

121
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

REACTIVIDAD DE NUEVOS COMPUESTOS
DE RODIO CON UN LIGANTE
MACROCICLICO



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
CAROL PEREZ CASAS



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema:

Presidente	Prof. SALOMA TERRAZAS MIGUEL.
Vocal	Prof. GASQUE SILVA LAURA MARIA.
Secretario	Prof. SOSA TORRES MARTHA ELENA.
1er. suplente	Prof. MARIN BECERRA ARMANDO.
2do. suplente	Prof. UGALDE SALDIVAR VICTOR MANUEL.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

División de Estudios de Posgrado

Facultad de Química

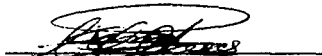
U.N.A.M.

Asesor



Dra. Martha Elena Sosa Torres.

Sustentante



Carol Pérez Casas.

DEDICATORIAS

A mi Universidad

Por ser forjadora de grandes hombres, por brindarme la oportunidad de estar en sus aulas y por darme el orgullo de ser universitaria.

A una mujer excepcional y luchadora incansable:

Por siempre tener fe en mi, por apoyarme y ayudarme hacer mis sueños realidad, por brindarme tu comprensión, amor y confianza, por construir fuertes cimientos en mi vida y por ser mi amiga incondicional.

Gracias mamá por enseñarme con gran ternura a nunca desfallecer y a tener confianza en mi misma y porque sin ti no estaría en donde estoy.

A Babé:

Por darme y hacerme sentir cada instante que vivo un inmenso amor, por creer en mi, por revolucionar mi vida, por transformar mi mundo y por ser mi paz y alegría. Gracias Carlos por ser el sol que brilla en mi corazón y el fuego que corre por mis venas.

Mi amor compartimos el mismo tiempo y los mismos sueños, y juntos los haremos realidad, porque ya somos parte de la misma historia, porque somos uno mismo.

Te Amo

AGRADECIMIENTOS :

Agradezco a la Dra. Martha Elena Sosa Torres por la dirección de este trabajo de tesis y por todo el apoyo que me otorgo.

A Aliesha, por ser mi amiga.

A mis cuates que me acompañaron en el transcurso de la carrera.

A mis compañeros del laboratorio 212.

Mi mas profundo agradecimiento y reconocimiento muy especialmente a Víctor y Flor por su amistad.

Agradezco :

A agradezco a la secretaría de actualización y superación académica, a través del subprograma 127 por el apoyo económico para el desarrollo de esta tesis,

DGAPA de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo económico brindado a través del proyecto IN213794 a cargo de la Dra. Martha E. Sosa Torres.

Agradezco :

Al Ing. Juan Manuel García León del Instituto de Materiales de la UNAM, por la determinación de los pesos moleculares de los compuestos preparados en este trabajo.

Al Dr. Ignacio González por el apoyo brindado para la interpretación de las voltamperometrías.

INDICE

Tema	Página
Abreviaturas y símbolos.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPITULO I. ANTECEDENTES.	
1.1.- Importancia y desarrollo de la química de los ligantes macrocíclicos.....	3
1.2.- Importancia de los compuestos con ligantes macrocíclicos en catálisis.....	6
1.3.- Química del macrociclo TTP.....	10
1.4.- Compuestos de rodio con ligantes macrocíclicos.....	14
1.4.1.- Complejos de Rh(I).....	16
1.4.2.- Complejos de Rh(II).....	17
CAPITULO II. OBJETIVOS.....	19
CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1.- Reactivos utilizados.....	20
3.2.- Técnicas utilizadas.....	20
3.3.- Procedimiento de síntesis	
3.3.1.- Dimero de rodio (I): [di- μ -cloro-bis(1,5-ciclooctadieno)-dirodio(I)].....	22
3.3.2.- Hexafluorofosfato de <i>cis</i> -dicloro-1,4,8,11-tetratiociclotetradecanorodio(III).....	22
3.3.3.- Cloruro de <i>trans</i> -dicloro-1,4,8,11-tetratiociclotetradecadorodio(III).....	22
3.3.4.- Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano(1,5-ciclooctadieno)diclorodiclorometil rodio(I)rodio(III).....	23
3.3.5.- [Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano(1,5-ciclooctadieno)diclorodiclorometil rodio(I)rodio(III)] _n	23
3.4.- Voltamperometría de barrido triangular.....	24

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.- Cloruro de <i>trans</i> -dicloro-1,4,8,11-tetratiociclotetradecanorodio(III).....	26
4.2.- Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano(1,5-ciclooctadieno)diclorodiclorometil rodio(I)rodio(III).....	57
4.3.- [Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano(1,5-ciclooctadieno)diclorodiclorometil rodio(I)rodio(III)] _n	72

CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	82
--------------------------------------	-----------

REFERENCIAS.....	84
-------------------------	-----------

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

TTP = 1,4,8,11-tetratiociclotetradecano

COD = 1,5-ciclooctadieno

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

tmc = tetrametilciclam

DMSO = dimetilsulfóxido

DMF-d₆ = dimetilformamida deuterada

DMSO-d₆ = dimetilsulfóxido deuterado

CDCl₃ = cloroformo deuterado

I.R. = infrarrojo

ν = vibración de alargamiento

δ = vibración de deformación

ρ = vibración de rocking

RMN-¹H = Resonancia Magnética Nuclear de Protón

RMN-¹³C = Resonancia Magnética Nuclear de Carbón

mA = miliamperio

μA = microamperio

V = volts

E = potencial

INTRODUCCION

En la década pasada la química de los macrociclos avanzó enormemente, se diseñaron y sintetizaron una gran variedad de nuevos ligantes macrocíclicos. El interés en éstos es debido a las propiedades poco usuales que adquieren los compuestos formados con ligantes macrocíclicos.

En particular los ligantes macrocíclicos con azufre como átomo donador se ha estudiado poco, sin embargo la gran versatilidad que presentan han despertado el interés en ellos. El 1,4,8,11-tetratiociclotetradecano (TTP) es un ligante macrocíclico con cuatro azufres que pueden coordinarse a centros metálicos de manera endodentada o exodentada. Cuando se coordina de manera exodentada puede actuar como puente entre varios centros metálicos.

Las propiedades redox que le confiere el macrociclo al centro metálico son de gran importancia, ya que actualmente se buscan especies capaces de sufrir cambios en su estado de oxidación, suministrando menor energía, para producir especies reactivas o productos solvatados. De aquí surgió el interés en estudiar compuestos de rodio con el ligante TTP.

En la literatura se menciona que solo es posible aislar y estabilizar el isómero *cis*-[RhCl₂TTP]⁺, sin embargo en este trabajo se logra aislar y estabilizar el isómero *trans*-[RhCl₂TTP]⁺.

En el capítulo I se discute la importancia y desarrollo de la química de ligantes macrocíclicos, sus propiedades más importantes y las de sus complejos, con centros metálicos como Co(I), Ru(IV), Rh(III), entre otros.

En el capítulo II se indican los objetivos de este trabajo. En el capítulo III se describe la parte experimental donde se detallan las técnicas utilizadas para sintetizar y caracterizar los compuestos formados. En el capítulo IV, se presentan y discuten los resultados de un compuesto de rodio(III), *trans*-[RhCl₂TTP]Cl y dos compuestos de valencia mixta: Rh₂S₄C₁₉Cl₅H₃₅O₂ y [Rh₂S₄C₁₉Cl₅H₃₅O₂]_n.

En el capítulo V se presentan las conclusiones sobre el trabajo.

Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopia de I.R., RMN de protón y carbono 13, rayos X en un caso y electroquímicamente.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1.- Importancia y desarrollo de la química de ligantes macrocíclicos

Un compuesto macrocíclico⁽¹⁾ se define como un compuesto cíclico con 9 o más miembros (incluyendo todos los heteroátomos) y con 3 o más átomos donadores (enlazantes, O, N ó S).

El campo de la química de coordinación de compuestos macrocíclicos ha crecido espectacularmente durante los últimos quince años. Esto se ha debido, en gran parte, a la síntesis de una gran variedad de macrociclos sintéticos que se comportan como ligantes de coordinación con iones metálicos.

Otro factor importante que ha impulsado este interés creciente ha sido el desarrollo de la química bioinorgánica, debido a que se ha reconocido que muchos complejos que contienen ligantes macrociclos, sirven como modelos para especies biológicas importantes que contienen iones metálicos complejados a ligantes macrociclos, ya que la presencia en la naturaleza de ligantes de este tipo en sustancias como proteínas hemo, clorofila y vitamina B12, hacen pensar que a la estructura macrocíclica deben estar asociadas varias ventajas. La respuesta a esta pregunta, no se encuentra únicamente en el estudio de compuestos naturales, debido precisamente a la complejidad de las estructuras de estos ligantes.

Pocos reportes de síntesis de macrociclos se hicieron antes de 1960, por ejemplo Linstead, Elvidge y colaboradores^(2,3) reportaron en varios artículos la síntesis de una variedad de compuestos macrocíclicos relacionados con porfirinas y ftalocianinas, algunos de los cuales son potencialmente tri y tetradentados, también fueron reportados complejos de estos ligantes con cobre, níquel y cobalto, entre otros.

Los nuevos ligantes macrocíclicos sintéticos han dado la oportunidad para definir y entender como este tipo de estructuras, imparten propiedades especiales a sus complejos metálicos. En los primeros estudios realizados, se observaron varias de las características especiales provocadas por los ligantes macrocíclicos en sus compuestos de coordinación, algunas de estas fueron:

- Las fuerzas de campo ligante parecían ser insólitamente altas^(4,5).
- Estudios cinéticos y estereoquímicos sugerían que los complejos metálicos eran inertes a la disociación de los ligantes.

Un factor adicional que ha aumentado el interés por compuestos con ligantes macrocíclicos es que se ha encontrado que, en general, éstos presentan una química muy variada, tanto por las propiedades poco usuales del ion metálico que los componen, como por las características propias de los complejos como tales. Particular atención han recibido los aspectos termodinámicos, cinéticos, estructurales, redox, electroquímicos y espectroscópicos, tales como:

a) Muchos complejos macrocíclicos presentan el denominado efecto macrocíclico, esto es, poseen una estabilidad termodinámica muy alta, comparada con la de los complejos de ligantes de cadena abierta de estructura similar, siendo este efecto es varias veces mayor al efecto quelato, también encontrado en los compuestos del último tipo. El origen termodinámico de este fenómeno en función de las contribuciones entálpicas y entrópicas, está aún en discusión^(6,7).

b) El estudio de la estructura y conformación de las macromoléculas orgánicas ha sido un tópico de interés para muchos investigadores en el área de la química. Entre los químicos inorgánicos, la naturaleza de los macrociclos de coordinarse a los iones metálicos ha sido un área de profundo estudio en años recientes, con la finalidad de comparar estos sistemas con los que existen en la naturaleza⁽⁸⁾.

c) La poca labilidad de muchos sistemas macrocíclicos los hace atractivos para estudios electroquímicos ya que los cambios redox son menos idóneos para ser influenciados por la equilibrios de competencia interferentes, como la disociación del ligante, que en los sistemas acíclicos, asimismo, es ampliamente reconocida la capacidad de los ligantes macrocíclicos para estabilizar estados de oxidación poco comunes de sus iones coordinados.

d) Los sistemas de ligantes macrocíclicos tienden a proveer un comportamiento bien definido para el ion metálico el cual, en el caso de ligantes más rígidos, no variara mucho en la

reacción para obtener el producto. Tales contrastes geométricos influyen a la transferencia del electrón en la cinética dinámica de un par redox particular, así como los termodinámicos del sistema. Cuando la cavidad del macrociclo se cierra para dar preferencia a las especies reducidas se desarrolla un gran potencial, considerando si este es más favorable para el estado de oxidación entonces un potencial más bajo será el resultado. Los sistemas cíclicos, por lo tanto, dan un parámetro adicional, el tamaño de la cavidad macrociclo, el cual puede ser utilizado para sintonizar el potencial de una reacción particular redox⁽⁹⁾.

e) Muchos de los sistemas macrocíclicos pueden ser considerados para ser modelos de sistemas naturales cíclicos, ya que son precisamente los macrociclos quienes confieren estabilidad termodinámica y cinética a sus respectivos complejos, puesto que estando el metal firmemente unido en la cavidad del macrociclo, sus funciones biológicas no se ven impedidas por reacciones de competencia, por ejemplo, de desmetilación⁽⁹⁾.

La selectividad de los macrociclos por un ion metálico u otro sustrato, depende de la estructura del macrociclo y de los efectos electrónicos, por ejemplo el tipo de átomos donadores. Algunos aspectos importantes son los siguientes:

1) El número de sitios de enlace es tal vez una de las influencias cruciales para las propiedades enlazantes del sustrato. Los efectos electrónicos del enlace del macrociclo con el sustrato son: carga, polaridad y polarización de los sitios de enlace.

2) Las conformaciones que adopta el macrociclo dependen del enlace con el ion metálico, ya sea dado, interna o externamente de la cavidad. La tendencia de un par de electrones para orientarse dentro o fuera de la cavidad es también un factor decisivo. De aquí, que no siempre el enlace con el ion metálico se dé dentro de la cavidad del macrociclo.

3) El tamaño de la cavidad del macrociclo también juega un papel importante en la flexibilidad del ligante y en la preferencia para enlazarse con el ion metálico⁽¹⁰⁾.

1.2.- Importancia de los compuestos con ligantes macrocíclicos en catálisis.

Los ligantes macrocíclicos son conocidos por formar complejos termodinámicamente estables y cinéticamente inertes. También pueden ser considerados como grupos protectores de iones metálicos controlando las propiedades estereoquímicas, redox y electrónicas. El enlace de ligantes macrocíclicos con metales del grupo del platino, tienden a estabilizar especies con sitios específicamente lábiles para la activación y coordinación de sustratos⁽¹¹⁾. La protección y el bloqueo de ciertos sitios de coordinación en un centro metálico con la simultánea incorporación de posiciones específicas y coordinativamente lábiles es crucial en el diseño de complejos metálicos catalíticamente activos⁽¹²⁾. La mayoría de los complejos de metales de transición con ligantes macrocíclicos, presentan varias rutas para ser sintetizados, de aquí también la importancia de éstos en la catálisis⁽¹³⁾. El potencial de estos complejos por mostrar comportamiento catalítico y multiredox, ha llevado a los científicos a estudiar más a fondo a los compuestos metálicos de estos macrociclos.

La catálisis con estos compuestos puede ser dividida en varias áreas, dependiendo del sustrato y de la reacción catalítica.

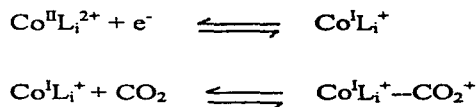
Una de las primeras áreas donde se iniciaron los esfuerzos en catálisis utilizando compuestos macrocíclicos de varios iones metálicos de transición ha sido en la activación de pequeñas moléculas, tales como el oxígeno.

La activación catalítica del dióxido de carbono particularmente con compuestos macrocíclicos de Co(I) y Ni(I) ha sido también de gran interés. Se observó que la tendencia del poder enlazante de CO₂ como función de la basicidad del metal, las propiedades estéricas del ligante coordinado y la presencia adicional de sitios ácidos de Lewis en el medio son de particular interés, para explicar la extensa variedad de reacciones en el proceso de activación del CO₂⁽¹⁴⁾.

La activación electroquímica del dióxido de carbono por complejos de metales de transición con ligantes macrocíclicos ha sido estudiada. Curtis⁽¹⁵⁾ ha sintetizado complejos de Ni^{II} con ligantes macrocíclicos de 14 miembros tetraaza, tales como L₁=2,3-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano-1,3-dieno, L₂=3,5,7,7,10,12,14,14-octametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetra

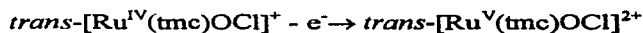
decano-4,11-dieno , con propiedades interesantes, principalmente como catalizadores para la reducción del CO₂ y H₂O. Fisher y Eisenberg⁽¹⁶⁾ han reportando la activación catalítica del CO₂ con complejos macrocíclicos de cobalto(II) y níquel(II) en una mezcla de acetonitrilo-agua.

Complejos de cobalto(I) con ligantes[14]anoN₄ también se han sintetizado y estudiado, en la *figura 1.a* se muestra al catión Co^IL₂⁽¹⁷⁾ El esquema de reacción para la activación del dióxido de carbono con este complejo se presenta a continuación:



Algunos estudios muestran que los macrociclos tetradentados por aminas ternarias, como el tmc y 15-tmc son capaces de estabilizar complejos con estados de oxidación alto, por ser fuertes donadores σ, así se tiene al *trans*-[Ru^{IV}(tmc)OCl]ClO₄ (*figura 1.b*) la cual presenta una extraordinaria actividad catalítica para la oxidación de alcohol⁽¹⁸⁾.

El esquema de reacción se presenta a continuación:



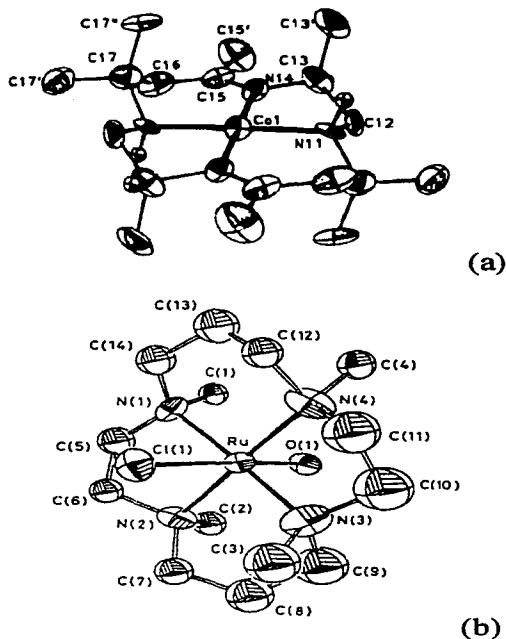


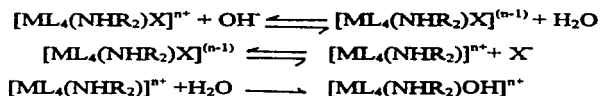
Figura 1.-Vista perspectiva del catión : (a) $[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}_2]^+$, (b) $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{tmc})\text{OCl}]^+$.

Se han realizado estudios sobre la química de coordinación del níquel con ligantes macrocíclicos azufrados como donadores, debido a que la actividad redox de los centros de níquel en hidrogenasas y en enzimas CO-óxido-reductasas, se encuentra ligada a un medio rico en azufres⁽¹⁹⁾.

Por otro lado, se ha estudiado la interacción de complejos porfirínicos de cobalto⁽²⁰⁾ con halocarbonos, mostrando que poseen actividad catalítica para reacciones de adición de

halocarbón-alqueno. Además estudios en esta área sugieren que la actividad catalítica puede estar correlacionada con el modelo substituido en el ligante porfirínico.

Las reacciones de hidrólisis catalizadas por base de ciertos complejos octaédricos ácido-amino⁽²¹⁾ de metales de transición y sus reacciones de sustitución catalizadas también por base, han sido motivo de investigación y controversia por muchos años. El mecanismo propuesto por Garrick⁽²²⁾ es el siguiente:



Los compuestos de coordinación con aminas macrocíclicas de distinto tamaño, no saturados y con sustituyentes, permiten un entendimiento más profundo de este tipo de mecanismo, ya que complejos como el trans dicloro con ligantes tetradentados coordinados a cobalto (III), han mostrado que la pérdida del protón es el paso determinante^(23,24) debido a su gran reactividad hacia la hidrólisis básica^(25,26).

1.3.- Química del macrociclo TTP

El estudio de la química de coordinación de macrociclos tioéter ha crecido desde 1980, ya que se ha observado que estos macrociclos presentan un comportamiento de coordinación flexible. El efecto macrocíclico es también notado en tioéteres, pero a menor extensión que en algunos otros ligandos macrocíclicos, esto es debido primeramente a los requerimientos energéticos para la reorganización. Se ha encontrado que los cambios energéticos son esencialmente idénticos para ligandos macrocíclicos y no macrocíclicos, de aquí, que es más favorable atribuir el efecto macrocíclico a cambios entrópicos en los macrociclos azufrados⁽²⁷⁾.

El ligante macrocíclico 1,4,8,11-tetratioclotetradecano (*figura 2*), es un macrocíclico con cuatro azufres como átomos donadores, separados por unidades etilénicas y propilénicas.

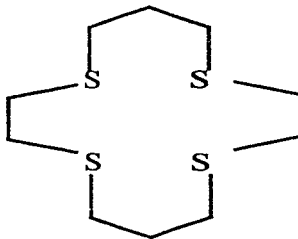


Figura 2. [14] ano S₄

Estudios cristalográficos del TTP⁽²⁸⁾, muestran que este macrociclo presenta tres conformaciones estables. La forma denominada α (*figura 3*) que contiene una molécula con un centro simétrico en la conformación exodentada (con los cuatro átomos de azufre dirigidos a las esquinas de una molécula aproximadamente rectangular, donde los pares libres de electrones de los átomos de azufre se encuentran hacia fuera de la cavidad del macrociclo), con ángulos de torsión energéticamente favorables.

La forma denominada β , la cual contiene dos moléculas con centros simétricos distinguibles, en la conformación exodentada, una de las cuales se asemeja a la encontrada en la forma α , y la segunda la cual contiene una orientación energética desfavorable de los grupos etilenos relativa a los grupos propilenos (figura 4).

Estas conformaciones de la molécula de TTP nos indica que es factible que el ion metálico al que se coordine se ubique fuera de su cavidad, favoreciéndose así la posibilidad de coordinarse dos centros metálicos resultando especies polinucleares.

