

2
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS ORGANOMETALICOS
FLUOROAZUFRADOS DE RODIO E IRIDIO.
POSIBLES INTERMEDIARIOS EN
CATALISIS HOMOGENEA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
JOSE DE JESUS ANDRADE RIOS



México, D. F.

1993.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

- Índice	
- Abreviaturas.	i
- Hipótesis.	iii
- Compuestos nuevos preparados en este trabajo.	iv
- Capítulo I Antecedentes.	1
1.1 Introducción.	1
1.2 Ligante pentametilciclopentadienilo.	2
1.3 Ligantes fluoro-azufrados.	3
1.4 Sistemas de Cp [*] con rodio e iridio.	4
1.5 Sistemas de Cp [*] con otros metales.	10
1.6 Activación del anillo Cp [*] -metal.	12
- Capítulo II Resultados y discusión.	14
2.1 Introducción.	14
2.2 Esquema general de resultados.	14
2.3 Resultados y discusión de compuestos obtenidos con carbonilos.	17
2.3.1 [Cp [*] Ir(SC ₆ F ₅) ₂ CO].	19
2.3.2 [Cp [*] Ir(SC ₆ F ₄ H) ₂ CO].	24
2.3.3 [Cp [*] Rh(SC ₆ F ₅) ₂ CO].	29
2.3.4 [Cp [*] Rh(SC ₆ F ₄ H) ₂ CO].	34
2.4 Resultados y discusión de compuestos obtenidos con trifenilfosfina.	39
2.4.1 [Cp [*] Ir(SC ₆ F ₅) ₂ PPh ₃].	39
2.4.2 [Cp [*] Ir(SC ₆ F ₄ H) ₂ PPh ₃].	44
2.4.3 [Cp [*] Rh(SC ₆ F ₄ H) ₂ PPh ₃].	49
2.4.4 [Cp [*] Rh(SC ₆ F ₅) ₂ PPh ₃].	54

2.5	Resultados y discusión de compuestos obtenidos con difenil(pentafluorofenil)fosfina.	59
2.5.1	$[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.	59
2.5.2	$[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.	64
2.6	$[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con H_2 .	69
-	Capítulo III Conclusiones.	71
-	Capítulo IV Sección experimental.	72
4.1	Reactivos e instrumentos.	72
4.2	Síntesis de compuestos de iridio y rodio con carbonilos.	73
4.2.1	Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})]$.	73
4.2.2	Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})]$.	73
4.2.3	Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})]$.	74
4.2.4	Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})]$.	74
4.3	Síntesis de compuestos de iridio y rodio con trifenil fosfina.	75
4.3.1	Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)]$.	75
4.3.2	Síntesis de $[(\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{PPh}_3))]$.	75
4.3.3	Síntesis de $[(\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{PPh}_3))]$.	76
4.3.4	Síntesis de $[(\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3))]$.	76
4.4	Síntesis de compuestos de iridio y rodio con difenil(pentafluorofenil)fosfina.	77
4.4.1	Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.	77
4.4.2	Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.	78
4.4.3	Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.	78
4.5	Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con H_2 .	79
-	Apéndice I	80
-	Apéndice II	81
-	Capítulo V Bibliografía.	82

ABREVIATURAS

xc	- % de conversión.
CeF ₅ ⁻	- pentafluorofenilo.
cm	- centímetro.
Cp ₅	- η^5 -ciclopentadienilo = CsH ₅ .
Cp ₅ ⁻	- η^5 -pentametilciclopentadienilo = CsMe ₅ .
d	- doblete.
desc.	- descomposición.
DMSO	- dimetilsulfóxido.
dsolv	- disolvente.
δ	- desplazamiento químico.
E	- experimental.
Et	- etilo.
i-pr	- isopropilo.
IR	- infrarrojo.
L	- ligante.
M	- metal.
m	- Multiplete.
m	- meta.
Me	- metilo.
o	- orto.
p	- presión.
p	- para.
Ph	- fenilo.
p.f.	- punto de fusión.
ppm	- partes por millón.
RMN	- resonancia magnética nuclear.
s	- singulete.
SCeF ₅ ⁻	- pentafluorotiofenolato.
SCeF ₄ H ⁻	- 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato.

$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$	- 4-fluorotiofenolato.
T	- temperatura.
T	- teórico.
T.A.	- temperatura ambiente.
t-Bu	- ter-butilo.
t(h)	- tiempo en horas.
THF	- tetrahidrofurano.
t	- triplete.
tt	- triplete de tripletes.
TMS	- Tetrametilsilano.

HIPOTESIS

-Las reacciones generales planteadas son:



Donde:

M = Ir, Rh.

R = HC₆F₄⁻, C₆F₅⁻.

L = CO, PPh₃, PPh₂(C₆F₅).



Compuestos nuevos preparados en este trabajo.

I	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})]$
II	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})]$
III	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})]$
IV	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})]$
V	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)]$
VI	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{PPh}_3)]$
VII	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{PPh}_3)]$
VIII	$[\text{Cp}^{\bullet}\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_3)]$

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Introducción.

La química de los complejos con metales de transición, en los cuales se encuentra como ligante el anillo ciclopentadienilo (Cp), juega uno de los papeles más importantes en el desarrollo de la química organometálica, desde que fue sintetizado el ferroceno⁽¹⁾.

La síntesis y preparación de los compuestos análogos, con pentametilciclopentadienilo (Cp^{*}), ha sido la base de un crecimiento aún más impresionante en la química de los sistemas con metallocenos, ya que debido a las características electrónicas y estéricas del Cp^{*}⁽²⁾ y a su mayor solubilidad se han logrado estabilizar compuestos que no se logran aislar con Cp.

Por otro lado se ha encontrado recientemente una eficiente e inesperada transformación del ligante CsMes en los grupos metilos, lo cual abre nuevas posibilidades para la síntesis de complejos funcionalizados, y de catálisis selectiva⁽²⁾.

Los complejos de metales nobles con pentametilciclopentadienilo y grupos tiolatos son relativamente pocos, de los cuales los sistemas fluoro-azufrados son aún más escasos, pero desde luego no menos interesantes dadas las capacidades para efectuar diversas transformaciones en procesos catalíticos que han mostrado tener ciertos compuestos con grupos polifluoro-azufrados⁽³⁾.

En las siguientes secciones se describen compuestos que se relacionan con los que se presentan en este trabajo.

1.2 Ligante pentametilciclopentadienilo.

Este ligante ha mostrado tener un enorme capacidad para estabilizar diversos compuestos, que incluso no pueden ser aislados con Cp ó que presentan una reactividad totalmente diferente gracias a las características electrónicas y estéricas del Cp[•].

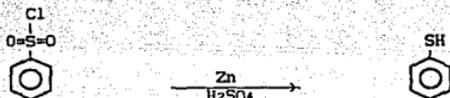
Una de las causas es la diferencia en las propiedades ácido-base del Cp y el Cp[•]. Se ha informado que la basicidad del grupo Cp^{•-} es mucho mayor que Cp⁻, en alrededor de 8 unidades de pKa⁽⁴⁾.

El Cp[•] es un ejemplo de ligantes estabilizantes, es decir el enlace Cp[•]-M es tan fuerte, que permite al metal realizar transformaciones utilizando las posiciones de coordinación restantes. Son pocos los casos documentados en la literatura en los que se ha informado la labilidad del grupo Cp[•]. En la mayoría de ellos en condiciones extremas de reacción^(5,6) donde, la facilidad de dicho desplazamiento está relacionada con la estabilidad del grupo saliente. Un punto importante es que el Cp[•] puede ser eliminado cuando el rodio está unido a un ligante hidruro, para formar el dieno correspondiente.

Para los metallocenos del tipo M(CsR5)2, M=Fe, Mn y Co se ha informado⁽⁷⁾ que no hay cambio importante en la distancia M-C cuando son comparados R=H y Me, sin embargo el compuesto [Mn(CsMes)2] es de espín bajo mientras que el análogo [Mn(CsH5)2] es de espín alto, lo cual sugiere que el CsMes, es un ligante de campo fuerte.

1.3 Ligantes fluoro-azufrados.

El tiofenol es un compuesto aromático que se prepara por la reducción de cloruro de bencensulfonilo con polvo de zinc en ácido sulfúrico, la reacción es la siguiente⁽⁸⁾:



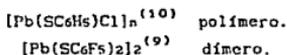
Los compuestos RSH (donde R=C₆F₅, C₆F₄H, 2-C₆H₄F, 3-C₆H₄F, 4-C₆H₄F) son análogos del tiofenol en el cual se han sustituido de uno a cuatro hidrógenos por átomos de flúor, esto necesariamente provoca variaciones en el comportamiento químico de la especie.

El flúor, debido a su alta electronegatividad, es un desactivador como sustituyente en anillos aromáticos.

El C₆F₅SH tiene una electronegatividad alta. Se ha estimado que el valor de electronegatividad debe estar entre los valores correspondientes al cloro y al bromo⁽⁸⁾.

El compuesto pentafluorotiofenol tiende a formar polímeros con los metales a temperatura ambiente en presencia de una base, pero el proceso es sumamente lento. Trabajando el compuesto en atmósfera de nitrógeno o al vacío se evitan problemas por polimerización.

Se conoce una gran cantidad de compuestos que tienen especies del tipo SR⁻. Se han realizado estudios en los cuales se ha comprobado que mientras aumenta la capacidad de atraer electrones del grupo R, disminuye la tendencia a polimerizarse⁽⁹⁾. Por ejemplo:

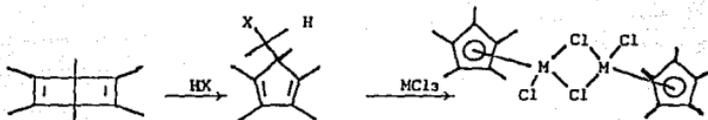


Donde la electronegatividad de la especie fluorada es mayor que la del grupo tiolato simple.

1.4 Sistemas de Cp[•] con rodio e iridio.

Como ya se menciona los complejos Cp[•]-metal son de interés porque debido a sus propiedades electrónicas y estéricas, modifica considerablemente la química del centro metálico comparado con los complejos de Cp. En particular el ligante Cp[•] tiende a ser usado para preparar complejos altamente reactivos capaces de activar hidrocarburos saturados⁽¹¹⁾.

La química de los sistemas Cp[•]-M, con M=Rh e Ir, ha sido ampliamente estudiada por Maitlis y colaboradores^(2,12-13). Su estudio se inicia en 1967 con la síntesis, a partir del benceno de Dewar, de los derivados [(Cp[•]M)2(μ-Cl)2Cl2], según la reacción^(14,15):



Esta es una reacción inicial de anillo promovida por ácido, para la cual el mecanismo de reacción⁽¹⁶⁾ es conocido y posteriormente reacciona con la sal metálica. Estos complejos son materia prima importante para la preparación de muchos otros derivados⁽¹⁷⁾, algunos de los cuales, por su relación con el presente trabajo, se describen a continuación.

De las reacciones que realizan los compuestos [(Cp[•]M)2(μ-X)2X2] con X=Cl y M=Rh e Ir, un grupo importante son las reacciones de metátesis, para dar los respectivos derivados con X=Br, I, RCO₂, N₂, NCS, etc.. En todos los casos se obtienen complejos binucleares neutros⁽¹³⁾, en los cuales el puente es susceptible de ser roto, por ejemplo con fosfinas (L) para dar los complejos monometálicos respectivos:



De acuerdo con esto se ha informado⁽¹⁸⁾, que se pueden sintetizar compuestos que tengan fosfinas primarias y secundarias como se muestra en la siguiente reacción:

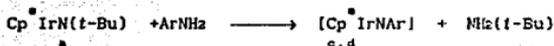
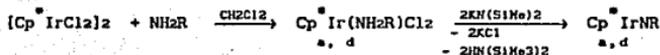


Donde:



Se tiene evidencia de que el efecto estérico y electrónico de la fosfina, contribuye a la estabilidad del complejo $(CsMes)Rh(PR_3)PhH^{(19)}$ donde $PR_3 = PPh_3, PMe_2(t-Bu), PMe_2(n-Bu)$ y PBu_3 .

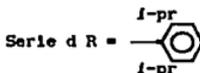
Otros ejemplos similares⁽²⁰⁾, donde se presenta en la reacción de sustitución de los átomos de cloro del complejo $[Cp^*IrCl_2]_2$ por grupos NR, NAR para dar las amidas correspondientes, mediante las reacciones:



Donde:

Serie a R = t-Bu

Serie b R = SiMe₂t-Bu



Este tipo de productos pueden ser fácilmente recristalizados en pentano frío.

Se ha encontrado que la mayoría de los compuestos Cp^*M de rodio e iridio son, en mayor o menor grado, activos en reacciones de hidrogenación de olefinas⁽²¹⁾, por ejemplo, los sistemas $[(Cp^*M)_2(\mu-X)_2X_2]$ ($M = Rh$ e Ir ; $X = Cl, Br, I$), son activos entre 20-50°C y 1 atm de H₂ y con el uso eventual de un co-catalizador como Et₃N o Na₂CO₃, la actividad sigue el orden Cl > Br > I. Los hidruro derivados son menos efectivos en hidrogenación en una proporción directa al número de ligandos hidruro puente presentes, por lo que se ha sugerido⁽²²⁾ que este comportamiento puede implicar que un punto importante es la formación de sitios nonucleares insaturados para dar un sitio vacante.

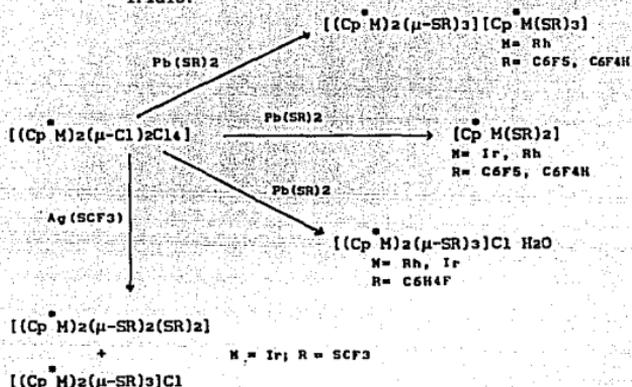
Algunas otras reacciones catalíticas que efectúan los compuestos antes mencionados son; la hidrogenación de dienos⁽²³⁻²⁵⁾; la hidrosililación⁽²⁶⁾; la desproporción de aldehídos⁽²⁷⁾; la reducción semicatalítica de anillos aromáticos^(28, 29), entre otras.

Se han descrito, algunos trabajos previos con sistemas Cp[•]M-L para rodio e iridio con ligantes que tienen azufre. Para los complejos *tris*-dimetilsulfóxido se aíslan los compuestos del tipo [Cp[•]M(Me₂SO)₃](PF₆)₂, en donde se encuentra que el Me₂SO se coordina por oxígeno a rodio tanto en sólido como en disolución y para iridio es mixto, es decir, por O y S en sólido y por S en disolución⁽³⁰⁾, lo cual indica que iridio es más blando que rodio.

Se ha informado acerca de otros complejos con ligantes azufrados: con ditiolatos^(31,32,33), tiolatos^(31,34), tiofeno, éteres y tioéteres⁽³⁵⁾, obteniéndose complejos del tipo [(Cp[•]Rh)₂Cl₄(SMe₂)], [Cp[•]M(S₂C₂N₂)], [Cp[•]Rh(PMe)(SCH=CHCH=CH)], [(Cp[•]Rh)(SMe₂)₃]PF₆, [(Cp[•]Rh)₂(S⁻S⁻Cl₄)] [Cp[•]RhClS₂CNEt₂], entre otros. En todos los casos se propone que la coordinación es a través del azufre.

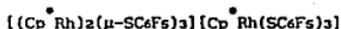
Los compuestos encontrados con ligantes fluoroazufrados y metales nobles son sistemas con rodio e iridio⁽³⁶⁾. Se trata de sistemas bimetalicos donde los metales se unen a grupos tiolatos, con estructuras iónicas y neutras con triple puente respectivamente, teniendo azufre como átomo donador. Un esquema general de resultados se presenta en la figura 1.1.

Figura 1.1 Esquema general de reactividad en compuestos con rodio e iridio.

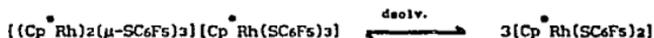


Para el caso donde es empleado rodio como centro metálico:

En la reacción de $[(\text{Cp}^\bullet\text{Rh})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2]$ con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ es obtenido un compuesto cuya fórmula molecular es:



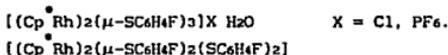
De la estructura cristalina de este compuesto, se observa que se trata de un sistema iónico de rodio (III). El anión presentado es totalmente novedoso y es de los pocos ejemplos que existen en la química. Además, este compuesto presenta una dependencia en la polaridad del disolvente en el comportamiento del mismo⁽¹⁵⁾, encontrándose el siguiente equilibrio:



Este equilibrio se desplaza a la derecha con disolventes no polares como benceno y tolueno. A medida que se incrementa la polaridad (por ejemplo: cloroformo, acetona), se tienen diversas proporciones de las especies del equilibrio anterior; en el caso de metanol el equilibrio es totalmente desplazado a la izquierda.

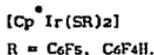
En caso de utilizar la sal $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2]$ los resultados son enteramente análogos⁽³⁷⁾, aunque en este caso no les fue posible obtener un cristal adecuado para la determinación estructural, pero las evidencias espectroscópicas y analíticas sugieren compuestos análogos.

Al utilizar $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$ ⁽³⁷⁾ se obtiene:



Teniendo como producto principal el primer compuesto y además un subproducto de baja polaridad, que se propone sea el compuesto neutro con dos tipos de tiolatos, terminales y puente.

