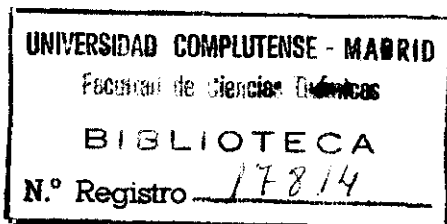


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

**COMPLEJOS HETEROBIMETALICOS.
PREPARACION Y ESTUDIO DE NUEVOS
COMPUESTOS Rh-Metal (GRUPO VI)**



Paloma Ovejero Morcillo

Madrid, 1992

Colección Tesis Doctorales. N.º 248/92

© Paloma Ovejero Morcillo

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1992.
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-25161-1992**



La Tesis Doctoral de D.^a PALOMA OVEJERO MORCILLO

.....
Titulada COMPLEJOS HETEROBIMETALICOS. PREPARACION
Y ESTUDIO DE NUEVOS COMPUESTOS Rh-Metal (GRUPO VI).
.....

Director Dr. D.^a MERCEDES CANO ESQUIVEL

fue leida en la Facultad de CIENCIAS QUIMICAS

de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 28

de junio de 19⁹¹, ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. ANTONIO JEREZ MENDEZ

VOCAL D.^a ROSA CLARAMUNT

VOCAL D.^a M.^a ANGELES GARRALDA HUALDE

VOCAL D. VICENTE FERNANDEZ HERRERO

SECRETARIO D.^a M.^a FELISA PERPIÑAN VIELBA

.....
habiendo recibido la calificación de APTO. "CUM

LAUDE" POR UNANIMIDAD

Madrid, a 28 de JUNIO de 1991.

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

Felisa Perpiñan

PALOMA OVEJERO MORCILLO

**COMPLEJOS HETEROBIMETALICOS.
PREPARACION Y ESTUDIO DE NUEVOS
COMPUESTOS Rh-Metal (GRUPO VI)**

**Memoria presentada para optar al grado de:
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS**

**Directora: Dra. MERCEDES CANO ESQUIVEL
Profesora Titular de Universidad
(Facultad de Ciencias Químicas)**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento: QUIMICA INORGANICA I**

AÑO: 1991

A mis padres,
a Damián y a Carlos.

Quiero expresar mi agradecimiento:

A Mercedes Cano, Directora de esta Tesis, por su ayuda y consejos prestados para la realización de este trabajo, así como por la amistad que me ha brindado.

A José V. Heras, por su continua colaboración, consejos y ayuda en todo momento.

A Carlos Pico, Director del Departamento donde se ha realizado este trabajo, por las facilidades dispensadas.

A Jean-Yves Salaün y Roger Pichon, por su colaboración en la realización de los espectros de RMN a baja temperatura, registrados durante mi estancia en la Universidad de Brest (Francia).

A Elena Pinilla, M^a Angeles Monge y Enrique Gutiérrez, por la resolución de las estructuras cristalinas descritas en este trabajo.

A Julio Latorre, de la Universidad de Valencia, que amablemente colaboró en el registro de los voltagramas cíclicos.

A Roberto Izquierdo, que me ha facilitado notablemente la impresión de esta Tesis.

A José A. Campo por su amistad y ayuda en la realización de parte de los espectros de RMN, agradecimiento que hago extensivo a los restantes componentes del grupo de Química de la Coordinación y Organometálica de este Departamento que, en todo momento, me han brindado su ayuda.

A Damián por su participación en la elaboración de esta memoria y por su apoyo en todo momento.

Gracias a mi familia, compañeros y amigos que me han ayudado a llevar a cabo este proyecto.

I.	INTRODUCCION.	1
	A. Introducción.	2
	B. Complejos con enlace Rh-M (M = Mo, W).	3
	C. Bis(difenilfosfino)metano como ligando en compuestos heterobimetálicos.	9
	D. Planteamiento del trabajo y objetivos propuestos.	14
II.	RESULTADOS Y DISCUSION.	20
	A. Preparación y estudio de compuestos heterobimetálicos Rh-M (M = Mo, W), por reacción de los complejos [Rh(S-S)(LL')] y los carbonilocomplejos [M(CO) ₃ (η ² -NN)(η ¹ -dppm)] y [M(CO) ₄ (η ² -dppm)].	21
	A.1. Estudio de los compuestos de partida [Rh(S-S)(LL')]	
	((S-S) = Et ₂ NCS ₂ ⁻ , Me ₂ NCS ₂ ⁻ , MeOCS ₂ ⁻ ; (LL') = NBD,	
	L = L' = CO, L = CO L' = P(4-XC ₆ H ₄) ₃ ,	
	L = L' = P(4-XC ₆ H ₄) ₃).	21
	A.1.a. Antecedentes previos.	21
	A.1.b. Compuestos [Rh(S-S)(NBD)].	24
	A.1.c. Compuestos [Rh(S-S)(CO) ₂].	33
	A.1.d. Compuestos [Rh(S-S)(CO)(P(4-XC ₆ H ₄) ₃) ₃] (X = Cl, F, CH ₃ , CH ₃ O). Estructura cristalina del complejo [Rh(S ₂ CNEt ₂)(CO)(P(4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃)].	37
	A.1.e. Compuestos [Rh(S ₂ CNEt ₂)(P(4-XC ₆ H ₄) ₃) ₂].	62

A.1.f. Reacciones de los complejos carbonílicos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ con CH_3I y I_2	70
A.1.f.1 Reacciones con CH_3I . Obtención de los compuestos $[\text{RhI}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$).	70
A.1.f.2 Reacciones con I_2 . Obtención de los compuestos $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$).	75
A.2. Reacciones de los compuestos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$) con los derivados $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Obtención de los complejos $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$	89
A.2.a. Antecedentes previos.	89
A.2.b. Complejos $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$	93
A.2.b.1 Estudio por espectroscopía IR.	93
A.2.b.2 Estudio por resonancia magnética nuclear.	95
A.2.b.3 Reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ con los derivados $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).	101
A.3. Reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ con los derivados $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Obtención del complejo $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$	107
A.3.a. Consideraciones previas.	107
A.3.b. Complejo $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$	110
A.3.b.1 Estudio por espectroscopía IR.	111
A.3.b.2 Estudio por resonancia magnética nuclear.	112

III

A.3.b.3	Reacciones de los compuestos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$) con el derivado $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$	116	
A.3.b.4	Estudio por voltametría cíclica.	120	
B. Preparación y estudio de los compuestos heterobimetálicos			
Rh-M ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), obtenidos por reacción de los complejos $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y los derivados carbonílicos $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$			127
B.1.	Consideraciones previas.	127	
B.2.	Reacciones de los complejos $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN} = \text{phen}, \text{bipy}$). Obtención de los complejos $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$	129	
B.2.a.	Estudio por espectroscopía IR.	130	
B.2.b.	Estudio por resonancia magnética nuclear.	134	
B.3.	Reacciones de los complejos $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Obtención de los complejos $[(\text{CO})_3\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$	151	
B.3.a.	Estudio por espectroscopía IR.	152	
B.3.b.	Estudio por resonancia magnética nuclear.	154	
B.3.c.	Estructura cristalina del complejo $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$	158	
B.3.d.	Estudio por voltametría cíclica.	166	

C.	Preparación y estudio de los complejos heterobimetálicos	
	Rh-M (M = Mo, W), obtenidos por reacción de los compuestos	
	$[\text{RhCl}(\text{diolefina})_2]$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$.	176
C.1.	Consideraciones previas.	176
C.2.	Reacciones de los complejos $[\text{RhCl}(\text{diolefina})_2]$ (diolefina = NBD, COD)	
	y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$ (M = Mo, W ; NN = phen, bipy). Obtención de los	
	complejos $\{(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{diolefina})\}$.	177
C.2.a.	Estudio y caracterización de los compuestos obtenidos	
	(IR, RMN- ^1H , espectrometría de masas).	178
III.	PARTE EXPERIMENTAL.	197
A.	Técnicas de caracterización.	198
A.1.	Análisis elemental.	198
A.2.	Medidas de conductividad.	198
A.3.	Medidas de susceptibilidad magnética.	198
A.4.	Espectroscopía IR.	199
A.5.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	199
A.6.	Difracción de Rayos X.	200
A.7.	Espectrometría de masas.	200
A.8.	Voltametría cíclica.	200
B.	Productos de partida.	201
B.1.	Disolventes.	201
B.2.	Productos de partida comerciales.	201
B.3.	Síntesis de productos de partida.	202

V

C. Preparación de los compuestos.	204
C.1. Consideraciones generales.	204
C.2. Síntesis de los complejos [Rh(S-S)(NBD)].	204
C.3. Síntesis de los complejos [Rh(S-S)(CO) ₂].	206
C.4. Síntesis de los complejos [Rh(S-S)(CO)(P(4- XC_6H_4) ₃)].	207
C.5. Síntesis de los complejos [Rh(S ₂ CNEt ₂)(P(4- XC_6H_4) ₃) ₂].	212
C.6. Síntesis de los complejos [Rh(S ₂ CNEt ₂)(CH ₃ CO)L].	215
C.7. Síntesis de los complejos [RhI ₂ (S ₂ CNEt ₂)(CO)L].	216
C.8. Síntesis de los complejos	
[(CO)(η^2 -phen)M(μ -CO) ₂ (μ -dppm)Rh(S ₂ CNEt ₂)].	218
C.9. Síntesis del complejo [(CO) ₄ Mo(μ -dppm)Rh(S ₂ CNEt ₂)(CO)].	219
C.10. Síntesis de los complejos	
[(CO) ₂ (η^2 -NN)M(μ -CO)(μ -dppm)RhCl(diolefina)].	220
C.11. Síntesis de los complejos	
[(CO) ₃ M(μ -Cl)(μ -CO)(μ -dppm)Rh(NBD)].	223
C.12. Síntesis de los complejos	
[(CO) ₂ (η^2 -NN)M(μ -Cl)(μ -CO)Rh(diolefina)].	224
IV. CONCLUSIONES.	229
V. BIBLIOGRAFIA.	238

ABREVIATURAS

bipy:	2,2'-bipiridina
Bu:	n-butilo
COD:	1,5-ciclooctadieno
Cp:	ciclopentadienilo
dmpm:	bis(dimetilfosfino)metano
dppe:	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppm:	bis(difenilfosfino)metano
Et:	etilo
FAB:	bombardeo con átomos rápidos
L:	ligando
Me:	metilo
NBD:	Biciclo[2,2,1]hepta-2,5-dieno
Ph:	fenilo
phen:	1,10-fenantrolina
PR ₃ :	trialkilfosfina
pyC:	Anión 2-piridincarboxilato
quin:	Anión 2-quinaldinato
R:	radical orgánico
Sacac:	Tioacetilacetato
SCE:	electrodo standard de calomelano
TMS:	tetrametilsilano

I. INTRODUCCION.

A. INTRODUCCION.

La química de los complejos heterobimetálicos con enlaces metal-metal ha sido objeto de un creciente número de investigaciones recientes. Es evidente que existe un notable interés en la síntesis de compuestos bimetálicos lo cual procede del hecho del estudio de la reactividad de estas especies.

La posibilidad de que los efectos cooperativos entre los distintos centros metálicos pueda influir en las reacciones de tales complejos, hace cada vez mayor la investigación de estos sistemas para su utilización en síntesis orgánica así como en procesos catalíticos homo y heterogéneos (1 - 11).

El análisis de la fuerza y polaridad del enlace modificado por la naturaleza de los ligandos presentes en el sistema, es de interés para determinar el comportamiento de reactividad, el cual evidentemente será mucho más amplio que el producido por un centro metálico individual.

Por otra parte, el conocimiento de los sistemas binucleares simples, puede y debe contribuir al de la preparación, estructura y reactividad, de otros complejos cluster heterometálicos de mayor nuclearidad (1 - 6). Así pues, destacamos los dos importantes papeles que presentan los compuestos heterobinucleares dentro de la química organometálica de metales de transición.

A) Estos compuestos sencillos pueden servir como modelo para sistemas más complejos. Estudios fundamentales de las reacciones de Adición Oxidativa, Inserción Migratoria y Eliminación Reductiva, deberán servir de base para el conocimiento e interpretación de estas reacciones de cluster organometálicos.

B) Los compuestos son importantes en sí mismos. Recientes investigaciones apoyan este punto. Así por ejemplo, se ha revelado la participación de compuestos bimetálicos en ciertas reacciones catalíticas en lugar de los postulados homometálicos (12 - 14). También son de especial interés las crecientes aplicaciones de los sistemas de varios metales en síntesis orgánicas y en la química de moléculas como CO y H₂ (15, 16).

Nuestro interés se centra ahora en el estudio de complejos binucleares conteniendo rodio enlazado a molibdeno o wolframio.

La elección de estos sistemas se ha realizado sobre la base de la bien conocida participación de los complejos de rodio, como catalizadores de reacciones orgánicas (17). Por ello, sería de gran utilidad estudiar los efectos que sobre la reactividad de tal elemento produce su unión a elementos de los primeros grupos de transición como son Mo o W.

En este sentido, hay muy pocos trabajos de complejos binucleares que presentan enlaces Rh-M (M = Mo, W) (18 - 29) y en todo caso, representan una química de reciente creación, lo cual nos ha inducido aún más al estudio de estos nuevos sistemas.

B. Complejos con enlaces Rh-M (M = Mo, W).

El primer compuesto organometálico con enlace Rh-Mo cristalográficamente demostrado, [C₅Me₅Rh(μ-PMe₂)₂Mo(CO)₄], fue obtenido en 1.981 por R. G. Finke y col. (18).

La distancia Rh-Mo de 2.9212 Å, es correspondiente a un enlace sencillo y aunque un grupo CO coordinado al Mo está dirigido hacia el átomo de rodio, no se considera que de lugar a una distancia semipunte. El compuesto en estado sólido presenta una configuración con "tightly folded" RhP_2Mo .

El compuesto (figura I), se puede incluir en una familia importante de derivados bimetalícos, constituida por complejos binucleares de metales de transición con grupos fosfuros puente. En estos los centros metálicos están muy próximos, lo cual permite estudiar fenómenos cooperativos incluyendo formación y ruptura del enlace metal-metal.

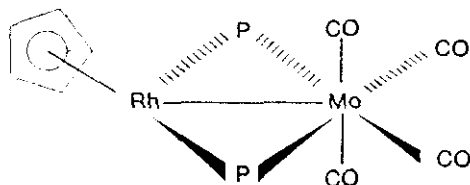


Figura I

El compuesto de 36 e⁻ presenta una relativamente baja estabilidad en estado sólido, la cual es aún más acentuada en disolución.

La preparación, que constituye un ejemplo de complejos de partida con ligando PR_2 , fue llevada a cabo por reacción del compuesto $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{LiPMe}_2)_2]$ y el derivado de Rh(I) $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]$. El rendimiento no fue óptimo en ningún caso. La utilización de otros derivados de rodio tales como $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ sólo condujo a compuestos térmicamente no estables.

Otros de los compuestos tipo con enlaces Rh-M ($M = Mo, W$), fueron preparados por Carlton en 1.984 (29) mediante un procedimiento totalmente diverso. Así, por desplazamiento nucleofílico de ligandos cloro en el complejo de Wilkinson $[RhCl(PPh_3)_3]$ con los aniones $[M(CO)_3(\eta-C_5H_5)]^-$ ($M = Mo, W$), tiene lugar la formación de enlaces rodio-metal en los complejos $[(\eta-C_5H_5)(CO)M(\mu-CO)_2Rh(PPh_3)_2]$. Los dos grupos carbonilo postulados como semipuentes, dan lugar a la unidad bimetalica $M(\mu-CO)_2Rh$ con entornos de $16 e^-$ en ambos centros metálicos. Este hecho que es frecuente en el átomo de Rh, no es así para los correspondientes de Mo (W). Por ello, se ha postulado como una solución alternativa, la existencia de un enlace dativo $Rh \rightarrow M$ con lo que se alcanza la requerida configuración de $18 e^-$ en los metales M (Mo, W).

Una distribución del tipo de la representada en la figura II es propuesta para dichos complejos. Ella es consecuente con la distancia Rh-Mo de 2.588 Å, observada en la estructura cristalina de este derivado.

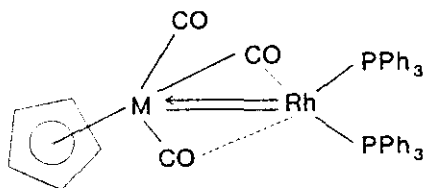


Figura II

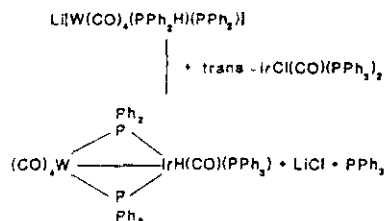
La componente dativa del doble enlace ha sido frecuentemente postulada en otros complejos heterobimetalicos (30 - 32) y puede también implicar una contribución de los orbitales de los grupos CO puentes, de forma que no sea una simple interacción directa metal-metal. Sobre este contexto se puede considerar que el concepto de enlace metal-metal

simple o múltiple en complejos con ligando puente, no es apoyado por modelos teóricos (33, 34). El modelo de orbitales moleculares de Hückel, aplicado a complejos con enlace dativo $M \rightarrow M'$ y puentes CO, indica la ausencia de interacción directa metal-metal (35).

El derivado comentado Rh-Mo actúa como catalizador de hidrogenación de ciclohexeno. Esta capacidad ya conocida de los complejos de Rh en bajo estado de oxidación coordinativamente insaturados, puede constituir un potencial de actividad catalítica.

Nuevas especies heterobimetálicas con enlaces W-Rh han sido preparadas por Shulman y col. en 1987 (25). En ellas de nuevo está presente el ligando PPh_2 puente entre los dos metales. La utilización de dicho ligando en complejos bimetalicos asistidos por puente es una de las síntesis más frecuentemente descritas en la bibliografía.

A modo de ejemplo señalaremos la reacción de obtención del complejo W-Ir, preparado por el procedimiento común de sustitución nucleofílica (ecuación 1)



Ecuación 1

La incorporación de ciclooctadieno en lugar de CO y PPh_3 y la sustitución de Ir por Rh conduce a nuevas especies aniónicas que contienen la unidad representada en la figura III.

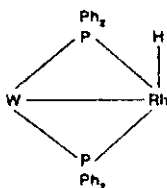


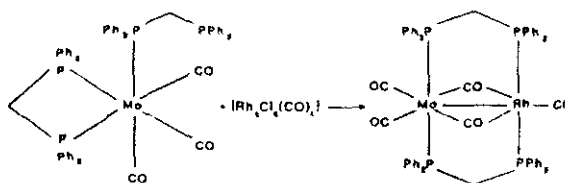
Figura III

Aunque la asignación del estado formal al grupo fosforo puente es discutible, las nuevas especies parecen ser descritas como con los metales W(0) y Rh(III) unidos a través de un enlace simple metal-metal W-Rh.

Sin embargo, se ha comprobado que el complejo $[\text{W}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ antes mencionado, no es adecuado como catalizador en reacciones de hidroformilación, a pesar de su semejanza en el entorno del Rh con el conocido catalizador $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (36).

Publicaciones muy recientes han dado cuenta de la formación de especies con enlace Rh-Mo, utilizando complejos de rodio o molibdeno iniciales que presentan dos grupos dppm coordinados.

Así en el año 1989 W. A. Schenk (27) describe la formación de los complejos $[(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})_2\text{RhCl}]$ a través de la reacción representada en la ecuación 2

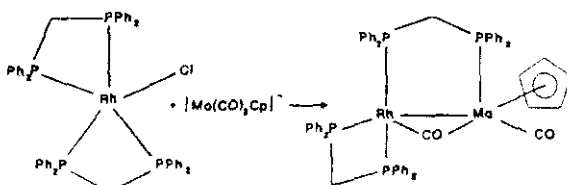


Ecuación 2

La reacción da lugar a la coordinación al átomo de rodio de dos átomos de fósforo de los dos ligandos dppm, uno procedente del ligando monohapto coordinado al Mo y otro derivado de la apertura del anillo MoPP₂.

En este caso, es sugerido un enlace Rh-Mo asistido por cuatro puentes, para dar la configuración de 34 e⁻ en el entorno bimetalico.

Finalmente mencionaremos una reacción en la que se utiliza como sustrato un cloro complejo de Rh(I) con dos ligandos dppm quelantes (28) [RhCl(dppm)₂]. La reacción con una especie aniónica carbonílica [Mo(CO)₃Cp]⁻, conduce a través de la sustitución nucleofílica de cloro a la formación de un nuevo complejo Rh-Mo, que presenta un ligando dppm puente, procedente de la apertura del anillo del complejo de rodio. La reacción se describe en la ecuación 3.



Ecuación 3

El compuesto de $34 e^-$ presenta adicionalmente al enlace metal-metal, un puente doble constituido por un grupo CO y un ligando dppm.

C. Bis(difenilfosfino)metano como ligando en compuestos heterobimetálicos.

La idea de que dos metales situados muy próximos puedan reaccionar cooperativamente con ciertas moléculas como sustratos, ha llevado a un amplio campo de investigación de ligandos capaces de lograr dos metales en tal posición (37 - 41).

Los ligandos difosfina pueden y deben ser buenos candidatos para puentear dos metales en bajos estados de oxidación en los complejos. De todas las difosfinas $R_2P(CH_2)_nPR_2$ parece que aquellas con $n=1$, tal como es $Ph_2PCH_2PPh_2$, son ligandos puente muy eficientes, probablemente como consecuencia de su capacidad geométrica para formar anillos de 5 miembros, como ocurre con las especies binucleares descritas en la figura IV.

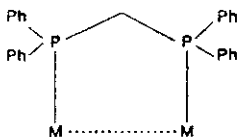


Figura IV

Esta observación ha dado lugar a una extensa química de complejos dinucleares conteniendo dppm lo cual es especialmente desarrollado en el caso de los metales Rh y Pt.

En 1988 Chaudret publicó una excelente revisión recogiendo la química de estos complejos (42). En relación con ello, nos centraremos en los complejos heterobinucleares, de los que han sido descritos numerosos ejemplos, incluyendo muchas de las posibles combinaciones de los metales desde los grupos VI hasta el XII.

Los diferentes métodos utilizados en la síntesis de estos complejos pueden resumirse en los siguientes:

- a) Adición de dppm a compuestos mononucleares ya existentes.
- b) Reacciones de complejos que presentan ligandos monohapto dppm con complejos que contienen ligandos fáciles de desplazar.
- c) Reacciones análogas con complejos que presentan ligandos quelantes dppm capaces de dar apertura del anillo.
- d) Reacciones de un anión organometálico con un halocomplejo que presenta dppm (con o sin apertura de anillo).
- e) Reacciones de transmetalación.

La principal contribución al estudio de los métodos de obtención de especies heterobimetálicas ha sido desarrollada por Shaw y col., el cual presentó la primera síntesis de complejos heterobimetálicos con dppm puente.

Sin embargo, hemos de señalar, que la gran mayoría de los compuestos obtenidos no presentan enlace directo metal-metal.

Una clasificación de los procesos que intervienen en cada tipo de productos, resulta a veces complicada y quizás convenga sólo a rasgos generales, establecer una información cronológica de los tipos de productos obtenidos.

- El primer derivado obtenido fue $[\text{PdPtCl}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ preparado por un procedimiento tipo (a) por adición de dppm a los dos compuestos mononucleares de partida $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{NC}^t\text{Bu})_2]$ (43). En él se postula la presencia de un enlace Pd-Pt.
- También se han utilizado complejos mononucleares de Pt que presentan dos grupos dppm monodentados, como excelentes materiales para la síntesis de complejos heterobimetálicos de Pt con W, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Hg y Cd (44 - 48). En todos los casos se forma la unidad bimetalica $\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{M}'$, sin que exista enlace directo Pt-M'.
- Otro método frecuentemente encontrado consiste en el uso de complejos que presentan grupos dppm quelantes en reacciones en las que se produce la apertura del anillo.
Este procedimiento fue utilizado en primer lugar por Shaw y col. a través de las reacciones del complejo $[\text{Ir}(\text{dppm})_2\text{CO}]\text{Cl}$ (49), con acetiluros de Cu y Au, que dieron lugar a una serie de derivados en los que se presenta de nuevo la unidad $\text{Ir}(\mu\text{-dppm})_2\text{M}'$, sin que se obtenga enlace directo Ir-M'.
- También ha sido demostrado el uso de compuestos que contienen ambos tipos de grupos dppm quelante y monodentado.

Así las reacciones de los complejos $M(\text{CO})_3(\eta^2\text{-dppm})(\eta^1\text{-dppm})$ con ciertos derivados de Rh, Cu, Ag ó Au (50, 51) conducen a los compuestos $\{(\text{CO})_3M(\mu\text{-dppm})_2M'X(\text{CO})\}$ ó $\{(\text{CO})_3(\mu\text{-dppm})_2M'(\text{CO})_2\}^-$ ($M = \text{Cr, Mo, W; M}' = \text{Rh, Ir}$).

El último método utilizado frecuentemente por Shaw, consiste en las reacciones de transmetalación. Ello permitió la preparación en alto rendimiento de compuestos que no habrían sido accesibles por otras vías (52 - 53), como es el caso del derivado $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{W}(\text{CO})_3$ (52, 54).

P. Braustein utiliza las reacciones de sustitución nucleofílica de clorocomplejos conteniendo el ligando dppm, por carbonil metalato aniónicos. Por ejemplo, la reacción de $[\text{PdCl}(\text{dppm})_2]$ con $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ conduce como producto minoritario al complejo $[\text{ClPd}(\mu\text{-dppm})_2\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (55). Reacciones similares han sido utilizadas para la preparación de complejos Ru-Mn (56, 57). También esta vía de síntesis ha permitido la formación de complejos polinucleares (58, 59).

Otro de los procedimientos utilizados en alta escala ha consistido en el uso del hidrurocomplejo $[\text{RuH}_2(\text{dppm})_2]$ como material de partida (60, 61). Se han obtenido complejos heterobimetálicos RuRh en sus reacciones con $[\text{RhCl}(\text{diolefina})_2]$. Estos compuestos presentan grupos dppm quelante y puente, y son acompañados en la mayor parte de los casos por ligandos H puente y/o CO puente (60, 61).

A través de los anteriores datos, destacamos la alta profusión de complejos en los que la unidad bimetalica aparece puentada por dos ligandos dppm, pero siendo muy escasos los ejemplos con enlace directo metal-metal. Más restringidos son los complejos que

presentan una sola unidad dppm puente. Sin embargo también existen casos de este tipo. Por ejemplo unidades $M(\mu\text{-dppm})M'$, se producen por coordinación de dppm a un preexistente derivado bimetalico (62, 63).

Adicionalmente al conjunto de estos resultados expuestos y dentro de esta línea de complejos puenteados por dppm, se recogen los derivados con enlace Rh-Mo y Rh-W mencionados en el apartado anterior (27, 28).

La breve exposición de estos resultados es sólo ligeramente representativa de la totalidad de los compuestos bimetalicos obtenidos, dado que enumerar el conjunto de ellos y sus respectivas procedimientos de síntesis resultaría demasiado tedioso.

Sin embargo, es de señalar que el ligando dppm constituye el mejor ejemplo para construir una unión inerte entre dos centros metálicos. Quizás por esta razón, la mayor parte de los recientes estudios de reactividad en sistemas de dos centros metálicos, se ha llevado a cabo en complejos puenteados por dicho ligando.

Adicionalmente, el conocimiento de la reactividad de este tipo de compuestos, es de interés dado el carácter fluxional de algunas de estas especies, relacionado a veces con reacciones de apertura o formación del anillo MPPM', así como la posibilidad de la existencia de procesos disociativos inter o intramoleculares que experimenta el enlace P-C (61, 64 y 65).

Por todo ello, se ha incrementado el estudio de la reactividad y de las aplicaciones catalíticas de las especies descritas, así como la investigación de nuevos complejos asistidos por dicho ligando dppm.

D. Planteamiento del trabajo y objetivos propuestos.

Analizando los diversos procedimientos sintéticos de compuestos heterobinucleares, hemos podido observar que una de las estrategias más utilizadas consiste en el empleo de complejos metálicos, que en sí mismos puedan actuar como ligandos P-dadores, frente a otros derivados metálicos susceptibles de su coordinación.

Así nos encontramos con el uso de compuestos con ligandos PR_2^- (18, 24, 25) o con estos mismos grupos sustituidos en anillos ciclopentadieno π coordinados (66). También ligandos dppm coordinados bidentados o monodentados en un derivado metálico, son potenciales coordinantes puente a otros derivados metálicos.

Todos los complejos potencialmente P-dadores antes mencionados, contienen exclusivamente grupos π ácidos como CO o ciclopentadienilo. Nosotros hemos considerado que la utilización de compuestos relacionados ricos en electrones, en los que existen ligandos NN bidentados, deberían favorecer las reacciones paralelas con otros derivados metálicos.

Sobre la base de la conocida capacidad electrodonante de las especies $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})L]$ (NN = phen, bipy) (67 - 77), es de suponer que un comportamiento análogo debería ser obtenido para los complejos en los que $L = (\eta^1\text{-dppm})$ (figura V). La preparación en alto rendimiento de estos compuestos $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$, así

como la resolución de la estructura cristalina del derivado de molibdeno, ha sido recientemente descrita por miembros de nuestro grupo de investigación (78, 79).

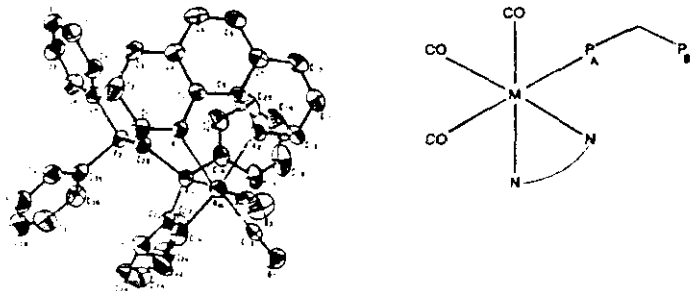


Figura V.- Estructura cristalina del complejo $\text{fac-Mo(CO)}_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppni})$.

En estos casos es de esperar que las características electrodonantes de los ligandos NN dadores, aumenten la densidad electrónica del átomo de Mo(W) y con ello la basicidad del átomo de fósforo libre P_B.

Para demostrar la utilidad de tales especies nos hemos propuesto a partir de ellas, la formación y estudio de nuevos complejos Rh-Mo y Rh-W, en los que la coordinación del átomo de fósforo dador P_B, debe ser claramente indicada por la constante de acoplamiento $^{31}\text{P}_B\text{-}^{103}\text{Rh}$ en los espectros de RMN- ^{31}P .

Al iniciar este estudio, nos planteamos una serie de cuestiones acerca de los sistemas heterobimetálicos Rh-Mo o Rh-W, concernientes a sus posibles nuevos métodos de síntesis, su estructura en estado sólido y su estructura en disolución. Así mismo, la

formación de estos nuevos complejos permitiría un ulterior estudio de la reactividad de los enlaces metal-metal.

Como posibles procedimientos para la síntesis de los compuestos Rh-M (M = Mo, W), hemos considerado, en función de las razones antes expuestas, el uso de los complejos potencialmente P-dadores del tipo $[M(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[M(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, en sus reacciones con derivados coordinativamente insaturados de Rh(I).

Las reacciones se plantean desde un punto de vista que supone la ya descrita coordinación puente del ligando dppm a los dos centros metálicos, utilizando la capacidad coordinativa del átomo de fósforo libre P_B , en el primer caso o la posibilidad de apertura del anillo en el segundo. En ambos tipos de reacciones se sugiere la posibilidad de enlace metal-metal y de puentes carbonilo adicionales. Es también de esperar modificaciones considerables en relación con la presencia o no de grupos NN dadores.

En relación con los complejos de Rh(I) elegidos, hemos considerado de interés la utilización de especies en las que resulte fácil y común la coordinación de un ligando P-dador.

En este sentido, hemos de señalar que tanto los complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{L-L})(\text{CO})_2]$, como los diméricos $[\text{RhCl}(\text{diolefina})_2]$, pueden ser favorables a este tipo de reacciones. En el primer caso por sustitución de grupos CO y en el segundo, vía la conocida ruptura de los puentes de cloro en los complejos dímeros que da lugar a los

fragmentos $\text{RhCl}(\text{diolefina})$, a los que fácilmente se coordinan los nuevos ligandos para formar especies $[\text{RhCl}(\text{diolefina})\text{PR}_3]$.

Los complejos $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})_2]$ en los que $(\text{L-L}') =$ ligando bidentado aniónico (O-O) ó (N-O) dador han sido estudiados previamente (80 - 99) y en algunos casos determinados (con (N-O) = pyC, quin) han sido descritos en recientes trabajos de nuestro grupo de investigación del departamento (100, 101). En todos ellos, se ha observado una difícil sustitución de los dos ligandos CO por grupos PR_3 lo que impide la obtención de especies del tipo $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{PR}_3)_2]$. Este hecho parece estar relacionado con la naturaleza de los ligandos presentes.

Dentro de esta línea nos proponemos la utilización de nuevos ligandos bidentados aniónicos, capaces de estabilizar complejos dicarbonílicos de Rh(I) y que contribuyan a una menor donación electrónica sobre el átomo metálico, lo cual de alguna forma debería favorecer las posteriores reacciones de sustitución de grupos CO por ligandos P-dadores.

Los ligandos (S-S) dadores aniónicos, pueden constituir un buen ejemplo para asegurar tal objetivo y de forma especial los grupos R_2NCS_2^- ó R OCS_2^- . En ambos casos el carácter π ácido de los orbitales "d" de los átomos de azufre, es compensado por los otros átomos presentes.

Adicionalmente la ausencia de datos bibliográficos relativos a este tipo de complejos, nos ha motivado al estudio de los mismos. Así, nos planteamos como objetivo inicial la preparación y caracterización de especies $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$ y el estudio de sus reacciones de sustitución por ligando PR_3 . El comportamiento observado nos permitirá

extrapolar dicha capacidad de reacción, para su uso frente a las especies complejas de Mo o W potencialmente P-dadoras ya mencionadas, con objeto de obtener las nuevas especies heterobimetálicas.

Finalmente mencionaremos que se intenta utilizar especies exentas del ligando dppm como son los complejos del tipo $[M(CO)_4(\eta^2-NN)]$, en sus reacciones con los complejos mencionados de Rh(I). El objeto de esta propuesta, es la posibilidad no investigada de formar especies bimetalicas relacionadas Rh-M (M = Mo, W) sin ser asistidas por el ligando dppm puente.

El conjunto de los objetivos marcados se resumen en los puntos siguientes:

- a.- Síntesis de nuevas especies dicarbonílicas de Rh(I) conteniendo ligandos (S-S) dadores aniónicos. Estudio de sus reacciones con ligandos PR_3 .
- b.- Preparación de especies bimetalicas vía reacciones de complejos $[Rh(S-S)(CO)_2]$ y especies relacionadas, con los complejos potencialmente P-dadores $[M(CO)_3(\eta^2-NN)(\eta^1-dppm)]$ y $[M(CO)_4(\eta^2-dppm)]$.
- c.- Reacciones análogas a las mencionadas en b frente a los complejos diméricos $[RhCl(diolefina)]_2$.
- d.- Estudio de las reacciones paralelas utilizando los complejos básicos $[M(CO)_4(\eta^2-NN)]$, en el intento de aislar especies bimetalicas asistidas sólo por grupos CO y/o Cl puente.

Este trabajo demuestra la utilización de los complejos $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$, $[Mo(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$ y $[M(CO)_4(\eta^2\text{-NN})]$ para la preparación de complejos bimetálicos Rh-M.

Trabajos posteriores serán dirigidos al estudio de la influencia de cambios de ligandos en los compuestos iniciales así como a las posibles aplicaciones catalíticas de los complejos bimetálicos formados utilizando estos compuestos.

II. RESULTADOS Y DISCUSION.

A. Preparación y estudio de compuestos heterobimetálicos Rh-M (M = Mo, W), por reacción de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{LL}')]$ y los carbonilocomplejos $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$.

A.1. Estudio de los compuestos de partida $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{LL}')] \{(\text{S-S}) = \text{Et}_2\text{NCS}_2^-, \text{Me}_2\text{NCS}_2^-, \text{MeOCS}_2^-\}; (\text{LL}') = \text{NBD}, \text{L} = \text{L}' = \text{CO}, \text{L} = \text{CO} \text{ L}' = \text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3, \text{L} = \text{L}' = \text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3\}$.

A.1.a. Antecedentes previos.

Complejos planocuadrados de Rh(I) del tipo $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{A})(\text{B})]$ conteniendo ligandos (L-L') bidentados aniónicos dadores por oxígeno, nitrógeno, azufre, etc. han sido descritos y estudiados en diversos trabajos de la literatura.

Así son conocidos los derivados con β -dicetonatos, α -piridincarboxilato y quinaldinato (80 - 101) o los tioderivados conteniendo ligandos (L = S; L' = N, O, P) (102 - 106). En todos estos compuestos los ligandos (A) y (B) representan grupos π ácidos como CO, PR_3 y $\text{P}(\text{OR}_3)$.

La mayor parte de los compuestos que contienen grupos fosfina o fosfito han sido preparados por reacciones de sustitución en las especies dicarbonílicas $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})_2]$. Sin embargo es de señalar, que a partir de ellas generalmente se obtienen los derivados monocarbonílicos $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})(\text{PR}_3)]$. Compuestos de doble sustitución sólo se han logrado cuando se utilizan ligandos entrantes de muy fuertes características π ácidas, como $\text{P}(\text{OR}_3)$ (107 - 109) o de elevada tendencia a actuar como quelantes como es el caso del ligando dppe (99).

Algunas especies exentas de CO del tipo $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{PR}_3)_2]$ también han podido ser obtenidas vía reacción del compuesto de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PR}_3)_3]$ con los ligandos aniónicos (L-L'). Sin embargo, la posterior adición de CO sobre ellas condujo a los compuestos monocarbonílicos $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})(\text{PR}_3)]$ (103).

Todo ello parece indicar la alta estabilidad que los grupos CO confieren a los complejos planocuatros de Rh(I), conteniendo los ligandos aniónicos bidentados (L-L') antes mencionados.

No se han descrito reacciones análogas en complejos que contengan ligandos quelantes (S-S)' dadores.

Es de esperar que la utilización de dichos grupos π ácidos como son los ligandos del tipo $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ y MeOCS_2^- , deba contribuir a favorecer las reacciones de sustitución carbonílica por ligandos PR_3 .

El único antecedente relativo a carbonilocomplejos de Rh(I) conteniendo ligandos (S-S)' dadores data de las reacciones descritas por McCleverty a partir de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ con R_2NCS_2^- R = Et, Me (110), aunque como ya hemos comentado anteriormente no han sido estudiadas reacciones posteriores de sustitución sobre este tipo de compuestos.

Ante estos antecedentes, nuestro objetivo se centra en la preparación por rutas alternativas de especies dicarbonílicas $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$ ((S-S) = $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$, MeOCS_2^-) y de forma especial en el estudio de sus reacciones con ligandos del tipo PR_3 .

El conocimiento de dichas reacciones nos permitirá plantear como viable o no, la utilización posterior de complejos metálicos, que puedan comportarse en sí mismos como ligandos P-dadores frente a las mencionadas especies dicarbonílicas, con objeto de obtener nuevos compuestos heterobimetálicos.

Para la preparación de los dicarbonilocomplejos de partida se propone como síntesis alternativa, la utilización de las reacciones del complejo dímero de Rh(I), bis 1,5-norbornadieno-dí- μ -cloro dirodio (I) $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$, con ligandos (S-S)' dadores y su posterior tratamiento con monóxido de carbono.

A.1.b. Compuestos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{NBD})]$.

En trabajos previos se ha comprobado la viabilidad de las reacciones metatéticas de cloro por $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ en las especies diméricas $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (111).

Por otra parte es un hecho bien establecido que la adición de ligandos L al complejo dimérico $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ origina la fragmentación del mismo en los grupos RhClNBD con la correspondiente formación de las especies coordinativamente insaturadas $[\text{RhCl}(\text{NBD})\text{L}]$ de 16 e⁻.

Por ello, es razonable pensar que en esta reacción la utilización de ligandos L potencialmente quelantes (S-S)⁻ dadores, podría dar lugar a la formación de las especies del tipo $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{NBD})]$ a través de un proceso análogo al mencionado, y una ulterior sustitución del Cl por el segundo átomo S dador del ligando entrante.

Se han llevado a cabo las reacciones del complejo $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ a temperatura ambiente con cantidades equimoleculares de las correspondientes sales sódicas del N,N-dialquiliditiocarbamato y O-metilxantato, en acetona o tolueno respectivamente. En todos los casos, se ha logrado el aislamiento de productos sólidos microcristalinos identificados como $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{NBD})]$ ((S-S) = $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$, MeOCS_2^-) (Ecuación 4).



Ecuación 4

Los nuevos compuestos fueron caracterizados por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, espectroscopía IR y RMN de ^1H . Las medidas de conductividad muestran valores correspondientes a especies neutras (ver parte experimental).

Estudio por espectroscopía IR.

El espectro infrarrojo de los compuestos (figuras 1, 3 y 5; tabla I) registrado en pastilla de KBr, en el rango de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, presenta en la región de 1300 cm^{-1} bandas características de las vibraciones $\beta(\text{CH})$ del ligando norbornadieno (112), las cuales se encuentran ligeramente modificadas por efecto de la coordinación con respecto al ligando libre.

En los derivados en los que $(\text{S-S}) = \text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ y $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ se observa una fuerte absorción a 1502 y 1505 cm^{-1} respectivamente, atribuido a la vibración de tensión $\nu(\text{C} \cdots \text{N})$ de los ligandos correspondientes.

De las formas resonantes propuestas para los ligandos ditiocarbamatos (figura VI) la denominada (a) presenta

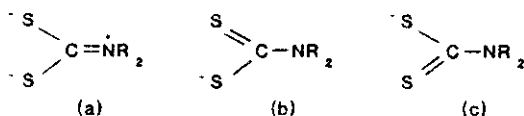


Figura VI

una mayor contribución cuando tiene lugar una coordinación bidentada del ligando. Chatt y col. realizaron un detallado estudio infrarrojo de un gran número de ditiocarbamato complejos, concluyendo que la forma (a) contribuye a la estructura en una considerable extensión, basándose en una banda que permanentemente se observa en la región entre $1480-1550\text{ cm}^{-1}$. En este sentido, valores del orden de $\sim 1460-1470\text{ cm}^{-1}$ se han asignado a una coordinación monodentada, mientras que la ausencia de las mismas, se ha utilizado como criterio para eliminar dicha coordinación. Así pues y en relación con abundantes datos bibliográficos (113 - 121), los valores observados en nuestros complejos permiten considerar una coordinación bidentada de los ligandos ditiocarbamato al átomo de rodio.

El derivado $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}(\text{O})\text{Me})(\text{NBD})]$ muestra una fuerte absorción a 1235 cm^{-1} , asignada a la frecuencia $\nu(\text{C}-\text{O})$ del ligando xantato coordinado.

De forma análoga a lo anteriormente mencionado, tres formas resonantes son propuestas para dicho ligando (figura VII).

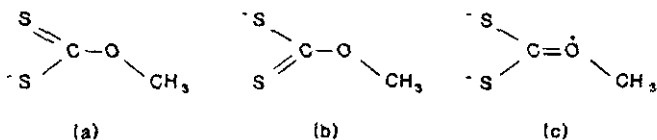


Figura VII

Sin embargo, todas las evidencias espectroscópicas para los xantatocomplejos, contrariamente a lo deducido en los complejos de ditiocarbamato, indican que son las formas (a) y (b) las más representativas de una coordinación bidentada (122 - 124) presentando valores de frecuencia $\nu(\text{C}-\text{O})$ en el rango de $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$.

