complejos mononucleares con grupos M-SR y M-SH exhiben gran reactividad hacia sustratos orgánicos. Para estudiar tal tipo de compuestos, se han empleado complejos de pentametilciclopentadienil-iridio(III), donde nucleófilos azufrados reemplazan a ligandos como haluros y/o alcóxidos⁽⁵⁴⁾, este procedimiento sintético es precisamente el empleado en el presente trabajo de tesis.

Entre las aplicaciones de este tipo de complejos vale la pena señalar que existen numerosos estudios referentes a la química de complejos tiolato binucleares de rodio e iridio, algunos de los cuales son sobresalientes catalizadores de la hidroformilación de olefinas; además a partir de ellos se pueden preparar complejos trinucleares con puentes tiolato de manera controlada, aprovechando la habilidad del azufre y sus compuestos orgánicos para aglomerar átomos metálicos. Estos sistemas trimetálicos son una prometedora y aún poco explorada posibilidad de mayor reactividad, debido a la cercanía y posible efecto cooperativo de los tres centros metálicos reactivos.⁽⁵²⁾



4.5 Sumario.

En esta sección se resumen las razones sintéticas y de reactividad, que justifican el interés por incluir en este trabajo los distintos sistemas químicos de que constan los compuestos organometálicos sintetizados y caracterizados.

Rodio e Iridio :

- ◆ Dan origen a múltiples compuestos con propiedades catalíticas importantes.
- ◆ Se presenta gran versatilidad en la química de estos sistemas⁽²⁾ : metales nobles.

Bimetálicos :

- ◆ Se ha propuesto la participación de sitios bimetálicos en procesos catalíticos como⁽³¹⁾ :
 - Fisher-Tropsch.
 - Migración (alquímica, CO, hidrocarburos).
 - Isomerización.
 - Dimerización.
 - Hidrogenación.
 - Simulación de metal-proteínas.

Además, son el primer paso hacia sistemas organometálicos más complejos.

Pentametilciclopentadienilo :

Su utilización obedece a varias razones⁽³¹⁾ :



- ◆ La mezcla de reactividad-estabilidad que posee el sistema $M-Cp^*$
- ◆ Es fácil de seguir espectroscópicamente.
- ◆ Confiere cierto carácter de solubilidad a los sistemas.
- ◆ Existen ya reportadas síntesis confiables y reproducibles de materias primas.

Pirazol :

- ◆ Confiere a sus compuestos estabilidad y reproducibilidad sintética.⁽⁷⁾
- ◆ Da origen al pequeño grupo de compuestos alcox- e hidrox-, de los metales del grupo del platino que son estables.

Ligantes tiolato :

- ◆ Los complejos tiolato de rodio e iridio han atraído amplio interés, especialmente por su reactividad hacia sustratos orgánicos⁽¹⁰⁾.

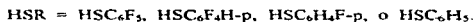
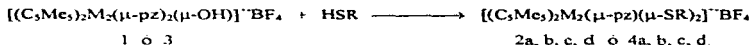


5. Metodología e instrumentación.

Todas las reacciones se efectuaron bajo atmósfera inerte (argón de alta pureza) usando técnicas Schlenk estándar. Los espectros de R.M.N. (en CDCl_3 , a 25°C), fueron registrados en un espectrómetro de R.M.N. Varian Unity 300. Las materias primas para los complejos homobimetálicos: $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-OH})]^{+}\text{BF}_4^{-}$ **1** ⁽⁵⁹⁾, y $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-pz})_2(\mu\text{-OH})]^{+}\text{BF}_4^{-}$ **3** ⁽⁶⁰⁾, y para los heterobimetálicos: $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{pz})(\text{acac})]$ **5** ⁽⁶¹⁾, $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ **6a** ⁽⁶²⁾, y $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ **6b** ⁽⁶²⁾, fueron preparadas mediante métodos previamente reportados en la bibliografía. Los fluorotiofenoles y el tiofenol fueron adquiridos de Aldrich, y usados como se recibieron.

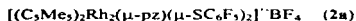
5.1. Complejos homobimetálicos.

Esquema general de reacción:

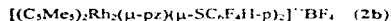




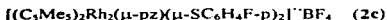
5.1.1. Rodio.



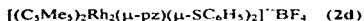
El ligante HSC₆F₅ (pentafluorotiofenol) (0.392 mmol, 78.5 mg., 55 μ L.) fue adicionado a una disolución del complejo $[(C_5Me_5)_2Rh_2(\mu-pz)_2(\mu-OH)]^- BF_4^-$ **1** (140 mg., 0.196 mmol) en diclorometano (10 mL.), obteniéndose una disolución naranja-rojiza, la cual fue agitada (25 °C, 75 min.). La mezcla de reacción fue evaporada *in vacuo*, dando un residuo naranja que fue cromatografiado en una columna de sílica gel-60 (70-230 mesh). La elución con diclorometano dio una fracción verde oscuro, la cual al ser secada, produjo un sólido de color púrpura pardo (identificado como $[(C_5Me_5)_2Rh_2(\mu-SC_6F_5)_2][(C_5Me_5)Rh(SC_6F_5)]$, ver referencia 62). Al eluir con una mezcla de diclorometano acetona (4-1), se obtuvo una fracción naranja, que al ser secada dio un sólido rojizo **2a** (188 mg., 0.183 mmol, 93 %).



Este complejo fue preparado análogamente a **2a**, a partir de **1** (130 mg., 0.182 mmol), con la adición de HSC₆F₄H (2,3,5,6- tetrafluorotiofenol) (0.364 mmol, 66.3 mg., 45 μ L.). Al eluir la mezcla de reacción en una columna de sílica gel, la primera fracción (verde), fue obtenida en menor cantidad que en el caso de **2a**, y la fracción principal (anaranjada) fue eluida con una mezcla de diclorometano acetona (6-1), después de secar esta, se obtuvo un sólido naranja-rojizo **2b** (146 mg., 0.147 mmol, 81 %).

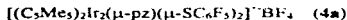


Este compuesto se obtuvo análogamente, a partir de **1** (120 mg., 0.168 mmol), con la adición de HSC₆H₄F (p-fluorotiofenol) (0.336 mmol, 43.1 mg., 40 μL.). La fracción principal (anaranjada) fue eluida con una mezcla de diclorometano:acetona (8:1); al secarse esta, se obtuvo un sólido anaranjado **2c** (112 mg., 0.127 mmol, 74 %).



Este complejo se preparó análogamente, a partir de **1** (130 mg., 0.182 mmol), con la adición de HSC₆H₅ (tiofenol) (0.364 mmol, 40.1 mg., 40 μL.). La fracción principal (anaranjada) fue eluida con una mezcla de diclorometano:acetona (10:1), y al secarla se obtuvo un sólido anaranjado **2d** (144 mg., 0.169 mmol, 92 %).

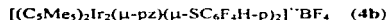
5.1.2. Iridio.



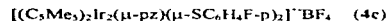
Este compuesto fue preparado análogamente a **2a**, partiendo en este caso del complejo $[(C_5Me_5)_2Ir_2(\mu-pz)_2(\mu-OH)]^- BF_4^-$ **3** (160.3 mg., 0.179 mmol), con la adición del ligante HSC₆F₅ (pentafluorotiofenol) (0.359 mmol, 71.9 mg., 50 μL.). Al eluir la mezcla de reacción en una columna de sílica gel, nuevamente se obtuvo una primera fracción de color verde, cuya cantidad disminuyó en la siguiente reacción; la fracción principal (amarilla) fue eluida con una



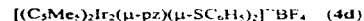
mezcla diclorometano:acetona (8:1), y secada para obtener un sólido amarillo-naranja **4a** (190 mg., 0.158 mmol, 88 %).



Este complejo fue preparado análogamente, a partir de **3** (160.7 mg., 0.180 mmol), con la adición de HSC₆F₄H (2,3,5,6 tetrafluorotiofenol) (0.360 mmol, 65.6 mg., 45 μL.). La fracción principal (amarilla) se eluyó con una mezcla diclorometano:acetona (9:1), y al ser secada dio un sólido amarillo-naranja **4b** (179 mg., 0.153 mmol, 85 %).



Este compuesto se obtuvo de manera análoga, a partir de **3** (160.3 mg., 0.179 mmol), con la adición de HSC₆H₄F-p (p-fluorotiofenol) (0.360 mmol, 46.1 mg., 45 μL.). La fracción principal (amarilla) fue eluida con una mezcla diclorometano:acetona (10:1); la cual al ser secada dio un sólido amarillo **4c** (173 mg., 0.163 mmol, 91 %).

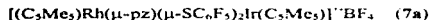
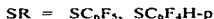
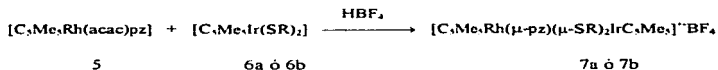


Este complejo se preparó análogamente, a partir de **3** (160.2 mg., 0.179 mmol), con la adición de HSC₆H₅ (tiofenol) (0.359 mmol, 39.5 mg., 40 μL.). La fracción principal (amarilla) fue eluida con una mezcla diclorometano:acetona (12:1), y al secarla, se obtuvo un sólido amarillo **4d** (153 mg., 0.149 mmol, 83 %).

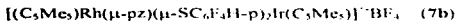


5.2. Complejos heterobimetálicos de rodio e iridio.

Esquema de reacción:



Se adicionó una disolución acuosa 0.1 M de HBF_4 (1.5 mL., 0.15 mmol) a otra del compuesto $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{pz})(\text{acac})]$ **5** (61 mg., 0.150 mmol) en acetona, dando una disolución de color naranja, que fue agitada (25 °C, 15 min). Entonces se agregó gota a gota una disolución del complejo $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ **6a** (107.9 mg., 0.149 mmol) en acetona, obteniéndose una disolución café oscuro, la cual se mantuvo en agitación (25 °C, 72 hr). La mezcla de reacción fue evaporada *in vacuo*, dando un residuo de color café el cual fue cromatografiado en una columna de sílica gel-60 (70-230 mesh). La elución con una mezcla hexano cloroformo (1:1) dio una fracción café verdosa (analogamente a la obtenida en la preparación de los complejos homobimetálicos), y una fracción anaranjada fue eluida usando una mezcla cloroformo etanol (1:1); al secar esta, se obtuvo un sólido anaranjado **7a** (70 mg., 0.063 mmol, 42 %).



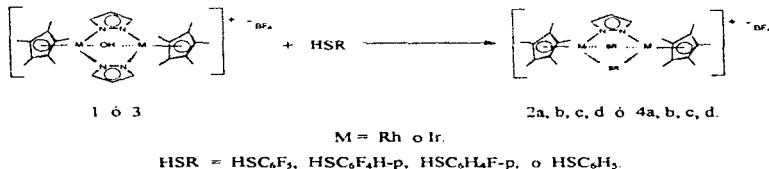
Este complejo heterobimetálico fue preparado análogamente al **7a**, adicionando 2.95 mL (0.295 mmol) de la disolución de HBf_4 , y 205.0 mg (0.297 mmol) del compuesto $[C_5Me_5Ir(SC_6F_4H)_2]$ **6b**, a 120.7 mg (0.298 mmol) del complejo $[C_5Me_5Rh(pz)(acac)]$ **5**. La elución con una mezcla de cloroformo-etanol (2:1) dio una fracción de color naranja, la cual al ser secada dio un sólido anaranjado **7b** (176 mg, 0.163 mmol, 55 %).