A diferencia de los compuestos aislados en el caso de rodio, con los mismos ligantes tiolato, al tener como centro metálico a iridio solo se obtuvo el compuesto neutro monometálico⁽³⁷⁾:



La estructura monomérica con un átomo de iridio (III) pentacoordinado, es muy poco frecuente en estos sistemas⁽³⁸⁾.

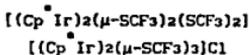
Para el grupo tiolato $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ ⁽³⁷⁾ se informa un compuesto iónico, análogo al derivado de rodio obtenido con el mismo grupo tiolato:



y el subproducto:



Por último, en la reacción con el grupo SCF_3 ⁽³⁷⁾ se obtienen dos productos principales:



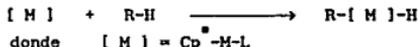
Algunos compuestos con ligantes azufrados, han sido usados como modelos de reacciones de hidrosulfurización catalítica^(39,40), dichos compuestos presentan la estructura fundamental: $[\text{Cp}^{\bullet}\text{-M-L}]_A$, con $\text{M} = \text{Rh}$ e Ir , $\text{L} =$ tiofeno, benzotiofeno y $\text{A} = \text{PF}_6$ y BF_4 . En estos casos la coordinación es hacia el sistema π del anillo tiofeno. Ejemplos recientes en estos sistemas modelo^(41,42), sugieren que la activación de los procesos de desulfurización es efectuada vía transferencia de electrones, en donde las especies iónicas azufradas resultan fundamentales.

Debido a que los ligantes fluoroazufrados empleados en esta tesis pueden ser considerados como grupos pseudohalógenos⁽⁴³⁾, a continuación se describen algunos derivados análogos que existen en la literatura con grupos pseudohalógenos.

Un grupo importante lo constituyen los compuestos con ligantes isocianuro⁽⁴⁴⁾ del tipo: $[\text{Cp}^{\bullet}\text{RhL}_2\text{C}_1\text{I}_2]$ y $[\text{Cp}^{\bullet}\text{RhL}_2\text{C}_1\text{I}]$, con $\text{L} = \text{CNC}_6\text{H}_5$; y $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-p}$, los cuales reaccionan con SCN^- y SeCN^- para dar los correspondientes derivados ditiocianato y diselenocianato.

Otra serie análoga de compuestos monoméricos y diméricos, han sido informados recientemente⁽⁴⁵⁾ con fórmulas como; $[\text{Cp}^{\bullet}\text{M}(\text{CNR})\text{X}_2]$, $[\text{Cp}^{\bullet}\text{Rh}(\text{CNR})_2]$, donde $\text{M} = \text{Rh}$, Ir ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I y $[\text{Cp}^{\bullet}\text{Rh}(\mu\text{-CNR})_2]$ donde $\text{R} = \text{Me}$, $t\text{-Bu}$, $i\text{-Pr}$.

Una característica interesante es la formación de complejos hidruro, algunos de estos compuestos son especies aisladas por primera vez⁽⁴⁶⁾. La participación de estos sistemas en procesos de activación de enlace C-H es fundamental^(47,48). Baste mencionar que en sistemas homogéneos, dichos compuestos realizan la reacción simplificada:



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

1.5 Sistemas de Cp[•] con otros metales.

Otro tipo de sistemas Cp[•]-metal que guardan cierta similitud a los que se presentan en este trabajo se presentan en la tabla A.

Tabla A

Compuesto	referencia	año
$[(Cp^{\bullet}Co)_2(\mu-X)_2]$	49	1986
$[(Cp^{\bullet}Co)_2(\mu-Cl)_2][Co_2(\mu_2-Cl)_2]$	49	1986
$[Cp^{\bullet}M(CO)_xSR]_2$	50	1990
R = C ₆ H ₅	51	1961
R = C ₆ F ₅	52	1975
$[Cp^{\bullet}Co(SCMe_3)]_2$	53	1990
$[Cp^{\bullet}2M'Cl_2]$	58	1978
$[(Cp^{\bullet}2U)(\mu_2-Cl)]_3$	59	1979
$Li[Cp^{\bullet}MX'_3]$	60	1981
$Li[Cp^{\bullet}2MX'_2]$	60	1981
$[(Cp^{\bullet})_2Yb(SC_6H_5)(NH_3)]$	61	1987
$[(Cp^{\bullet})_2Th(SCH_2CH_2CH_3)_2]$	62	1988
$[(Cp^{\bullet}Mo)_2(\mu-SCH_3)_2(\mu-S)_2]$	66	1986

donde:

X = NMe₂⁻, OEt⁻, SMe⁻ y PPh₂⁻

R = CH₃, CF₃

M' = Th, U

X' = Cl, I

M = Yb, Lu

Son pocos los sistemas reportados de paladio ó platino con pentametilciclopentadienilo⁽⁵⁴⁾ son relativamente pocos. Algunos ejemplos son del tipo $[MCl_2(\eta^4-C_5Me_5R)]$ ⁽⁵⁵⁾ M = Pd, Pt; y otros $[PtCl_2(\eta^4-C_5Me_5H)]$ y $[Pt(Cp^{\bullet})_2Br_2]$ ⁽⁵⁶⁾.

Recientemente se han informado compuestos monoméricos de platino (IV) del tipo⁽⁵⁷⁾:



Se conocen gran cantidad de derivados que contienen puentes calcogenuro, por ejemplo⁽⁶⁴⁾:



donde E = S, Se.

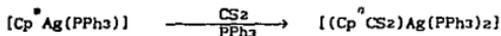
para M = Re, n = 1; M = V, n = 2⁽⁶⁵⁾.

También para renio se ha informado de compuestos isoestructurales como⁽⁶⁷⁾:



Con R = Ph, Et.

Una característica interesante en sistemas con plata, ha sido la reacción de estos frente a CS₂, dando en algunos casos reacciones de inserción⁽⁸⁴⁾ en el enlace Cp-M, de acuerdo a la reacción:



En sistemas con vanadio se han informado compuestos del tipo⁽⁶⁸⁾:



Davison^(69,70), ha informado algunos sistemas donde existen ligandos perfluorados y grupos tiolatos en la esfera de coordinación del tipo:



donde;

R = C₆H₅Me, Me, Et, Pr, t-Bu, C₆F₅.

M = Mo, W.

De estos sistemas existen derivados análogos con MeCO₂⁻, Me₂PS₂⁻, Et₂NCS₂⁻ y Me₂NCS₂⁻. Es importante resaltar que en algunas de estas especies se han detectado y caracterizado complejos en los que el tallo permanece interaccionando con el azufre y con los átomos del flúor del mismo grupo fluoroazufrado^(71,72,73).

1.6 Activación del anillo Cp[•]-metal.

La activación del Cp[•] muestra un camino alternativo para funcionalizar un metilo del anillo, y así obtener complejos alquil sustituidos tetrametilciclopentadieno. De esta forma para originar posiblemente ataques a polímeros para dar soporte catalítico⁽⁷⁴⁾ ó catálisis selectiva⁽²⁾.

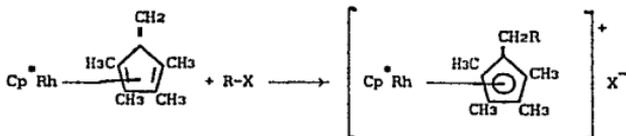
Se ha encontrado que bajo condiciones apropiadas, uno o más metilos en complejos CsMes-Ir (y más recientemente en complejos de CsMes-Rh^(75,76)) pueden ser activados y sustituidos, abriendo una nueva área en la química de estos sistemas.

Una forma de activar el Cp[•] del complejo [CsMes-Ir(dppe)Me]⁺NHPh⁻, es haciendo reaccionar [CsMes(PPh₃)(Me)(NHPh)] con 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe), para dar PPh₃, anilina y el complejo tetrametilfulveno [(η⁴-CsMe₄CH₂)Ir(dppe)Me].

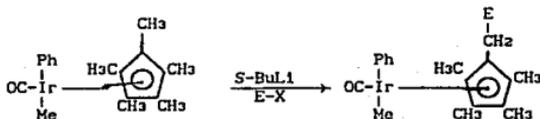
Otra forma de obtener el mismo complejo es por la desprotonación del [CsMesIr(dppe)Me]⁺I⁻ con KNHPh ó t-KOBU, sugiriendo que el anión ⁻NHPh desprotona selectivamente los protones de un grupo metil del Cp[•], dando como resultado un ligante fulveno, el cual esta enlazado de una manera η⁴ y es caracterizado por cristalografía de rayos X y por RMN a temperatura variable⁽⁷⁷⁾.

Para el caso de rodio se ha reportado que el catión 1,2,3,4,5-pentametilrodio [Rh(η⁵-CsMes)(η⁵-CsH₅)PF₆], reacciona fácilmente con KO-t-Bu en THF para dar el producto de desprotonación [Rh(η⁴-CsMe₄CH₂)(η⁵-CsH₅)], el cual es caracterizado por análisis elemental y por espectroscopía, de donde se deduce que el ligante ó fragmento CsMe₄CH₂ está enlazado probablemente η⁴ al rodio⁽⁷⁶⁾.

Lo anterior, abre nuevas perspectivas para la síntesis de complejos de rodio funcionalizados, los cuales tienen potencialidades para procesos de activación de enlaces C-X:



El complejo $[\text{CsMesIr}(\text{Me})(\text{CO})(\text{Ph})]$, sufre reacciones de metalación por *sec*-BuLi en un metilo del anillo Cp. El proceso de monosustitución de un hidrógeno del metilo del anillo por litio, es posteriormente reemplazado por una gran variedad de grupos E⁽⁷⁸⁾:



Donde:

E= SiMe₃, PhCH₂, CH₂=CHCH₂, y Pt(PEt₃)₂Cl.

Para el caso de rodio se han logrado aislar y caracterizar especies similares⁽⁷⁸⁾.

CAPITULO II
RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 Introducción.

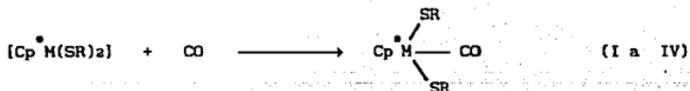
En el transcurso de este capítulo se presentarán las evidencias experimentales que condujeron a la caracterización de los compuestos sintetizados en la presente tesis. Para ello, se emplearon técnicas analíticas y espectroscópicas como son:

Análisis elemental.
Punto de fusión.
Infrarrojo.
Resonancia magnética nuclear.

2.2 Esquema general de resultados.

Teniendo, en cuenta que la metodología de las síntesis de los complejos será detallada en el capítulo IV, se presenta a continuación un esquema general de reacción con el fin de dar un panorama global de las síntesis realizadas.

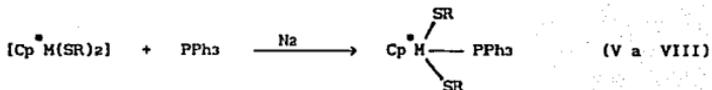
A) Reacción donde se utiliza carbonilo.



Donde:

SR = SC₆F₅, SC₆F₄H .
M = Rh, Ir .

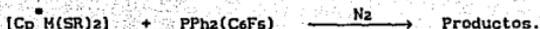
B) Reacción donde se emplea trifenilfosfina.



Donde:

SR = SC₆F₅, SC₆F₄H .
M = Rh, Ir .

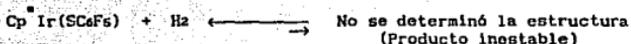
C) Reacción donde se emplea difenil(pentafluorofenil)fosfina.



Donde:



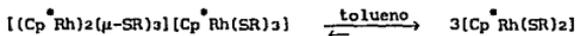
D) Reacción donde se emplea H₂.



En estas reacciones (A → D) el emplear al grupo Cp[•] como ligante en el centro metálico, tienen como objeto, dar mayor estabilidad a los productos obtenidos.

Las síntesis se llevaron a cabo empleando la técnica Schlenk, los disolventes fueron purificados, secados y destilados previamente a su uso.

Para el caso con rodio la materia prima es un trímero, pero en solución es un monómero⁽³⁷⁾, como se muestra en la siguiente reacción:



Donde:



En la mayoría de los casos de rodio e iridio se obtiene un solo producto con formulación [Cp[•]M(SR)₂].

En el caso con la fosfina fluorada es posible aislar dos compuestos, el primero de ellos es el de mayor cantidad. Cabe señalar que el análisis elemental no corresponde a los espectros de IR y RMN por tal motivo no nos fue posible caracterizar estos compuestos. Además en el primer compuesto aislado se tiene evidencia de que puede presentar la transformación del pentametilciclopentadienilo en un fulveno⁽⁷⁹⁾.

Cuando se utilizó hidrógeno molecular, el compuesto obtenido rápidamente descompone y regresa a la materia prima.

En las siguientes secciones del capítulo, se encuentran los resultados y evidencias experimentales, así como la discusión que sustenta su caracterización.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSION DE COMPUESTOS OBTENIDOS CON CARBONILOS.

En la tabla I se presentan las bandas que caracterizan a las materias primas. Para esta técnica, a continuación se presentan las frecuencias más características y algunos datos reportados para los espectros de RMN de ^1H y de ^{19}F .

TABLA I
Frecuencias más características en los espectros de IR⁽³⁷⁾.

Ligante	
Cp	2980, 2920, 2850, cm^{-1} ; ν - C-H 1380 cm^{-1} ; δ - C-H del grupo CH_3 (s)
SCoFs ⁻	1505, 1470, 1430, cm^{-1} ; ν - C-F 979, 890, cm^{-1} ; δ - C-F
SCoF ₄ H ⁻	1690, 1585, 1430, cm^{-1} ; ν - C-F 910, 890, cm^{-1} ; δ - C-F
M-S	450 a 200 cm^{-1} para rodio 450 a 170 cm^{-1} para iridio

Alrededor de 2000 se ubica una banda intensa que corresponde a la vibración del grupo C-O.

TABLA II
Datos espectroscópicos reportados para los espectros de RMN- ^1H ⁽³⁷⁾
de los compuestos Cp M(SR)₂

	SCoFs ⁻ δ =(ppm)	SCoF ₄ H ⁻ δ =(ppm)
Ir	(CDCl ₃ ; T.A)	
	1.50(s), Me, CsMes	1.53(s), Me, CsMes 6.82(tt), H-F
Rh	(CDCl ₃ ; T.A)	
	1.573(s), Me, CsMes	1.51(s), Me, CsMes
	1.369(s), Me, CsMes	1.41(s), Me, CsMes 6.73(tt), H-F
		7.17(tt), H-F
	(Tolueno)	
	0.85(s), Me, CsMes	-----

TABLA III
 Datos espectroscópicos reportados para los espectros de RMN-¹⁹F (37)
 de los compuestos Cp M(SR)₂

	SC ₆ F ₅ ⁻ δ=(ppm)	SC ₆ F ₄ H ⁻ δ=(ppm)
Ir	(ACETONA T.A.)	
	-132.60(d), F _O	-133.1(M), F _O
	-159.40(t), F _P	-141.3(M), F _M
	-164.90(M), F _M	
Rh	(ACETONA T.A.)	
	-128.0(M), F _O	-128.5(M), F _O
	-131.5(M), F _O	-133.0(M), F _O
	-132.4(M), F _O	-138.5(M), F _M
	-161.7(M), F _M	-142.0(M), F _M
	-165.5(M), F _M	
	-169.6(M), F _M	
	-153.7(t), F _P	
	-160.8(t), F _P	
	-169.6(M), F _P	
	(TOLUENO T.A.)	
-134.2(M), F _O	-130.0(M), F _O	
-167.0(M), F _M	-140.1(M), F _M	
-161.8(t), F _P		

Todos los compuestos son solubles en cloroformo y acetona, y algunos descomponen en solución, la mayoría son insolubles en hexano.

2.3.1 [Cp⁺Ir(SC₆F₅)₂CO].

(1)

Es el caso de la reacción A, empleando el compuesto monometálico de Iridio con el grupo pentafluorotiofenolato, es posible aislar un compuesto cuya fórmula molecular es la siguiente:



En este caso los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Propiedades físicas y químicas:

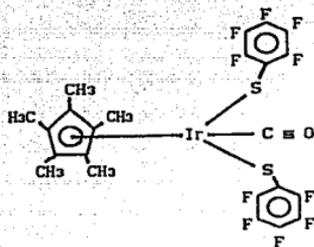
Color	Amarillo	
Punto de fusión	208 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	36.46 36.40
	%H	1.99 2.00
	%S	8.49 8.51
Peso molecular	753.2	----
% de rendimiento		82.5

En el espectro de IR (figura 2.1), en 2040 cm⁻¹ se observa una banda intensa correspondiente a la vibración C=O que está unido al metal, las demás bandas que presenta el espectro son características de los demás ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN-¹H (figura 2.2), se observa un singulete centrado en δ=1.2 ppm asignada a un solo tipo de protones que corresponden a los grupos metilos del ligante Cp⁺.

En el espectro de RMN-¹⁹F (figura 2.3), se observa un pseudodoublete en δ=-166.56 ppm para los flúores del anillo aromático en posición orto, un multiplete en δ=-163.95 ppm para los flúores del anillo aromático en posición meta y por último un triplete en δ=-158.1 ppm debido al flúor en posición para. Estas señales que presenta el espectro son características del ligante SC₆F₅⁻ (ver tabla III).