Estas deducciones permiten atribuir una coordinación bidentada del ligando metilxantato en el complejo aquí estudiado.

Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN-¹H.

Los espectros de RMN-¹H en disolución de acetona deuterada de los compuestos [Rh(S-S)(NBD)] ((S-S) = Et₂NCS₂⁻, Me₂NCS₂⁻, MeOCS₂⁻) se recogen en las figuras 2, 4 y 6, respectivamente. La tabla I presenta los valores de los desplazamientos químicos de las señales observadas y las constantes de acoplamiento.

El espectro de RMN-¹H del complejo [Rh(S₂CNEt₂)(NBD)], muestra las señales correspondientes a los protones de los grupos CH₂ y CH₃ del ligando ditiocarbamato a δ 3.80 y 1.22 ppm en forma de cuadruplete y triplete respectivamente. La presencia de una única señal en ambos casos es consistente con la equivalencia química de los grupos etilo del ligando Et₂NCS₂⁻.

Adicionalmente, se observan las resonancias características de los protones del norbornadieno en forma de dos multipletes. El multiplete a δ 4.12 ppm engloba las señales de los protones olefínicos (>CH) y metínicos (>CH) y el multiplete a δ 1.29 ppm se ha asignado a la resonancia de los protones metilénicos (>CH₂), deducido a partir de la relación de sus integrales correspondientes.

Los datos anteriores son consistentes con la presencia de una coordinación bidentada de ambos ligandos diolefina y dietilditiocarbamato.

El espectro del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NBD})]$ muestra las resonancias de los protones de los grupos CH_3 del ligando dimetilditiocarbamato en forma de un singlete a δ 3.20 ppm y las correspondientes a los protones del ligando norbornadieno en forma de dos multipletes a δ 4.22 ppm ($\text{>CH} + \text{>CH}$) y δ 1.24 ppm (>CH_2). Las mismas deducciones estructurales antes comentadas son válidas en este complejo.

El espectro del xantatoderivado presenta dos multipletes centrados a 4.00 y 1.20 ppm. Estas señales son asignadas de la misma forma que en casos anteriores a los protones del ligando NBD. En este caso la primera señal incluye la resonancia del grupo CH_3 del ligando metilxantato, deducida a partir de las áreas relativas de los dos picos.

Tabla I.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}) y de RMN- ^1H (δ , ppm; J, Hz) de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{NBD})]$.

Complejo	^a IR			^b RMN- ^1H		
	R_2NCS_2^- $\nu(\text{CN})$	MeOCS_2^- $\nu(\text{CO})$	NBD $\beta(\text{CH})$	R_2NCS_2^- δ	MeOCS_2^- δ	NBD δ
$[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$	1502 f		1295 m	1.22 (t, CH_3) 3.80 (q, CH_2) $^3J(\text{H-H}) = 7.2$		4.12 (m $\text{>C-H} + \text{>C-H}$) 1.29 (m >CH_2)
$[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NBD})]$	1505 f		1292 m	3.20 (s, CH_3)		4.22 (m $\text{>C-H} + \text{>C-H}$) 1.24 (m >CH_2)
$[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{NBD})]$		1235 f	1290 m		4.00 (s, CH_3)	4.00 (m $\text{>C-H} + \text{>C-H}$) 1.20 (m >CH_2)

^a f = fuerte, m = media, ^b t = triplete, q = cuadruplete, s = singlete, m = multiplete

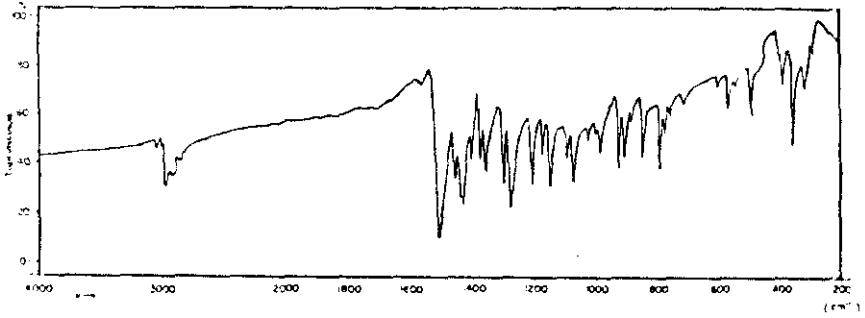


Figura 1.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$.



Figura 2.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$.

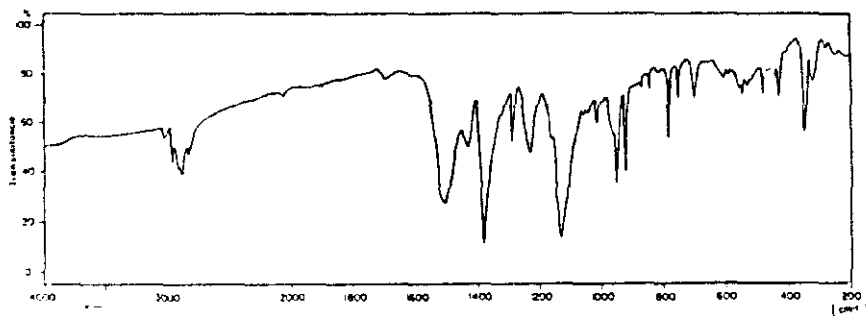


Figura 3.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NBD})]$.

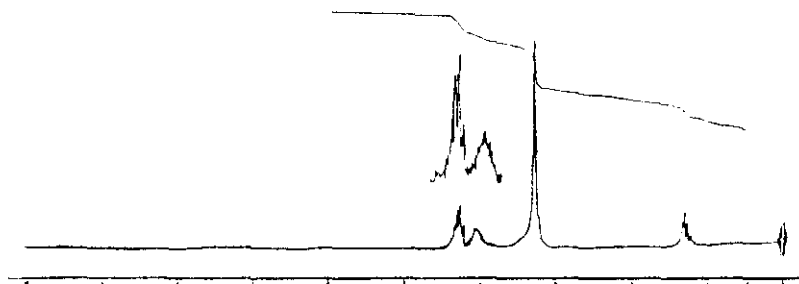


Figura 4.- Espectro de RMN.¹H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NBD})]$.

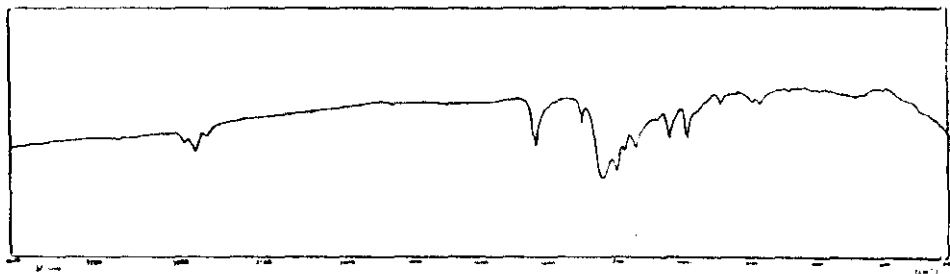


Figura 5.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{NBD})]$.

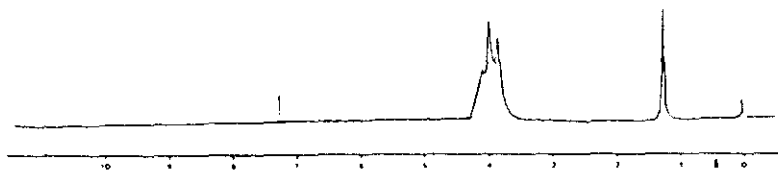
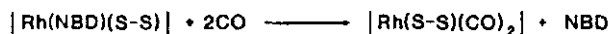


Figura 6.- Espectro de RMN-¹H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{NBD})]$.

A.1.c. Compuestos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$.

El burbujeo de monóxido de carbono a través de una disolución de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{NBD})]$ ((S-S) = $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$, MeOCS_2^-) a presión atmosférica, conduce a los esperados complejos dicarbonílicos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$ (ecuación 5).



Ecuación 5

Es de destacar que todas las especies presentan muy baja estabilidad en estado sólido lo cual es notablemente incrementado en disolución. Los compuestos aislados con (S-S) = $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$, coinciden con los ya descritos por F. A. Cotton y J. A. McCleverty (110) sintetizados por reacción del complejo dimérico $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ con $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ y $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2$.

Así pues, el procedimiento aquí descrito, constituye una vía alternativa en la que se logra un mayor rendimiento.

Estudio por espectroscopía IR.

El espectro IR del nuevo complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2]$ tomado en pastilla de KBr, en el rango de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (figura 7, tabla II), muestra una banda a 1245 cm^{-1} , asignada a la vibración de tensión $\nu(\text{C-O})$, y cuyo valor es característico del ligando xantato coordinado de forma bidentada (122-124).

En la región de tensión carbonílica se observan dos absorciones a 2050 y 2000 cm^{-1} (tabla II). El desdoblamiento que presentan ambas bandas ha sido también observado en complejos relacionados, y se ha justificado en términos de la existencia de una interacción metal-metal en estado sólido.

Es posible sugerir una situación análoga para nuestros complejos, aunque efectos de sólido podrían ser también responsables de estos desdoblamientos.

Adicionalmente, hemos de señalar que el compuesto presenta un fuerte dicroísmo, que apoya la anterior consideración de la posible existencia de interacciones metálicas entre planos.

Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- ^1H .

El espectro de RMN- ^1H del derivado $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2]$ registrado en disolución de CDCl_3 (figura 8, tabla II), muestra una única señal a 3.50 ppm correspondiente a los protones del grupo metilo del ligando xantato.

Tabla II.- Datos de espectroscopia IR (KBr, cm^{-1}) y de RMN- ^1H (δ , ppm) del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2]$.

^a IR		^b RMN- ^1H
MeOCS_2^- $\nu(\text{C-O})$	CO $\nu(\text{C=O})$	MeOCS_2^- δ
1245 f	2050 mf 2000 mf	3.50 (s)

^a f = fuerte, mf = muy fuerte, ^b s = singlete.

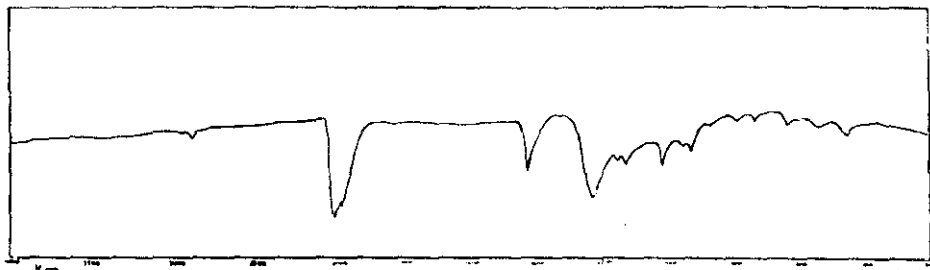


Figura 7.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2]$.

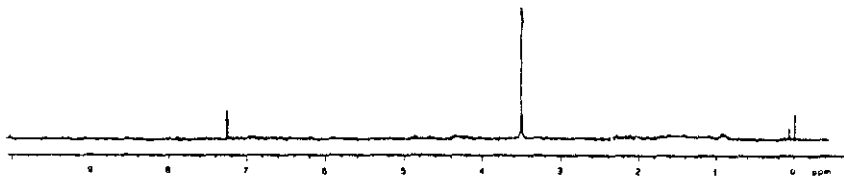


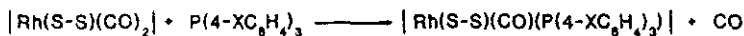
Figura 8.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2]$.

A.1.d. Compuestos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$). Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

Se han llevado a cabo las reacciones de los complejos dicarbonílicos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$ anteriormente estudiados, con ligandos fósforo dadores del tipo triarilfosfinas parasustituidas $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$).

Se ha elegido esta familia de ligandos de características estéricas análogas, con objeto de poder evaluar la influencia que ejerce su diferente capacidad electrodonante, dado que sólo en aquellos complejos en los que los ligandos presentan requerimientos estéricos análogos, se han podido establecer comparaciones relativas (77).

La adición de los ligandos P-dadores a una disolución en acetona del complejo $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$ en relación molar 1/1, dio lugar a la formación de nuevos compuestos que en base a sus datos analíticos y espectroscópicos (IR, RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H) pueden ser formulados como $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ ((S-S) = $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$; (S-S) = $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$, MeOCS_2^- , $\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$) (ecuación 6)



Ecuación 6

Los nuevos compuestos son solubles en los disolventes habituales y muestran un carácter no electrolito en disolución de acetona recientemente preparada (ver parte experimental). Presentan una parcial estabilidad a temperatura ambiente, la cual disminuye

notablemente al aumentar el carácter básico de la fosfina presente y especialmente en disolución.

Estudio por espectroscopía IR.

Los espectros IR de los compuestos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ tomados en pastilla de KBr, en el rango de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, se muestran en las figuras 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 y 30; tabla III. Todos los compuestos presentan una única banda de tensión carbonílica $\nu(\text{CO})$ en la región de $1970\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$, la cual está de acuerdo con la formulación propuesta. El valor de dicha frecuencia es concordante con el observado en especies planocuatridas relacionadas de rodio (I) así como con la naturaleza de la fosfina empleada. Así en todos los complejos los valores más altos de las frecuencias $\nu(\text{CO})$ se observan en los casos que contienen el ligando de menor basicidad ($\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3$) (125, 126).

Los derivados $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ ((S-S) = $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$) muestran una banda ancha en el intervalo de $1530\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$ asignada a la vibración $\nu(\text{C} \cdots \text{N})$ de los correspondientes ligandos $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ y $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$. Su posición es coherente con la naturaleza bidentada de los mismos (113 - 121). Una situación equivalente puede ser deducida para los xantatocomplejos, a partir de la banda fuerte que se observa en el intervalo $1235\text{-}1245\text{ cm}^{-1}$, atribuida a la vibración $\nu(\text{C-O})$ del ligando xantato (122 - 124).

Bandas correspondientes a los diferentes ligandos fosfina pueden ser observadas en todos los casos. En las regiones de 800 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , características de las vibraciones $\nu(\text{CH})$ y X-sensible (127) respectivamente, son especialmente apreciables las

modificaciones respecto a los ligandos libres, lo cual es consistente con su coordinación al átomo de rodio.

Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ tomados en disolución de CDCl_3 (figuras 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28 y 31; tabla IV), presentan en todos los casos una señal en el rango de δ [37-41] ppm desdoblada por acoplamiento con el átomo de rodio. Los valores de las constantes de acoplamiento ($^1\text{J}(\text{P-Rh})$ 150.2-161.1 Hz) son consistentes con el estado de oxidación formal +1 para el átomo de rodio en estos complejos. (99, 128, 129).

Los valores del desplazamiento químico por coordinación $\Delta\delta(^{31}\text{P})$, definido como $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = \delta(^{31}\text{P})_{\text{compuesto}} - \delta(^{31}\text{P})_{\text{ligando libre}}$ (130 -132), presenta en general una disminución con el incremento de la basicidad del ligando fosfina empleado, deducido de sus valores de pK_a (tabla V). Ello parece indicar una menor electrodonación neta del átomo de fósforo del ligando $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ a medida que aumenta la capacidad electrodonante del sustituyente X del anillo fenilo. Este hecho ya observado en compuestos relacionados $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ (133), o en carbonilocomplejos del tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, ha sido justificado como debido a que el fuerte carácter π ácido del grupo CO presente, compensa la mayor o menor electrodonación del ligando fosfina (77).

Tabla V.- Valores de pK_a de los ligandos $P(4-XC_6H_4)_3$ tomados de las referencias 125 y 126.

$P(4-XC_6H_4)_3$	pK_a
X = Cl	1.03
X = F	1.97
X = CH ₃	3.84
X = CH ₃ O	4.59

La ligera anomalía a este comportamiento observada entre los valores encontrados cuando los ligandos son $P(4-CH_3C_6H_4)_3$ y $P(4-CH_3OC_6H_4)_3$, ha sido también observado en otros carbonilocomplejos de Mo (77, 134, 135), para los cuales no se ha establecido una clara justificación de este comportamiento.

Por otra parte ha sido posible observar una buena relación entre los valores de los desplazamientos químicos por coordinación, $\Delta\delta(^{31}P)$ y el valor de las frecuencias carbonílicas $\nu(CO)$ (figura VIII) en los diferentes complejos, lo cual es consistente con el hecho ya comentado de que el grupo carbonilo presente en los compuestos compensa la mayor capacidad donadora de los ligandos fosfina.

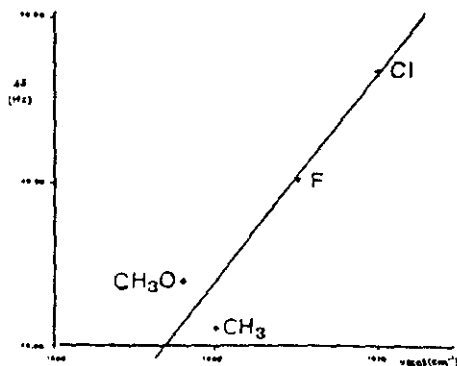


Figura VIII.- Representación de $\Delta\delta(^{31}P)$ frente a $\nu(CO)$ para los complejos $[Rh(S_2CNEt_2)(CO)(P(4-XC_6H_4)_3)]$ ($r = 0.85$).

RMN-¹H

Los espectros de RMN-¹H registrados en disolución de (CD₃)₂CO (figuras 11, 14, 17, 20, 23, 26, 29 y 32; tabla IV) son coherentes con la naturaleza de los ligandos presentes en los nuevos complejos.

En todos ellos se observa un conjunto de señales en la región de [6.00-8.00] ppm atribuidas a los protones aromáticos de los correspondientes ligandos triarilfosfina.

El espectro de los compuestos [Rh(S₂CNEt₂)(CO)(P(4-XC₆H₄)₃)] (X = Cl, F, CH₃, CH₃O), presenta dos señales en los intervalos [1.07-1.27] y [3.32-3.77] ppm en forma de triplete y cuadruplete respectivamente, asignadas a los protones de los grupos CH₃ y CH₂ del ligando dietilditiocarbamato, coherentemente con la equivalencia de ambos grupos etilo. Una situación semejante ha sido interpretada en otros ejemplos de la literatura, en términos de una posible rotación sobre sí mismo del enlace C — N de dicho ligando (136 - 138).

En algunos casos (X = Cl, CH₃ y CH₃O) se ha observado la aparición de una segunda señal sobrepuesta a estas primeras, que puede ser atribuida a la parcial evolución que presentan estos compuestos en disolución. Sin embargo, no se descarta que exista una cierta inequivalencia de los dos grupos etilo del ligando dietilditiocarbamato, probablemente causada por una restricción de la rotación del enlace C — N.

El espectro de los derivados [Rh(S₂CNMe₂)(CO)(P(4-XC₆H₄)₃)] (X = F, CH₃O) presenta en la región de resonancia característica de los grupos metilo, dos singletes en el intervalo δ [3.10-3.30] ppm, atribuidos a los dos grupos alquilo del ligando

dimetilditiocarbamato. La presencia de estos dos singletes, en lugar de la única señal esperada, puede ser explicado por consideraciones análogas a las expuestas anteriormente.

El espectro de los xantato complejos presenta una señal en el intervalo [4.20-3.70] ppm asignada a los protones de los grupos CH_3 . Su posición varía ligeramente dependiendo del ligando PR_3 presente en el complejo.

Adicionalmente, los derivados en los que el ligando fosfina utilizado contiene los sustituyentes metil o metoxi, muestran en la zona de 2.70 ppm y 3.80 ppm respectivamente, las correspondientes resonancias debidas a estos grupos.

Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

El estudio por RMN de la mayor parte de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, anteriormente expuesto, nos ha evidenciado la existencia de señales adicionales debidas a los grupos CH_2 y CH_3 de los ligandos $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ o $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$.

Este hecho ha sido atribuido a que en los nuevos compuestos, posibles factores estéricos justifiquen la no equivalencia de los grupos alquilo, o bien a que exista una parcial evolución en disolución.

Este interrogante nos ha inducido al estudio de la estructura cristalina de una de las especies mencionadas. No obstante, son también otros factores por los que consideramos oportuno dicho estudio. Entre ellos mencionaremos la confirmación de la naturaleza bidentada del ligando $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, sugerida reiteradamente por espectroscopía IR para todos los compuestos, así como la determinación de la distancia de enlace Rh-P, en posición trans al átomo de azufre.

Este último punto ha suscitado un especial interés, en relación con la posibilidad de obtener compuestos de sustitución de los dos grupos carbonilo, a partir de las especies estudiadas $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$. El hecho de que uno solo de los grupos CO en los complejos $[\text{Rh}(\text{L-L})(\text{CO})_2]$ ((L-L): (O-O)⁻ = β-dicetonato, (N-O)⁻ = 8-hidroxiquinolinato, ácido 2-picolínico ó (S-O)⁻ = Tioacetilacetato), pueda ser sustituido por ligandos $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ (80 - 106), ha sido utilizado para determinar la influencia trans relativa de los dos átomos de (L-L), en una serie de ligandos bidentados.

Los resultados indicaron en general que los átomos dadores menos electronegativos, presentan una mayor influencia trans.

En la tabla VI se recogen algunos de estos datos, relativos a las distancias Rh-P en los complejos $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (102).

Tabla VI.- Distancias de enlace Rh-P en complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$.

(L-L')	Distancia (Å)	Referencia
acac ^a	2.244(2)	89
TTA ^b	2.245(3)	85
O _x ^c	2.261(2)	105
Sal-NR ^d	2.281(2)	106
Pic ^e	2.262(2)	98
Sacac ^f	2.300(3)	102

^a acetilacetato, ^b Tioacetilacetato, ^c 8-oxiquinolato, ^d N-O-tolilalilalclimato,

^e ácido 2-picolínico, ^f Tioacetilacetato.

A partir de ellos se observa que la mayor influencia trans, deducida de la mayor distancia Rh-P, la presenta el átomo de azufre del ligando Sacac. De la misma forma, del conjunto de las distancias Rh-P de los restantes complejos, el orden establecido para esta influencia es S > N > O.

Este hecho es explicado en términos de que el azufre, es el único átomo de ellos capaz de dar enlace π con el átomo de Rh, por supuesto bajo la consideración de que es mayor el efecto trans π que el σ .

Esta deducción permite sugerir que en los complejos aquí estudiados $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$, sea más viable la doble sustitución, respecto a los relacionados conteniendo ligandos $(\text{N-O})^-$, $(\text{O-O})^-$ o incluso $(\text{S-O})^-$ dadores.

El conocimiento de los datos cristalográficos de distancias del enlace Rh-P en la nueva especie $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$, debería constituir un valioso material para comparar esta hipótesis.

Adicionalmente, hemos de señalar que son muy escasos los datos estructurales recogidos en la literatura, en relación con especies de Rh(I) con ligandos R_2NCS_2^- y en especial de complejos planocuadrados. Sin embargo, sí se dispone de algunos obtenidos para especies de Rh(III) octaédricas.

Todas estas consideraciones, nos han llevado al estudio de la estructura cristalina de uno de los monocarbonilcomplejos obtenidos, que se realiza de forma concreta en la especie $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

El compuesto $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$ fue preparado según se describe en la parte experimental. El producto microcristalino amarillo, fue recrystalizado de acetona/ Et_2O -hexano, lo que dio lugar a cristales adecuados para el análisis por Rayos-X.

La figura IX recoge una perspectiva de la molécula con los átomos marcados numéricamente. Las longitudes y ángulos de enlace son recogidos en las tablas VII y VIII.

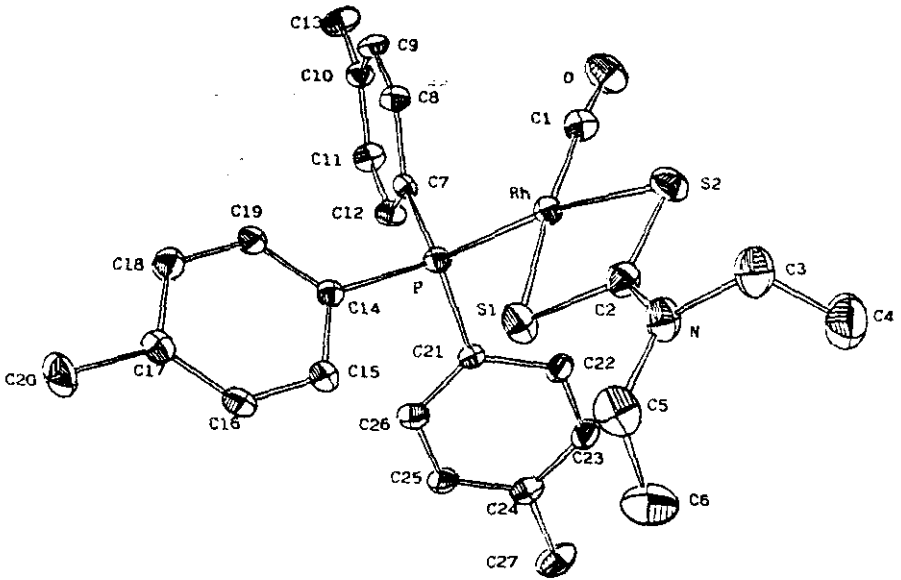


Figura IX.- Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

Tabla VII.- Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el complejo



Rh - P	2.259(2)	C9 - C10	1.366(11)
Rh - S1	2.356(3)	C10 - C11	1.389(13)
Rh - S2	2.364(3)	C10 - C13	1.505(15)
Rh - C1	1.792(10)	C11 - C12	1.385(14)
P - C7	1.820(9)	C14 - C15	1.408(13)
P - C14	1.812(2)	C14 - C19	1.388(11)
P - C21	1.823(7)	C15 - C16	1.373(12)
S1 - C2	1.712(9)	C16 - C17	1.378(13)
S2 - C2	1.707(10)	C17 - C18	1.384(15)
O - C1	1.17(14)	C17 - C20	1.509(14)
N - C2	1.313(13)	C18 - C19	1.373(13)
N - C3	1.497(13)	C21 - C22	1.389(11)
N - C5	1.486(16)	C21 - C26	1.385(11)
C3 - C4	1.430(17)	C22 - C23	1.379(11)
C5 - C6	1.473(17)	C23 - C24	1.386(13)
C7 - C8	1.400(11)	C24 - C25	1.370(13)
C7 - C12	1.386(10)	C24 - C27	1.507(12)
C8 - C9	1.383(13)	C25 - C26	1.379(11)
S2 - Rh - C1	97.6(3)	C7 - C8 - C9	119.9(7)
S1 - Rh - C1	171.8(3)	C8 - C9 - C10	122.4(8)
S1 - Rh - S2	74.2(1)	C9 - C10 - C13	123.0(8)
P - Rh - C1	92.9(3)	C9 - C10 - C11	117.6(9)
P - Rh - S2	170.0(1)	C11 - C10 - C13	119.3(8)
P - Rh - S1	95.3(1)	C10 - C11 - C12	121.5(8)
Rh - P - C21	112.5(3)	C7 - C12 - C11	120.5(8)
Rh - P - C14	115.1(3)	P - C14 - C19	122.9(6)
Rh - P - C7	116.7(3)	P - C14 - C15	120.1(6)
C14 - P - C21	103.6(3)	C15 - C14 - C19	117.0(7)
C7 - P - C21	103.5(4)	C14 - C15 - C16	120.3(8)
C7 - P - C14	104.1(4)	C15 - C16 - C17	122.6(8)
Rh - S1 - C2	86.5(3)	C16 - C17 - C20	122.5(8)
Rh - S2 - C2	86.4(3)	C16 - C17 - C18	116.8(8)
C3 - N - C5	116.9(8)	C18 - C17 - C20	120.7(8)
C2 - N - C5	121.8(8)	C17 - C18 - C19	121.8(8)
C2 - N - C3	121.2(9)	C14 - C19 - C18	121.5(8)
Rh - C1 - O	176.3(9)	P - C21 - C26	123.3(6)
S2 - C2 - N	124.3(7)	P - C21 - C22	119.0(6)
S1 - C2 - N	123.0(7)	C22 - C21 - C26	117.7(7)

Tabla VII. Cont.

S1 - C2 - S2	112.8(5)	C21 - C22 - C23	121.2(8)
N - C3 - C4	111(1)	C22 - C23 - C24	120.8(8)
N - C5 - C6	113(1)	C23 - C24 - C27	120.6(9)
P - C7 - C12	123(6)	C23 - C24 - C25	117.8(8)
P - C7 - C8	118.8(6)	C25 - C24 - C27	121.5(9)
C8 - C7 - C12	118.2(7)	C24 - C25 - C26	122.0(8)
		C21 - C26 - C25	120.6(8)

Tabla VIII.- Datos cristalinios para el complejo
[Rh(S₂CNEt₂)(CO)(P(4-CH₃C₆H₄)₃)].

Fórmula	RhS ₂ PNOC ₂₇ H ₃₁
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a, Å	10.001(4)
b, Å	26.18(1)
c, Å	11.009(5)
β, °	109.36(2)
V, Å ³	2719(2)
Z	4
F(000)	1200
ρ(calcd), g cm ⁻³	1.42
Temp, °C	21
μ, cm ⁻¹	8.42
Dimensiones del cristal, mm	0.5 x 0.2 x 0.3
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71069 Å)

La estructura está constituida por moléculas individuales, sin que se presenten interacciones adicionales.

A partir de los datos se deduce un entorno planocuadrado para el átomo de rodio(I), que se desvía 0.066(1) Å del mejor plano de los átomos S1 S2 P C1.

La cadena Rh-CO es lineal y las longitudes Rh-C1 y C1-O, son aproximadamente las mismas que las que se observan en complejos similares.

Es de destacar, que la distancia encontrada Rh-CO de 1.80 Å, constituye un valor casi constante en una amplia serie de monocarbonilcomplejos de Rh(I) (86, 98, 102, 105, 139, 140), por lo que no parece ser representativa de la influencia del átomo que presenta en posición trans.

El átomo de fósforo, está rodeado tetraédricamente por el átomo de rodio y tres átomos de carbono de los anillos fenilo parasustituídos. Los anillos fenilo son planos dentro del error experimental (distancias y ángulos de enlace dentro del anillo, C-C 1.40 Å, C-C-C 120°).

Las distancias C17-C20, C24-C27 y C10-C13 son de 1.50 Å, lo cual indica un enlace sencillo idéntico de los tres sustituyentes metilo en los anillos que, a su vez, son coplanares con esto.

La máxima distancia C5-C23 es lo suficientemente grande para no impedir la rotación del grupo etilo más próximo (C5-C6).

Las distancias Rh-S1 y Rh-S2 de 2.356(3) y 2.364(3) Å respectivamente, muestran la equivalencia de los dos átomos de azufre del ligando que actúa bidentado. Las distancias de enlace dentro del anillo quelato S1-C2 (1.712(9) Å), S2-C2 (1.707(10) Å) y N-C2 (1.313(13) Å) y los valores de los ángulos en torno al átomo de nitrógeno C2-N-C3 (121.2(9)°), C2-N-C5 (121.8(8)°) y C3-N-C5 (116.9(8)°), indican la coplanaridad de los átomos C2-N-C3-C5, con una desviación para el átomo de nitrógeno del mejor plano de 0.019(8). Este hecho confirma también la hibridación sp^2 para dicho átomo y el considerable carácter de doble enlace C2N, consistente con la mayor participación de la forma resonante (a) figura X

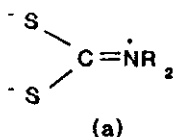


Figura X

en la coordinación bidentada del ligando $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, propuesta reiteradamente por espectroscopía IR. A su vez es coherente con una disminución del carácter π ácido de los orbitales de los átomos de azufre, debido a la participación o cesión de densidad electrónica desde el átomo de nitrógeno.

La distancia Rh-P de 2.259(2) Å es ligeramente inferior a la observada en complejos relacionados Rh(Sacac)(CO)(PPh₃) de 2.300(2) Å (102), en que se presenta un átomo de azufre trans al átomo de fósforo. Este resultado parece indicar una cierta menor influencia trans de los átomos de azufre del ligando $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ respecto al del Sacac, lo cual probablemente está relacionado con su inferior capacidad π aceptora.

Estas diferencias significativas, muestran que no se puede hacer una secuencia de influencia trans sólo en función de la naturaleza de los átomos coordinantes, sino que hay que considerarla en todo el contexto de la molécula en la que están incluidos.

En todo caso, hemos de destacar de nuevo que el átomo de azufre es capaz de formar enlaces π con el átomo de rodio, a diferencia de los más electronegativos, nitrógeno y oxígeno mejores σ dadores y que darían un mayor efecto σ trans.

Adicionalmente, es también posible sugerir que los efectos electrónicos pueden ser dominados por efectos estéricos, por lo que la no sustitución del segundo grupo carbonilo en los complejos $[\text{Rh}(\text{N-O})(\text{CO})\text{PR}_3]$ ((N-O) = pyC y quin), puede en parte deberse a estos efectos.

Por todo ello consideramos que en los complejos objeto de nuestro estudio $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ las características estéricas y electrónicas del ligando $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, puedan favorecer las reacciones de sustitución del segundo grupo carbonilo.

Por otra parte los datos estructurales recogidos en la especie $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$, indican que no existen razones estéricas apreciables (en estado sólido) para considerar la inequivalencia de los grupos etilo. Por ello, es lógico considerar que la propuesta más viable para explicar los resultados comentados de $\text{RMN-}^1\text{H}$, es la existencia de una evolución en disolución de las especies monocarbonílicas.

Tabla III.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}) de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Complejo		$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C-O})$
$(\text{S-S}) = \text{Et}_2\text{NCS}_2^-$	X = Cl	1970 mf	1496 f	
	X = F	1965 mf	1502 h	
	X = CH_3	1960 mf	1505 h	
	X = CH_3O	1958 mf	1508 h	
$(\text{S-S}) = \text{Me}_2\text{NCS}_2^-$	X = F	1962 mf	1530 f	
	X = CH_3O	1957 mf	1530 f	
$(\text{S-S}) = \text{MeOCS}_2^-$	X = F	1978 mf		1235 mf
	X = CH_3O	1970 mf		1245 mf

mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, h = hombro

Tabla IV.- Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H (δ ppm; J, Hz) de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Complejo (S-S)	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$				^1H		
	δ	(δ)'	$\Delta\delta(^{31}\text{P})$	$^1\text{J}(\text{P-Rh})$	(S-S)	$\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$	
Et_2MCS_2	X = Cl	40.98 (d)	-8.7	49.68	159.9	1.27 (t, CH_3) 3.77 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7.8$	7.50 - 7.80 (m)
	X = F	39.70 (d)	-9.3	49.00	157.3	1.07 (t, CH_3) 3.32 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.7$	6.27 - 7.12 (m)
	X = CH_3	39.81 (d)	-8.3	48.11	150.3	1.07 (t, CH_3) 3.60 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7.8$	7.12 - 7.70 (m) 2.65 (s, 4- CH_3)
	X = CH_3O	37.80 (d)	-10.6	48.40	156.3	1.27 (t, CH_3) 3.75 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.7$	6.88 - 7.13 (m) 3.75 (s, 4- CH_3O)
Me_2MCS_2	X = F	40.52 (d)	-9.3	49.82	157.4	3.27 (s, CH_3)	7.15 - 7.90 (m)
	X = CH_3O	38.03 (d)	-10.6	48.63	151.8	3.18 (s, CH_3)	6.90 - 7.70 (m) 3.83 (s, 4- CH_3O)
MeOCS_2	X = F	40.55 (d)	-9.3	49.85	150.2	4.23 (s, CH_3)	7.14 - 7.66 (m)
	X = CH_3O	37.81 (d)	-10.6	48.41	161.1	3.70 (s, CH_3)	6.70 - 7.80 (m) 3.80 (s, 4- CH_3O)

d = doblete, s = simplete, m = multiplete, t = triplete, q = cuadruplete; (δ)' desplazamiento químico del ligando libre tomado de la referencia (141)

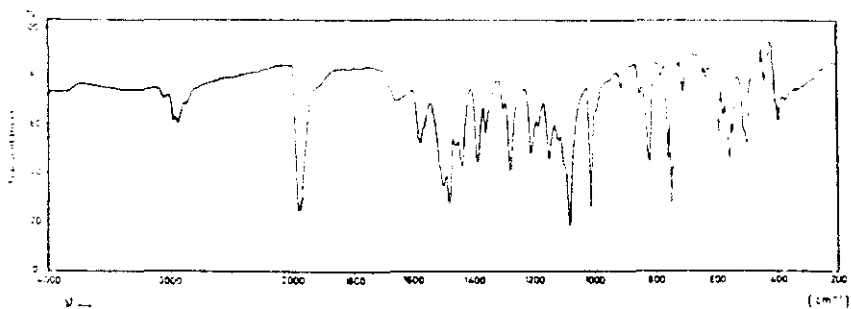


Figura 9.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3)]$.

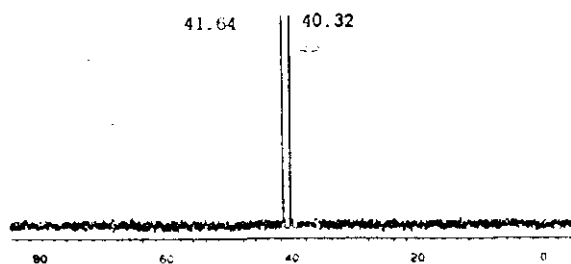


Figura 10.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3)]$.

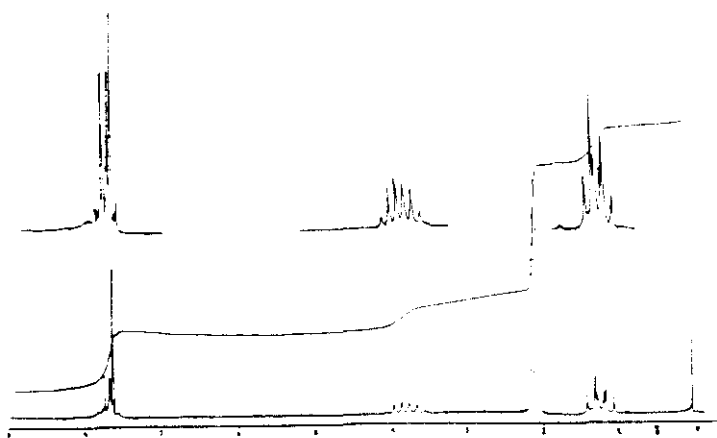


Figura 11.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3)]$.

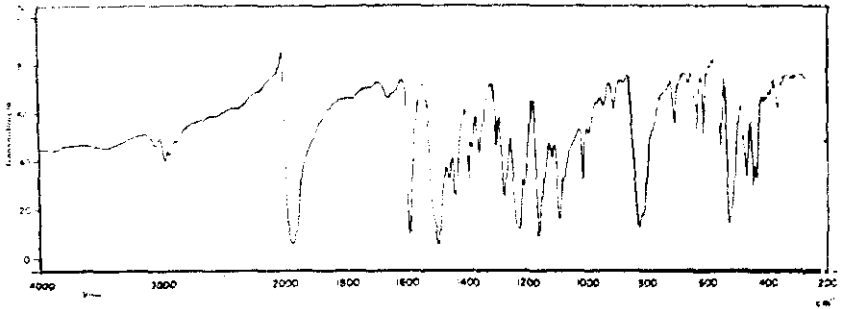


Figura 12.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]_1$.

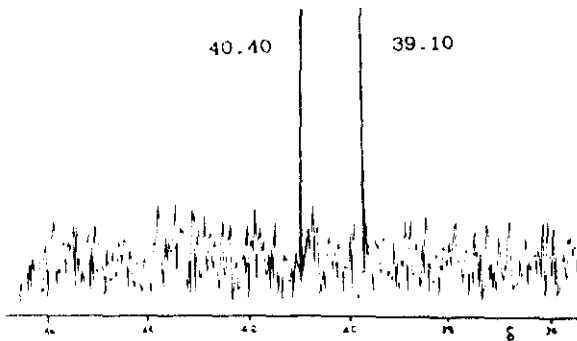


Figura 13.- Espectro de RMN- ^{31}P (^1H) del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]_1$.

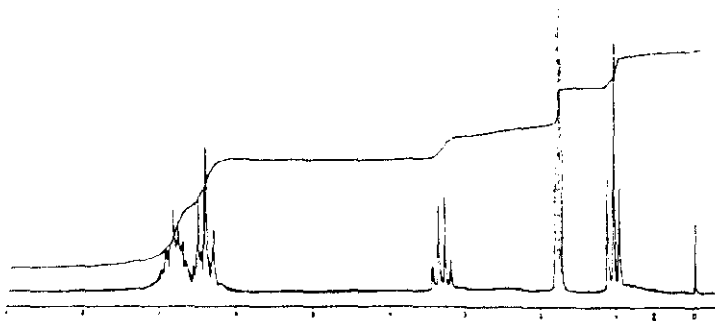


Figura 14.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]_1$.