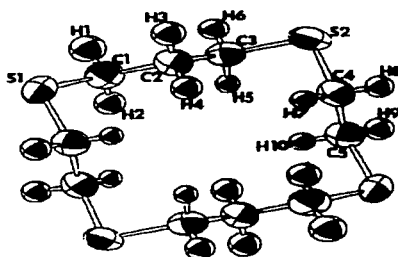


Figura 3. Conformación α en estado sólido del TTP

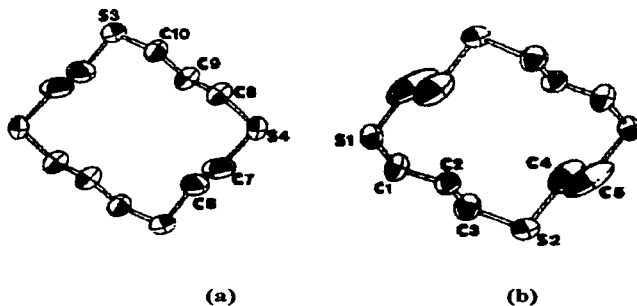


Figura 4. Conformaciones β del TTP en estado sólido.

En la literatura se encuentran ejemplos de compuestos binucleares con TTP, como el complejo $(\text{HgCl}_2)_2\text{TTP}^{(29)}$, el catión organometálico $[\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2(\text{TTP})]^{2+(12)}$ (figura 5).

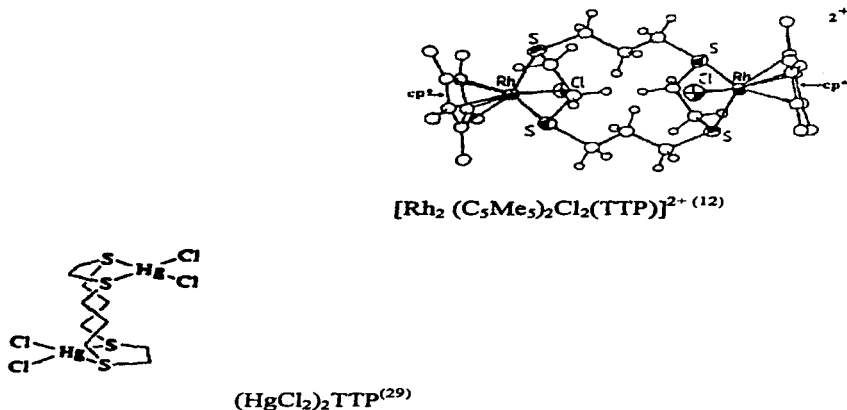


Figura 5. Compuestos donde el TTP se coordina de manera exodentada.

La importancia de que un ligante pueda estar coordinado a dos centros metálicos, funcionando como puente, reside en el hecho de que mediante moléculas puente, ensambladoras o binucleantes se logra favorecer la cercanía entre centros metálicos, pudiendo presentar éstos reacciones de activación de moléculas⁽³⁰⁾.

En realidad, los ejemplos de compuestos donde el TTP se coordina de manera exodentada son muy pocos, la tendencia del TTP al coordinarse a un metal es adquiriendo una conformación endodentada, esto es, de manera que el metal quede dentro de su cavidad. Dependiendo de la configuración del metal, las demás posiciones de coordinación están ocupadas por los contraiones o no. Algunos ejemplos de compuestos que se encuentran en la literatura se muestran en la figura 6.

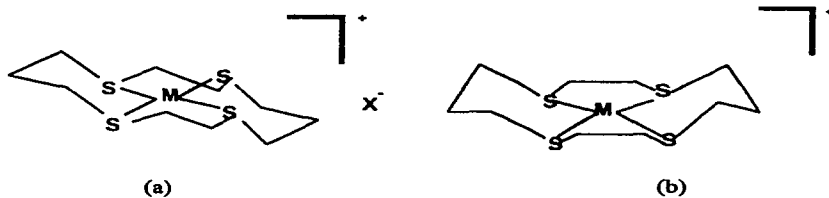


Figura 6. Coordinación endocentada del TTP

(a) $M = \text{Cu}^{2+ (31)}, \text{Ni}^{2+ (32)}$

(b) $M = \text{Cu}^{2+ (33)}, \text{Rh}^{1+ (34)}$

Se han realizado estudios electroquímicos de las especies $[\text{Pd}(\text{TTP})_2]^+$ y $[\text{Pt}(\text{TTP})_2]^+$, demostrándose mediante voltametría cíclica que ambos iones muestran procesos de reducción reversible⁽¹²⁾, ya que solamente los complejos de platino se oxidan irreversiblemente, por la misma técnica, en medios altamente coordinantes.⁽³⁵⁾

En comparación, se han efectuado estudios electroquímicos de las especies $[\text{Pd}(\text{TTC})_2]^+$ y $[\text{Pt}(\text{TTC})_2]^+$ (TTC=1,4,7-tritriacilononano), los cuales no son isoestructurales entre sí, y se muestra por voltametría cíclica que ambas presentan una oxidación reversible de un electrón⁽¹²⁾.

Tal parece que el efecto que produce el macrociclo en la reactividad del ion metálico varía en función de su tamaño y en el potencial inherente que tiene de coordinarse al metal antes y después de los procesos redox^(12, 35).

1.4.- Compuestos de rodio con ligantes macrocíclicos.

El rodio pertenece al grupo del platino y como se sabe los metales del grupo del platino, con ligantes macrocíclicos forman especies estables con sitios específicos lábiles para la coordinación y activación de sustratos, siendo esta un área potencial para el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos ⁽³⁶⁾.

El rodio pertenece al grupo del platino y normalmente se encuentra en compuestos organometálicos, con estados de oxidación de +1 o +3. La importancia de la química del rodio radica en la fácil adición oxidativa del rodio (I) al rodio (III), seguida por su reacción reversible, reduciéndolo a rodio (I). La reversibilidad de estas reacciones, con estados de oxidación de Rh(I) y Rh(III), es responsable de la capacidad de los compuestos organometálicos para catalizar reacciones orgánicas; sin embargo, el rodio(III) es más inerte que el rodio (I), dada su configuración electrónica. El rodio(I) (d^8) presenta cuatro sitios de coordinación, en una estructura plana cuadrada, o bien, cinco sitios, con la estructura en forma de bipirámide trigonal. Frecuentemente, es posible la interconversión entre los complejos penta o tetracoordinados. La disociación de los ligantes es propuesta como la razón que genera la actividad de los sitios activos, para las reacciones catalíticas^(37,38), como es el caso del complejo de Wilkinson, donde es necesario la disociación del ligante PPh_3 para la hidrogenación catalítica en condiciones ambientales.

Se han desarrollado varios procesos petroquímicos basados en el uso de complejos de rodio como catalizadores como por ejemplo en la hidrogenación e hidroformilación de olefinas. Algunos ejemplos de catalizadores de rodio⁽³⁹⁾ son :

- Acetato de oxo-hexa acetato-acua tri Rh(III).
- Cloro (3-(difenilfosfina)propil) (3-butenil-fenil fosfina) Rh (I).
- Cloro tris (trifenilfosfina) Rh (I)
- Dicloro (η^5 -ciclopentadienil) Rh (III) soportado.

Se han reportado complejos dinucleares como $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ (figura 7), encontrándose que presentan actividad catalítica para la hidroformilación de alquenos bajo condiciones suaves (5 bars y 80°C), además dichos complejos presentan gran versatilidad, sin embargo hay pocos reportes sobre la hidroformilación de olefinas con catalizadores de Rh que contengan ligantes con azufre⁽⁴⁰⁾.

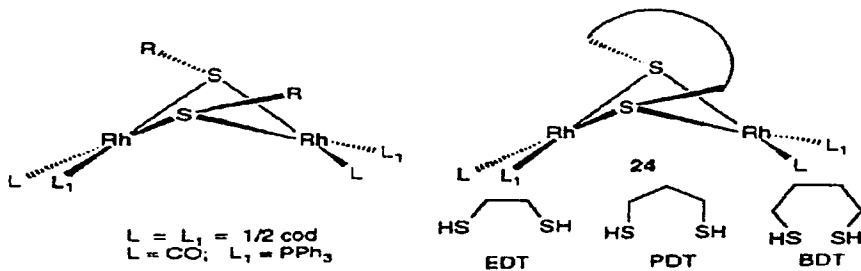


Figura 7. Catalizadores de rodio con ligantes azufrados.

Para el ciclo catalítico de hidroformilación de olefinas se han sugerido diferentes mecanismos para la reacción catalizada, para el caso del compuesto $(\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_2)$ se proponen los siguientes pasos (figura 8):

- 1.- Reacción de adición.
- 2.- Inserción de la olefina.
- 3.- Adición para completar lo sitios de coordinación.
- 4.- Inserción de CO.
- 5.- Adición oxidativa.
- 6.- Eliminación reductiva, para obtener el producto y regenerar el catalizador.

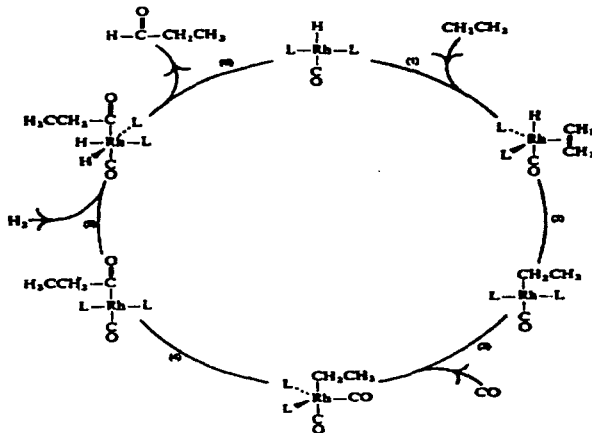


Figura 8.- Ciclo catalítico de Rh(I), para reacciones de hidroformilación

1.4.1.- Complejos de Rh(I)

Se ha observado que el Rh (I) tiene una reactividad intermedia entre el Co(I) y el Ir(I). Así, por ejemplo, los hidruros de Rh(I) tienen menor facilidad que los de Co(I) para presentar adición oxidativa, pero el Rh(III) presenta más fácilmente eliminación reductiva que Co(III) o Ir(III).

En el complejo de rodio (I) con TTP, $[\text{Rh}(\text{TTP})\text{Cl}]$, que se puede preparar por medios químicos o electroquímicos ^(36,41), se observa que la geometría alrededor del átomo de rodio es ligeramente distorsionada de un plano, (figura 9). Este compuesto adiciona oxidativamente CH_2Cl_2 a temperatura ambiente produciendo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{TTP})]\text{Cl}$. La alta nucleofilia de este complejo cíclico de 14 miembros tetraazufrado, la cual contrasta con la inercia química de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ y $[\text{Rh}(\text{CNBu}_4)]^+$ hacia CH_2Cl_2 , es probablemente debida a la poca acidez- π de los azufres. Adicionalmente, la conformación del ligante macrocíclico se encuentra que afecta la basicidad- σ del ion rodio(I) ⁽⁴²⁾.

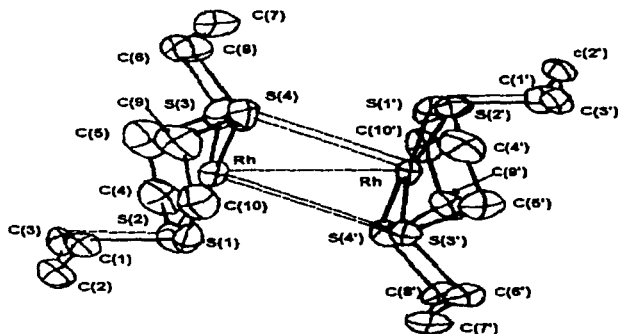


Figura 9. Efecto en la conformación del TTP sobre la reactividad del Rh^{+} ⁽⁴²⁾

1.4.2.- Complejos de Rh(III)

Complejos de Rh(III) con ligantes macrocíclicos, se han preparado una gran cantidad de compuestos de coordinación, catiónicos, neutros y aniónicos, con gran variedad de ligantes, siendo prácticamente todos hexacoordinados, de geometría octaédrica. Estos compuestos han sido estudiados extensamente debido a las características estructurales, tan especiales, asociadas a ellos, entre las cuales se tiene la gran reactividad del rodio hacia diversos ligantes, algunas veces con marcada preferencia hacia un tipo, como los hidruros, pero una vez formados los complejos, son generalmente inertes desde el punto de vista cinético, así como la capacidad que tienen muchos de ellos como catalizadores ⁽⁴³⁾.

Se han sintetizado complejos de rodio (III) con ligantes tetraaza (cyclam) ⁽⁴⁴⁾ y tmc ⁽⁴⁵⁾ (figura 10), obteniéndose los isómeros *cis* y *trans*.

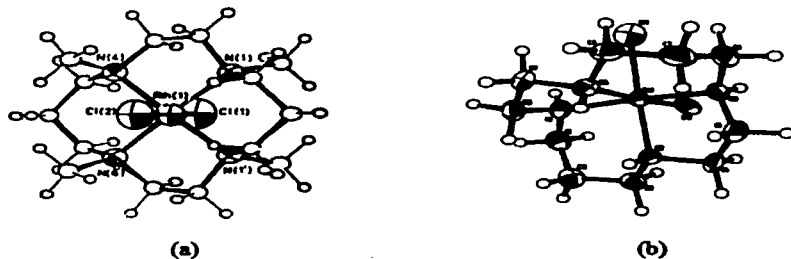


Figura 10.- Vista perspectiva del catión: (a) *trans*-[RhCl₂(tmc)]⁺,
(b) *cis*-[RhCl₂(ciclam)]⁺.

Se sabe que cuando el TTP se coordina en forma endodentada a ciertos iones metálicos, adquiere una conformación doblada o "folded", como en el caso del complejo octaédrico *cis*-[RhX₂TTP]⁺ ⁽⁴⁶⁾ (X= Cl-, Br-, I-) (figura 11).

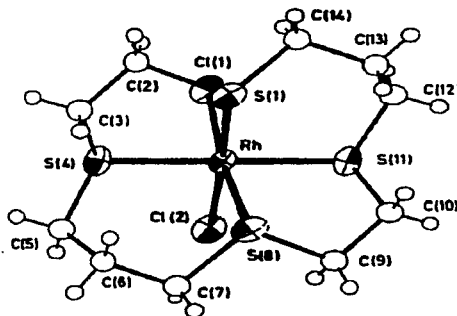


Figura 11.- Estructura cristalina del isómero *cis*-[RhCl₂TTP]⁺

CAPITULO II

OBJETIVOS

General

Estudiar el comportamiento del ligante macrocíclico TTP frente a compuestos metálicos diméricos de rodio (I).

Particulares

Sintetizar compuestos de rodio con el ligante macrocíclico TTP (1,4,8,11-tetratiociclotetradecano), a partir de di- μ -cloro-bis-(1,5-ciclooctadieno)-dirodio(I), variando atmósfera y tiempo de reacción y caracterizar los compuestos obtenidos, para establecer su reactividad.

CAPITULO III

SECCION EXPERIMENTAL

3.1.- Reactivos

Los reactivos utilizados son:

- 1,4,8,11- tetratiociclotetradecano (TTP), se obtuvo de Aldrich Chem. Co.
- Tricloruro de rodio (III) hidratado, se obtuvo de Aldrich Chem. Co

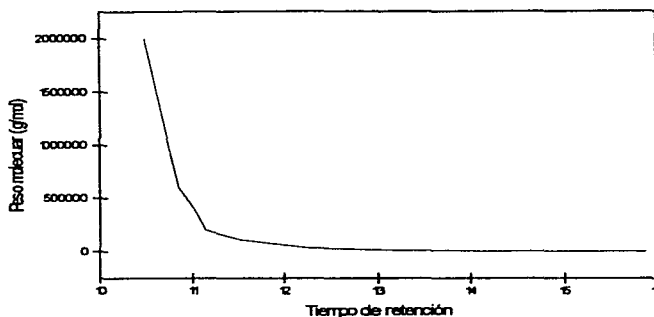
Los disolventes empleados fueron grado analítico.

- Cloroforno anhidro grado reactivo (>99%) Merck.
- Etanol anhidro grado reactivo (>99%) Merck.
- Metanol anhidro grado reactivo (>99%) Merck.
- Acetona anhidro grado reactivo (>99%) Merck.
- Hexano anhidro grado reactivo (>99%) Merck.
- Acetonitrilo grado HPLC Merck.

3.2.- Técnicas utilizadas

Las determinaciones de **análisis elemental** se llevaron a cabo en el laboratorio de microanálisis del "University College London", en Londres Inglaterra.

La determinación de **pesos moleculares**, se llevó a cabo en un aparato Millipore Waters Associates acoplado a un Refractómetro diferencial modelo 410 Millipore Waters y éste a un graficador programable Waters. Se utilizaron dos columnas empacadas con Ultraestiragel, una con tamaño de poro de 500 Å y la otra fue una columna lineal de 10^3 - 10^6 Å de tamaño de poro. Se utilizó cloroforno como eluyente y estándares de poliestireno, la curva de calibración se presenta a continuación.



Las determinaciones se realizaron en el departamento de polímeros del IIM de la UNAM.

Los espectros en el infrarrojo medio se obtuvieron con el espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 1600 FT-IR, en la Facultad de Química, U.N.A.M.

El análisis térmico TGA se obtiene en un instrumento General V4.1C. Du Pont 2100 del IIM de la UNAM o en un instrumento General V4.1C. Du Pont 2000 de USAI, Facultad de Química. Las muestras se analizan en un intervalo de temperatura de 0-500°C y una velocidad de 5°C/min.

Lo difracción de rayos X se obtuvo a temperatura ambiental (293 K) en un difractómetro Siemens P4/PC, empleando radiación grafito-cromatizada de Mo-K α ($\lambda=0.71073$) en el Instituto de Química, UNAM.

Los espectros de RMN- ^1H y RMN- ^{13}C a 300 y 500 MHz se obtuvieron en un equipo Varian VXR 30-S, del Instituto Química, las de 400 MHz, se obtienen en un equipo Varian Unity Inova, en la USAI, UNAM.

3.3.- Síntesis

3.3.1.- di- μ -cloro-bis(1,5-ciclooctadieno)-dirodio(I)

El dímero de rodio (I) ($[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$), se prepara de acuerdo a la técnica empleada por Chatt y Venanzi⁽⁴⁷⁾.

3.3.2.- Hexafluorofosfato de *cis*-dicloro-1,4,8,11-tetratiociclotetradecano-rodio(III)

La síntesis del isómero *cis*- $[\text{RhCl}_2\text{TTP}]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se prepara de acuerdo a la técnica reportada por Schröder y Blake⁽⁴⁶⁾.

Análisis elemental: encontrado: C=20.20, H=4.28.

Calculado para $\text{RhS}_4\text{C}_{10}\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{PF}_6$: C=21.20, H=4.38.

3.3.3.- Cloruro de *trans*-dicloro-1,4,8,11-tetratiociclotetradecano-rodio(III)

Se hacen reaccionar en presencia de aire 120.9 mg del dímero $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (0.1 mmol) con 62.1 mg de TTP (0.1 mmol) en 5 ml de cloroformo, con agitación y calentamiento a reflujo durante 7 minutos, se cambia la atmósfera a nitrógeno y se obtiene un sólido viscoso color amarillo. Este al ser tratado con acetona y hexano cristaliza, de los cristales se obtuvo el análisis elemental. Rendimiento: 60%.

Análisis elemental: encontrado: C=23.36, H=4.70.

Calculado para $\text{RhS}_4\text{C}_{10}\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}_2$: C=22.85, H=5.05.

3.3.4.-Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano(1,5-ciclooctadieno)dicloro diclorometil rodio(I)rodio(III)

Se hacen reaccionar 120.9 mg del dímero $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (0.1 mmol) con 62.1 mg de TTP (0.1 mmol) en 5 ml de cloroformo, con agitación y calentamiento a reflujo durante hora y media, bajo atmósfera de nitrógeno. Al final de este tiempo por precipitación espontánea se obtuvo un sólido color café-anaranjado. El precipitado se filtra, se lava con cloroformo y acetato de etilo, se seca al vacío. Rendimiento: 85%.

Análisis elemental: encontrado: C=27.67, H=4.35, S=16.41, Cl=21.19.

Calculado para $\text{Rh}_2\text{S}_4\text{C}_{19}\text{Cl}_3\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}$: C=27.87, H=4.31, S=15.83, Cl=21.65.

Peso molecular determinado experimentalmente : 806 g/mol.

Peso molecular teórico: 818.82 g/mol.

3.3.5.- [Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano-(1,5-ciclooctadieno)dicloro diclorometilrodio(I)rodio(III)]_n

Se hacen reaccionar en 120.9 mg del dímero $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ (0.1 mmol) con 62.1 mg de TTP (0.1 mmol) 5 ml de cloroformo con agitación y calentamiento a reflujo durante 2 horas y media, bajo atmósfera de nitrógeno. Al final de este tiempo por precipitación espontánea se obtuvo un sólido color café obscuro. El precipitado se filtra, se lava con cloroformo, se seca al vacío. Rendimiento: 85%.

Análisis elemental: encontrado: C=27.67, H=4.37, S=16.24, Cl=21.16.

Calculado para $\text{Rh}_2\text{S}_4\text{C}_{19}\text{Cl}_3\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}$: C=27.87, H=4.31, S=15.83, Cl=21.65.

Peso molecular determinado experimentalmente: 64,213 g/mol.

Peso molecular teórico: 818.82 g/mol.

3.4.- Voltamperometría de barrido triangular (V. cíclica)

La voltamperometría de barrido triangular (V. cíclica) de los compuestos y del ligante se realiza en un potenciostato-galvanostato marca EG&G PAR, modelo 237A, de la Facultad de Química.

La celda electroquímica en la cual se trabaja se muestra en la *figura 12*. Se utiliza un electrodo de carbón vitreo como electrodo de trabajo, uno de plata como electrodo de cuasireferencia y uno de platino como electrodo auxiliar (en un compartimiento aparte). Como disolvente se utiliza acetonitrilo grado HPLC y $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ como electrólito soporte.