Con base en estas observaciones se propone la siguiente estructura:



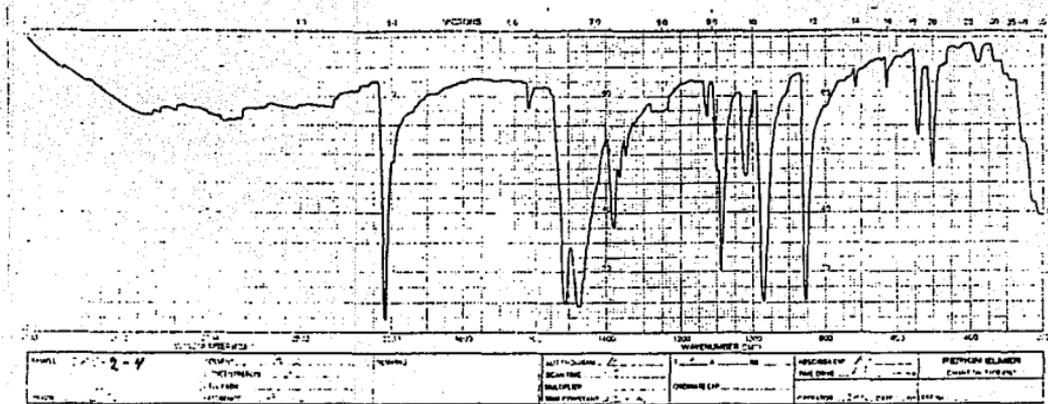


Figura 2.1 IR de $[Cp^*Ir(SC_6Fs)_2CO]$ en pastilla de KBr

*rela. JAW-E
 U.S.A.M. Instituto de Químico

expé para acquisition: stidh

SAMPLE DEC. 8 Y7
 date May 22 82 00 H1
 solvent CDCl3 001 874.0
 file exp 00 000
 ACQUISITION Run C
 srg 228.840 001 200
 lo H1 41p 10
 at 4.952 PROCESSING
 no 22852 wfile
 ee 3000.0 prec 11
 fa 1700 fa 32760
 ba 18 hsh 1
 pe 10.4
 ei 0 wpr
 taf 12.2 wzd
 nt 18 sbp wtl
 ct 18 wnt
 abck 0 DISPLAY
 gain 25 sp -429.3
 FLAS 0 up 3000.0
 l 0 vs 790
 h 0 st 0
 p 1 uc 4

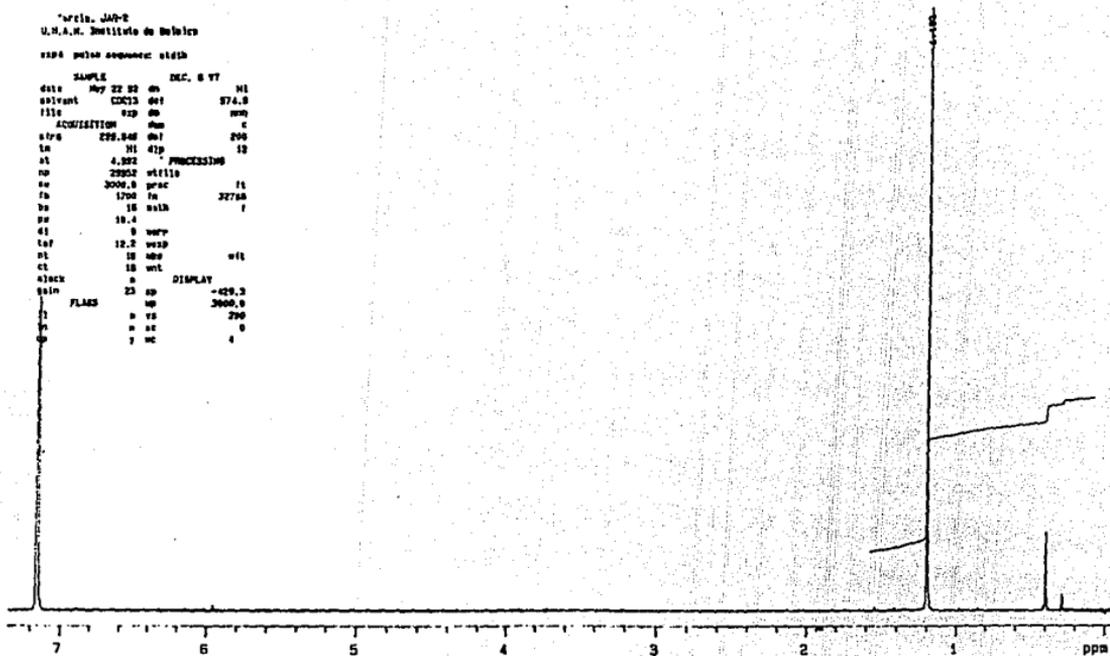


Figura 2.2 RMN - ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{CO}]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

J. Garcia, JMB-7
U.S.A.N. Institute de Químico

CHANNEL F19
FREQUENCY 292.263 MHz
SPECTRAL WIDTH 5123.2 Hz
ACQUISITION TIME 6.000 sec
RELAXATION DELAY 4.000 sec
PULSE WIDTH 19.4 msec
MAGNET TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 112
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
F1 SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 65.000 sec

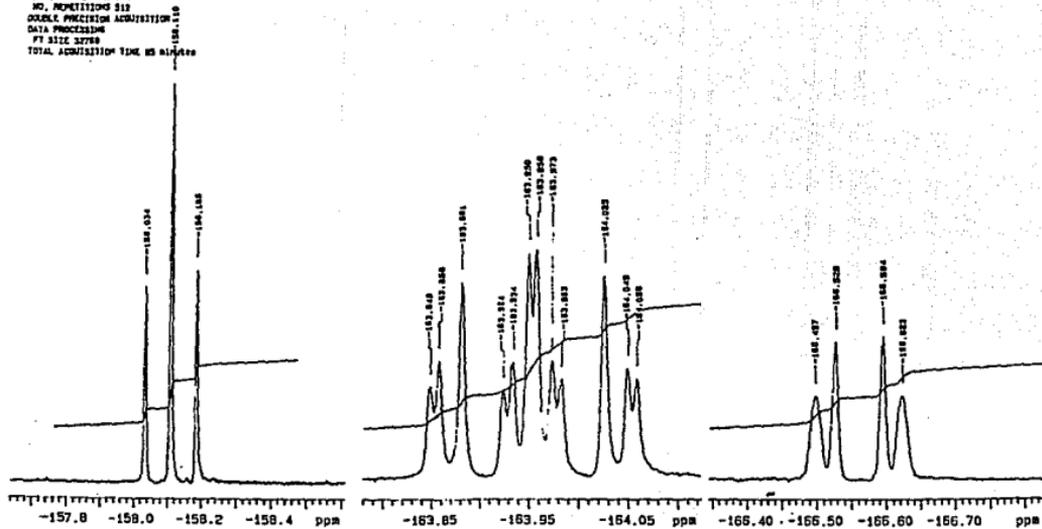


Figura 2.3 RMN ^{19}F de $[\text{Cp Ir}(\text{SC}_6\text{Fs})_2\text{CO}]$ en benceno deuterado y CFCl_3 como referencia.

2.3.2 [Cp⁺Ir(SC₆F₄H)₂CO].

(II)

Los resultados obtenidos al emplear el compuesto monometálico de iridio, pero ahora con el ligante SC₆F₄H son análogos a los discutidos en la sección anterior, el compuesto presenta la siguiente fórmula:



En este caso los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Propiedades físicas y químicas :

Color	Amarillo	
Punto de fusión	234-36 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	37.48 37.90
	%H	2.37 2.30
	%S	8.92 8.87
Peso molecular	717.2	----
% de rendimiento		85

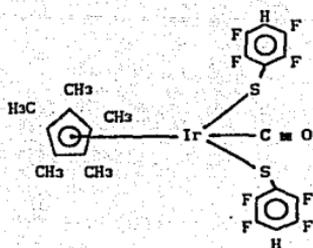
En el espectro de IR (figura 2.4), en 2040 cm⁻¹ se observa una banda intensa correspondiente a la vibración C≡O que está unido al metal, las demás bandas que presenta el espectro son características de los demás ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN-¹H (figura 2.5), se observa un singulete centrado en δ=1.2 ppm asignada a un solo tipo de protones de los grupos metílicos del ligante Cp⁺, y también se observa un triplete de tripletes centrado en δ=6.2 ppm debido al protón en posición para que tiene el tiol (SC₆F₄H⁻) que interacciona con los flúores para dar el multiplete antes mencionado.

En el espectro de RMN-¹⁹F (figura 2.6), se observan dos multipletes centrados en δ=-130.66 y en -140.76 ppm, correspondientes a

los flúores en posición orto y meta respectivamente. Estos dos multipletes que presenta el espectro son característicos del ligante 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$) con Cp^{\ominus} (ver tabla III).

Con base en estas observaciones se propone la siguiente estructura:



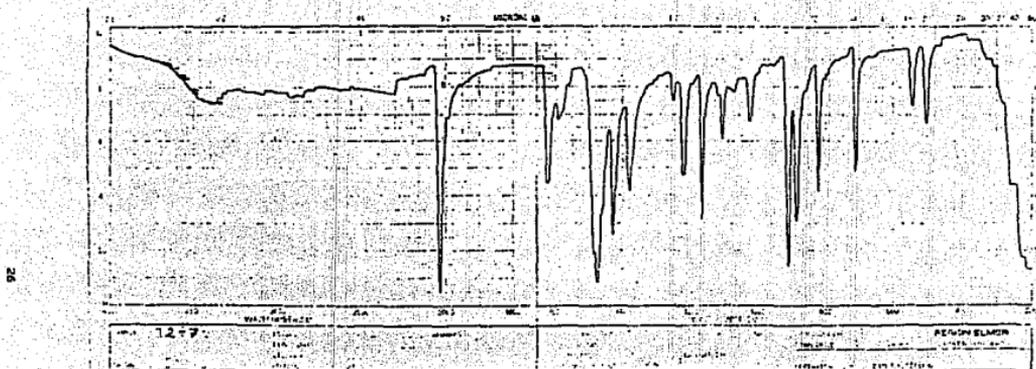


Figura 2.4 IR de $[Cp Ir(SC_6F_4H)_2CO]$ en pastilla de KBr

U.R.A.M. Instituto de Químico J. Garcia, JAM-3

OBSERVE HI
 FREQUENCY 299.948 MHz
 SPECTRAL WIDTH 2900.0 MHz
 ACQUISITION TIME 3.000 sec
 RELAXATION DELAY 0.000 sec
 PULSE WIDTH 19.4 usec
 AMBIENT TEMPERATURE
 NO. REPLICATIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FI SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

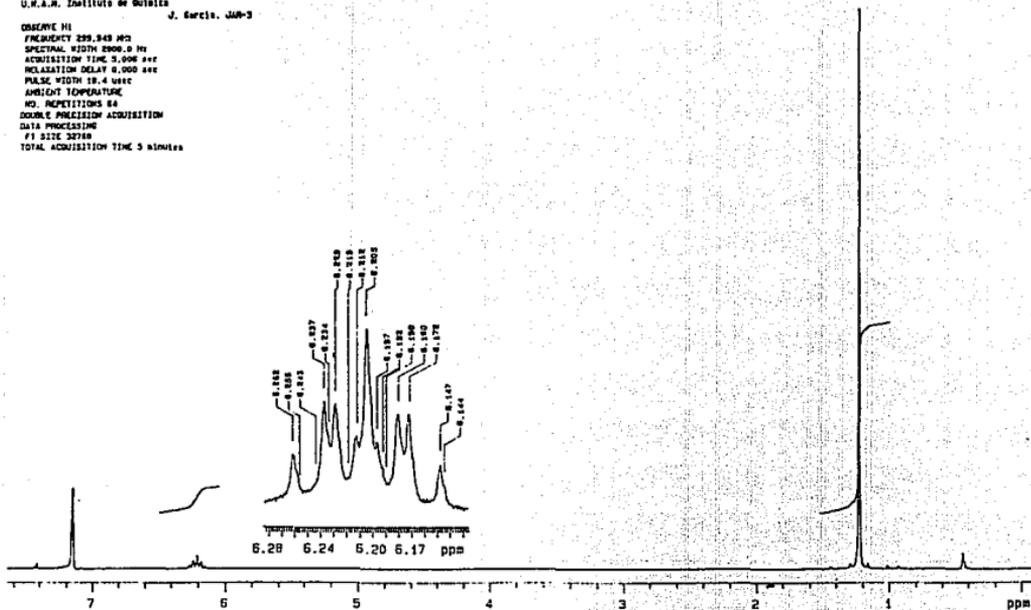


Figura 2.5 RMN ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{CO}]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

U.S.S.R. Institute of Physics
J. Ovchinnikov

DEGREE 110
FREQUENCY 292.203 MHz
SPECTRAL WIDTH 20979.4 Hz
ACQUISITION TIME 2.209 sec
RELAXATION DELAY 4.000 sec
PULSE WIDTH 3.0 msec
AUXILIARY TEMPERATURE
NO. REPEATITIONS 9
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BRIDGES/ROW 0.3 Hz
F1 RATE 62530
TOTAL ACQUISITION TIME 1 minute

28

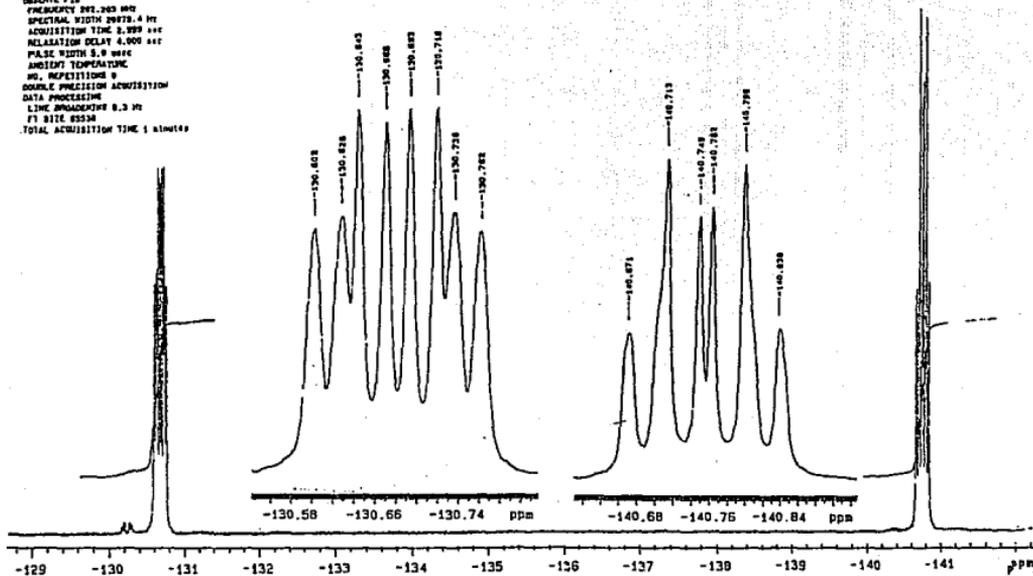


Figura 2.6 RMN ^{19}F de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{CO}]$ en benceno deuterado y CFCl_3 como referencia.

2.3.3 [Cp[•]Rh(SC₆F₅)₂CO].

(III)

Al igual que en las secciones anteriores los resultados son similares ya que empleando el compuesto monometálico de rodio ahora con el ligante SC₆F₅ es posible aislar un compuesto, cuya fórmula molecular es la siguiente:



En este caso también los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Propiedades físicas y químicas :

Color	naranja	
Punto de fusión	169-71 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	38.48 37.90
	%H	2.37 2.30
	%S	8.92 8.87
Peso molecular	663.9	----
% de rendimiento		79.42

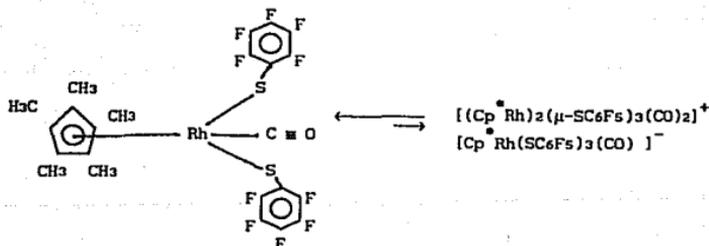
En el espectro de IR (figura 2.7), en 2065 cm⁻¹ se observa una banda intensa correspondiente a la vibración C=O que debe estar unido al metal, las demás bandas que presenta el espectro son características de los ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN-¹H (figura 2.8), se observan dos singuletes en δ=1.18 y 0.809 ppm asignadas a los protones de los grupos metilos del ligante Cp[•] (ver tabla II), y la banda que aparece en 0.403 se asigna a alguna impureza.

En el espectro de RMN-¹⁹F (figura 2.9), como en el caso anterior se observan varios multipletes. se observa un pseudodoublete, cuyo desplazamiento esta en δ=-130.0 ppm para los flúores del anillo aromático en posición orto, , también se observan dos triplete en

$\delta = -157.6$ y en -158.26 ppm para los flúores del anillo aromático en posición *para*, y para los flúores en posición *meta* se observan dos multipletes en $\delta = -163.2$ y en -164.16 ppm. Esto es debido a que existe un equilibrio entre el monómero y el trímero, pero en este caso se tiene predominantemente el monómero por que se ven bien definidas las señales que aparecen en -129.9 , -130.06 , -158.26 y en -164.16 . Además estos multipletes son característicos del ligante polifluoroazufrado (SC_6F_5^-) como lo informa J. García⁽³⁷⁾ (ver tabla III).