6. Resultados experimentales y discusión.

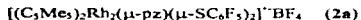
6.1. Compuestos Homobimetálicos.

A continuación se describen los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de compuestos homobimetálicos, tanto de rodio como de iridio, de acuerdo al esquema de reacción:



Los complejos **2a**, **2b**, **2c** y **2d** (rodio) se obtuvieron a partir de la materia prima **1**, y los **4a**, **4b**, **4c** y **4d** (iridio) a partir de **3**, cada uno en reacción con el respectivo tiofenol; para posteriormente ser caracterizados por técnicas espectroscópicas, con los siguientes resultados:

6.1.1. Rodio.



Se obtuvieron 188 mg (0.183 mmol) de un sólido de color rojizo, que corresponden a un rendimiento del 93%. Los resultados de su análisis elemental, mostrados en la Tabla 1,



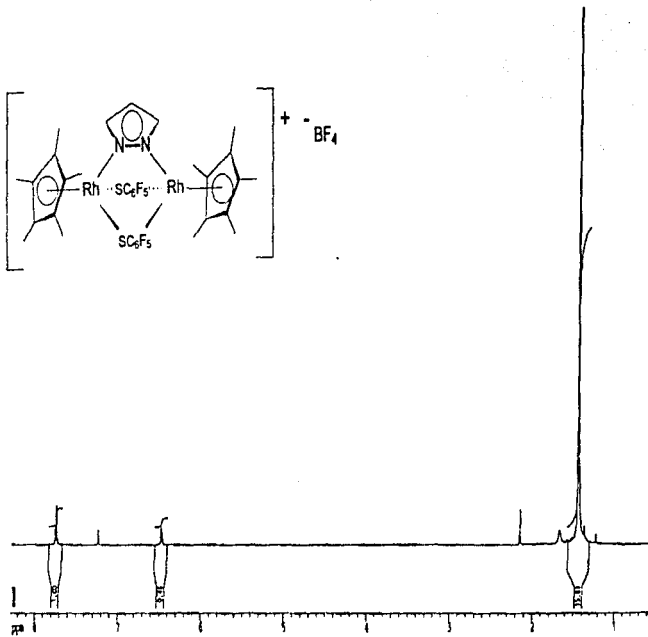
indican la presencia de dos grupos tiolato y sólo un pirazolato, a diferencia de lo planteado en las hipótesis de trabajo, según las cuales se esperaba el intercambio de un grupo hidroxilo por un tiolato y la conservación de los dos pirazolatos

También de esta Tabla 1, se puede observar que la integración de las señales de su espectro de RMN ^1H (Espectro 1) en δ 6.47 (t, ^1J 2.5 Hz, 1 H, pz) y 7.75 (d, 2 H, pz), comparadas con la de 1.44 (s, 30 H, C(CH₃)₃), confirman la presencia de sólo un grupo pirazolato por dos pentametilciclopentadienilos. Así como las señales de RMN ^{19}F de δ -160.2 (*m*-F), -150.9 (*p*-F), y -122 a -133.4 (*o*-F), que integran para 4, 2 y 4 flúores respectivamente (Espectro 2), correspondiendo a dos grupos tiolato

Color	p. fusión	Análisis elemental (C ₁₅ H ₃₃ N ₂ S ₂ Rh ₂ BF ₄)			
		Porcent.	% C	% H	% S
Rojizo	150-152 °C	Teór	40.88	3.23	6.24
		Exp	40.95	3.17	6.03

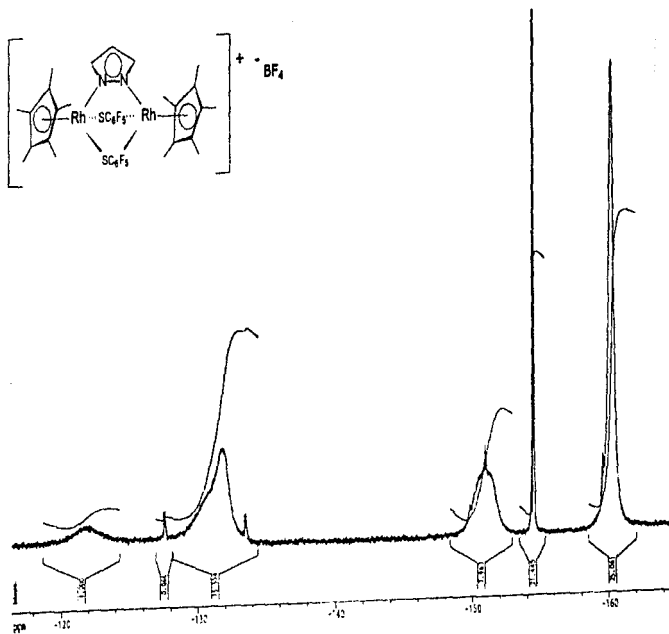
RMN ^1H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₅ Me ₅	pz (H en C4)	pz (H en C3 y C5)
	1.44 (s), 30 H	6.47 (t), 1 H, ^1J 2.5 Hz	7.75 (d), 2 H, ^1J 2.5 Hz
RMN ^{19}F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>o</i> -F	<i>m</i> -F	<i>p</i> -F
	-122.0 (br), -127.5 (d), ^1J 20.5, -131.8 (m, br), -133.4 (d), ^1J 18.9, 4 F	-160.2 (m), 4 F	-150.9 (m, br), 2 F

Tabla 1.
Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo
 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu\text{-pz})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]^- \text{BF}_4^-$ (**2a**)



Espectro 1.

Espectro de RMN 1H del complejo $[(C_5Me_5)_2Rh_2(\mu-Pz)(\mu-SC_6F_5)]^+ BF_4^-$ (2a), a 25 °C.

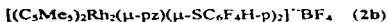
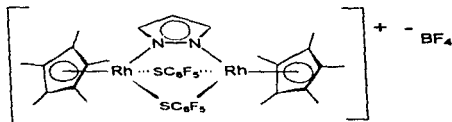


Espectro 2.

Espectro de RMN ^{13}F del complejo $[(C_3Me_5)_2Rh_2(\mu-Pz)(\mu-SC_6F_5)_2]^+ BF_4^-$ (2a), a 25 °C.



Con base en lo anterior, se identificó a este complejo como :



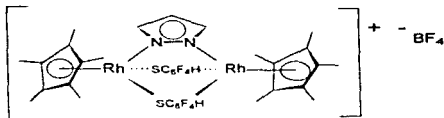
Se obtuvieron 146 mg. (0.147 mmol) de un sólido naranja-rojizo, correspondientes a un rendimiento del 81 %. Su análisis elemental se presenta en la Tabla 2; tanto estos resultados como la integración de las señales de los espectros de RMN 1H (ver Espectro 3, en el Apéndice) en δ 6.47 (t, 3J 2.1 Hz, 1 H, pz), 7.74 (d, 2 H, pz), 7.09 (br, 2 H, *p*-H, SC_6F_4H) y de RMN ^{19}F (ver Espectro 4, en el Apéndice) de δ -137.1 y -137.6 (m, 4 F, *m*-F), y -122.3 a -132.9 (m, 4 F, *o*-F) (ver también la Tabla 2), confirman igualmente que en la reacción de preparación de este complejo, se conserva sólo un grupo pirazolato y se incorporan dos grupos tiolato.

Adicionalmente en este caso, empleando el sistema de cristalización etanol/hexano, fue posible la obtención de un cristal adecuado para su determinación estructural por difracción de rayos X. La estructura encontrada es la que se muestra en la Figura 18, y los principales datos



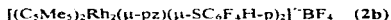
crystalográficos se resumen en la Tabla 3 (para mayor detalle, ver las Tablas 13 y 15 en el Apéndice).

Todos estos datos permiten caracterizar a este compuesto como :



Color	p. fusión	Análisis elemental (C ₃₃ H ₃₃ N ₂ S ₂ Rh ₂ BF ₁₂)				
		Porcent	% C	% H	% N	% S
Naranja-Rojizo	226 °C (funde con desc)	Teór	42.36	3.55	2.82	6.46
		Exp	42.53	3.31	2.90	6.45
RMN ¹ H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₅ Me ₅	pz (H en C4)	pz (H en C3 y C5)	p-H (tiolato)		
	1.43 (s), 30 H	δ 4.7 (t), 1 H, ³ J 2.1 Hz	7.74 (d), 2 H, ³ J 2.1 Hz	7.09 (br), 2 H		
RMN ¹⁹ F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>o</i> -F		<i>m</i> -F			
	-122.3 (br), -128.8 (m), -132.9 (m, br), 4 F		-137.1 (m), -137.6 (s), 4 F			

Tabla 2.
Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo



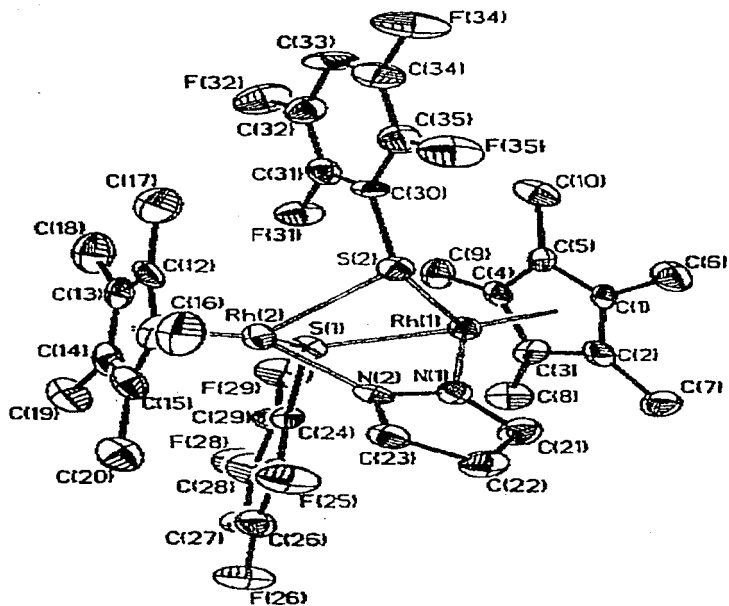
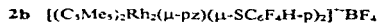


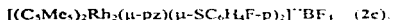
Figura 18. Estructura por difracción de rayos X del complejo :





Fórmula empírica	$C_{15}H_{14}BF_{12}N_2Rh_2S_2$
Peso de la fórmula	992.40
Temperatura	150.0 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2(1)/n$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 14.368 \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.252 \text{ Å}$ $\beta = 109.793^\circ$ $c = 15.268 \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3767.4 Å ³
Densidad (calculada)	1.750 mg/m ³
Tamaño del cristal	0.18 x 0.15 x 0.06 mm
Reflexiones colectadas	6162
Reflexiones independientes	4867 ($R_{int} = 0.0586$)
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0401$, $wR2 = 0.0739$
Índices R (todo)	$R1 = 0.0885$, $wR2 = 0.0876$

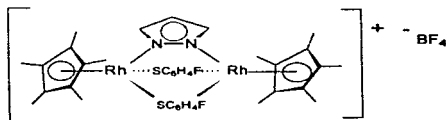
Tabla 3

Resumen de datos cristalográficos para el complejo **2b**

Se obtuvieron 112 mg (0.127 mmol) de un sólido naranja, que corresponden a un rendimiento del 74 %. Los resultados de su análisis elemental se presentan en la Tabla 4, y tanto estos resultados como la integración de las señales de sus espectros de RMN ¹H (ver Espectro 5, en el Apéndice) en δ 6.60 (br, 1 H, pz), 7.71 (d, ³J 1.7 Hz, 2 H, pz), 6.74 (t, ³J(H-H) = ³J(H-F) = 8.5 Hz, 4 H, *m*-H, SC₆H₄F), 6.35 (dd, ³J(H-H) 8.5, ⁴J(H-F) 5.3 Hz, 4 H, *o*-H, SC₆H₄F), y de RMN ¹⁹F (ver Espectro 6, en el Apéndice) en δ -110.5 y -112.5 (m, 2 F, *p*-F) (ver también la Tabla 4), confirman de manera análoga a los casos anteriores, la conservación de sólo un grupo pirazolato y la incorporación de dos grupos tiolato.