Se pesan 0.10 gramos de electrólito y se colocan en la celda, se calienta en la estufa por cuatro horas a una temperatura de 120 °C, posteriormente se coloca en un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente. Se toman 5 ml de acetonitrilo directo del frasco y se adicionan en la celda con la sal para obtener una solución 0.07 M. Se burbujea nitrógeno por 2 minutos para eliminar el oxígeno de la solución y se mantiene en atmósfera de nitrógeno durante todo el experimento. Se efectúan todos los barridos iniciando en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$), el cual se obtiene directamente del instrumento y con una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se realizan barridos en sentido anódico y catódico. Todos los potenciales son comparados contra el sistema ferricinio-ferroceno.

- (1) Electrodo de trabajo.
- (2) Electrodo de cuasi-referencia.
- (3) Electrodo auxiliar.
- (4) Celda.
- (5) Alimentación de nitrógeno.
- (6) Tapa de la celda.

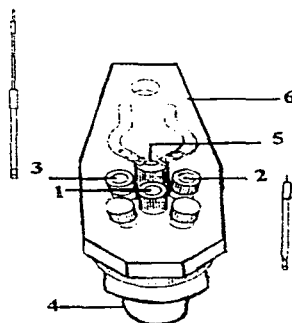


Figura 12.- Celda de trabajo

SECCION EXPERIMENTAL

Las voltamperometrías de casi todos los compuestos y del ligante se realizan disolviendo una cantidad, previamente pesada, en la solución del electrólito libre de oxígeno. Las cantidades empleadas de cada uno de los compuestos son:

a) 0.002 gramos del ligante TTP,

b) 0.009 gramos del isómero *cis*,

c) La voltamperometría del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl se efectúa a partir de una solución de éste en DMSO-d₆.

Para esto primero se adicionan paulatinamente 10 gotas de DMSO a una solución preparada como se describe anteriormente. Lo anterior es con la finalidad de establecer que la presencia de éste en la solución no genere alguna señal que interfiera en el experimento.

d) 0.01 gramos de [Rh(COD)Cl]₂

e) 0.009 gramos del compuesto Rh₂S₄C₁₉Cl₃H₃₃O₂

f) 0.015 gramos del compuesto [Rh₂S₄C₁₉Cl₃H₃₃O₂]_n

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Cloruro de *trans*-dicloro -1,4,8,11-tetratiociclotetradecanorodio(III)• 2H₂O

Este compuesto se obtuvo en forma cristalina, empleando la síntesis indicada en el punto 3.3.3. de la parte experimental del capítulo III. En la *tabla 1*, se da su fórmula mínima que sugirió el análisis elemental y algunas de sus propiedades físicas. En adelante este compuesto se identificará como *trans*-[Rh Cl₂TTP]Cl y/o isómero *trans*.

Es importante destacar que las condiciones de reacción como la atmósfera en la que se lleva a cabo la reacción, la temperatura y tiempo de reacción, son determinantes para la obtención del compuesto.

El compuesto fue caracterizado por medio de espectroscopía infrarroja, de RMN-¹H y de RMN-¹³C, por análisis elemental, rayos X y electroquímicamente.

Tabla 1.- Propiedades físicas

Fórmula	PM (g/mol)	Color	% C	% H	Solubilidad
C ₁₀ H ₂₄ RhCl ₃ S ₄ O ₂	511.87	<i>Amarillo</i>	22.85(TEO)	5.05(TEO)	(CH ₃) ₂ CO +
			23.36(EXP)	4.70(EXP)	CH ₃ CH ₂ OH + C ₃ H ₇ NO ++ CH ₃ CN ++ (CH ₃) ₂ SO +++

+ insoluble, ++ parcialmente soluble, +++soluble

4.1.1.- Espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo medio del ligante TTP y del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl se obtienen en pastilla de KBr.

En la *tabla 2* se presentan las bandas características del TTP y las del isómero *trans*-[Rh Cl₂TTP]Cl. El espectro de infrarrojo medio del ligante TTP se presentan en las *figuras 13*.

Tabla 2.- Datos de I.R.

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)	
	TTP	<i>trans</i> -[Rh Cl ₂ TTP]Cl
(S-)CH ₂ v	2852	2900
(S-)CH ₂ δ	1430	1422
C-S	674, 692	694
CH ₂ r	716	720

En el espectro de I.R. del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl (*figura 14*), se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones de elongación O-H del agua de cristalización en 3410 cm⁻¹ y las de deformación en 1630 cm⁻¹.

Las bandas correspondientes a la vibración de elongación de (S-)CH₂ se observan en 2900 cm⁻¹, y las de deformación correspondientes a (S-)CH₂ en 1422 cm⁻¹. Estas últimas señales están desplazadas con respecto a las del ligante libre, esto se puede tomar como evidencia de la coordinación del macrociclo a través de los grupos azufre. La banda que se asigna a las vibraciones de elongación de C-S aparecen en 694 cm⁻¹ y ligeramente desplazada con respecto a las del ligante.

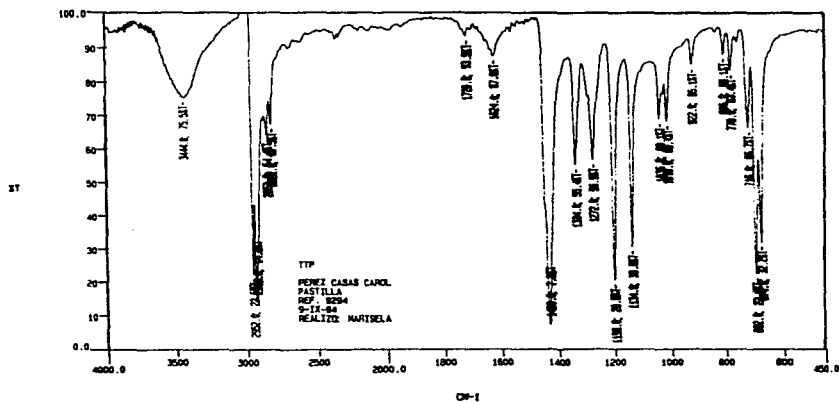


Figura 13.- Espectro de I.R. del ligante TTP en pastilla de KBr.

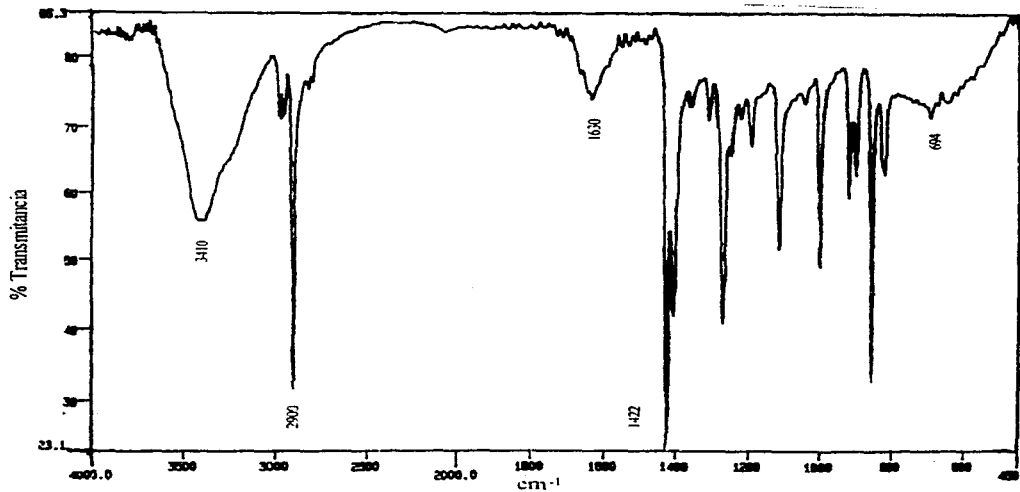


Figura 14.- Espectro de I.R. del isómero *trans*-[RhCl₂(TTP)]Cl, en pastilla de KBr.

4.1.2.- Espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C .

En la *figura 15a* se presenta el espectro de RMN- ^1H del ligante TTP libre, obtenido en DMSO- d_6 . En éste se observan tres conjuntos de señales⁽⁴⁴⁾, un quintuplete entre 1.7 y 1.86 ppm que integra para cuatro protones, un triplete entre 2.53 y 2.63 ppm que integra para doce protones y un singulete en 3.9 ppm que integra para cuatro protones.

El espectro de ^{13}C del TTP presentada en la *figura 15b*, se observan tres señales en: 28.687, 29.774, 29.967 ppm.

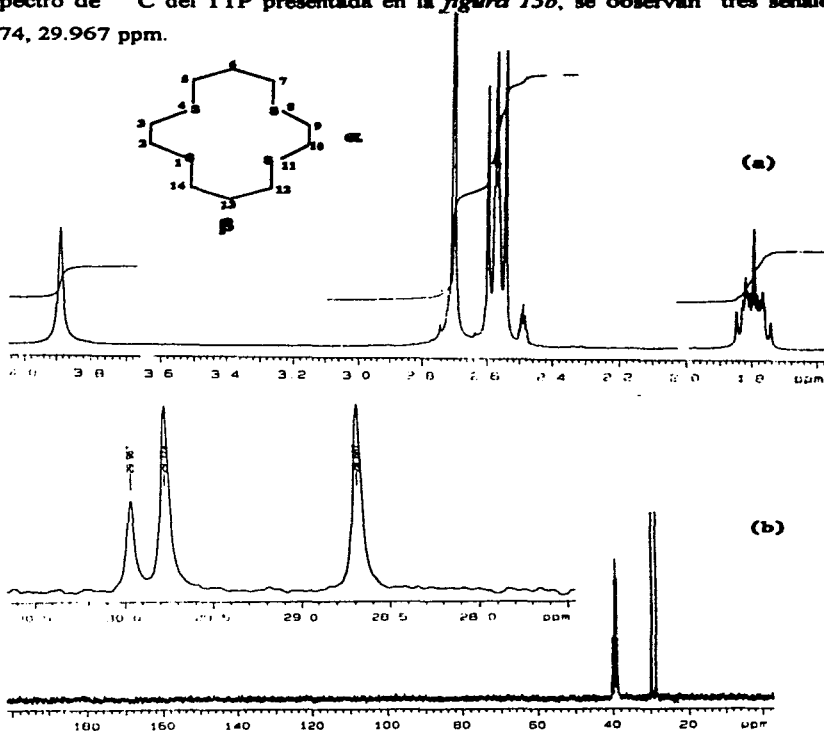


Figura 15.-a) Espectro de RMN- ^1H y b) Espectro de RMN- ^{13}C del ligante TTP, en DMSO- d_6 .

RESULTADOS Y DISCUSION

El quintuplete que aparece entre 1.7 y 1.86 ppm integra para cuatro protones, los que corresponden a los protones β del TTP. El triplete entre 2.53 y 2.63 ppm integra para doce protones y el singulete en 3.9 ppm integra para cuatro, éstos corresponden a los protones α . La señal en 28.687 ppm corresponde al carbono β , y las señales en 29.774, 29.967 ppm corresponden a los carbonos α respectivamente.

El espectro de RMN- ^1H del isómero *trans*- $[\text{RhCl}_2\text{TTP}]\text{Cl}$ (figura 16) se obtuvo en una mezcla DMSO- d_6 / CDCl_3 . Se observa en este espectro de RMN- ^1H un quintuplete entre 1.82 y 2.1 ppm, que integra para dos protones, los que se asignan a protones β del TTP. Además se observa entre 2.79 y 2.98 ppm un doblete y otro en 3.81 y 3.99 ppm, un multiplete entre 3.20 y 3.38 y otro entre 3.5 y 3.62 ppm, este conjunto de señales integra para dieciocho protones, los que se asignan a los protones α y a dos protones β del TTP.

En la tabla 3, se han reunido los desplazamientos químicos (ppm) observado en el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, para el isómero *trans*.

Tabla 3.- Datos de RMN- ^1H

Compuesto	δ (ppm)	Asignación
<i>trans</i> - $[\text{RhCl}_2\text{TTP}]\text{Cl}$	1.82 (q) 2H	H (β) TTP
	2.8 (d) 6H	H (β ,5,7,12,14,2,) TTP
	3.25 (m) 4H	
	3.6 (m) 4H	H(2,3,9,10) TTP
	3.9 (d) 4H	

d=doblete, q=quintuplete, m=multiplete.

Las características del espectro de este isómero distintas a las del ligante libre indican que el macrociclo en el compuesto presenta una alta simetría debido a la conformación que adquirió al coordinarse. La equivalencia de ambientes químicos⁽⁴⁹⁾ en los protones del macrociclo sólo puede ser posible al tener éste los cuatro átomos de azufre coordinados.

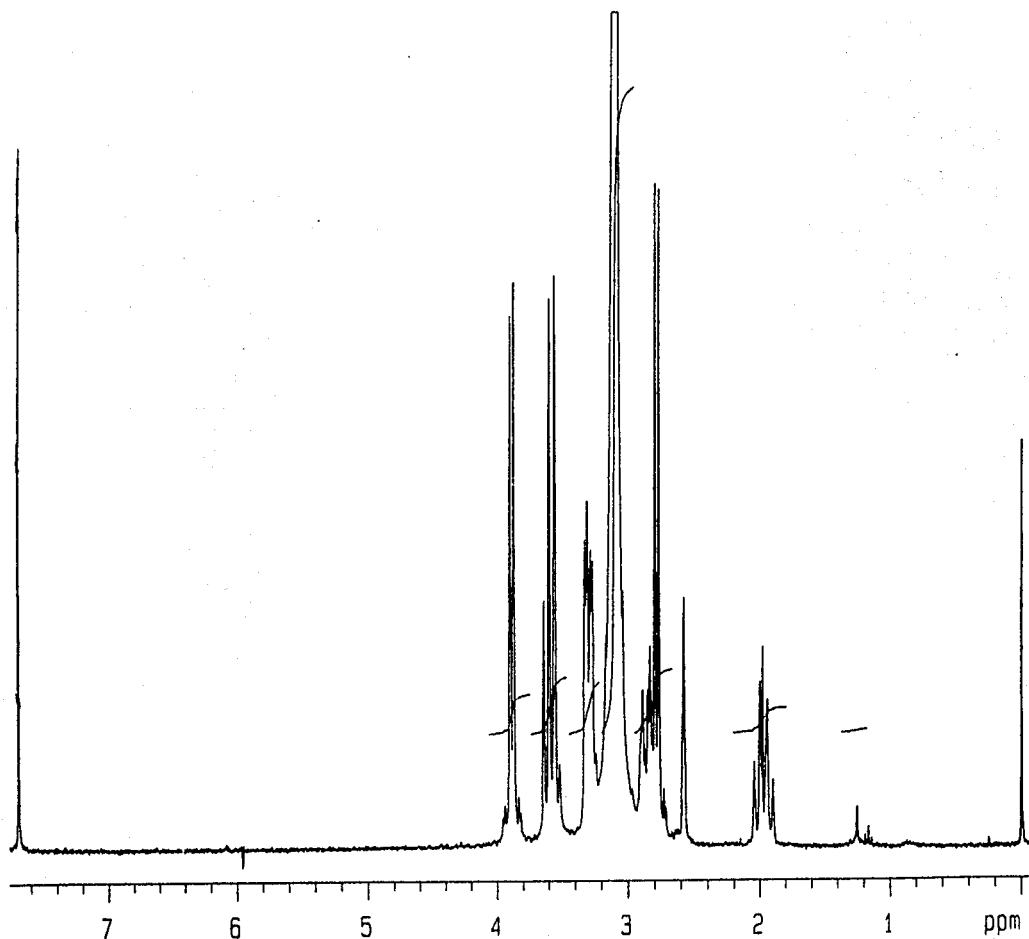


Figura 16.- Espectro de RMN-¹H en mezcla DMSO-d₆/CDCl₃ del isómero *trans*-[RhCl₂(TTP)Cl]

4.1.3.- Determinación de la estructura cristalina del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl mediante difracción de rayos X.

El crecimiento de cristales únicos, nos permitió realizar el estudio de la estructura cristalina y molecular del compuesto.

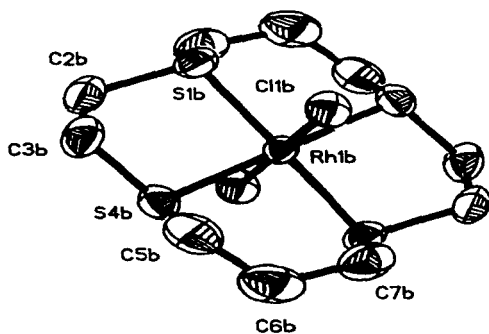
En la *figura 17* se muestran dos vista estereoquímicas del catión del complejo y el empaquetamiento del cristal se muestra en la *figura 18*.

La estructura consiste de cationes de [RhCl₂TTP]⁺ y aniones Cl⁻. Se observa que los cloros se encuentran en posición *trans* entre sí, por lo tanto el compuesto obtenido se trata del isómero *trans* de [RhCl₂TTP]⁺, y se observa además la presencia de dos moléculas de agua de cristalización. Del empaquetamiento (*figura 18*) se observa que las especies de rodio están puenteadas por hidrógenos y alternadamente existen moléculas de aguas unidas por puentes de hidrógeno entre sí. En el compuesto, el TTP se coordina de manera endodentada.

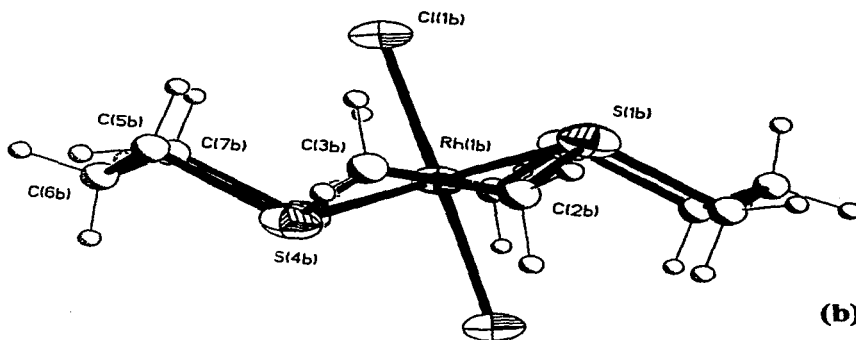
En la *tabla 5* se presentan los datos generales del compuesto. Las coordenadas atómicas se presentan en la *tabla 6*, las distancias y ángulos de enlace se presenta en la *tabla 7* y *8* respectivamente.

Tabla 5.-Datos generales del compuesto:

Fórmula empírica	C ₁₀ H ₂₄ RhCl ₂ S ₄ O ₂
Color	Amarillo
Tamaño del cristal (mm)	0.50*.40*.34
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	p2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unitaria	a= 14.039(2) Å b= 7.070(2) Å c= 23.049(2) Å β= 107.55(2)°
Volumen	2181.3(4) Å ³
Z	4
Peso fórmula	511.87
Densidad(calc).	1.782 g/m ³
Coefficiente de absorción	1.667 mm ⁻¹
F(000)	1188



(a)



(b)

Figura 17.- Vistas estereoquímicas del isómero *trans*- [RhCl₂TTP]Cl.

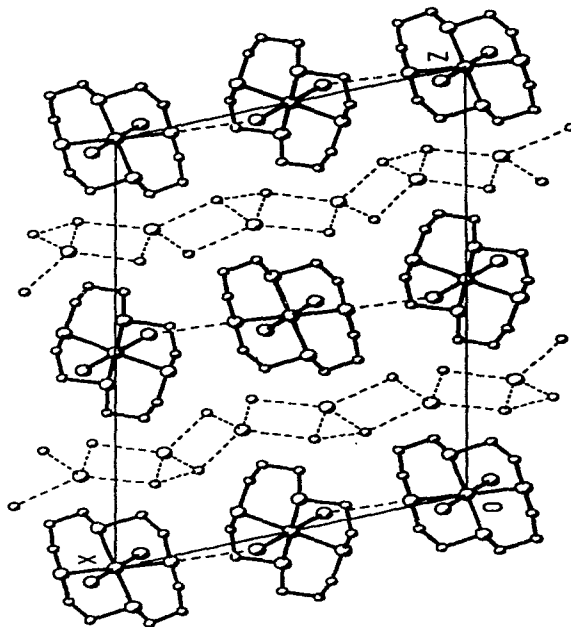


Figura 18- Empaquetamiento cristalino del isómero *trans*- $[\text{RhCl}_2\text{TTP}]\text{Cl}$.

Tabla 6.- Coordenadas atómicas.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1A)	0	0	0	20(1)
Cl(1A)	-698(1)	-2824(2)	217(1)	36(1)
S(1A)	-497(1)	-997(2)	-1003(1)	32(1)
C(2A)	726(4)	-1401(9)	-1102(3)	39(2)
C(3A)	1338(4)	-2615(8)	-572(3)	35(2)
S(4A)	1569(1)	-1248(2)	123(1)	28(1)
C(5A)	1793(4)	-2929(9)	746(3)	39(2)
C(6A)	1908(5)	-1866(11)	1348(3)	47(2)
C(7A)	955(5)	-1108(11)	1454(3)	47(2)
Rh(1B)	5000	0	0	23(1)
Cl(1B)	4063(1)	-2422(2)	263(1)	35(1)
S(1B)	5235(1)	-2140(2)	-706(1)	34(1)
C(2B)	6547(4)	-2738(9)	-339(3)	41(2)
C(3B)	6709(4)	-3131(8)	333(3)	43(2)
S(4B)	6488(1)	-958(2)	698(1)	33(1)
C(5B)	6160(5)	-1754(10)	1359(3)	45(2)
C(6B)	5792(5)	-127(12)	1667(3)	50(2)
C(7B)	4761(5)	705(10)	1364(3)	46(2)
Cl(3A)	1018(2)	4549(4)	2296(1)	79(1)
Cl(3B)	8635(3)	9797(7)	2427(2)	129(2)
O(1)	4321(6)	5963(13)	2006(4)	86(3)
O(2)	2903(5)	3003(13)	1932(4)	78(3)
O(3)	8904(6)	6404(12)	1761(3)	74(3)
O(4)	7620(5)	3430(11)	1845(4)	75(3)

Tabla 7.- Distancias de enlace.