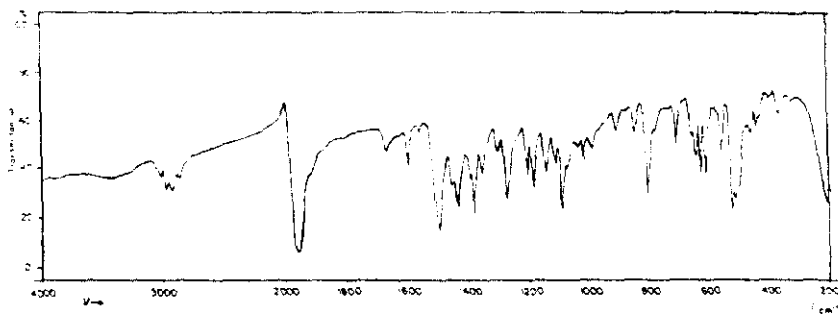


Figura 15.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

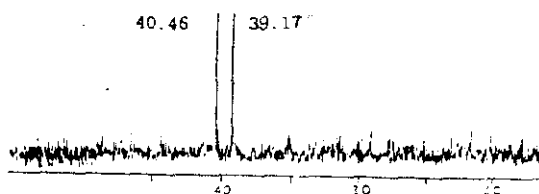


Figura 16.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

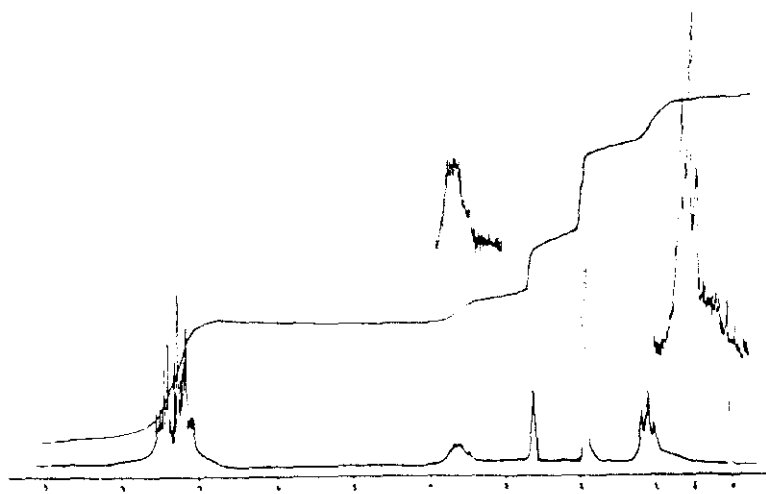


Figura 17.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

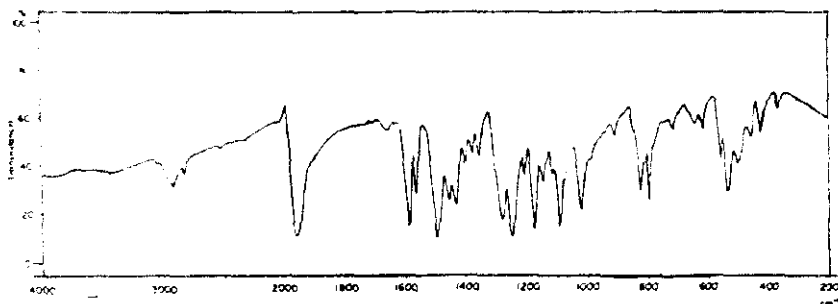


Figura 18.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

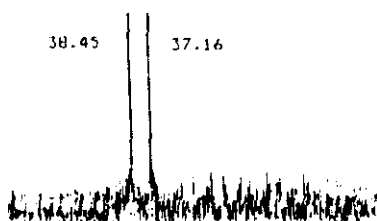


Figura 19.- Espectro de RMN- ^{31}P (^1H) del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

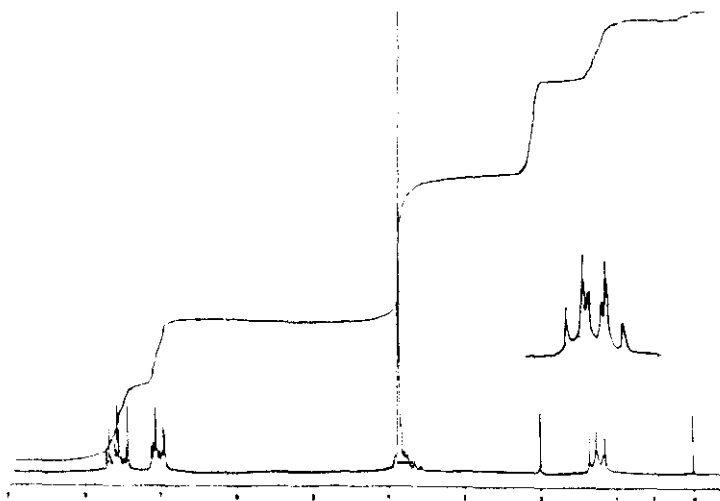


Figura 20.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

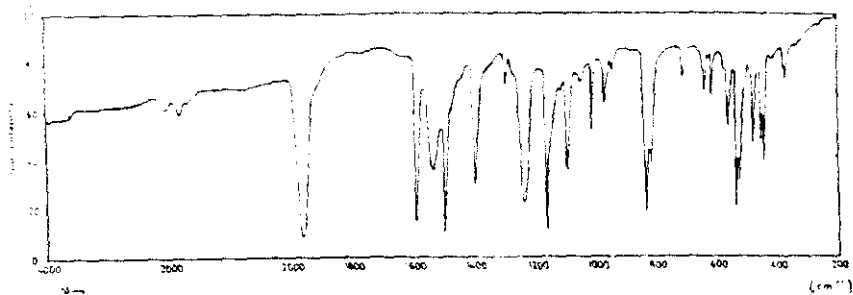


Figura 21.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

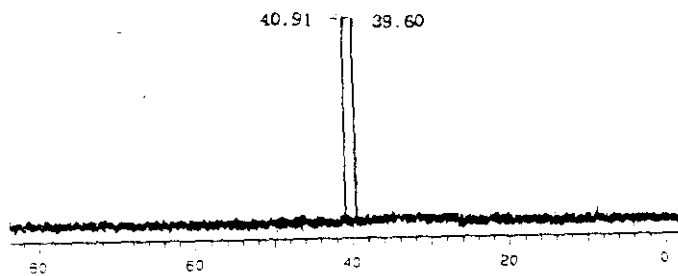


Figura 22.- Espectro de RMN- ^{31}P (^1H) del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

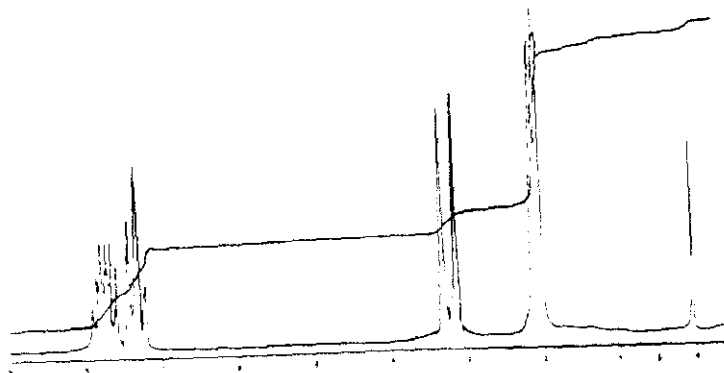


Figura 23.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

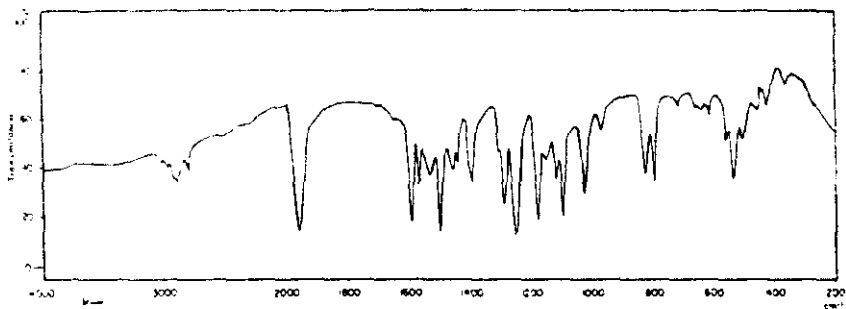


Figura 24.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

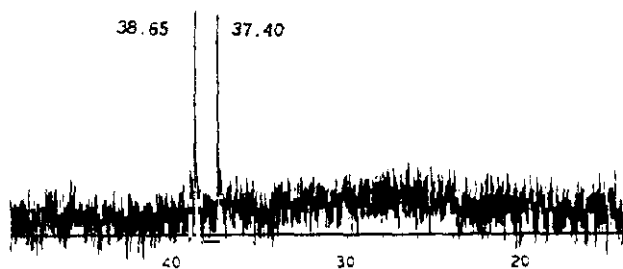


Figura 25.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

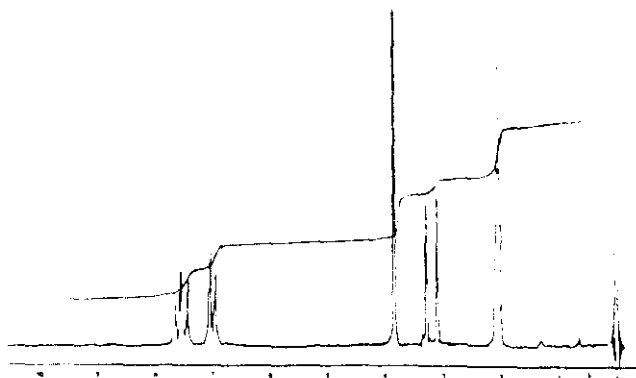


Figura 26.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

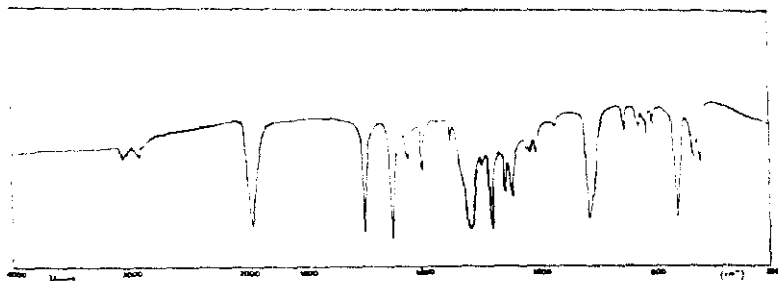


Figura 27.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

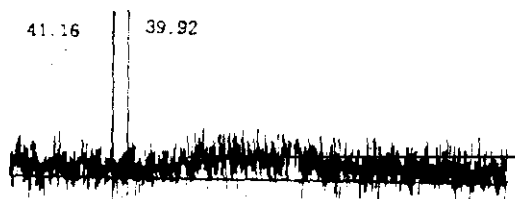


Figura 28.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.



Figura 29.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

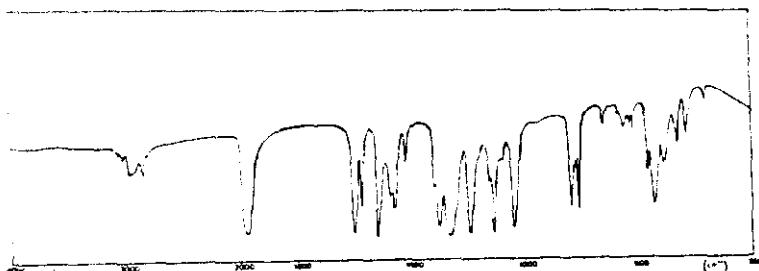


Figura 30.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

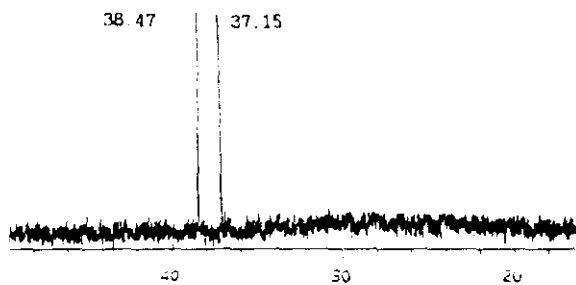


Figura 31.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

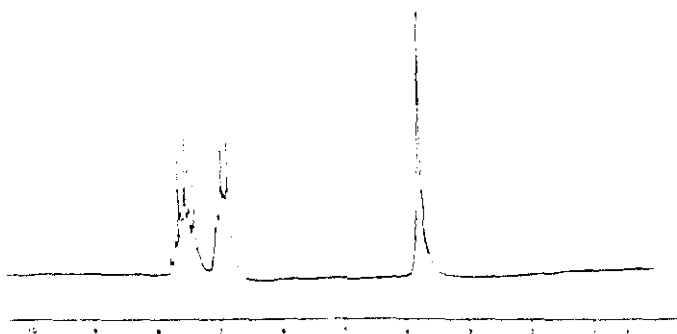
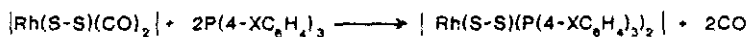


Figura 32.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

A.1.e. Compuestos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

Cuando la reacción anteriormente comentada (apartado II.A.1.d) se lleva a cabo en presencia de un exceso de fosfina PR_3 ($\text{PR}_3 = \text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$) respecto a la cantidad estequiométrica 1:1 Rh/PR_3 , se obtienen productos decarbonilados formulados en base a sus datos analíticos y espectroscópicos, como $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ ($\text{S-S} = \text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ (ecuación 7).



Ecuación 7

El rendimiento de la reacción parece estar relacionado con la naturaleza electrodonante de la fosfina. Así cuando se emplean ligandos de menor capacidad electrodonante ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{pK}_a = 1.03$; F , $\text{pK}_a = 1.97$) se origina la sustitución total de los grupos carbonilo en condiciones ambientales y en un período de tiempo de 2 horas. Sin embargo, cuando se emplean los ligandos fosfinas más básicos ($\text{X} = \text{CH}_3$, $\text{pK}_a = 3.84$; CH_3O , $\text{pK}_a = 4.59$) sólo se ha logrado el producto decarbonilado en muy bajo rendimiento, y después de un tiempo superior a 4 horas.

Este hecho puede ser explicado en términos de un fortalecimiento del enlace $\text{M-C}\equiv\text{O}$ en las especies $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]$, que ocurre como consecuencia del aumento de la densidad electrónica del átomo de rodio respecto a la especie dicarbonilica $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$ inicial. A su vez ello apoya un mecanismo de reacción asociativo, comúnmente observado en las especies planocuatridas de $\text{Rh}(\text{I})$, el cual transcurre a través de un intermedio pentacoordinado.

Tabla XXII.- Datos de espectroscopía IR (cm^{-1}) de los compuestos
 $[(\text{CO})_3\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$ (M = Mo (4a),
M = W (4b)).

Complejo	CO		NBD		dppm
	$\nu(\text{CO})$		$\beta(\text{CH})$	$\beta_t(\text{CH}_2)$	$\gamma(\text{CH})$
	KBr	CH_2Cl_2			
(4a)	2005 mf	1990 mf	1310 m	1190 d	775 f
	1930 mf	1910 mf			740 f
	1875 mf	1865 mf			715 m
	1790 mf	1810 mf			695 m
(4b)	2000 mf	1985 mf	1310 m	1190 d	775 f
	1925 mf	1900 mf			740 f
	1870 mf	1855 mf			720 m
	1780 mf	1800 mf			695 m

mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil

Por esta razón, a pesar de la correlación encontrada entre $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ y la basicidad del ligando $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ no se consideran rigurosas las deducciones obtenidas a partir de estos datos.

RMN.¹H

Los espectros de RMN-¹H de los complejos $\{\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2\}$ se han registrado en disolución de acetona deuterada (figuras 35, 38, 41 y 44; tabla IX). En todos los casos se observa una señal en forma de multiplete en el rango de δ [6.55-7.97] ppm, atribuida a los protones aromáticos de los ligandos fosfina. Dos señales en el intervalo de δ [0.9-1.2] ppm (t) y [3.37-3.40] ppm (q), son atribuidas a los grupos CH_3 y CH_2 de los dos grupos etilo del ligando dietilditiocarbamato.

Una segunda señal aparece superpuesta sobre cada una de ellas, de forma análoga a lo ya observado en los monocarbonilocomplejos de partida (apartado II.A.1.d), lo cual puede ser explicado en base a la formación de nuevos productos en la evolución que presentan los compuestos en disolución. Consistente con esta propuesta, se observa que dichas señales aumentan su intensidad cuanto mayor es el tiempo utilizado en el registro del espectro.

En todos los casos los valores a los que aparecen estas señales, se encuentran a campos más altos que las de los compuestos dicarbónicos y monocarbónicos relacionados, lo cual está de acuerdo con el mayor apantallamiento producido por la sustitución de los ligandos CO, por otros más electrodonantes y menos π ácidos del tipo $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$.

Tabla IX.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}) y de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H (δ , ppm; J, Hz) de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

Complejo	a IR		b $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$		b ^1H	
	$\nu(\text{CN})$	δ	δ	$\Delta\delta(^{31}\text{P})$	$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ δ	$\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ δ
X = Cl	1502 h	26.7 (sa)	35.4		0.93 (t, CH_3) 3.37 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7.8$	7.17 - 7.92 (m)
X = F	1498 h	26.8 (sa)	36.1		1.02 (t, CH_3) 3.37 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 9.0$	6.90 - 7.97 (m)
X = CH_3	1505 h	29.1 (sa)	37.4		1.00 (t, CH_3) 3.38 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.9$	6.80 - 7.80 (m) 2.72 (s, 4- CH_3)
X = CH_3O	1512 h	28.6 (sa)	39.2		1.20 (t, CH_3) 3.40 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.5$	6.55 - 7.80 (m) 3.84 (s, 4- CH_3O)

a h = hombro; b sa = singlete ancho, t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete, s = singlete

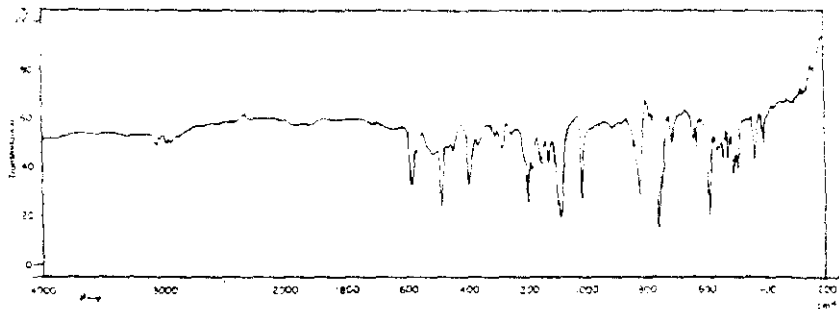


Figura 33.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

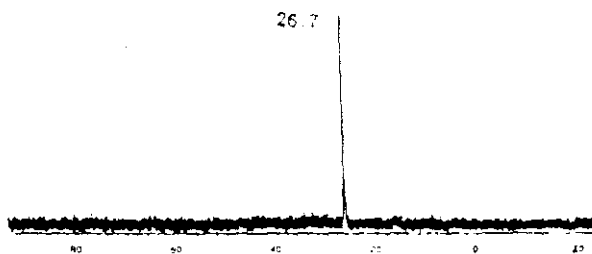


Figura 34.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

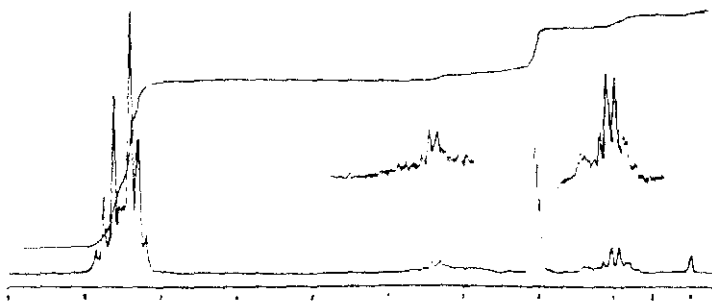


Figura 35.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

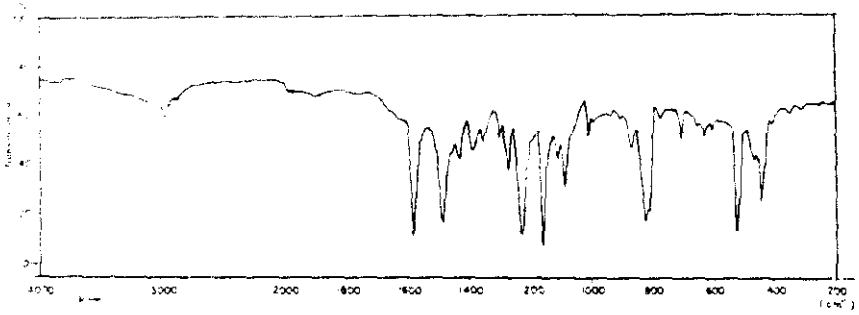


Figura 36.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

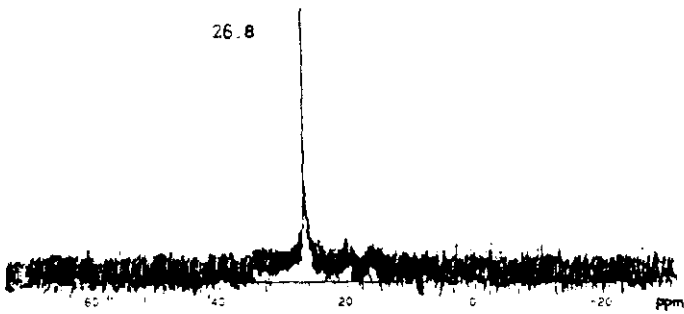


Figura 37.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

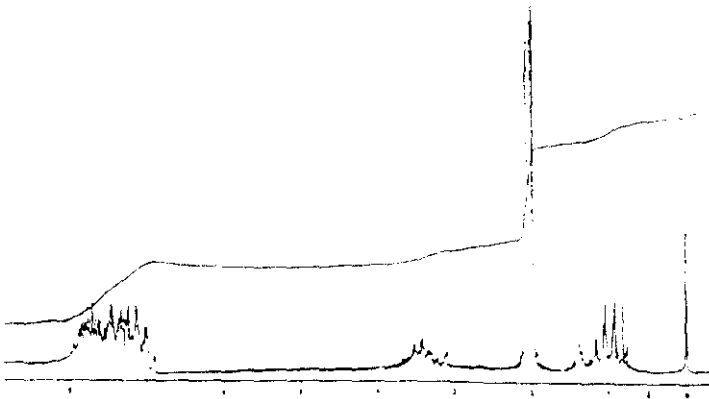


Figura 38.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

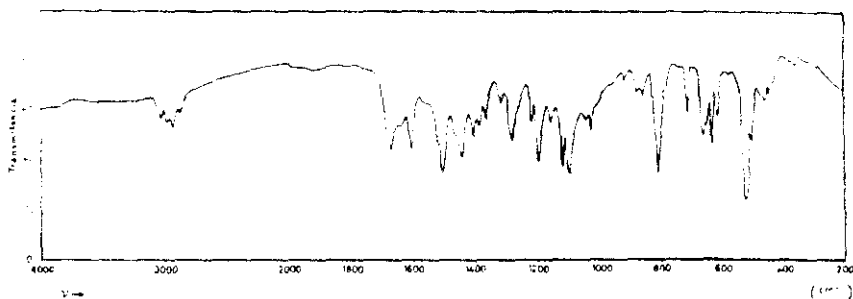


Figura 39.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

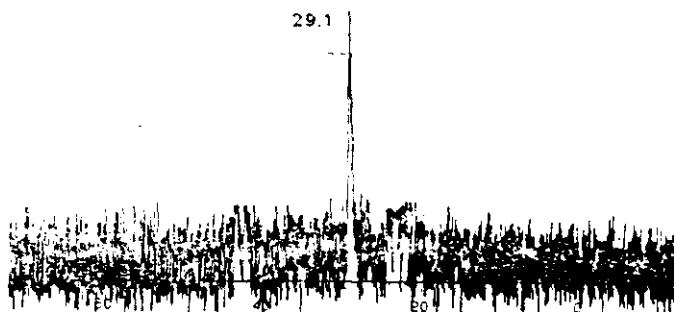


Figura 40.- Espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

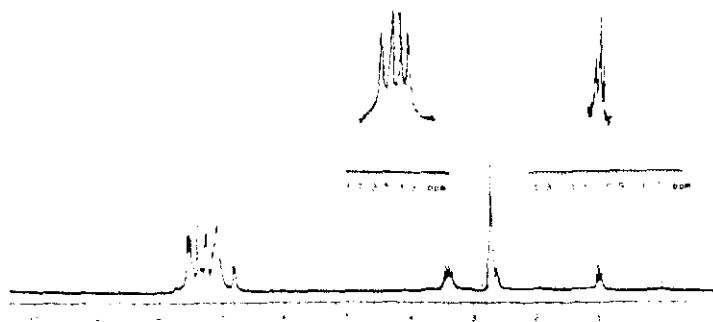


Figura 41.- Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

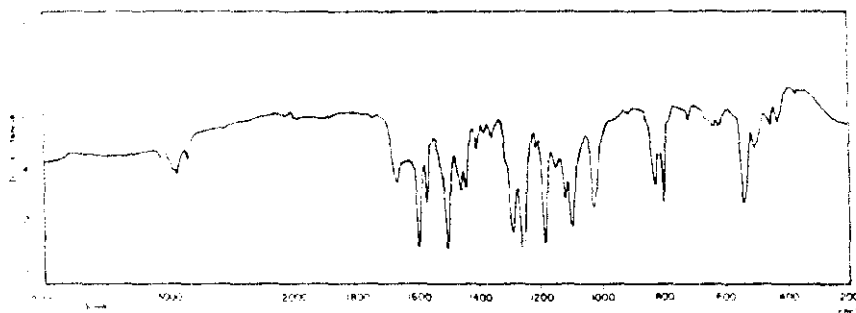


Figura 42.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

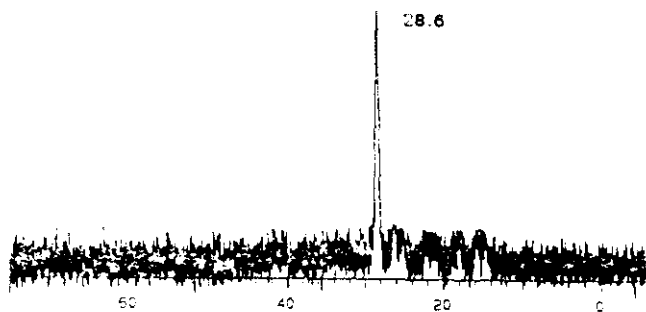


Figura 43.- Espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}(^1\text{H})$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

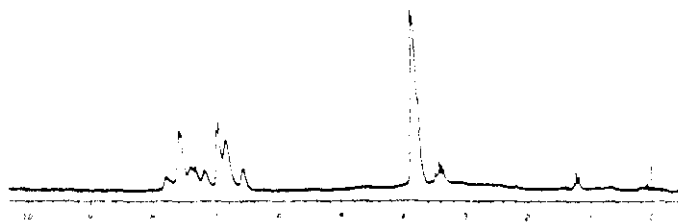
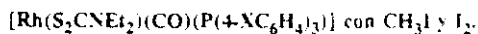


Figura 44.- Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

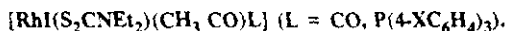
A.1.f. Reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ y



La evidencia de una mayor densidad electrónica sobre el átomo de rodio en los compuestos monocarbonilfosfina respecto al compuesto dicarbonílico relacionado, nos ha sugerido considerar la posibilidad de que las reacciones de adición oxidativa, sean fácilmente viables en estos compuestos, lo cual también podría darse en el caso de que los complejos presenten como ligandos P-dadores derivados metálicos.

Adicionalmente, dado que dichas reacciones han sido también descritas en los complejos planocuatros de Rh(I) del tipo $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})(\text{A})]$ ($(\text{L-L}') = (\text{N-O})^+$, $(\text{O-O})^+$, $\text{A} = \text{PPh}_3$, $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$) (100, 142, 143), es posible evaluar la influencia de los ligandos $(\text{L-L}')$ -dadores por $(\text{S-S})^+$ como $\text{Et}_2\text{NCS}_2^+$ sobre dicho tipo de complejos, en orden a considerar si la tendencia a dar reacciones de adición oxidativa es afectada por la naturaleza de los ligandos aniónicos bidentados. Bajo estas consideraciones, nos propusimos el estudio de las reacciones de los compuestos de los tipos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ con CH_3I y I_2 . Estas reacciones se llevaron a cabo en los derivados monocarbonílicos sólo para los casos particulares $\text{X} = \text{F}$, CH_3O , que presentan los valores extremos de los pK_a dentro de los ligandos triarilfosfina parasustituídas.

A.1.f.1 Reacciones con CH_3I . Obtención de los compuestos



La adición de un ligero exceso de yoduro de metilo a las especies planocuatras de Rh(I) $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$

(X = F, CH₃O), respecto a la relación estequiométrica, en disolución de CH₂Cl₂, ha dado lugar a la obtención de nuevos compuestos cuyos datos analíticos y espectroscópicos (IR, RMN-³¹P y ¹H) permiten sugerir para los mismos formulaciones de los tipos [RhI(S₂CNEt₂)(CH₃CO)(CO)] (A) y [RhI(S₂CNEt₂)(CH₃CO)(P(4-XC₆H₄)₃)] (B) respectivamente.

Los compuestos aislados son sólidos microcristalinos de color naranja, estables al aire y solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Las medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona indican el carácter no electrolito de los mismos (ver parte experimental).

Estudio por espectroscopía IR.

El espectro IR de los productos (figuras 45, 47 y 50) ha sido registrado en pastilla de KBr en la región 4000-200 cm⁻¹. Los valores de las frecuencias más características se presentan en la tabla X.

El espectro del compuesto (A) muestra como hecho más significativo la presencia de una banda a 1690 cm⁻¹, además de una absorción a 2060 cm⁻¹. En el primer caso el valor de dicha frecuencia aparece en el intervalo característico de las vibraciones ν(C=O), mientras que en el segundo corresponde a una vibración ν(C≡O) consistente con la presencia de un grupo carbonilo terminal.

Una explicación para justificar estos datos surge al considerar que en la reacción ocurre la formación de un producto de acilación, como consecuencia de la inserción de un grupo CO en el enlace Rh-CH₃.

En el espectro IR de los derivados del tipo (B), es de destacar la ausencia de bandas en la región de tensión carbonílica, a la vez que de nuevo se observa la aparición de una banda de fuerte intensidad en la región de 1700 cm^{-1} , característica de una vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$. Una explicación análoga a la mencionada en el caso anterior es posible para justificar los datos comentados.

Bandas atribuidas a la presencia del ligando dietilditiocarbamato coordinado de forma bidentada, se observan en la región característica de 1500 cm^{-1} (113 - 121). Adicionalmente los compuestos del tipo (B) presentan fuerte absorciones en la zona de 800 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones $\gamma(\text{CH})$ y X-sensible respectivamente de los correspondientes ligandos fosfina (127).

Estos datos permiten sugerir que, en las reacciones estudiadas, tiene lugar la formación de los nuevos productos que pueden ser formulados, en principio, como productos pentacoordinados de acilación del tipo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$). El análisis que posteriormente se realizará de sus espectros de RMN, confirman dicha hipótesis.

Sobre el conocido comportamiento químico de los complejos de Rh(III), es posible considerar que, las especies pentacoordinadas propuestas, deberían ser susceptibles de incrementar su número de coordinación por lo que es fácil suponer que, la adición de nuevos ligandos, podría dar origen a nuevos compuestos hexacoordinados.

Con objeto de evaluar esta propuesta, se estudiaron las reacciones de estas especies aciladas con monóxido de carbono.

El burbujeo de monóxido de carbono sobre disoluciones en CH_2Cl_2 , de los compuestos $[\text{RhI}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}]$ en condiciones ambientales, dio lugar a la formación de disoluciones transparentes de color amarillo-naranja de muy baja estabilidad y de las que sólo fue posible el aislamiento en estado sólido de los productos pentacoordinados iniciales, por precipitación con éter etílico-hexano.

Sin embargo, el espectro IR de estas disoluciones de reacción, muestra claramente la formación de una mezcla de dos nuevas especies que, en principio, se postulan debidas a compuestos hexacoordinados de Rh(III), sobre la base de la aparición de dos nuevas bandas en la región de tensión carbonílica. El componente que existe en mayor proporción muestra bandas a 2025 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} y el compuesto formado en menor cantidad, presenta bandas a 2060 cm^{-1} y 1695 cm^{-1} . Las bandas que aparecen a los valores de frecuencias más bajas se atribuyen a las vibraciones ν del grupo CO-CH_3 enlazado al rodio y las bandas a mayor frecuencia son asignadas a las vibraciones $\nu(\text{CO})$ de grupos carbonilo terminales.

Un comportamiento análogo ya había sido observado por Siedle en el estudio de los compuestos del tipo $[\text{RhI}_2(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P})_2]$ (144), a partir de los cuales por tratamiento con exceso de CO, se aislaron dos isómeros cis y trans $[\text{RhI}_2(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Es posible sugerir que una situación análoga ocurra en nuestro caso, por lo que se propone la existencia en disolución de dos formas isómeras de los complejos $[\text{RhI}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, las cuales como ya hemos mencionado anteriormente no pueden ser aisladas en estado sólido.

Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los derivados (B) registrados en disolución de CDCl_3 (figuras 48 y 51; tabla XI), presentan una única señal en el intervalo de [31-33] ppm desdoblada por acoplamiento con el átomo de rodio.

Los valores de la constante de acoplamiento $^1\text{J}(\text{P-Rh})$ se encuentran en el intervalo [120-140] Hz, significativamente más bajo que el observado en las especies de Rh(I) de partida (~ 160 Hz). Este hecho es consistente con el incremento del estado de oxidación formal sobre el átomo de rodio, de +1 a +3, en las nuevas especies de adición (126).

Los desplazamientos químicos por coordinación ($\Delta\delta(^{31}\text{P})$) (tabla XI), presentan valores más bajos que en los correspondientes compuestos planocuadrados de partida (tabla IV), lo cual parece indicar que en los productos de acilación hay una menor donación electrónica de los ligandos fosfina, como consecuencia del mayor número de coordinación.

RMN- ^1H

Los espectros de RMN- ^1H (figuras 46, 49 y 52; tabla XI) de los compuestos mencionados (A) y (B), registrados en disolución de CDCl_3 presentan, en todos los casos, las señales correspondientes al ligando dietilditiocarbamato y los ligandos fosfina, cuya

asignación es análoga a la ya mencionada en el complejo monocarbonílico de partida (apartados II.A.1.c y II. A.1.d).

Es de destacar que en estos casos se observan dos señales en forma de cuadruplete y dos en forma de triplete en los intervalos [3.6-3.8] y [1.2-1.3] ppm, atribuidas a los protones de los grupos CH_2 y CH_3 respectivamente del ligando $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ (Tabla XI). La justificación de la presencia de dos claras señales en ambos casos, es posible en base a considerar la inequivalencia química de los dos grupos etilo. Es probable que una mayor dificultad de giro de los grupos etilo en torno al enlace C - N del ligando dietilditiocarbamato, ocurra en las nuevas especies en relación a la de los complejos planocuadrados de partida, lo cual puede ser perfectamente relacionado con la nueva estequiometría. Adicionalmente, es significativo la aparición en todos los casos de un singlete en la región de [2.00-3.30] ppm asignado a los protones CH_3 del grupo acilo, consistente con la *propuesta de formación de productos de inserción de CO, en el enlace Rh-CH₃*.

A.1.f.2 Reacciones con I_2 . Obtención de los compuestos $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{L}]$ (L = CO, $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$).

La reacción de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ (X = F, CH_3O), con un exceso de I_2 en disolución de acetona a temperatura ambiente, conduce a la formación de las nuevas especies de adición oxidativa $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ (C) y $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ (D) respectivamente. Los datos analíticos y espectroscópicos (IR, $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H) están de acuerdo con la fórmula propuesta.

Los compuestos son sólidos marrón-rojizo microcristalinos, inestables en disolución, dando lugar a productos de descomposición no caracterizados. Las medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona, recientemente preparadas, indican el carácter neutro de los mismos (ver parte experimental).

Estudio por espectroscopía IR.

El espectro IR de los compuestos del tipo (D), registrado en pastilla de KBr, en el rango de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, (figuras 53, 55 y 58; tabla XII), presenta una fuerte absorción a 2070 cm^{-1} asignada a la vibración $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ del grupo carbonilo terminal. El valor de la misma, se encuentra desplazado $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ hacia frecuencias mayores respecto a lo observado en las especies monocarbonílicas de partida, lo cual es consistente con un aumento del estado de oxidación formal del átomo de rodio.

Sin embargo, en el caso del compuesto dicarbonílico, se observan dos absorciones a 2060 y 1980 cm^{-1} , cuyo valor no es significativamente diferente del que presenta el compuesto inicial.

Una banda en la región de $1515-1495\text{ cm}^{-1}$ asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del ligando dietilditiocarbamato, está de acuerdo con la naturaleza bidentada del mismo (113 - 121). Bandas atribuidas a los ligandos fosfina coordinados, se observan claramente en la región característica de las absorciones $\nu(\text{CH})$ $900-800\text{ cm}^{-1}$ y X-sensible $600-500\text{ cm}^{-1}$ (127).

Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos del tipo (D) registrados en disolución de CDCl_3 (figuras 56 y 59; tabla XIII) presentan una única señal en forma de doblete en la región de [30-32] ppm ($^1\text{J}(\text{P-Rh}) = 101.3 \text{ Hz}$ $\text{X} = \text{F}$, $^1\text{J}(\text{P-Rh}) = 97.6 \text{ Hz}$ $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$). Los valores de las constantes de acoplamiento $^1\text{J}(\text{P-Rh})$, son sensiblemente inferiores a los ya comentados para las especies pentacoordinadas de adición de CH_3I (ver apartado II.A.1.f.1). De nuevo son consistentes con un estado de oxidación formal +3 para el átomo de rodio (126), que en estos casos debe presentar un entorno de coordinación seis.

Los desplazamientos químicos por coordinación $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ (tabla XIII), presentan un aumento con el incremento de la capacidad electrodonante del sustituyente del ligando fosfina. Este diferente comportamiento, respecto a los productos de partida, puede ser explicado si consideramos que en estas nuevas especies de adición oxidativa, el grupo CO disminuye su aceptación de densidad electrónica del átomo central, formalmente ahora en estado de oxidación +3. Esto implicaría una mayor electrodonación neta de los ligandos fosfina en el orden $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, lo cual es consistente con los valores correspondientes de pK_a de los mismos.

Así pues, reiteramos que son los ligandos π ácidos del tipo CO los que regulan la mayor o menor capacidad electrodonante de los ligandos fosfina $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ en las especies planocuatridas $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$. Sin embargo, este efecto no es representativo en complejos de Rh(III) $[\text{RhI}_2(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, coherente con la menor cesión electrónica del metal a los ligandos π aceptores.

RMN-¹H

Los espectros de RMN-¹H de los compuestos $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{L}]$, registrados en disolución de CDCl_3 (figuras 54, 57 y 60; tabla XIII), presentan las resonancias correspondientes a los protones del ligando fosfina, así como las señales atribuidas a los grupos alquilo del ligando N,N-dietilditiocarbamato. La asignación de las mismas se ha llevado a cabo de forma análoga a la ya comentada en los apartados II.A.1.c y II.A.1.d.

El conjunto de los resultados expuestos, así como las observaciones experimentales en relación con el estudio de las reacciones de los ditiocomplejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{L})(\text{L}')]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{CO}$ o $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$) con CH_3I y I_2 permiten establecer que no existen diferencias significativas en las especies dicarbonílicas y monocarbonílicas. Así, la formación de especies aciladas pentacoordinadas del tipo $[\text{RhI}(\text{S-S})(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}']$ y las especies hexacoordinadas del tipo $[\text{RhI}_2(\text{S-S})(\text{CO})\text{L}']$ ocurre tanto para $\text{L}' = \text{CO}$ o $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$.

Sin embargo, si es muy significativo el aislamiento de nuevas especies de inserción, las cuales no se habían producido en el transcurso de reacciones relacionadas (100, 101). Por lo tanto, podemos afirmar que los ligandos (S-S)' dadas sus características estéricas y electrónicas permiten favorecer las especies aciladas $[\text{RhI}(\text{S-S})(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}']$.

Tabla X.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}) de los compuestos $[\text{RhI}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}]$.

Complejo	$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$ $\nu(\text{CN})$	CH_3CO $\nu(\text{C=O})$	CO $\nu(\text{C=O})$
$\text{L} = \text{CO}$	1510 f	1690 f	2060 f
$\text{L} = \text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	1515 f	1705 mf	
$\text{L} = \text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	1515 f	1710 mf	

f = fuerte, mf = muy fuerte

Tabla XI.- Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H (δ , ppm; J, Hz) de los complejos
 $[\text{RhI}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}]$.

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			^1H		
	δ	$\Delta\delta(^{31}\text{P})$	$^1\text{J}(\text{P-Rh})$	$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$	CH_3CO δ	Protones aromáticos
L = CO	---	---	---	1.24 (t, CH_3) 3.66 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.0$	2.93 (s)	
L = $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	32.75	42.05	146.7	1.21 (t, CH_3) 1.30 (t, CH_3) 3.59 (q, CH_2) 3.78 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7.1$	3.22 (s)	7.07 - 7.60 (m)
L = $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	31.40	42.00	121.4	1.20 (t, CH_3) 1.26 (t, CH_3) 3.60 (q, CH_2) (*) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.6$	3.23 (s)	6.82 - 7.60 (m) 3.82 (s, 4- CH_3O)

s = singlete, t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete (*) señal parcialmente solapada por el singlete del grupo CH_3O del ligando fosfina

Tabla XII.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}) de los complejos
 $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{L}]$.

Complejo	$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$	CO
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$
$\text{L} = \text{CO}$	1510 f	2060 f 1980 f
$\text{L} = \text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	1520 m	2070 mf
$\text{L} = \text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	1525 h	2070 mf

mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, h = hombro

Tabla XIII.- Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H (δ , ppm; J, Hz) de los compuestos $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CO})\text{L}]$.

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			^1H	
	δ	$\Delta\delta(^{31}\text{P})$	$^1\text{J}(\text{P-Rh})$	$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$	$\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$
L = CO	---	---	---	1.29 (t, CH_3) 3.74 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.1$	
L = $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$	30.2	39.5	101.3	1.31 (t, CH_3) 3.74 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.3$	7.10 - 7.80 (m)
L = $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	31.3	41.9	97.6	1.27 (t, CH_3) 3.60 (q, CH_2) $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6.0$	6.80 - 7.80 (m) 3.83 (s, 4- CH_3O)

s = singlete, t = triplete, q = cuádrupleto, m = múltipleto

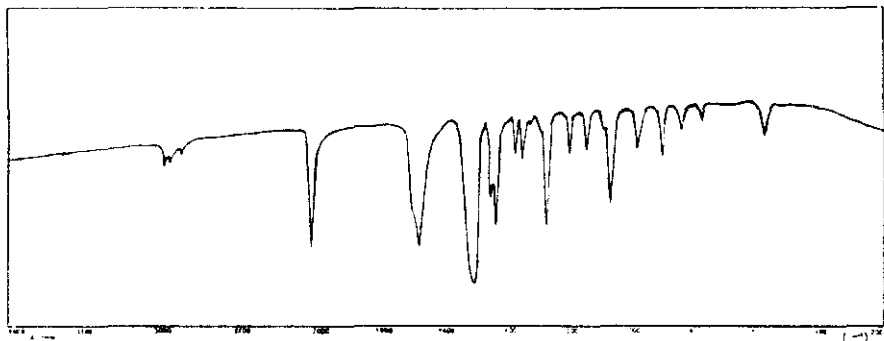


Figura 45.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CO})]$.

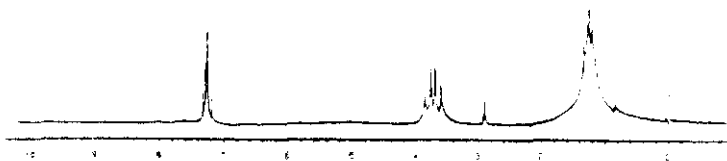


Figura 46.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CO})]$.