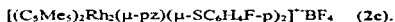
Con estos datos se identificó a este compuesto como :



Color	p. fusión	Análisis elemental (C ₃₁ H ₄₁ N ₂ S ₂ Rh ₂ BF ₆)				
		Porcent.	% C	% H	% N	% S
Naranja	270 °C (desc.)	Teór.	47.53	4.67	3.17	7.25
		Exp.	47.29	4.76	3.03	7.29
RMN ¹ H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₅ Me ₅ 1.46 (s)	pz (H-C4)	pz (H-C3, C5)	o-H (tiolato)	m-H (tiolato)	
		6.60 (br), 1 H	7.71 (d), 2 H, ³ J 1.7 Hz.	6.35 (dd), 4 H, ³ J(H-H) 8.5 Hz, ⁴ J(H-F) 5.3 Hz	6.74 (t), 4 H, ³ J(H-H) = ³ J(H-F) = 8.5 Hz.	
RMN ¹⁹ F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>p</i> - F					
	-110.5 (m), -112.5 (m), 2 F					

Tabla 4.

Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo



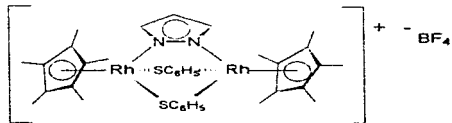


$$[(C_5Me_5)_2Rh_2(\mu-pz)(\mu-SC_6H_5)_2]^+ BF_4^- \quad (2d)$$

Se obtuvieron 144 mg. (0.169 mmol) de un sólido naranja, correspondientes a un rendimiento del 92 %. Tanto los resultados de análisis elemental, como la integración de las señales de su espectro de RMN 1H (ver Espectro 7, en el Apéndice) en δ 6.59 (br, 1 H, pz), 7.69 (d, 3J 1.9 Hz, 2 H, pz), 6.39 (d, 3J 7.5 Hz, 4 H, *o*-H, SC_6H_5), 7.01 (t, 4 H, *m*-H, SC_6H_5), 7.15 (t, 2 H, *p*-H, SC_6H_5) (ver Tabla 5), confirman igualmente que en la reacción de preparación de este complejo, se conserva sólo un grupo pirazolato y se incorporan dos grupos tiolato.

También en este caso fue posible la obtención de un cristal adecuado para su determinación estructural por difracción de Rayos X, empleando el sistema de cristalización etanol/hexano. La estructura encontrada es la que se muestra en la Figura 19, y los principales datos cristalográficos se resumen en la Tabla 6 (para mayor detalle, ver las Tablas 14 y 15 en el Apéndice).

Todos estos datos permiten caracterizar a este compuesto como :



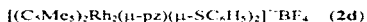


Color	p. fusión	Análisis elemental (C ₁₃ H ₄₃ N ₂ S ₂ Rh ₂ BF ₄)			
		Porcent.	% C	% H	% N
Naranja	280 °C (desc.)	Teór.	49.55	5.11	3.30
		Exp.	49.53	5.25	3.20

RMN ¹ H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₅ Me ₅	pz (H-C4)	pz (H-C3, C5)
		1.44 (s)	6.59 (br, 1 H.
	<i>o</i> -H (tiolato)	<i>m</i> -H (tiolato)	<i>p</i> -H (tiolato)
	6.39 (d), 4 H, ¹ J 7.5 Hz.	7.01 (t), 4 H, ¹ J 7.5 Hz.	7.15 (t), 2 H, ¹ J 7.5 Hz.

Tabla 5.

Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo



Fórmula empírica	C ₁₄₀ H ₁₇₂ B ₄ F ₁₆ N ₈ Rh ₈ S ₈
Peso de la fórmula	3393.86
Temperatura	293 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 48.723 Å α = 90° b = 8.7503 Å β = 122.620° c = 40.334 Å γ = 90°
Volumen	14484 Å ³
Densidad (calculada)	1.556 mg/m ³
Tamaño del cristal	0.38 x 0.18 x 0.12 mm
Reflexiones colectadas	12078
Reflexiones independientes	9383 (R _{int} = 0.0292)
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0464
Índices R (todo)	R1 = 0.0811, wR2 = 0.0519

Tabla 6.

Resumen de datos cristalográficos para el complejo 2d

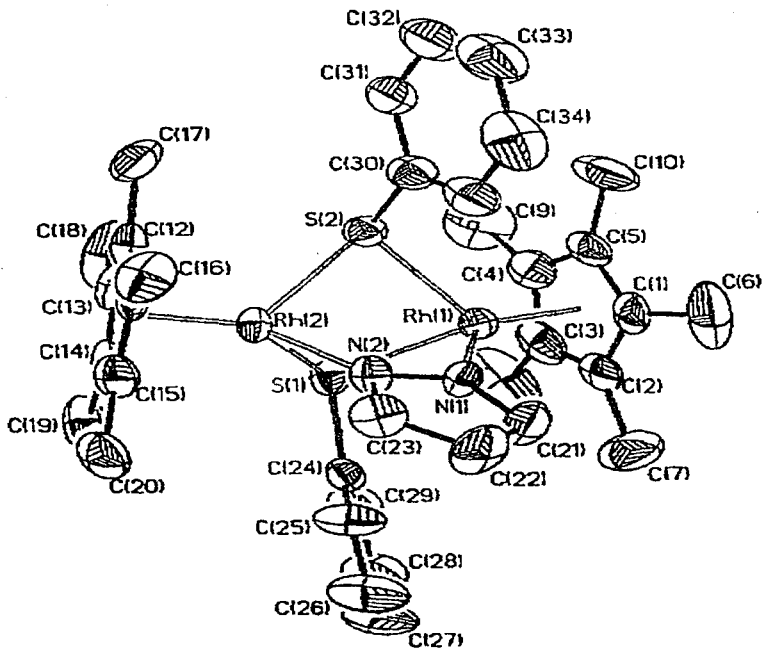
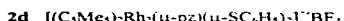
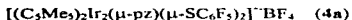


Figura 19. Estructura por difracción de rayos X del complejo :



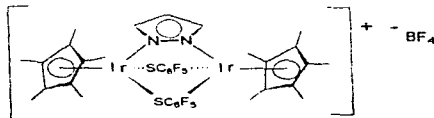


6.1.2. Iridio.



Se obtuvieron 190 mg. (0.158 mmol) de un sólido de color amarillo-naranja, lo cual corresponde a un rendimiento experimental del 88 %. Los resultados de análisis elemental, que son presentados en la Tabla 7, permiten proponer que en la reacción de síntesis de este compuesto, al igual que en el caso de los complejos homobinucleares de rodio, sólo se conserva una molécula de pirazolato y se incorporan dos del tiolato, nuevamente a diferencia de lo esperado según la hipótesis planteada.

Así mismo, la integración de las señales de sus espectros de RMN 1H en 6.45 (t, 1 H, 2.1 Hz., 1 H, pz), 7.79 (d, 2 H, pz) y 1.51 (s, 30 H, $C_5(CH_3)_5$), así como de las de ^{19}F en δ -124.2 a -134.4 (m br, 4 F, *o*-F), -154.4 y -160.4 (m, 4 F, *m*-F), y -149.1 a -150.9 (m br, 2 F, *p*-F) (ver Tabla 7), ponen en evidencia la conservación de sólo un grupo pirazolato y la incorporación de dos grupos tiolato. Por lo que se identifica a este compuesto como :



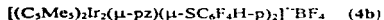
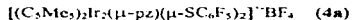


Color	p. fusión	Análisis elemental (C ₃₅ H ₃₃ N ₂ S ₂ Ir ₂ BF ₁₄)				
		Porcent.	% C	% H	% N	% S
		Amarillo-naranja	168-170 °C	Teór.	34.83	2.76
		Exp.	35.00	2.51	2.37	5.25

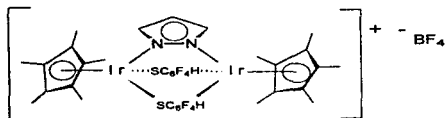
RMN ¹ H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₅ Me ₅	pz (H en C4)	pz (H en C3 y C5)
	1.51 (s), 30 H	6.45 (t), 1 H, ³ J 2.1 Hz	7.79 (d), 2 H, ³ J 2.1 Hz
RMN ¹⁹ F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>o</i> -F -124.2 (br), -130.7 (m, br), -133.2 (m), -134.4 (m), 4 F	<i>m</i> -F -159.4 (br), -160.4 (m), 4 F	<i>p</i> -F -149.1 (m, br), -149.9 (m), -150.4 (m), -150.9 (br), 2 F

Tabla 7.

Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo



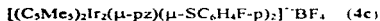
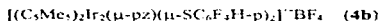
Se obtuvieron 179 mg. (0.153 mmol) de un sólido amarillo-naranja, correspondientes a un rendimiento experimental del 85 %. Los resultados de su análisis elemental (presentados en la Tabla 8), junto con la integración de las señales de sus espectros de RMN ¹H de δ 6.44 (t, ³J 2.1 Hz., 1 H, pz); 7.80 (d, 2 H, pz); y 7.1 (br, 2 H, *p*-H, SC₆F₄H); así como las de RMN ¹⁹F de -124.5 a -134.2 (br, 4 F, *o*-F); y -136.8 a -137.7 (br, 4 F, *m*-F) (ver también la Tabla 8), permiten caracterizar a este compuesto como :



Color	p. fusión	Análisis elemental (C ₃₃ H ₃₃ N ₂ Ir ₂ BF ₄)			
		Porcent.	% C	% H	% S
Amarillo-naranja	255 °C (funde con desc.)	Teór.	35.90	3.01	5.48
		Exp.	35.81	2.98	5.49
RMN ¹ H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₅ Me ₅	pz (H en C-4)	pz (H en C3 y C5)	p-H (tiolato)	
	1.51 (s), 30 H	6.44 (t), 1 H, ³ J 2.1 Hz	7.80 (d), 2 H, ³ J 2.1 Hz	7.10 (br), 2 H	
RMN ¹⁹ F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>o</i> -F		<i>m</i> -F		
	-124.8 (br), -131.8 (br), -134.2 (br), 4 F		-136.8 (br), -137.4 (br), -137.7 (br), 4 F		

Tabla 8

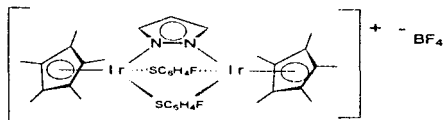
Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo



Se obtuvieron 173 mg (0.163 mmol) de un sólido de color amarillo, lo cual corresponde a un rendimiento del 91 %. Tanto los resultados de su análisis elemental (mostrados en la Tabla 9), como las integraciones de las señales de sus espectros de RMN ¹H de δ 6.61 (t, ³J



2.3 Hz, 1 H, *pz*); 7.84 (d, 2 H, *pz*); 6.76 (t, $^3J(\text{H-H}) = ^3J(\text{H-F}) = 8.7$ Hz, 4 H, *m-H*, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$); y 6.33 (m, 4 H, *o-H*, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$); junto con las de RMN ^{19}F de δ -110.6 a -112.5 (m br, 2 F, *p-F*) (ver Tabla 9), hicieron factible la identificación de este complejo como:

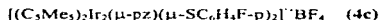


Color	p. fusión	Análisis elemental ($\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{S}_2\text{Ir}_2\text{BF}_6$)				
		Porcent.	% C	% H	% N	% S
		Amarillo	280 °C (desc.)	Teór.	39.54	3.89
		Exp.	39.45	3.79	2.7	6.1

RMN ^1H δ (ppm) (a 25 °C)	C_5Me_5	<i>pz</i> (H-C3)	<i>pz</i> (H-C3, C5)	<i>o-H</i> (tiolato)	<i>m-H</i> (tiolato)
	1.52 (s)	6.61 (t), 1 H, 3J 2.3 Hz.	7.84 (d), 2 H, 3J 2.3 Hz.	6.33 (m), 4H	6.76 (t), 4 H, $^3J(\text{H-H}) =$ $^3J(\text{H-F}) =$ 8.7 Hz.
RMN ^{19}F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>p-F</i>				
	-110.6 (m, br), -111.8 (m, br), -112.5 (m, br), 2 F				

Tabla 9

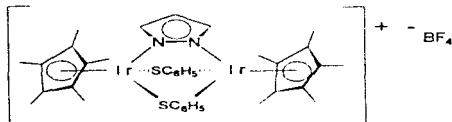
Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo





$$[(C_5Me_5)_2Ir_2(\mu-pz)(\mu-SC_6H_5)_2]^- BF_4^- \quad (4d)$$

Se obtuvieron 153 mg. (0.149 mmol) de un sólido amarillo, correspondientes a un rendimiento experimental del 83 %. Los resultados de su análisis elemental (ver Tabla 10), junto con la integración de las señales de su espectro de RMN 1H de δ 6.74 (t, 3J 2.4 Hz., 1 H, pz); 7.98 (d, 2 H, pz); 6.51 (d, 3J 7.5 Hz., 4 H, *o*-H, SC_6H_5); 7.18 (t, 4 H, *m*-H, SC_6H_5); y 7.31 (t, 2 H, *p*-H, SC_6H_5) (ver Tabla 10) permiten caracterizar a este compuesto como:

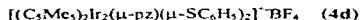


Color	p. fusión	Análisis elemental (C ₃₅ H ₄₃ N ₂ S ₂ Ir ₂ BF ₄)				
		Porcent.	% C	% H	% N	% S
Amarillo	290 °C (desc.)	Teór.	40.93	4.22	2.73	6.24
		Exp.	40.86	4.30	2.70	6.35

RMN 1H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₅ Me ₅	pz (H-C4)	pz (H-C3, C5)
	1.66 (s)	6.74 (t), 1 H, 3J 2.4 Hz.	7.98 (d), 2 H, 3J 2.4 Hz.
	<i>o</i> -H (tiolato)	<i>m</i> -H (tiolato)	<i>p</i> -H (tiolato)
	6.51 (d), 4 H, 3J 7.5 Hz.	7.18 (t), 4 H, 3J 7.5 Hz.	7.31 (t), 2 H, 3J 7.5 Hz.

Tabla 10.

Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo



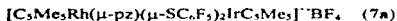


6.2. Compuestos Heterobimetálicos.

Se realizaron dos variantes de la misma reacción vía intermediarios solvato, también conocida como reacción de ensamble, haciendo reaccionar al complejo pirazolado de rodio (5) con una disolución de HBF_4 , y en cada caso con un compuesto monometálico de iridio con ligantes fluoroazufrados distintos (6a y 6b), de acuerdo al esquema de reacción :



Para posteriormente ser caracterizados por técnicas espectroscópicas, con los siguientes resultados :

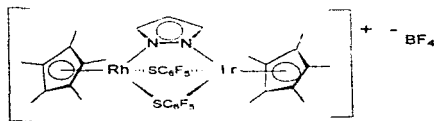


Se obtuvieron 70 mg (0.063 mmol) de un sólido de color naranja, lo cual corresponde a un rendimiento del 42 %. Tanto los resultados de su análisis elemental (ver Tabla 11), como la integración de las señales de sus espectros de RMN ^1H de δ 1.48 (s, 30 H, C_5Me_5), 6.45



(t, 3J 2.0 Hz., 1 H, pz); 7.80 (d, 1 H, pz); 7.74 (d, 1 H, pz) (ver Espectro 8, en el Apéndice) — de estas dos últimas señales es importante notar que en el caso de los complejos homobimetálicos salían juntas (es decir, los protones sobre los carbonos 3 y 5 del pirazolato son indistinguibles), mientras que en este complejo heterobimetálico se separan, diferenciándose cada protón por estar más cercano al rodio o al iridio — y las de RMN ^{19}F de δ -130.5 a -140.1 (m br, 4 F, *o*-F); -165.1 a -171.1 (m br, 4 F, *m*-F); y -155.7 a -158.7 (m br, 2 F, *p*-F) (ver Tabla 11, y Espectro 10, en el Apéndice), indican que en este tipo de complejos se obtiene el producto esperado de acuerdo con las hipótesis de trabajo: la formación del triple puente entre los dos núcleos metálicos, con la conservación del grupo pirazolato y los dos tiolatos, y la eliminación de las dos moléculas del disolvente presentes en la materia prima 5.

Adicionalmente se cuenta con los datos del espectro de RMN ^{13}C (ver Tabla 11), donde se puede observar que al igual que las señales que se hicieron notar de RMN 1H , también los átomos de carbono de las posiciones 3 y 5 del pirazolato, y los de ambos anillos de pentametilciclopentadienilo, se diferencian entre sí por tener más cerca de sí a los distintos metales: rodio o iridio. Toda esta información en conjunto permite caracterizar a este complejo como:



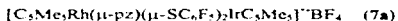


Color	Análisis elemental (C ₃₁ H ₁₃ N ₂ S ₂ RhIrBF ₄)				
Naranja	Porcent.	% C	% H	% N	% S
	Teór.	37.61	2.98	2.51	5.74
	Exp.	37.55	2.87	2.56	5.70

RMN ¹ H δ (ppm) (a 25 °C)	C ₃ Me ₅ 1.48 (s), 30 H	pz (H en C-4) 6.45 (t), 1 H, ³ J 2.0 Hz	pz (H en C3 y C5) 7.80 (d), 1 H, 7.74 (d), 1 H, ³ J 2.0 Hz		
RMN ¹⁹ F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>o</i> -F -130.5 (m, br), -135.4 (m), -137.2 (m), -138.0 (m, br), -138.7 (m), -139.2 (m), -139.6 (m), -140.1 (br), 4 F	<i>m</i> -F -165.1 (m), -166.5 (m), -167.3 (m), -167.7 (br), -170.5 (m), -171.1 (m), 4 F	<i>p</i> -F -155.7 (m), -157.1 (m), -157.6 (m), -158.0 (m), -158.7 (m, br), 2 F		
RMN ¹³ C δ (ppm) (a 25 °C)	CH ₃ (C ₃ Me ₅) 8.2 (s), C ₃ Me ₅ -Rh 8.6 (s), C ₃ Me ₅ -Ir	C ₃ Me ₅ 90.5 (s), C ₃ Me ₅ -Ir 98.1 (s), C ₃ Me ₅ -Rh	C-S 106.1 (m)	C (pz) 108.7 (s), C4 139.4 (s), C3 139.8 (s), C5	C (SR) 147.5 (m), C2 y C6 136.5 (m), C3 y C5 138.5 (m), C4

Tabla 11.

Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo





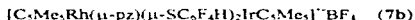
Se obtuvieron 175.8 mg (0.163 mmol) de un sólido anaranjado, correspondientes a un rendimiento del 55 %. Los resultados de su análisis elemental (que se muestran en la Tabla 12), además de la integración de las señales de sus espectros de RMN ^1H de δ 1.45 (s, 15 H, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-Rh}$); 1.46 (s, 15 H, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-Ir}$); 7.74 (d, ^1J 2.4 Hz, 1 H, pz(C3)-Rh), 7.76 (d, 1 H, pz(C5)-Ir); 6.44 (t, pz(C4)-Rh), 6.48 (t, pz(C4)-Ir) y 7.12 (m br, 2 H, $\rho\text{-H}$, $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)

Color	Análisis elemental ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_2\text{RhIrBF}_4$)				
	Porcent.	% C	% H	% N	% S
Naranja	Teór.	38.86	3.26	2.59	5.93
	Exp.	38.79	3.19	2.64	5.88

RMN ^1H δ (ppm) (a 25 °C)	C_5Me_5	pz (H en C4)	pz (H en C3 y C5)	$\rho\text{-H}$ (tiolato)	
	1.45 (s), 15 H, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-Rh}$ 1.46 (s), 15 H, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-Ir}$	6.44 (t), pz-Rh ^1J 2.4 Hz 6.48 (t), pz-Ir	7.74 (d), 1 H, pz-Rh 7.76 (d), 1 H, pz-Ir	7.12 (m, br), 2 H	
RMN ^{19}F δ (ppm) (a 25 °C)	<i>o</i> -F		<i>m</i> -F		
	-129.1 (m), -130.9 (m, br), -133.1 (m), -133.9 (m, br), 4 F		-136.8 (m), -137.3 (m), -137.9 (m, br), -141.1 (m), 4 F		
RMN ^{13}C δ (ppm) (a 25 °C)	CH: (C_5Me_5)	C_5Me_5	C-S	C (pz)	C (SR)
	8.1 (s), $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-Rh}$ 8.6 (s), $\text{C}_5\text{Me}_5\text{-Ir}$	90.3 (m)	106.8 (m)	108.6 (m), C4 139.3 (m), C3 y C5	139.7 (m), 144.1 (m), 147.4 (m).

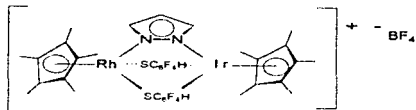
Tabla 12.