Rh(1A)-Cl(1A)	2.344 (1)	Rh(1A)-S(1A)	2.315 (1)
Rh(1A)-S(4A)	2.310 (1)	Rh(1A)-Cl(1C)	2.344 (1)
Rh(1A)-S(1AA)	2.315 (1)	Rh(1A)-S(4AA)	2.310 (1)
S(1A)-C(2A)	1.821 (7)	S(1A)-C(7AA)	1.818 (7)
C(2A)-H(2AA)	0.960	C(2A)-H(2AB)	0.960
C(2A)-C(3A)	1.529 (8)	C(3A)-H(3AA)	0.960
C(3A)-H(3AB)	0.960	C(3A)-S(4A)	1.814 (6)
S(4A)-C(5A)	1.816 (6)	C(5A)-H(5AA)	0.960
C(5A)-H(5AB)	0.960	C(5A)-C(6A)	1.542 (10)
C(6A)-H(6AA)	0.960	C(6A)-H(6AB)	0.960
C(6A)-C(7A)	1.527 (11)	C(7A)-H(7AA)	0.960
C(7A)-H(7AB)	0.960	C(7A)-S(1AA)	1.818 (7)
Rh(1B)-Cl(1B)	2.348 (1)	Rh(1B)-S(1B)	2.317 (2)
Rh(1B)-S(4B)	2.320 (1)	Rh(1B)-Cl(1D)	2.348 (1)
Rh(1B)-S(1BA)	2.317 (2)	Rh(1B)-S(4BA)	2.320 (1)
S(1B)-C(2B)	1.829 (6)	S(1B)-C(7BA)	1.825 (7)
C(2B)-H(2BA)	0.960	C(2B)-H(2BB)	0.960
C(2B)-C(3B)	1.522 (10)	C(3B)-H(3BA)	0.960
C(3B)-H(3BB)	0.960	C(3B)-S(4B)	1.822 (7)
S(4B)-C(5B)	1.811 (8)	C(5B)-H(5BA)	0.960
C(5B)-H(5BB)	0.960	C(5B)-C(6B)	1.521 (11)
C(6B)-H(6BA)	0.960	C(6B)-H(6BB)	0.960
C(6B)-C(7B)	1.523 (10)	C(7B)-H(7BA)	0.960
C(7B)-H(7BB)	0.960	C(7B)-S(1BA)	1.825 (7)

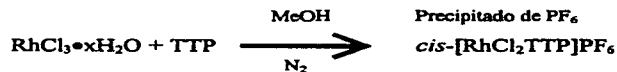
RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 8.- Angulos de enlace.

Cl (1A) -Rh (1A) -S (1A)	86.2 (1)	Cl (1A) -Rh (1A) -S (4A)	95.3 (1)
S (1A) -Rh (1A) -S (4A)	89.7 (1)	Cl (1A) -Rh (1A) -Cl (1C)	180.0 (1)
S (1A) -Rh (1A) -Cl (1C)	93.8 (1)	S (4A) -Rh (1A) -Cl (1C)	84.7 (1)
Cl (1A) -Rh (1A) -S (1AA)	93.8 (1)	S (1A) -Rh (1A) -S (1AA)	180.0 (1)
S (4A) -Rh (1A) -S (1AA)	90.3 (1)	Cl (1C) -Rh (1A) -S (1AA)	86.2 (1)
Cl (1A) -Rh (1A) -S (4AA)	84.7 (1)	S (1A) -Rh (1A) -S (4AA)	90.3 (1)
S (4A) -Rh (1A) -S (4AA)	180.0 (1)	Cl (1C) -Rh (1A) -S (4AA)	95.3 (1)
S (1AA) -Rh (1A) -S (4AA)	89.7 (1)	Rh (1A) -S (1A) -C (2A)	99.3 (2)
Rh (1A) -S (1A) -C (7AA)	105.7 (2)	C (2A) -S (1A) -C (7AA)	103.9 (3)
S (1A) -C (2A) -H (2AA)	110.1 (2)	S (1A) -C (2A) -H (2AB)	110.2 (2)
H (2AA) -C (2A) -H (2AB)	108.5 (1)	S (1A) -C (2A) -C (3A)	108.2 (5)
H (2AA) -C (2A) -C (3A)	109.3 (3)	H (2AB) -C (2A) -C (3A)	110.6 (3)
C (2A) -C (3A) -H (3AA)	110.7 (4)	C (2A) -C (3A) -H (3AB)	109.1 (3)
H (3AA) -C (3A) -H (3AB)	108.4 (1)	C (2A) -C (3A) -S (4A)	108.4 (4)
H (3AA) -C (3A) -S (4A)	110.4 (2)	H (3AB) -C (3A) -S (4A)	109.9 (2)
Rh (1A) -S (4A) -C (3A)	100.6 (2)	Rh (1A) -S (4A) -C (5A)	106.2 (2)
C (3A) -S (4A) -C (5A)	107.0 (3)	S (4A) -C (5A) -H (5AA)	109.5 (2)
S (4A) -C (5A) -H (5AB)	109.8 (2)	H (5AA) -C (5A) -H (5AB)	108.3 (1)
S (4A) -C (5A) -C (6A)	109.8 (5)	H (5AA) -C (5A) -C (6A)	110.0 (3)
H (5AB) -C (5A) -C (6A)	109.4 (4)	C (5A) -C (6A) -H (6AA)	107.5 (4)
C (5A) -C (6A) -H (6AB)	108.4 (3)	H (6AA) -C (6A) -H (6AB)	107.3 (1)
C (5A) -C (6A) -C (7A)	117.2 (5)	H (6AA) -C (6A) -C (7A)	107.3 (4)
H (6AB) -C (6A) -C (7A)	108.8 (4)	C (6A) -C (7A) -H (7AA)	109.4 (3)
C (6A) -C (7A) -H (7AB)	108.9 (4)	H (7AA) -C (7A) -H (7AB)	108.1 (1)
C (6A) -C (7A) -S (1AA)	111.8 (5)	H (7AA) -C (7A) -S (1AA)	109.3 (2)
H (7AB) -C (7A) -S (1AA)	109.2 (2)	Cl (1B) -Rh (1B) -S (1B)	85.1 (1)
Cl (1B) -Rh (1B) -S (4B)	93.8 (1)	S (1B) -Rh (1B) -S (4B)	90.4 (1)
Cl (1B) -Rh (1B) -Cl (1D)	180.0 (1)	S (1B) -Rh (1B) -Cl (1D)	94.9 (1)
S (4B) -Rh (1B) -Cl (1D)	86.2 (1)	Cl (1B) -Rh (1B) -S (1BA)	94.9 (1)
S (1B) -Rh (1B) -S (1BA)	180.0 (1)	S (4B) -Rh (1B) -S (1BA)	89.6 (1)
Cl (1D) -Rh (1B) -S (1BA)	85.1 (1)	Cl (1B) -Rh (1B) -S (4BA)	86.2 (1)
S (1B) -Rh (1B) -S (4BA)	89.6 (1)	S (4B) -Rh (1B) -S (4BA)	180.0 (1)
Cl (1D) -Rh (1B) -S (4BA)	93.8 (1)	S (1BA) -Rh (1B) -S (4BA)	90.4 (1)
Rh (1B) -S (1B) -C (2B)	99.4 (2)	Rh (1B) -S (1B) -C (7BA)	104.9 (2)
C (2B) -S (1B) -C (7BA)	104.9 (3)	S (1B) -C (2B) -H (2BA)	109.8 (2)
S (1B) -C (2B) -H (2BB)	109.5 (2)	H (2BA) -C (2B) -H (2BB)	108.4 (1)
S (1B) -C (2B) -C (3B)	109.5 (5)	H (2BA) -C (2B) -C (3B)	109.7 (3)
H (2BB) -C (2B) -C (3B)	109.9 (3)	C (2B) -C (3B) -H (3BA)	110.6 (3)
C (2B) -C (3B) -H (3BB)	109.5 (3)	H (3BA) -C (3B) -H (3BB)	108.4 (1)
C (2B) -C (3B) -S (4B)	108.7 (4)	H (3BA) -C (3B) -S (4B)	110.0 (2)
H (3BB) -C (3B) -S (4B)	109.6 (2)	Rh (1B) -S (4B) -C (3B)	99.8 (2)
Rh (1B) -S (4B) -C (5B)	105.7 (2)	C (3B) -S (4B) -C (5B)	104.4 (3)
S (4B) -C (5B) -H (5BA)	109.3 (2)	S (4B) -C (5B) -H (5BB)	109.0 (2)
H (5BA) -C (5B) -H (5BB)	108.0 (1)	S (4B) -C (5B) -C (6B)	111.5 (5)
H (5BA) -C (5B) -C (6B)	110.0 (3)	H (5BB) -C (5B) -C (6B)	109.1 (4)
C (5B) -C (6B) -H (6BA)	107.5 (4)	C (5B) -C (6B) -H (6BB)	107.3 (4)
H (6BA) -C (6B) -H (6BB)	107.1 (1)	C (5B) -C (6B) -C (7B)	119.2 (5)
H (6BA) -C (6B) -C (7B)	107.8 (4)	H (6BB) -C (6B) -C (7B)	107.4 (4)

4.1.4.- Mecánismo propuesto para la obtención del compuesto *trans*-[RhCl₂TTP]Cl

La síntesis del isómero *cis* y su caracterización por análisis elemental, I.R., rayos X y estudio electroquímico ha sido reportada por Schröder y Blake⁽⁴⁶⁾. La ruta de síntesis reportada para el para obtener el isómero *cis* se presenta a continuación:



La ruta de síntesis que se siguió en este trabajo para obtener el isómero *trans* se esquematiza en la *figura 19*:

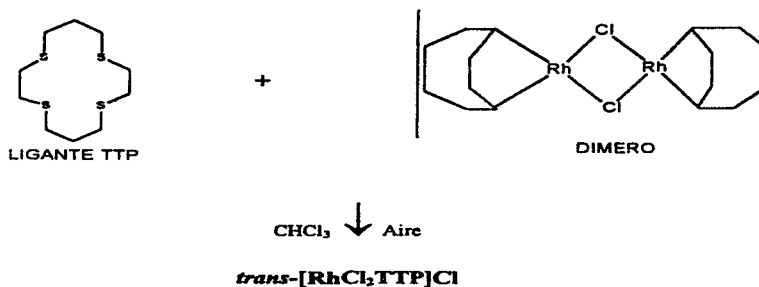


Figura 19.- Esquema de reacción para la obtención del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl

RESULTADOS Y DISCUSION

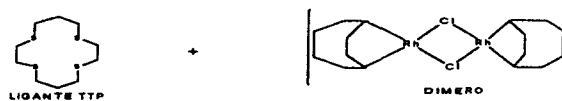
Se puede observar que se obtiene el isómero *cis* mediante sustitución directa al rodio(III), en cambio el isómero *trans* se obtiene a través de una reacción de adición oxidativa al rodio(I).

El mecanismo que proponemos es que primeramente se rompe la unidad dimérica formándose así el monómero⁽³⁴⁾ $[Rh(TTP)]^+$, debido a la baja acidez π de los átomos de azufre, la basicidad σ del Rh(I) y la conformación que presenta el macrociclo (plano cuadrado), y ya que los pares electrónicos del azufre están dirigidos hacia el centro de la cavidad, existe una fuerte interacción entre ambas especies.

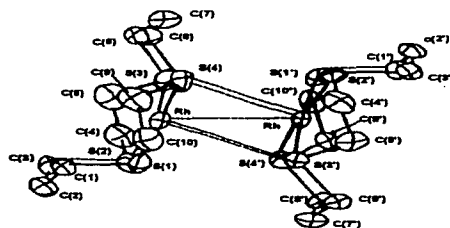
La alta nucleofilia que le confiere el ligante a este intermediario, provoca la adición oxidativa de los Cl^- en posición *trans* (debido a que en general los halógenos se adicionan oxidativamente en posición *trans*), siendo de mayor importancia el factor cinético que el termodinámico. Comúnmente los compuestos con geometría de plano cuadrado al sufrir adición oxidativa son transformados a compuestos con geometría octaédrica. Por la alta velocidad a la que se realiza la adición oxidativa, se estabiliza más fácilmente el isómero *trans* que el *cis*.

Proponemos que los Cl^- provienen de el medio ya que si no fuera así se hubiese obtenido el isómero *cis*, debido a que la adición oxidativa de disolventes no polares se da en posición *cis*.

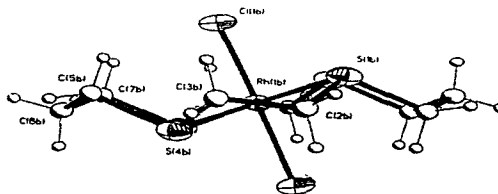
En la *figura 20* se presenta el mecanismo de reacción propuesto.



(1) Aire ↓ CHCl₃



(2) ↓ Cl⁻



1.- R rompimiento la unidad dimérica.

2.- Adición oxidativa de los dos Cl⁻.

3.- Estabilización del isómero *trans*.

Figura 20. Mecanismo de reacción propuesto para la estabilización del isómero *trans*-[RhCl₂(TTP)]Cl

4.1.5.- Comparación de las RMN-¹H y distancias de enlace de los isómeros *cis* y *trans* [RhCl₂TTP]⁺.

Con el fin de comparar a través de resonancia magnética de hidrógeno a los isómeros *cis* y *trans* cuando no se cuente con rayos X se realizó el estudio por resonancia magnética nuclear de próton del isómero *cis*-[Rh Cl₂TTP]PF₆.

El espectro de RMN-¹H del isómero *cis*-[RhCl₂TTP]PF₆ se obtuvo en una mezcla DMSO-*d*₆/CDCl₃. En la *tabla 9* se han reunido los desplazamientos químicos (ppm) observados en el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno de este isómero.

Tabla 9.- Datos de RMN-¹H

Compuesto	δ (ppm)	Asignación
<i>cis</i> -[Rh(TTP)Cl ₂]PF ₆	2.2(q) 4H	H(6,13)TTP
	2.8(d) 6H	H(5,7,12,14)TTP
	3.25(m) 2H	
	3.4(m) 2H	H(2,3,9,10) TTP
	3.5(d) 4H	
	3.7(d) 2H	

En la *figura 21a.* se encuentran el espectro de RMN-¹H del isómero *trans* y en la *figura 21b.* el del isómero *cis*.

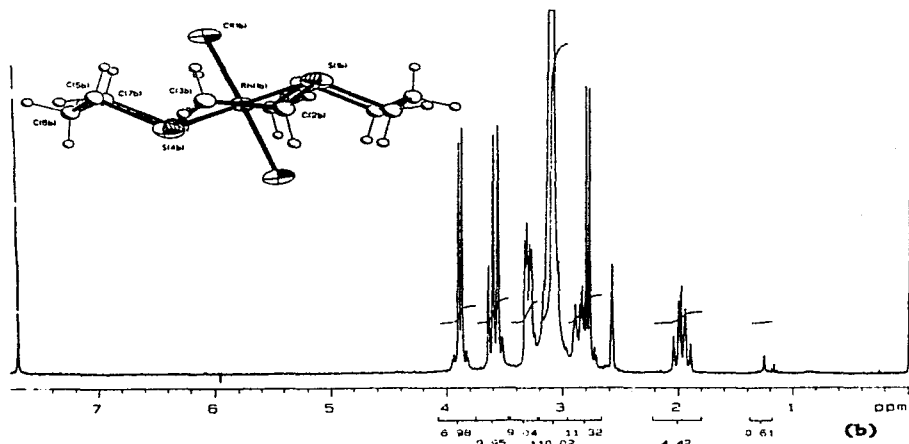
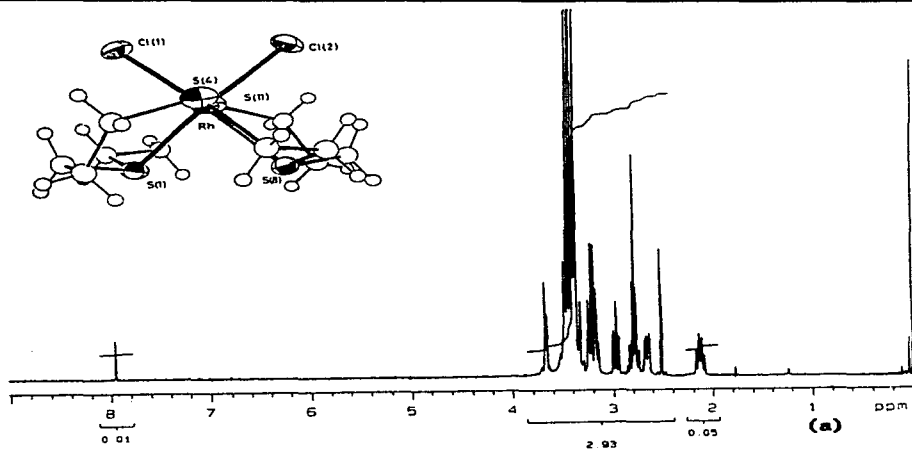


Figura 21.- a) RMN-¹H del isómero *cis*, b) RMN-¹H del isómero *trans*, en mezcla DMSO-d₆/CDCl₃.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se observa que el espectro del isómero *trans* presenta más simetría que el del isómero *cis* por lo tanto se observan menos señales en el isómero *trans*. Sin embargo la diferencia más contundente entre los espectros se observa en el desplazamiento químico (ppm) en la región donde aparece el quintuplete correspondiente a los cuatro protones β del TTP. En el isómero *trans* el quintuplete aparece entre 1.8 y 2 ppm y en el isómeros *cis* entre 2.1 y 2.2 ppm.

Se realiza también la comparación de las distancias de enlace entre los isómeros *cis* y *trans* en la *tabla 10* se presentan una comparación entre las distancias Rh-S del isómero *cis*-[RhCl₂TTP]PF₆ y *trans*-[RhCl₂TTP]Cl. En ésta se observa que el valor de la distancia rodio-S(1) es mayor para el *trans* y la distancia rodio-S(4) es mayor en el *cis*.

Tabla 10.- Distancias metal-S del isómero *cis*-[RhCl₂TTP]⁺(46) y *trans*-[RhCl₂TTP]⁺

	<i>cis</i> -[RhCl ₂ TTP] ⁺	<i>trans</i> -[RhCl ₂ TTP] ⁺
Rh-S(1)	2.2870	2.315
Rh-S(4)	2.3275	2.310

El isómero *cis*-[RhCl₂TTP]⁺ ha sido previamente reportado^(46,50). En la literatura se encuentran reportados múltiples artículos donde dejan ver que en macrociclos de 12 y 14 miembros existe preferencia por la formación de especies octaédricas *cis*-dicloro, argumentando que el tamaño de la cavidad es pequeño comparado con los de igual número de miembros del tipo aza y que el radio de Van der Waals del S es mayor comparado con el del N. Así ha sido posible la obtención de isómeros *trans* pero solo con análogos de tipo aza^(40,44) del mismo tamaño. Por lo anterior se decía que la complejación con macrociclos de 12 y 14 miembros de los iones metálicos del grupo del platino⁽³⁴⁾ solamente se podía realizar en forma ecuatorial. Sin embargo en el trabajo realizado en esta tesis se ha logrado estabilizar y aislar al isómero *trans*-[RhCl₂TTP]⁺, cambiando la ruta de síntesis. Cabe mencionar que este compuesto se había observado electroquímicamente, sin embargo no se había logrado estabilizar.

4.1.6.- Isomerización *trans-cis*

Anteriormente se discutió el isómero *trans*, sin embargo es conveniente comentar que se sintetizó otro compuesto siguiendo la misma ruta de síntesis pero con diferente tiempo de cristalización.

De la segunda síntesis se obtuvo un monocristal el cual presentó los mismos parámetros de hkl que el primero, sin embargo el espectro de RMN-¹H es diferente. Lo anterior nos hace pensar que tal vez el efecto de la cantidad de disolvente es importante.

Después de varios meses se obtuvo el espectro de RMN-¹H (figura 22) de una solución del isómero obtenido en la primer síntesis, se pudo observar en éste señales del isómero *cis* y del *trans*, tales como los multipletes que se presentan en 3.61 ppm y 3.81 ppm, el primero corresponde al isómero *cis* y el segundo al isómero *trans*. Otras señales comparables son los multipletes entre 1.85 ppm y 2.10 ppm, el primero corresponde al isómero *trans* y el segundo al isómero *cis*. Por lo anterior proponemos que el isómero *trans* se isomeriza al isómero *cis*.

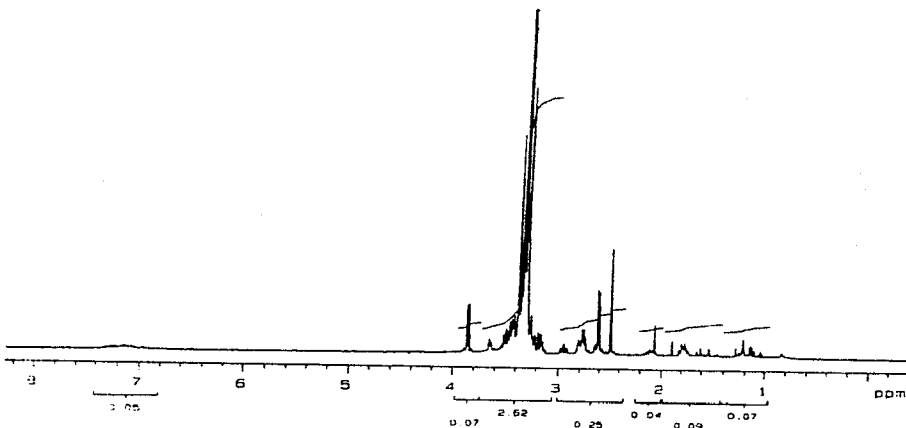


Figura 22.- Espectro de RMN-¹H en mezcla de DMSO-d₆/CDCl₃

4.1.7.- Voltamperometría de barrido triangular (V. cíclica)

La metodología establecida para los estudios electroquímicos permite eliminar completamente las señales de humedad y oxígeno, obteniendo un intervalo de potenciales muy amplio (dominio de electroactividad) para el estudio de nuestro sistema. Cabe mencionar que la ausencia de humedad amplía substancialmente el dominio de electroactividad asegurando también la ausencia de posibles reacciones acopladas con agua de especies generadas al electrodo.