Con base en estas observaciones se propone el siguiente equilibrio:



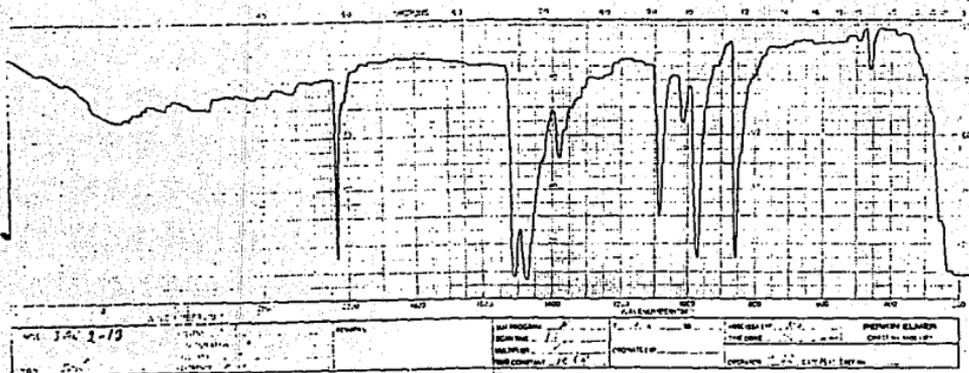


Figura 2.7 IR de $[Cp Rh(SC_6Fs)_2CO]$ en pastilla de KBr

J.M.S.R. Instituto de Químico
J. Garcia, JMB-8

OSCURA M1
FREQUENCIA 200.845 MHz
ESPECTRO 42204 3900.0 Hz

32

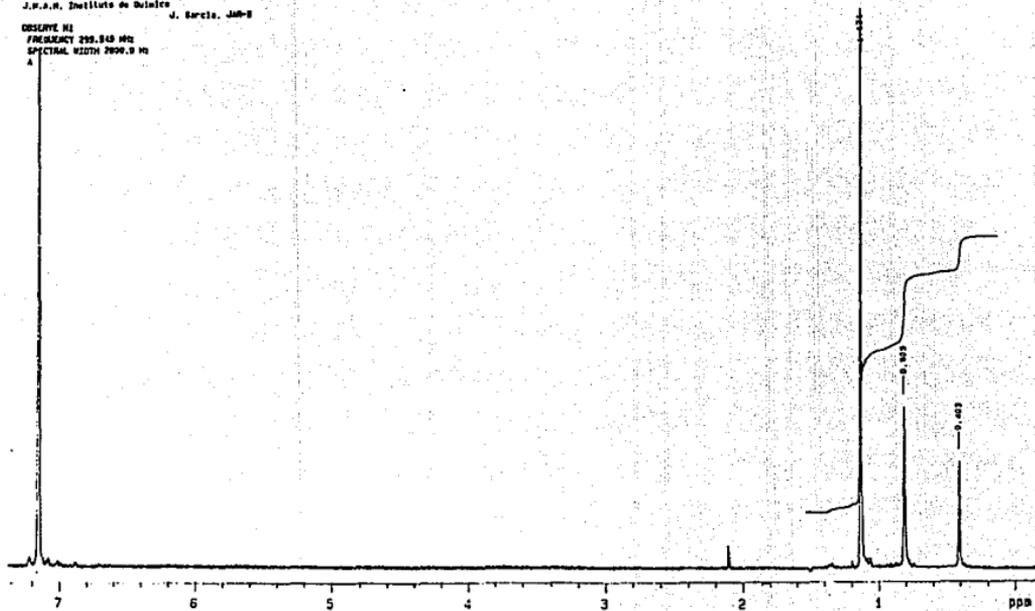


Figura 2.8 RMN ^1H de $[\text{Cp Rh}(\text{SC}_6\text{Fs})_2\text{CO}]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

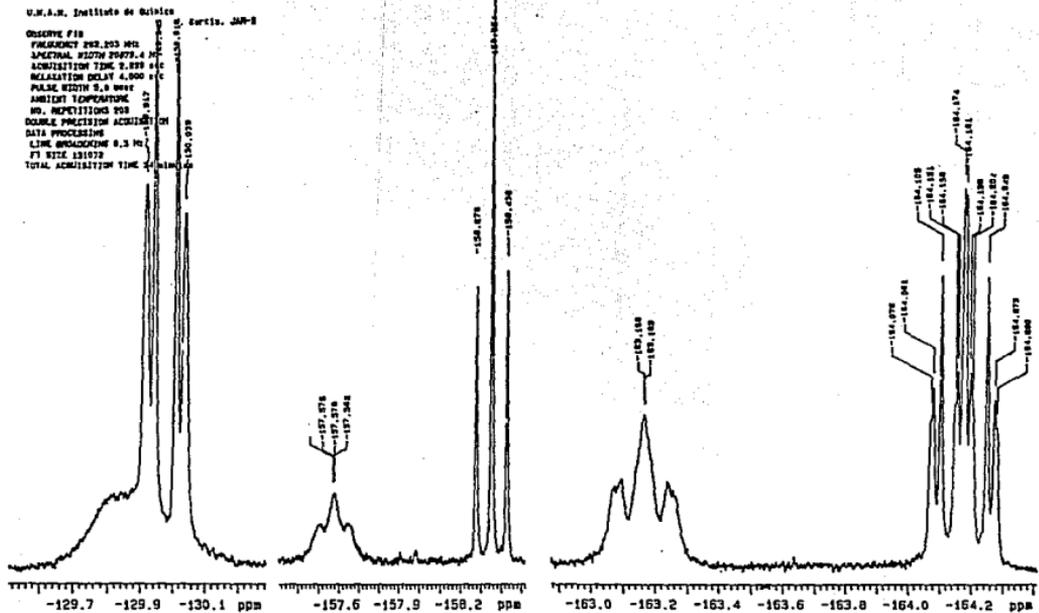


Figura 2.9 RMN ^{19}F de $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Rh}(\text{SC}_6\text{Fs})_2\text{CO}]$ en benceno deuterado y CFC_1_3 como referencia.

2.3.4 [$\text{Cp}^{\bullet}\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{CO}$].

(IV)

De la reacción A, empleando el compuesto monometálico de rodio con el ligante $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ es posible aislar un compuesto cuya fórmula molecular es la siguiente:



En este caso también los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Propiedades físicas y químicas :		
Color	naranja	
Punto de fusión	275 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	43.95 44.10
	%H	2.70 2.67
	%S	10.19 10.25
Peso molecular	627.9	----
% de rendimiento		80

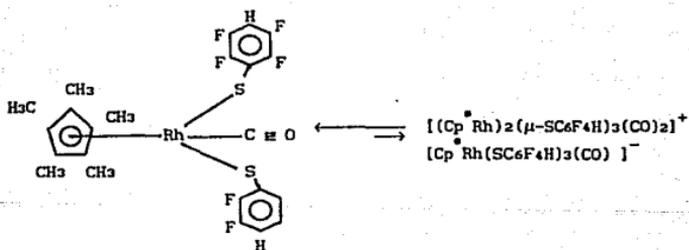
En el espectro de IR (figura 2.10), en 2075 cm^{-1} se observa una banda intensa correspondiente a la vibración $\text{C}\equiv\text{O}$ que debe estar unido al metal, las demás bandas que presenta el espectro son características de los ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN^{-1}H (figura 2.11), se observa dos singuletes en $\delta=1.2, 0.9$ ppm asignadas a los protones de los grupos metilos del ligante Cp^{\bullet} , y también se observa un triplete de tripletes centrado en $\delta=6.2$ ppm debido al protón que tiene el tiol ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$) en posición para que interacciona con los flúores para darnos el multiplete antes mencionado.

En el espectro de RMN^{-19}F (figura 2.12), se observan dos multipletes cuyos desplazamientos son $\delta=-154.40$, y -159.13 ppm para los flúores del anillo aromático en posición *orto*. Esto es debido a que

posiblemente haya un equilibrio entre el monómero y el trímero como lo informa J. García⁽³⁷⁾. En este caso se tiene predominantemente el monómero que el trímero. Con respecto a los dos multipletes en $\delta = -161.95$ y en -166.70 ppm se asignan a los flúores del anillo aromático en posición *meta*. Estos multipletes son característicos a los del ligante fluoroazufrado (2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato) en sistemas con Rh-Cp^\bullet (ver tabla III).

Con base en estas observaciones se propone el siguiente equilibrio:



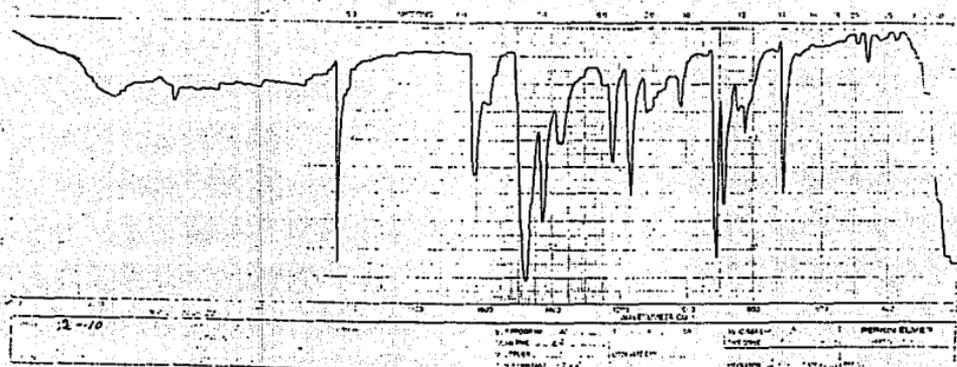


Figura 2.10 IR de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{CO}]$ en pastilla de KBr

I.N.S.M. Instituto de Químico
J. Garcia JAR-4

ORGANITE M1
FREQURNCY 229.849 MHz
SPECTRAL WIDTH 3000.0 Hz
ACQUISITION TIME 4.892 sec
RELATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 12.4 usec
AMPLIFY TEMPERATURE
NO. REPEITIONS 64
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 3 minutos

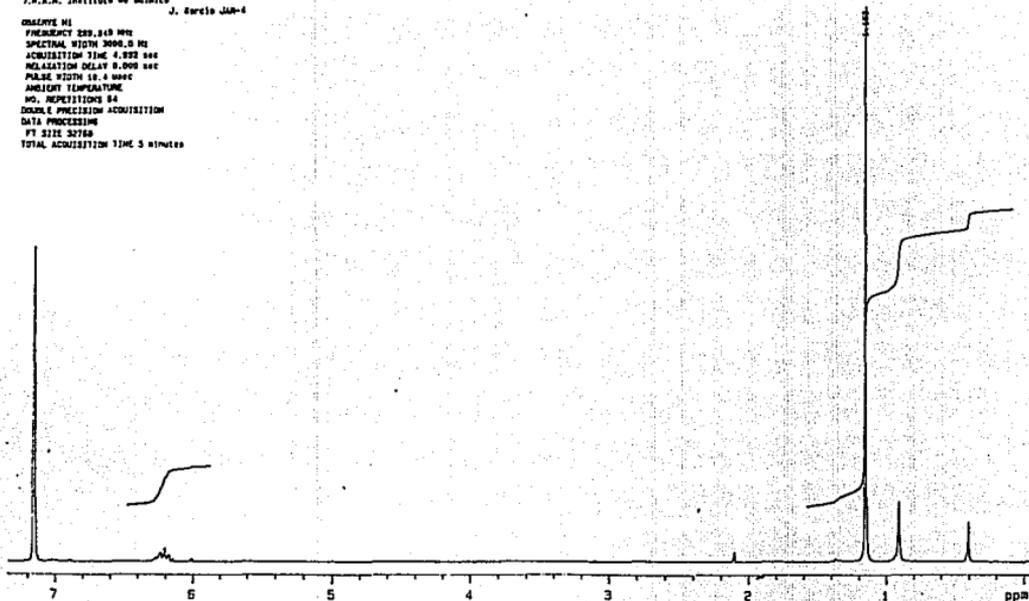


Figura 2.11 RMN ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{CO}]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

2.4 RESULTADOS Y DISCUSION DE COMPUESTOS OBTENIDOS CON TRIFENILFOSFINA.

2.4.1 $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$.

(V)

Este complejo es un compuesto neutro monomérico que presenta un sistema formado por dos grupos pentafluorotiofenolato terminales unidos a un átomo de iridio (III)

Es el caso de la reacción B, empleando el compuesto monometálico de iridio con el grupo pentafluorotiofenolato, es posible aislar un compuesto cuya fórmula molecular es la siguiente:



Los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Propiedades físicas y químicas:

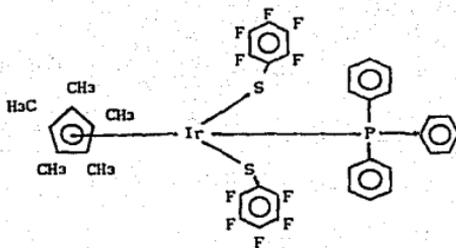
Color	Amarillo	
Punto de fusión	217 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	36.64 36.40
	%H	1.99 2.00
	%S	8.49 8.51
Peso molecular	987.2	---
% de rendimiento		80.20

En el espectro de IR (figura 2.13), en 700 y 740 cm^{-1} se observan bandas correspondiente a la monosustitución en los anillos aromáticos de la trifenilfosfina, y además las bandas que presenta el espectro son características de los ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN- ^1H (figura 2.14), se observa un singulete centrado en $\delta=1.2$ ppm asignada a un solo tipo de protones de los grupos metilos del ligante Cp^* . También se observan varias señales en la región de 7.2 a 6.8 ppm debido a los protones que están en los anillos aromáticos de la trifenilfosfina.

En el espectro de RMN- ^{19}F (figura 2.15), se observa un pseudodoublete cuyo desplazamiento está en $\delta=-127.34$ ppm para los flúores del anillo aromático en posición *orto*, un triplete en $\delta=-160.90$ ppm para los flúores del anillo aromático en posición *para* y por último un multiplete en $\delta=-165.04$ ppm debido a los flúores en posición *meta*. Estas señales que presenta el espectro son características del ligante pentafluorotiofenolato para sistemas de Ir-Cp* (ver tabla III).

Con base en estas observaciones se propone la siguiente estructura:



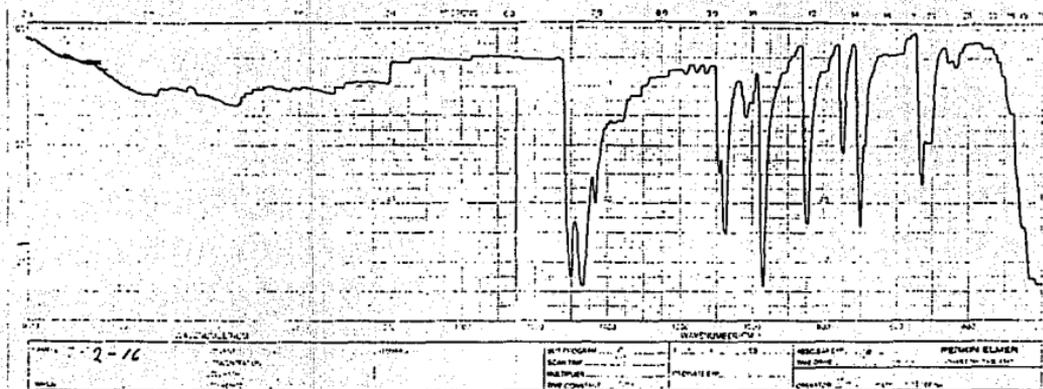


Figura 2.13 IR de $[Cp Ir(SC_6Fs)_2PPh_3]$ en pastilla de KBr

U.N.A.M. Instituto de Químico J. García JAR-B
DESCRIPCION NI
FRECUENCIA 299.848 MHz
SPECTRAL WIDTH 8000.0 Hz
ACQUISITION TIME 9.000 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 18.4 usec
SOLVENT TEMPERATURE
NO. REPLICATIONS 64
DOUBLE FOCUSSING ACQUISITION
DATA PROCESSING
F1 SITE 32789
TOTAL ACQUISITION TIME 9 minutes

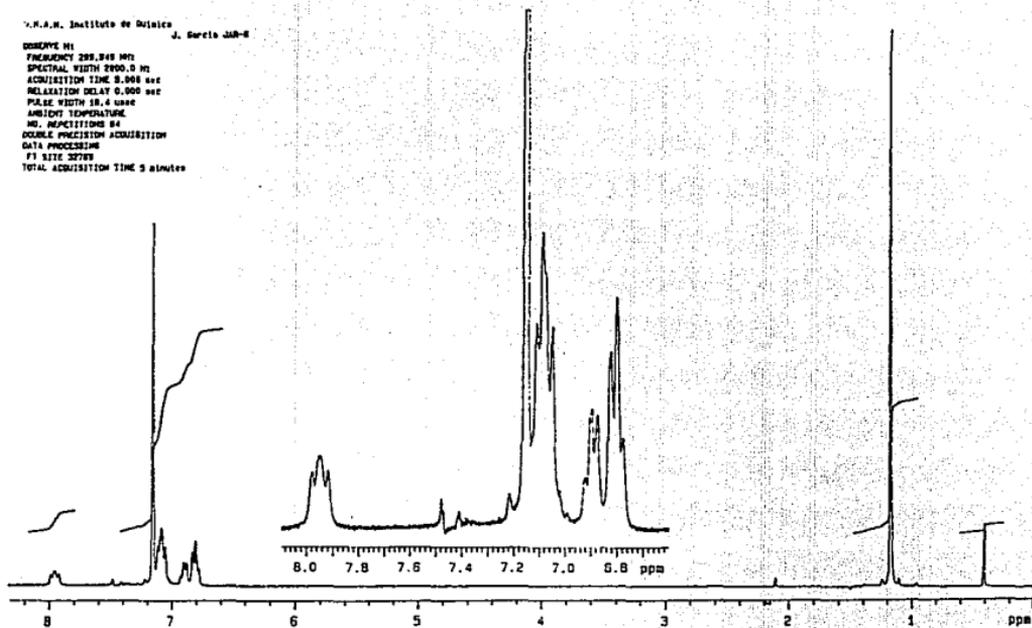


Figura 2.14 RMN ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{Fs})_2\text{PPh}_3]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

D.N.A.H. Instituto de Química
 J. García, J09-8
 OBSERVE F19
 FREQNUCY 292.263 MHz
 SPECTRAL WIDTH 20878.4 Hz
 ACQUISITION TIME 2.300 sec
 RELAXATION DELAY 4.000 sec
 P

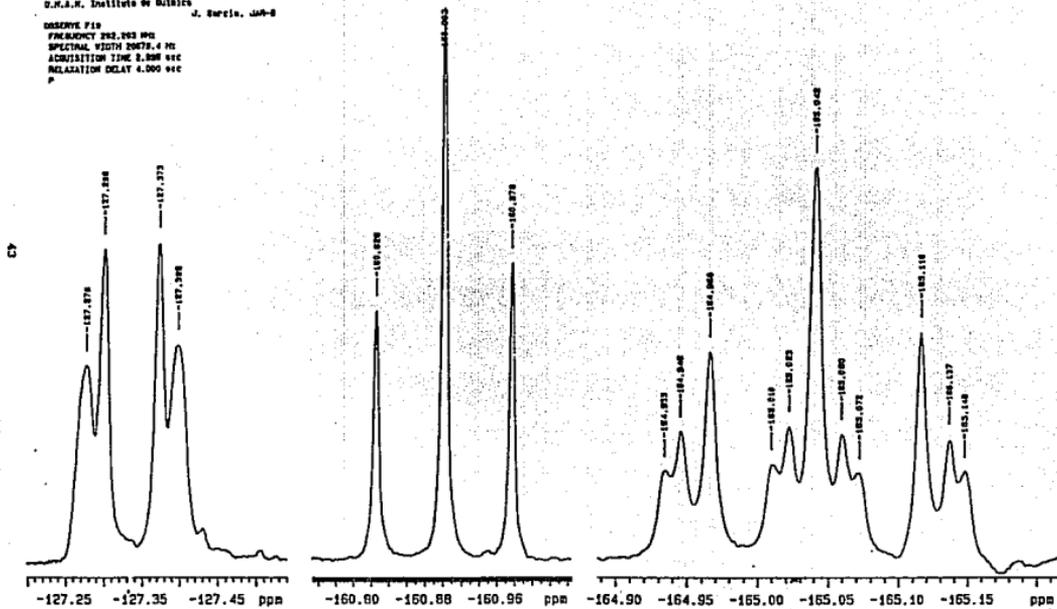


Figura 2.15 RMN ^{19}F de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{Fs})_2\text{PPh}_3]$ en benceno deuterado
 y CFCl_3 como referencia.