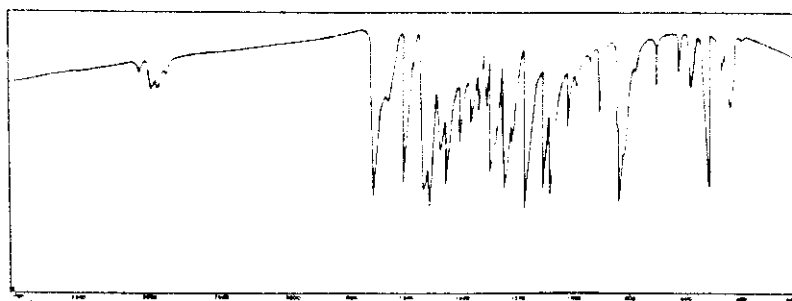


Figura 47.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

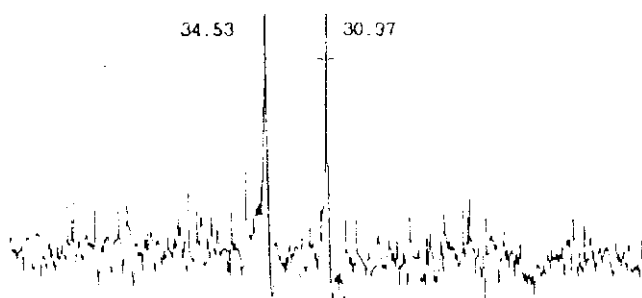


Figura 48.- Espectro de RMN- ^{31}P (^1H) del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

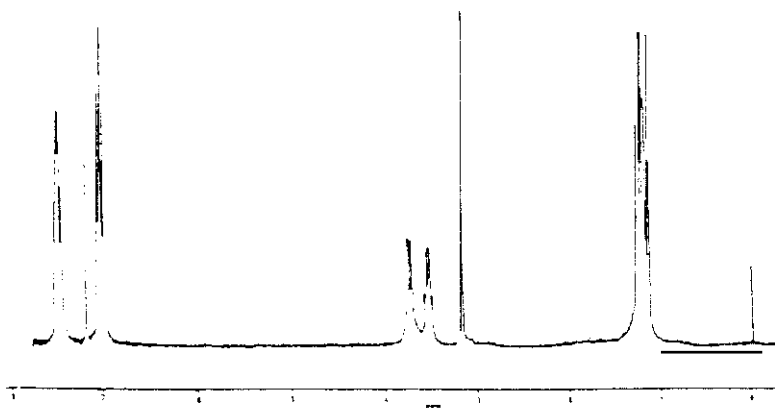


Figura 49.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

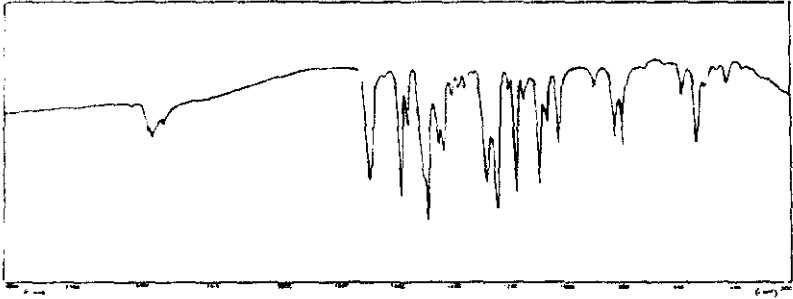


Figura 50.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

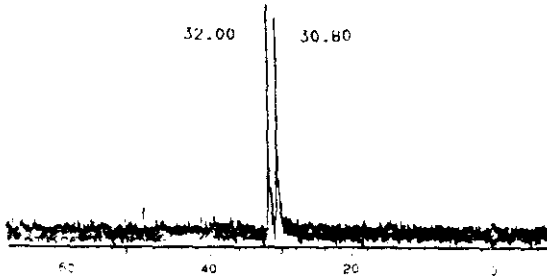


Figura 51.- Espectro de RMN. ^{31}P (^1H) del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

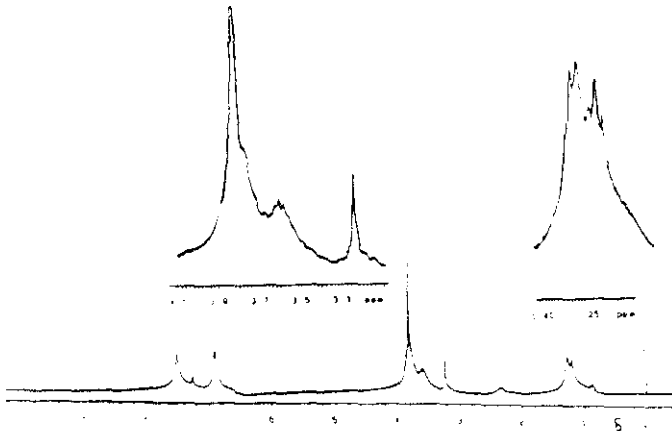


Figura 52.- Espectro de RMN. ^1H del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

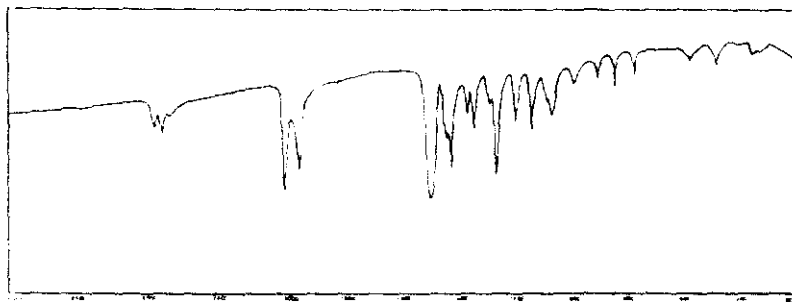


Figura 53.- Espectro IR del complejo $[\text{Rh}]_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2$.



Figura 54.- Espectro de RMN-¹H del complejo $[\text{Rh}]_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2$.

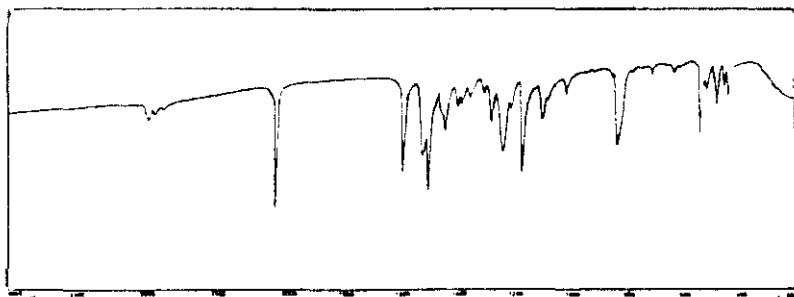


Figura 55.- Espectro IR del complejo $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

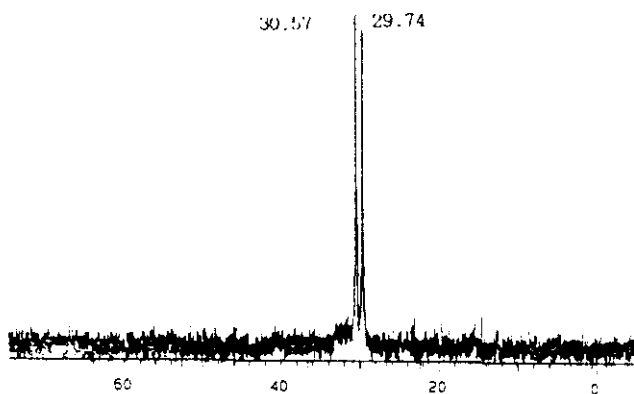


Figura 56.- Espectro de RMN- ^{31}P (^1H) del complejo $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

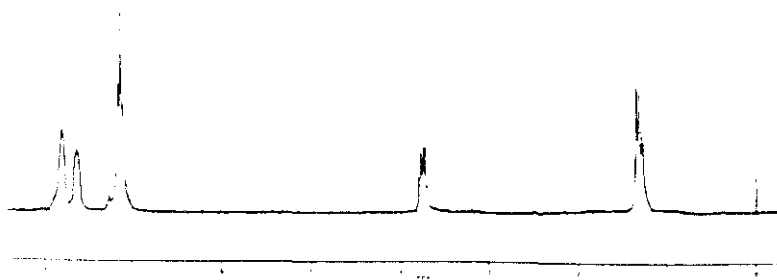


Figura 57.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

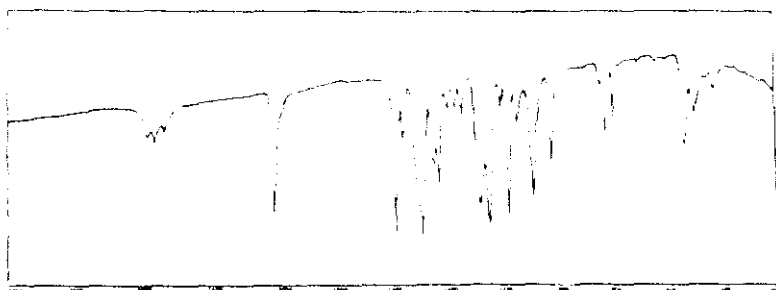


Figura 58.- Espectro IR del complejo $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

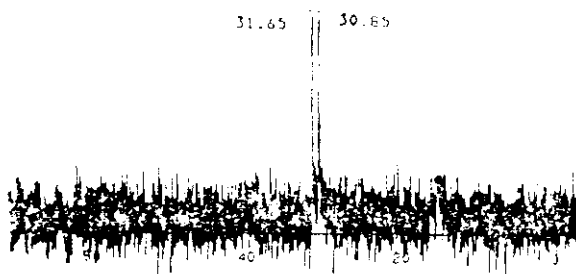


Figura 59.- Espectro de RMN- $^{21}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

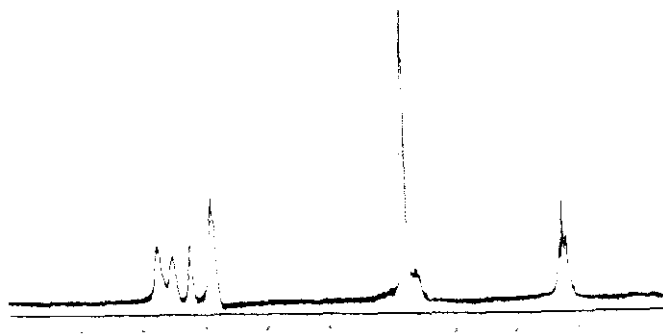


Figura 60.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

**A.2. Reacciones de los compuestos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$) con los derivados $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).
Obtención de los complejos $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.**

A.2.a. Antecedentes previos.

Aunque la mayor parte de los datos bibliográficos relativos a los compuestos heterobimetálicos puenteados por el ligando dppm ya han sido mencionados en la introducción de esta memoria, hemos considerado de interés recoger brevemente aquellos puntos, sobre los que de alguna forma se centra el planteamiento del estudio cuyo desarrollo se lleva a continuación.

Ha sido ampliamente evidenciada la capacidad del ligando dppm para actuar como puente entre los dos centros metálicos de complejos binucleares. En ellos, los dos átomos metálicos se mantienen cercanos a través de su coordinación a los dos átomos de fósforo del ligando difosfina.

Sin embargo, es de señalar que el mayor número de estas especies responden a derivados homobinucleares, siendo mucho menos estudiados los complejos relacionados con dos átomos metálicos diferentes, para los que, generalmente, los procesos sintéticos de los primeros no son adaptables.

Shaw y col. han llevado a cabo la mayor parte del estudio de los compuestos heterobinucleares utilizando nuevos procesos de síntesis. De forma general y en una primera aproximación, los compuestos fueron obtenidos por reacciones de los dos complejos metálicos, uno de los cuales contiene ligandos dppm monodentados y/o quelantes.

En esta línea, los derivados mononucleares de Pt del tipo $[\text{Pt}(\text{RC}\equiv\text{CR})_2(\eta^1\text{-dppm})_2]$ que presentan dos grupos dppm monodentados, han constituido un excelente material para la preparación de un amplio conjunto de compuestos en los que existe la unidad binuclear $[\text{Pt}(\mu\text{-dppm})_2\text{M}]$, (M = W, Rh, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Hg, Cd) (44 - 47) (Figura XI).

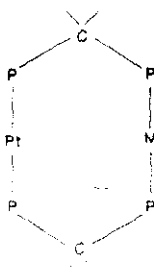


Figura XI

El mismo tipo de unidad bimetalica puenteada por dos ligandos P-dador, también ha sido conseguida vía complejos con un solo ligando dppm monodentado del tipo $[\text{PtMe}_2(\eta^1\text{-dppm})]$, en sus reacciones con ciertos compuestos de Ag(I) o Au(I) en presencia de dppm (48).

Especies relacionadas del tipo $[\text{L}(\text{RNC})\text{Rh}(\text{dppm})_2\text{M}'\text{Cl}_n]\text{X}_{2-n}$ (L = RNC, CO; M' = Ag, Au; X = Cl, PF₆; n = 0,1) (145), también se han preparado a partir de compuestos que contienen varios ligandos dppm monodentados como es el caso de $[\text{Rh}(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\eta^1\text{-dppm})_3]\text{Cl}$.

Sin embargo, hemos de señalar que ninguna de las especies antes mencionadas presenta un enlace directo metal-metal. El primer complejo heterobinuclear con enlace metal-metal y dos grupos dppm puente fue el compuesto $[\text{PdPtCl}_2(\mu\text{-dppm})_2]$. No obstante su preparación difiere de las típicas antes mencionadas, ya que fue obtenido a partir de la reacción de los complejos mononucleares $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{NC}^t\text{Bu})_2]$, en presencia de un exceso del ligando dppm (43). A través de los datos de la literatura hemos observado que son muy pocos los compuestos heterobinucleares con un único ligando difosfina (dppm) puenteante.

El compuesto $\{(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{CO})\}$ que presenta enlace Rh-Fe, constituye uno de los pocos ejemplos, y fue obtenido a partir del derivado $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^1\text{-dppm})]$ (146).

Contrariamente, complejos en los que ligandos dppm están coordinados de forma bidentada, han permitido la fácil obtención de especies heterobimetálicas con dos grupos dppm puente, postulados a través de un proceso de doble apertura del anillo dppm (49).

Finalmente destacaremos, que la formación de este tipo de compuestos con enlace M-M' ha sido llevada a cabo, *vía especies que contienen ambos grupos dppm, mono y bidentados, como son $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-dppm})(\eta^1\text{-dppm})]$ (M = Cr, Mo, W) (50, 51), $[\text{MnX}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-dppm})(\eta^1\text{-dppm})]$ (X = Br, Cl) (147) o $[\text{Rh}(\text{COD})(\eta^2\text{-dppm})(\eta^1\text{-dppm})]$ (148). En todos los casos los complejos obtenidos presentan la unidad bimetálica $[\text{M}(\mu\text{-dppm})_2\text{M}']$.*

A lo largo de estos antecedentes, hemos observado reiteradamente la estabilización de especies M-M' con dos grupos dppm puentes y de forma particular la ausencia de datos sobre derivados heterobimetálicos relacionados Rh-Metal(VI).

La necesidad de dos ligandos dppm no ha sido justificada, ni tampoco ha sido explicada la utilización de materiales, en los que la presencia de un solo ligando dppm monodentado podría permitir la formación de las nuevas especies Rh(μ -dppm)M.

Bajo estas consideraciones, nos propusimos el estudio de la reactividad de los complejos $\{M(CO)_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})\}$ con derivados de Rh(I).

En primer lugar se estudian las reacciones con el complejo $[Rh(S_2CNEt_2)(CO)_2]$ sobre las bases de reactividad de estas especies con los ligandos $P(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ previamente descritas en el apartado II.A.1.d.

Posteriormente se describen las reacciones con el complejo dimérico $\{RhCl(NBD)\}_2$ también sobre su ya conocido comportamiento frente a los ligandos P-dadores.

A.2.b. Complejos $[(CO)(\eta^2\text{-phen})M(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})Rh(S_2CNEt_2)]$.

El complejo $[Rh(S_2CNEt_2)(CO)_2]$ reacciona estequiométricamente con los compuestos $\{M(CO)_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})\}$ ($M = Mo, W$) en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, para dar las nuevas especies heterobimetálicas $[(CO)(\eta^2\text{-phen})M(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})Rh(S_2CNEt_2)]$ $M = Mo$ (**1a**) y $M = W$ (**1b**), formuladas sobre la base de sus datos analíticos y espectroscópicos (IR, RMN- 1H). En los dos casos fue posible observar desprendimiento de CO en el transcurso de las reacciones.

Los compuestos son sólidos de color verde-azulado, estables al aire durante varias semanas y prácticamente insolubles en la mayor parte de los disolventes comunes.

El análisis de los metales realizado por fluorescencia de Rayos-X indica la presencia de ambos en una relación metálica 1/1.

Los mismos productos fueron aislados cuando se utilizan como productos de partida los derivados monocarbonílicos $\{Rh(S_2CNEt_2)(CO)(P(4\text{-}XC_6H_4)_3)\}$ ($X = F, CH_3O$).

A.2.b.1 Estudio por espectroscopía IR.

El espectro IR de los compuestos (**1a**) y (**1b**), fue registrado en pastilla de KBr en la región de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (figuras 61 y 63, tabla XIV). En ambos casos se ha podido observar en la región de tensión carbonílica, tres fuertes absorciones que aparecen a $1860, 1710, 1690\text{ cm}^{-1}$ para el derivado (**1a**) y $1855, 1705, 1685\text{ cm}^{-1}$ para el derivado (**1b**). Las bandas carbonílicas a valores de frecuencia mayores 1860 y 1855 cm^{-1} , son consistentes con la presencia de grupos CO terminales enlazados a los átomos de Mo(W)

respectivamente (18, 24, 25). Sin embargo, las otras dos bandas en cada uno de los casos, presentan valores característicos de grupos CO puente (26 - 29).

El hecho de que el derivado de wolframio presente valores inferiores de dichas absorciones carbonílicas, con respecto al análogo de molibdeno, es coherente con el correspondiente incremento en la retrodonación π , debido al aumento en la capacidad electrodonante de los metales, al descender dentro del mismo grupo del sistema periódico.

Análogamente a lo observado en los compuestos de partida, una absorción a 1490 cm^{-1} ($M = Mo$) y 1485 cm^{-1} ($M = W$), asignada a la vibración $\nu(C-N)$ del ligando dietilditiocarbamato, es consistente con la naturaleza bidentada del mismo (113 - 121).

Bandas atribuidas a los ligandos phen y dppm se observan en sus regiones más características. En todo caso las modificaciones que presentan respecto a los ligandos libres, evidencian su coordinación en los compuestos (127, 149, 150). En relación con ello es interesante señalar las variaciones del conjunto de bandas que aparecen en el rango de $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, asignadas a las vibraciones $\nu(CH)$ del ligando dppm respecto a las del compuesto de partida. Por otra parte, el patrón de bandas que presenta este conjunto, parece ser característico y comúnmente observado en especies heterobimetálicas que contienen el ligando dppm puente (151).

Finalmente mencionaremos, que no se ha realizado la asignación de la elevada profusión de bandas que aparecen en la región de frecuencias inferiores a 500 cm^{-1} , dada la complejidad de la misma. Ello es debido a la aparición tanto de absorciones de

vibración de los ligandos phen o dppm, como a vibraciones metal-ligando $\nu(\text{MCO})$ y $\delta(\text{MCO})$ (152).

A.2.b.2 Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- ^1H

Los espectros de RMN- ^1H de los complejos (1a) y (1b) (figuras 62 y 64, tabla XV) han sido registrados en disolución de CDCl_3 .

No se ha logrado una alta resolución en ninguno de los casos, debido a la baja solubilidad de las especies estudiadas. No obstante, es posible observar dos señales anchas en forma de triplete y cuádruplete a 1.22 y 3.68 ppm (1a) y 1.10 y 3.60 ppm (1b) respectivamente. La primera señal fue atribuida a los protones de los grupos CH_3 y la segunda a los protones CH_2 de ligando dietilditiocarbamato.

Adicionalmente, en el espectro del complejo de wolframio, se observa una señal a 3.46 ppm en forma de triplete, que fue atribuida a los protones del grupo PCH_2P . En el complejo de molibdeno no fue posible observarla dado su solapamiento con las señales atribuidas al ligando $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$.

La profusión de anillos aromáticos, debidos a los ligandos phen y dppm dificulta la asignación de las señales que aparecen en el rango de 6.40 - 9.50 ppm.

El mayor apantallamiento protónico (tabla XV) observado en el derivado de wolframio respecto al de molibdeno, es consistente con el incremento de densidad electrónica del correspondiente átomo metálico

La baja solubilidad de los compuestos nos ha impedido la obtención de buenos espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, necesarios para completar su caracterización.

Sin embargo, los datos anteriores son coherentes con la presencia de un grupo carbonilo terminal, así como dos grupos carbonilo y dppm actuando como ligandos puentes a los dos átomos metálicos. Adicionalmente, se evidencia la naturaleza bidentada del ligando dietilditiocarbamato, en su coordinación al átomo de rodio, así como la presencia del ligando phen unido al metal Mo(W). Por todo ello, en conjunción con los resultados analíticos se sugiere una formulación del tipo $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ para los nuevos complejos heterobimetálicos.

Sobre estas bases el átomo de rodio presenta una configuración de $16e^-$ en un entorno de coordinación cinco, formado por dos ligandos CO puente, un átomo de fósforo del ligando dppm que actúa también puente y un ligando (S-S) dador. A su vez, el átomo de Mo(W) adicionalmente a los tres ligandos puenteantes, completará su hexacoordinación por la presencia del ligando phen bidentado y un grupo CO terminal, adquiriendo un conjunto de $16e^-$.

Sin embargo, mientras que esta configuración de $16e^-$ no es excepcional para complejos de Rh(I), es un hecho no común para las especies de Mo(W) en bajo estado de oxidación.

Con objeto de satisfacer la configuración de $18e^-$ sobre el átomo de Mo(W) y $16e^-$ para el átomo de Rh(I), se puede formular un enlace metal-metal del tipo dador-aceptor $Rh \rightarrow M$. En esta situación, el átomo de rodio puede ser considerado como ocupando la séptima posición de coordinación del entorno del Mo(W), por donación de un par de electrones de un orbital ocupado a un orbital vacío del Mo(W).

Esta situación no es excepcional y frecuentemente han sido postuladas especies heterobimetalicas como las recogidas en los siguientes ejemplos (figura XII).

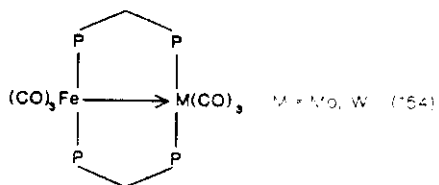
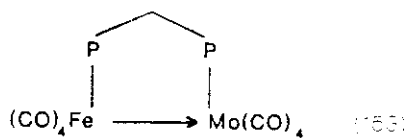
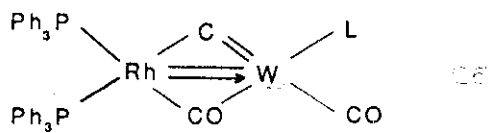
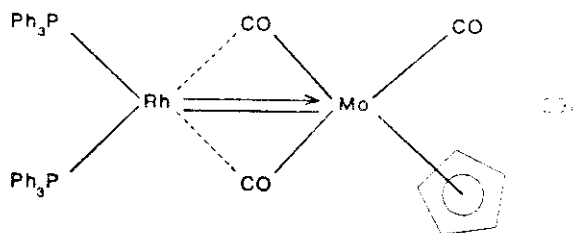


Figura XII

Así, apoyando nuestra propuesta hemos de destacar, que ha sido bien establecida la capacidad de metales tales como el rodio para actuar como bases de Lewis (155) y se han encontrado en un gran número de compuestos bimetalicos, la presencia de interacciones dativas metal-metal (30 - 32).

En este contexto, puede ser asumido que el enlace Rh—Mo, en las especies aquí estudiadas, permita la explicación de una serie de compuestos bimetalicos de $3d^7$.

Especies heptacoordinadas de Mo(0) y pentacoordinadas de Rh(I) son frecuentes en la literatura. Así pues, una estructura del tipo de la representada en la figura XIII sería adecuada para las especies estudiadas y consistente con los datos mencionados.

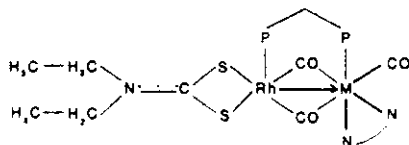


Figura XIII

Naturalmente, sólo la resolución de la estructura cristalina, permitiría confirmar la hipótesis planteada. Sin embargo, la baja solubilidad ya comentada de los compuestos, ha impedido la obtención de cristales adecuados. No obstante, reiterados intentos y técnicas deberán ser empleadas para la consecución de nuestro objetivo.

Es evidente, que en el caso estudiado la esperada formación de especies bimetalicas RhM, ocurre no solo bajo el criterio de una reacción de sustitución de un grupo

CO del complejo inicial de Rh(I), por un átomo de fósforo del ligando dppm procedente del complejo de Mo(W), sino que adicionalmente se forman enlaces puente a través de los grupos carbonilo. Consecuentemente es lógico considerar que la reacción transcurra con eliminación de grupos CO de las especies reaccionantes.

Es de señalar, que como ya se ha mencionado al principio, los mismos compuestos también se aislaron cuando se utilizaron como materiales de partida las especies $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$. Por ello, es posible sugerir que la formación de los compuestos bimetalicos, ocurre a través de una doble eliminación de dos ligandos CO o CO y $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ del compuesto de Rh(I) de partida, manteniendo en todo caso, el grupo $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$.

Si nuestra hipótesis es correcta, sería posible considerar que especies análogas de Rh(I) en las que no hubiese grupos carbonilo podrían conducir a los mismos derivados. Nos propusimos, por ello, estudiar las reacciones paralelas de los compuestos $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

A.2.b.3 Reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ con los derivados $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Las reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ con $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ fueron llevadas a cabo en condiciones experimentales y de estequiometría semejantes a las mencionadas en el apartado II.A.2.b.2.

El color de las disoluciones evoluciona de rojo-violeta hasta azul-verdoso y los productos que precipitan en el medio de reacción, fueron aislados y caracterizados como las mismas especies obtenidas en el caso de las reacciones con los complejos dicarbonílicos y monocarbonilfosfina, descritas en el apartado anterior. Como era de esperar no fue observado en ningún caso desprendimiento de CO.

Del estudio realizado sobre las reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ con los complejos $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ podemos concluir, que en todo caso se forma el mismo tipo de compuesto RhffÂM formulados como $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$, independientemente de la naturaleza de los ligandos coordinados al átomo de rodio en los complejos planocuadrados de partida. Así pues, parece razonable sugerir que el grupo $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ que se mantiene en los complejos binucleares, es parte estabilizante de la postulada unidad bimetalica (figura XIV). Los puentes CO adicionales parecen ser resultado de los requerimientos estéricos, que tienen lugar como consecuencia del acercamiento de los dos centros metálicos por el ligando

dppm. Esta hipótesis será comprobada en reacciones posteriores en las que puedan ser consideradas situaciones relacionadas.

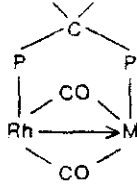


Figura XIV

Tabla XIV.- Datos de espectroscopia IR (KBr, cm^{-1}) de los complejos
 $\{(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\}$ (M = Mo, (1a); M = W (1b)).

Complejo	CO	$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$	dppm		phen	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CC})$	$\gamma(\text{CH})$	$\nu(\text{CC})$	$\gamma(\text{CH})$
(1a)	1860 mf	1490 f	1430 f	780 m	1425 m	845 m
	1710 h			740 m		
	1690 mf			720 m		
				690 m		
(1b)	1855 mf	1485 f	1430 f	780 m	1420 m	845 m
	1705 h			740 m		
	1685 mf			720 m		
				690 m		

mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, h = hombro

Tabla XV.- Datos de RMN-¹H de los complejos (1a) y (1b) (δ, ppm).

Complejo	Et ₂ NCS ₂ ⁻	CH ₂ en dppm	phen + dppm
(1a)	1.22 (m, CH ₃) 3.68 (m, CH ₂)	(*)	7.00 - 9.48 (m)
(1b)	1.10 (m, CH ₃) 3.60 (m, CH ₂)	3.46(t) --	6.40 - 9.13 (m)

t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete

(*) la señal queda ocluida por el cuadruplete del grupo CH₂ del ligando dietilditiocarbamato.

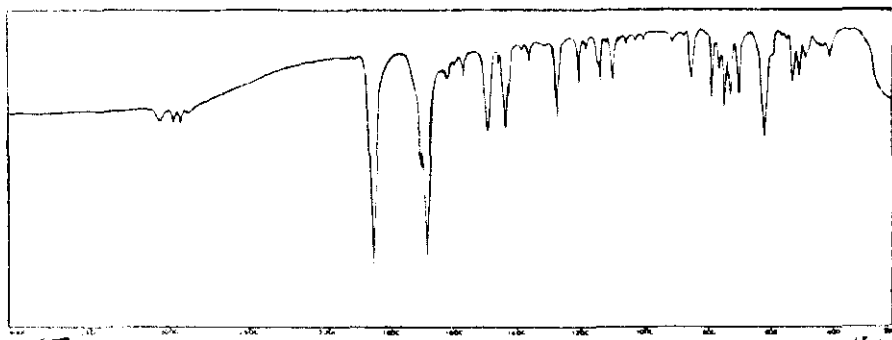


Figura 61.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.

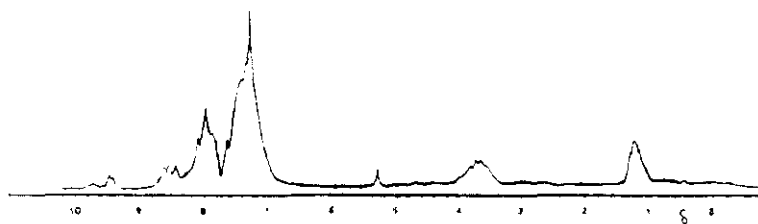


Figura 62.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.

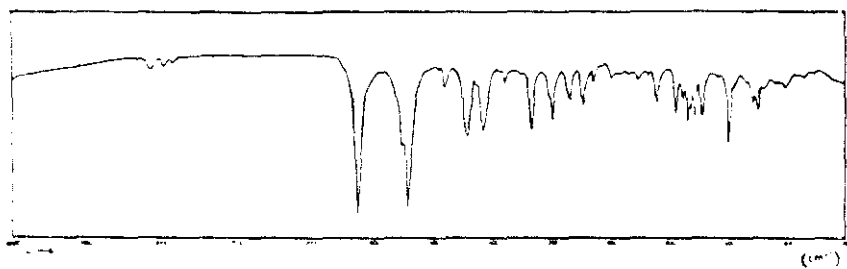


Figura 63.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.

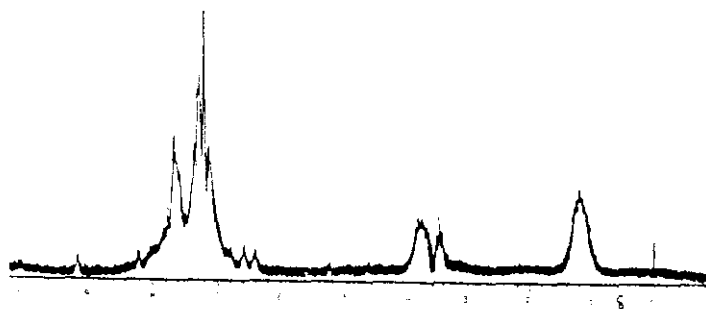


Figura 64.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.

A.3. Reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ con los derivados $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Obtención del complejo $\{(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\}$.

A.3.a. Consideraciones previas.

Como ya se ha mencionado en varias ocasiones, el ligando dppm ha sido ampliamente utilizado en complejos binucleares y de forma especial en especies homobimetálicas (42, 156).

En el caso de los derivados heterobimetálicos, tal como indicamos en el punto anterior, el procedimiento mayormente encontrado para su síntesis, ha consistido en utilizar como productos de partida complejos que contienen uno o varios grupos dppm quelantes. La apertura de los anillos MPP por reacción con el segundo derivado metálico da lugar a especies puenteadas por dichos ligandos dppm (figura XV)

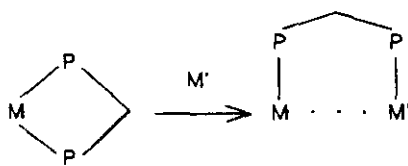


Figura XV

Sin embargo, esta situación no ha sido considerada cuando se parte del complejo que contiene uno solo de estos ligandos. Tal sería el caso de los derivados carbonílicos de los metales del grupo (VI) $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$.

No obstante, hemos de mencionar que la estabilidad electrónica y geométrica de estos compuestos, puede no facilitar el comportamiento esperado. En este sentido, se ha demostrado que el compuesto $[M(CO)_2(\eta^2\text{-dppm})_2]$ es inerte respecto a la apertura del anillo (157).

La ausencia de datos relativos a la reactividad de las especies tetracarbonílicas y el antecedente previamente descrito en el apartado A.2 sobre la formación de las especies que contienen la unidad (figura XVI)

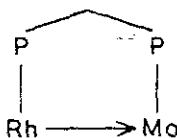


Figura XVI

nos permite sugerir que el uso de tales derivados, podría constituir una vía alternativa para la preparación de compuestos heterobinucleares.

Por otra parte, en las especies bimetalicas descritas en el apartado anterior $[(CO)(\eta^2\text{-phen})M(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})Rh(S_2CNEt_2)]$ hemos de señalar como puntos de interés la presencia en todas ellas de la unidad $[Rh(S_2CNEt_2)]$, así como la coordinación que sobre el átomo de molibdeno (W) alcanza vía tres ligandos puente y tres terminales.

En este sentido, sería fácil considerar que cuando se utilicen como especies de partida los compuestos del tipo $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$, la posible apertura del anillo del ligando dppm, generaría una vacante coordinativa sobre el átomo de molibdeno (W), con

la consiguiente imposibilidad de utilizar dos de sus otros ligandos CO para actuar como puentes. Ello conllevaría a una no frecuente insaturación electrónica, a pesar del posible enlace dativo Rh—Mo. Es pues lógico considerar, que la formación de especies heterobimetálicas con el uso de este tipo de compuestos, deben ser consideradas por nuevos requerimientos electrónicos y es de interés considerar, si la posibilidad de un mayor o menor número de ligandos puente o la naturaleza de un enlace dativo Rh—Mo, son más o menos factores determinantes.

Por todo ello, hemos considerado de interés el estudio de las reacciones entre los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ con $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, como posible procedimiento viable para la preparación de nuevas especies bimetálicas.

A.3.b. Complejo $[(CO)_4Mo(\mu-dppm)Rh(S_2CNEt_2)(CO)]$.

El tratamiento a temperatura ambiente, durante 3 horas de una disolución de acetona de los compuestos $\{Rh(S_2CNEt_2)(CO)_2\}$ y $\{Mo(CO)_4(\eta^2-dppm)\}$ en relación molar 1:1, ha dado lugar a la formación de un nuevo producto que puede ser formulado como $[(CO)_4Mo(\mu-dppm)Rh(S_2CNEt_2)(CO)]$ (**2**), sobre la base de sus datos analíticos y espectroscópicos (IR, RMN- $^{31}P\{^1H\}$, 1H y $^{13}C\{^1H\}$).

Cuando en la reacción estudiada, se utiliza el derivado de wolframio $\{W(CO)_4(\eta^2-dppm)\}$ como producto inicial, sólo se obtuvo una mezcla de productos entre los cuales estaba presente el material de partida, a pesar de las 10 horas de reacción transcurridas. La separación por métodos cromatográficos sólo permitió aislar productos de descomposición.

El compuesto (**2**) es un sólido diamagnético, de color rojo-naranja, estable al aire durante varios días en ausencia de luz. Es parcialmente soluble en los disolventes orgánicos comunes, manifestando sus disoluciones una alta inestabilidad, que da lugar a productos de descomposición después de cortos intervalos de tiempo, dependientes del disolvente empleado.

El análisis de los metales realizado por fluorescencia de Rayos-X, indica la presencia de ambos, en una relación metálica Rh/Mo, 1/1.

A.3.b.1 Estudio por espectroscopía IR.

Se ha registrado el espectro IR del derivado (2), en pastilla de KBr, en la región de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (Figura 65, Tabla XVI).

En la región de tensión carbonílica se observan cinco bandas intensas a valores de $2020, 1980, 1900, 1890$ y 1840 cm^{-1} . La absorción a 1980 cm^{-1} , es atribuida a la vibración de tensión $\nu(\text{CO})$ de un grupo carbonilo enlazado al átomo de rodio. Las otras cuatro bandas presentan valores que no difieren excesivamente de los observados en el complejo de partida y constituyen un patrón típico de las especies tetracarbonílicas de Mo (67, 68, 69, 158). La ausencia de absorciones, tanto en estado sólido como en disolución a valores inferiores a 1800 cm^{-1} , permite considerar la no existencia de grupos carbonilo puente o semipuente.

La absorción a 1510 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del ligando dietilditiocarbamato presente en el complejo, es consistente con la naturaleza bidentada del mismo (113 - 121).

La presencia del ligando dppm, es también evidenciada, a través de sus bandas características en la región $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. El patrón observado de las mismas, coincide con el atribuido a una coordinación puente (151), como en los casos ya comentados en el apartado anterior.

A.3.b.2 Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto (2), se ha registrado en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente (figura 68, tabla XVII). En este caso fueron observadas dos resonancias a $\delta = 26.5$ ppm (d) $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}) = 68.6$ Hz y $\delta = 32.6$ ppm (dd) $^1\text{J}(\text{P}_\text{B}-\text{Rh}) = 155.1$ Hz. La señal en forma de doblete a alto campo, se asigna al átomo de fósforo enlazado al átomo de molibdeno (P_A). La segunda señal que aparece a campo más bajo, como un doblete de dobletes, se atribuye al átomo de fósforo enlazado al átomo de rodio (P_B).

Los datos anteriores son consistentes con la naturaleza puente del ligando dppm en el compuesto, ya sugerido por espectroscopía IR.

RMN- ^1H

El espectro de RMN- ^1H del compuesto (2), tomado en CDCl_3 a temperatura ambiente (figura 67, tabla XVII) muestra dos señales en forma de triplete a 1.35 y 1.27 ppm ($^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7.0$ Hz), asignadas a los protones de los grupos CH_3 del ligando dietilditiocarbamato y otra en forma de cuadruplete a 3.81 ppm ($^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 7.0$ Hz), que incluye otra señal análoga y que se asigna a los protones CH_2 de dicho ligando. Estos resultados sugieren la no equivalencia de los grupos etilo del ligando $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, lo cual probablemente está relacionado con los nuevos requerimientos estéricos, producidos por el cambio de coordinación en el átomo de rodio en los nuevos compuestos heterobimetálicos.

Adicionalmente los protones del grupo PCH_2P del ligando dppm, aparecen como una señal en forma de triplete a $\delta = 3.10$ ppm (${}^2J(\text{H-P}) = 10.4$ Hz), lo cual parece sugerir la equivalencia química de ambos protones. Este hecho, ya encontrado en la literatura en diferentes ejemplos de sistemas bimetalicos puentesados por dppm (46, 47, 54, 159, 160, 161), ha sido explicado en términos del movimiento del anillo MPCPM' denominado flipping, que da lugar a la equivalencia protónica del grupo CH_2 .

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Se ha llevado a cabo el registro del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto (2), en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente. Sin embargo, dada la evolución que presentan los compuestos en disolución, no ha sido posible la obtención de las señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos carbonilo, para lo cual es necesario un alto número de adquisiciones.

Las señales correspondientes a los átomos de carbono de los ligandos ditiocarbamato y dppm se observaron en sus intervalos característicos (tabla XVII).

El conjunto de los datos mencionados junto con los correspondientes analíticos, permite confirmar la formación de una nueva especie bimetalica RhMo, por reacción del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ con $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$.

Para el nuevo compuesto se propone una estructura en la que el entorno de coordinación sobre el átomo de rodio, está formado por el ligando bidentado $(\text{Et}_2\text{NCS}_2^-)$ y un grupo carbonilo terminal, siendo la cuarta posición ocupada por el átomo de fósforo

del ligando dppm (que actúa puente entre los dos átomos metálicos). Esta distribución le permite adquirir una configuración de $1b_1^1$.

Por su parte, el átomo de molibdeno del complejo inicial, presenta una apertura del anillo dppm, dando lugar a una especie tetracarbonílica, con una vacante coordinativa, la cual es ocupada por la donación de un par de electrones a través de un enlace dador-aceptor metal-metal. Con estas consideraciones se establece una configuración de $3d^1$ para la especie bimetalica.

Una posible representación estructural de la misma es la recogida en la figura XVII.

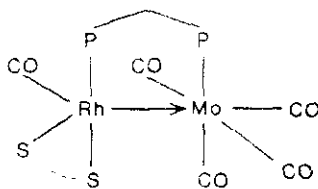


Figura XVII

Sobre la base de estos resultados puede deducirse, que la obtención de especies bimetalicas tipo (2) o (1) a partir de los complejos $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ o $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ respectivamente, están condicionadas evidentemente por la naturaleza de los ligandos coordinados al centro metálico de Mo o W. Así, la unidad bimetalica tripuenteada supuesta para los complejos (1a) y (1b) (apartado II.A.2), está limitada en los nuevos derivados (2) a la presencia de un único ligando puente dppm, manteniéndose en ambos casos el enlace dativo $\text{Rh} \rightarrow \text{M}$. La menor estabilidad cinética

observada en el complejo tipo (2), respecto al (1) parece estar claramente relacionada con ello. También son deducibles otras diferencias para ambos tipos de especies heterobimetálicas. Así, en el nuevo compuesto (2) se presenta la unidad $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$, que difiere de la propuesta en los compuestos (1a) y (1b). Adicionalmente se sugiere una mayor donación $\text{Rh} \rightarrow \text{Mo}$, condicionada por las características aceptadoras y electrónicas del fragmento $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^1\text{-dppm})]$.

Estas diferencias sugieren como confirmación apropiada, la necesidad del estudio de reacciones paralelas, utilizando compuestos relacionados de rodio carentes de ligandos carbonilo $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$, o por lo menos con un menor número de ellos como son las especies mono y disustituídas $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$).

Se estudian a continuación las reacciones de los anteriores compuestos de $\text{Rh}(\text{I})$ con el compuesto $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$.

A.3.b.3 Reacciones de los compuestos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$) con el derivado $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$.

Se han llevado a cabo las reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$, con el compuesto $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, en condiciones experimentales semejantes a las descritas en el apartado II.A.2.b.

Los resultados para los dos últimos casos no fueron excesivamente satisfactorios. Así, en la reacción con $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, se obtuvo el mismo compuesto bimetalico (2), mezclado con nuevos productos no identificados claramente y cuya separación no resultó posible. Por otra parte, en las reacciones con $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ sólo se obtienen, en cualquiera de las condiciones ensayadas, los productos de partida acompañados de productos de descomposición.

Estos resultados en principio son coherentes, si se correlacionan con la mayor dificultad para la sustitución de un grupo $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, respecto a un grupo CO en los complejos iniciales $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, así como con la necesidad de la presencia de un grupo CO para satisfacer la coordinación sugerida en los compuestos bimetalicos, lo cual no es posible si se utilizan compuestos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

Adicionalmente la presencia del ligando $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ en el sustrato inicial, debe condicionar la menor estabilidad de la especie bimetalica, dando lugar a los productos de descomposición observados.

El tercer tipo de reacciones ensayado, correspondiente a la utilización del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$, dio lugar sorprendentemente, al mismo compuesto bimetálico Rh-Mo (2) antes mencionado $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$. Este resultado inesperado, en el que se presenta un grupo CO enlazado al átomo de rodio, cuando la especie inicial presentaba una ausencia total de dicho ligando, debe tener una clara justificación.

Sin embargo, este hecho puede ser explicado si se tiene presente la alta tendencia que las especies $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ presentan a ser carboniladas (ver apartado I.A.1.c.). Por ello, es posible sugerir que en este caso el complejo carbonílico de molibdeno, actúa como agente carbonilante del compuesto diolefínico de rodio $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$, dando lugar a la especie dicarbonílica $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO}_2)]$. Esto a su vez origina el compuesto (2), a través de la reacción ya estudiada con nuevas cantidades del complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$. Un hecho significativo y acorde con la anterior justificación, deriva de que el rendimiento de esta reacción es del 20 %, a diferencia del 60 % obtenido cuando se utiliza como producto inicial el complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO}_2)]$.

Así pues, parece razonable asumir la necesidad de la unidad $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})$, en su coordinación al fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^1\text{-dppm})$, lo cual está favorecido evidentemente, cuando se utilizan como sustratos organometálicos de Rh(I) los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$, en lugar de las especies $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, que presentan una mayor dificultad a la sustitución del grupo $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, lo cual es también coherente con la ausencia de reactividad de las especies $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$. Finalmente, la fácil sustitución del ligando lábil NBD por CO en los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$, justifica la obtención a partir de ellos de las nuevas especies heterobimetálicas.

Como resultados más relevantes deducidos a partir del estudio de las reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ con $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) y $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, podemos señalar que han sido obtenidos dos nuevos tipos de compuestos metal-metal (1) y (2).

En ambos casos se mantiene la unidad $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$, coordinada al átomo de Mo(W) a través de un ligando dppm puente (figura XVIII).

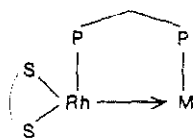


Figura XVIII

Las diferencias entre los compuestos de tipo (1) y (2), derivan de la presencia o no de dos grupos CO puente, lo cual a su vez está condicionado por la naturaleza más o menos aceptora del átomo de Mo(W) en los complejos (figura XIX).

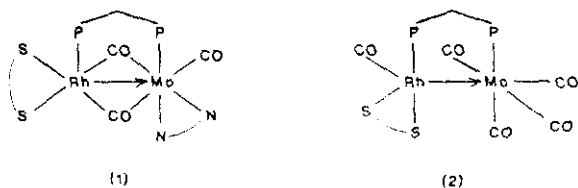


Figura XIX

Adicionalmente la obtención del compuesto (1) se produce a partir de una especie de Mo(W) de $18e^-$, $\{M(CO)_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})\}$ ($M = Mo, W$). por lo que su capacidad de aceptar densidad electrónica del átomo metálico de Rh, es sólo viable a través de la formación de dos enlaces CO puente.