Con el fin de establecer un sistema de referencia que considere las condiciones experimentales características de nuestro sistema se lleva a cabo el estudio voltamperométrico del ferroceno (Fc) en el electrólito soporte, utilizado en nuestro estudio.

En la *figura 23* se presenta el voltamperograma típico de una solución de electrólito soporte con ferroceno, en donde el barrido de potencial es iniciado en sentido catódico. El barrido en sentido anódico es idéntico al anterior y en ambos casos no se observa la presencia de señales que interfieran en los experimentos posteriores. Aparece la señal correspondiente a la oxidación de ferroceno Fc y la de reducción del ferricinio (Fc⁺) formado durante el barrido de potencial anódico. De estos picos se calcula el potencial formal del sistema Fc⁺-Fc de la siguiente manera, de acuerdo a lo reportado por Kissinger⁽⁵¹⁾.

$$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} = E^{\circ}_{Fc^+/Fc}$$

En donde E_{pa} y E_{pc} corresponde a los potenciales de pico anódico y catódico respectivamente. El valor del potencial formal es de 0.40 V/Ag^o.

Todos los valores de potencial que se reportan para los compuestos estudiados están referidos al sistema ferricinio-ferroceno (Fc⁺-Fc), de acuerdo a la IUPAC. Entonces el intervalo de electroactividad del electrólito en estas condiciones es de -3.10 a 2.90 V/Fc⁺-Fc.

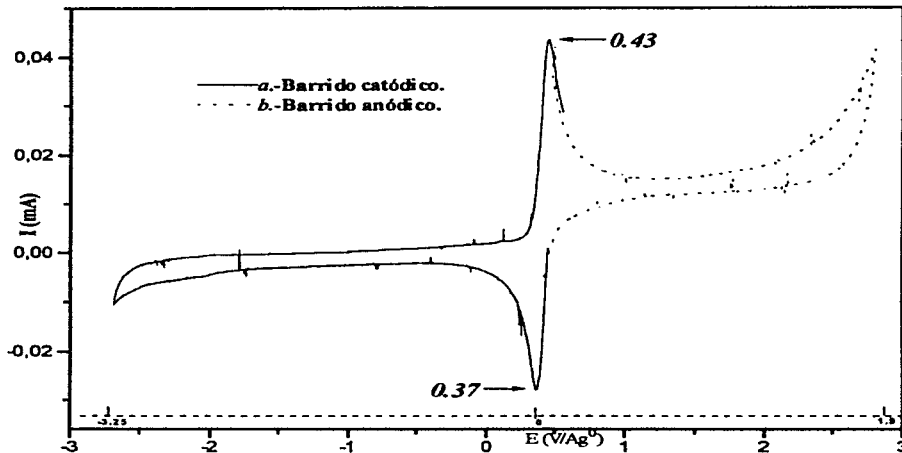


Figura 23.- Voltamperograma de la solución de electrolito soporte y del sistema ferroceno-ferricinio

4.1.7.1.- Voltamperometría cíclica del ligante TTP.

Antes de llevar a cabo el estudio voltamperométrico y con la intención de realizar una asignación correcta de los compuestos sintetizados en la presente tesis, se caracteriza el ligante TTP. Debido a que el potencióstato empleado sólo permite el estudio en ventanas de potenciales con un máximo de 4 V, el estudio del ligante y de todos los compuestos se realiza en dos partes.

Se trabaja con una concentración aproximada de 0.01 M del ligante TTP, iniciando todos los barridos de potencial en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$).

La primera parte se realiza el estudio en un intervalo de potencial de -3.10 a 0.70 V/ $Fc^+ - Fc$. En la figura 24a, se presenta el voltamperograma de barrido en sentido catódico del TTP, en este intervalo de potencial. En éste se observan dos señales de reducción, los potenciales de pico catódico son -2.15 y -2.48 V/ $Fc^+ - Fc$, para la primera y segunda reducción. El barrido en

sentido anódico (*figura 24b*) muestra una señal de reducción adicional en -1.48 V y no presenta señales de oxidación. Se observa que los potenciales de pico anódico para las señales de oxidación son muy similares para el barrido en sentido catódico y anódico.

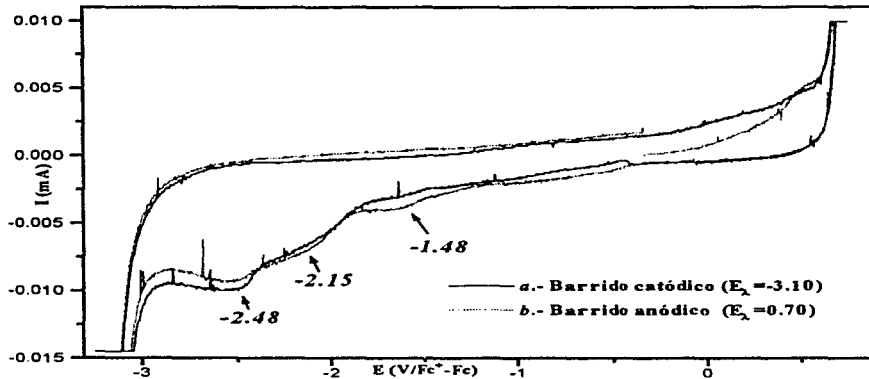


Figura 24.- Voltamperometría cíclica en e intervalo de potencial -3.10V \leftrightarrow 0.70 V del ligante TTP.

En la segunda parte del estudio el intervalo de potencial es de -2.10 a 1.9 V/ $\text{Fc}^+ - \text{Fc}$ (*figura 25*). La oxidación del TTP se caracteriza por tres señales, las que se encuentran en 0.95, 1.12 y 1.40 V/ $\text{Fc}^+ - \text{Fc}$. Debido a que el valor de la corriente para las señales de oxidación del TTP es grande comparado con las señales de reducción, sugeriría que la oxidación se realiza a través de un proceso de adsorción. Así mismo es posible proponer que el pico catódico de -1.48 V/ $\text{Fc}^+ - \text{Fc}$ corresponde a la reducción de los productos de oxidación formados en el barrido directo (*figura 25a*), ya que cuando el barrido se inicia en dirección catódica (*figura 25b*), este pico no aparece.

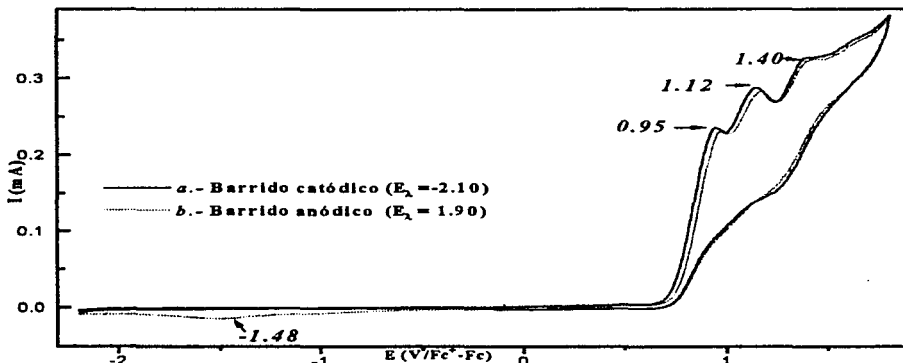


Figura 25.- Voltamperometría cíclica en el intervalo de potencial $-2.10\text{V} \leftrightarrow 1.90\text{ V}$ del ligante TPP.

Para asociar la señal de -1.48 V a un pico de oxidación previo se obtienen los voltamperogramas con potenciales de inversión anódico (E_a) variable, los cuales son: $1.2, 0.97, 0.84\text{ V}$ (figura 26).

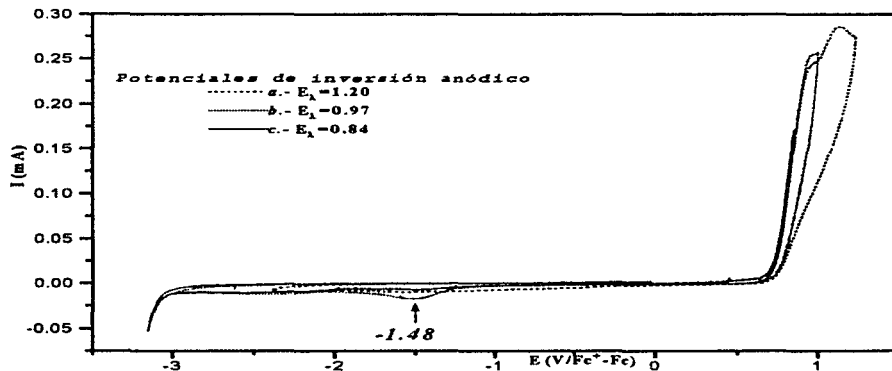


Figura 26.- Voltamperometría cíclica del TPP, con potencial de inversión (E_a) variable.

Con base a las observaciones hechas de la *figura 26*, se establece que la señal de -1.48 V/Fc⁺-Fc, corresponde al producto de oxidación del ligante que se lleva a cabo en 0.95 V/Fc⁺-Fc.

4.1.7.2.- Voltamperometría cíclica del isómero *cis*-[RhCl₂TTP]PF₆

Para corroborar las propiedades de este sistema y reproducir los datos reportados⁽⁴⁶⁾ se realiza el estudio voltamperométrico del *cis*-[RhCl₂TTP]PF₆.

Se trabaja con una concentración aproximada de 0.003 M debido a que el compuesto es parcialmente soluble en acetonitrilo, iniciando todos los barridos en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$). La primera parte del estudio voltamperométrico se realiza en el intervalo de potenciales de -3.10 a 0.70 V/Fc⁺-Fc. En la *figura 27a*, se presenta la voltamperometría cíclica de barrido en sentido catódico. En éste se observan dos señales de reducción, en -1.10 y en -2.8 V/Fc⁺-Fc. En la *figura 27b*, se presenta el voltamperograma de barrido en sentido anódico. La oxidación del compuesto se caracteriza por dos señales, la primera es una pequeña onda en -0.95 V/Fc⁺-Fc y la segunda en -0.32 V/Fc⁺-Fc.

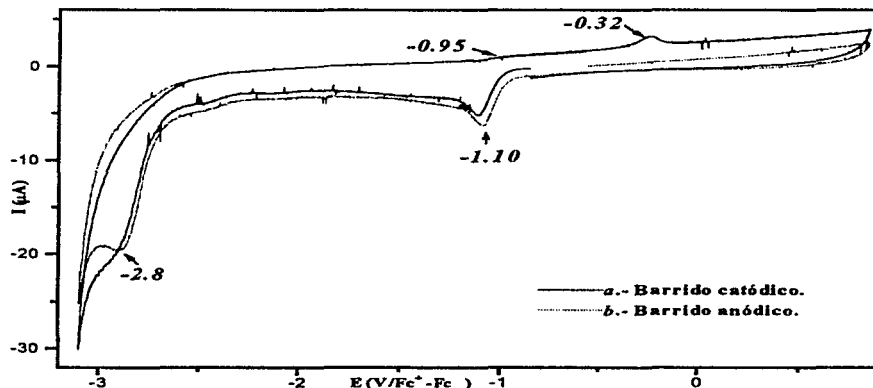


Figura 27.- Voltamperometría cíclica del isómero *cis*-[Rh(TTP)Cl₂]PF₆ en el intervalo de potencial $-3.10 \leftrightarrow 0.70$ V

La segunda parte del estudio se realiza con la finalidad de asociar las señales de -0.95 y -0.32 V /Fc⁺-Fc a uno o más picos de reducción previos. Se obtienen los voltamperogramas con potenciales de inversión catódico (E_{λ}) variable (figura 28).

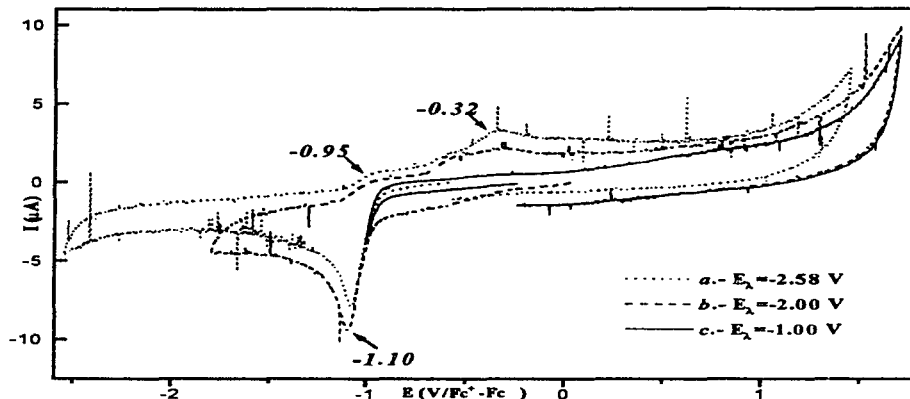


Figura 28.- Voltamperometría cíclica del isómero *cis*-[Rh Cl₂TTP] PF₆, con potencial de inversión (E_{λ}) variable.

En la figura 28 se observa que las señales de oxidación desaparecen cuando $E_{\lambda} = -1.00$ V/Fc⁺-Fc, de acuerdo a lo reportado por Schröder y Blake⁽⁴⁶⁾. La señal de reducción en -1.10 V/Fc⁺-Fc se asigna a la reacción de $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$, la pequeña onda que se observa en -0.95 V/Fc⁺-Fc se asigna a la oxidación $Rh^{II} \rightarrow Rh^{III}$, la forma de la señal sugiere una reacción química acoplada. La posible explicación es la generación de Rh^{II} en el sistema con la pérdida de un ion cloruro. Dada la gran reactividad del Rh^{II} , se forma un nuevo producto cuya oxidación es consecuencia de la señal que se observa en -0.32 V/Fc⁺-Fc.

Adicionalmente a lo reportado se observa una señal en -2.80 V/Fc⁺-Fc, posiblemente debida a la reducción del ligante. El desplazamiento con respecto al ligante libre (tabla 11), sugiere el efecto de la coordinación al metal. Debido a que el valor de la corriente para la señal

de oxidación del ligante es grande comparado con las demás señales, sugeriría que el proceso se lleva a cabo a través de un proceso de adsorción.

Tabla 11.- Potenciales de reducción del TTP coordinado y libre.

Potenciales de reducción [E (V/Fc⁺-Fc)]	
<i>cis</i> -[Rh Cl₂TTP]PF₆	TTP
-2.80	-2.48

Los voltamperogramas a potenciales de inversión catódico (E_{λ}) variable permiten establecer que las señales de oxidación en -0.95 y -0.32 V/Fc⁺-Fc) corresponden al producto de la reducción $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$. Con un potencial de inversión (E_{λ}) de -1.00 V/Fc⁺-Fc no se favorece la reducción $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$ y por tanto no existen especies que puedan sufrir oxidación, las señales desaparecen.

4.1.7.3.- Voltamperometría cíclica del isómero *trans*-[Rh Cl₂TTP]Cl.

El estudio voltamperométrico del nuevo compuesto sintetizado se realiza en en el presente inciso. La discusión de los resultados se basa en la discusión realizada sobre el TTP y el isómero *cis*. Se trabaja con una concentración aproximadamente de 0.0015 M, iniciando todos los barridos de potencial en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$).

La primera parte del estudio voltamperométrico del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl se efectúa en el intervalo de potencial de -3.10 a 0.70 V/Fc⁺-Fc. En la *figura 29a* se presenta el voltamperograma de barrido en sentido catódico, en éste se observan dos señales, una de oxidación en 0.97 V/Fc⁺-Fc y una de reducción en -2.86 V/Fc⁺-Fc. El barrido en sentido anódico (*figura 29b*) muestra la misma señal de reducción, sin embargo no aparece la señal de oxidación.

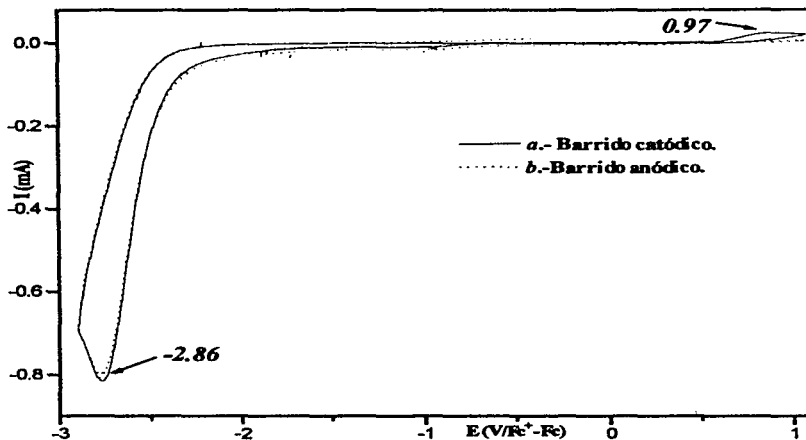


Figura 29.- Voltamperometría cíclica del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl.

Comparando los voltamperogramas para este isómero y el ligante libre, encontramos que la señal que correspondería a la reducción del ligante, en -2.86 y -2.48 V/Fc⁺-Fc para el compuesto y ligante respectivamente (tabla 12). Es posible atribuir el desplazamiento de la señal del ligante libre al efecto de coordinación al metal.

Tabla 12.- Potenciales de reducción del TTP coordinado y libre.

	<i>trans</i> -[RhCl ₂ TTP]Cl	TTP
Potencial de reducción E (V)	-2.86	-2.48

Dado que la señal de oxidación en 0.97 sólo aparece cuando el barrido se realiza en sentido catódico, para corroborar la posible relación entre las señales, se realiza un barrido en sentido catódico en un potencial de inversión (E₂) de -2.90 V/Fc⁺-Fc y manteniendo durante 60 segundos este potencial (figura 30b).

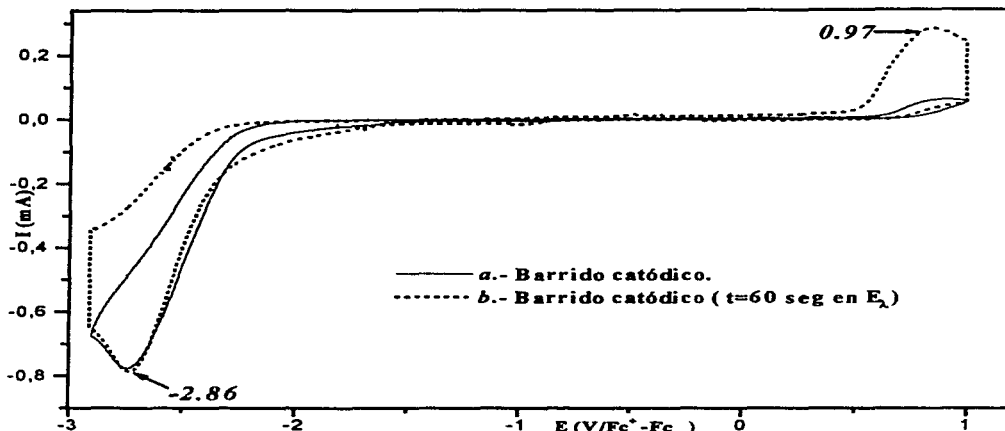


Figura 30.- Voltamperometría del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl.

Se observa en la *figura 30* que la señal de oxidación en 0.97 V/Fc⁺-Fc se incrementa debido a la generación al electrodo del producto de la reducción del ligante. Esto permite establecer que la señal de oxidación en 0.97 V/Fc⁺-Fc es consecuencia de la reducción al electrodo del ligante en -2.86 V/Fc⁺-Fc.

Debido a que el valor de la corriente para las señales en 0.97 y -2.86 V/Fc⁺-Fc es grande comparado con las demás, se sugiere un proceso de adsorción para las reacciones de oxidación y la reducción del ligante al electrodo.

Debido a que las señales anteriores presentan magnitudes de corriente muy grandes impiden la observación de las reacciones electroquímicas controladas por difusión. Se realiza el estudio voltamperométrico (*figura 31*) en el intervalo de potencial de -1.75 a 1.9 V/Fc⁺-Fc. Se observa una señal de reducción en -0.89 V y dos señales de oxidación en -0.74 y -0.34 V/Fc⁺-Fc.

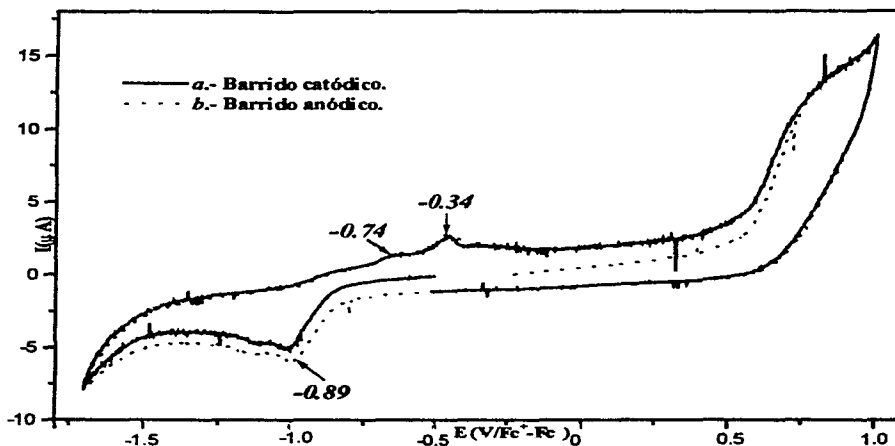


Figura 31.- Voltamperometría cíclica del isómero *trans*-[RhCl₂TTP]Cl, en el intervalo de potencial de -1.75V ⇌ 1.90 V.

La forma de las señales que se obtienen de los voltamperogramas para el barrido en sentido catódico y anódico, sugieren un comportamiento similar al del isómero *cis* (figura 28).