2.4.2. $[\text{Cp}^{\bullet}\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{PPh}_3]$.

(VI)

Este compuesto presenta un sistema neutro, en donde el catión Ir (III), esta coordinado a dos ligantes $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$, un Cp^{\bullet} y una fosfina.

Es el caso de la reacción B, empleando el compuesto monometálico de Iridio ahora con el ligante $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ es posible aislar un compuesto cuya fórmula molecular es la siguiente:



Los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Propiedades físicas y químicas:

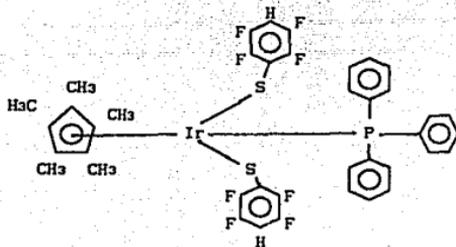
Color	naranja	
Punto de fusión	207 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	38.48 37.90
	%H	2.37 2.30
	%S	8.92 8.87
Peso molecular	951.2	----
% de rendimiento		89.26

En el espectro de IR (figura 2.16), en 700 y 740 cm^{-1} se observan bandas correspondiente a la monosustitución de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina, y además las bandas que presenta el espectro son características de los ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN^{-1}H (figura 2.17), se observa un singulete centrado en $\delta=1.2$ ppm asignado a un solo tipo de protones de los grupos metilos del ligante Cp^{\bullet} , y además se observa un triplete de tripletes centrado en $\delta=6.25$ ppm debido al protón que tiene el tiolato ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$) en posición para que interacciona con los flúores del mismo grupo para generar el multiplete antes mencionado. Por otro lado se observan varias señales en la región de 7.3 a 6.8 ppm debido a los protones que presentan los anillos aromáticos de la trifenilfosfina.

En el espectro de RMN- ^{19}F (figura 2.18), se observan dos multipletes centrados en $\delta = -127.80$ y en -141.88 ppm, correspondientes a los flúores en posición *orto* y *meta* respectivamente, del anillo aromático que presenta el tiolato ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$):

Con base en estas observaciones se propone la siguiente estructura:



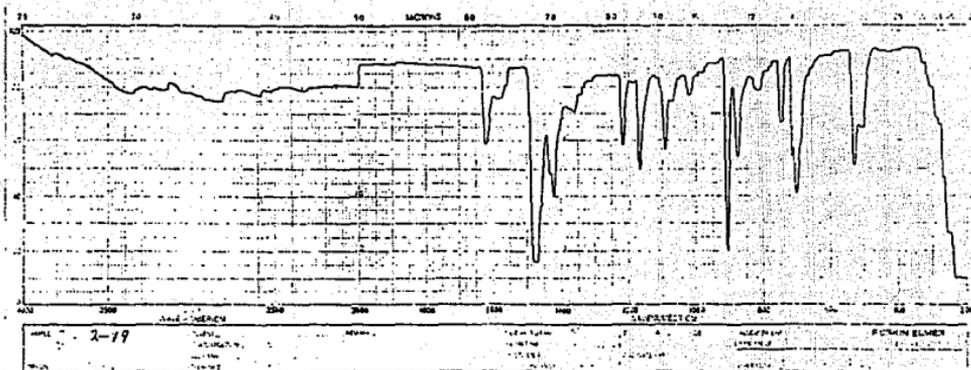


Figura 2.16 - IR de $[Cp Ir(SC_6F_4H)_2PPh_3]$ en pastilla de KBr

J.N.A.W. Instituto de Químico J. Garcia, JMR-7

OSQOYU H1
FREQUENCY 250.040 MHz
SPECTRAL WIDTH 1300.0 Hz
ACQUISITION TIME 9.000 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 19.4 usec
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPEATITIONS 84
SOURCE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
F1 SIZE 32789
TOTAL ACQUISITION TIME 8 minutes

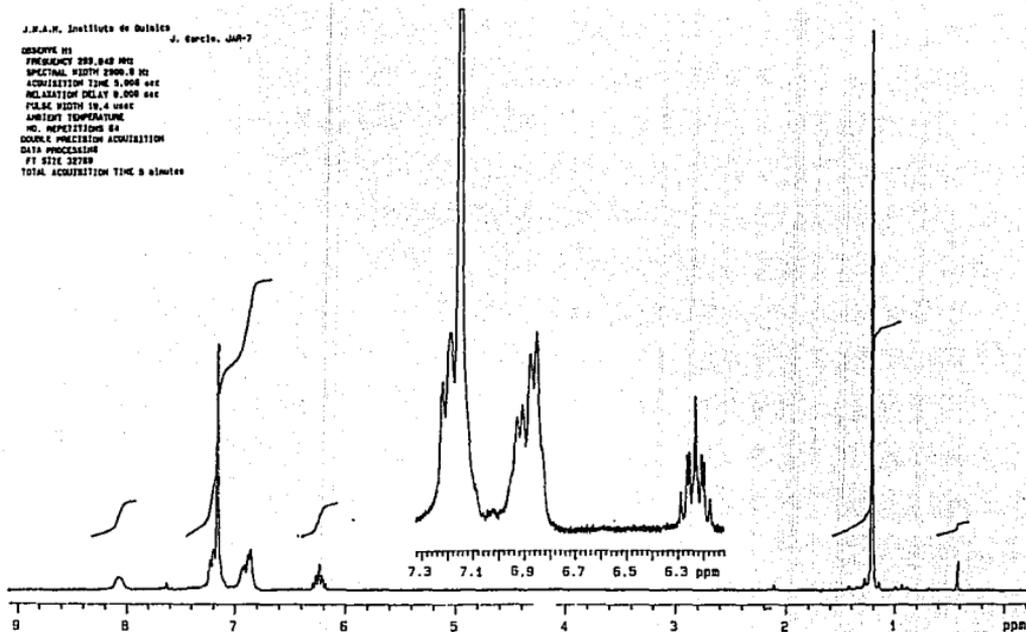


Figura 2.17 RMN ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{PPh}_3]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

C.N.R. Instituto de Química
J. Garcia. JAO-7
ORIGINE F18
FREQUENCY 292.203 MHz
SPECTRAL WIDTH 20679.6 Hz
ACQUISITION TIME 2.399 sec
R

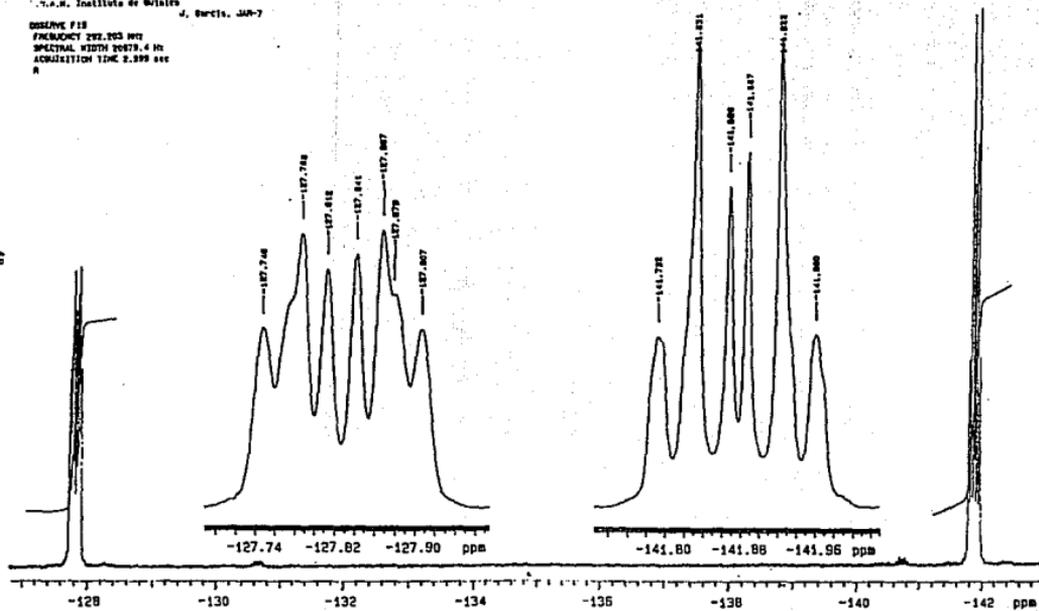


Figura 2.18 RMN ^{-19}F de $[\text{Cp Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{PPh}_3]$ en benceno deuterado y CFCl_3 como referencia.

2.4.3 [Cp^{*}Rh(SC₆F₄H)₂PPh₃].

(VII)

Este compuesto presenta un sistema neutro de Rh (III), constituido por dos ligantes SC₆F₄H, un Cp^{*} y una fosfina.

En el caso de la reacción B, empleando el compuesto monometálico de rodio con el ligante SC₆F₄H, es posible aislar un compuesto cuya fórmula molecular es la siguiente:



Los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Propiedades físicas y químicas:

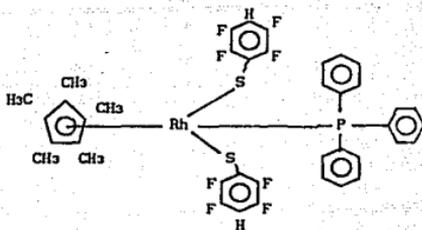
Color	rojo-naranja	
Punto de fusión	176 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	43.95 44.10
	%H	2.70 2.67
	%S	10.19 10.25
Peso molecular	861.9	----
% de rendimiento		79.42

En el espectro de IR (figura 2.19), en 700 y 740 cm⁻¹ se observan bandas correspondientes a la monosustitución de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina, y además las bandas que presenta el espectro son características de los ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN-¹H (figura 2.20), se observa un singulete centrado en δ=1.2 ppm asignado a un solo tipo de protones de los grupos metilos que presenta el ligante Cp^{*}. Además se observa un tripleto de tripletes centrado en δ=6.28 ppm debido al protón que tiene el tiolato (SC₆F₄H) en posición para, y también se observan varias señales en la región de 7.4 a 6.8 ppm debido a los protones aromáticos que se encuentran en la trifenilfosfina.

En el espectro de RMN-¹⁹F (figura 2.21), se observan dos multipletes centrados en $\delta = -127.35$ y en -141.90 ppm, correspondientes a los flúores en posición *orto* y *meta* respectivamente del anillo aromático del tiolato fluoroazufrado (SCeF₄II). Estas señales que presenta el espectro son características del tiol (ver tabla III).

Con base en estas observaciones se propone la siguiente estructura:



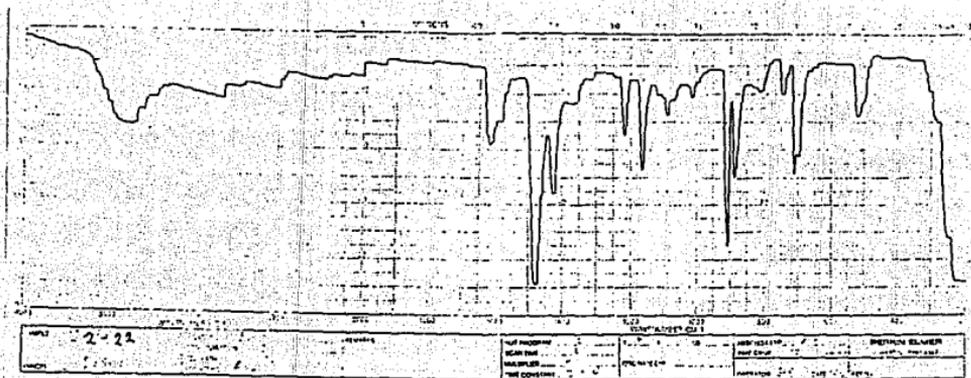


Figura 2.19 IR de $[Cp Rh(SC_6F_4H)_2PPh_3]$ en pastilla de KBr

U.S.A.M. Instituto de Químico
M. Garcia, JAM-8
OBSERVE H1
FREQUNCY 299.845 MHz
SPECTRAL WIDTH 2999.0 MHz
ACQUISITION TIME 3.000 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 18.4 usec
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPEATS 84
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
F1 SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

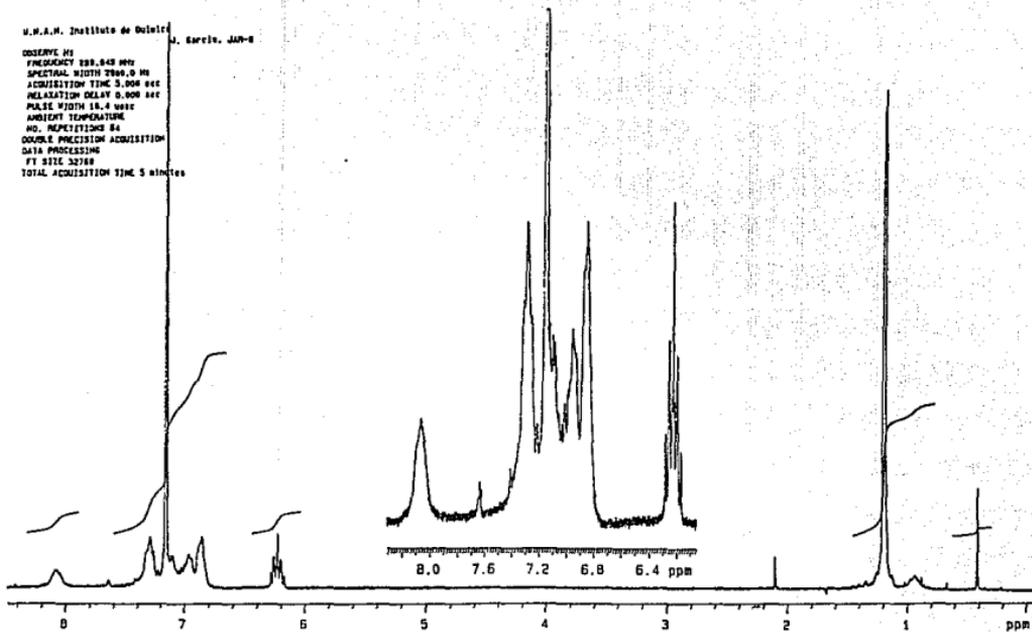


Figura 2.20 RMN ^1H de $[\text{Cp}^{\text{Rh}}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{PPh}_3]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

S.N.S.N. Instituto de Química J. Garcia, JMN-8
COSYMO, F18
FREQ/MAGNET 282.203 MHz

65

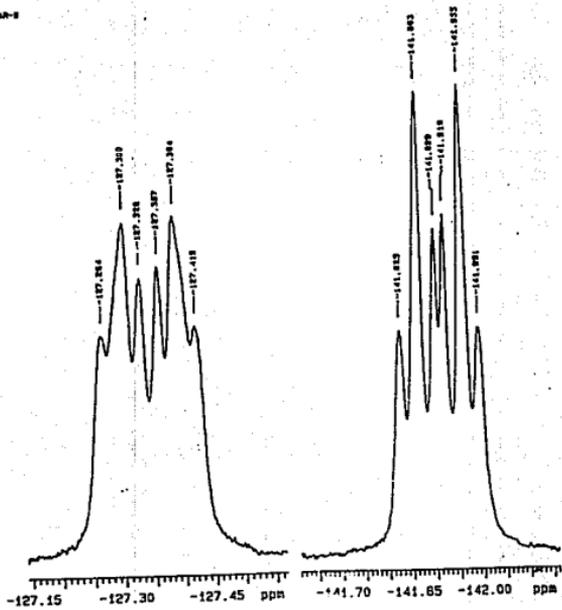


Figura 2.21 RMN ^{19}F de $[\text{Cp Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2\text{PPh}_3]$ en benceno deuterado y CFCl_3 como referencia.

2.4.4 $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$.