En el caso del producto (2), partimos de especies $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$, que tras abrir el anillo MoPCP, presentan $16e^-$, por lo que la donación por parte del átomo de rodio de un par electrónico, permite alcanzar su saturación coordinativa.

A.3.b.4 Estudio por voltametría cíclica.

Al principio de este estudio, se plantearon las cuestiones relativas a la naturaleza del enlace en los complejos heterobinucleares Rh-M (M = Mo, W).

Después de los resultados obtenidos, hemos podido deducir la presencia de las unidades $M(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ y $\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})$ para los dos tipos de los nuevos complejos aislados y que en todo caso contienen un enlace heterobinuclear del tipo Rh—M.

En relación con la naturaleza polar de dicho enlace, hemos considerado que el estudio electroquímico de dichos compuestos, puede constituir una información adicional del mismo. Sin embargo, dada la baja solubilidad del compuesto (I), sólo se han podido obtener las medidas electroquímicas en el caso del derivado soluble $\{(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\}$.

La figura XX, muestra la curva de voltametría cíclica, recogida en una solución de $\{(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\} \sim 1 \text{ mM}$ y 0.2 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, en CH_2Cl_2 destilado y desgasificado, utilizando un electrodo de trabajo de platino y uno de calomelano (SCE) como referencia standard.

En ella se ha observado un sistema de pico anódico-catódico A'_1/A_1 , típico de un proceso redox cuasirreversible ($\Delta E_{p,a} = 120 \text{ mV}$) (162) con un valor $E_{1/2}$ de 0.435 V.

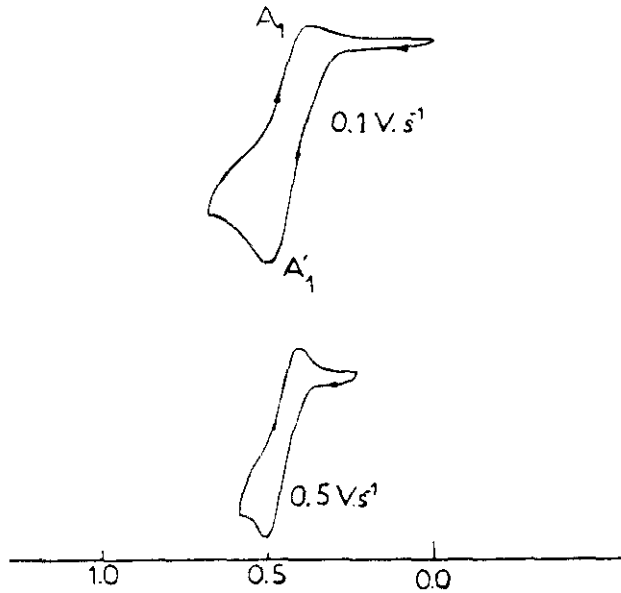
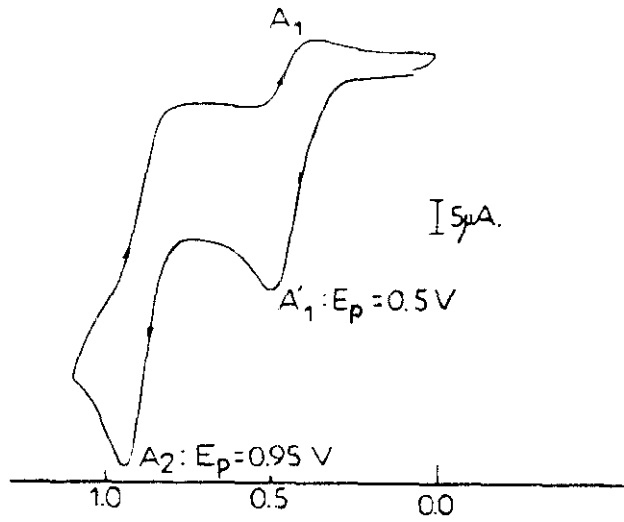


Figura XX.- Voltagrama cíclico del complejo $[(CO)_4Mo(\mu-dppm)Rh(S_2CNET_2)(CO)]$.

También se detecta una nueva oxidación, que ocurre en correspondencia a una respuesta anódica A_2 . $E_{p,a} = 0.95$ V. No se observa proceso catódico correspondiente en el scan reverso, en dicho margen de potencial.

En principio, la oxidación del complejo dinuclear $[Rh^I Mo^0]$, debería tener lugar en dos etapas consecutivas de un electrón, si se producen las unidades $[Rh^II Mo^0]^{1+}$ y $[Rh^{III} Mo^0]^{2+}$.

Los resultados son consistentes con la formación de un pico A_1 debido a un complejo $[Rh^II Mo^0]^{1+}$. Se estima un valor de $E_{1/2}$ de 0.435 V, frente al electrodo de calomelano, computado como la semisuma de los potenciales anódico y catódico (162) de $\frac{V_1 + A_1}{2}$ para el par redox $[Rh^I Mo^0]/[Rh^II Mo^0]^{1+}$.

El segundo pico anódico A_2 , puede ser atribuido a un nuevo proceso de oxidación para el átomo de rodio, al pasar de Rh^{2+} a Rh^{3+} . Sin embargo, es más apropiado la utilización del concepto de que la unidad bimetalica $[Rh^II Mo^0]^{1+}$, pasa a la unidad $[Rh^{III} Mo^0]^{2+}$.

La localización de la respuesta más anódica A_2 , en el eje de potenciales a un valor de 0.95 V, presenta una separación respecto del pico menos anódico de ~ 0.45 V, suficientemente grande para considerar un doble proceso en las especies bimetalicas (163, 164). En contraste con ello, en sistemas homobimetalicos del tipo $[(CO)_n M(\mu-PMe_2)]_2$ ($M = Cr, Mo, W, n = 4; M = Fe, Ru, n = 3$) (165) se ha encontrado un proceso de reducción de dos electrones en una única etapa.

En consecuencia, los resultados electroquímicos están relacionados con la naturaleza heteropolar del enlace.

Las dos transferencias sencillas, se atribuyen a la eliminación de dos electrones de un orbital Rh-Mo, con una contribución desigual por parte de los dos metales. Las dos simples transferencias electrónicas pueden ser asignadas a la "formal" oxidación desde $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Mo}^0]$ a $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Mo}^0]^{1+}$ y posteriormente a $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Mo}^0]^{2+}$.

Tabla XVI.- Datos de espectroscopia IR (cm^{-1}) del complejo
 $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{CO})]$ (2).

KBr	CO	$\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$	dppm	$\gamma(\text{CH})$
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CC})$	
	CH_2Cl_2			
2020 mf	2020 mf	1510 m	1430 m	780 m
1980 mf	1975 mf			735 m
1900 mf	1905 mf			720 m
1890 mf	1880 mf			690 m
1840 mf	1850 mf			

mf = muy fuerte, m = media

Tabla XVII.- Datos de RMN-¹H ³¹P{¹H} y ¹³C{¹H} (δ, ppm; J, Hz) del complejo (2).

Et ₂ NCS ₂ ⁻		Et ₂ NCS ₂ ⁻	
δ (¹ H)	dppm	δ (³¹ P)	δ (¹³ C)
		dppm	dppm
1.27 (t, CH ₃)	3.10 (t, CH ₂)	26.5 (d, P _A)	12.3 (m, CH ₃)
1.35 (t, CH ₃)	² J(H-P) = 10.4	32.6 (dd, P _B)	43.4 (m, CH ₂)
3.81 (q, CH ₂)	7.15 - 7.80 (m, C ₆ H ₅)	¹ J(P _B -Rh) = 155.1	
³ J(H-H) = 7.0		² J(P _A -P _B) = 68.6	

d = doblete, dd = doblete de dobletes, m = multiplete, q = cuadruplete, t = triplete

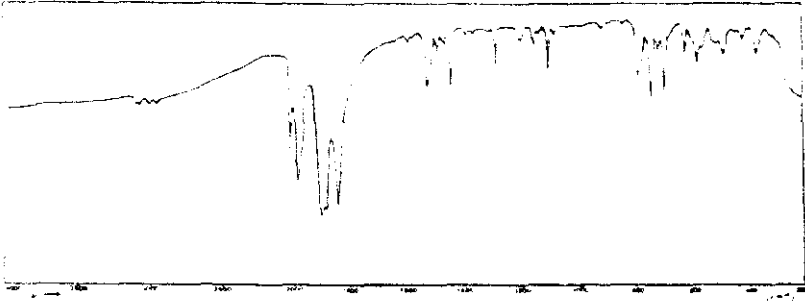


Figura 65.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$.

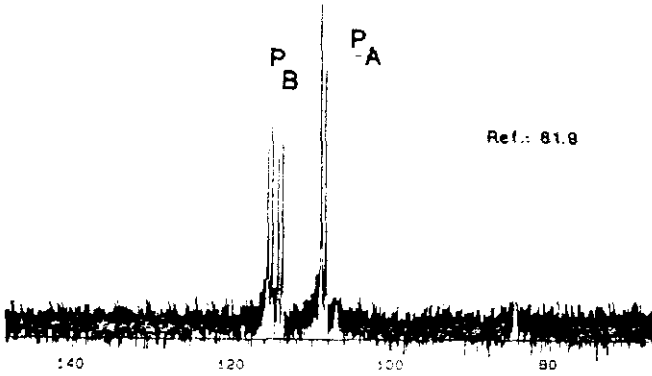


Figura 66.- Espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$.

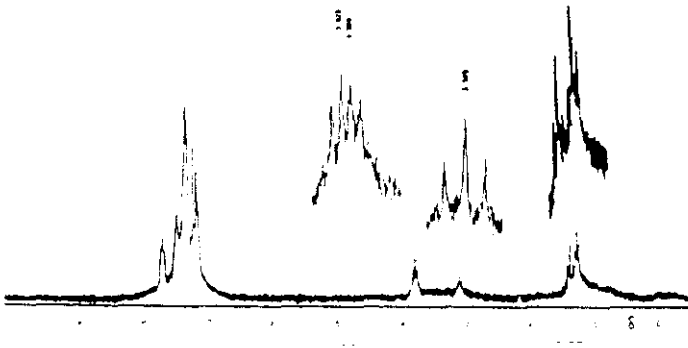


Figura 67.- Espectro RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$.

- B. Preparación y estudio de los compuestos heterobimetálicos Rh-M (M = Mo, W), obtenidos por reacción de los complejos $[\text{RhCl}(\text{NBD})_2]$ y los derivados carbonílicos $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$.**

B.1. Consideraciones previas.

Hemos continuado con nuestro objetivo sobre la síntesis de compuestos bimetalicos (Rodio-Metal (Grupo VI)), asistido por un único ligando puente dppm, lo cual de alguna forma debe minimizar los efectos estéricos alrededor de los centros metálicos y favorecer su reactividad posterior.

La estrategia de síntesis es la utilización de complejos que pueden actuar en sí mismos como ligandos P-dadores, en sus reacciones con especies de rodio capaces de coordinar fácilmente este tipo de ligandos.

En nuestra revisión de la literatura, hemos observado la frecuente utilización del complejo dimérico de rodio $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, para la síntesis de complejos heterobimetálicos asistidos por ligandos difosfina, dppm. La mayor parte de estas especies bimetalicas presentan dos ligandos dppm puente y sólo en un número muy reducido, se ha observado una situación paralela con un único grupo.

Hemos de señalar, que con la excepción de ciertos hidrurocomplejos bimetalicos, la reacción procede con retención de un grupo CO y un ligando cloro sobre el entorno del rodio. Las otras dos posiciones son ocupadas por dos átomos de fósforo de los dos ligandos dppm puentes. Algunos de ellos también presentan otros ligandos puentes, tales como CO o H y adicionalmente un enlace metal-metal (27, 50, 146, 159, 166).

Sin embargo, si en las reacciones con complejos que potencialmente pueden actuar como fósforo dadores como son las especies objeto de nuestro estudio $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($M = Mo, W$), se utilizan los sustratos relacionados de Rh $[RhCl(\text{diolefina})]_2$ (diolefina = COD, NBD), es posible sugerir, que la ausencia en estos últimos de ligandos CO, puede facilitar la formación del producto bimetálico esperado.

Así, es bien conocida la ruptura de los mencionados dímeros de rodio por ligandos fosfina, con formación de los compuestos $[RhCl(\text{diolefina})PR_3]$. En este sentido los fragmentos $RhClNBD$ formados, son especies coordinativamente insaturadas, capaces de coordinarse fácilmente a los complejos potencialmente fósforo dadores.

Relacionado con esta hipótesis, nuestro trabajo se centra en el estudio de las reacciones de los complejos $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$ con el dímero de rodio $[RhCl(NBD)]_2$.

B.2. Reacciones de los complejos $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN} = \text{phen}, \text{bipy}$).

Obtención de los complejos $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

Se ha llevado a cabo la reacción del compuesto dímero de $\text{Rh}(\text{I})$ $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$, con los complejos $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN} = \text{phen}, \text{bipy}$), en relación estequiométrica 1:2 y en disolución de CH_2Cl_2 a -20°C . En todos los casos, se han obtenido nuevas especies heterobimetálicas, cuyos datos analíticos y espectroscópicos (IR, $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H), permiten establecer una nueva formulación del tipo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{NN} = \text{phen}$ (3a); $\text{M} = \text{Mo}, \text{NN} = \text{bipy}$ (3b); $\text{M} = \text{W}, \text{NN} = \text{phen}$ (3c); $\text{M} = \text{W}, \text{NN} = \text{bipy}$ (3d)).

Los compuestos son sólidos de color azul intenso, estables durante varias semanas a temperaturas inferiores a 0°C y parcialmente solubles en los disolventes orgánicos comunes.

Se ha verificado el contenido de los metales presentes en el compuesto por fluorescencia de Rayos-X, la cual ha indicado una relación metálica Rh/M , 1/1.

Es interesante observar, que en el matraz de reacción tiene lugar la formación de un espejo metálico, lo cual probablemente puede ser atribuido a la existencia de interacciones metal-metal en estado sólido.

La reacción que fue testeada por espectroscopia IR a intervalos de tiempo variables, se considera completa después de la desaparición total de las bandas

correspondientes a los productos iniciales. En este punto el producto fue aislado por precipitación con n-hexano.

Cuando las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente, tiene lugar la formación simultánea de un nuevo producto que aparece mezclado con la especie bimetalica antes mencionada. El intento de separación de la mezcla, por cromatografía de sílice y utilizando como eluyente diclorometano/éter de petróleo, condujo al aislamiento del compuesto $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{dppm})]_2$ ya descrito en la bibliografía (167). Las otras fracciones indican la descomposición del compuesto bimetalico. El mismo derivado $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{dppm})]_2$ fue obtenido también del filtrado de la disolución de la que pudo ser aislado en forma de cristales amarillo-naranja. Su caracterización fue realizada a través de sus espectros IR y de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

B.2.a. Estudio por espectroscopía IR.

Se ha llevado a cabo un seguimiento del proceso de la reacción a temperatura ambiente, por registro del espectro IR en la región de tensión $\nu(\text{CO})$, de muestras tomadas de la disolución a intervalos de tiempo crecientes. En la figura XXI, se recoge a modo de ejemplo, algunos de estos datos para la reacción del complejo $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$ con el compuesto $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y se comparan con el de la especie inicial $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$.

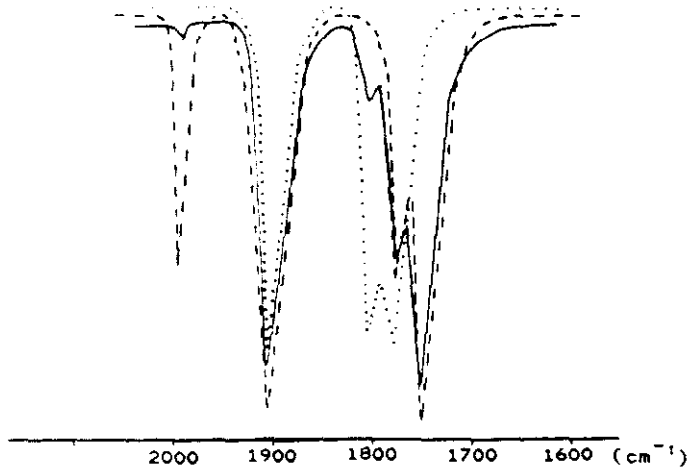


Figura XXI.-

Espectros IR en la región de vibraciones de tensión carbonílica de las disoluciones de reacción en CH_2Cl_2 del complejo $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$ con $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$.

..... $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$ compuesto inicial.

— $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})] + [\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ (después de 5 mn).

---- $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})] + [\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ (después de 2 h).

Es de señalar que después de 5 minutos de reacción, adicionalmente a las tres bandas atribuidas a las $\nu(\text{CO})$ del producto de partida a 1906, 1810, 1785 cm^{-1} se observan dos nuevas absorciones a 1780 y 1750 cm^{-1} .

Después de un mayor intervalo de tiempo, tiene lugar la práctica desaparición de las absorciones a 1810 y 1785 cm^{-1} del producto inicial, mientras que las otras tres bandas a 1905, 1780 y 1750 cm^{-1} aumentan ligeramente su intensidad.

Una nueva absorción a 2000 cm^{-1} está presente, transcurridos 30 minutos de reacción. La intensidad de la misma crece con el incremento del tiempo y no se observa su desaparición en ningún momento. Dicha absorción es consistente con la presencia del complejo dimérico $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{dppm})]_2$, anteriormente mencionado.

El valor a 1750 cm^{-1} de la frecuencia inferior de la nueva especie, implica un desplazamiento de 35 cm^{-1} hacia valores de menor energía respecto a su análoga en las especies iniciales, lo que se atribuye a una naturaleza semipiente de uno de sus grupos carbonilo. Un comportamiento semejante, es observado en todas las reacciones paralelas que contienen $\text{NN} = \text{phen}$, bipy $\text{M} = \text{Mo}$ y $\text{NN} = \text{phen}$ $\text{M} = \text{W}$.

La formación de la especie dimérica de rodio $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{dppm})]_2$ es inhibida si la reacción se lleva a cabo a baja temperatura. Como confirmación de este hecho, en la figura XXII se recoge el espectro de la mezcla de reacción del complejo $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$ con $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ después de 2 horas a -20° C . Estos resultados nos permiten aislar los nuevos productos bimetalicos efectuando las reacciones a baja temperatura.

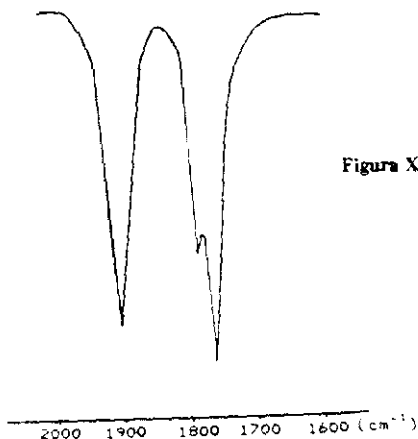


Figura XXII. Espectro IR en la región de tensión carbonílica de la disolución de la reacción del complejo $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$ con $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ después de 2 horas a -20° C .

Por otra parte, se ha registrado el espectro IR de los nuevos compuestos (3a), (3b), (3c) y (3d) en estado sólido en pastilla de KBr, en la región de 4000-200 cm^{-1} (figuras 68, 71, 74 y 77, tabla XVIII).

En la región de tensión carbonílica, se observan tres bandas en el intervalo de 1890-1755 cm^{-1} (3a) (3b) y 1880-1745 cm^{-1} (3c) (3d), cuyos valores no difieren significativamente de los encontrados en disolución de CH_2Cl_2 .

El patrón de bandas de dicho conjunto, permite asignar, en todos los casos, la presencia de tres grupos carbonilo, siendo uno de ellos de naturaleza puente o probablemente semipuente (26 - 29).

La estructura cristalina del compuesto de molibdeno de partida $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ (78), ha mostrado una distribución fac de los grupos carbonilo.

La misma forma y secuencia de las bandas carbonílicas, se mantiene en el espectro IR de los compuestos bimetalícos, por lo que es posible sugerir que dicha distribución se mantiene en los mismos.

Bandas adicionales asignadas a los ligandos dppm y NN coordinados, aparecen en sus regiones características (127, 149, 150).

El desdoblamiento de las bandas que se observa en la región de 800-700 cm^{-1} , asignado a las vibraciones $\gamma(\text{CH})$ de los anillos aromáticos del ligando dppm, presenta una

distribución idéntica a la ya encontrada en especies en las que dichos ligandos actúan como puente (151).

En todos los casos, se observa una absorción a 1310 cm^{-1} , la cual es asignada a la vibración $\beta(\text{CH})$ del ligando NBD coordinado dihapto por los enlaces olefinicos al átomo de rodio (112).

A pesar de la caracterización del cloro en los nuevos compuestos por fluorescencia de Rayos-X, no se ha observado con claridad en la región de bajas frecuencias, bandas atribuidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{RhCl})$, lo cual es debido probablemente, a su débil intensidad. Éste hecho ha sido comentado reiterativamente por Shaw y col. en el estudio de clorocomplejos heterobimetálicos de rodio que contienen ligandos dppm (50, 159).

B.2.b. Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Dada la naturaleza inestable de los compuestos a temperatura ambiente, tanto en estado sólido como en disolución, fue necesario registrar los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura y sellados bajo N_2 , con objeto de evitar la descomposición y poder alcanzar un número de adquisiciones suficientes para lograr una buena resolución.

En el caso de los derivados de Mo, diversos registros a diferentes temperaturas, indicaron que su máxima resolución se alcanza a temperaturas del orden de -50°C . Sin embargo para los derivados de W, fueron suficientes temperaturas de -20°C .

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ a bajas temperaturas, de las especies (3a), (3b), (3c) y (3d) (figuras 69, 72, 75 y 78, tabla XIX), muestra en todos los casos dos resonancias. La señal a bajo campo aparece en forma de doblete de dobletes en el intervalo δ [35.5-33.0] ppm y es asignada al átomo de fósforo unido al átomo de rodio (P_B), de forma análoga a la establecida para el compuesto bimetalico del apartado anterior II.A.3.b.2. El valor de la constante de acoplamiento ($^1\text{J}(\text{P}_\text{B}\text{-Rh})$ 164.9-166.7 Hz) es coherente con el encontrado en especies de Rh(I) (99, 128, 129). La señal en forma de doblete a campo mayor δ [22.8-11.5] ppm, se asigna al átomo de fósforo enlazado al Mo(W) (P_A).

La resonancia a campo alto, debida al fósforo P_A muestra valores del desplazamiento por coordinación, definida como $\Delta\delta(\text{P}) = \delta\text{P}_{\text{complejo}} - \delta\text{P}_{\text{ligando libre}}$ (130 - 132), en el orden esperado para los dos metales $\text{W} < \text{Mo}$ (tabla XIX), consistente con la menor donación del átomo de fósforo al descender dentro del grupo. A su vez, esta menor donación electrónica del P_A al átomo de wolframio, conlleva a una mayor donación de P_B al átomo de rodio. Ello se deduce de la variación de los desplazamientos químicos $\Delta\delta'$, referidos a P_B de los complejos heterobinucleares Rh-M, respecto a los iniciales $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$, en los que P_B estaba no coordinado.

Los derivados de wolframio presentan señales adicionales asignadas a los satélites de W ($^1\text{J}(\text{P}_\text{A}\text{-W}) = 233.5 \text{ Hz NN} = \text{bipy}$, $227.8 \text{ Hz NN} = \text{phen}$).

RMN- ^1H

Los espectros de RMN- ^1H registrados en disolución de CD_2Cl_2 a -20°C , (figuras 70, 73, 76 y 79, tabla XX) muestran en todos los casos, y como un hecho

significativo, un único triplete en la región de δ (2.87-3.16 ppm) (2J (H-P) 10.1-10.8 Hz). Como en casos anteriores, este hecho sugiere que los dos hidrógenos del grupo PCH_2P son equivalentes, probablemente debido a una rápida interconversión entre ellos.

El espectro muestra también señales correspondientes a los protones olefínicos H_1 δ [5.70-5.82] y H_2 δ [4.19-4.21], y a los protones metínicos H_3 δ [3.96-3.99] y metilénicos H_4 δ [1.18-1.26] ppm, del ligando norbornadieno (figura XXIII).

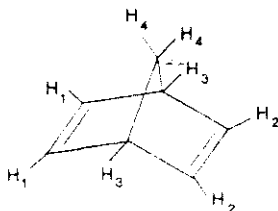


Figura XXIII

La inequivalencia de los protones olefínicos es lógica dada la estereoquímica de las especies propuestas. Sin embargo, los antecedentes bibliográficos evidencian que estos resultados no siempre son coherentes. Así en los complejos planocuatros de Rh(I) del tipo $[\text{RhCl}(\text{diolefina})\text{PR}_3]$, se ha puesto de manifiesto la equivalencia de los protones olefínicos, cuando están presentes ciertos ligandos fosfina, siendo más general la equivalencia protónica para los complejos con NBD que con COD. El hecho en principio es independiente de la naturaleza del átomo en posición trans al enlace olefínico y es dependiente de la naturaleza de la fosfina. Se han propuesto procesos mecanísticos para justificar este comportamiento (168 - 171).

En el espectro RMN- ^1H de los complejos aquí estudiados, la inequivalencia química de los protones olefínicos H_1 y H_2 es evidente. El resultado es coherente con una supuesta distorsión de la geometría planocuadrada sobre el átomo de rodio. Este hecho puede ser explicado si consideramos que en los compuestos bimetálicos, tres de las posiciones de coordinación en el entorno del átomo de rodio, son ocupadas por el ligando diolefina y el átomo de cloro y una cuarta por el átomo de fósforo del ligando dppm puente. Sin embargo, la supuesta interacción de un grupo carbonilo, procedente del complejo de $\text{Mo}(\text{W})$ que se puede considerar como semipuente, daría lugar a un entorno pentacoordinado.

Por último, en el espectro también aparece un amplio conjunto de señales a δ [9.6-6.2] ppm atribuidas a los protones aromáticos de los ligandos dppm y NN presentes en los compuestos.

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Debido a la inestabilidad de los complejos en disolución a temperatura ambiente, no fue posible la obtención de datos significativos a partir de los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para estas especies. No fue accesible la utilización de esta técnica a baja temperatura por lo que no se dispone actualmente de sus resultados.

El conjunto de los resultados anteriores, permite sugerir que en las reacciones estudiadas se forman compuestos bimetálicos MoRh y WRh , puenteadas por los ligandos dppm y CO.

La geometría básica del átomo de Mo(W) está constituida por los mismos ligandos que en la especie de partida. El átomo de rodio, por su parte, mantiene coordinados la diolefina bidentada y el átomo de cloro, completando su vacante coordinativa mediante la unión a uno de los átomos de fósforo del ligando dppm.

En relación con la presencia de un grupo carbonilo puente entre los dos metales, se propone una unión adicional entre ellos para dar lugar a una especie de $36e^-$. Así pues, el acercamiento entre ambos centros se favorece por la interacción a través de un ligando CO, lo cual a su vez se logra sólo a bajas temperaturas.

En la figura XXIV, se recoge una posible distribución de ligandos en el entorno de coordinación de la especie bimetalica.

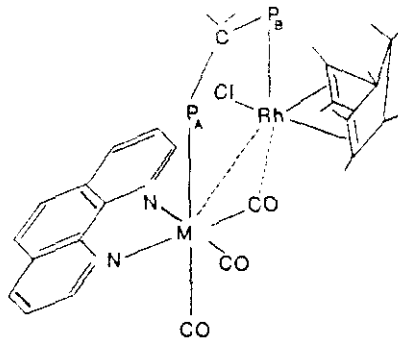


Figura XXIV

Sin embargo, dado que la variación en los valores de las frecuencias carbonílicas de los productos de reacción, en relación con los productos iniciales no es

destacada, la asignación de la naturaleza semipunteada de los grupos carbonilo podría no ser adecuada, en cuyo caso las nuevas especies presentarían la unidad bimetalica puenteada exclusivamente por el ligando dppm. Esta situación no parece ser muy realista, dadas las características estéricas y electrónicas de los complejos RhM antes descritos.

Con objeto de obtener información adicional sobre este tipo de compuestos, se procede al estudio de reacciones paralelas a las mencionadas, en las que se utiliza la especie relacionada de Rh(I) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$.

Reacción del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ con el derivado $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$.

Se ha llevado a cabo la reacción del compuesto dímero $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, con el derivado de wolframio $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$, en relación molar 1:2, en disolución de CH_2Cl_2 a -20°C . Después de observar la total desaparición del complejo de partida, detectado por espectroscopía IR de la disolución de reacción, se aísla por precipitación con hexano, un sólido de color azul intenso, estable durante varias semanas a bajas temperaturas y parcialmente soluble en los disolventes orgánicos comunes.

Es de interés señalar, la formación de un espejo metálico en el matraz de reacción, de forma análoga a lo observado en los casos anteriormente estudiados cuando se utiliza como complejo inicial el dímero $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$.

Los espectros IR y de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H (figuras 80, 81, y 82, tabla XXI) se han registrado en condiciones análogas a las descritas en los compuestos relacionados de NBD con los que guardan una marcada analogía.

Los nuevos compuestos son formulados como las especies $\{(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{COD})\}$, sobre las bases espectroscópicas y analíticas de la misma forma que en los derivados relacionados.

Hemos de señalar que en el espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ se observan también dos señales distintas para los protones olefinicos H_1 y H_2 del ligando COD a 5.6 ppm y 3.5 ppm respectivamente, valores prácticamente análogos a los encontrados en los complejos heterobimetálicos descritos del tipo $\text{RhMo}[\text{Mo}(\eta^6\text{-PhP}\{\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})\}\text{MePh})(\text{PR}_3)_2\text{L}]$ ($\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, CNBu^t , $(\text{PR}_3)_2 = \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $\text{L} = \text{PMePh}_2$, CO) (66). En ellos no existe grupo carbonilo puente y se propone una estructura en la que la coordinación planocuadrada del rodio, se obtiene via la diolefina, el cloro y el átomo de fósforo del ligando coordinado al átomo de wolframio (figura XXV).

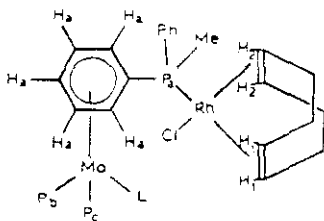


Figura XXV

Realmente en nuestros casos, es posible sugerir una situación semejante. Sin embargo, la observación de un grupo carbonilo puente o simplemente semipuente, favorece el acercamiento entre los dos metales para dar el mencionado enlace metal-metal.

Los datos de espectroscopia IR obtenidos tanto para el caso de los derivados con COD como con NBD apoyan la segunda propuesta. Sin embargo, no es descartable el

hecho de que en nuestros casos bandas por debajo de 1800 cm^{-1} , pudiesen ser sólo consecuencia de la unión del átomo de molibdeno (W) con el centro metálico de rodio vía el ligando dppm.

En ausencia de datos estructurales es difícil asegurar cualquiera de las propuestas para las nuevas especies bimetalicas.

La dificultad de cristalización y estabilidad de los sólidos obtenidos, nos ha impedido lograr nuestro objetivo de confirmar la hipótesis estructural.

Tabla XVIII.- Datos de espectroscopía IR (cm^{-1}) de los complejos $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$ (3a, 3b, 3c, 3d).

Complejo		CO $\nu(\text{CO})$		NBD $\beta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CC})$	NN $\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CC})$	dppm $\gamma(\text{CH})$
M	NN	KBr	CH_2Cl_2					
Mo	phen (3a)	1890 mf 1785 h 1760 mf	1905 mf 1790 f 1765 f	1310 m	1430 f	845 f	1425 f	780 f 740 f 720 f 690 f
Mo	bipy (3b)	1890 mf 1785 h 1755 mf	1905 mf 1790 f 1760 mf	1310 m	1470 m 1435 h	765 f	1430 f	780 f 740 f 720 f 690 f
W	phen (3c)	1880 mf 1775 h 1750 mf	1895 mf 1780 f 1755 mf	1310 m	1430 f	845 f	1425 f	780 f 740 f 720 f 690 f
W	bipy (3d)	1880 mf 1775 h 1745 mf	1905 mf 1780 h 1750 mf	1310 m	1470 m 1435 h	765 f	1430 f	780 f 740 f 720 f 690 f

mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, h = hombro

Tabla XIX.- Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (δ , ppm; J, Hz) de los complejos (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**).

Complejo	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$	$^c\Delta\delta(^{31}\text{P})$	$^d\Delta\delta(^{31}\text{P})$	$^2J(\text{P}_A-\text{P}_B)$	$^1J(\text{P}_B-\text{Rh})$	$^1J(\text{P}_A-\text{W})$
^a (3a)	22.76 (d)	33.00 (dd)	44.46	60.50	83.3	164.9	---
^a (3b)	22.25 (d)	33.50 (dd)	43.95	61.00	81.5	166.0	---
^b (3c)	11.96 (d)	34.43 (dd)	33.66	62.23	76.6	165.6	227.8
^b (3d)	12.11 (d)	35.07 (dd)	33.81	62.77	75.3	166.7	233.5

^a En disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ a -50°C , ^b En disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ a -20°C .

^c $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = \delta(^{31}\text{P}_{\text{A(Complejo bimetalico RhM)}}) - \delta(^{31}\text{P}_{\text{A(dppm libre)}})$

^d $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = \delta(^{31}\text{P}_{\text{B(Complejo bimetalico RhM)}}) - \delta(^{31}\text{P}_{\text{B(Complejo tricarbnilico inicial)}})$

d = doblete, dd = doblete de dobletes

Tabla XX.- Datos de RMN-¹H (δ ppm; J, Hz) de los complejos (3a, 3b, 3c, 3d).

Complejo	NBD	CH ₂ en dppm	NN + dppm
(3a)	5.76 (sa, >C-H)	2.87 (t) ² J(H-P) = 10.6	6.33 - 9.46 (m)
	4.19 (sa, >C-H)		
	3.99 (sa, >C-H)		
	1.18 (sa, >CH_2)		
(3b)	5.70 (sa, >C-H)	2.89 (t) ² J(H-P) = 10.1	6.62 - 9.12 (m)
	4.20 (sa, >C-H)		
	3.97 (sa, >C-H)		
	1.19 (sa, >CH_2)		
(3c)	5.82 (sa, >C-H)	3.09 (t) ² J(H-P) = 10.7	6.32 - 9.53 (m)
	4.19 (sa, >C-H)		
	3.99 (sa, >C-H)		
	1.18 (sa, >CH_2)		
(3d)	5.79 (sa, >C-H)	3.16 (t) ² J(H-P) = 10.8	6.63 - 9.11 (m)
	4.21 (sa, >C-H)		
	3.96 (sa, >C-H)		
	1.26 (sa, >CH_2)		

sa = singlete ancho, m = multiplete, t = triplete.

Tabla XXI.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}), RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H (δ , ppm; J, Hz) del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{COD})]$.

a IR	CO	$\nu(\text{CO})$	1895 mf		
			1775 h		
			1745 mf		
	COD	$\beta(\text{CH})$	1505 d		
			1300 d		
	phen	$\gamma(\text{CC})$	1425 f		
$\gamma(\text{CH})$			840 m		
dppm	$\gamma(\text{CC})$	1435 h			
		$\gamma(\text{CH})$	775 m 735 f 715 f 690 f		
	dppm	δ	13.0 (d, P_A) 37.6 (dd, P_B)		
			J	$^2\text{J}(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}) = 74.5$ $^1\text{J}(\text{P}_\text{B}-\text{Rh}) = 159.0$	
b RMN- ^1H	COD	δ	5.60 (sa, $\nearrow\text{C-H}$) 3.52 (sa, $\nearrow\text{C-H}$) 2.37 (sa, $\searrow\text{CH}_2$) 1.90 (sa, $\searrow\text{CH}_2$)		
			CH ₂ (dppm)	δ	3.40 (t)
				J	$^2\text{J}(\text{H-P}) = 10.6$
			phen + dppm	δ	6.50 - 9.70 (m)

^a f = fuerte, h = hombro, d = débil, m = media, mf = muy fuerte.

^b En disolución de CDCl_3 a -20°C ; d = doblete, dd = doblete de dobletes, sa = singlete ancho, s = singlete, t = triplete, m = multiplete.

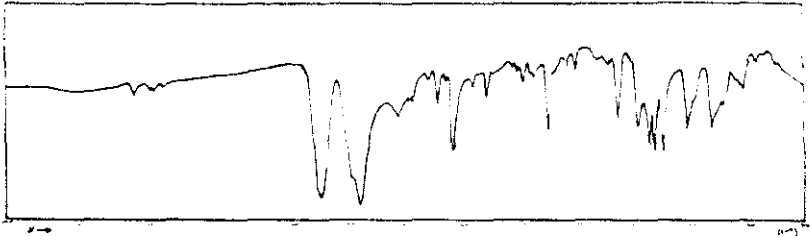


Figura 68.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

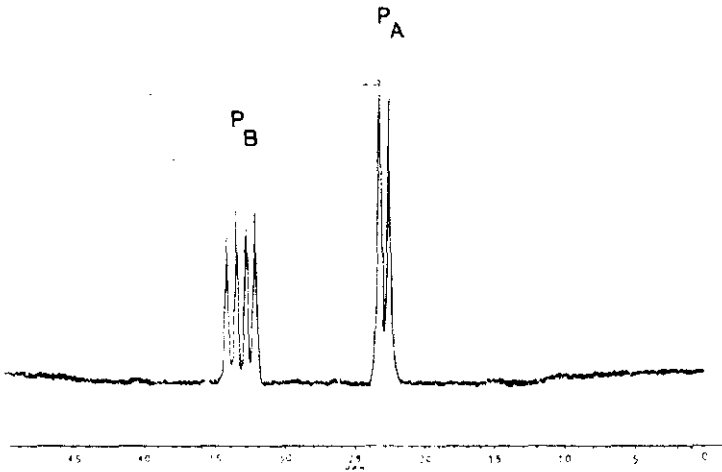


Figura 69.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

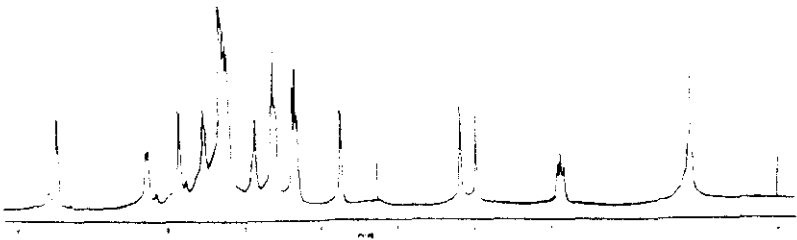


Figura 70.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

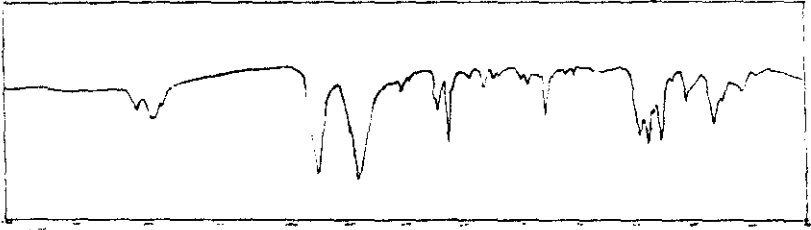


Figura 71.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

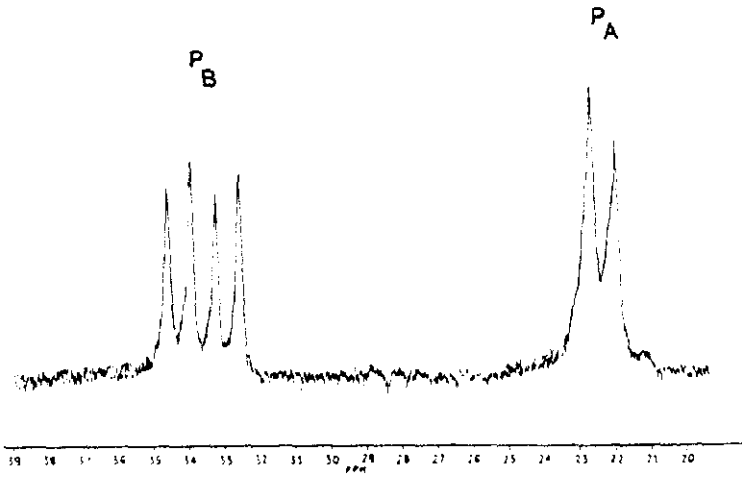


Figura 72.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

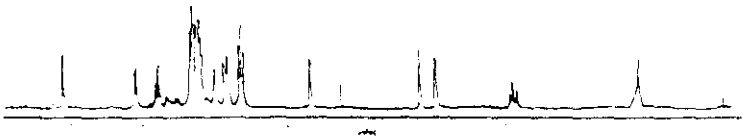


Figura 73.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

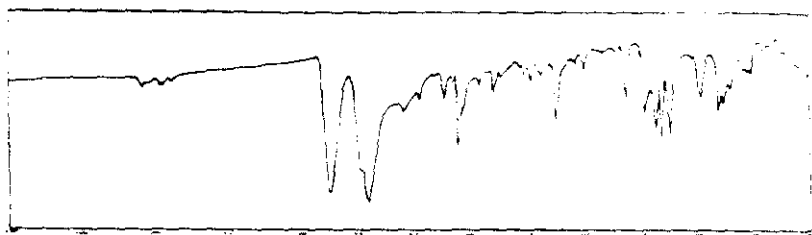


Figura 74.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

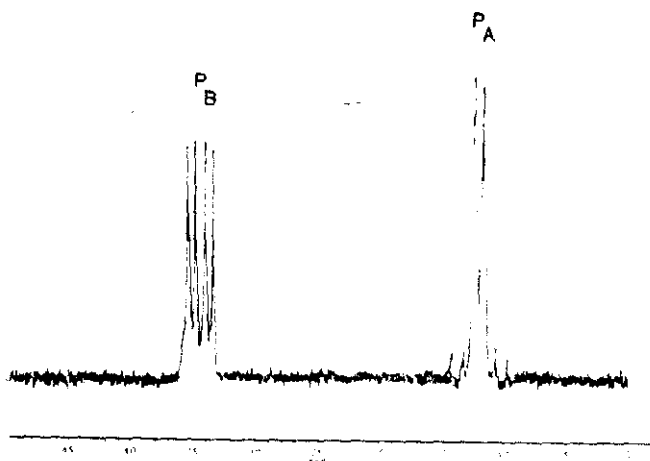


Figura 75.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

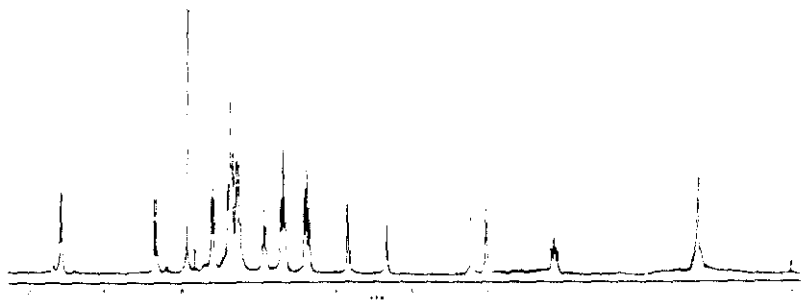


Figura 76.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

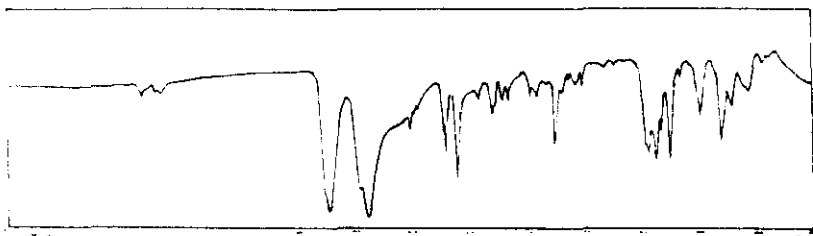


Figura 77.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

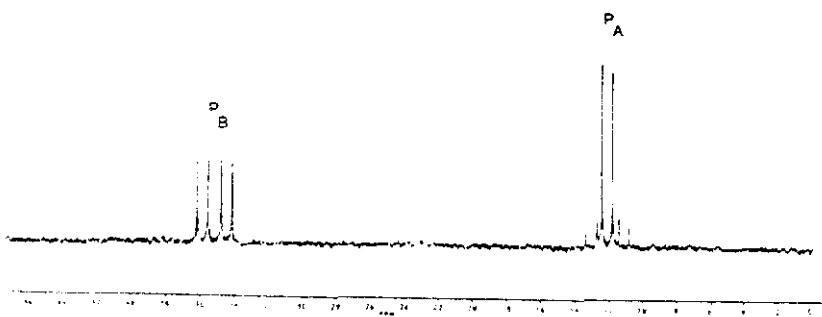


Figura 78.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

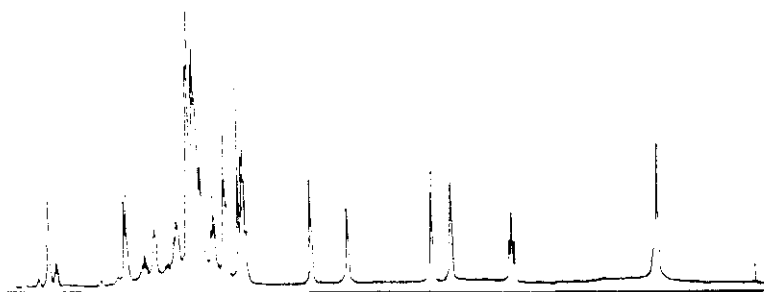


Figura 79.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

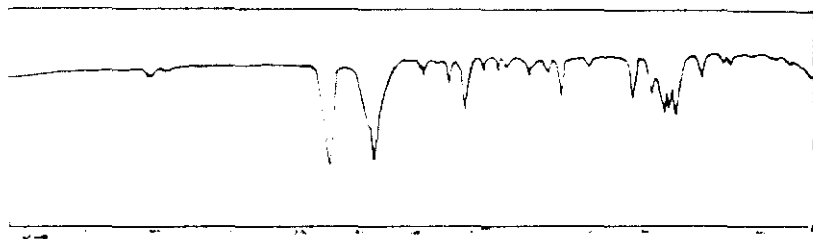


Figura 80.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{COD})]$.