La señal de reducción en -0.89 V/Fc⁺-Fc, se asigna a la reducción $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$, y para corroborar que las señales de oxidación en -0.74 y -0.34 V/Fc⁺-Fc son consecuencia de esta reducción, como fue el caso en el sistema anterior, se realiza un estudio con potenciales de inversión (E_λ) catódico variable, lo que nos permitió corroborar la asignación. La señal en -0.74 V/Fc⁺-Fc se asigna a la oxidación $Rh^{II} \rightarrow Rh^{III}$ y la señal en -0.34 V/Fc⁺-Fc se asigna a la oxidación de l producto de la reacción química acoplada.

Se sabe que el valor de potencial indica la estabilidad relativa de los compuestos, con la finalidad de conocer la estabilidad entre los isómeros *cis* y *trans*, se presentan en las figuras 32 y 33 los voltamperogramas de barrido en sentido catódico y anódico de cada uno ellos.

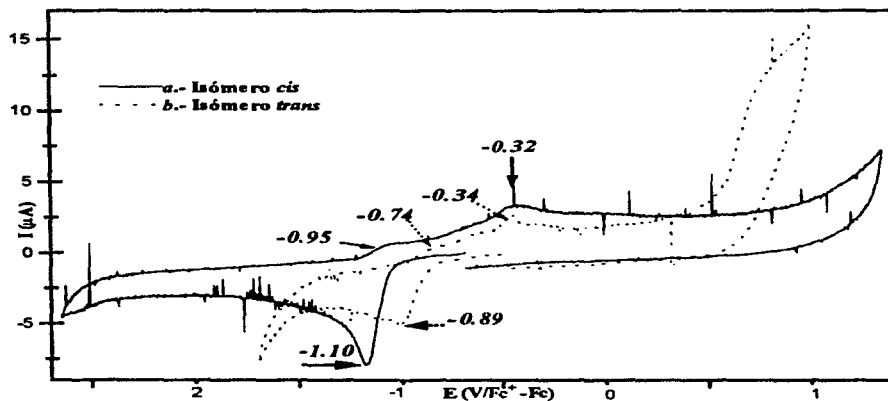


Figura 32.- Voltamperometría cíclica de los isómeros *cis* y *trans*- $[\text{RhCl}_2\text{TTP}]^+$, con barrido en sentido catódico.

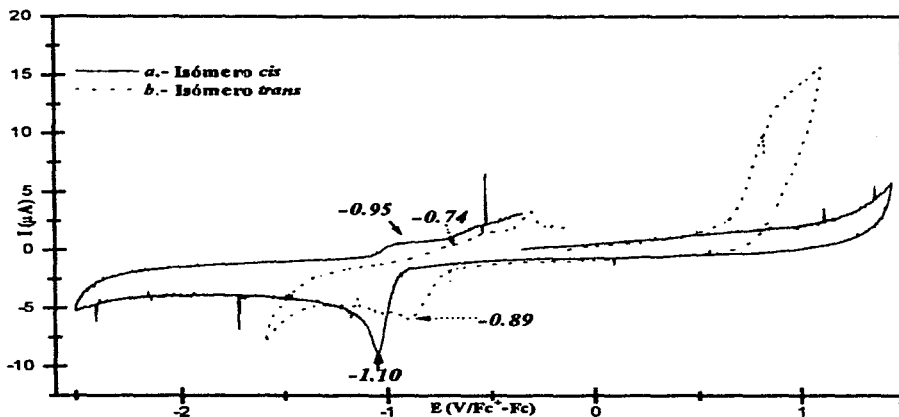


Figura 33.- Voltamperometría cíclica de los isómeros *cis* y *trans*- $[\text{RhCl}_2\text{TTP}]^+$, con barrido en sentido anódico.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las *tablas 13 y 14* se presentan los valores de potencial de pico para las señales de oxidación y reducción que se observan en cada isómero.

Tabla 13.- Potenciales de pico para la reducción de los isómeros *cis* y *trans*.

	Potenciales de reducción [E (V/Fc ⁺ -Fc)]	
	<i>cis</i> -[RhCl ₂ TTP]PF ₆	<i>trans</i> -[RhCl ₂ TTP]Cl
Rh^{III}→Rh^{II}	-1.10	-0.89
TTP coordinado	-2.80	-2.86

Tabla 14.- Potenciales de pico para la oxidación de los isómeros *cis* y *trans*.

	Potenciales de oxidación [E (V/Fc ⁺ -Fc)]	
	<i>cis</i> -[RhCl ₂ TTP]PF ₆	<i>trans</i> -[RhCl ₂ TTP]Cl
Rh^{II}→Rh^{III}	-0.95	-0.74
<i>Productos de la reacción acoplada</i>	-0.32	-0.34
TTP coordinado	-----	-1.37

De las *tablas 13 y 14* se observa que el valor de potencial de pico correspondiente a la reducción Rh^{III}→Rh^{II} en los isómeros *cis* y *trans*, ocurre en diferentes valores. En el isómero *cis* el valor es menor comparado con el del isómero *trans*, obteniendo una diferencia de 0.21 V/Fc⁺-Fc. Con lo anterior es posible establecer que el isómero *cis* es más estable que el *trans*, lo cual explica porque sólo se reporta la síntesis del isómero *cis*.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con lo que respecta a la señal de oxidación $Rh^{II} \rightarrow Rh^{III}$, se observa en ambos, que sólo aparece una pequeña señal, que ocurre en $-0.95 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ en el isómero *cis* y en $-0.74 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ en el *trans*. Sin embargo los potenciales de oxidación del nuevo producto formado como consecuencia de una reacción química acoplada, es muy similar en ambos caso. Esto permite sugerir que el producto de reacción química acoplada es el mismo.

**4.2.-Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano(1,5-ciclooctadieno)dicloro
diclorometilrodio (I)rodio(III) \cdot 2H₂O**

Este compuesto se obtuvo a partir del dímero de rodio (I) [RhCODCl]₂, como se indica en la sección 3.3.4 del capítulo III. En la *tabla 15*, se da la fórmula mínima que sugirió el análisis elemental y algunas de sus propiedades físicas. En adelante este compuesto se identificará como compuesto (I). En este caso la reacción es cuantitativa hacia este producto en un 85 %.

El compuesto fue caracterizado por medio de espectroscopia infrarroja, de RMN-¹H y RMN-¹³C, análisis elemental, análisis termogravimétrico, peso molecular y electroquímicamente.

Tabla 15.-Análisis elemental.

Formula	PM(g/mol) Color	% C	% H	% S	% Cl	Solubilidad
Rh ₂ S ₄ C ₁₉ Cl ₃ H ₃₃ N ₂ O	818.82	27.87(TEO)	4.31(TEO)	15.83(TEO)	21.65(TEO)	(CH ₃) ₂ CO + CH ₃ CH ₂ OH + C ₂ H ₅ NO ++ CH ₃ CN ++ (CH ₃) ₂ SO +++
(I)	Café- anaranjado	27.67(EXP)	4.35(EXP)	16.41(EXP)	21.19(EXP)	

+ insoluble, ++ parcialmente soluble, +++ soluble

4.2.1.- Determinación de peso molecular.

Debido a que el compuesto no cristalizó y por lo tanto no se tiene la estructura molecular, se determinó el peso molecular por el método de cromatografía de permeación en gel. El peso molecular encontrado es de 806.8 g/mol, éste concuerda con la fórmula Rh₂S₄C₁₉Cl₃H₃₃O, lo anterior sugiere que en disolución el nitrógeno se descoordina. Por lo anterior este compuesto se trata de un dímero de rodio. En la *figura 34* se muestra el cromatograma GPC del compuesto.



Figura 34.- Cromatograma obtenido por permeación en gel del compuesto (I). El tiempo de permeación (minutos) va de izquierda a derecha y de menor a mayor tiempo. El peso depende del tiempo de permeación en el que sale la señal.

4.2.2.- Espectroscopía infrarroja.

Con el fin de comparar el producto con los reactivos se procedió a interpretar el espectro de infrarrojo medio del dímero de rodio(I) $[\text{RhCODCl}]_2$. El espectro se obtiene en pastilla de KBr. En la *figura 35* se presenta el espectro de infrarrojo y en la *tabla 16* se presentan las frecuencias típicas del compuesto.

Tabla 16.- Datos de I.R. del dímero de Rodio(I) $[\text{RhCODCl}]_2$.

Asignación	Frecuencia (cm^{-1})
=C-H δ	2990
C=C δ	1470, 934
Rh-C ν	486

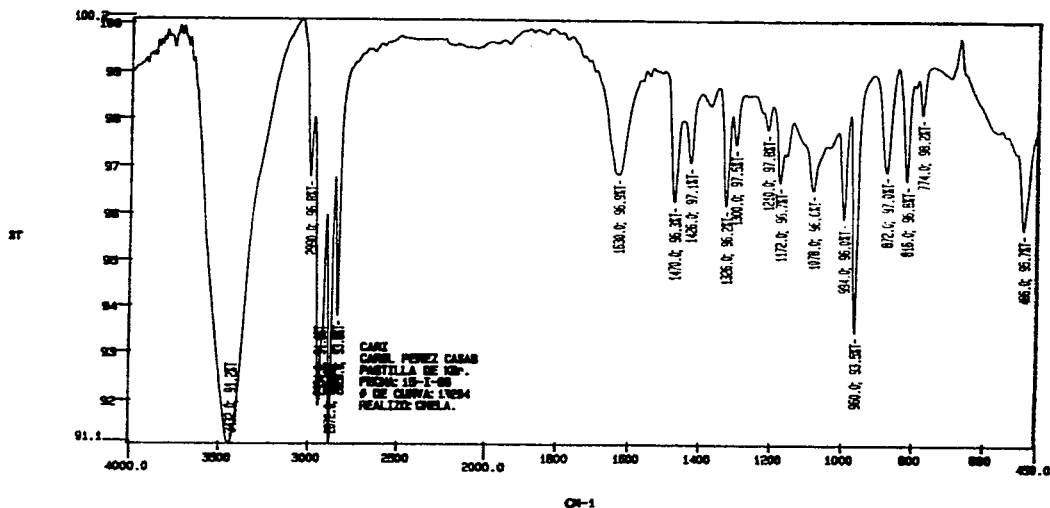
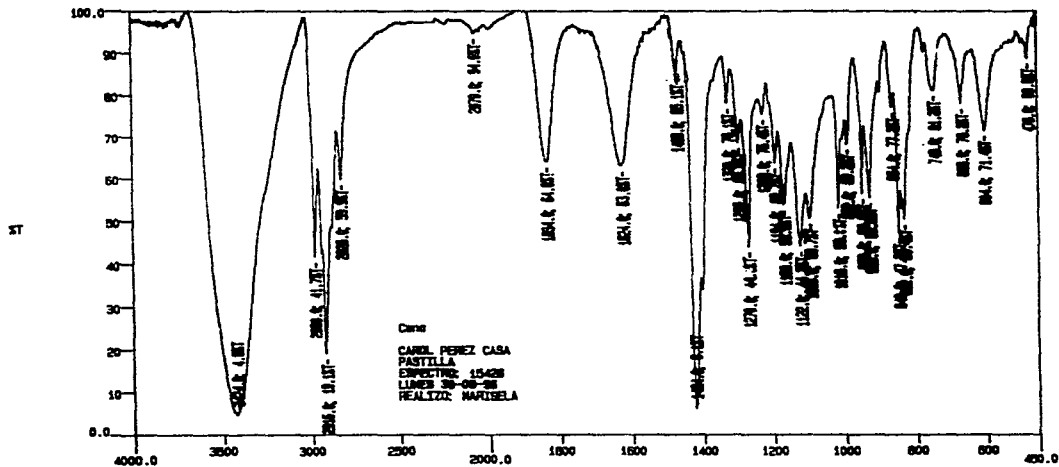


Figura 35.- Espectro de I.R. del dímero de rodio(I) $[\text{RhCODCl}]_2$.

El espectro de infrarrojo medio del compuesto (I) fue obtenido en pastilla de KBr y se muestra en la *figura 36*, y en la *tabla 17* se presentan las frecuencias vibracionales correspondientes a los grupos funcionales principales.

Tabla 17.- Datos de I.R. del compuesto (I)

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
=C-H δ	2980
C=C v	1468
(S-)CH ₂ δ	2826
(S-)CH ₂ δ	1424
C-S δ	748
C-Cl δ	604, 668
Rh-C v	478
N≡N st	1834

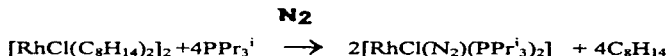


CM-1

Figura 36.- Espectro de I.R. del compuesto (I)

En el espectro la señal =C-H del COD se encuentra desplazada 10 cm^{-1} hacia baja energía con respecto a la del dímero y la banda de la ligadura Rh-C también esta ligeramente desplazada en el mismo sentido 8 cm^{-1} . Las correspondientes al TTP se encuentran desplazadas en relación a las del ligante libre, lo que se justifica por su coordinación en el compuesto.

La señal en 1834 cm^{-1} es poco común en este tipo de compuestos, sin embargo, después de un análisis se sugiere que pertenece a una vibración de dinitrógeno coordinado, ésto no es sorprendente ya que se sabe que en reacciones como la siguiente^(52,53):



se pueden obtener derivados de dinitrógeno. Esta reacción es más o menos común en la literatura^(54,55,56).

4.2.3.- Análisis térmico.

El diagrama termogravimétrico del compuesto muestra pérdida de peso con el incremento de la temperatura. Se confrontó el porcentaje de pérdida de peso en cada etapa con uno calculado, a partir de la fórmula mínima o del peso molecular.

El diagrama termogravimétrico se muestra en la *figura 37*. En éste se observa una primera pérdida de peso a 175.96°C , que le representa a la muestra una pérdida del 3.79 %, y corresponde al porcentaje de la molécula de nitrógeno, el cual es de 3.41 %. A 256.65°C hay una segunda pérdida en peso del 15.18 %, este pérdida concuerda con el correspondiente porcentaje de del COD y un Cl, el cual es del 14.52 % en peso. Una tercera pérdida de peso ocurre a 356.25°C y es del 24.97 %, que correspondería al valor del porcentaje teórico del diclorometilo, diez carbonos y veinte hidrógenos, el cual es de 27.22 % en peso, los carbonos y los hidrógenos corresponden al ligante. A 520.67°C ocurre otra perdida de peso, que es del 13.06 %, éste se acerca al valor del porcentaje teórico de cuatro azufres el cual es del 15.63 % en peso.

La perdida en 356.25°C nos habla de que el cloroformo se adiciono oxidativamente al compuesto.

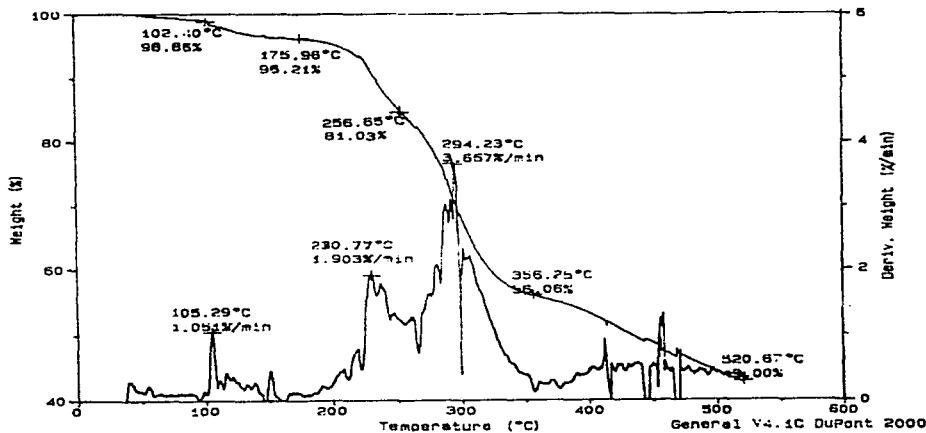


Figura 37.- Diagrama termogravimetrico del compuesto (I)

4.2.4.- Espectroscopia de RMN de ^1H y C^{13} .

Se presenta en la *figura 38a*. el espectro de RMN de protón y C^{13} del dímero de rodio(I) $[\text{RhCODCl}]_2$ obtenido en DMSO-d_6 , se observa en éste un singulete entre 4.3 y 4.45 ppm que integra para ocho protones los que corresponden a los protones vinílicos de los dos COD. Se observa un cuadruplete entre 1.6 y 2.1 ppm y un multiplete entre 2.35 y 2.43 ppm, este conjunto de señales integra para dieciséis protones, los que corresponden a los protones alílicos de los dos COD. El espectro de ^{13}C del dímero de rodio(I) $[\text{RhCODCl}]_2$ se muestra en la *figura 38b*. donde se observa una señal en 87.155 ppm que corresponde a los carbonos vinílicos del COD, en 30.117 ppm para los carbonos alílicos.

El espectro de RMN de protón y C^{13} del compuesto (I) obtenido en acetonitrilo- d_3 se presenta en la *figura 39*. Entre 3.7 y 3.8 ppm se observa un doblete que integra para dos protones, un multiplete entre 3.47 y 3.6 ppm que integra para seis protones, otro entre 3.12 y 2.3 que integra para seis protones, otro en 2.6 y 2.9 el que integra para cuatro protones. Se observa una señal

RESULTADOS Y DISCUSION

entre 4.1 y 4.3 ppm que integra para cuatro protones, el multiplete entre 2.37 y 2.42 ppm integra para cuatro protones. Se observa una señal en 7.6 ppm que integra para un protón.

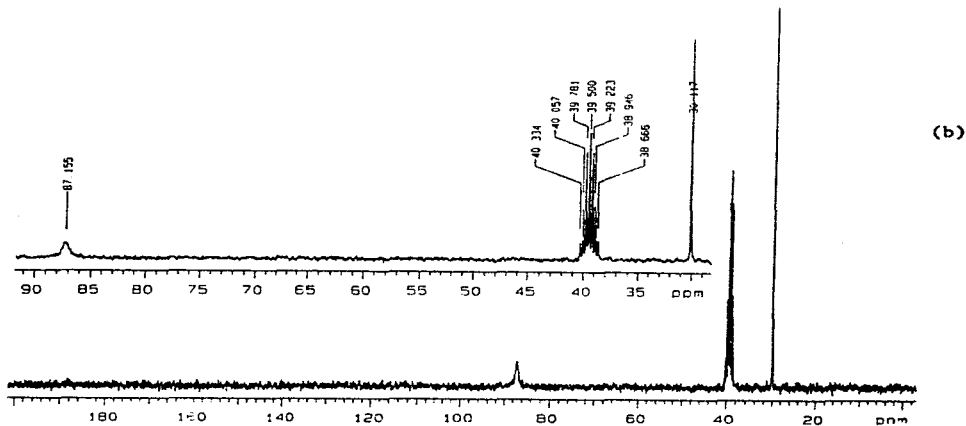
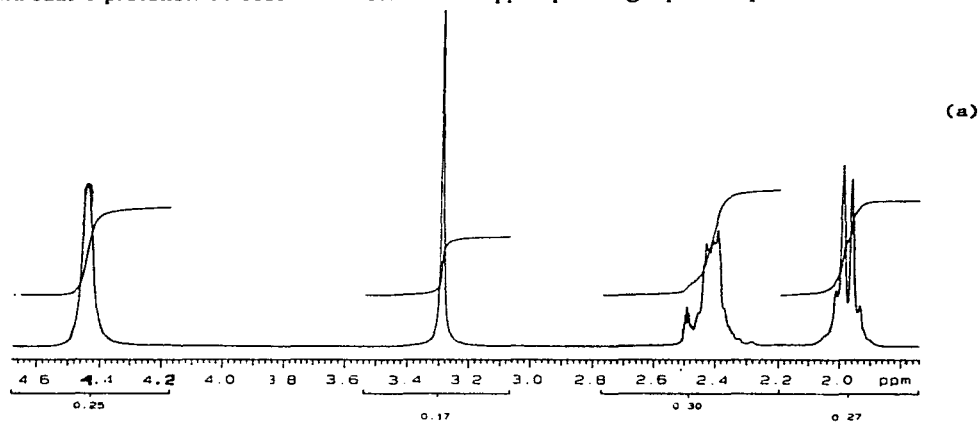


Figura 38.- a) Espectro de RMN- ^1H , b) Espectro de RMN- ^{13}C del $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, obtenido en DMSO-d_6 .