(VIII)

En analogía a los productos obtenidos con carbonilos y la trifenilfosfina de los casos anteriores, este compuesto presenta un sistema formado por dos grupos pentafluorotiofenolato terminales unidos a un átomo de rodio (III) y el ligante L coordinado.

Es el caso de la reacción B, empleando el compuesto monometálico de rodio con el grupo pentafluorotiofenolato, es posible aislar un compuesto cuya fórmula molecular es la siguiente:



Los resultados analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta, y se presentan a continuación.

Sus propiedades físicas y químicas son:

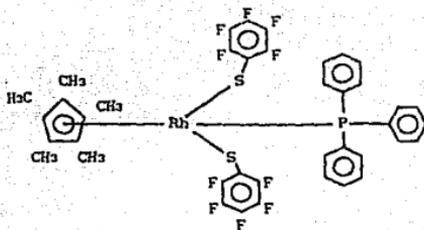
Color	rojo-naranja	
Punto de fusión	180 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	41.57 41.50
	%H	2.25 2.20
	%S	9.64 9.70
Peso molecular	897.9	----
% de rendimiento		72.59

En el espectro de IR (figura 2.22), en 700 y 750 cm^{-1} se observan dos bandas correspondientes a la monosustitución de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina, y además las bandas que presenta el espectro son características de los ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN- ^1H (figura 2.23), se observa un singulete centrado en $\delta=1.2$ ppm asignado a un solo tipo de protones de los grupos metilos que presenta el ligante Cp^* , y también se observan varias señales en la región de 7.4 a 6.8 ppm debido a los protones aromáticos que presenta la trifenilfosfina.

En el espectro de RMN- ^{19}F (figura 2.24), se observa un pseudodoublete cuyo desplazamiento estan en $\delta=-126.87$ ppm para los flúores del anillo aromático en posición orto , un triplete en $\delta=-161.3$ ppm para los flúores del anillo aromático en posición para y por último un multiplete en $\delta=-165.1$ ppm debido al flúor en posición meta. Estas señales que presenta el espectro son típicas del ligante polifluorazufrado (SCoFs) (ver tabla III).

Con base en estas observaciones se propone la siguiente estructura:



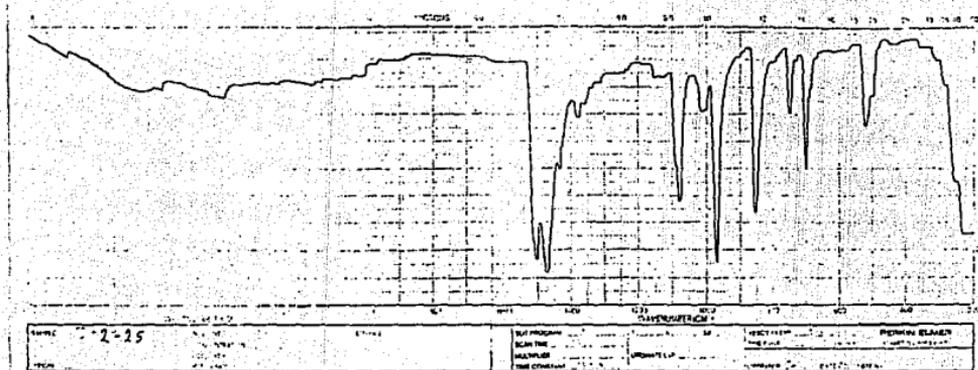


Figura 2.22 IR de $[Cp Rh(SC_6Fs)_2PPh_3]$ en pastilla de KBr

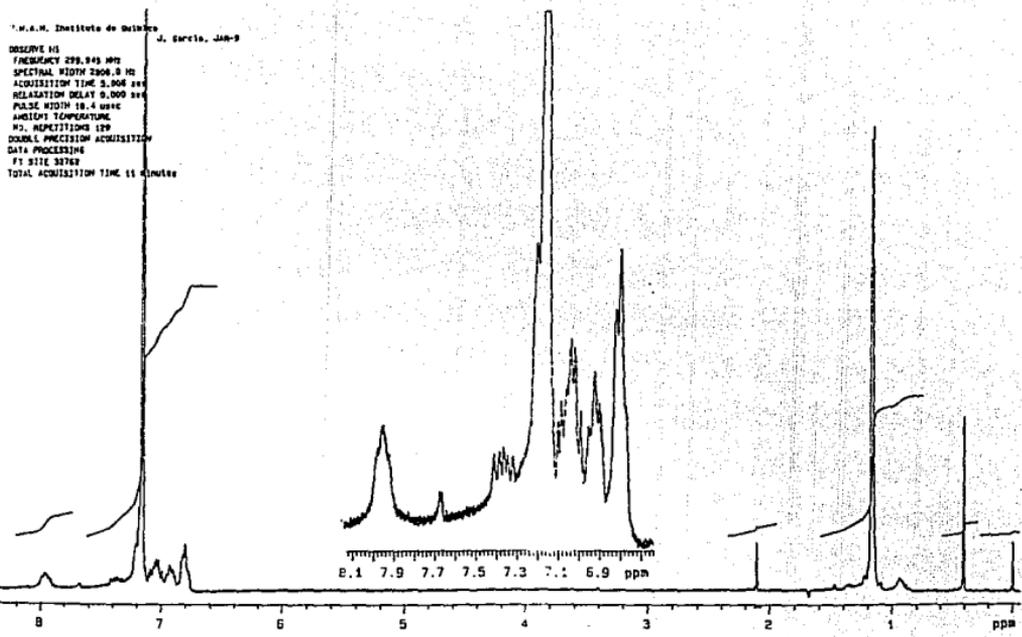


Figura 2.23 RMN ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

2.5 RESULTADOS Y DISCUSION DE COMPUESTOS OBTENIDOS CON DIFENIL(PENTAFLUOROFENIL)FOSFINA.

En nuestro grupo, hemos trabajado durante varios años en el estudio de interacción de metales nobles con ligantes donadores por azufre, donde se han obtenido resultado de interés en la química de estos sistemas.

A pesar de la extensa y variada química de coordinación que se ha desarrollado a partir de fosfinas y difosfinas, aquélla que involucra a estos ligantes fluorados, es significativamente más reducida, aún cuando los compuestos conocidos de este conjunto muestran fenómenos singulares de interés especial.

En el presente trabajo, se intentó la preparación de los compuestos análogos a la sección anterior con $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$ y $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$, $2,3,5,6\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H}$, para ello se utilizó la ruta de síntesis descrita en el capítulo IV.

2.5.1 [$\text{Cp Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$] con [$\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$].

Con objeto de contribuir al estudio de sistemas donde participe una fosfina fluorada, se presenta en esta sección los resultados obtenidos empleando como centro metálico al iridio.

Propiedades físicas y químicas:

Color	café claro	
Punto de fusión	135 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	%C	44.56 45.12
	%H	2.33 2.21
	%S	5.94 6.00
% de rendimiento	37.25	

En el espectro de IR (figura 2.25), en 690 y 740 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a la sustitución en el anillo aromático de la fosfina fluorada, las demás bandas que aparecen son asignables a los demás ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN-³¹P (figura 2.27), se observan cuatro señales en δ= 19, 21, 35, y 37.5 ppm debido a cuatro fósforos diferentes. Aparecen cuatro señales ya que la molécula puede tener diferentes isómeros o ser diferentes compuestos.

Con base en análisis elemental y los espectros de IR, RMN ³¹P podemos proponer una estructura donde el compuesto sea dímero presentando un fórmula:



tomando en cuenta que en espectro de RMN-¹H (figura 2.26) es algo complejo es difícil asignar todas las señales que aparecen, aunque las señales en la región de 1.2 a 2.2 ppm, corresponden los protones de metilos, en la región de 4 a 4.6 ppm posiblemente a metilenos y en la región δ=6.8 a 8 ppm debido a los protones aromáticos que presenta la fosfina fluorada.

Cabe señalar que este compuesto no eluye con acetona.

Como otra posibilidad se puede proponer que el compuesto sea un dímero con un ligante tipo fulveno CsMe₄CH₂ y puede presentar un sistema formado por dos grupos pentafluorotiofenolato y una fosfina fluorada unidos a un átomo de iridio (II) (ver apéndice I), como lo informa A. M. Aldaco ⁽⁷⁹⁾.

Presentando una fórmula:



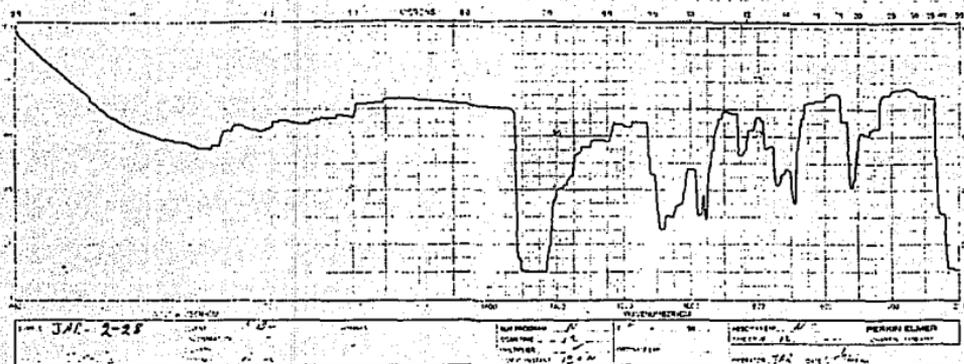


Figura 2.25 IR del complejo de iridio con el ligante SCoFs en pastilla de KBr

U.S.S.M. Instituto de Avance

Series JMB-19-1

OSMART, HI
FREQUENCY 200.128 MHz
SPECTRAL WIDTH 2000.0 MHz
ACQUISITION TIME 1.000 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 12.0 msec
PULSE TEMPERATURE
NO. REPEATS 0

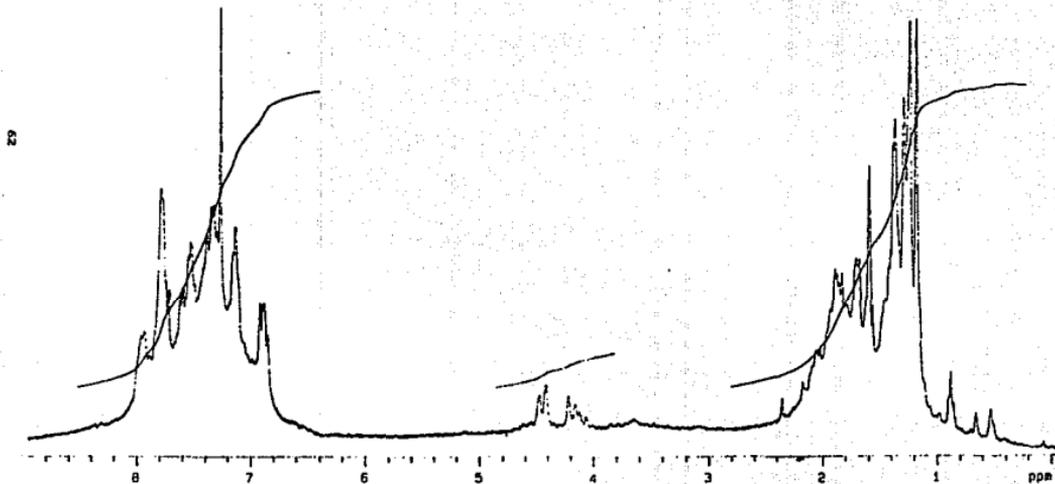


Figura 2.26 RMN ^1H del complejo de iridio con el ligante SCoFs en CDCl_3 y TMS como referencia.

U.P.A.M. Instituto de Químico

200-10-1

RESORTE F21
FREQÜENCIA 121.471 MHz
SPECTRAL WIDTH 10000.0 Hz
AC

69

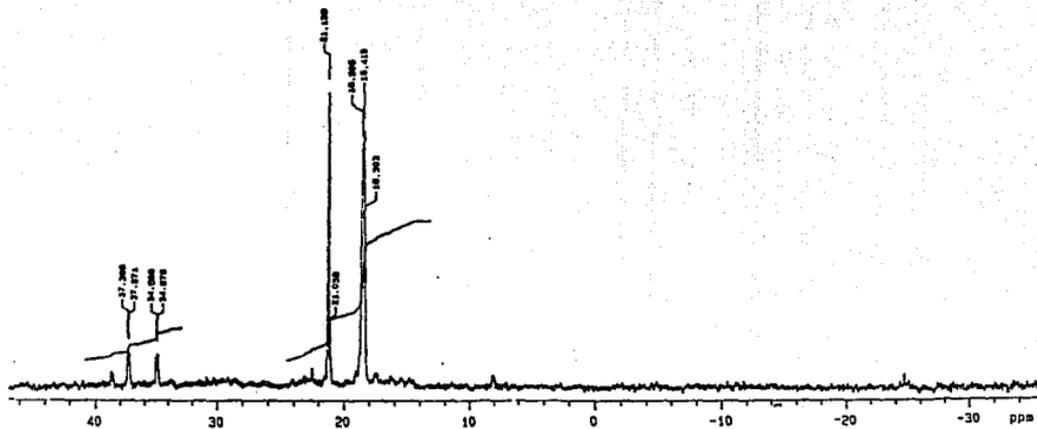


Figura 2.27 RMN ^{-31}P del complejo de iridio con el ligante SCSFs en CDCl_3 y H_3PO_4 como referencia.

2.5.2. [Cp Ir(SC₆F₄H)₂] con [PPh₂(C₆F₅)].

En analogía al compuesto anterior este complejo no eluye con acetona.

Propiedades físicas y químicas:

Color	amarillo-pardo	
Punto de fusión	124 °C desc.	
Análisis elemental	T	E
	XC	46.10 44.85
	XH	2.61 2.84
	XS	6.15 ----
% de rendimiento	46.80	

En el espectro de IR (figura 2.28), en 690 y 740 cm⁻¹ se observan bandas correspondientes a la sustitución en el anillo aromático de la fosfina fluorada, las demás bandas que aparecen corresponden a los demás ligantes (ver tabla I).

En el espectro de RMN-³¹P (figura 2.30), se observa cuatro señales en δ= 15.2, 18.8, 21.5, y 22.5 ppm debido al fósforo de la fosfina fluorada. Aparecen cuatro señales ya que el fósforo es diferente en todos los casos, porque en la molécula pudo tener diferentes isómeros o posiblemente sean diferentes compuestos.

Con base en análisis elemental y los espectros de IR, RMN ³¹P podemos proponer una estructura donde el compuesto sea dímero presentando un fórmula:



tomando en cuenta que el espectro de RMN-¹H (figura 2.29) es algo complejo es difícil asignar todas las señales que aparecen, se asignan algunas señales, en la región de 1.2 a 2.2 ppm para los protones de metilos, en la región 4.2 a 4.6 a metilenos y en la región δ=6.8 a 8 ppm para los protones aromáticos de la fosfina fluorada.

Como otra posibilidad se puede proponer que el compuesto sea un dímero con un ligante tipo fulveno $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$ y puede presentar un sistema formado por dos grupos 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato y una fosfina fluorada unidos a un átomo de iridio. Donde se presenta al iridio en estado de oxidación (II) (ver apéndice I), como lo informa A. H. Aldaco⁽⁷⁹⁾.

Presentando una fórmula:



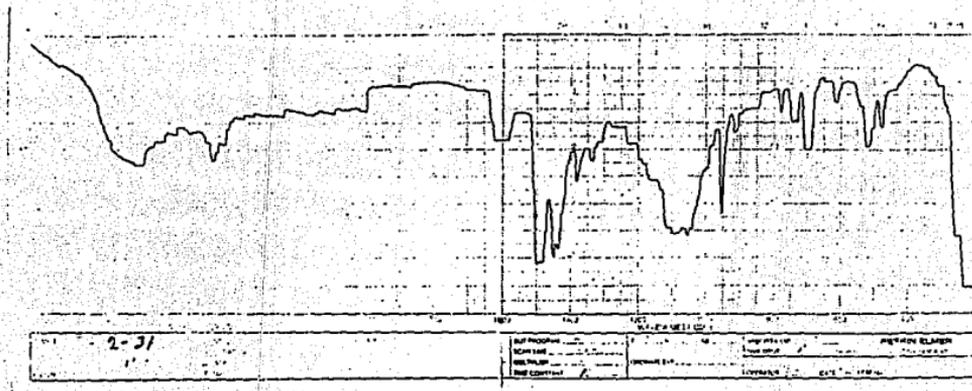


Figura 2.28 IR del complejo de iridio con el ligante SC₆F₄H en pastilla de KBr

...I.M. Instituto de Químico
J. García, 00-13-1
OBSERVE H1
FREQUENCY 299.849 MHz
S

67

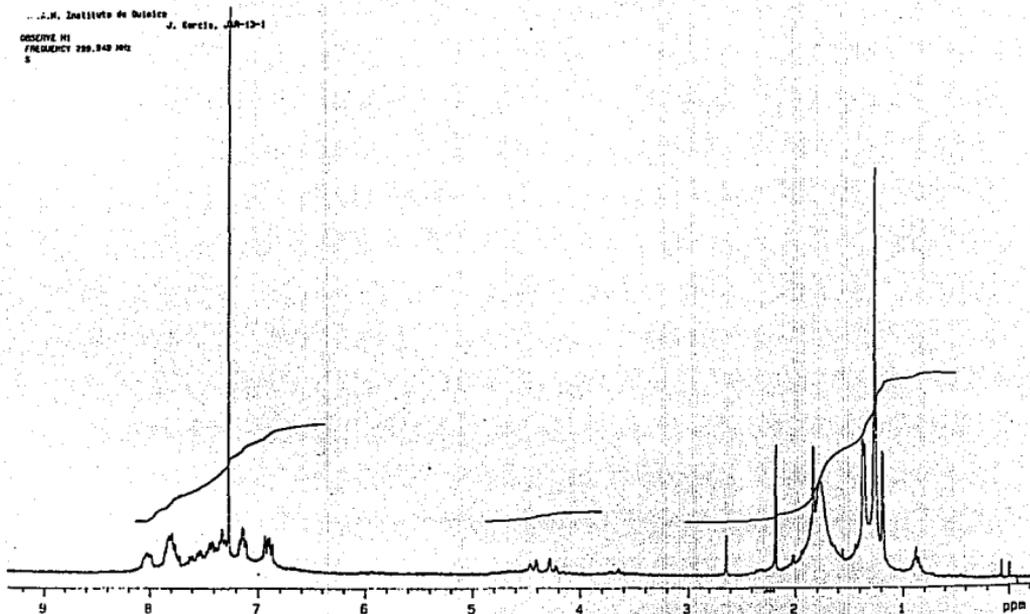


Figura 2.29 RMN ^1H del complejo de iridio con el ligante $\text{SC}_6\text{F}_6\text{H}$ en CDCl_3 y TMS como referencia.