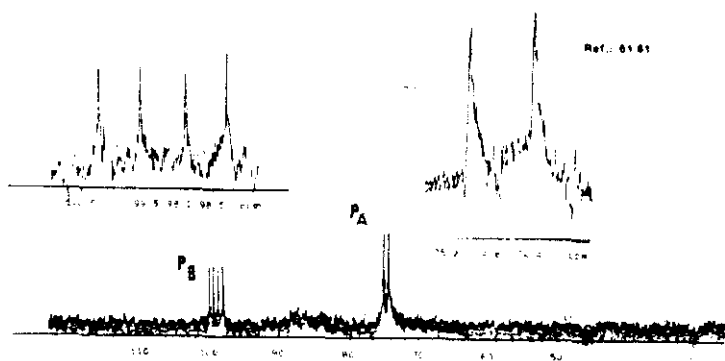


Figura 81.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{COD})]$.

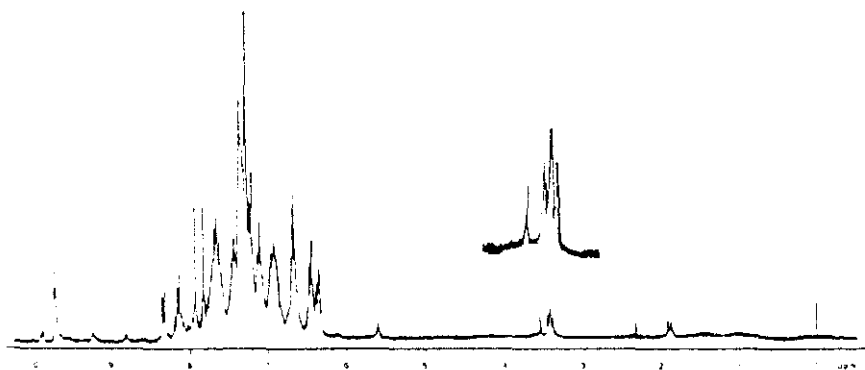


Figura 82.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{COD})]$.

B.3. Reacciones de los complejos $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Obtención de los complejos $[(\text{CO})_3\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

La reacción del compuesto dímero de rodio $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ con el complejo $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), se ha llevado a cabo en diclorometano en relación molar 1:2. Después de 3 horas de reacción, se han obtenido en ambos casos, nuevos compuestos heterobimetálicos con un rendimiento superior al 80 %, que son formulados en base a sus resultados analíticos y espectroscópicos (IR, RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) como las especies $[(\text{CO})_3\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (4a), $\text{M} = \text{W}$ (4b)).

Los nuevos compuestos son sólidos diamagnéticos de color naranja, estables al aire en ausencia de luz en estado sólido y solubles en los disolventes orgánicos comunes. Las medidas de conductividad en disolución de acetona manifiestan su carácter de no electrolito (ver parte experimental).

El análisis de los metales realizado por fluorescencia de Rayos-X, indica la presencia de ambos en una relación equivalente.

Las disoluciones evolucionan lentamente dando lugar a productos decarbonilados. Es de señalar que, coherentemente con la naturaleza de los átomos metálicos del grupo (VI), los derivados de wolframio son más estables que los de molibdeno, propiedad que es fuertemente marcada en nuestros casos.

B.3.a. Estudio por espectroscopía IR.

Los espectros IR de los nuevos compuestos (4a) y (4b) se han registrado en estado sólido, en pastilla de KBr, en la región de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (figuras 83 y 86, tabla XXII).

En la región de tensión carbonílica, se observan cuatro fuertes bandas $\nu(\text{CO})$ muy modificadas en posición, respecto a las de los compuestos de partida, y cuyo patrón es característico de especies tetracarbonílicas. En ambos casos la absorción a 1790 cm^{-1} (4a) y 1780 cm^{-1} (4b), lo cual supone un descenso de $\sim 70\text{ cm}^{-1}$ hacia valores de frecuencias más bajas respecto a las de los compuestos de partida, es consistente con la naturaleza semipiente de uno de los grupos CO.

Datos bibliográficos hacen referencia a valores en este entorno, para compuestos cuya estructura cristalina refleja la presencia de los grupo carbonilo semipiente. Así los complejos $\{(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-dppm})_2\text{RhCOBr}\}$ y $\{(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-dppm})_2\text{RhCOCl}\}$ (159), presentan valores de frecuencias carbonílicas a 1800 y 1769 cm^{-1} , asignadas a la presencia de un grupo enlazado al átomo de molibdeno o wolframio, respectivamente, situado muy próximo al átomo de rodio.

Esta interacción a través de los grupos CO, parece ser característica de las nuevas especies sólo en estado sólido. Así cuando se registra el espectro en disolución de CH_2Cl_2 , desaparecen todas las absorciones a frecuencias inferiores a 1800 cm^{-1} , mientras que las otras tres bandas carbonílicas son ligeramente modificadas a frecuencias inferiores, respecto a los valores que presentan en el sólido.

A pesar de la existencia de cloro en los nuevos compuestos, lo cual se ha caracterizado por fluorescencia de Rayos-X, no se han observado bandas que puedan ser claramente atribuidas a las frecuencias $\nu(\text{RhCl})$ debido a la débil intensidad de dicha vibración. Este hecho ha sido frecuentemente encontrado en los sistemas heterobimetálicos que contienen dppm (50, 159), como se ha comentado en casos anteriores.

No existen otros rasgos significativos en el espectro de los compuestos, que *no sean los derivados de la presencia de bandas características del ligando dppm coordinado puente.*

Reacciones paralelas llevadas a cabo con el complejo dimérico $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ no han resultado positivas, ya que en todos los casos se aíslan mezclas de productos de las cuales se ha podido separar el conocido compuesto $[\text{RhClCO}(\text{dppm})]_2$ (167).

B.3.b. Estudio por resonancia magnética nuclear.

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto (4a), tomado en disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ (figura 84, tabla XXIII), muestra dos resonancias: un doblete de dobletes a bajo campo a δ 35.6 ppm, asignado al átomo de fósforo enlazado al átomo de rodio (P_B) ($^1\text{J}(\text{P}_\text{B}-\text{Rh}) \approx 157.5$ Hz) y un doblete a alto campo a δ 22.1 ppm, asignado al átomo de fósforo enlazado al metal molibdeno (P_A). Este hecho confirma la naturaleza puenteante del ligando dppm en el compuesto. Un sistema similar de señales se obtiene para el derivado de wolframio en disolución de CDCl_3 (figura 87, tabla XXIII), en el que ambas señales se muestran a δ 35.9 ppm (dd), y 11.9 ppm (d) ($^1\text{J}(\text{P}_\text{A}-\text{W}) = 160.0$ Hz). Adicionalmente, en este caso se observan señales correspondientes a los satélites de wolframio ($^1\text{J}(\text{P}_\text{A}-\text{W}) = 233.0$ Hz).

Los desplazamientos por coordinación definidos como $\Delta\delta(\text{P}) = \delta\text{P}_{\text{compuestos}} - \delta\text{P}_{\text{ligando libre}}$ (130 - 132) en relación con el fósforo P_A , presentan valores de 43.8 y 33.6 ppm, para los derivados de molibdeno y wolframio respectivamente, lo cual guarda la esperada relación con la naturaleza del átomo metálico. De nuevo, la menor donación electrónica de P_A al átomo de wolframio, implica una mayor donación de P_B al de rodio, como se deduce de la variación de los valores de los desplazamientos químicos δP_B en el complejo heterobimetálico, respecto a la especie inicial $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ (tabla XXIII).

RMN-¹H

Los espectro de RMN-¹H de los nuevos complejos han sido registrados a temperatura ambiente, en disolución de CD₂Cl₂ para (4a) y CDCl₃ para (4b) (figuras 85 y 88, tabla XXIII).

En ambos casos, se observa una única señal en forma de triplete para los protones metilénicos del grupo PCH₂P a 2.82 ppm, M = Mo y 2.87 ppm M = W, lo cual evidencia, una vez más, la equivalencia química de ambos protones metilénicos del ligando dppm. Hemos de señalar que este hecho ha sido observado reiteradamente en muchos complejos que contienen la unidad M(μ-dppm)_xM', así como en las especies heterobimetálicas descritas en este trabajo, en las que está presente la unidad Rh(μ-dppm)M. La interpretación ya mencionada, dada por Shaw y col. para explicar este comportamiento, consiste en considerar un rápido movimiento del anillo MPCPM' denominado flipping, que da lugar a una interconversión de dichos protones metilénicos. Así pues, este proceso parece no estar impedido en los complejos aquí estudiados y, en consecuencia, determina la equivalencia protónica.

Tres señales en la región de δ 3.82, 3.65 y 1.40 ppm se atribuyen a los protones del ligando NBD. A diferencia de lo observado en los complejos descritos en el apartado II.B.2.b, sólo la señal a δ 3.82 ppm es atribuida a los protones olefinicos H₁ y H₂ y es coherente con la equivalencia de los mismos. Una situación semejante se ha encontrado frecuentemente en los complejos planocuatros de Rh(I) [RhCl(NBD)L] en los que la equivalencia de los protones olefinicos es explicada en términos cinéticos (168). Las señales a δ 3.65 y 1.40 ppm se atribuyen a los protones metínicos H₃ y metilénicos H₄

de dicho ligando y aparecen en el mismo rango que en los complejos heterobimetálicos $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$ antes mencionados.

En la región aromática aparecen un conjunto de señales atribuidas a los protones de los grupos C_6H_5 del ligando dppm.

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del derivado de wolframio (figura 89, tabla XXIV), registrado en disolución de CDCl_3 , a temperatura ambiente durante 9 horas, muestra tres señales a δ_c 211.9 (s), 207.4 (d) y 206.1 (d) ppm consistentes con la existencia de tres tipos de ligandos carbonilo. La señal a campo más alto se atribuye al átomo de carbono del grupo carbonilo trans al fósforo enlazado al wolframio (P_A) ($^2\text{J}(\text{C-P}_A) = 44.2$ Hz), mientras que la señal a 207.4 ppm es atribuida a los dos grupos carbonilo situados en posición cis ($^2\text{J}(\text{C-P}_A) = 3.9$ Hz). La señal que aparece como un singlete a campo más bajo, es atribuida a un grupo carbonilo de diferente naturaleza, probablemente dirigido hacia el átomo de rodio, lo cual es consistente con la naturaleza semipiente ya asignada en estado sólido por espectroscopía IR.

Adicionalmente, es posible observar una señal en forma de doblete de dobletes a δ_c 21.7 ppm, correspondiente al grupo CH_2 del ligando dppm. Señales correspondientes al ligando NBD y dppm se observan en sus regiones características.

No ha sido posible obtener datos relacionados del derivado de molibdeno, debido a la baja estabilidad que presenta en disolución y a la necesidad de un largo período de acumulación.

Dados los resultados anteriores, es lógico considerar que en los casos estudiados, el ligando diolefina permanece quelante al átomo de rodio mientras que el ligando dppm aparece como puente entre los dos metales. Ello constituye, análogamente a lo deducido en los complejos descritos en el apartado anterior, un nuevo ejemplo de compuestos bimetalicos con ambos tipos de ligandos quelante y puente respectivamente.

Sin embargo, es de interés señalar que si adicionalmente los ligandos Cl y CO actúan puenteados a las dos unidades metálicas, no se debería lograr la equivalencia química de los protones metilénicos del ligando dppm puente. Ello impediría el supuesto flipping de la unidad MPCPM' al ser una estructura más rígida. Por todo ello es posible sugerir que en disolución, la especie molecular podría tener una estructura del tipo de la representada en la figura XXVI.

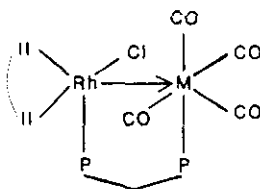


Figura XXVI

Sin embargo, bajo esta hipótesis estructural al considerar el ligando cloro enlazado terminal al átomo de rodio, se obtienen entornos de $16e^-$ sobre ambos átomos metálicos, lo cual mientras es común en especies de Rh(I), no es la configuración apropiada para los átomos de Mo(W). Por ello se propone la presencia de un enlace adicional dador—aceptor $Rh \rightarrow Mo$, para alcanzar la configuración estable de $18e^-$ sobre el átomo de Mo(W). Esta situación ha sido frecuentemente encontrada en especies

relacionadas en las que se han evidenciado enlaces dativos del tipo $\text{Rh} \cdots \text{Mo}$ y $\text{Rh} \cdots \text{W}$ (26 , 29).

Sin embargo, en función de los datos de espectroscopía IR, es posible sugerir que este comportamiento pueda ser modificado en estado sólido. Así dada la proximidad de los grupos CO y Cl a ambos centros metálicos, es posible sugerir que pudieran comportarse como ligandos puente, en cuyo caso se postula un enlace adicional Rh-M para completar la configuración de $36e^-$ en la unidad bimetalica compleja.

Ante esta consideración, nos propusimos la resolución de la estructura cristalina de alguno de los compuestos representativos.

B.3.c. Estructura cristalina del complejo $\{(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})\}$.

Se ha resuelto la estructura cristalina del compuesto (4a), del cual se habían obtenido monocristales como prismas naranjas de diclorometano/hexano (1/3).

La figura XXVII muestra la geometría de la molécula y la numeración de los átomos. Las tablas XXV y XXVI recogen las longitudes y ángulos de enlace y los datos cristalinos y detalles del procedimiento de resolución, respectivamente.

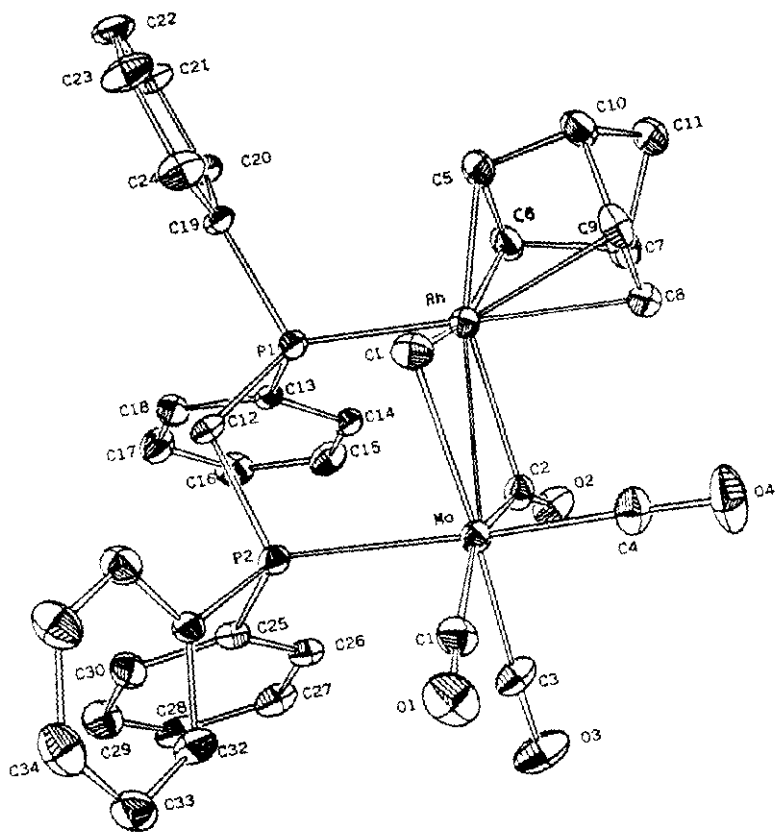
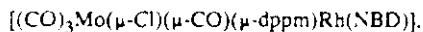


Figura XXVII.- Estructura cristalina del complejo $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

Tabla XXV.- Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo



Rh - Mo	2.945(4)	C7 - C11	1.525(16)
Rh - P1	2.289(3)	C8 - C9	1.370(15)
Rh - Cl	2.529(3)	C9 - C10	1.516(18)
Rh - C2	2.343(10)	C10 - C11	1.545(16)
Rh - C5	2.097(12)	C13 - C14	1.398(12)
Rh - C6	2.090(12)	C13 - C18	1.368(13)
Rh - C8	2.298(10)	C14 - C15	1.384(13)
Rh - C9	2.313(10)	C15 - C16	1.393(17)
Mo - P2	2.517(2)	C16 - C17	1.376(16)
Mo - Cl	2.578(5)	C17 - C18	1.368(14)
Mo - C1	2.037(12)	C19 - C20	1.387(15)
Mo - C2	2.070(10)	C19 - C24	1.387(13)
Mo - C3	1.945(10)	C20 - C21	1.382(15)
Mo - C4	1.963(11)	C21 - C22	1.370(15)
P1 - C12	1.838(10)	C22 - C23	1.368(18)
P1 - C13	1.837(10)	C23 - C24	1.385(17)
P1 - C19	1.818(10)	C25 - C26	1.383(13)
P2 - C12	1.826(10)	C25 - C30	1.393(15)
P2 - C25	1.824(9)	C26 - C27	1.390(14)
P2 - C31	1.824(10)	C27 - C28	1.366(19)
C1 - O1	1.139(15)	C28 - C29	1.402(16)
C2 - O2	1.141(12)	C29 - C30	1.375(15)
C3 - O3	1.152(12)	C31 - C32	1.378(15)
C4 - O4	1.161(14)	C31 - C36	1.383(13)
C5 - C6	1.392(15)	C32 - C33	1.390(18)
C5 - C10	1.505(15)	C33 - C34	1.380(17)
C6 - C7	1.544(15)	C34 - C35	1.348(19)
C6 - C8	1.513(17)	C35 - C36	1.383(16)
C8 - Rh - C9	34.5(4)	C3 - Mo - C4	91.1(5)
C6 - Rh - C9	76.7(4)	C2 - Mo - C4	87.6(4)
C6 - Rh - C8	65.1(4)	C2 - Mo - C3	77.7(4)
C5 - Rh - C9	63.6(4)	C1 - Mo - C4	87.9(5)
C5 - Rh - C8	76.0(4)	C1 - Mo - C3	83.4(5)
C5 - Rh - C6	38.8(5)	C1 - Mo - C2	160.5(5)
C2 - Rh - C9	108.1(4)	Cl - Mo - C4	90.4(4)
C2 - Rh - C8	78.5(4)	Cl - Mo - C3	175.9(3)
C2 - Rh - C6	101.2(4)	Cl - Mo - C2	106.2(4)
C2 - Rh - C5	139.3(4)	Cl - Mo - C1	92.9(4)
Cl - Rh - C9	88.9(3)	P2 - Mo - C4	174.3(4)

Tabla XXV. Cont.

Cl - Rh - C8	111.5(3)	P2 - Mo - C3	93.5(4)
Cl - Rh - C6	157.4(4)	P2 - Mo - C2	96.6(3)
Cl - Rh - C5	118.9(3)	P2 - Mo - C1	89.4(3)
Cl - Rh - C2	99.8(3)	P2 - Mo - Cl	84.9(1)
P1 - Rh - C9	155.9(4)	Rh - P1 - C19	112.1(3)
P1 - Rh - C8	158.6(3)	Rh - P1 - C13	119.7(3)
P1 - Rh - C6	96.4(3)	C13 - P1 - C19	103.2(5)
P1 - Rh - C5	96.4(3)	C12 - P1 - C19	102.0(4)
P1 - Rh - C2	95.9(3)	C12 - P1 - C13	103.6(4)
P1 - Rh - Cl	89.8(1)	Mo - P2 - C3	111.9(3)
Mo - Rh - C9	106.1(3)	Mo - P2 - C25	122.7(3)
Mo - Rh - C8	97.1(3)	Mo - P2 - C12	111.2(3)
Mo - Rh - C6	145.1(3)	C25 - P2 - C31	102.2(5)
Mo - Rh - C5	169.3(3)	C12 - P2 - C31	104.0(5)
Mo - Rh - C2	44.3(3)	C12 - P2 - C25	102.9(5)
Mo - Rh - Cl	55.6(1)	Rh - Cl - Mo	70.4(1)
Mo - Rh - P1	92.8(1)	Mo - C1 - O1	176.8(9)
Rh - Mo - C4	90.4(4)	Rh - C2 - Mo	83.5(4)
Rh - Mo - C3	129.8(3)	Mo - C2 - O2	155.1(9)
Rh - Mo - C2	52.2(3)	Rh - C2 - O2	121.2(8)
Rh - Mo - C1	146.8(4)	Mo - C3 - O3	175.7(9)
Rh - Mo - Cl	54.0(1)	Mo - C4 - O4	177.3(1)
Rh - Mo - P2	89.2(1)		

Tabla XXVI.-

Datos cristalinos para el complejo
 $\{(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})\}$.

Fórmula	MoRhClP ₂ C ₃₆ O ₄ H ₃₀
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a, Å	14.106(10)
b, Å	9.805(3)
c, Å	24.294(40)
β, °	100.6
V, Å ³	3297(6)
Z	4
F(000)	1648
ρ(calcd), g cm ⁻³	1.66
Temp, ° C	22
μ, cm ⁻¹	10,79
Dimensiones del cristal, mm	0.2 x 0.2 x 0.3
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71069 Å)

La estructura cristalina del compuesto, indica la existencia de moléculas complejas discretas neutras dinucleares.

El complejo está constituido por dos átomos metálicos, rodio y molibdeno, en estado de oxidación (I) y (0) con una distribución de bipirámide trigonal y octaédrica respectivamente y puenteadas por los ligandos dppm, cloro y carbonilo. La separación entre los dos átomos metálicos es de 2.945(4) Å consistente con la formación de un enlace covalente Rh-Mo (2.59 - 2.96 Å) (172).

El átomo de Rh(I) está enlazado a la diolefina NBD presentando dos distancias $\text{Rh}(\text{C}_5=\text{C}_6)$ y $\text{Rh}(\text{C}_9=\text{C}_8)$ de 2.094(12) y 2.303(10) Å respectivamente, lo cual está de acuerdo con una distorsión de la geometría de bipirámide trigonal, por la diferente naturaleza de los otros tres ligandos CO, Cl y P.

El átomo de rodio (I) está también coordinado a un ligando cloro que actúa puente y a un átomo de fósforo del grupo dppm. La distancia Rh-Cl 2.529 Å es coherente con esta afirmación siendo mucho más corta que la asignada en complejos mononucleares relacionados (173), y del orden de la observada en complejos de dirodio enlazados por cloro puente (174).

La distancia de enlace Rh-P_B de 2.289(3) Å es comparable con la observada en complejos relacionados (24).

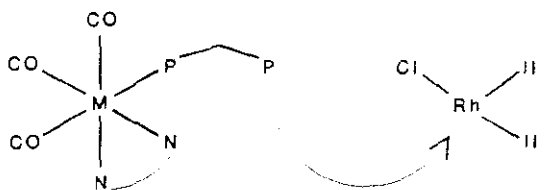
El anillo Mo-Cl-CO-Rh constituye un pseudopiano, lo cual es semejante a lo observado en compuestos de metales del grupo (VI) como ocurre en el complejo $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-PEt}_2)_2]_2$ para el que se ha encontrado la unidad plana bimetálica MoPPMo.

Otro hecho interesante a destacar en la estructura, es que el átomo de molibdeno dirige uno de los ligandos carbonilo C2O2 hacia el átomo de rodio a lo largo del enlace Rh-Mo. La longitud de enlace Rh-C2 2.343(10) Å es más larga que en los complejos homonucleares de rodio 1.956-2.054 Å y ligeramente más larga que la distancia asignada a los grupos CO semipunte 2.200(7) Å en las especies CrRh y MnRh (18, 19). La longitud de enlace Mo-C2 2.070(10) Å está próxima a los valores de CO puente en sistemas de Mo (175, 176). Los ángulos Mo-C2-O2 155.1(9)° y Rh-C2-O2 121.2(8)° respectivamente indican que el grupo C2-O2 está doblado respecto al plano Rh-Mo-C2.

En el complejo la unidad $(\text{CO})_4\text{MoClP}$ muestra una geometría octaédrica distorsionada y comparte una arista con la geometría de bipirámide trigonal observada en la unidad $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{NBD})$. El enlace Rh-Mo está dirigido hacia la mitad de esta arista compartida.

Del estudio de los complejos obtenidos por reacciones de los derivados $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$, con las especies dimeras $[\text{RhCl}(\text{dioléfina})_2]$ podemos destacar los siguientes resultados:

- Se han aislado en todos los casos nuevas especies heterobimetálicas y ambos metales son puenteados por el ligando dppm.
- Los productos obtenidos por reacción de los complejos del tipo $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$, responden al comportamiento esperado en el que dichos compuestos actúan como ligandos P-dadores frente a los complejos de rodio. Las especies heterobimetálicas proceden de la coordinación del complejo de Mo(W) al fragmento $\text{RhCl}(\text{NBD})$ (esquema 1).



Esquema 1

- Enlaces adicionales entre los dos metales y a través de un grupo carbonilo puente son adecuados para justificar la formación de especies de $36e^-$ (figura XXVIII).

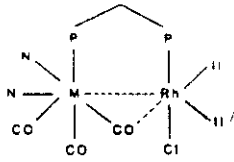


Figura XXVIII

- Por reacción con los derivados $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$ se obtienen compuestos con enlace Rh-M en los que la unidad bimetalica está tripunteada por los ligandos Cl, CO y dppm (figura XXIX). Este resultado está condicionado por la naturaleza insaturada electrónicamente del grupo $M(CO)_4(\eta^1\text{-dppm})$ formada en la apertura del anillo MPP.

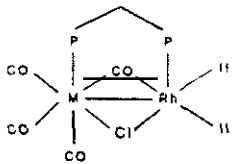


Figura XXIX

B.3.d. Estudio por voltametría cíclica.

Datos relativos a sistemas heterobimetálicos Rh-M puenteados por ligandos PR_2^- hidruro, han señalado que es posible añadir o eliminar electrones dentro del complejo, sin que se produzcan cambios consecuentes de la geometría (164).

De forma previa, en este trabajo investigamos las propiedades electroquímicas del complejo con enlace Rh-Mo, tripuentado por Cl, CO y dppm, cuya estructura está descrita en el apartado II.B.3.c.

La figura XXX, muestra el comportamiento por voltametría cíclica del complejo $[(CO)_3Mo(\mu-Cl)(\mu-CO)(\mu-dppm)Rh(NBD)]$, recogido de una solución - 0.1 mM y 0.2 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en CH_2Cl_2 , destilado y desgasificado, utilizando un electrodo de trabajo de platino y uno de calomelano (SCE) como referencia standard.

En el voltagrama se han observado dos etapas anódicas, y una catódica, en las que en ningún caso se muestra una respuesta directamente asociada en el scan reverso, con unos valores de $E_{p,a}$ de 0.73 V y 1.42 V para las oxidaciones A'_1 y A'_2 respectivamente.

Podemos señalar, que en compuestos de dirodio tripuentados por ligandos hidruros, sin evidencia de enlace metal-metal, el potencial asociado con la oxidación del par $[Rh^{II}/Rh^{III}]^{2+}$ a $[Rh^{III}/Rh^{III}]^{3+}$ presenta valores en el intervalo de 0.23 a 0.32 V dependiendo del solvente (164).

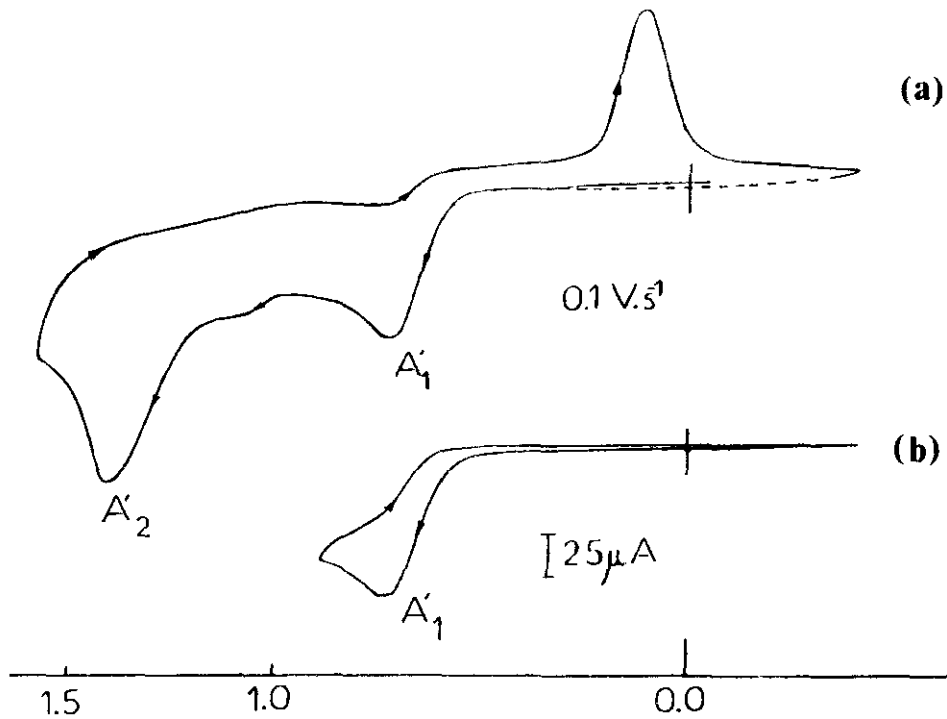


Figura XXX.- Voltograma cíclico del complejo $[(CO)_2Mo(\mu-Cl)(\mu-CO)(\mu-dppm)RhCl(NBD)]$.

Por otra parte, hemos tenido presente datos relativos a complejos de rodio puenteados por el ligando dppm, en los que la unidad Rh_2^{4+} presenta un enlace metal-metal, y adicionalmente iones cloruro coordinados (163).

Así el complejo $[\text{RhCl}_4(\text{dppm})_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}]$ presenta procesos irreversibles de oxidación y reducción a potenciales de 1.44 y -1.18 V, lo que indica la relativa inaccesibilidad para formar la unidad oxidada Rh_2^{5+} o la reducida Rh_2^{3+} , debido al alto valor de los potenciales requeridos para acceder a ellas.

Sin embargo, en el complejo relacionado $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)]_2$, se detecta un proceso de oxidación cuasireversible a potenciales mucho más bajos $E_{1/2} = 0.85$ V, que se atribuye al proceso $\text{Rh}_2^{4+} \rightarrow \text{Rh}_2^{5+}$, y que induce a pensar la facilidad que presentan estos complejos para formar especies monocatiónicas.

Estos resultados pueden servir de referencia a los obtenidos para nuestro caso, en que ambos ligandos dppm y cloro junto con un enlace directo Rh-Mo, están presentes en el complejo bimetalico estudiado.

Las propiedades electroquímicas del complejo estudiado $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$, están caracterizadas por dos procesos de oxidación, ambos irreversibles (figura XXX (a)).

El compuesto presenta una onda de oxidación A'_1 con un valor de potencial $E_{p,a} = 0.73$ V y una segunda también de oxidación A'_2 , a $E_{p,a} = 1.42$ V. Un pico minoritario adicional, está presente a valores de potencial de $E_{p,a} = 1.1$ V.

El valor de $E_{p,a} = 1.42$ V, es consistente con un proceso de oxidación de la especie bimetalica desde $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Mo}]^{1+}$ a $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Mo}^0]^{2+}$, en concordancia con el valor de 1.44 V obtenido para la oxidación $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ de la especie bimetalica antes mencionada (163). Esto sugiere, que el valor del potencial inferior $E_{p,a} = 0.73$ V, puede ser atribuido a la oxidación previa de la especie $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Mo}^0]$ a $[\text{Rh}^{\text{II}}\text{Mo}^0]^{1+}$.

En el scan reverso, la onda a valores de potencial $E_{p,c} = 0.1$ V se atribuye a la reducción del pico formado previamente por oxidación en A'_2 .

En la figura XXX (b), las medidas fueron recogidas en la misma solución, pero cuando el potencial aplicado más alto fue de 0.9 V, en lugar de 1.6 V como en la parte (a). En este caso, el pico a $E_{p,a} = 0.73$ V no se logra hacer más reversible, pero si se logra la desaparición de la onda producida a 0.1 V, lo que confirma la propuesta anterior.

El valor para la oxidación irreversible a 0.73 V en el complejo $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$, comparado con el pico anódico a 0.45 V de la especie $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$, (correspondiente con un proceso cuasireversible), parece indicar una mayor dificultad para los procesos de oxidación del primero, respecto al segundo, consistente con una mayor fortaleza de la unidad bimetalica y una mayor estabilización de las especies de Rh(I).

Es de señalar, que productos decarbonilados de doble sustitución $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ se consiguieron siempre, cuando las reacciones anteriores se llevan a cabo con irradiación de luz ultravioleta. Estos mismos también fueron obtenidos fácilmente en la reacción del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ con los ligandos fosfina $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ en relación molar 1:2, lo cual es consistente con la mayor labilidad del ligando diolefina, respecto a los grupos carbonilos en este tipo de compuestos.

Estudio por espectroscopía IR.

Los espectros infrarrojos de los nuevos productos, tomados en pastilla de KBr, en el rango de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (figuras 33, 36, 39 y 42; tabla IX), ponen en evidencia la ausencia total de bandas de absorción carbonílicas $\nu(\text{CO})$ en su región característica, consistentemente con la formulación propuesta. Fuertes absorciones en el intervalo de $1540\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ se asignan a las vibraciones $\nu(\text{CN})$ del ligando dietilditiocarbamato y ponen de manifiesto la naturaleza quelante de los mismos (113 - 121).

Estudio por resonancia magnética nuclear

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ registrados en disolución de CDCl_3 (figuras 34, 37, 40 y 43; tabla IX), presentan una única señal ancha en el intervalo de δ [26.7-29.1] ppm, no observándose acoplamiento con el átomo de rodio. Por tanto, podemos sugerir que las nuevas especies presentan en disolución rápidos procesos de intercambio de los dos ligandos fosfina coordinados.

Tabla XXIII.- Datos de RMN- ^{31}P (^1H) y ^1H (δ , ppm; J , Hz) de los complejos (4a) y (4b).

Complejo	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$			^1H	
	$\delta(^{31}\text{P})$ dppm	$^d\Delta\delta(^{31}\text{P})$	$^e\Delta\delta'(^{31}\text{P})$	δ NBD	δ dppm
(4a)	^a 22.1 (d, P_A)	43.8	34.1 ^c	3.81 (sa, >C-H)	2.82 (t, CH_2)
	35.6 (dd, P_B)			3.63 (sa, >C-H)	$^2J(\text{H-P}) = 10.5$
	$^2J(\text{P}_A\text{-P}_B) = 76.9$			1.40 (sa, >CH_2)	7.19 - 7.44 (m, C_6H_5)
	$^1J(\text{P}_B\text{-Rh}) = 157.5$				
(4b)	^b 11.9 (d, P_A)	33.6	34.4 ^b	3.82 (sa, >C-H)	2.87 (t, CH_2)
	35.9 (dd, P_B)			3.65 (sa, >C-H)	$^2J(\text{H-P}) = 10.6$
	$^2J(\text{P}_A\text{-P}_B) = 75.1$			1.28 (sa, >CH_2)	7.00 - 7.42 (m, C_6H_5)
	$^1J(\text{P}_B\text{-Rh}) = 160.0$				
	$^1J(\text{P}_A\text{-W}) = 233.0$				

^a En disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$. ^b En disolución de CDCl_3 . ^c En disolución de CD_2Cl_2 .

^d $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = \delta(^{31}\text{P}_{A(\text{Complejo bimetalico RMN})}) - \delta(^{31}\text{P}_{A(\text{dppm libre})})$

^e $\Delta\delta'(^{31}\text{P}) = \delta(^{31}\text{P}_{B(\text{Complejo bimetalico RMN})}) - \delta(^{31}\text{P}_{B(\text{Complejo tetracarbonilico inicial})})$

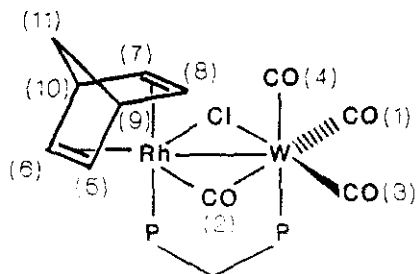
d = doblete, dd = doblete de dobletes, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

Tabla XXIV.- Datos de RMN- ^{13}C (^1H) (δ , ppm; J, Hz) del complejo a (4b).

CO	δ	211.9 (s, C ₂) 207.4 (d, C ₁ , C ₃) 206.1 (d, C ₄)
	J	$^2J(\text{C}_{\text{trans}}-\text{P}_A) = 44.2$ $^2J(\text{C}_{\text{cis}}-\text{P}_A) = 3.9$
NBD	δ	61.8 (d, C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈) 61.1 (m, C ₉ , C ₁₀) 47.6 (s, C ₁₁)
	J	$^1J(\text{C}-\text{Rh}) = 5.4$
dppm	δ	21.7 (dd, CH ₂)
	J	$^1J(\text{C}-\text{P}_B) = 22.5$ $^1J(\text{C}-\text{P}_A) = 12.6$

a En disolución de CDCl₃.

s = singlete, d = doblete, m = multiplete, dd = doblete de dobletes.



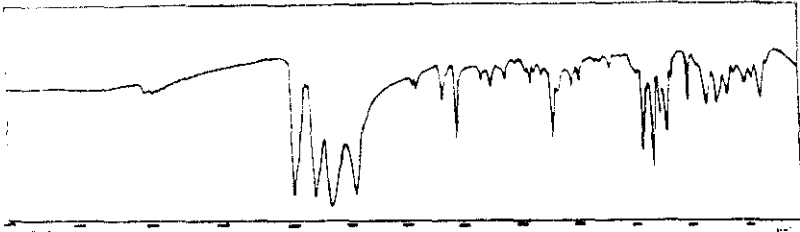


Figura 83.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

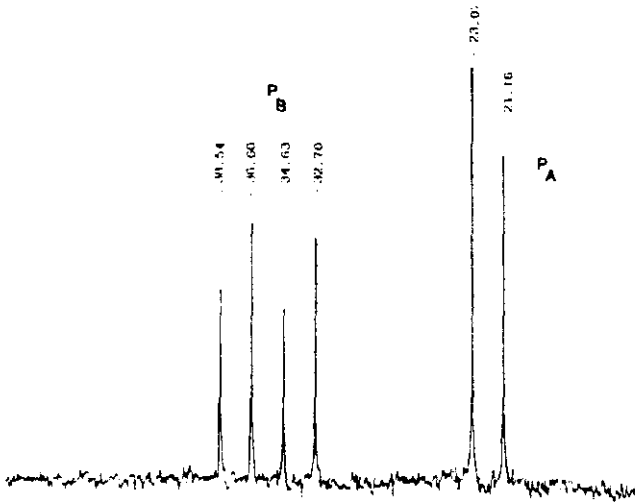


Figura 84.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

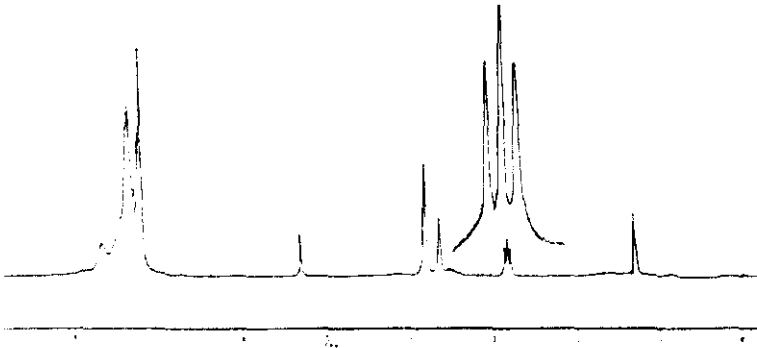


Figura 85.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

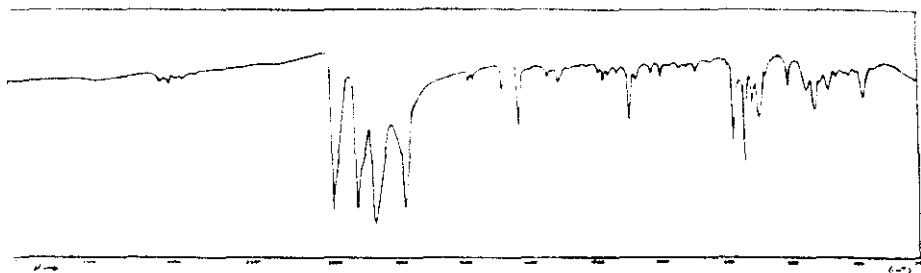


Figura 86.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

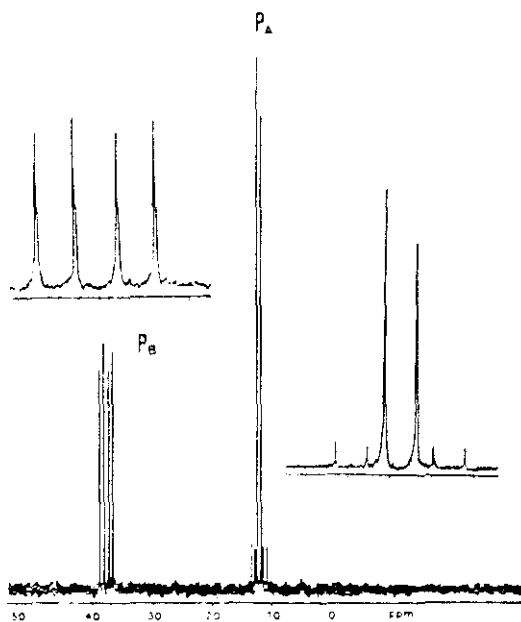


Figura 87.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

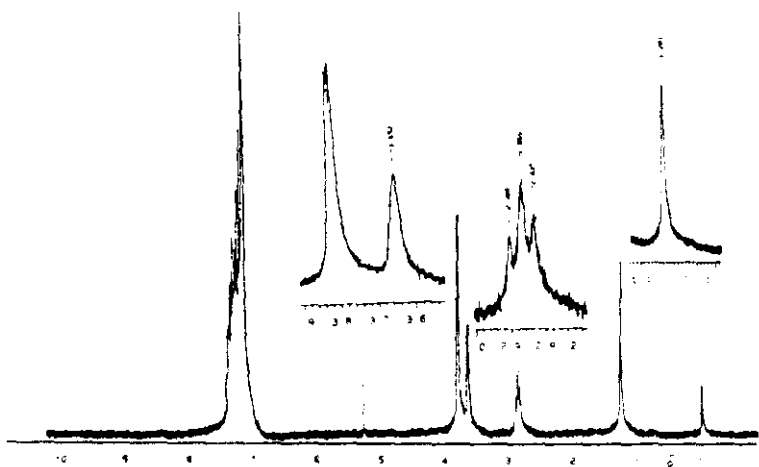


Figura 88.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

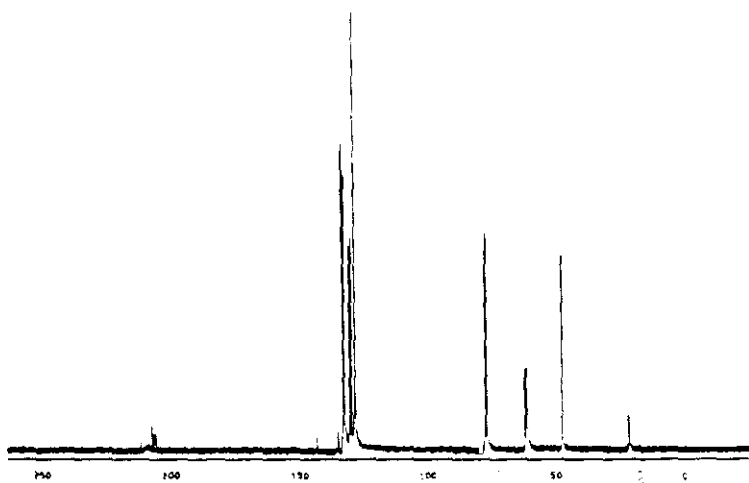


Figura 89.- Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{CO})_3\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

C. Preparación y estudio de los complejos heterobimetálicos Rh-M (M = Mo, W), obtenidos por reacción de los compuestos $[\text{RhCl}(\text{diolefina})]_2$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$.