Resultados analíticos y espectroscópicos para el complejo



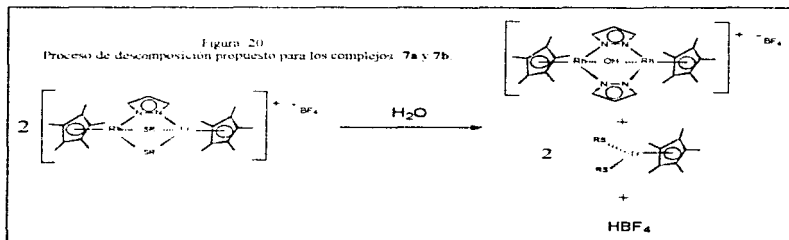


Así como las de RMN ^{19}F de δ -129.1 a -133.9 (m br, 4 F, *o*-F); y -136.8 a -141.1 (m br, 4 F, *m*-F); y los datos del espectro de RMN ^{13}C (ver Tabla 12), constituyen la evidencia de que también en este caso se cumplió la hipótesis planteada; identificándose a este compuesto como:



Una anotación interesante es que de estos dos complejos heterobimetalicos (7a y 7b), se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H y de ^{19}F , inmediatamente después de haber sido sintetizados y purificados (datos presentados en la Tabla 7, ver Espectros 8 y 10 -para 7a- en el Apéndice), así como al cabo de cuatro semanas, sin haber sido almacenados de manera especial (sólo a temperatura ambiente y en presencia de aire), observándose claros indicios de descomposición (ver Espectros 9 y 11 -para 7a- en el Apéndice)

Con base en estos datos, y trabajos en el área previamente reportados⁽⁶³⁾, se propone el siguiente proceso de descomposición:



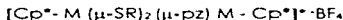


7. Conclusiones.

De los resultados descritos es posible concluir lo siguiente :

Esquema 1 :

a) Es posible la síntesis de compuestos homobimetálicos tanto de rodio como de iridio, puenteados por ligantes tiolato y pirazolato del tipo :

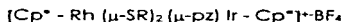


b) La estructura esperada para los productos de este esquema de reacción, es la resultante del intercambio del puente alcoxido de la materia prima por un solo grupo tiolato, y la conservación de los dos puentes pirazolato (como se plantea en las Hipótesis de Trabajo). Sin embargo, la evidencia analítica y espectroscópica disponible, así como las estructuras por difracción de rayos X, establecen que además uno de los grupos pirazolato es intercambiado, de manera que se integran dos ligantes tiolato al puente entre los dos centros metálicos

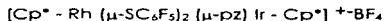
c) En la obtención de los productos de este Esquema, tanto de rodio como de iridio, se obtuvo además un subproducto identificado como: $[(C_5Me_5)_2M_2(\mu - SR)_3][(C_5Me_5)M(SR)_3]$, en cantidad que depende fundamentalmente del ligante azufrado y el catión metálico empleados, siendo máxima para el complejo de rodio: $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu - pz)(\mu - SC_6F_5)_2]$, y mínima para el de iridio: $[(C_5Me_5Ir)_2(\mu - pz)(\mu - SC_6F_4H)_2]$.

**Esquema 2 :**

d) Es factible sintetizar los compuestos heterobimetálicos de rodio e iridio, puenteados por ligantes tiolato y pirazolato del tipo :



e) Sin embargo, son altamente sensibles a la humedad, aún en estado sólido. Se observó que una vez sintetizado, el producto (compuesto 7a):



presentó cierto grado de descomposición, después de 3 semanas de almacenamiento.

Con base en estas observaciones, se planteó el mecanismo de descomposición detallado en la Figura 20.



8. Apéndice.

8.1 Tabla 13.

Coordenadas atómicas seleccionadas ($\times 10^4$, $\times 10^5$ para los átomos de Rh) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$, $\text{Å}^2 \times 10^4$ para los átomos de Rh y S) para el complejo $[(\text{t}^1\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^1\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-p})_2]\text{BF}_4$ (2b)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{\#}$
Rh(1)	58297(4)	-19508(4)	62957(4)	241(2)
Rh(2)	34832(4)	-19129(4)	64411(4)	257(2)
S(1)	5220(1)	-1601(1)	7465(1)	259(5)
S(2)	4401(1)	-2760(1)	5825(1)	256(5)
C(1)	4734(4)	-1318(3)	5359(4)	29(2)
C(2)	3784(4)	-1343(3)	5385(4)	24(2)
C(3)	6831(5)	-2384(4)	5654(5)	25(2)
C(2)	7097(5)	-1640(4)	5859(5)	29(2)
C(3)	7340(5)	-1541(4)	6848(6)	28(2)
C(4)	7287(5)	-2248(4)	7249(5)	28(2)
C(5)	6979(6)	-2762(4)	6518(6)	29(2)
C(6)	6548(6)	-2725(4)	4709(6)	41(2)
C(7)	7204(5)	-1069(4)	5211(5)	38(2)
C(8)	7734(6)	-864(4)	7397(5)	42(2)
C(9)	7605(5)	-2402(5)	8268(5)	38(2)
C(10)	6962(6)	-3568(4)	5634(6)	45(2)
C(11)	3491(5)	-3073(5)	6956(5)	32(2)
C(12)	2372(6)	-2653(4)	8591(6)	31(2)
C(13)	2862(5)	-2335(5)	7460(6)	31(2)
C(14)	2713(6)	-1558(5)	7373(6)	36(2)
C(15)	2118(5)	-1411(5)	9460(6)	35(2)
C(16)	1139(5)	-2187(5)	4974(5)	49(3)
C(17)	2229(6)	-3447(5)	9383(7)	48(3)
C(18)	3391(6)	-2724(5)	8344(6)	52(3)
C(19)	3023(6)	-2007(5)	8152(6)	51(3)
C(20)	1690(6)	-665(5)	6077(6)	49(2)
C(21)	4700(6)	-957(4)	4594(5)	34(2)
C(22)	3764(6)	-714(4)	4113(5)	36(2)
C(23)	3392(5)	-988(4)	4622(5)	31(2)
C(24)	5265(5)	-652(4)	7783(5)	22(2)
C(25)	4719(5)	-71(4)	7311(5)	29(2)
F(25)	3994(3)	-164(2)	6687(3)	5(1)
C(26)	4857(7)	622(4)	7673(6)	40(2)
F(26)	4249(4)	1159(2)	7160(3)	55(2)
C(27)	5647(6)	790(5)	8517(5)	41(2)
C(28)	6082(6)	-23(5)	8977(6)	45(2)
F(28)	6800(4)	364(3)	9815(3)	7(2)
C(29)	5969(6)	-472(4)	8617(5)	28(2)
F(29)	6663(3)	-1012(2)	9152(3)	54(1)
C(30)	4559(5)	-3642(4)	6345(5)	23(2)
C(31)	4369(6)	-3775(4)	7283(5)	37(2)
F(31)	3320(3)	-3220(2)	7862(3)	39(1)
C(32)	5055(6)	-4473(5)	7633(6)	35(2)
C(33)	5425(6)	-4575(5)	8566(3)	54(1)
C(33)	4742(6)	-5066(4)	7069(5)	45(2)
C(34)	4343(6)	-4934(5)	6133(5)	42(2)
F(34)	4035(4)	-5509(3)	5533(4)	70(2)
C(35)	4260(6)	-4244(4)	5769(6)	31(2)
F(35)	3861(3)	-4258(2)	4841(3)	53(1)



8.2 Tabla 14.

Coordenadas atómicas seleccionadas ($\times 10^4$, $\times 10^5$ para los átomos de Rh) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$, $\text{Å}^2 \times 10^4$ para los átomos de Rh y S) para las moléculas independientes del complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_5)_2]\text{BF}_4 \cdot (2d)$