RESULTADOS Y DISCUSION

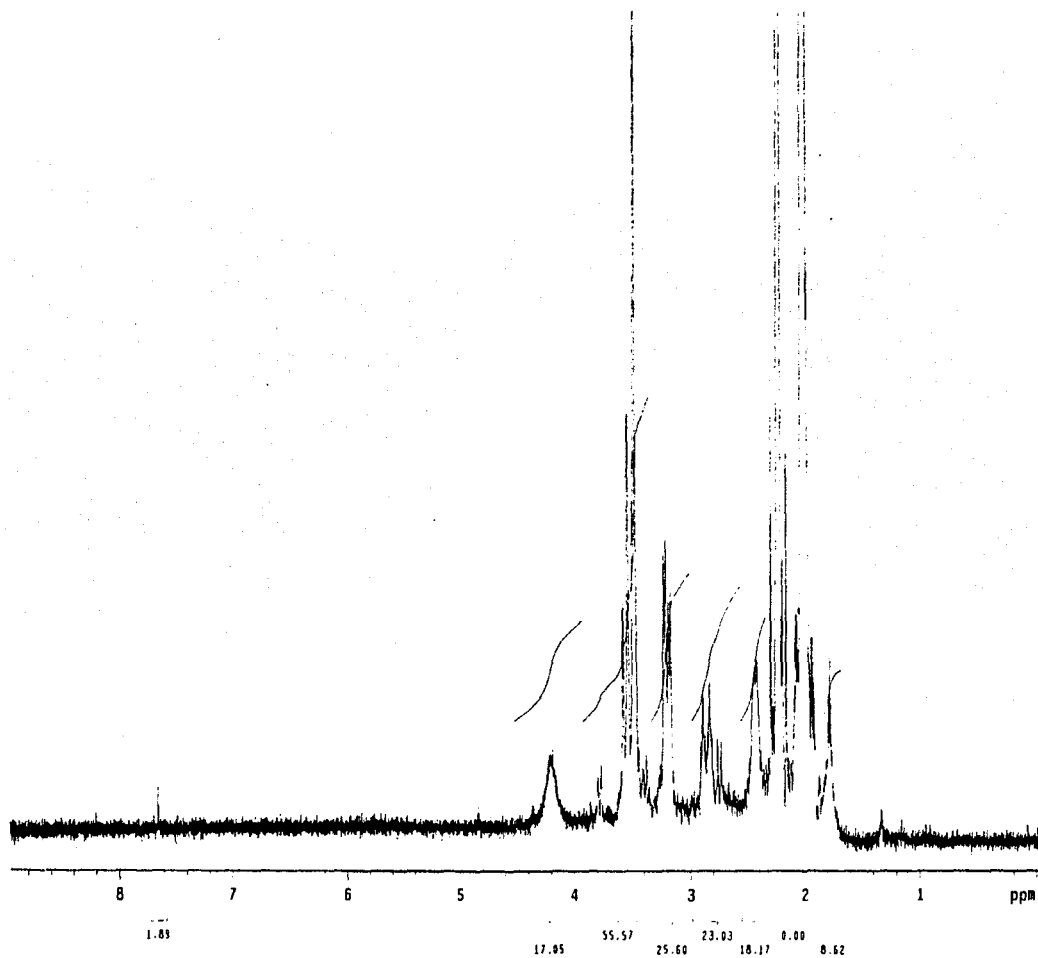


Figura 39.- Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del compuesto (I), obtenido en acetonitrilo- d_3 .

RESULTADOS Y DISCUSION

Los protones correspondientes a las señales entre 2.6-2.9, 3.12-2.3, 3.47-3.6 y 3.7-3.8 ppm se asignan a dos protones β y a los dieciséis protones α del TTP. La señal entre 4.1 y 4.3 ppm corresponde a los cuatro protones vinílicos del COD, el multiplete entre 2.37 y 2.42 ppm se asigna a cuatro protones alílicos de éste. A 7.6 ppm se observa la señal correspondiente al cloroformo adicionado oxidativamente al compuesto.

El disolvente empleando enmascara las señales de resonancia de dos protones β y de cuatro protones alílicos además el acetonitrilo se coordina al compuesto.

El espectro de RMN- ^{13}C del compuesto (I) se muestra en la *figura 40*, en éste se observan señales entre 85 y 85.4, 79.20 ppm. También se observa un conjunto de señales entre 30 a 40 ppm.

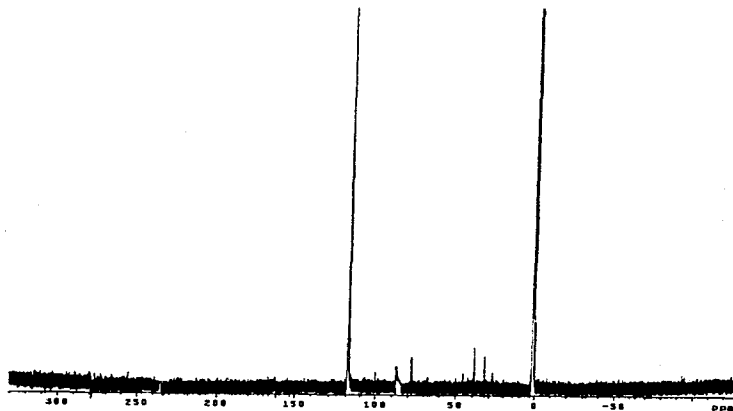


Figura 40.- Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto (I) .

La señal entre 85 y 85.4 ppm corresponde a los carbonos vinílicos del COD, la señal encontrada en 79.20 ppm corresponde al carbón del cloroformo adicionado oxidativamente, la las señales entre 39 y 40 ppm corresponden a los carbonos del TTP y la señal en 30.1 corresponde a los carbonos alílicos del COD.

4.2.5.- Voltamperometría cíclica de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

Se realiza el estudio voltamperométrico del compuesto $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ con la finalidad de comparar las características electroquímicas de algunos de los compuestos sintetizados en esta tesis, donde el rodio se encuentra con estado de oxidación (I), con respecto al del dímero de rodio (I) ($[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$). El estudio se realizó en condiciones similares a las descritas anteriormente, empleando soluciones de electrólito en acetonitrilo y una concentración aproximada 0.005 M del compuesto $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. En la *figura 41a* se presenta el voltamperograma de barrido en sentido catódico, en éste se observan tres señales de reducción en -2.26 V, -2.42 V y -0.18 V (Fc^+-Fc) y una señal de oxidación en 0.44 V/ Fc^+-Fc . En la *figura 41b* se presenta el voltamperograma de barrido en sentido anódico, donde se observa que los potenciales de pico anódico para las señales de oxidación y reducción son muy similares ambos barridos. Con la finalidad de asignar la señal de reducción que se observa en -0.18 V/ Fc^+-Fc se realizaron barridos en sentido anódico con potenciales de inversión (E_λ) variable, encontrando que la señal de reducción desaparece cuando $E_\lambda=0.30$ V/ Fc^+-Fc . Esto nos permite establecer que la reducción esta asociada a la señal de oxidación en 0.44 V/ Fc^+-Fc .

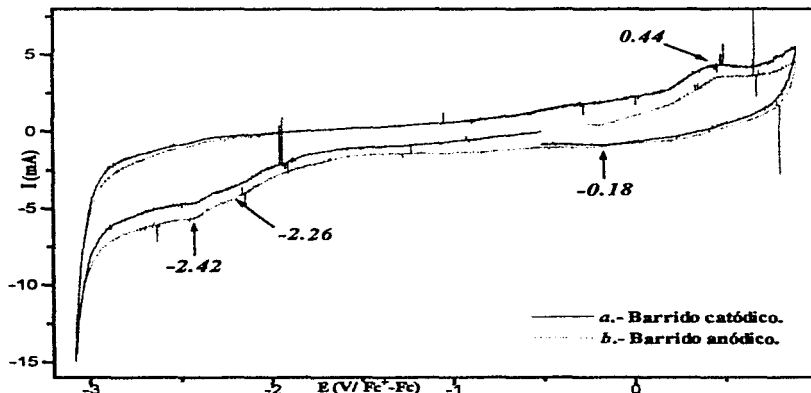


Figura 41.- Voltamperograma del $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ en un intervalo de potencial de -3.10 V \leftrightarrow 0.90 V/ Fc^+-Fc

Con lo anterior se establece que la señal en $-0.18 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$ corresponde al producto de oxidación en $0.44 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$.

4.2.6.- Voltamperometría cíclica del compuesto (I)

El estudio voltamperométrico del compuesto (I) se realiza en el presente inciso. La discusión de los resultados se basa tomando en cuenta el análisis realizado sobre el TTP, los isómeros *cis* y *trans* y del compuesto $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Se trabajó con una solución saturada del compuesto (I) debido a que el compuesto es parcialmente soluble en acetonitrilo. Por la magnitud de la corriente y comparándola con la correspondiente en el isómero *cis*, se pudo establecer que la concentración aproximada es de 0.008 M todos los barridos de potencial se inician en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$).

La primera parte del estudio voltamperométrico del compuesto (I) se realiza en el intervalo de potenciales de -2.78 a $1.1 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$, cabe mencionar que en todos los casos se inicia el barrido de potencial en sentido catódico y posteriormente el anódico.

En la *figura 42a* se presenta el voltamperograma de barrido en sentido catódico, en éste se observan señales de reducción en -0.78 , -2.51 , -2.60 y $-0.22 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$ y señales de oxidación en -0.60 V , -0.37 V y $0.29 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$.

En el barrido en sentido anódico (*figura 42b*) se observan las mismas señales de oxidación y reducción que se observan en el barrido en sentido catódico. Adicional a las señales de reducción en el barrido catódico se observa una señal en $-0.97 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$.

Dada la gran reactividad que se observa en el sistema estudiado y que las señales sufren desplazamientos, multiplicándose y modificándose con el tiempo, describiremos sólo las señales que aparecen en los registros iniciales.

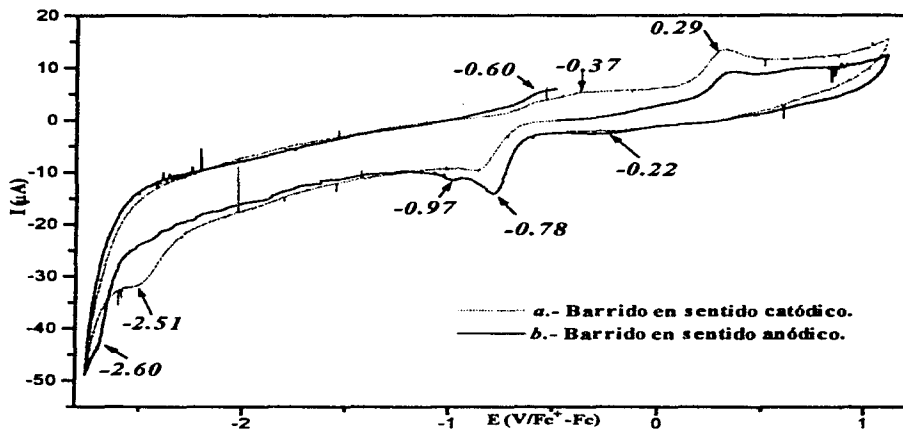


Figura 42. Voltamperograma del compuesto (I) en el intervalo de potenciales de -2.78 a 1.1 V/Fc⁺-Fc

Se observa que algunas de las señales para el barrido en sentido anódico se encuentran desplazadas con respecto al barrido catódico, lo cual nos hace pensar en modificaciones en la superficie del electrodo.

Comparando los voltamperogramas del compuesto (I) y el ligante libre, encontramos que la señal que correspondería a la reducción del ligante, se localiza en -2.51 cuando el barrido de potencial se inicia en sentido catódico, -2.60 en sentido anódico y en -2.48 V/ Fc⁺-Fc para el ligante libre (tabla 18). Es posible atribuir el desplazamiento de la señal del ligante libre al efecto de coordinación al metal y de posibles modificaciones en la interface electrodo-disolución.

Tabla 18.- Potenciales de reducción del TTP coordinado y libre.

E (V/Fc ⁺ -Fc)	Compuesto (I)	TTP
Potencial de reducción		
Sentido catódico	-2.51	-2.48
Sentido anódico	-2.60	

RESULTADOS Y DISCUSION

Debido a que el valor de la corriente para la señal de oxidación es grande comparado con las demás señales, sugeriría que la reacción electroquímica se lleva a cabo a través de un proceso de adsorción.

Dada la forma de las señales de reducción en $-0.78 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$ y de oxidación en -0.60 y $-0.37 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$, que presenta el compuesto(I) se comparan con las señales correspondientes en los isómeros *cis* y *trans* (tabla 19), ésto nos permite suponer que son debidas a la reducción $\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{II}}$, a la oxidación de $\text{Rh}^{\text{II}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$ y del producto de la reacción química acoplada, respectivamente. Debido a que las señales se encuentran desplazadas con respecto a los isómeros *cis* y *trans* (figura 43), se sugiere una estabilidad aun menor con respecto al isómero *trans*.

Tabla 19- Datos de valores de potencial

	Compuesto (I)	cis-[RhCl ₂ TTP]PF ₆	trans-[RhCl ₂ TTP]Cl
$\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{II}}$	-0.78	-1.10	-0.89
$\text{Rh}^{\text{II}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$	-0.60	-0.95	-0.50
<i>Producto de la reacción química acoplada</i>	-0.37	-0.32	-0.34

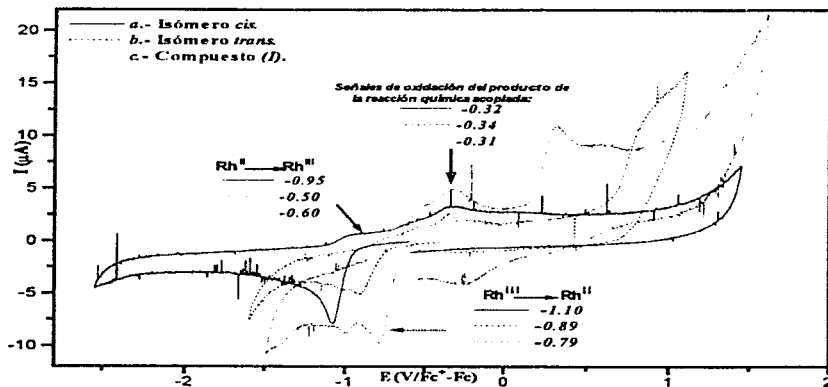


Figura 43.- Comparación de los voltamperogramas de los isómeros y del compuesto (I) .

RESULTADOS Y DISCUSION

Para asociar la señal de reducción en $-0.22 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ se realiza el estudio voltamperométrico con potenciales de inversión anódico variable (figura 44)

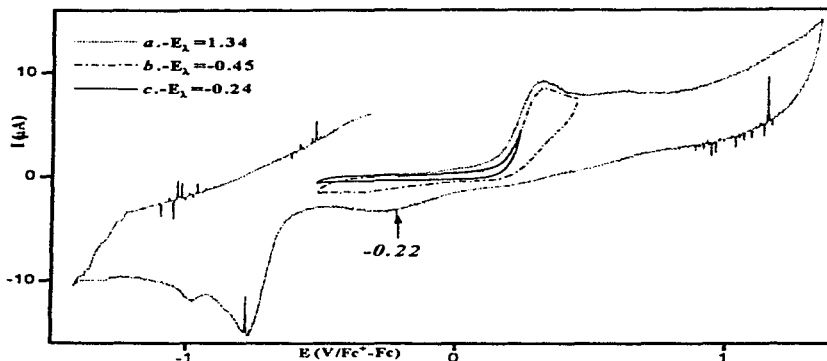


Figura 44.- Voltamperometria cíclica del compuesto (I) con potenciales de inversión anódico variable.

Con base a las observaciones hechas en la figura 44, se establece que la señal de $-0.22 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$, corresponde al producto de oxidación que se lleva a cabo en $0.29 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$.

La señal de oxidación 0.29 V que se observa en el voltamperograma del compuesto (I) comparada con la señal de oxidación en $0.44 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ que presenta el compuesto $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, nos permite establecer que por tratarse de un compuesto de rodio(I), se puede asignar esta señal a la oxidación del rodio(I). Por lo tanto se sugiere que la señal en $0.29 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ del compuesto(I) se debe a la oxidación del rodio(I). Es posible atribuir el desplazamiento de esta señal con respecto a la que presenta el dímero a la influencia del ligante coordinado.

Tomando en cuenta las propuestas de asignación en este compuesto podemos establecer que el compuesto (I) presenta valencia mixta, debido a la señal de reducción en $-0.78 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ (Rh^{III}) y a la señal de oxidación en $0.29 \text{ V/Fc}^+-\text{Fc}$ (Rh^{I}).

RESULTADOS Y DISCUSION

En base a los resultados presentados y discutidos anteriormente, se establece que el compuesto (I) se trata de un compuesto binuclear de valencia mixta. En donde se tiene un rodio(III) y un rodio (I).

Se han reportado las estructuras cristalinas de compuestos binucleares con TTP^(12,29), en donde el ligante está puentesando a dos centros metálicos, coordinándose de manera exodentada, en donde se puede notar que los carbonos β del TTP están dirigidos hacia el centro de la cavidad del macrociclo. En dichos compuestos, la conformación del macrociclo es casi idéntica. Esto nos hace pensar que posiblemente esta misma conformación adquiera el TTP en el compuestos aquí informado.

La estructura que se sugiere se muestra en la *figura 45*

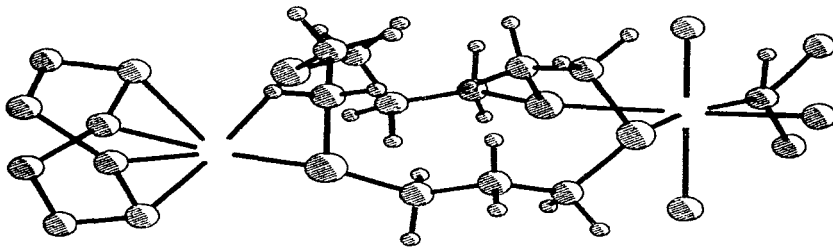


Figura 45.- Estructura propuesta para (I) .

En la *figura 45* se observa que el rodio(III) se encuentra hexacoordinado con dos cloros, dos azufres del macrociclo, el diclorometilo y el nitrógeno.

El rodio(I) se encuentra coordinado con dos azufres del macrociclo y con el COD el que adquiere una conformación doblada.

4.3.-[Cloruro de μ -1,4,8,11-tetratiociclotetradecano-(1,5-ciclooctadieno)dicloro diclorometilrodio(I)rodio(III)]_n

Este compuesto se obtuvo a partir del dímero de rodio (I) [RhCODCl]₂, como se indicó en la sección 3.3.5. del capítulo III. En *tabla 20*, se da su fórmula mínima que sugirió el análisis elemental y algunas de sus propiedades físicas. En adelante este compuesto se identificará como compuesto (II). La reacción es cuantitativa hacia el producto antes mencionado (85 %).

El compuesto es caracterizado son por medio de espectroscopia infrarroja, determinación del peso molecular, por espectroscopía de RMN-¹H y RMN-¹³C, análisis elemental, análisis termogravimétrico y electroquímicamente.

Tabla 20.-Análisis elemental.

Formula	PM(g/mol) Color	% C	% H	% S	% Cl	Solubilidad
Rh ₂ S ₄ C ₁₉ Cl ₅ H ₃₅ N ₂ O	818.82	27.87(TEO)	4.31(TEO)	15.83(TEO)	21.65(TEO)	(CH ₃) ₂ CO + CH ₃ CH ₂ OH + C ₂ H ₅ NO ++ CH ₃ CN ++ (CH ₃) ₂ SO +++
(II)	Cafè- oscuro	27.67(EXP)	4.37(EXP)	16.24 (EXP)	21.16(EXP)	

+ insoluble, ++ parcialmente soluble, +++ soluble

4.3.1.- Determinación de pesos moleculares.

El compuesto (II) tampoco cristalizó y por lo tanto también se determinó el peso molecular del compuesto por el método de cromatografía de permeación en gel. El peso molecular encontrado es de 64,213 g/mol. Este peso es muy grande lo que indica que el compuesto es polimérico. En la *figura 46* se muestra el cromatograma GPC del compuesto polimérico.

El peso concuerda con el correspondiente a la fórmula $Rh_2S_4C_{19}Cl_5H_{35}O$, lo anterior corrobora que el nitrógeno se descoordina. Por lo anterior el compuesto (I) sin nitrógeno se repite 81 veces en el polímero, esto es 81 monómeros o unidades del compuesto (I) constituyen el compuesto (II).

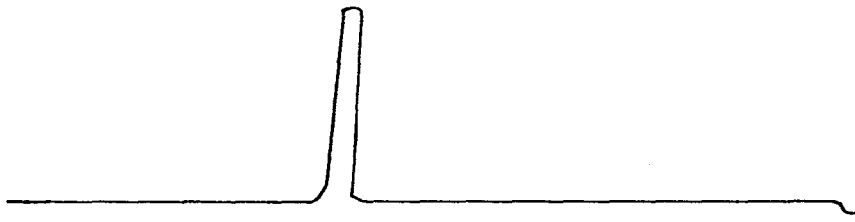


Figura 46.- Cromatograma obtenido por permeación en gel del compuesto (II). El tiempo de permeación (minutos) va de izquierda a derecha y de menor a mayor tiempo.

4.3.2.- Espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo medio del compuesto (II) fue obtenido en pastilla de KBr. Se muestra el espectro en la *figura 47* y en la *tabla 21* se presentan las frecuencias típicas del compuesto.

Tabla 21.- Datos de I.R. del compuesto (II)

Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)
=C-H δ	2970
C=C v	1468
(S-)CH ₂ δ	2826
(S-)CH ₂ d	1422
C-S δ	748
C-Cl δ	600, 662
Rh-C v	482
N≡N	1836

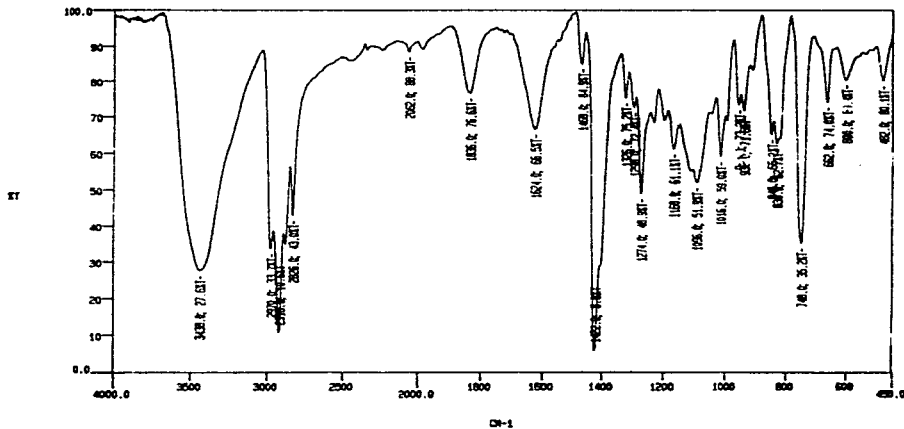


Figura 47.- Espectro de I.R. del compuesto (II) en pastilla de KBr.

4.3.3.- Análisis térmico.