C.1. Consideraciones previas.

Se ha descrito en el apartado II.B.3, que las reacciones entre las especies $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ (M = Mo, W) y $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$, conducen a la formación de nuevos complejos bimetalicos, en los que adicionalmente al enlace Rh-M, existen tres grupos puente, CO, Cl y dppm. Este hecho, ha suscitado nuestro interés acerca de la viabilidad de formar especies relacionadas sin que exista el ligando dppm, que en principio se postula como el origen de la interacción del fragmento RhClNBD , procedente del compuesto dimérico de rodio, con el derivado metálico tetracarbonílico.

Ante esta consideración, se estudia la posibilidad de utilizar como complejos de partida los derivados $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$ (M = Mo, W; NN = phen, bipy), en reacciones análogas para formar especies bimetalicas, que deberían ser asistidas sólo por grupos carbonilo o cloro puente. Esta hipótesis, se postula en base a la baja tendencia que presentan los referidos complejos tetracarbonílicos, a la apertura del anillo MNN, fuertemente estabilizado por efecto quelato.

Esta propuesta supondría una nueva vía de preparación de las deseadas especies bimetalicas heteronucleares.

Se describe en este apartado, el estudio de los productos obtenidos por reacción de los mencionados complejos de $18e^-$: $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$, con los complejos diméricos $[\text{RhCl}(\text{diolefina})]_2$ (diolefina = NBD, COD).

C.2. Reacciones de los complejos $[\text{RhCl}(\text{diolefina})_2]$ (diolefina = NBD, COD) y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$ (M = Mo, W ; NN = phen, bipy).

Obtención de los complejos $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{diolefina})]$.

La reacción en acetona de los compuestos $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$ (M = Mo, W ; NN = phen, bipy) y $[\text{RhCl}(\text{NBD})_2]$ en relación molar 1:2, ha dado lugar a la formación de sólidos diamagnéticos de color granate, que precipitan del medio. En todos los casos se pudo observar el desprendimiento de CO en el transcurso de la reacción.

Los productos aislados, fueron caracterizados en función de sus datos analíticos y espectroscópicos (IR, RMN- ^1H , masas) como las especies $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$ (M = Mo NN = phen (5a); M = Mo NN = bipy (5b); M = W NN = phen (5c); M = W NN = bipy (5d)).

Cuando la reacción se lleva a cabo en relación molar 1:1, adicionalmente a los compuestos mencionados, se forman otros productos cristalinos, en forma de agujas de color naranja, que se han identificado como las especies catión-anión $[\text{Rh}(\text{NBD})(\eta^2\text{-NN})]^+ [\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$ ya descritas en la bibliografía (173, 177, 178).

Los nuevos compuestos son estables al aire en estado sólido durante varias semanas. Sin embargo, en contacto con los disolventes, presentan una clara evolución, la cual es más rápida en ausencia de nitrógeno y a temperatura ambiente.

Los compuestos manifiestan una solubilidad muy baja en la mayor parte de los disolventes comunes, lo cual dificulta su estudio posterior. No obstante, la solubilidad en

CD_2Cl_2 , fue suficiente para la obtención de una resolución adecuada en los espectros de RMN- ^1H , registrado a -20°C y bajo N_2 .

Se ha verificado el contenido de los metales presentes en el complejo por fluorescencia de Rayos-X, la cual ha indicado una relación metálica Rh/M, 1/1. La identificación del cloro en los compuestos fue realizada a través de la misma técnica.

C.2.a. Estudio y caracterización de los compuestos obtenidos (IR, RMN- ^1H , espectrometría de masas).

Espectroscopía IR.

Se han registrado los espectros IR de los cuatro compuestos en pastillas de KBr, en la región de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (figuras 90, 92, 94 y 96, tabla XXVIII).

En la región de tensión carbonílica, se observan tres fuertes bandas $\nu(\text{CO})$ a valores del orden $1900, 1800$ y 1780 cm^{-1} . El patrón de estas tres absorciones, es característico de especies tricarbonílicas hexacoordinadas de Mo(W), para las que se ha propuesto habitualmente una distribución fac de los tres grupos carbonilo (78).

En todos los casos, el valor correspondiente a la absorción que aparece a frecuencias más bajas $< 1800\text{ cm}^{-1}$, es coherente con una asignación semipunte de grupos CO, de forma análoga a la observada y confirmada mediante la resolución de la estructura cristalina de uno de los derivados Rh-Mo descritos anteriormente (apartado II.B.3).

El otro hecho significativo en los espectros de los compuestos, procede de la presencia de bandas a $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a la vibración $\beta(\text{CH})$ del ligando olefinico NBD y cuya posición es representativa de la naturaleza π coordinada (112).

También están presentes las fuertes y características absorciones de los ligandos NN = phen y bipy atribuidas a las vibraciones $\gamma(\text{CH})$, hecho especialmente significativo en la región de $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Como ya hemos mencionado reiteradamente, en la región de bajas frecuencias no se observan claramente bandas que puedan ser atribuidas a las vibraciones $\nu(\text{RhCl})$. Sin embargo, este hecho no es representativo de la ausencia de dicho ligando, ya que comúnmente en los sistemas heteronucleares conteniendo enlaces Rh-Cl, no se ha podido observar dichas absorciones debido a la débil intensidad de las mismas (50, 159).

RMN-¹H

Se han registrado los espectros de RMN-¹H de los nuevos compuestos, en disolución saturada de CD_2Cl_2 a -20° C y en tubo sellado bajo N_2 , condiciones necesarias para la obtención de resultados adecuados (figuras 91, 93, 95 y 97, tabla XXIX).

En todos los casos, el hecho estructuralmente más significativo deriva de la presencia de tres señales en el intervalo de δ [4.1-1.2] ppm, correspondientes a los tres tipos de protones, metilénicos, metínicos y olefínicos del ligando NBD. La aparición de una única señal para los protones de los dos dobles enlaces, justifica su equivalencia química.

Adicionalmente se pueden observar las señales aromáticas correspondientes a los ligandos NN.

Espectrometría de masas.

Se han registrado por el método FAB, los espectros de masas de las especies $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$ y $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$, con objeto de obtener una mayor información de las nuevas especies bimetalicas estudiadas.

En ningún caso fue posible observar el pico correspondiente al ión molecular. No obstante, sí se obtienen picos correspondientes a la fragmentación de la molécula, que implican la unidad bimetalica RhM y que justifican su presencia en el compuesto (tabla XXVII).

Tabla XXVII.- Relación m/z de los picos más representativos y asignación de los mismos para los compuestos $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$ (5a) y $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$ (5d).

(5a)		(5d)	
m/z	Fragmento	m/z	Fragmento
497	$(\text{CO})_3\text{phenMoClRh}$	423	$(\text{CO})_3\text{bipyW}$
414	phenMoClRh	368	$(\text{CO})\text{bipyW}$
353	MoClCORhNBD	341	bipyW
290	MoRhNBD	258	RhClCONBD
180	phen	156	bipy

Reacciones análogas a las anteriormente comentadas en las que se ha utilizado como compuesto de partida el complejo dimérico $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, han dado lugar a nuevos compuestos heterobimetálicos formulados como las especies del tipo $\{(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})\}$ ($\text{M} = \text{Mo NN} = \text{phen}$ (5e); $\text{M} = \text{Mo NN} = \text{bipy}$ (5f); $\text{M} = \text{W NN} = \text{phen}$ (5g); $\text{M} = \text{W NN} = \text{bipy}$ (5h)). Los productos son sólidos microcristalinos de color granate, estables en estado sólido y también de muy baja solubilidad en los disolventes comunes.

Su caracterización se ha obtenido por métodos análogos a los comentados anteriormente y las mismas deducciones ya establecidas para los complejos relacionados con NBD, son también válidas para estos derivados (figuras 98 - 105, tablas XXX y XXXI).

La única diferencia significativa con los anteriores, deriva de la observación en sus espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$, de dos señales a 5.58 y 4.50 ppm correspondientes a los protones olefínicos que justifican su naturaleza no equivalente.

En relación con estos resultados hemos de señalar, que a través de los datos de la bibliografía encontramos que en los complejos planocuadrados de Rh(I) del tipo $[\text{RhCl}(\text{diolefina})\text{L}]$, la equivalencia química de los protones olefínicos parece ser dependiente de la naturaleza del ligando L. No obstante, la situación en que dichos protones son equivalentes, es la comúnmente encontrada en los complejos que contienen NBD como ligando diolefínico contrariamente a lo observado cuando es COD (168 - 171). Estos resultados son coherentes con los obtenidos en nuestros casos.

Sobre la base del conjunto de los resultados expuestos, hemos establecido una serie de deducciones que permiten sugerir una posible estructura para los nuevos compuestos bimetalicos.

- Así se propone una distribución plana para el entorno del átomo de rodio, constituida por el ligando diolefinico NBD bidentado, un grupo CO puente y el átomo de cloro ocupando la cuarta posición de coordinación. Por otra parte, el entorno del Mo(W), está constituido por el ligando bidentado NN dador, y tres grupos CO, uno de los cuales debe estar dirigido hacia el átomo de rodio dando lugar a la unión puente o semipuente.

- Bajo estas premisas, cada centro metálico presentaría una configuración de $15e^-$ no estable, por lo cual se propone lógicamente, que el ligando cloro actúe puente entre ambos metales a la vez que se establece un enlace heteronuclear Rh-M. De esta forma se obtendría una especie bimetalica de $34e^-$ con una distribución del tipo de la representada en la figura XXXI. La formación de la unidad bimetalica, en la que el átomo de cloro procedente del complejo dimérico de rodio actúa como puente, se explica en términos de la cesión de un par de electrones a la especie insaturada $Mo(CO)_3(\eta^2-NN)$, procedente de la eliminación de un grupo carbonilo.

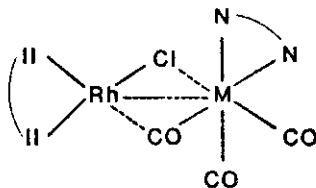


Figura XXXI

No obstante, sólo la resolución de la estructura cristalina podría confirmar la propuesta anterior. Sin embargo, reiterados intentos en la obtención de cristales han resultado infructuosos, lo cual no elimina la consecución de este objetivo.

Como resultado general queremos señalar, que en todas las reacciones estudiadas en la que hemos utilizado como sustrato de Rh(I) los complejos $[\text{RhCl}(\text{diolefina})_2]$ y como derivados de metales del grupo (VI) los complejos $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$, $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$, se forman los sistemas bimetalicos con enlace metal-metal en los que permanece la unidad Rh-M puenteada por un grupo carbonilo.

Dicha unidad puede presentar ligandos puente adicionales como dppm y cloro. El grupo dppm actúa puente en todos los casos en los que está presente en el compuesto de partida, mientras que la naturaleza puenteante del cloro, queda restringida a los casos en que se produce una insaturación coordinativa sobre el átomo de Mo(W). Esto es producido tanto por la apertura de un anillo PP, como ocurre en los complejos $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, o por la pérdida de un ligando CO de las especies $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$.

De forma global, en la figura XXXII, se resumen los tres tipos de unidades bimetalicas obtenidas, así como los sustratos iniciales que dan origen a las mismas.

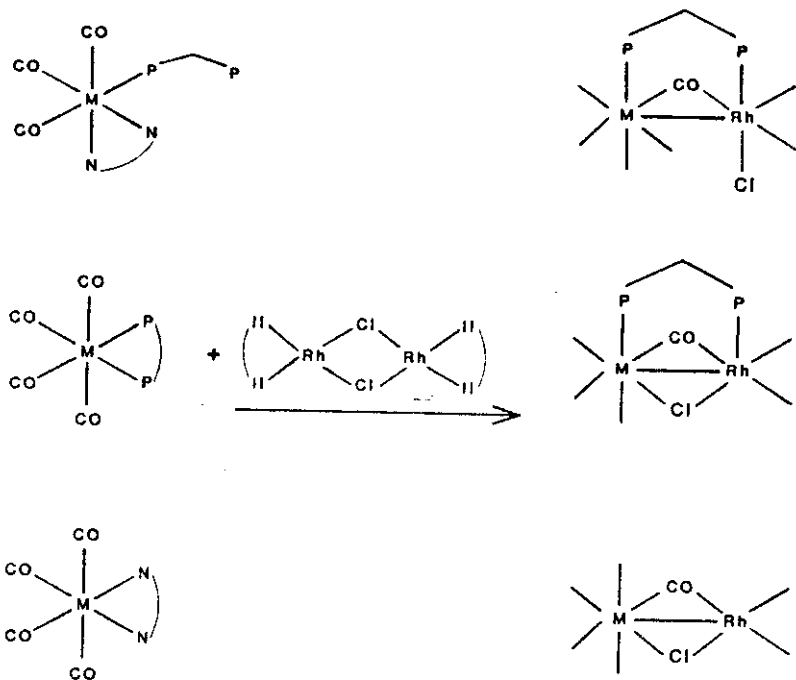


Figura XXXII

Tabla XXVIII.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}) de los complejos
 $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Cl})\text{Rh}(\text{NBD})]$ (5a, 5b, 5c, 5d).

Complejo		CO	NBD	NN	
M	NN	$\nu(\text{CO})$	$\beta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CC})$	$\gamma(\text{CH})$
Mo	phen (5a)	1910 mf 1805 h 1785 mf	1305 m	1425 f	850 f 725 f
Mo	bipy (5b)	1897 mf 1795 h 1775 mf	1302 m	1460 f 1430 f	750 f 720 m
W	phen (5c)	1900 mf 1795 h 1775 mf	1300 m	1420 f	840 f 720 m
W	bipy (5d)	1890 mf 1785 h 1765 mf	1305 m	1462 f 1432 f	758 f 725 m

mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, h = hombro

Tabla XXIX.- Datos de RMN-¹H (δ ppm; J, Hz) de los compuestos (5a), (5b), (5c), (5d).

Complejo	^a δ (¹ H)		
	NBD	NN	
(5a)	4.06 (sa, >C-H)	9.36 (dd, H ₁)	³ J(H ₁ -H ₂) = 5.1
	3.85 (sa, >C-H)	8.49 (dd, H ₃)	³ J(H ₂ -H ₃) = 8.2
	1.32 (sa, >CH ₂)	7.97 (s, H ₄)	⁴ J(H ₁ -H ₃) = 1.5
		7.82 (dd, H ₂)	
(5b)	4.03 (sa, >C-H)	9.03 (d, H ₁)	³ J(H ₁ -H ₂) = 4.9
	3.82 (sa, >C-H)	8.11 (d, H ₄)	⁴ J(H ₁ -H ₃) = 1.4
	1.30 (sa, >CH ₂)	7.97 (dd, H ₃)	³ J(H ₃ -H ₄) = 8.0
		7.49 (dd, H ₂)	³ J(H ₂ -H ₃) = 8.0
(5c)	4.03 (sa, >C-H)	9.43 (dd, H ₁)	³ J(H ₁ -H ₂) = 5.1
	3.84 (sa, >C-H)	8.53 (dd, H ₃)	³ J(H ₂ -H ₃) = 8.2
	1.30 (sa, >CH ₂)	7.99 (s, H ₄)	⁴ J(H ₁ -H ₃) = 1.4
		7.85 (dd, H ₂)	
(5d)	4.03 (sa, >C-H)	9.11 (dd, H ₁)	³ J(H ₁ -H ₂) = 5.6
	3.83 (sa, >C-H)	8.13 (d, H ₄)	⁴ J(H ₁ -H ₃) = 0.9
	1.38 (sa, >CH ₂)	8.01 (dd, H ₃)	³ J(H ₃ -H ₄) = 8.6
		7.51 (dd, H ₂)	³ J(H ₂ -H ₃) = 8.6

^a En disolución de CD₂Cl₂ a -20° C.

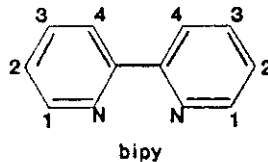
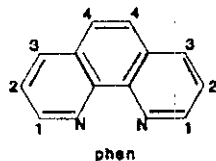


Tabla XXX.- Datos de espectroscopía IR (KBr, cm^{-1}) de los compuestos
 $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$ (5e, 5f, 5g, 5h).

Complejo		CO	COD	NN	
M	NN	$\nu(\text{CO})$	$\beta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CC})$	$\gamma(\text{CH})$
Mo	phen (5e)	1925 mf 1815 h 1790 mf	1525 m 1300 m	1425 m	855 f
Mo	bipy (5f)	1915 mf 1815 h 1795 mf	1530 d 1310 m	1465 m 1445 m	765 f
W	phen (5g)	1915 mf 1805 h 1780 mf	1530 m 1305 m	1425 m	855 f
W	bipy (5h)	1890 mf 1800 h 1775 mf	1530 d 1310 m	1465 m 1435 m	760 f

mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, h = hombro, d = débil.

Tabla XXXI.- Datos de RMN-¹H (δ ppm; J, Hz) de los compuestos (5e), (5f), (5g), (5h).

Complejo	^a δ (¹ H)	
	COD	NN
(5e)	5.58 (sa, >C-H)	7.96 - 9.49 (m)
	4.54 (sa, >C-H)	
	2.51 (sa, >CH ₂)	
	1.91 (sa, >CH ₂)	
(5f)	5.58 (sa, >C-H)	7.94 - 9.16 (m)
	4.50 (sa, >C-H)	
	2.49 (sa, >CH ₂)	
	1.85 (sa, >CH ₂)	
(5g)	5.58 (sa, >C-H)	7.85 - 9.57 (m)
	4.48 (sa, >C-H)	
	2.48 (sa, >CH ₂)	
	1.88 (sa, >CH ₂)	
(5h)	5.58 (sa, >C-H)	7.96 - 9.21 (m)
	4.46 (sa, >C-H)	
	2.48 (sa, >CH ₂)	
	1.85 (sa, >CH ₂)	

^a En disolución de CDCl₃ a temperatura ambiente.
 sa = singlete ancho, m = multiplete.

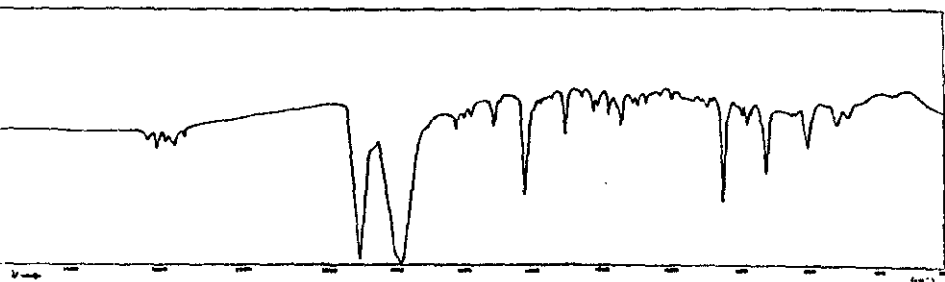


Figura 90.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

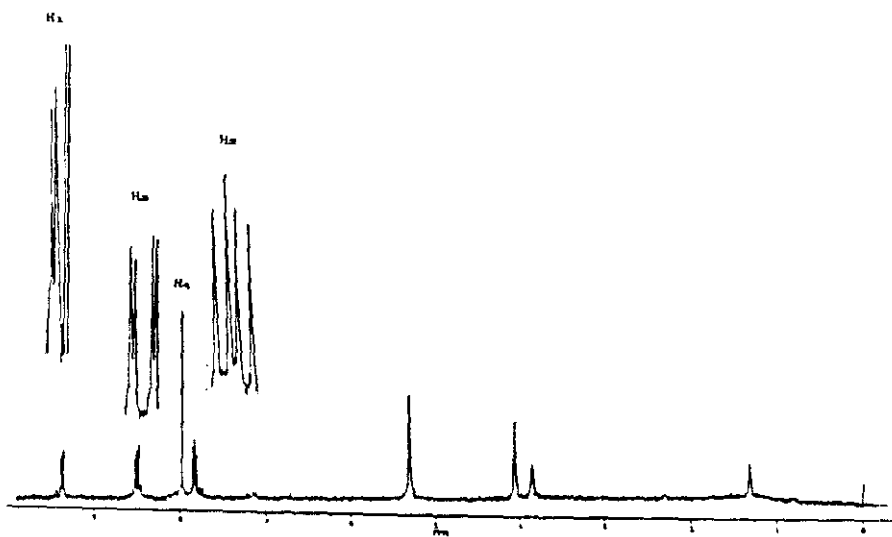


Figura 91.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

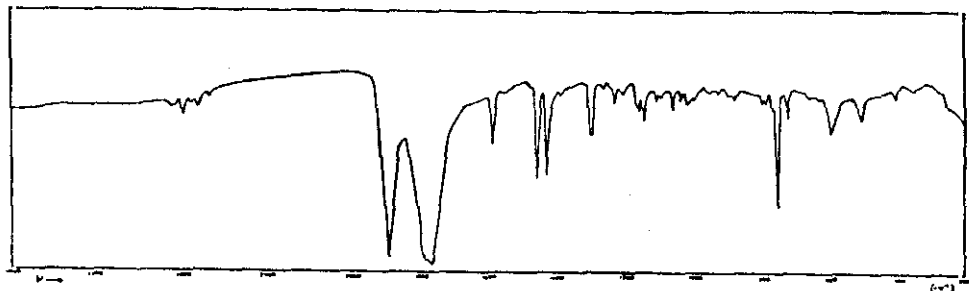


Figura 92.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

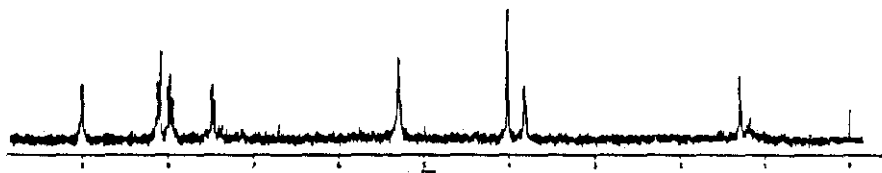


Figura 93.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

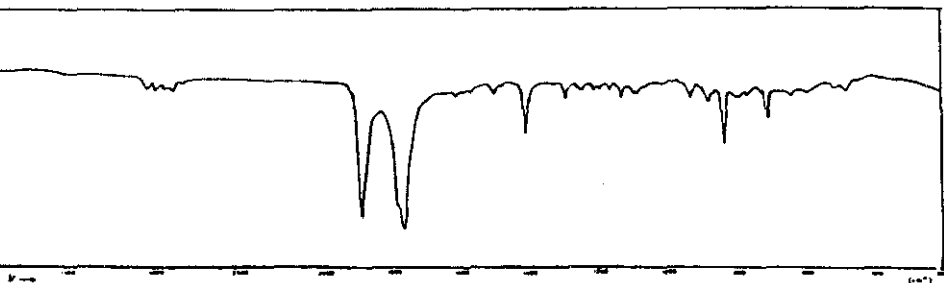


Figura 94.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

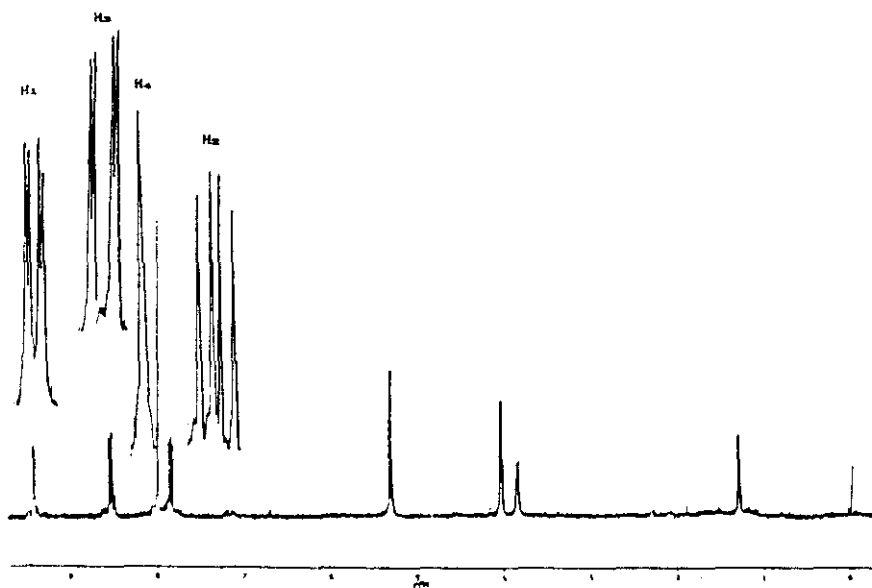


Figura 95.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

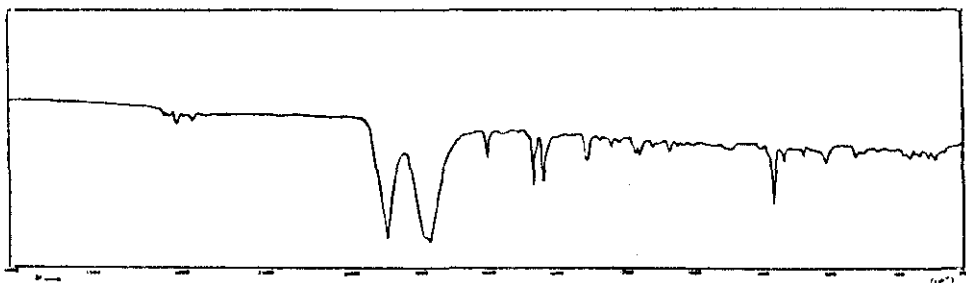


Figura 96.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

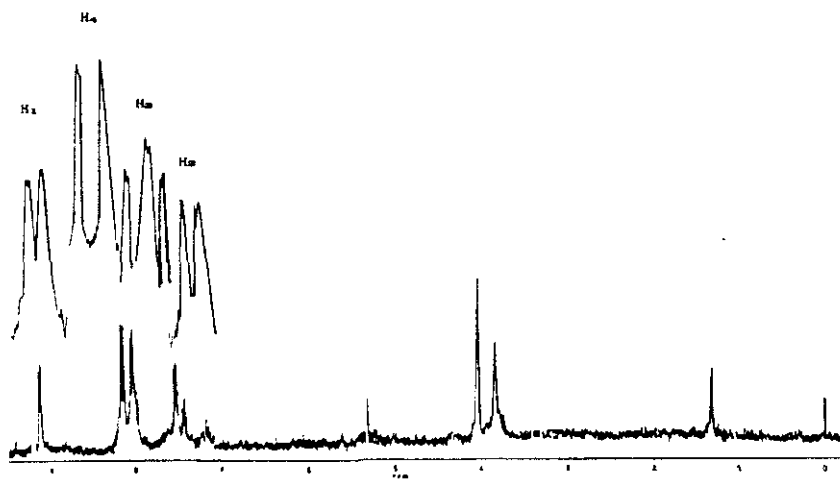


Figura 97.- Espectro de RMN^{-1}H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

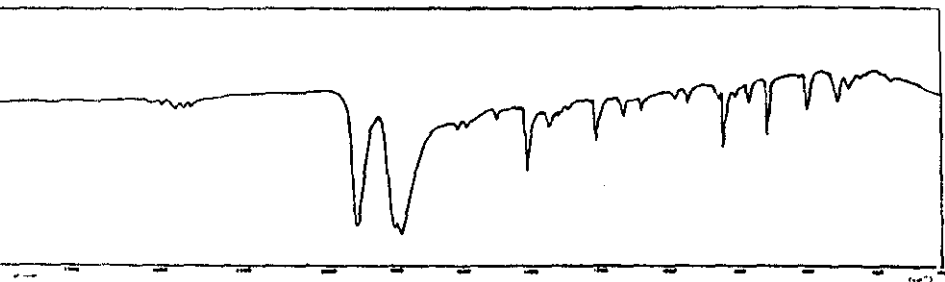


Figura 98.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.



Figura 99.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

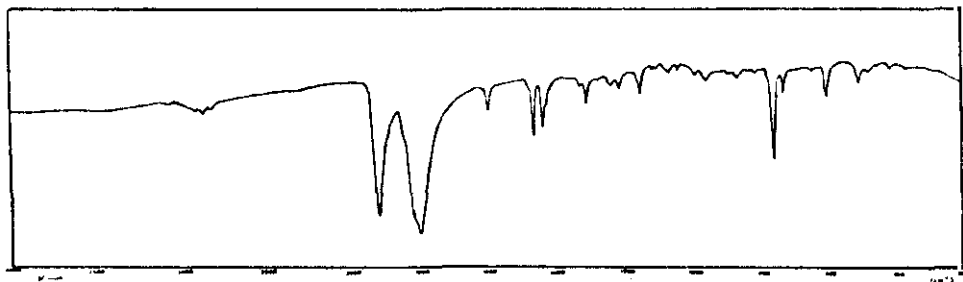


Figura 100.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.



Figura 101.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

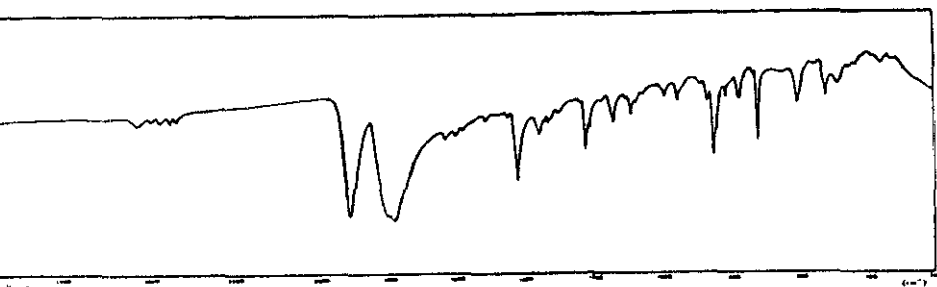


Figura 102.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

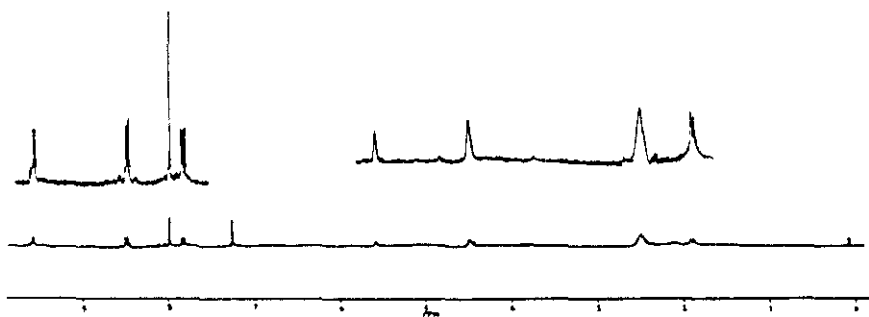


Figura 103.- Espectro de RMN^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

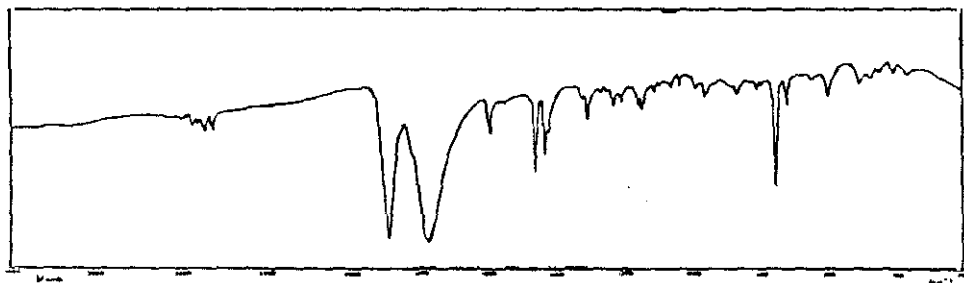


Figura 104.- Espectro IR del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.



Figura 105.- Espectro de RMN- ^1H del complejo $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

III. PARTE EXPERIMENTAL.

A. Técnicas de caracterización.

A.1. Análisis elemental.

La determinación del contenido en C, H y N de las nuevas especies se ha realizado por los métodos standard de microanálisis elemental orgánico en los laboratorios de la casa "Elemental Micro-Analysis Ltd." de Devon (Gran Bretaña).

El contenido de los metales presentes en los complejos, así como la identificación del cloro, se ha verificado por fluorescencia de Rayos-X.

A.2. Medidas de conductividad.

Las medidas de conductividad se han realizado a temperatura ambiente en un conductímetro Philips PR9500, con una célula de medida PR9512/00, en disolución de acetona $10^{-3}M$.

A.3. Medidas de susceptibilidad magnética.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han realizado en una balanza magnética con criostato Oxford Instruments Ltd. y electroimán tipo EAF 16NC Drusch and Cía., siguiendo el método Faraday. La fuente de alimentación de 90 A consigue entre las piezas polares del electroimán un valor de $HdH/dx = 30 \text{ Kg}^2\text{cm}^{-1}$. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos a partir de dichas medidas realizadas en las especies bimetalicas, han puesto de manifiesto en todo caso, el carácter diamagnético de las muestras, razón por la cual se omite este resultado en cada uno de los apartados.

A.4. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros IR se han registrado en la región comprendida entre 4000-200 cm^{-1} , en espectrofotómetros Perkin-Elmer 325 Y Perkin-Elmer 1300.

Las muestras han sido preparadas en pastilla de KBr y en algunos casos en disolución de CH_2Cl_2 , utilizando una célula de 0.05 mm.

A.5. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de RMN- ^{31}P , ^1H y ^{13}C se han registrado en un aparato Varian XL-300, trabajando a 121.42 MHz para ^{31}P , 299.95 MHz para ^1H y 75.43 MHz para ^{13}C , con TMS como referencia interna para ^1H y ^{13}C , y H_3PO_4 85 % como externa para ^{31}P . En algunos casos se han registrado espectros de RMN- ^1H en un aparato Perkin-Elmer R12, operando a 60 y 90 MHz.

Los espectros de RMN a baja temperatura se han recogido en un espectrofotómetro Bruker-300. Las medidas fueron realizadas en la Universidad de Brest (Francia).

Los disolventes empleados han sido CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CD_2Cl_2 y $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$.

Los espectros de RMN- ^{13}C y ^{31}P han sido registrados con desacoplamiento protónico.

A.6. Difracción de Rayos-X.

Las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$ y $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})]$ han sido resueltas en el laboratorio de Rayos-X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, con un difractor automático Enraf-Nonius CAD4.

A.7. Espectrometría de masas.

Los espectros de masas se han registrado en la Universidad de Brest (Francia).

A.8. Voltametría cíclica.

Las medidas de voltametría se han llevado a cabo con un generador de funciones programable A 305 HQ, conectado a un potencióstato AMEL 552. Las curvas voltamétricas se obtuvieron mediante un registrador RIKEN-DENSHI F-35, X-Y. Todos los experimentos fueron realizados bajo atmósfera de argón.

B. Productos de partida.**B.1. Disolventes.**

Todos los disolventes empleados han sido suministrados por las firmas comerciales Merck, Panreac y Fluka.

B.2. Productos de partida comerciales.**B.2.a. Hexacarbonilos de Mo(0) y W(0).**

Productos distribuidos por la casa Merck.

B.2.b. Ligandos.

- Dietilditiocarbamato sódico: producto comercial de la casa Probus.
- Dimetilditiocarbamato sódico: Producto de la casa Fluka.
- 1,10-fenantrolina: producto de la casa Scharlau.
- 2,2'-bipiridina: producto de la casa Fluka.
- Bis(difenilfosfino)metano: producto de la firma Aldrich.
- Fosfinas arílicas parasustituídas $P(4-XC_6H_4)_3$ ($X = Cl, F, CH_3, CH_3O$): producto de la firma Maybridge.

B.3. Síntesis de productos de partida.**B.3.a. Preparación del complejo $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$.**

El compuesto se ha sintetizado, según el método de Abel y col. (179), por reacción de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con 2,5-norbornadieno, en etanol a reflujo.

B.3.b. Preparación del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$.

El producto se ha obtenido según la referencia (180).

B.3.c. Preparación del ligando metilxantato potásico.

Se ha preparado según la referencia (181).

B.3.d. Preparación de los complejos $\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN} = \text{phen}, \text{bipy}$).

Los productos $\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{NN} = \text{phen}, \text{bipy}$) se han obtenido por reacción del hexacarbonilo metálico y el ligando NN-dador, según los procedimientos descritos en la bibliografía (67, 69).

B.3.e. Preparación de los complejos $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($M = \text{Mo, W}$; $\text{NN} = \text{phen, bipy}$).

Los productos $[M(CO)_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ ($M = \text{Mo, W}$; $\text{NN} = \text{phen, bipy}$) se han obtenido por reacción de los complejos $[M(CO)_4(\eta^2\text{-NN})]$ y dppm en acetona o xileno a reflujo (78, 79).

B.3.f. Preparación del complejo $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$.

Los productos $[M(CO)_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($M = \text{Mo, W}$) se han obtenido a partir de Mo(CO)_6 y dppm (158).

C. Preparación de los compuestos.

C.1. Consideraciones generales.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, mediante técnicas de Schlenk. Los disolventes utilizados fueron previamente destilados y degaseados.

C.2. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{NBD})]$.

C.2.a. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$.

A una suspensión en acetona (20 ml) de 60 mg (0.130 mmol) del complejo bis-(1,5-norbornadieno)-di- μ -cloro dirrodio (I) $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ se añaden 58.58 mg (0.260 mmol) de dietilditioicarbamato de sodio. Posteriormente se filtra para eliminar el NaCl formado y el filtrado se lleva a sequedad por concentración a presión reducida. El sólido amarillo obtenido, se lava con agua desgasificada y se seca a vacío.

Rendimiento: 60 %.

$$\Lambda_m = 5.0 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 42.25 %H 5.10 %N 3.79)

Calculado (%C 42.00 %H 5.24 %N 4.07).

En las figuras 1 y 2 (apartado II.A.1.b) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.2.b. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{NBD})]$.

Se obtiene por la misma vía que el complejo anterior a partir de 60 mg (0.130 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y 44.23 mg (0.260 mmol) de $\text{NaS}_2\text{CNM}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$.

Rendimiento: 65 %.

$$\Lambda_m = 5.0 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 37.87 %H 4.67 %N 4.44)

Calculado (%C 38.10 %H 4.48 %N 4.40).

En las figuras 3 y 4 (apartado II.A.1.b) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.2.c. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{NBD})]$.

A una solución en tolueno (30 ml) de 60 mg (0.130 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ se adicionan 38.01 mg (0.260 mmol) de KS_2COMe . La mezcla de reacción se agita durante 15 minutos y se filtra para eliminar el KCl formado. Por evaporación del disolvente se obtiene un aceite que se redisuelve en diclorometano. La adición de una mezcla de éter etílico/n-hexano frío (40 ml) conduce a la precipitación de un sólido granate que se aísla por filtración, se lava con $\text{Et}_2\text{O}/\text{n-hexano}$ y se seca al vacío.

Rendimiento: 50 %.

$$\Lambda_m = 5.3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 35.42 %H 3.60)

Calculado (%C 35.77 %H 3.64).

En las figuras 5 y 6 (apartado II.A.1.b) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.3. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})_2]$.

C.3.a. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$.

Esta especie dicarbonílica, obtenida anteriormente por F. A. Cotton y J. A. McCleverty (110), ha sido preparada con mayor rendimiento por otra nueva vía de síntesis.

El compuesto se obtiene burbujeando monóxido de carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica en una disolución de acetona (30 ml) del complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$. El color de la disolución cambia de amarillo a naranja intenso. De la disolución resultante, después de eliminado el disolvente, se obtiene un sólido rojo-naranja, que se aísla por filtración, se recristaliza de n-pentano y se seca al vacío.

Rendimiento: 75 %.

Análisis: Encontrado (%C 46.63 %H 3.27 %N 4.62)

Calculado (%C 46.92 %H 3.25 %N 4.56).

C.3.b. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2]$.

El complejo se obtiene por un procedimiento similar al anterior y coincide con el descrito por F. A. Cotton y J. A. McCleverty (110).

Rendimiento: 70 %.

Análisis: Encontrado (%C 20.92 %H 2.20 %N 5.05)

Calculado (%C 21.51 %H 2.15 %N 5.01).

C.3.c. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2]$.

Una disolución de 60 mg (0.198 mmol) del compuesto $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{NBD})]$ en tolueno (30 ml) se hace reaccionar con monóxido de carbono, burbujeando el gas en condiciones ambientales. El color de la disolución cambia de naranja a granate. El residuo obtenido por evaporación del disolvente se recristaliza de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -hexano y se seca al vacío.

Rendimiento: 50 %.

$$\Lambda_m = 4.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 17.80 %H 1.12)

Calculado (%C 18.05 %H 1.12).

En las figuras 7 y 8 (apartado II.A.1.c) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.4. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$.

C.4.a. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Procedimiento general.

Todos los compuestos se han obtenido a partir de 60 mg (0.195 mmol) de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$, disueltos en 30 ml de acetona con la cantidad estequiométrica (0.195 mmol) de la fosfina correspondiente (X = Cl, 71.21 mg; X = F, 61.64 mg; X = CH_3 , 59.31 mg; X = CH_3O , 68.67 mg). La disolución se agita durante 1 h y a continuación se concentra a presión reducida hasta la eliminación del disolvente, dando origen a un aceite,

que se logra romper por agitación a vacío. El sólido formado se recristaliza de acetona/Et₂O-hexano y se seca a vacío.