	x	y	z	U_{eq}^a
Rh(1)	39292(1)	-7797(4)	85925(1)	322(1)
Rh(2)	35448(1)	-4144(4)	32411(1)	321(1)
S(1)	3532(1)	-1201(2)	7919(1)	154(1)
S(2)	3471(1)	-1023(2)	7925(1)	154(1)
N(1)	5124(1)	864(1)	8022(1)	189(1)
N(2)	5471(1)	693(1)	7620(1)	215(1)
C(1)	4231(1)	524(1)	8563(1)	311(1)
C(2)	3876(1)	-446(1)	8948(1)	58(1)
C(3)	4652(1)	-1176(1)	8912(1)	60(1)
C(4)	4222(1)	-1961(1)	8882(1)	35(1)
C(5)	4627(1)	-458(1)	8932(1)	47(1)
C(6)	4249(1)	2219(1)	9007(1)	100(1)
C(7)	3703(1)	2735(1)	9000(1)	104(1)
C(8)	7486(1)	-3340(1)	8953(1)	135(1)
C(9)	4270(1)	-3354(1)	8980(1)	120(1)
C(10)	4711(1)	881(1)	8524(1)	86(1)
C(11)	5501(1)	881(1)	8524(1)	33(1)
C(12)	3652(1)	-1484(1)	6960(1)	45(1)
C(13)	3132(1)	-2979(1)	7046(1)	48(1)
C(14)	3159(1)	-4601(1)	4927(1)	42(1)
C(15)	3227(1)	-1359(1)	6833(1)	54(1)
C(16)	3474(1)	1059(1)	7094(1)	42(1)
C(17)	3976(1)	1586(1)	7000(1)	65(1)
C(18)	3987(1)	-4459(1)	7189(1)	84(1)
C(19)	2956(1)	-3676(1)	6943(1)	72(1)
C(20)	3561(1)	-3267(1)	6823(1)	61(1)
C(21)	3520(1)	-1067(1)	8092(1)	53(1)
C(22)	3316(1)	3242(1)	7746(1)	61(1)
C(23)	3309(1)	2331(1)	7484(1)	43(1)
C(24)	3185(1)	-2081(1)	7561(1)	38(1)
C(25)	2962(1)	-850(1)	7744(1)	69(1)
C(26)	3161(1)	-2821(1)	8322(1)	46(1)
C(27)	2637(1)	-1472(1)	7991(1)	83(1)
C(28)	2832(1)	-2149(1)	8136(1)	79(1)
C(29)	3090(1)	-3342(1)	8255(1)	42(1)
C(30)	4319(1)	791(1)	7920(1)	42(1)
C(31)	4573(1)	1871(1)	7902(1)	74(1)
C(32)	4798(1)	3266(1)	7920(1)	59(1)
C(33)	4733(1)	2181(1)	7732(1)	81(1)
C(34)	4643(1)	3177(1)	7654(1)	70(1)
C(35)	4245(1)	2516(1)	7446(1)	56(1)
Rh(1)	34044(1)	-40343(1)	53569(1)	111(1)
Rh(2)	43288(1)	-38927(1)	53569(1)	111(1)
S(1)	3941(1)	-7744(1)	9274(1)	423(1)
S(2)	3652(1)	-8127(1)	9280(1)	175(1)
N(1)	3582(1)	-7733(1)	8775(1)	191(1)
N(2)	3897(1)	-6479(1)	8577(1)	175(1)
C(1)	3876(1)	4241(1)	9171(1)	175(1)
C(2)	6051(1)	3021(1)	9512(1)	175(1)
C(3)	3134(1)	4333(1)	9528(1)	175(1)
C(4)	3147(1)	4619(1)	9530(1)	175(1)
C(5)	2963(1)	4720(1)	9528(1)	175(1)
C(6)	2972(1)	4932(1)	9528(1)	175(1)
C(7)	2913(1)	4932(1)	9528(1)	175(1)
C(8)	2913(1)	5144(1)	9528(1)	175(1)
C(9)	2854(1)	5144(1)	9528(1)	175(1)
C(10)	4021(1)	5144(1)	9528(1)	175(1)
C(11)	4021(1)	5356(1)	9528(1)	175(1)
C(12)	3962(1)	5356(1)	9528(1)	175(1)
C(13)	4145(1)	5356(1)	9528(1)	175(1)
C(14)	4145(1)	5570(1)	9528(1)	175(1)
C(15)	4106(1)	5570(1)	9528(1)	175(1)
C(16)	4106(1)	5783(1)	9528(1)	175(1)
C(17)	4047(1)	5783(1)	9528(1)	175(1)
C(18)	4047(1)	5997(1)	9528(1)	175(1)
C(19)	3988(1)	5997(1)	9528(1)	175(1)
C(20)	3988(1)	6211(1)	9528(1)	175(1)
C(21)	3929(1)	6211(1)	9528(1)	175(1)
C(22)	3929(1)	6425(1)	9528(1)	175(1)
C(23)	3870(1)	6425(1)	9528(1)	175(1)
C(24)	3870(1)	6639(1)	9528(1)	175(1)
C(25)	3811(1)	6639(1)	9528(1)	175(1)
C(26)	3811(1)	6853(1)	9528(1)	175(1)
C(27)	3752(1)	6853(1)	9528(1)	175(1)
C(28)	3752(1)	7067(1)	9528(1)	175(1)
C(29)	3693(1)	7067(1)	9528(1)	175(1)
C(30)	3693(1)	7281(1)	9528(1)	175(1)
C(31)	3634(1)	7281(1)	9528(1)	175(1)
C(32)	3634(1)	7495(1)	9528(1)	175(1)
C(33)	3575(1)	7495(1)	9528(1)	175(1)
C(34)	3575(1)	7709(1)	9528(1)	175(1)
C(35)	3516(1)	7709(1)	9528(1)	175(1)
C(36)	3516(1)	7923(1)	9528(1)	175(1)
C(37)	3457(1)	7923(1)	9528(1)	175(1)
C(38)	3457(1)	8137(1)	9528(1)	175(1)
C(39)	3398(1)	8137(1)	9528(1)	175(1)
C(40)	3398(1)	8351(1)	9528(1)	175(1)
C(41)	3339(1)	8351(1)	9528(1)	175(1)
C(42)	3339(1)	8565(1)	9528(1)	175(1)
C(43)	3280(1)	8565(1)	9528(1)	175(1)
C(44)	3280(1)	8779(1)	9528(1)	175(1)
C(45)	3221(1)	8779(1)	9528(1)	175(1)
C(46)	3221(1)	8993(1)	9528(1)	175(1)
C(47)	3162(1)	8993(1)	9528(1)	175(1)
C(48)	3162(1)	9207(1)	9528(1)	175(1)
C(49)	3103(1)	9207(1)	9528(1)	175(1)
C(50)	3103(1)	9421(1)	9528(1)	175(1)
C(51)	3044(1)	9421(1)	9528(1)	175(1)
C(52)	3044(1)	9635(1)	9528(1)	175(1)
C(53)	2985(1)	9635(1)	9528(1)	175(1)
C(54)	2985(1)	9849(1)	9528(1)	175(1)
C(55)	2926(1)	9849(1)	9528(1)	175(1)
C(56)	2926(1)	10063(1)	9528(1)	175(1)
C(57)	2867(1)	10063(1)	9528(1)	175(1)
C(58)	2867(1)	10277(1)	9528(1)	175(1)
C(59)	2808(1)	10277(1)	9528(1)	175(1)
C(60)	2808(1)	10491(1)	9528(1)	175(1)
C(61)	2749(1)	10491(1)	9528(1)	175(1)
C(62)	2749(1)	10705(1)	9528(1)	175(1)
C(63)	2690(1)	10705(1)	9528(1)	175(1)
C(64)	2690(1)	10919(1)	9528(1)	175(1)
C(65)	2631(1)	10919(1)	9528(1)	175(1)
C(66)	2631(1)	11133(1)	9528(1)	175(1)
C(67)	2572(1)	11133(1)	9528(1)	175(1)
C(68)	2572(1)	11347(1)	9528(1)	175(1)
C(69)	2513(1)	11347(1)	9528(1)	175(1)
C(70)	2513(1)	11561(1)	9528(1)	175(1)
C(71)	2454(1)	11561(1)	9528(1)	175(1)
C(72)	2454(1)	11775(1)	9528(1)	175(1)
C(73)	2395(1)	11775(1)	9528(1)	175(1)
C(74)	2395(1)	11989(1)	9528(1)	175(1)
C(75)	2336(1)	11989(1)	9528(1)	175(1)
C(76)	2336(1)	12203(1)	9528(1)	175(1)
C(77)	2277(1)	12203(1)	9528(1)	175(1)
C(78)	2277(1)	12417(1)	9528(1)	175(1)
C(79)	2218(1)	12417(1)	9528(1)	175(1)
C(80)	2218(1)	12631(1)	9528(1)	175(1)
C(81)	2159(1)	12631(1)	9528(1)	175(1)
C(82)	2159(1)	12845(1)	9528(1)	175(1)
C(83)	2100(1)	12845(1)	9528(1)	175(1)
C(84)	2100(1)	13059(1)	9528(1)	175(1)
C(85)	2041(1)	13059(1)	9528(1)	175(1)



8.3 Tabla 15.

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (grados) seleccionados, de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_{11}\text{-p})_2]\text{BF}_4$ (2b) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$ (2d)*

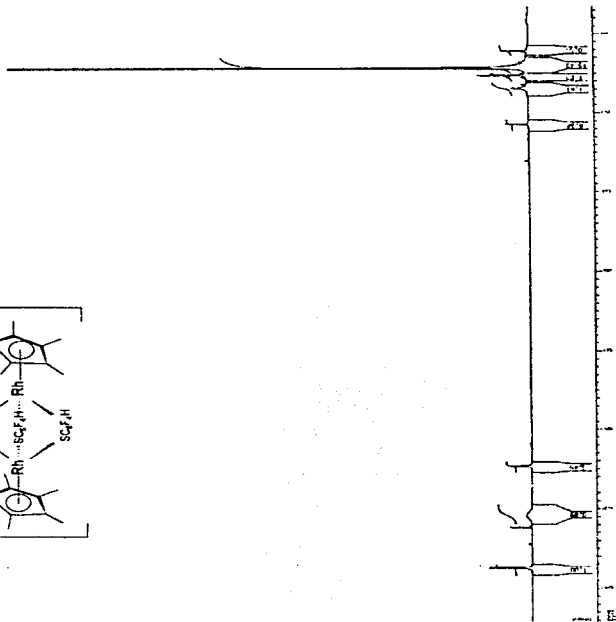
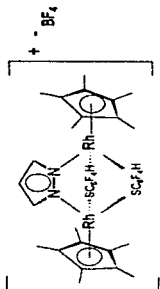
	2b	2d	
Rh(1)-Rh(2)	3.4536(10)	3.3502(6)	1.3893(8)
Rh(1)-S(1)	2.422(2)	2.397(7)	2.382(2)
Rh(2)-S(1)	2.411(2)	2.457(2)	2.389(2)
Rh(1)-S(2)	2.412(2)	2.378(2)	2.392(2)
Rh(2)-S(2)	2.418(2)	2.325(2)	2.401(2)
Rh(1)-N(1)	2.081(6)	2.067(5)	2.068(5)
Rh(2)-N(2)	2.095(5)	2.077(5)	2.065(5)
Rh(1)-G(1) [#]	1.602(4)	1.602(3)	1.799(4)
Rh(1)-G(2)	1.601(4)	1.791(3)	1.601(4)
N(1)-N(2)	1.379(7)	1.372(5)	1.364(6)
N(1)-C(23)	1.329(9)	1.328(7)	1.337(7)
N(2)-C(23)	1.351(9)	1.351(7)	1.343(7)
C(23)-C(22)	1.370(16)	1.378(8)	1.375(8)
C(22)-C(23)	1.400(10)	1.383(8)	1.363(8)
S(1)-C(24)	1.792(7)	1.799(6)	1.792(7)
S(2)-C(30)	1.774(7)	1.775(7)	1.792(6)
S(1)-Rh(1)-S(2)	81.59(7)	77.23(6)	77.44(6)
S(1)-Rh(2)-S(2)	82.09(7)	76.90(5)	77.14(6)
N(1)-Rh(1)-N(1)	87.2(2)	84.54(14)	88.24(14)
S(1)-Rh(2)-N(2)	88.3(2)	86.07(13)	86.42(14)
S(1)-Rh(1)-Cw(1)	131.17(11)	130.38(10)	126.35(13)
S(1)-Rh(2)-Cw(2)	133.26(12)	128.15(10)	128.18(13)
S(2)-Rh(1)-N(1)	76.5(2)	88.53(13)	84.1(2)
S(2)-Rh(2)-N(2)	74.7(2)	86.88(13)	86.8(2)
S(2)-Rh(1)-Cw(1)	128.90(11)	126.32(10)	130.64(14)
S(2)-Rh(2)-Cw(2)	126.16(12)	127.60(10)	127.73(13)
N(1)-Rh(1)-Cw(1)	132.4(2)	131.9(2)	131.9(2)
N(2)-Rh(2)-Cw(2)	133.5(2)	132.4(9)	132.5(2)
Rh(1)-N(1)-N(2)	119.3(5)	123.0(4)	119.8(4)
Rh(2)-N(2)-N(1)	120.2(4)	117.9(4)	118.4(5)
Rh(1)-N(1)-C(23)	132.4(5)	133.3(4)	133.6(5)
Rh(2)-N(2)-C(23)	132.5(4)	133.3(4)	133.2(4)
N(1)-N(2)-C(23)	107.5(6)	108.3(5)	108.0(5)
N(2)-N(1)-C(23)	107.3(6)	106.4(5)	106.6(5)
N(1)-C(23)-C(22)	113.7(7)	111.6(6)	110.9(6)
N(2)-C(23)-C(22)	109.4(7)	110.7(6)	110.2(6)
C(23)-C(22)-C(23)	103.9(7)	103.0(6)	104.2(6)
Rh(1)-S(1)-Rh(2)	91.23(7)	89.77(6)	90.53(5)
Rh(1)-S(2)-Rh(2)	90.81(7)	90.74(5)	90.00(6)
Rh(1)-S(1)-C(24)	114.5(2)	107.3(2)	117.3(6)
Rh(1)-S(2)-C(30)	116.8(3)	111.3(2)	107.7(2)
Ph(2)-S(1)-C(24)	113.7(2)	114.2(2)	110.9(2)
Ph(2)-S(2)-C(30)	114.2(2)	114.2(2)	113.2(2)
S(1)-C(24)-C(25)	127.0(5)	124.3(5)	125.1(6)
S(2)-C(30)-C(31)	125.0(6)	125.7(6)	117.1(3)
S(1)-C(24)-C(23)	117.7(6)	116.7(5)	116.5(6)
S(2)-C(30)-C(35)	110.3(6)	104.9(6)	123.9(2)
C(25)-C(24)-C(23)	114.4(7)	119.4(6)	119.2(7)
C(31)-C(30)-C(35)	116.7(7)	119.4(7)	119.0(6)

* Se observaron dos moléculas independientes en el análisis de rayos X de 2d. [#]G(1) y G(2) representan los centroides de los dos anillos de pentametilciclopentadienilo presentes en cada molécula.