U.S.A.M. Instituto de Químico
J. García JMR-13-1
OBSERVE P31
FREQUENCY 121.421 MHz
SPECTRAL WIDTH 16000.0 Hz
ACQUISITION TIME 1.800 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULS

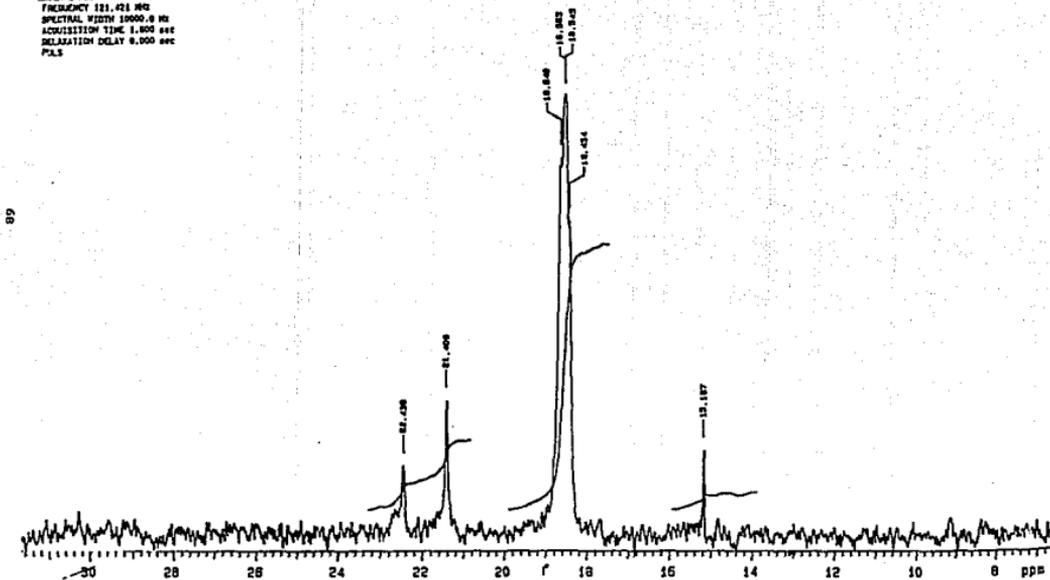


Figura 2.30 RMN ^{31}P del complejo de iridio con el ligante $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ en CDCl_3 y H_3PO_4 como referencia.

2.6 $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con H₂

En este caso no se pudo aislar el compuesto propuesto por que es muy inestable, pero se propone o se piensa que el compuesto que se forma es un buen hidrogenador, porque en el espectro de RMN ¹H (figura 2.31) se observa que el benceno deuterado pasó a ser ciclo hexano porque aparecen señales en 0.87 ppm que no deberían de aparecer.

ANALISIS FINAL

En la mayoría de los casos de iridio donde se ocupa CO y PPh₃ se obtiene un solo producto con formulación $[\text{Cp}^* \text{M}(\text{SR})_2\text{L}]$, a diferencia con el rodio que cuando se acupó CO aparece un equilibrio entre monómero y trimero (del compuesto aislado) el cual no aparece cuando se ocupa PPh₃ posiblemente por los tamaños de los ligantes utilizados.

En el caso con la fosfina fluorada es posible aislar dos compuestos, el primero de ellos es el de mayor cantidad y que proponemos diferentes fórmulas para este compuesto. El segundo de ellos no se pudo caracterizar debido a que el análisis elemental no corresponde a los espectros de IR y RMN. Además en el primer compuesto aislado se tiene evidencia que puede presentar la transformación del pentametilciclopentadienilo en un fulveno.

Con respecto al hidrógeno el compuesto formado es tan inestable y regresa a la materia prima.

Además se tienen evidencias experimentales de que los compuestos preparados con la trifenilfosfina son buenos catalizadores, como se describe en el apéndice II

J. GARCIA MOLANO
S.E.I.A. INSTITUTO DE BOGOTÁ
EPM, PABLO NERODEÑO, 304A
DATE: 04-04-80
NMRVCM: 0014
FILE: 00000

DIAPHRAGM
FREQUENCY: 100.625 MHz
SPECTRAL WIDTH: 10000.0 Hz
ACQ. TIME: 1.200 SEC
PULSE PROGRAM: zgpg30
AUXILIARY CHANNELS:
P1: 0.00170000 SEC
DUAL F. FREQUENCY ACQUISITION
DATA PROCESSING:
LINE BRIDGING: 0.0 SEC
F1 SIZE: 32K

70

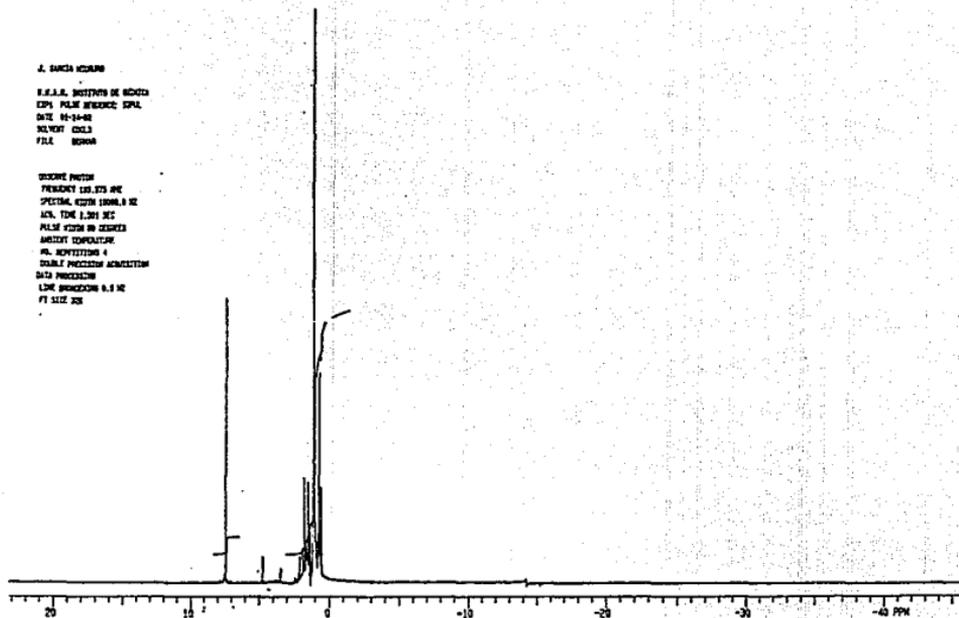


Figura 2.31 RMN ^1H de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})\text{H}]$ en benceno deuterado y TMS como referencia.

CAPITULO III

CONCLUSIONES

-En las reacciones donde se utiliza el ligante CO y los grupos SC₆F₅, y p-SC₆F₄H se encuentra que en el caso de rodio hay menos retrodonación del metal hacia el ligante CO que con iridio. Porque conforme la frecuencia de vibración va bajando el ligante CO va perdiendo el caracter de triple ligadura y se tiene para el complejo con iridio una frecuencia de 2040 cm⁻¹ y en rodio de 2065 cm⁻¹ como lo podemos apreciar en los espectros de IR.

-Cuando se comparan los ligantes SC₆F₅, y p-SC₆F₄H, resulta que hay mayor reactividad cuando se utiliza el ligante con mayor electronegatividad (SC₆F₅). Puesto que el cambio de coloración en las reacciones da primero con el compuesto que contiene el ligante SC₆F₅.

Reactividad

SC₆F₅ > SC₆F₄H

-Comparando las fosfinas, la reactividad aumenta conforme aumenta la basicidad de éstas. Cabe señalar que se intentaron hacer los compuestos con la fosfina [PPh(C₆F₅)₂] pero no hubo reacción.

orden de reactividad ó basicidad

(PPh₃) > PPh₂(C₆F₅) > PPh(C₆F₅)₂

-La reactividad entre los metales de rodio e iridio es que el iridio es mas reactivo que el rodio a diferencia de otros sistemas que que la reactividad es en sentido contrario.

De acuerdo con el último experimento los metales con que se trabajaron pueden ser buenos catalizadores.

CAPITULO IV

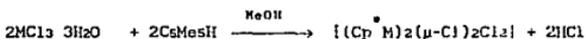
SECCION EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS E INSTRUMENTOS.

Las síntesis de los compuestos de rodio e iridio fueron realizadas bajo atmósfera inerte utilizando la técnica Schlenk, en una línea doble de nitrógeno-vacío. Los disolventes empleados fueron de la marca J.T. Baker y Merck, grado analítico los cuales fueron purificados y secados antes de ser usados.

Las sales de los metales ($MCl_3 \cdot xH_2O$) así como los tioles C_6F_5SH , $p-HC_6F_5SH$, el pentametilciclopentadienilo y fosfinas fueron adquiridos en Aldrich y usados directamente sin purificación adicional.

Los compuestos $[(Cp^*M)_2(\mu-Cl)_2Cl_2]$ fueron obtenidos con base en la siguiente reacción⁽⁸¹⁾:



Donde: $M = Rh, Ir.$ $Cp^* = CsMes^-.$

Las materias primas $[Cp^*M(SR)_2]$ fueron obtenidas en el laboratorio con base en la siguiente reacción:



Donde: $M = Rh, Ir.$ $R = C_6F_5^-, C_6F_4H^-.$

Con resultado para el caso de rodio $[(Cp^*Rh)_2(\mu-SR)_3][Cp^*Rh(SR)_3]$ y cuando el metal es iridio se obtiene $[Cp^*Ir(SR)_2]$.

La gel de sílice para la purificación fue adquirida en Merck.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en el intervalo de 4000-200 en pastillas de KBr, empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1330.

Los análisis elementales se realizaron en la Universidad de Sheffield Inglaterra.

Los espectros de resonancia magnética nuclear, fueron obtenidos en un Varian-300S-VXR, del instituto de Química, U.N.A.M., operando en las frecuencias para ^1H (299.949 MHz), para ^{19}F (282.203 MHz) y para ^{31}P (121.421 MHz).

Los puntos de fusión se determinaron en el intervalo de T.A. a 300°C en un aparato Fisher-Jones y se informan sin corrección.

4.2 SINTESIS DE COMPUESTOS DE IRIDIO Y RODIO CON CARBONILOS

4.2.1 Síntesis de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})]$. (I)

Se colocan 0.100 g (0.137 mmol) de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ en un matraz Schlenk y se hace reaccionar con CO gaseoso en exceso. El primer reactivo es disuelto en 20 ml de hexano-acetona (1:1) y el segundo es adicinado, mediante burbujeo por un espacio de 5 minutos. Ocorre un cambio de coloración de café-verdoso a un amarillo en forma inmediata, a temperatura ambiente. Posteriormente se enfría y aparece un precipitado de color amarillo que es filtrado con vacío y lavado con hexano frío. El producto así obtenido se seca durante 2 horas al vacío a temperatura ambiente.

El compuesto aislado presenta una coloración amarilla, el cual descompone a 208°C .

El análisis elemental para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	36.46	1.99	8.49
E	36.40	2.00	8.51

rendimiento: 82.5%.

4.2.2 Síntesis de $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})]$. (II)

En analogía a la síntesis del compuesto anterior, el compuesto $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})]$ es preparado de forma similar.

El compuesto obtenido presenta una coloración amarilla, y descompone a $234-36^\circ\text{C}$.

El análisis elemental para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	37.48	2.37	8.92
E	37.90	2.30	8.87

rendimiento: 85%.

4.2.3 Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})]$. (III)

Al igual que la síntesis del complejo de la sección 3.2.1 el compuesto $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})]$ se prepara de forma similar.

Teniendo en cuenta que en este caso la materia prima es un trímero $[[(\text{Cp}^* \text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_3][\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3]]$, y se ocupa como disolvente tolueno debido a que, en este disolvente, el trímero pasa a monómero.

El compuesto obtenido presenta una coloración amarilla-naranja, el cual descompone a 169-171 °C.

El análisis elemental para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	41.57	2.25	9.64
E	41.50	2.20	9.70

rendimiento: 77%.

4.2.4 Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{I})_2(\text{CO})]$. (IV)

En analogía al compuesto de la sección anterior, este complejo es preparado de forma similar.

El compuesto obtenido presenta una coloración naranja, y descompone a 275 °C.

El análisis elemental para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	43.95	2.70	10.19
E	44.10	2.67	10.25

rendimiento: 80%.

4.3 SINTESIS DE COMPUESTOS CON IRIDIO Y RODIO CON TRIFENIL FOSFINA.

4.3.1 Síntesis de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{Fs})_2(\text{PPh}_3)]$. (V)

Se colocan en un matraz Schlenk 0.1500 g (0.206 mmol) del complejo $\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{Fs})_2$ disuelto en 5 ml de tolueno recién destilado. Se le agrega 59.67 mg (0.227 mmol) de PPh_3 disuelto en 5 ml del mismo disolvente. Se presentan cambios de coloración desde el momento de la interacción de ambos reactivos, los cuales son de verde a amarillo-naranja.

Se continúa con agitación constante durante 10 minutos, a temperatura ambiente, se concentra hasta aproximadamente 2 ml con vacío y nitrógeno líquido. El concentrado es tratado con hexano frío, donde hay un precipitado, el cual es lavado y filtrado de hexano, el precipitado es secado al vacío, a temperatura ambiente por espacio de dos horas, el producto así preparado descompone al llegar a los 217 °C, y tiene una coloración amarilla.

El análisis elemental obtenido es:

	%C	%H	%S
T	36.64	1.99	8.49
E	36.40	2.00	8.51

rendimiento: 80.20%.

4.3.2 Síntesis de $[(\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{PPh}_3))]$. (VI)

La síntesis del complejo $[(\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{PPh}_3)]$ es preparado de forma similar al complejo de la sección 4.3.1.

El compuesto preparado descompone a 207 °C, y tiene una coloración naranja.

El análisis elemental obtenido es:

	%C	%H	%S
T	38.48	2.37	8.92
E	37.90	2.30	8.87

rendimiento: 89.26%.

4.3.3 Síntesis de $[(Cp^*Rh(SC_6F_4H)_2)(PPh_3)]$.

(VII)

Al igual que en las dos últimas secciones (4.3.1, 4.3.2) este compuesto es preparado de forma similar.

El producto preparado descompone a $176^\circ C$ y tiene una coloración rojo-naranja.

El análisis elemental obtenido es:

	%C	%H	%S
T	43.95	2.70	10.19
E	44.10	2.67	10.25

rendimiento: 79.42%.

4.3.4 Síntesis de $[(Cp^*Rh(SC_6F_5)_2)(PPh_3)]$.

(VIII)

Esta síntesis es análoga a las síntesis de las secciones 4.3.1,

4.3.2, 4.3.3.

El producto preparado descompone a $180^\circ C$, y tiene una coloración rojo-naranja.

El análisis elemental obtenido es:

	%C	%H	%S
T	41.57	2.25	9.64
E	41.50	2.20	9.70

rendimiento: 72.59%.

4.4 SINTESIS DE COMPUESTOS DE IRIDIO Y RODIO CON DIFENIL(PENTAFLUOROFENIL)FOSFINA.

4.4.1 Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.

Se coloca en un matraz Schlenk 0.1500 g (0.206 mmol) del complejo $\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ disuelto en 5 ml de tolueno recién destilado, se le agrega 0.2184 g (0.621 mmol) de $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$ disuelto en 5 ml del mismo disolvente. No se presentan cambios de coloración al interaccionar los reactivos. Se pone con agitación constante y a reflujo bajo atmósfera inerte de nitrógeno durante 8 horas, así se obtiene un cambio de coloración verde-azul a un amarillo-azulado. Se concentra aproximadamente hasta 2 ml con vacío y nitrógeno líquido. El concentrado es tratado con hexano frío, donde hay un precipitado el cual es lavado y filtrado de hexano, el precipitado es secado al vacío, a temperatura ambiente por espacio de dos horas, el producto así obtenido descompone a 135 °C y tiene una coloración café claro.

El análisis elemental obtenido para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	44.56	2.33	5.94
E	45.12	2.21	6.00

rendimiento: 37.25%.

Las aguas madres resultantes se concentraron con nitrógeno líquido, y se purificaron mediante cromatografía en columna, con gel de sílice eluyendo con cloroformo-hexano (4:9), de esta forma se eliminaron varias impurezas y se colectaron las fracciones más puras y de las que se encuentren en mayor cantidad de un compuesto. Las fracciones se llevaron a sequedad y el compuesto aislado es secado 2 horas al vacío, a temperatura ambiente. El complejo así obtenido presenta una coloración amarilla con punto de fusión de 80-82 °C.

El análisis elemental para este complejo es:

	%C	%H	%S
T	44.56	2.33	5.94
E	46.20	2.98	----

rendimiento: 11.12%.

Cabe señalar que las impurezas son productos de la misma reacción pero en menor cantidad (en cantidades de alrededor de 5 a 10 mg).