El diagrama termogravimétrico del compuesto (II) muestra pérdida de peso con el incremento de la temperatura. El porcentaje de pérdida de peso en cada etapa se calculó a partir de la fórmula mínima. En la *figura 48* se presenta el TGA del compuesto. En éste se observa la primera pérdida de peso a 175.96 °C, y es del 3.43 %, éste es similar al valor del porcentaje teórico de un de un cloro, el cual es de 3.41 %. A 256.65 °C hay una segunda pérdida, representándole a la muestra una pérdida de 13.41 %, que correspondería al valor del porcentaje teórico del COD y una molécula de agua, el cual es de 12.32 %. A 395.19 °C hay una tercera pérdida la cual le representa una pérdida de peso del 26.17 %, que concuerda bien con el valor del porcentaje teórico del diclorometilo, diez carbonos y veinte hidrógenos, el cual es del 27.22 % en peso. A 517.79 °C otra pérdida de peso, que es del 3.56 %, que corresponde al porcentaje teórico de un cloro, el cual es 3.96 % en peso.

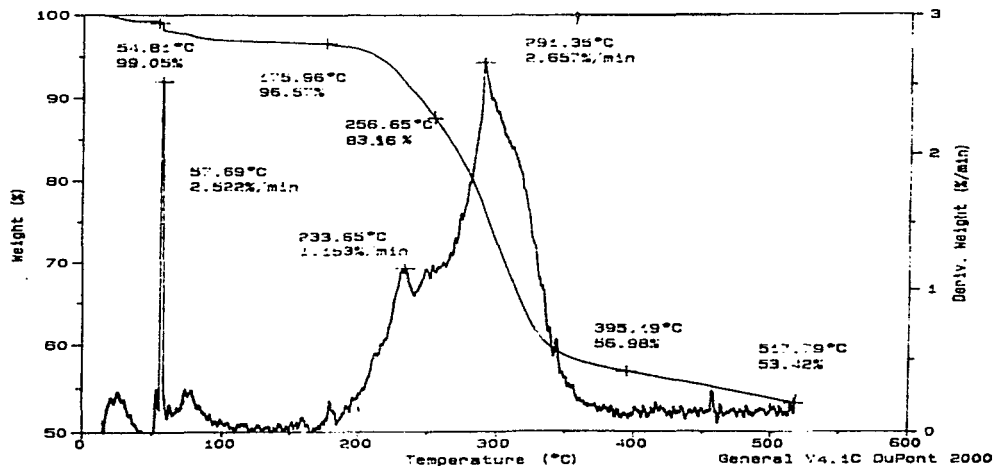


Figura 48.- Diagrama termogravimétrico del compuesto (II)

4.3.4.- Espectroscopía de RMN de ^1H y C^{13} .

El espectro de RMN- ^1H y de C^{13} del compuesto polimérico dinuclear de rodio se obtuvo en $\text{DMSO-d}_6/\text{DMF-d}$, fue integrado a partir de la unidad elemental (fórmula mínima), en la *figura 49* se muestra el espectro. Se observa, entre 1.81 y 1.91 ppm un doblete que integra para cuatro protones. Se observa dos conjuntos de señales, el primero entre 3.39 y 3.90 el que integra para ocho protones, el segundo integra entre 2.5 y 2.31 se observa un conjunto de señales que integran para diez protones. Se observa un singulete entre 4.26 y 4.4 ppm que integra para cuatro protones, entre 1.8 y 1.9 ppm se observa un conjunto de señales que integran para ocho protones.

RESULTADOS Y DISCUSION

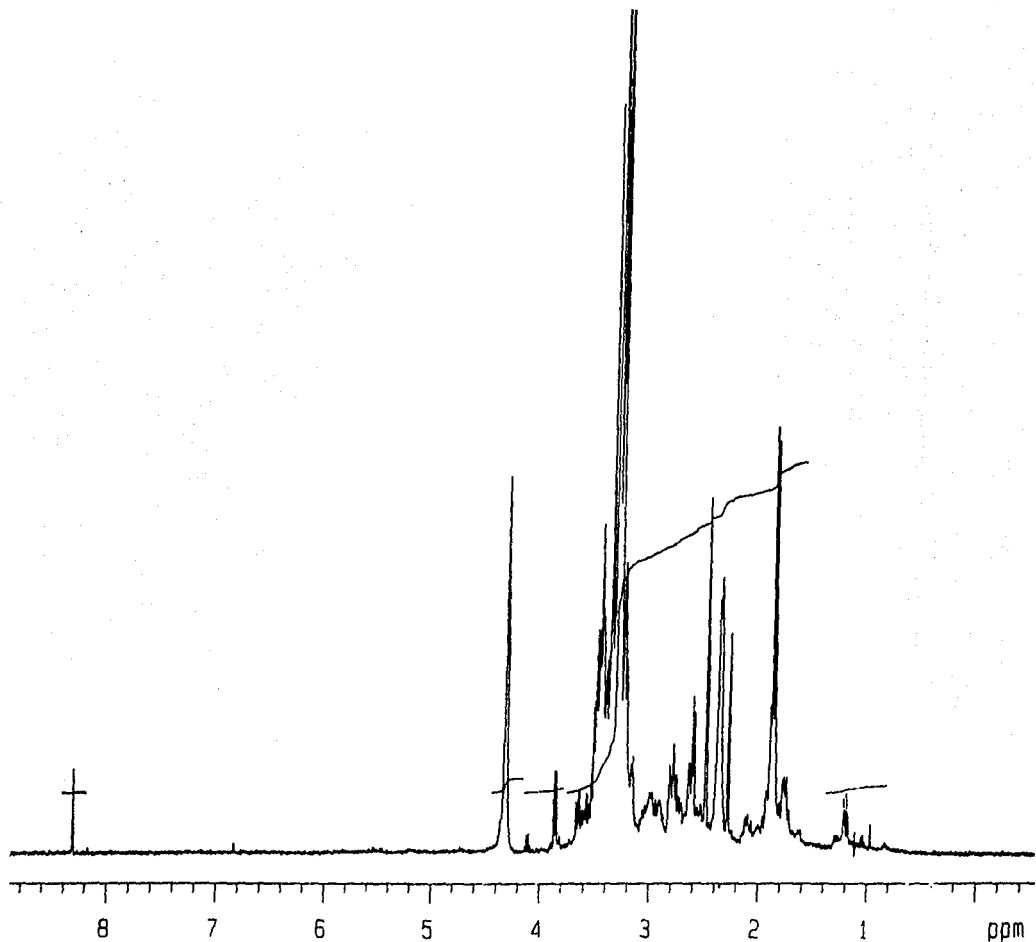


Figura 49.- Espectro de $\text{RMN}^1\text{-H}$ del compuesto (II), obtenido en $\text{DMSO-d}_6/\text{DMF-d}_2$

RESULTADOS Y DISCUSION

El conjunto de señales entre, 2.5 a 3.9 ppm integran para los dieciocho protones del TTP. El singlete entre 4.26-4.4 ppm corresponden a los protones vinílicos del COD y la señal entre 1.8- 1.9 ppm corresponden a los protones alílicos del COD.

En 8.3 ppm se observa la señal correspondiente al cloroformo coordinado. Cabe mencionar que en el espectro se observan señales adicionales a las esperadas, debido al carácter polimérico del compuesto y por las interacción del compuesto con el DMSO.

En la *figura 50* se presenta el espectro de RMN-¹³C. En éste se observa una señal entre 86 y 86.2 ppm, otra en 79.2 ppm y en 31.82 ppm. Se observa un conjunto de señales entre 31.5 y 34.12 ppm.

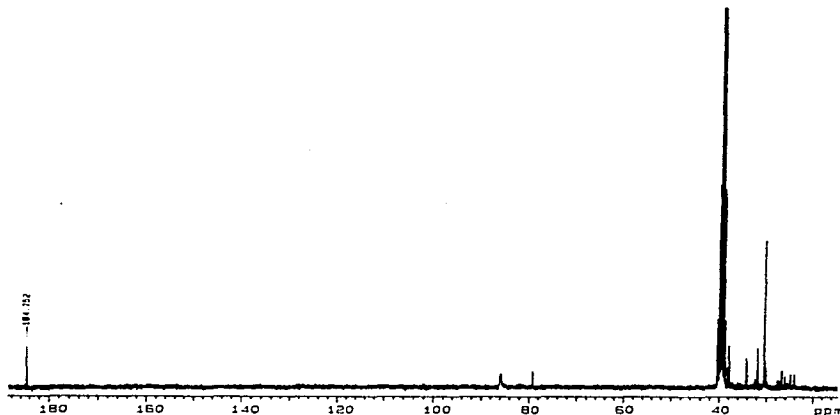


Figura 50.- Espectro de RMN-¹³C del compuesto (II)

Las señales entre 86 y 86.2 ppm corresponden a los carbonos vinílicos del COD, la señal en 31.82 ppm corresponden a los carbonos alílicos del COD, la que se encuentra señal en 79.2 ppm corresponde al cloroformo adicionado oxidativamente y el conjunto de señales entre 31.5 y 34.12 ppm corresponden a los carbonos del TTP.

4.3.5.- Voltamperometría cíclica del compuesto (II)

Como se describe en el inciso 4.3.1 el compuesto se estudio por cromatografía en gel , con lo cual se determinó una estructura polimérica, el análisis elemental nos muestra que los porcentajes elementales son muy parecidos a los del compuesto (I), este se corrobora por I.R.. Con la intención de comparar el patrón de señales electroquímicas con respecto al compuesto (I), se realizo el estudio voltamperometrico en el intervalo de potenciales de -2.78 a 1.1 V/Fc⁺-Fc, cabe mencionar que todos los casos se inicia el barrido en sentido catódico y posteriormente el anódico y se inician en el potencial de corriente nula ($E_{i=0}$).

En la *figura 51a* se presenta el voltamperograma de barrido en sentido catódico, en éste se observan señales de reducción en -0.77, -2.46, -0.21 V/Fc⁺-Fc y señales de oxidación en -0.56 V, 0.33 y 0.71 V/Fc⁺-Fc.

El barrido en sentido anódico (*figura 51b*) muestra en general las mismas señales que el barrido anterior, sin embargo algunas de ellas se verifican en potenciales ligeramente diferentes. Por ejemplo la señal en -2.46 se desplaza a -2.66 V/Fc⁺-Fc y la señal en -0.77 se desplaza a -0.73 V/Fc⁺-Fc. Adicionalmente aparece una señal de reducción en -0.95 V/Fc⁺-Fc.

Los estudios posteriores presentan modificaciones marcadas para los registros voltamperométricos lo cual hizo difícil la asignación de las mismas, esta comparación sólo nos permite establecer que se trata de un compuesto de valencia mixta en donde las señales de reducción en -0.77 y -0.73 V/Fc⁺-Fc (barrido catódico y anódico), se asignan a la reacción $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$ y las que se encuentran en -2.46 y 2.66 V/Fc⁺-Fc (barrido catódico y anódico) se asignan a la reducción del ligante coordinado (*tabla 21*). Las señales de oxidación en -0.56V/Fc⁺-Fc se asignan a la reacción $Rh^{II} \rightarrow Rh^{III}$ y las que se encuentran en -0.36 a la oxidación del producto de la reacción química acoplada.

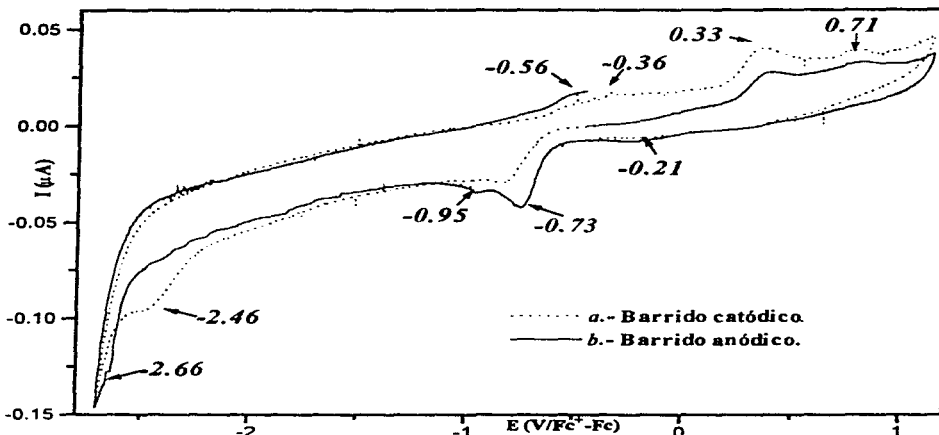


Figura 51. Voltamperograma del compuesto (II) en el intervalo de potenciales de -2.78 a 1.1 V/Fc⁺-Fc

Comparando los voltamperogramas del compuesto (II) y el ligante libre, encontramos que la señal que correspondería a la reducción del ligante, se localiza en un potencial de -2.46 (en sentido catódico), -2.66 (en sentido anódico) para el compuesto y en -2.48 V/ Fc⁺-Fc para el ligante (tabla 21). Es posible atribuir el desplazamiento de la señal del ligante libre al efecto de coordinación al metal.

Tabla 21.- Potenciales de reducción del TTP coordinado y libre.

E (V/Fc ⁺ -Fc)	Compuesto (I)	TTP
Potencial de reducción		
Sentido catódico	-2.46	-2.48
Sentido anódico	-2.66	

Debido a que el valor de la corriente para la señal de oxidación es grande comparado con las demás señales, sugeriría que el proceso se lleva a cabo a través de un proceso de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSION

Debido a que las señales se encuentran desplazadas con respecto a los isómeros *cis* y *trans*, compuesto (I) (tabla 22), se sugiere una estabilidad aun menor con respecto al compuesto (I).

Tabla 22.- Datos de valores de potencial

	Compuesto (II)	Compuesto (I)	<i>trans</i> -[RhCl ₂ TTP]Cl
Rh ^{III} →Rh ^{II}	-0.77 (c) -0.73 (a)	-0.78	-0.89
Rh ^{II} →Rh ^{III}	-0.56	-0.60	-0.50
<i>Producto de la reacción química acoplada</i>	-0.36	-0.37	-0.34

c=catódico, a= anódico

La señal de oxidación 0.33 V que se observa en el voltamperograma del compuesto (II) por similitud con la señal oxidación en 0.29 V/Fc⁺-Fc que presenta el compuesto(II), se asigna a la oxidación de rodio(I). Se observa una señal de oxidación adicional, la cual tal vez se debe a la naturaleza polimérica del compuesto.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- Se aisló un nuevo compuesto *trans*- $[\text{RhCl}_2\text{TTP}]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a partir de la reacción $[\text{RhCODCl}]_2$ con TTP en clorofomo como disolvente. Este compuesto se había intentado sintetizar por otros grupos de investigación a partir de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sin embargo nunca se había aislado. Lo anterior parece indicar que el mecanismo de formación del complejo *trans* es a través de una reacción de adición oxidativa.
- La resonancia magnética nuclear de protón resultó una excelente técnica alternativa al estudio de la difracción de rayos X de monocristal para asignar la geometría *cis* y *trans* en estos compuestos.
- Se pudo observar una reacción de isomerización *trans-cis* en disolución a través del tiempo lo que indica que el isómero más estable termodinámicamente es el *cis*, aspecto corroborado posteriormente vía electroquímica.
- A través del estudio voltamperométrico de los isómeros *cis* y *trans* en acetonitrilo se pudieron observar claras diferencias en los potenciales de reducción de Rh(III) lo que explica la diferencia en la reactividad de los isómeros.
- Debido a lo anterior se sugiere que la especie *trans* pueda ser utilizada como catalizador.
- Adicionalmente se obtuvieron dos nuevos compuestos de valencia mixta Rh(III), Rh(I) en donde el TTP funciona como puente entre los centros metálicos. A tiempos menores de reacción se obtiene un monómero binuclear mientras que a tiempos más largos de reacción se obtiene un polímero (monómero binuclear)_n.

CONCLUSIONES

- La nucleofilia del compuesto de TTP coordinado a Rh(I) es muy alta de tal forma que el disolvente (CHCl_3) se coordina a través de una adición oxidativa.
- Se estableció la posible relación entre las señales de oxidación cercanas a $-0.32 \text{ V/Fc}^+/\text{Fc}$ como productos similares de las reducciones de Rh(III) en los compuestos.
- Por medio de los estudios electroquímicos se puede sugerir que tanto los isómeros *cis* y *trans* y los compuestos de valencia mixta presentan capacidad para producir especies reactivas y compuestos solvatados, presentando los compuestos de valencia mixta mayor facilidad para ésto.

REFERENCIAS

- 1.- G. A. Melson, "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", Plenum Press, N.Y., 1979.
- 2.- Linstead, R.P. and Whalley, M., J. Chem. Soc., 1952, 4839 (1952).
- 3.- Elvidge, J.A. and Golden, J.H., J. Chem. Soc., 1957, 5008 (1952).
- 4.- Nurbaker, G.R. and Busch, D.H., Inorg. Chem., 5, 2114 (1966).
- 5.- Rowley, D.A. and Drago, R.s., Inorg. Chem., 7, 795 (1967).
- 6.- Cabiness, D.K. and Margerum, D.W., J. Am. Chem. Soc., 91, 6540 (1969).
- 7.- Cabiness, D.K. and Margerum, D.W., J. Am. Chem. Soc., 92, 2151 (1970).
- 8.- J.J: Christensen, *et al.*, Inorg. Chem., 15, 1190 (1976).
- 9.- Lindoy Leonard F., "The Chemistry of macrocyclic ligand complexes", Cambridge University Press, 1989.
- 10.- Bowman-James, Kristin, "Encyclopedia of Inorganic Chem.", Bruce King Editor, John Wiley & Sons, Vol. 4, 1999-2016 (1994).
- 11.- M. Schröder, A.J. Blak, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 334 (1986).
- 12.- Martin Schröder, Pure and Appl. Chem., 60, 517, (1988).
- 13.- Curtis, Y., Powell, H.K.L., J. Chem Soc. A., 1015 (1966).
- 14.- Schmidt Lewis, J. Am. Chem. Soc., 112, 3420-2436 (1990).
- 15.- Curtis, N. F., J. Chem. Soc., 4409 (1960).
- 16.- Fisher, B., Eisenberg, R. J. Am. Chem. Soc., 102, 7361 (1980).
- 17.- Fujita and Creutz, J. Am. Chem. Soc., 113, 343-353 (1991).
- 18.- Che and Wong, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 988 (1985).
- 19.- A.J. Blake, M. Schröder, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1463 (1994).
- 20.- Joshua, Warren, Diss. Abst. Int. B., 52(10), 5269 (1992).
- 21.- Tobe, M.L., Advan. Inorg. Bionorg. Mech., 2, 1, Academic Press, England (1983).
- 22.- Garrick, F.J., Nature, 139, 507(1937).
- 23.- Poon, C.K. and Tobe, M.L., Chem. Commun., 156(1968).
- 24.- Marangoni, G., Panayotou, M. and Tobe. M.L., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1989.
- 25.- Sosa, M. L. and Tobe, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 581 (1984).
- 26.- Sosa, M. L. and Tobe, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 475 (1985).

- 27.- Alexander J. Blake., Martin Schröder, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2979-2983(1996).
- 28.-Richad E. De Simone, Milton D. Glick, J. Am. Chem. Soc., 98, 762 (1976).
- 29.- N. W. Alcock, N. Herron and P. Moore., J. Chem. Commun., 886 (1976).
- 30.-René Poiblanc, Inorg. Chim. Acta. 262, 75-86 (1982).
- 31.-Martin, Pure and Appl. Chem., 60, 517(1988).
- 32.-N. Herron, O. W. Howarth and P. Moore, Inorg. Chem. Acta, 20,L43-L44 (1976).
- 33.-N. W. Alcock, et. al. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 394 (1978).
- 34.- Toshikatsu Yoshida, et al., J. Chem. Soc. Chem Commun., 1137 (1985).
- 35.- David Waknina, et. al., Inorg. Chem., ,30, 3691-3700 (1991).
- 36.-Che and Wong., J. Chem. Soc. Chem. Commun, 988, 1985.
- 37.-Capman and Hall, Dict. of Organometallic Compound, London, 1984.
- 38.-Howart, MacAtter, Moore y Morris, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1481 (1981).
- 40.- Pabrita Kishna, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 810 (1979).
- 41.- William D., L., Kenton E.T., Nurhan E. T., Daryle H. B., Advances in Chemistry Series, Vol 150. Cap 29.
- 42.-E.Fujita, C. Creutz, N. Sutin. and D.J. Szalda. J. Am. Chem. Soc., 113, 343 (1991).
- 43.- Cotton, F. A. y Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, 2a. E., Limusa, México; pp. 871, 1047, 1049 (1981).
- 44.-M.J.Rosales, M.E. Sosa and M. L. Tobe, J. Coord. Chem., 16, 59 (1987).
- 45.-A. J. Blake, r. O. Gould. Reid, and M. Schröder, J. Organomet. Chem., 56, 389 (1988).
- 46.- A. J. Blake, G. Reid and M. Schröder, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1675 (1989).
- 47.- J. Chatt y L. M. Venanzi, J. Am. Soc., 4735 (1957).
- 48.-D. Sevdic, M. Curic, Lj. Tusek-Bozic; Polyhedron, 8(4), 512 (1989).
- 49.- Young Charles G., Broomhead John A., Borehan Christoper J., J. Organomet. Chem., 260, 91 (1984).
- 50.-- Keton Travis and Daryle H. Busch, Inorg. Chem., 13(11), 2591 (1974).
- 51.-G. H. Robinson, H. Zhang y L. Atwood, Organometallics, 6, 687 (1987).
- 52.-Kissinger Peter T., Heineman William R., "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, INC., U.S.A., 1984.

REFERENCIAS

- 52.- D. L. Thorn, T. H. Tulip y J. A. Ibers, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2022 (1979).
- 53.- C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego and A. Zazzetta, J. Chem. Soc., Dalton, Trans 1828 (1977).
- 54.- T. Yoshida, T. Okano, J. Organomet. Chem., 181, 183 (1979)
- 55.- H. L. M. Van Gaal and F. L. A. Van den Bekerom, J. Organomet. Chem., 134, 237 (1977).
- 56.-L. Y. Ukhin, Y. A. Shvetsov and M. L. Khidekel, Bull., Acad. Sci. USSR, Div. Chem. SSI; 934 (1967).