8.4 Espectro 3.

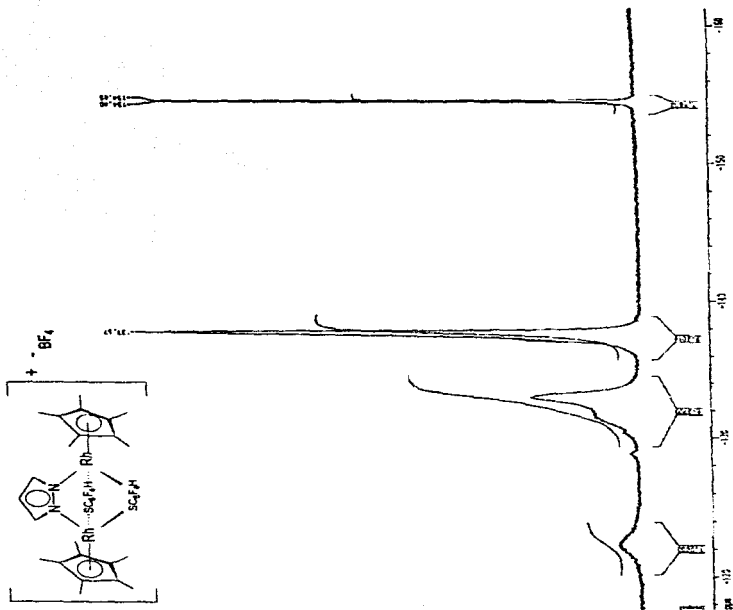
RMN ^1H del complejo 2b
 $[(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-p})_2]\text{BF}_4$





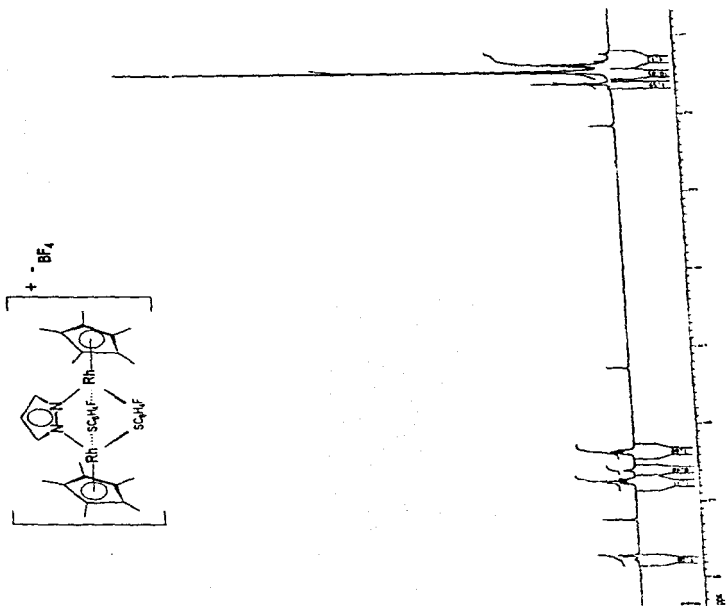
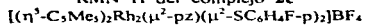
8.5 Espectro 4.

RMN ^{19}F del complejo **2b**
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H-p})_2]\text{BF}_4$





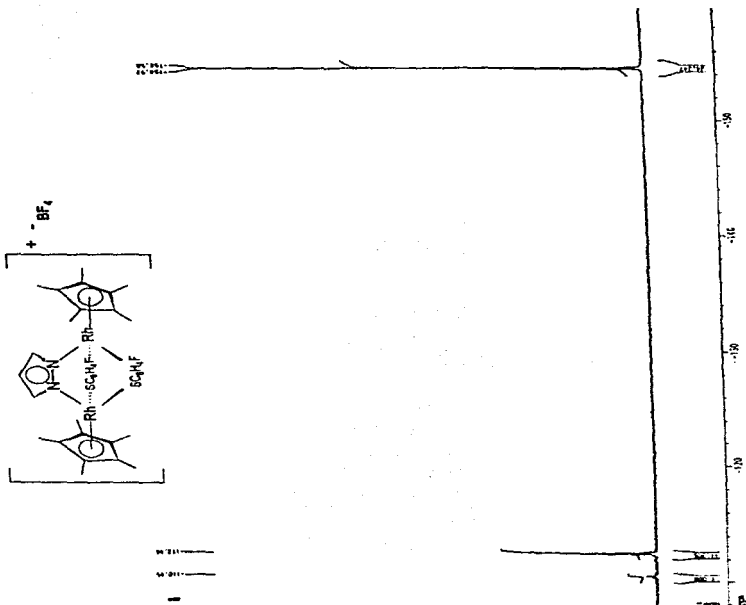
8.6 Espectro 5.

RMN ^1H del complejo 2c



8.7 Espectro 6.

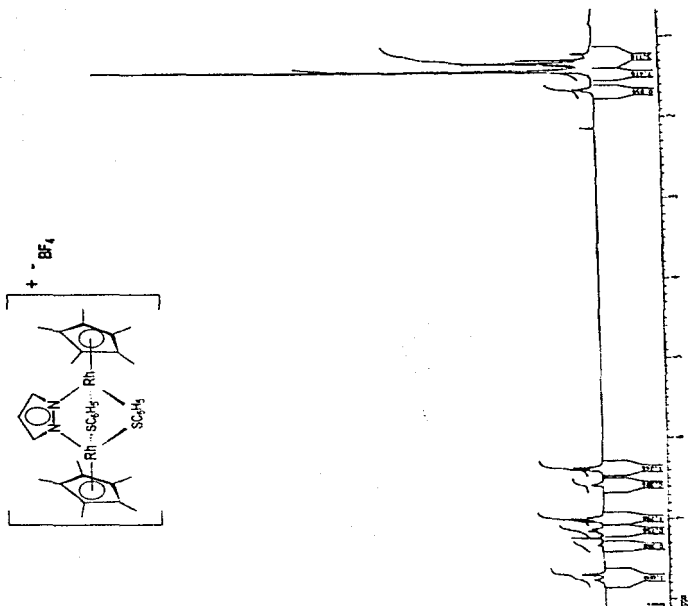
RMN ^{19}F del complejo 2c
 $[(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-p})_2]\text{BF}_4$





8.8 Espectro 7.

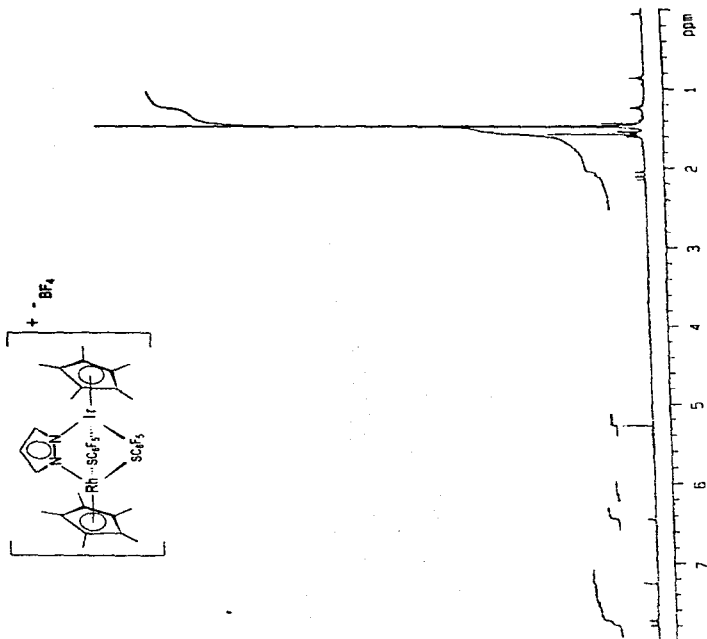
RMN ^1H del complejo 2d
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$





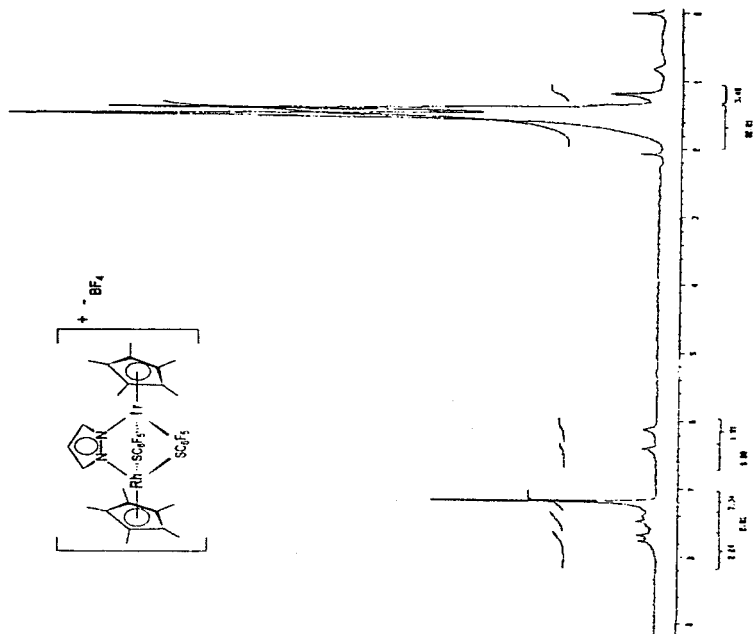
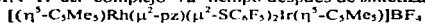
8.9 Espectro 8.

RMN ^1H del complejo **7a** recién sintetizado.
 $[(\eta^3\text{-C}_3\text{Me}_3)\text{Rh}(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_3\text{Me}_3)]\text{BF}_4$





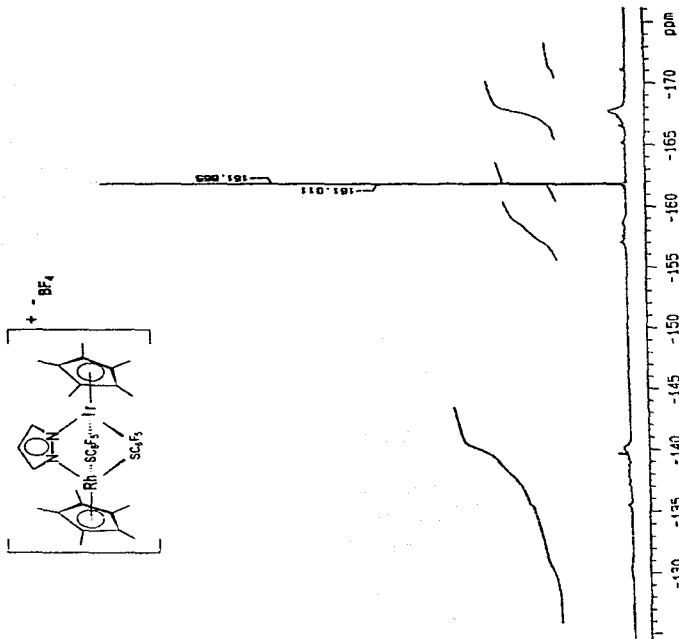
8.10 Espectro 9.

RMN ^1H del complejo **7a** tiempo después de sintetizado.