4.4.2 Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.

La reacción se llevo de manera analoga a los compuestos obtenidos en la sección 3.4.1, se encontró que también en esta síntesis se obtienen dos compuestos de forma similar.

El primer compuesto obtenido descompone a 124 °C y tiene una coloración amarillo-pardo.

El análisis elemental obtenido para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	46.10	2.61	6.15
E	44.85	2.84	----

rendimiento: 46.80%.

El segundo compuesto obtenido presenta una coloración amarilla-naranja con punto de fusión de 85-87 °C.

El análisis elemental para este complejo es:

	%C	%H	%S
T	46.10	2.61	6.15
E	48.6	3.16	6.20

rendimiento: 9.18%.

Cabe señalar que las impurezas son productos de la misma reacción pero en menor cantidad (en cantidades de alrededor de 5 a 10 mg).

4.4.3 Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ con $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$.

Se coloca en un matraz Schlenk 0.1500 g (0.078 mmol) del complejo $[(\text{Cp}^* \text{Rh})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_3][\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ disuelto en 5 ml de tolueno recién destilado, se le agrega 0.2471 g (0.702 mmol) de $[\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ disuelto en 5 ml del mismo disolvente. No se presentan cambios de coloración al interaccionar los reactivos, se pone con agitación constante y a reflujo bajo atmósfera inerte de nitrógeno durante 28 horas, así se obtiene un cambio aparente de coloración, se concentra aproximadamente hasta 2 ml con vacío y nitrógeno líquido. El concentrado es purificado mediante cromatografía en columna con gel de sílice eluyendo con hexano y aumentando la polaridad con cloroformo y posteriormente con acetona

así se obtienen 2 compuestos cafés, los cuales son secados al vacío durante 2 horas, a temperatura ambiente. El primero en eluir se descompone al llegar a los 110 °C y con análisis elemental obtenido para este compuesto es:

	%C	%H	%S
T	48.59	2.54	6.48
E	44.98	2.61	----

rendimiento: 9.78%.

Y el segundo compuesto aislado descompone al llegar a los 100 °C. Cuyo análisis elemental para este complejo es:

	%C	%H	%S
T	49.34	2.98	6.12
E	49.58	3.46	6.19

rendimiento: 10.22%.

4.5 Reacción de $[\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{Fs})_2]$ con H_2 .

Se colocan en un cilindro metálico (especial para altas presiones) 0.1500 g del complejo $\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{SC}_6\text{Fs})_2$ disueltos en 10 ml de benceno deuterado y se aumenta la presión a 65 atmósferas de hidrógeno molecular, durante una semana se deja en agitación constante, posteriormente se toma una alícuota y se manda a espectroscopía de protón (R.M.N.), no se encuentra ningún cambio de color aparente.

Se encuentran reportados en la literatura algunos compuestos de rodio e iridio con estado de oxidación (II)⁽⁸²⁾ por ejemplo se tiene $RhCl_2[P(o-MeC_6H_4)_3]_2$ entre otros.

Estado de oxidación (II)⁽⁸³⁾ (d⁷).

Hay un marcado contraste entre los estados de oxidación estables entre cobalto por un lado y los demás miembros del grupo por otro.

Para cobalto éste es uno de los dos estados de oxidación más estables, pero para los otros es sólo de menor importancia. Muchos reportes de complejos de Rh^{II} y Ir^{II} no han sido bien verificados, y que en algunos casos pueden tener involucrado M^{III} con hidruros.

Algunos ejemplos de Ir^{II} requieren estabilización con fosfinas, pero Rh^{II} es algo más representativo, como ejemplo tenemos complejos cuadrado planos, del tipo $[RhCl_2L_2]$, los cuales son paramagnéticos y aparentemente existe el efecto de estabilización de la fosfina con la cual se ocupan la quinta y sexta posición de un octaedro.

Rh^{II} es encontrado como un dímero verde, compuesto diamagnético.

El compuesto Rh_2O_3 reacciona con ácidos carboxílicos para dar $[Rh(O_2CR)_2]_2$ con alguna estructura puenteada como carboxilatos de Cr^{II} , Mo^{II} y Cu^{II} ; En el caso del acetato este involucra un enlace Rh-Rh con distancia de 239 pm lo cual es consistente con esta interacción. Si el acetato de rodio es tratado con un ácido fuerte como HBF_4 , se obtiene una solución verde aparentemente contiene al ión de Rh_2^{4+} diamagnético el cual no es posible estabilizar en estado sólido.

Se propone preparar carboxilatos de Ir^{II} , u otra especie dimérica estabilizada por enlaces metal-metal [como en el caso de rodio (II)], pero aún no se tienen evidencias claras de la preparación de los compuestos que se pretenden obtener.

Sin duda alguna, los complejos que contienen enlaces metal-azufre constituyen un grupo de compuestos de suma importancia por las aplicaciones en sistemas biológicos, catalíticos, etcétera.

Con el objeto de contribuir al estudio de dichos sistemas, en esta sección se presentan los datos de catalisis realizados por Claver, C., et al (resultados sin publicar), los cuáles motivaron la preparación de los complejos con fosfinas y la realización del presente trabajo.

Hidrogenación de Ciclohexeno

PRECURSOR	P	T	t(h)	XC	OBSERVACION
Ir-F5	5	40	24	15.4	2.2X Prod.Sec.
Ir-F5	30	40	24	99.0	
Ir-F4H	5	40	24	92.5	
Ir-F4H	30	40	24	96.8	2X Prod.Sec.

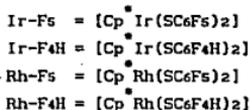
precursor/substrato (1/300)
7ml 2-propanol

Hidroformilación de 1-hexeno

PRECURSOR	P	T	t(h)	XC	Xiso	Xn
Rh-F5	5	80	24	-	-	-
Rh-F5+2PPh3	5	80	24	0.5	-	-
Rh-F5	30	80	24	0.9	31.8	68.2
Rh-F5+2PPh3	30	80	24	11.9	25.4	74.6
Rh-F5+3PPh3	30	80	24	54.8	28.4	71.0
Rh-F4H	30	80	24	-	-	-
Rh-F4H+3PPh3	30	80	24	78.0	26.8	73.2

precursor/substrato (1/400); CD/hidrógeno(1/1)
7ml Tolueno

Donde:



CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kealy, T.J.; Paulson, P.L. *Nature*. 1954, 168, 1039.
- 2.- Maitlis, P.M. *Acc.Chem.Res.* 1978. 11. 301.
- 3.- a) Royo, M.; Pastor, E.; Oro, L. A.; Torrens, H.; Cruz-Garritz, D. *An.Quim.* 1984. 80. 406. b) Claver, C.; Masdeu, A. M.; Ruiz, N.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; Apreda, M. C.; Oro, L. A.; García-Alejandre, J.; Torrens, H. *J. Organomet. Chem.* 1990. 398. 177.
- 4.- Bordwell, F. G. ; Baush, M. J. *J. Am.Chem.Soc.* 1983. 105. 6188.
- 5.- Paneque, M.; Maitlis, P.M. *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* 1989. 105.
- 6.- Ver por ejemplo: Chetcuti, M. J.; De Liberto, L. A.; Fanwick, P. E.; Grant, B. E. *Inorg.Chem.* 1990. 29. 1295.
- 7.- Haaland, A. *Acc.Chem.Res.* 1979. 12. 415.
- 8.- Salcedo-Pintos, R. "Síntesis de nuevos compuestos de Ru, Rh y Pd con puentes pentafluorotiofenol". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química .U.N.A.M. 1979. 21. Robson,P.; Staycey,H.; Stephens,; Tatlaw,J.C. *J.Chem.Soc.* 1960. 4754.
- 9.-Nyjhm,R.S.; Skinner,J.F. & Stiddard,M.H.B. *J.Chem.Soc.* A 38 (1968).
- 10.- Bosch, T.; Corocioni, B.; Tonololo, L. & Belluco, U. *Inorg.Chem.* 532. (1970).
- 11.- Glueck,David S.;Bergam,Robert G. *Organometallics.* 1990. 9. 2862.
- 12.- Maitlis, P.M. *Adv.Inorg.Chem.* 1979. 33. 173. 31.
- 13.- Maitlis, P.M. *Chem.Soc.Rev.* 1981. 10. 1.
- 14.- Kang, J. W.; Maitlis, P. M. *J. Am.Chem.Soc.* 1968. 90. 3259.
- 15.- Kang, J.W.;Moseley,K.; Maitlis,P.M. *J. Am.Chem.Soc.* 1969. 91. 5970.
- 16.- Paquete, L. A.; Krow, G. R. *Tetrahedron Lett.* 1968. 17. 2139.
- 17.- *Comprehensive Organometallic Chemistry.* Wilkinson, G.; Stone, F. G.A.; Abel,E.W. Editores. Pergamon. Londres. 1982. Vol.5. p. 277-541.
- 18.- D. Carmona, F. Lahoz, A. Martin, L.A. Oro; *J.Organometallics Chem.* 204. (1991). 421-434.
- 19.- W. D. Jones, V. L. Kugkendall *Inorg.Chem.* 1991. 30. 2615-2622.
- 20.- S. Glueck, D. Wu, J. Hollander, R. G. Bergman; *J. Am.Chem.Soc.* 1991. 113. 2041-2054.
- 21.-Gill,D.S.;White,C.;Maitlis,P.M. *J.Chem.Soc.,DaltonTrans* 1978, 617.
- 22.- Maitlis, P.M. *Coord.Chem.Rev.* 1982. 43. 377.

- 23.- Lee, H. B.; Moseley, K.; White, C.; Maitlis, P.M. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1975. 2322.
- 24.- Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Yarrow, D. J. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1972. 2084.
- 25.- Smith, A.K.;Maitlis, P.M. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1976. 1773.
- 26.-Millan,A.;Towns,E.;Maitlis,P.M. *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* 1981. 673.
- 27.- Cook, J. ; Hamlin, J. E.; Nutton, A.; maitlis, P. M. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1981. 2342.
- 28.- Grundy, S. L.; Smith, A. J.; Adams, H.; Maitlis, P. M. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1984. 1747.
- 29.- Grundy, S. L.; Maitlis, P. M. *J.Organomet.Chem.* 1984. 272. 265.
- 30.- White, C.; Thompson, S. J. Maitlis, P. M. *J. Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1977. 1654.
- 31.- Russell, M. J. H.; White, C. Yates, A.; Maitlis, P. M. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1978. 849.
- 32.- King, R. B.; Eggers, C. A. *Inorg.Chem.* 1968. 7. 340.
- 33.- M. K. R. Ochiai; R. Kikuchi; M. Okubo; T. Akiyama.; A. Sugimori. *Tetrahedron.* vol. 9. No 8. 1123-1125. 1990.
- 34.- D. P. Klein; G. M. Kloster; R. G. Berrman. *J.Am.Chem.Soc.* 1990. 112. 2022-2024.
- 35.- D. Jones.; L. Dong. *J.Am.Chem.Soc.* 1991. 113. 559-564.
- 36.- García ,J. J. A.; Torrens, H. M.; Adams, H.; Bailey, Nell A.; Maitlis, P. M. *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* 1991. 74.
- 37.- García, Alejandre J. J. "Compuestos monometálicos de rodio e iridio con ligantes fluoroazufrados y pentametilciclopentadienilo". Tesis de Doctorado. Facultad de Química. U.N.A.M. 1991.
- 38.- Köelle, U.; Kossakowski, J. *J.Organomet.Chem.* 1989. 362. 383.
- 39.- Hockett, S. C.; Miller, L. L.; Jacobson, R. A.; Angelici, R. J. *Organometallics.* 1988. 7. 686.
- 40.- Chem, J.; Angelici, R. J. *Organometallics.* 1989. 8. 2277.
- 41.- Ogiluy, A. E.; Skaugset, A. E.; Rauchfuss, T. B. *Organometallics.* 1989. 8. 2739.
- 42.- Skaugset, A. E.; Rauchfuss, T. B.; Stern, C. L. *Organometallics.* 1990. 112. 2432.
- 43.- Cruz-Garritz, D.; Chamizo, J. A.; Cruz, M.; Torrens, H. *Rev.Soc.Quim.Mex.* 1989 33. 1. 18.
- 44.-Faraone,F.;Marsela,V.;Tresoldi,G. *J.Organomet.Chem.* 1978. 152. 337.

- 45.- Jones, W. D.; Dutweiler, R. P.; Tresoldi, G. J. *Inorg. Chem.* 1990. 29. 1505.
- 46.- Bergman, R. *J. Organomet. Chem.* 1990. 400. 273.
- 47.- Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. 105. 3929.
- 48.- Wakefield, J. B.; Stryker, J. M. *Organometallics*. 1990. 9. 2428.
- 49.- Koelle, U.; Fuss, B.; Belting, M.; Raabe, E. *Organometallics*. 1986. 5. 980.
- 50.- Shaver, A.; Soo, Luum, B.; Bird, P.; Livingstone, E.; Schwetznier, M. *Inorg. Chem.* 1990. 29. 1830.
- 51.- King, R. B.; Treichel, P. M.; Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1961. 83. 600.
- 52.- Davison, J. L.; Sharp, D. W. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975. 813.
- 53.- Shaver, A.; Morris, S.; Turrin, R.; Day, V. W. *Inorg. Chem.* 1990. 29. 3622.
- 54.- Maitlis, P. M. *Chem. Soc. Rev.* 1981. 10. 1.
- 55.- Balakrishnan, P. V.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. (A)* 1971. 1715.
- 56.- Taylor, S. M.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* 1977. 139. 121.
- 57.- Roth, S.; Ramamoorthy, P.; Sharp, P. R. *Inorg. Chem.* 1990. 29. 3345.
- 58.- Manriquez, J. M.; Fagan, P. J.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1978. 100. 12. 3939.
- 59.- Manriquez, J. M.; Fagan, P. J.; Marks, T. J.; Vallmer, S. J.; Day, S. C.; Day, V. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1979. 101. 17. 5075.
- 60.- Watson, P. L.; Whitney, J. F.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* 1981. 20. 3271.
- 61.- Zalkin, A.; Henly, T. J.; Andersen, R. A. *Acta Cryst.* 1987. C43. 233.
- 62.- Lin, Z.; Broks, C. P.; Marks, T. J. *Inorg. Chim. Acta.* 1988. 141. 145.
- 63.- Hillhouse, G. L.; Bulls, A. R.; Santarsiere, B. D.; Bercaw, J. E. *Organometallics*. 1988. 7. 1309.
- 64.- Herberhold, M.; Schmidkonz, B.; Thewait, U.; Razavi, A.; Scholhorn, B.; Hermann, W. A.; Hecht, C. *J. Organomet. Chem.* 1986. 299. 213.
- 65.- Herberhold, M.; Kuhnlein, J.; Kremnitz, W.; Reheingold, A. L. *J. Organomet. Chem.* 1990. 383. 71.
- 66.- Bruner, H.; Merle, W.; Watcher, J.; Weber, P.; Ziegler, M.; Enmark, J. H.; Young, C. G. *J. Organomet. Chem.* 1986. 309. 313.
- 67.- Takacs, J.; Kiprof, P.; Werchseibaumer, G.; Hermann, W. A. *Organometallics*. 1989. 8. 2394.
- 68.- Hermann, W. A.; Herdtweck, e; Weichsel, Baumer, G. *J. Organomet. Chem.* 1989. 362, 321.
- 69.- Davison, J. L.; Green, M.; Stone, F. G. A.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977. 287.

- 70.- Carlto, L.; Davison, J. L. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1987. 895.
- 71.- Abu-Bazar, W. A.; Davison, J. L.; Lindesev, W. E.; Mc Cullough, K. J.; Muir K. W. *J.Organomet. Chem.* 1987. 322. C1.
- 72.- Abu-Bazar, W. A.; Davison, J.; Lindesev, W. E.; Mc Cullough, K. J. Muir, K. W. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1989. 991.
- 73.- Abu-Bazar, W. A.; Davison, J. L.; Lindesev, W. E.; Mc Cullough, K. J.; Muir, K. W. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1990. 61.
- 74.- Abu-Bazar, W. A.; Davison, L.; Lindsev, W. E.; Mc Cullough, K. J.; Muir, K. W. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1990. 61.
- 75.- Miguel-García, J.A.; Maitlis, P.M. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 1990. 1472
- 76.- Gusev, O. V.; Rubeshov, A. Z.; Miguel-García, J. A.; Maitlis, P.M. *Mendeleev Commun.* 1991. 21.
- 77.- Glueck, D. S.; Bergman, R. G. *Organometallics.* 1990. 9. 2862.47- Cloke, F. G. N.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Morley, C. P. *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 1985. 945.
- 78.- Miguel-García, J. A.; Adams, H; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J.Organomet.Chem.* 1991. 413. 427.51.- Bottomley, F.; Lin, I. J. B.; White, P. S. *J.Am.Chem.Soc.* 1981. 103. 703. F. G. A.; Welch, A. J. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1977. 287.
- 79.- Aldaco A. M., Marín M. E. "Compuestos de rutenio con pentametilciclopentadienilo y ligantes fluoroazufrados". Tesis de licenciatura. Escuela de ciencias químicas. Benemérita Universidad de Puebla. 1992.
- 80.- Charles M. Lukerhart. "Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry". Brooks/Cole, Publishing Company Monterey California. (1985).
- 81.- C. White, A. Yates, P.M. Maitlis; *Inorganic.Synthesis.*
- 82.- F. A. Cotton; "Advanced Inorganic Chemistry"; 5^{ta} edición; John Wiley & son; United State of America; 1988.
- 83.- N. N. Greenwood & A. Earsnshaw; "Chemistry of the Elements"; Pergamon press; Great Britain; 1986.
- 84.- Otto, H.; Werner, H. *Chem.Ber.* 1987, 120, 97.