8.11 Espectro 10.

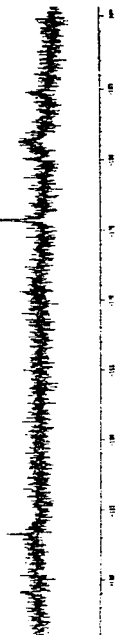
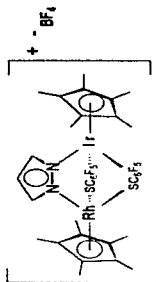
RMN ^{19}F del complejo **7a** recién sintetizado.
[[$\eta^3\text{-C}_3\text{Me}_3$] $\text{Rh}(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_5)$] $\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_3\text{Me}_3)]\text{BF}_4$





8.12 Espectro 11.

RMN ^{19}F del complejo **7a** tiempo después de sintetizado.
 $[(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu^2\text{-pz})(\mu^2\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{BF}_4$



**9. Referencias bibliográficas.**

- (1) F.A. Cotton y G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. 4ª Edición. Ed. Limusa. México, 1995. pp. 144, 1084, 1132-1138, 1343-1344.
- (2) P.M. Maitlis, *Adv. Inorg. Chem.*, (1979), **33**, 173, 31. P.M. Maitlis, *Coord. Chem. Rev.* (1982), **43**, 377.
- (3) a) P.M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.*, (1981), **10**, 1. b) P.M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.*, (1978), **11**, 301.
- (4) P. Powell. *Organometallic Chemistry*. 2ª Edition. Chapman and Hall. 1988. pp. 278-304.
- (5) F.G. Bordwell, M.J. Baush, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 6188. L. Libit, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 1370. E.J. Miller, S.J. Landon, T.B. Brill, *Organometallics*, (1985), **4**, 533.
- (6) Trofimenko, S.; The Coordinación Chemistry of Pyrazole-Derived Ligands, in *Prog. Inorg. Chem.*, **34**, (1986), 115-210.
- (7) L.A. Oro, D. Carmona, M.P. Larnata, M.C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano and P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984), 1823. J.J. García, H. Torrens, H. Adams, N.A. Bailey, A. Shacklady and P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993), 1529.
- (8) P.J. Blower and R.J. Dilworth, *Coord. Chem Rev.*, (1987), **76**, 121. I.G. Dance, *Polyhedron.*, (1986), **5**, 1037; R. Poli, *Coord. Chem. Rev.*, (1991), **91**, 509.
- (9) H.A. Janowicz and R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, 352. J.K. Hoyano and W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, 3723.
- (10) M.J.H. Rusell, C. White, and P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978), 849. D.P. Klein, G.M. Kloster and R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 2022. D. Cruz-Garriz, P. Sosa, H. Torrens, A. Hills, D.L. Hughes and R.L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989), 419.



- (11) a) Garcia, J.J.; Mann, B.E., Adams, H.; Bailey, N.A. and Maitlis, P.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 8, 2179-2186. b) Garcia, J.J. and Maitlis P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, (1993), 25, 12200-12201.
- (12) Garcia, J.J. and Maitlis, P.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 25, 12200-12201.
- (13) a) Bianchini, C., Meli, A., Peruzzini, M., Vizza, F., Moneti, S., Herrera, V. and Sánchez-Delgado R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 10, 4370-4381. b) Jones, W.D., and Chin, R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, (1994), 1, 198-203.
- (14) McDonald, R. and Cowie, M. *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 8, 1564-1571.
- (15) Hostetler, M.J.; Butts, M.D. and Bergman, R.G. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 7, 2743-2752.
- (16) Garcia, M.P., Jiménez M.V., Lahoz, F.J. and Oro, L.A. *Inorg. Chem.*, **34**, (1995), 8, 2153-2159.
- (17) Muetterties, E.L., Stein, J. *J. Chem. Rev.*, **79**, (1979), 479.
- (18) a) Claver, C., Fis, J., Kalek, P. and Jaud, J. *Inorg. Chem.*, **26**, (1987), 21, 3479-3482. b) Ciriano, M.A., Pérez-Torrente J.J., Lahoz, F.J. and Oro, L.A. *Inorg. Chem.*, **31**, (1992), 6, 969-974.
- (19) El Amame, M.; Maisonnat, A., Dahan, F.; Pince, R. and Poilblanc, R. *Organometallics*, **4**, (1985), 4, 773-780.
- (20) a) Ciriano, M.A., Pérez-Torrente J.J. and Oro, L.A. *J. Organomet. Chem.*, **445**, (1993), 1-2, 267-271. b) Dahlenburg, L., Halsch, E.; Wolski, A. und Moll, M. *J. of Organomet. Chem.*, **463**, (1993), 1-2, 227-233.
- (21) a) Van Diemen, J.H.; Hage, R.; Haasnoot, J.G.; Lempers, H.E.; Reedijk, J.; Vos, J.G.; De Cola, L.; Barigelletti, F. and Balzani, V. *Inorg. Chem.*, **31**, (1992), 17, 3518-3522. b) Yip, H.K., Lin, H.M., Wang, Y. and Che, C.M. *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 16, 3402-3407.
- (22) Casey, C.P. and Whitaker, G.T. *Inorg. Chem.*, **29**, (1990), 4, 876-879.
- (23) Vaartstra, B.A. and Cowie, M. *Inorg. Chem.*, **28**, (1989), 16, 3138-3147.
- (24) Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. Organic Chemistry 2^a Edition. Willard Grant Press. U.S.A., 1982.
- (25) Kealy, T.J. and Paulson, P.L. *Nature*. **168**, (1951), 1039



- (26) Kang, J.W. and Maitlis, P.M. *J. Organometal. Chem.* **30**, (1971), 127-133.
- (27) Belt, S.T.; Helliwell, M.; Jones, W.D.; Partridge, M.G.; and Perutz, R.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 4, 1429-1440.
- (28) Müller, J.; Friedrich, C.; Escarpa, P.; Sodemann, S. and Qiao, K. *J. Organometal. Chem.* **471**, (1994), 249-258.
- (29) Rigby, W.; Lee, H.; Bailey, P.; McCleverty, J.A. and Maitlis, P.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979), 387-394.
- (30) Sunley, G.J.; Menanteau, P.C.; Adams, H.; Bailey, N.A. and Maitlis, P.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989), **12**, 2415-2421.
- (31) Carmona, D.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; Reyes, J. and Lamata, M.P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990), 3551-3555.
- (32) Jones, W.D. and Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, (1991), 2, 559-564.
- (33) Perthuisot, C. and Jones, W.D. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 8, 3647-3648.
- (34) Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, (1993), 1, 118-127.
- (35) a) Ruppert, R.; Herrmann, S. and Steckhan, E. *Tetrahedron Letters.* **28**, (1987), 52, 6583-6586. b) García, G.; Sánchez, G.; Romero, I.; Solano, I.; Santana, M.D. and López, G. *J. Organometal. Chem.* **408**, (1991), 241-246.
- (36) Budavari, S., *et. al.* The Merck Index 11^o Edition. Merck & Co. U.S.A., 1989.
- (37) Valderrama, M.; Scotti, M.; Cuevas, J.; Carmona, D.; Lamata, M.P.; Reyes, J.; Lahoz, F.J.; Oñate, E. and Oro, L.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992), 2735-2741.
- (38) Oro, L.A.; Carmona, D.; Lamata, M.P.; Apreda, M.C.; Foces-Foces C.; Cano, F.H. and Maitlis, P.M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984), 1823-1829.
- (39) Carmona, D.; Oro, L.A.; Lamata, M.P.; Puebla, M.P.; Ruiz, J. and Maitlis, P.M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987), 639-645.
- (40) Oro, L.A.; Carmona, D.; Lamata, M.P.; Foces-Foces, C. and Cano, F.H. *Inorg. Chim. Acta.* **97**, (1985), 1, 19.
- (41) a) Oro, L.A.; Carmona, D.; García, M.P.; Lahoz, F.J.; Reyes, J.; Foces-Foces C. and Cano, F.H. *J. Organomet. Chem.* **296**, (1985), C43. b) Carmona, D.; Ferrer, J.;

ESTA TERCERA DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



- Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; Reyes, J. and Esteban, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991), 2811-2820.
- (42) a) Ciriano, M.A.; Perez-Torrente, J.J.; Viguri, F.; Lahoz, F.J.; Oro, L.A.; Tiripicchio, A. and Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990), 1493-1502.
b) Ciriano, M.A.; Perez-Torrente, J.J.; Oro, L.A.; Tiripicchio, A. and Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991), 255-262.
- (43) Oro, L.A.; Carmona, D.; Reyes, J.; Foces-Foces C. and Cano, F.H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986), 31-37.
- (44) Ciriano, M.A.; Lanfranchi, M.; Oro, L.A.; Perez-Torrente, J.J.; Tiripicchio, A. and Tiripicchio-Camellini, M. *J. Organomet. Chem.* **469**, (1994), C31-C33.
- (45) a) Carmona, D.; Oro, L.A.; Pérez, L.P.; Tiripicchio, A. and Tiripicchio-Camellini, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989), 1427-1433. b) Carmona, D., Mendoza, A., Ferrer, J., Lahoz, F.J. and Oro, L.A. *J. Organomet. Chem.* **431**, (1992), 87-102.
- (46) a) Chen, J. and Angelici, R.J. *Organometallics* **11**, (1992), 992. b) Luo, S.; Skaugset, A.E.; Rauchfuss, T.B. and Wilson, S.R. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 1732.
- (47) a) Wenkert, E.; Hanna, J.M. Jr.; Leftin, M.H.; Michelotti, E.L.; Potts, K.T. and Usifer D. *J. Org. Chem.* **50**, (1985), 1125. b) Osakada, K., Yamamoto, T. and Yamamoto, A. *Tetrahedron Lett.* **27**, (1987), 6321.
- (48) Osakada, K. and Yamamoto, T. *Inorg. Chem.* **30**, (1991), 2328.
- (49) a) Bianchini, C. and Meli, A. *Inorg. Chem.* **26**, (1987), 4268. b) Osakada, K.; Hataya, K. and Yamamoto, T. *Inorg. Chem.* **32**, (1993), 2360-2365.
- (50) Power, P.P. and Shoner, S.C. *Angew. Chem.* **103**, (1990), 308.
- (51) Adams, R.D.; Babin, J.E. and Tasi, M. *Organometallics* **6**, (1987), 1717.
- (52) Ciriano, M.A.; Perez-Torrente, J.J.; Lahoz, F.J. and Oro, L.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992), 1831-1837.
- (53) García, J.J.; Hernández, M.L.; Torrens, H.; Gutierrez, A. and Del Río, F. *Inorganica Chimica Acta*, **230**, (1995), 173-176.
- (54) Klein, D.P.; Kloster, G.M.; and Bergman, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, (1990), 5, 2022-2024.



- (55) Bishop, P.T.; Dilworth, J.R.; Nicholson, T. and Zubieta, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991), 385-392.
- (56) Belchem, G.; Steed, J.W. and Tocher, D.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994), 1949-1962.
- (57) Takahashi, A.; Mizobe, Y.; Matsuzaka, H.; Dev, S. and Hidai, M. *J. Organomet. Chem.* **456**, (1993), 243-253.
- (58) Fonseca, Y.; Hernández, E.; Sanz-Aparicio, J.; Terreros, P. and Torrens, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994), 781-783.
- (59) M. P. Lamata, Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. Exp. VII, p. 139. España, 1985.
- (60) D. Carmona, L.A. Oro, M.P. Lamata, M.P. Puebla, J. Ruiz, and P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1987), 639.
- (61) L.A. Oro, D. Carmona, J. Reyes, C. Foces-Foces, and F.H. Cano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986), 31.
- (62) a) J.J. García, H. Torrens, H. Adams, N.A. Bailey, A. Shacklady and P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993), 1529. b) J.J. García, H. Torrens, H. Adams, N.A. Bailey and P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991), 74.
- (63) García, J.J.; Torrens, H.; Adams, H.; Bailey, N.; Shacklady, A. and Maitlis, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993), 1529-1536.