C.4.a.1 **[Rh(S₂CNEt₂)(CO)(P(4-ClC₆H₄)₃)]**.

Sólido de color ocre.

Rendimiento: 70 %.

$$\Lambda_m = 3.8 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 44.45 %H 3.80 %N 2.10)

 Calculado (%C 44.71 %H 3.41 %N 2.17).

En las figuras 9, 10 y 11 (apartado II.A.1.d) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.4.a.2 **[Rh(S₂CNEt₂)(CO)(P(4-FC₆H₄)₃)]**.

Sólido de color ocre.

Rendimiento: 75 %.

$$\Lambda_m = 1.1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 49.63 %H 3.79 %N 2.71)

 Calculado (%C 48.42 %H 3.69 %N 2.35).

En las figuras 12, 13 y 14 (apartado II.A.1.d) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.4.a.3 $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

Sólido de color amarillo. Se obtiene en forma de cristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina.

Rendimiento: 78 %.

$$\Lambda_m = 9.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 55.63 %H 5.69 %N 2.64)

Calculado (%C 55.39 %H 5.31 %N 2.40).

En las figuras 15, 16 y 17 (apartado II.A.1.d) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.4.a.4 $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Sólido de color amarillo.

Rendimiento: 73 %.

$$\Lambda_m = 8.9 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 50.81 %H 5.40 %N 2.82)

Calculado (%C 51.37 %H 4.91 %N 2.21).

En las figuras 18, 19 y 20 (apartado II.A.1.d) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.4.b. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$.Procedimiento general de síntesis.

Los compuestos se obtienen por el mismo procedimiento anterior a partir de 60 mg (0.215 mmol) de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})_2]$ y la cantidad estequiométrica (0.215 mmol) de la fosfina correspondiente (X = F, 67.97 mg; X = CH_3O , 75.71 mg).

C.4.b.1 $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Sólido de color ocre.

Rendimiento: 70 %.

$$\Lambda_m = 0.4 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 45.94 %H 3.21 %N 2.42)

Calculado (%C 46.58 %H 3.17 %N 2.46).

En las figuras 21, 22 y 23 (apartado II.A.1.d) se recogen los espectros IR y de RMN.

C.4.b.2 $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Sólido de color amarillo.

Rendimiento: 73 %.

$$\Lambda_m = 1.39 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 48.60 %H 4.49 %N 2.71)

Calculado (%C 49.77 %H 4.47 %N 2.32).

En las figuras 24, 25 y 26 (apartado II.A.1.d) se recogen los espectros IR y de RMN del compuesto.

C.4.c. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-X}\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$.

Procedimiento general de síntesis.

La síntesis se lleva a cabo como en los casos anteriores, a partir de 60 mg (0.225 mmol) de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})_2]$ y la cantidad estequiométrica (0.225 mmol) de la fosfina correspondiente ($\text{X} = \text{F}$, 71.13 mg; $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$, 79.24 mg).

C.4.c.1 $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Sólido de color ocre.

Rendimiento: 58 %.

$$\Lambda_m = 4.15 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 43.01 %H 2.68)

Calculado (%C 43.31 %H 2.70).

Las figuras 27, 28 y 29 (apartado II.A.1.d) muestran los espectros IR y de RMN.

C.4.c.2 $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{COMe})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Sólido de color amarillo.

Rendimiento: 55 %.

$$\Lambda_m = 1.63 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$$

Análisis: Encontrado (%C 48.21 %H 4.05)

Calculado (%C 48.80 %H 4.06).

Los espectros IR y de RMN (apartado II.A.1.d) se recogen en las figuras 30, 31 y 32.

C.5. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

Procedimiento general de síntesis.

Estos compuestos se han obtenido por dos vías de síntesis A y B.

Procedimiento A.

Se disuelven 60 mg (0.195 mmol) de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ en 30 ml de acetona y se hacen reaccionar con la fosfina correspondiente con un exceso del 50 % respecto a la necesaria para la disustitución de monóxido de carbono (X = Cl, 213.81 mg; X = F, 184.93 mg; X = CH₃, 177.94 mg; X = CH₃O, 206.02 mg). La mezcla de reacción se agita durante dos horas. Transcurrido este tiempo la disolución se concentra a presión reducida hasta la eliminación de parte del disolvente. A continuación, se añaden una mezcla de éter etílico-hexano frío (30 ml) y se concentra a vacío con agitación. Al ir disminuyendo el volumen de disolvente, precipita un compuesto amarillo, el cual se aísla por filtración, se lava con n-hexano y se seca a vacío.

Cuando la triarilfosfina utilizada es $P(4-CH_3C_6H_4)_3$ o $P(4-CH_3OC_6H_4)_3$ la mezcla de reacción se irradia durante 4 horas y media con luz UV. A continuación la disolución se concentra a presión reducida hasta sequedad, obteniéndose un aceite que se logra romper por agitación a vacío. El compuesto obtenido se recrystaliza de benceno/ CH_2Cl_2 - Et_2O , se lava con Et_2O frío y se seca a vacío.

Procedimiento B.

Se disuelven 60 mg (0.174 mmol) de $[Rh(S_2CNEt_2)(NBD)]$ en acetona (30 ml) y se hacen reaccionar con (0.348 mmol) de la fosfina correspondiente ($X = Cl$, 127.9 mg; $X = F$, 110.33 mg; $X = CH_3$, 106.15 mg; $X = CH_3O$, 122.91 mg). La mezcla de reacción se agita durante 4 horas. A continuación se elimina parte del disolvente por concentración a presión reducida y se añade 40 ml de una mezcla de Et_2O /n-hexano frío, obteniéndose un sólido que se filtra, se recrystaliza de $(CH_3)_2CO$ / Et_2O -hexano, se lava con n-hexano y se seca a vacío.

C.5.a. $[Rh(S_2CNEt_2)(P(4-ClC_6H_4)_3)_2]$.

Rendimiento: 70 %.

$$\Lambda_m = 2.3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 49.12 %H 3.46 %N 1.41)

Calculado (%C 50.10 %H 3.46 %N 1.42).

Las figuras 33, 34 y 35 muestran los espectros IR y de RMN del compuesto (apartado II.A.1.e).

C.5.b. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

Rendimiento: 75 %.

$$\Lambda_m = 0.8 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 54.26 %H 3.90 %N 1.54)

Calculado (%C 55.71 %H 3.84 %N 1.58).

Los espectros IR y de RMN se recogen en las figuras 36, 37 y 38 (apartado II.A.1.e).

C.5.c. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

Rendimiento: 72 %.

$$\Lambda_m = 1.33 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 65.10 %H 5.90 %N 1.50)

Calculado (%C 65.67 %H 6.05 %N 1.62).

Las figuras 39, 40 y 41 (apartado II.A.1.e) recogen sus espectros IR y de RMN.

C.5.d. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

Rendimiento: 78 %.

$$\Lambda_m = 13 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 58.20 %H 5.40 %N 1.36)

Calculado (%C 59.08 %H 5.44 %N 1.46).

Los espectros IR y de RMN se recogen en las figuras 42, 43 y 44 (apartado II.A.1.e).

C.6. Síntesis de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})\text{L}]$.

Procedimiento general de síntesis.

Los compuestos se han preparado por reacción de 0.10 mmol de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{L}]$ (L = CO, 30.69 mg; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, 59,50 mg; $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$, 63.10 mg) en disolución de CH_2Cl_2 (20 ml) con exceso de CH_3I . La mezcla de reacción se agita durante 3 horas. A continuación, se concentran parcialmente las disoluciones a presión reducida y tras adición de mezcla de éter etílico/n-heptano precipita un sólido naranja que se recristaliza de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -heptano y se seca a vacío.

C.6.a. $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CO})]$.

Rendimiento: 60 %.

$$A_m = 2.1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 21.38 %H 2.80 %N 3.15)

Calculado (%C 21.39 %H 2.89 %N 3.11).

En las figuras 45 y 46 se muestran los espectros IR y de RMN (apartado II.A.1.f.1)

C.6.b. $[\text{RhI}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Rendimiento: 74 %.

$$\Lambda_m = 3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 41.21 %H 1.91 %N 3.42)

Calculado (%C 40.73 %H 1.89 %N 3.39).

Los espectros IR y de RMN de este compuesto se recogen en las figuras 47, 48 y 49 (apartado II.A.1.f.1).

C.6.c. $[\text{RhI}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CH}_3\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3)]$.

Rendimiento: 75 %.

$$\Lambda_m = 3.2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 43.60 %H 1.87 %N 4.52)

Calculado (%C 43.49 %H 1.81 %N 4.39).

En las figuras 50, 51 y 52 se muestran los espectros IR y de RMN (apartado II.A.1.f.1).

C.7. Síntesis de los complejos $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{L}]$.

Procedimiento general de síntesis.

A una disolución en acetona (30 ml) de 0.10 mmol de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{L}]$ (L = CO, 30.69 mg; $\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, 59.50 mg; $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$, 63.10 mg) se le añade la

cantidad estequiométrica de I_2 (25.38 mg, 0.10 mmol). Después de 3 horas de agitación se añade 50 ml de n-heptano, tras lo cual tiene lugar la aparición de un sólido rojo-marrón que se lava con el mismo disolvente y se seca a vacío.

C.7.a. $[RhI_2(S_2CNEt_2)(CO)_2]$.

Rendimiento: 70 %.

$$\Lambda_m = 6.1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 14.95 %H 1.80 %N 2.51)

Calculado (%C 14.98 %H 1.78 %N 2.49).

En las figuras 53 y 54 se muestran sus espectros IR y de RMN (apartado II.A.1.f.2).

C.7.b. $[RhI_2(S_2CNEt_2)(CO)P(4-FC_6H_4)_3]$.

Rendimiento: 82 %.

$$\Lambda_m = 18 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 33.90 %H 1.61 %N 2.58)

Calculado (%C 33.95 %H 1.64 %N 2.59).

En las figuras 55, 56 y 57 (apartado II.A.1.f.2) se muestran sus espectros IR y de RMN.

C.7.e. $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3]$.

Rendimiento: 75 %.

$$\Lambda_m = 4.3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 35.89 %H 1.43 %N 3.48)

Calculado (%C 36.63 %H 1.58 %N 3.50).

En las figuras 58, 59 y 60 se muestran sus espectros IR y de RMN (apartado II.A.1.f.2).

C.8. Síntesis de los complejos $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.

C.8.a. $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{Mo}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.

Se hacen reaccionar 80 mg (0.260 mmol) de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ con 193.56 mg (0.260 mmol) de $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$ en CH_2Cl_2 (30 ml). Al principio la disolución adquiere color azul que va cambiando a verde, observándose desprendimiento de CO. En el medio va apareciendo un sólido de color verde-azulado que después de 3 horas de reacción, se aísla por filtración y se seca a vacío.

Rendimiento: 75 %.

Análisis: Encontrado (%C 54.02 %H 4.16 %N 4.10)

Calculado (%C 54.26 %H 4.01 %N 4.22).

En las figuras 61 y 62 se recogen los espectros IR y de RMN del nuevo compuesto (apartado II.A.2).

El mismo compuesto fue obtenido por análogo procedimiento cuando se utilizan como productos de partida los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$).

C.8.b. $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$.

El compuesto, de color verde-azulado, se obtiene por la misma vía que el complejo anterior, partiendo de 80 mg (0.260 mmol) de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ y 216.37 mg (0.260 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$.

Rendimiento: 78 %.

Análisis: Encontrado (%C 49.50 %H 3.72 %N 3.83)

Calculado (%C 49.85 %H 3.69 %N 3.87).

Los espectros IR y de RMN del nuevo compuesto se recogen en las figuras 63 y 64 (apartado II.A.2).

C.9. Síntesis del complejo $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$.

Una disolución de 100 mg (0.168 mmol) de $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ se añade a otra de 51.55 mg (0.168 mmol) de $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ en acetona (30 ml), y se agita durante 3 horas. La disolución resultante se concentra a 10 ml, se filtra tras adición de 40 ml de n-hexano. Se obtiene un sólido de color rojo-naranja que se lava con éter etílico y se seca a vacío. El producto se recrystalizó de una mezcla de acetona/n-hexano como agujas de color rojo-naranja.

Rendimiento: 60 %.

Análisis: Encontrado (%C 48.25 %H 3.60 %N 1.68)

Calculado (%C 48.21 %H 3.67 %N 1.60).

Los espectros IR y de RMN se recogen en las figuras 65, 66 y 67 (apartado II.A.3).

C.10. Síntesis de los complejos $[(CO)_2(\eta^2\text{-NN})M(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})RhCl(NBD)]$.

C.10.a. $[(CO)_2(\eta^2\text{-phen})Mo(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})RhCl(NBD)]$.

Se disuelven en 30 ml de diclorometano, 60 mg (0.130 mmol) de $[RhCl(NBD)]_2$ y a la disolución se le añaden, 193.81 mg (0.260 mmol) de $[Mo(CO)_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$. Después de 2 horas de agitación a -20°C , se adicionan 30 ml de éter de petróleo frío. Precipita un compuesto de color azul intenso, el cual se aísla por filtración, se recristaliza de CH_2Cl_2 /éter de petróleo y se seca al vacío.

Rendimiento: 70 %.

Análisis: Encontrado (%C 57.95 %H 3.94 %N 2.85)

Calculado (%C 57.86 %H 3.89 %N 2.87).

Los espectros IR y de RMN se recogen en las figuras 68, 69 y 70 (apartado II.B.2).

C.10.b. $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

Se obtiene por el mismo procedimiento anterior a partir de 60 mg (0.130 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y 187.28 mg (0.260 mmol) de $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$.

Rendimiento: 75 %.

Análisis: Encontrado (%C 57.20 %H 3.98 %N 2.92)

Calculado (%C 56.80 %H 3.99 %N 2.94).

En las figuras 71, 72 y 73 se muestran los espectros IR y de RMN (apartado II.B.2).

C.10.c. $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

Se obtiene de igual modo que los dos anteriores, a partir de 60 mg (0.130 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y 216.38 mg (0.260 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$.

Rendimiento: 70 %.

Análisis: Encontrado (%C 53.51 %H 3.62 %N 2.65)

Calculado (%C 53.07 %H 3.57 %N 2.63).

Los espectros IR y de RMN se recogen en las figuras 74, 75 y 76, apartado II.B.2.

C.10.d. $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})]$.

La reacción se lleva a cabo como en los casos anteriores empleándose 60 mg (0.130 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y 210.13 mg (0.260 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-bipy})(\eta^1\text{-dppm})]$.

Rendimiento: 80 %.

Análisis: Encontrado (%C 51.56 %H 3.62 %N 2.65)

Calculado (%C 51.99 %H 3.65 %N 2.69).

Las figuras 77, 78 y 79 (apartado II.B.2) muestran los espectros IR y de RMN.

C.10.e. $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{COD})]$.

Se obtiene por el mismo procedimiento anterior a partir de 60 mg (0.121 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ y 201.39 mg (0.242 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$.

Rendimiento: 75 %.

Análisis: Encontrado (%C 53.55 %H 3.90 %N 2.62)

Calculado (%C 53.40 %H 3.89 %N 2.59).

En las figuras 80, 81 y 82 se muestran los espectros IR y de RMN (apartado II.B.2).

C.11. Síntesis de los complejos [(CO)₃M(μ-Cl)(μ-CO)(μ-dppm)Rh(NBD)].

C.11.a. [(CO)₃Mo(μ-Cl)(μ-CO)(μ-dppm)Rh(NBD)].

Sobre una disolución en diclorometano (30 ml) de 60 mg (0.130 mmol) de [RhCl(NBD)]₂ se añaden 154.1 mg (0.260 mmol) de [Mo(CO)₄(η²-dppm)]. A los 15 minutos de agitación, la mezcla de reacción cambia de amarillo a naranja. Trascorridas 3 horas a la disolución se le añade 20 ml de n-hexano. Precipita un sólido naranja, que se aísla por filtración. El producto fue recrystalizado de una mezcla de CH₂Cl₂/n-hexano como cristales naranjas, adecuados para la resolución de la estructura cristalina.

Rendimiento: 80 %.

$$\Lambda_m = 1.21 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 52.21 %H 3.76)

Calculado (%C 52.51 %H 3.64).

Los espectros IR y de RMN se muestran en las figuras 83, 84 y 85 (apartado II.B.3).

C.11.b. [(CO)₃W(μ-Cl)(μ-CO)(μ-dppm)Rh(NBD)].

El complejo fue preparado a partir de [RhCl(NBD)]₂ (60 mg, 0.130 mmol) y [W(CO)₄(η²-dppm)] (176.81 mg, 0.260 mmol) por un procedimiento similar.

Rendimiento: 85 %.

$$\Lambda_m = 1.76 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}.$$

Análisis: Encontrado (%C 47.02 %H 3.35)
 Calculado (%C 47.43 %H 3.29).

Las figuras 86 y 87 recogen los espectros IR y de RMN (apartado II.B.3).

C.12. Síntesis de los complejos $[(CO)_2(\eta^2\text{-NN})M(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})Rh(\text{diolefina})]$.

C.12.a. Síntesis de los complejos $[(CO)_2(\eta^2\text{-NN})M(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})Rh(\text{NBD})]$.

Procedimiento general de síntesis.

Las reacciones se han realizado utilizando 50 ml de acetona, como medio de reacción y partiendo en todos los casos de las cantidades correspondientes de $[RhCl(NBD)]_2$ y $[M(CO)_4(\eta^2\text{-NN})]$ en relación molar 1:2. La mezcla de reacción se agita el tiempo conveniente (especificado a continuación en cada caso) observándose un oscurecimiento del color granate de la disolución. En el medio de reacción precipita un compuesto de color granate, el cual se aísla por filtración, se lava con acetona y se seca a vacío.

C.12.a.1 $[(CO)_2(\eta^2\text{-phen})Mo(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})Rh(\text{NBD})]$.

El compuesto se prepara por reacción de 80 mg (0.173 mmol) del compuesto $[RhCl(NBD)]_2$ y 134.7 mg (0.347 mmol) de $[Mo(CO)_4(\eta^2\text{-phen})]$. El tiempo de reacción es de dos horas.

Rendimiento: 75 %.

Análisis: Encontrado (%C 44.20 %H 2.89 %N 5.03)

Calculado (%C 44.71 %H 2.70 %N 4.74).

Los espectros IR, RMN se muestran en las figuras 90 y 91 (apartado H.C.2).

C.12.a.2 $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{Mo}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

Para la obtención de este compuesto se hacen reaccionar (80 mg (0.173 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y 126.43 mg (0.347 mmol) de $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-bipy})]$. El tiempo de reacción es de 2 horas 30 minutos.

Rendimiento: 78 %.

Análisis: Encontrado (%C 43.22 %H 2.85 %N 5.19)

Calculado (%C 42.37 %H 2.44 %N 4.94).

Las figuras 92 y 93 recogen los espectros IR y de RMN de este compuesto (apartado H.C.2).

C.12.a.3 $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

El compuesto se ha obtenido a partir de 120 mg (0.260 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y 247.2 mg (0.520 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-phen})]$ después de 4 horas de reacción.

Rendimiento: 80 %.

Análisis: Encontrado (%C 39.46 %H 2.31 %N 4.08)

Calculado (%C 38.94 %H 2.35 %N 4.12).

Las figuras 94 y 95 (apartado II.C.2) recogen los espectros IR y de RMN de este compuesto.

C.12.a.4 $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{NBD})]$.

El complejo se obtiene por reacción, durante 5 horas, de 120 mg (0.260 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ y 235.02 mg (0.520 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-bipy})]$.

Rendimiento: 85 %.

Análisis: Encontrado (%C 36.91 %H 2.56 %N 4.28)

Calculado (%C 36.70 %H 2.44 %N 4.27).

Los espectros IR, RMN y de masa, se recogen en las figuras 96 y 97 (apartado II.C.2).

C.12.b. Síntesis de los complejos $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

Procedimiento general de síntesis.

A una disolución de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0.162 mmol) en 50 ml de acetona se añade (0.324 mmol) de $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-NN})]$. La reacción se mantiene a reflujo del disolvente durante períodos de tiempo que oscilan entre 2 y 4 horas, dependiendo del derivado tetracarbonílico empleado, durante las cuales el color de la disolución cambia de rojo oscuro a violeta-granate. El calentamiento a reflujo da lugar a la precipitación de un compuesto violeta-granate que se separa por filtración, se lava con acetona y se seca a vacío.

C.12.b.1 $[(CO)_2(\eta^2\text{-phen})Mo(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})Rh(COD)]_2$.

El compuesto se obtiene por reacción de 80 mg (0.162 mmol) de $[RhCl(COD)]_2$ y 125.9 mg (0.324 mmol) de $[Mo(CO)_4(\eta^2\text{-phen})]$. El tiempo de reacción es de 2 horas.

Rendimiento: 75 %.

Análisis: Encontrado (%C 45.70 %H 3.33 %N 4.60)

Calculado (%C 45.51 %H 3.29 %N 4.61).

Los espectros IR y de RMN de este compuesto se recogen en las figuras 98 y 99 (apartado II.C.2).

C.12.b.2 $[(CO)_2(\eta^2\text{-bipy})Mo(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})Rh(COD)]_2$.

El complejo se obtiene por reacción de 80 mg (0.162 mmol) de $[RhCl(COD)]_2$ y 117.9 mg (0.324 mmol) de $[Mo(CO)_4(\eta^2\text{-bipy})]$. El tiempo de reacción es de 2 horas 30 minutos.

Rendimiento: 70 %.

Análisis: Encontrado (%C 43.51 %H 3.40 %N 4.82)

Calculado (%C 43.26 %H 3.43 %N 4.80).

En las figuras 100 y 101 se muestran los espectros IR y de RMN (apartado II.C.2).

C.12.b.3 $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-phen})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

El compuesto se prepara por reacción de 80 mg (0.162 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ y 154.48 mg (0.324 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-phen})]$. El tiempo de reacción es de 3 horas 30 minutos.

Rendimiento: 78 %.

Análisis: Encontrado (%C 40.02 %H 2.81 %N 4.00)

Calculado (%C 39.74 %H 2.88 %N 4.03).

Los espectros IR y de RMN se recogen en las figuras 102 y 103 (apartado H.C.2).

C.12.b.4 $[(\text{CO})_2(\eta^2\text{-bipy})\text{W}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})\text{Rh}(\text{COD})]$.

Para la obtención de este compuesto se hacen reaccionar 80 mg (0.162 mmol) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ y 146.69 mg (0.324 mmol) de $[\text{W}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-bipy})]$. El tiempo de reacción es de 4 horas.

Rendimiento: 70 %.

Análisis: Encontrado (%C 37.91 %H 3.02 %N 4.20)

Calculado (%C 37.59 %H 2.98 %N 4.17).

En las figuras 104 y 105 se muestran los espectros IR y de RMN (apartado H.C.2).

IV. CONCLUSIONES.

El conjunto de los resultados obtenidos en el trabajo expuesto en la MEMORIA, nos ha permitido establecer una serie de conclusiones cuyo contenido se formula a continuación:

- Se han preparado una serie de complejos planocuadrados de Rh(I) del tipo [Rh(S-S)(NBD)], en los que (S-S) representa a los ligandos aniónicos quelantes mononegativos $\text{Et}_2\text{NCS}_2^-$, $\text{Me}_2\text{NCS}_2^-$ y MeOCS_2^- . Los complejos se han utilizado como precursores de las nuevas especies dicarbonílicas relacionadas [Rh(S-S)(CO)₂]. El procedimiento de su síntesis, que consiste en el desplazamiento de la diolefina por monóxido de carbono, constituye una vía alternativa de mayor rendimiento y pureza a la descrita en la literatura para algunos de los compuestos anteriores.

- Los complejos dicarbonílicos del tipo [Rh(S-S)(CO)₂], presentan reacciones de sustitución de uno o ambos grupos carbonilo, cuando se les hace reaccionar con ligandos triarilfosfina parasustituída $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, en relación molar 1:1 ó 1:2. La formación de las especies monocarbonílicas [Rh(S-S)(CO)(P(4-XC₆H₄)₃)] transcurre rápidamente y en condiciones ambientales. Sin embargo, la de los compuestos [Rh(S-S)(P(4-XC₆H₄)₃)₂] requiere condiciones de reacción más drásticas, que son dependientes de la naturaleza del ligando fosfina empleado. Fue necesario radiación ultravioleta para la obtención de los complejos bisfosfina, cuando contienen los ligandos de mayores propiedades electrodonantes, $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ y $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$.

- La formación de los productos disustituídos [Rh(S-S)(P(4-XC₆H₄)₃)₂], también ha sido posible por adición de la cantidad estequiométrica del ligando P-dador a las especies monocarbonílicas [Rh(S-S)(CO)(P(4-XC₆H₄)₃)]. Este comportamiento constituye

una excepción a la conocida imposibilidad de sustitución del segundo grupo carbonilo en los complejos relacionados $[\text{Rh}(\text{L-L}')(\text{CO})_2]$ ($(\text{L-L}') = \text{ligandos (O-O)}^- \text{ y (N-O)}^- \text{ dadores}$).

La naturaleza π ácida del grupo quelante $(\text{S-S})^-$ dador, parece ser responsable de esta nueva reactividad en nuestros complejos.

- La mayor dificultad observada en el proceso de síntesis de las especies bisfosfina, respecto a las monofosfina antes mencionadas, es consistente con un proceso asociativo de sustitución, comúnmente descrito para las especies planocuatridas de $\text{Rh}(\text{I})$.

- Los complejos $[\text{Rh}(\text{S-S})(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$ presentan las variaciones normales en los valores de las frecuencias de tensión carbonílica $\nu(\text{CO})$, con los parámetros de basicidad de las fosfinas presentes, representados por los valores de los $\text{p}K_a$.

Sin embargo, se ha observado una disminución en los valores de los desplazamientos químicos por coordinación $\Delta\delta(^{31}\text{P})$, obtenidos de los datos de los espectros de RMN- ^{31}P , a medida que se incrementa la naturaleza electrodonante del sustituyente X del ligando fosfina $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$. Este comportamiento inverso, consistente con una menor electrodonación neta del ligando fosfina más básico, se explica en términos de la capacidad que ejerce el ligando CO, para compensar la mayor o menor donación producida sobre el átomo metálico.

- Se ha realizado el estudio de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]$, como ejemplo representativo de la familia de los monocarbonilcomplejos antes mencionados.

La estructura está constituida por moléculas individuales sin que se muestren otros tipos de interacciones. El átomo de rodio presenta en ellas un entorno planocadrado, formado por los átomos P, Cl, S1 y S2, correspondientes a los ligandos fosfina, carbonilo y dietilditiocarbamato respectivamente. La evidencia de una coordinación bidentada del ligando (S-S)⁻ dador, es consistente con la deducida a través de los datos de espectroscopía IR.

- La influencia trans del átomo de azufre del ligando bidentado (S-S)⁻ dador (dietilditiocarbamato), medida a través de la distancia Rh-P, es inferior a la atribuida al átomo de azufre del ligando (S-O)⁻ dador (tioacetilacetionato) en las especies relacionadas [Rh(S-O)(CO)(PPh₃)]. Una disminución en la capacidad π ácida de dicho átomo es coherente con este resultado. Este hecho permite sugerir que la influencia trans, debe ser considerada no sólo del átomo individual, sino en el contexto total de la molécula en que éste está contenido.

- Se han llevado a cabo las reacciones de los complejos [Rh(S₂CNEt₂)(CO)L] (L = CO, P(4-XC₆H₄)₃) con I₂ y CH₃I.

En el primer caso, se lograron los productos esperados de adición oxidativa, formulados como las especies hexacoordinadas de Rh(III) [RhI₂(S₂CNEt₂)(CO)L].

Sin embargo, la adición de yoduro de metilo a los compuestos iniciales de Rh(I), ha dado lugar a la formación de los productos acilados de Rh(III) pentacoordinados [RhI(S₂CNEt₂)(CH₃CO)L]. Los nuevos compuestos deben ser producidos mediante un proceso de inserción del grupo CH₃ en el enlace metal-carbonilo y constituyen uno de los pocos ejemplos encontrados de este tipo de compuestos.

- Los espectros de RMN- ^{31}P de los acil y diiodocomplejos antes mencionados, permiten establecer valores de los desplazamientos químicos por coordinación $\Delta\delta(^{31}\text{P})$, inferiores a los observados en las especies planocuadradas de partida de Rh(I). Este hecho es coherente con el incremento producido en la coordinación del átomo metálico en los nuevos productos. Adicionalmente, los valores de las constantes de acoplamiento Rh-P, confirman el estado formal de oxidación +3, propuesto para el átomo de Rh en los mismos.

- Los valores de los desplazamientos químicos por coordinación en los complejos $[\text{RhI}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, muestran la dependencia normal con la capacidad electrodonante de la fosfina presente, contrariamente a lo observado en los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$. Se establece que en estos casos, el grupo CO ejerce un menor efecto de regulación de la densidad electrónica metálica, consecuente con el mayor estado de oxidación del mismo.

- El complejo $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$ en sus reacciones con los compuestos de molibdeno y wolframio $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-phen})(\eta^1\text{-dppm})]$, ha dado lugar a la formación de nuevas especies heterobimetálicas $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ formuladas en base a los datos analíticos y espectroscópicos.

Estas mismas especies se obtienen cuando se utilizan como compuestos iniciales los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$.

- La formación de los compuestos anteriores $[(\text{CO})(\eta^2\text{-phen})\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$, se produce con eliminación de los dos ligandos auxiliares del entorno del rodio en las especies iniciales, manteniéndose en todos

los casos el grupo $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$. El ligando dppm actúa puente entre los dos átomos metálicos y uno de sus átomos de fósforo ocupa una de las posiciones de coordinación sobre el rodio. La vacante electrónica restante sobre el mismo, es compensada por dos grupos carbonilo coordinados como puente. Un enlace dativo adicional $\text{Rh} \rightarrow \text{M}$ completa el entorno de $18e^-$ para el átomo de $\text{Mo}(\text{W})$, con lo que los complejos adquieren la configuración de $34e^-$ característica de algunas especies bimetalicas de este tipo.

- La apertura del anillo MPP en el complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, ocurre cuando este compuesto reacciona con el mencionado ditiocomplejo de $\text{Rh}(\text{I})$ $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$.

El nuevo producto obtenido $[(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})]$ es también una especie de $34e^-$, en el que la unidad bimetalica presenta un enlace dador-aceptor $\text{Rh} \rightarrow \text{Mo}$, puenteado únicamente por el ligando dppm.

Las diferencias entre esta unidad $\text{Mo}(\mu\text{-dppm})\text{Rh}$ y la descrita en los compuestos bimetalicos anteriores $\text{M}(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Rh}$, se explica en función de la naturaleza electrónicamente insaturada del sustrato metálico $\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^1\text{-dppm})$, formado tras la apertura del quelante dppm.

- Las reacciones paralelas de los complejos $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$ y $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_3]$ con el derivado tetracarbonílico $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, conducen a las mismas especies bimetalicas antes mencionadas, con menor rendimiento y mayor dificultad.

La presencia de la unidad $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})$ en los compuestos heterobimetálicos formados, indica una carbonilación previa del sustrato $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{NBD})]$, para formar la especie $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$, la cual presenta el comportamiento antes descrito. A su vez, es coherente con la mayor dificultad a la eliminación del ligando $\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$ en los complejos iniciales $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)]$, que refleja su normal comportamiento de sustitución. La ausencia de reactividad de las especies $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{P}(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_3)_2]$ confirma los resultados anteriores.

- La formación de especies heterobimetálicas RhMo, en las reacciones de apertura del anillo de los complejos $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$, con los dietilditiocarbamatocomplejos de Rh(I), es favorecida para el caso del compuesto $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2]$, lo cual es consistente con la presencia en la especie final del fragmento $\text{Rh}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})$.

- Se han llevado a cabo las reacciones de los complejos potencialmente P-dadores $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ y $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) con el complejo dimérico $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$.

Se han obtenido nuevas especies heterobimetálicas para cada uno de los tipos de compuestos utilizados, en los que en todo caso se forma la unidad bimetalica Rh-M, puenteada por un ligando dppm y un grupo carbonilo.

- Cuando se emplean los compuestos $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-NN})(\eta^1\text{-dppm})]$ en sus reacciones con el mencionado complejo dimérico de rodio, se obtienen los complejos heterobimetálicos $\{(\text{CO})_2(\eta^2\text{-NN})\text{M}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{RhCl}(\text{NBD})\}$. El comportamiento del

complejo P-dador es el esperado de acuerdo con la reactividad que experimenta el dímero de rodio frente a ligandos fosfina. En este caso, se origina la ruptura de los puentes de cloro del complejo de partida, con formación del fragmento $\text{RhCl}(\text{NBD})$, al que posteriormente se coordina el átomo de fósforo del complejo adicionante.

La evidencia espectroscópica de un grupo carbonilo puente, sugiere la presencia de un enlace Rh-M, con los que se alcanza una configuración de $36e^-$ para la especie bimetalica.

- Las reacciones paralelas del compuesto $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ con la especie tetracarbonílica $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-dppm})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), ha dado lugar a la formación de los complejos heterobimetalicos $\{(\text{CO})_3\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})\}$.

De nuevo la presencia del ligando dppm puente, sugiere la apertura del anillo MPP de la especie metálica inicial. La vacante coordinativa que conlleva dicha apertura, junto con la evidencia de un grupo carbonilo puente, sugiere la formación de un enlace metal-metal y la donación adicional de un par electrónico desde un átomo de cloro que actúa puente y que permite alcanzar la configuración de $18e^-$ sobre el átomo metálico Mo(W).

- Se ha resuelto la estructura cristalina de uno de los complejos $\{(\text{CO})_3\text{M}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{NBD})\}$ que es realizada para el caso particular en que $\text{M} = \text{Mo}$. En ella, se indica la existencia de moléculas discretas, binucleares, constituidas por los átomos metálicos de rodio y molibdeno. La distribución de los ligandos en torno a ellos da origen a geometrías de bipirámide trigonal y octaédricas respectivamente, ambas distorsionadas. Una arista común a ambos poliedros, está determinada por los ligandos CO

y Cl para los que las distancias de enlace metal-ligando justifican su carácter puente. El ligando dppm también actúa puente a los dos metales ocupando las posiciones aproximadamente axiales de los respectivos poliedros. La distancia Rh-Mo de 2.945 Å, es consistente con la existencia de un enlace covalente sencillo entre ambos metales.

- Se ha logrado la formación de complejos heterobimetálicos Rh-M (M = Mo, W) sin ser asistidos por puentes difosfina, a través de las reacciones de los compuestos $[M(CO)_4(\eta^2-NN)]$ y $[RhCl(NBD)]_2$. Los complejos formados presentan la unidad bimetalica $M(\mu-Cl)(\mu-CO)Rh$, en la que está presente el enlace metal-metal. El procedimiento constituye una nueva vía de síntesis de este tipo de especies bimetalicas.

V. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- D. A. Roberts y G. L. Geoffroy, in "*Comprehensive Organometallic Chemistry*"; G. Wilkinson, F. G. A. Stone y W. Abel, Eds.; Pergamon Press, London, Cap. 40 (1982).
- 2.- D. A. Roberts, W. C. Mercer, S. M. Zahurak, G. L. Geoffroy, C. W. DeBrosse, M. E. Cass y C. G. Pierpont; *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 910.
- 3.- F. G. A. Stone; *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 318.
- 4.- M. H. Chisholm y J. P. Rotwell; *Prog. Inorg. Chem.*, 29 (1982) 1.
- 5.- H. Vahrenkamp; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 379.
- 6.- W. L. Gladfelter y G. L. Geoffroy; *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 207.
- 7.- E. Roland y H. Vahrenkamp; *Organometallics*, 2 (1983) 183.
- 8.- H. J. Langenbach, E. Keller y H. Vahrenkamp; *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 259.
- 9.- W. A. Hermann; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 10.- P. Braunsstein, R. Bender y J. Kervennal; *Organometallics*, 1 (1982) 1236.
- 11.- P. Moggi, C. Albanesi, G. Predieri y E. Sappa; *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C89.
- 12.- J. R. Norton; *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 139.
- 13.- N. H. Alimdarglu, J. L. M. Penninger y E. Oltay; *Monat. Chem.*, 107 (1976) 1153.
- 14.- M. A. White y R. G. Bergman; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 1056.
- 15.- P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel y J. E. Bercaw; *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 218.
- 16.- J. A. Marsella y K. G. Caulton; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1747.
- 17.- J. K. Kochi; "*Organometallic Mechanisms and Catalysis*", Academic Press, New York, 1978.

- 18.- R. G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont y M. E. Cass; *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1394.
- 19.- O. W. Howarth, C. H. McAteer, P. Moore, G. E. Morris y N. W. Alcock; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 541.
- 20.- C. P. Casey, R. M. Bullock, F. Nief y R. F. Jordan; *Proceedings of Conference "Some Recent Developments in the Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten"* University of Sussex, July, (1983) L32.
- 21.- M. F. Schmidt y F. G. A. Stone; *Organometallics*, 1 (1982) 1597.
- 22.- M. J. Chetcuti, M. Green, J. C. Jeffrey, F. G. A. Stone y A. A. Wilson; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 948.
- 23.- M. J. Chetcuti, P. A. M. Chetcuti, J. C. Jeffrey, R. N. Mills, P. Mitrprachachon, S. J. Pickering, F. G. A. Stone y P. Woodward; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 699.
- 24.- R. G. Finke G. Gaughan, C. Pierpont y J. H. Noordik; *Organometallics*, 2 (1983) 1481.
- 25.- P. M. Shulman, E. D. Burkhardt, E. G. Lundquist, R. S. Pilato y G. L. Geoffroy; *Organometallics*, 6 (1987) 101.
- 26.- M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, C. M. Nunn y F. G. A. Stone; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 61.
- 27.- W. A. Schenk y G. H. J. Hilpert; *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1623.
- 28.- D. M. Antonelli y M. Cowie; *Organometallics*, 9 (1990) 1818.
- 29.- L. Carlton, W. E. Lindsell, K. J. McCullough y P. N. Presto; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1693.
- 30.- M. L. Aldridge, M. Green, J. A. K. Howard, G. N. Pain, S. J. Porter, F. G. A. Stone y P. Woodward; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 1333.

- 31.- R. D. Barr, M. Green, K. Marsden, F. G. A. Stone y P. Woodward; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 507.
- 32.- F. W. B. Einstein, R. K. Pomeroy, P. Rushman y A. C. Willis; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 854 y referencias citadas.
- 33.- E. D. Jemmis, A.P. Pinhas y R. Hoffmann; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2576 y referencias citadas.
- 34.- N. M. Kostic y R. F. Fenske; *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 666.
- 35.- R. D. Barr, T. B. Marder, A. G. Orpen y I. D. Williams; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 112.
- 36.- F. H. Jardine; *Polyhedron*, 1 (1982) 569.
- 37.- E. L. Muetterties; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 959.
- 38.- R. Poilblanc; *J. Organomet. Chem.*, 94 (1975) 241.
- 39.- R. Poilblanc; *Nouv. J. Chim.*, 2 (1978) 145.
- 40.- E. L. Muetterties y J. Stein; *Chem. Rev.*, 79 (1979) 479.
- 41.- J. P. Collman, R. K. Rothrock, R. G. Finke y E. J. Rose Munch; *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 146.
- 42.- B. Chaudret, B. Delavaux y R. Poilblanc; *Coordination Chem. Rev.*, 86 (1988) 191.
- 43.- P. G. Pringle, B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 889.
- 44.- D. M. McEwan, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 859.
- 45.- C. R. Langrick, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 1015.
- 46.- G. R. Cooper, A. T. Hutton, C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 855.

- 47.- W. S. McDonald, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 861.
- 48.- A. T. Hutton, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 1677.
- 49.- A. T. Hutton, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *Organometallics*, 2 (1983) 1889.
- 50.- A. Blagg, G. R. Cooper, P. G. Pringle, R. Robson y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 933.
- 51.- A. Blagg, A. T. Hutton, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) L33.
- 52.- A. Blagg, A. T. Hutton, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *Inorg. Chim. Acta*, 76 (1983) L265.
- 53.- G. R. Cooper, A. T. Hutton, D. M. McEwan, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *Inorg. Chim. Acta*, 76 (1983) L267.
- 54.- A. Blagg, A. T. Hutton, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1815.
- 55.- P. Braunstein, J. M. Jud y J. Fischer; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 5.
- 56.- S. Sabo, B. Chaudret y D. Gervais; *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) C19.
- 57.- S. Sabo, B. Chaudret y D. Gervais; *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 411.
- 58.- P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusavsoy y J. Fischer; *Organometallics*, 2 (1983) 180.
- 59.- P. Braunstein, J. Kervennal y J. L. Richert; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 768.
- 60.- B. Chaudret, B. Delavaux y R. Poilblanc; *Nouv. J. Chim.*, 7 (1983) 679.
- 61.- B. Delavaux, B. Chaudret, J. Devillers, F. Dahan, G. Commenges y R. Poilblanc; *Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3703.
- 62.- P. Braunstein, C. de Meric de Bellefon, M. Lanfranchi y A. Tiripicchio; *Organometallics*, 3 (1984) 1772.

- 63.- S. Guesmi, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor y A. J. Catty; *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C47.
- 64.- B. Delavaux, B. Chaudret, F. Dahan y R. Poilblanc; *Organometallics*, 4 (1985) 935.
- 65.- H. Benlaarab, B. Chaudret, F. Dahan y R. Poilblanc; *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) C51.
- 66.- R. Luck y R. H. Morris; *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 221.
- 67.- M. H. B. Stiddard; *J. Chem. Soc.*, (1962) 4712.
- 68.- W. Hieber y E. Romberg; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 349.
- 69.- W. Hieber y F. Muhlbauer; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 337.
- 70.- M. H. B. Stiddard; *J. Chem. Soc.*, (1963) 756.
- 71.- L. W. Houk y G. R. Dobson; *J. Chem. Soc.*, (a) (1966) 317.
- 72.- H. Behrens y N. Harder; *Chem. Berg.*, 97 (1964) 433.
- 73.- M. P. Pardo y M. Cano; *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 311.
- 74.- A. López, M. Panizo y M. Cano; *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 145.
- 75.- M. Cano y M. Panizo; *Polyhedron*, 9 (23) (1990) 2863.
- 76.- P. Correa, M. E. Vargas y J. Granifo; *Polyhedron*, 6 (9) (1987) 1781.
- 77.- E. C. Alyea, R. A. Gossage, J. Malito y Z. A. Munir; *Polyhedron* 9 (1990) 1059 y referencias citadas.
- 78.- M. Cano, J. A. Campo, V. Pérez-García, E. Gutierrez-Puebla y C. Alvarez Ibarra; *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 393.
- 79.- M. Cano, J. A. Campo, P. Ovejero y J. V. Heras; *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) 49.
- 80.- F. Bonati y G. Wilkinson; *J. Chem. Soc.*, (1964) 3156.
- 81.- F. Bonati y R. Hugo; *Chim. Ind. (Milán)*, 46 (1964) 1435.
- 82.- F. Bonati y R. Hugo; *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 167.

- 83.- J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, S. S. Basson, J. S. Van Vollenhoven y T. I. A. Geber; *Inorg. Chim. Acta*, 25 (1977) L63.
- 84.- F. Bonati, G. Distefano, G. Innorta, G. Minghetti y S. Pignataro; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 107.
- 85.- J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, J. S. Van Vollenhoven y A. I. Pieterse; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40 (1978) 61.
- 86.- J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, S. S. Bason y T. I. A. Gerber; *Inorg. Chim. Acta*, 34 (1979) L293.
- 87.- F. Huk y A. Skapski; *J. Cryst. Mol. Struct.*, 4 (1974) 411.
- 88.- N. A. Bailey, E. Coates, G. B. Robertson, F. Bonati y R. Hugo; *Chem. Commun.*, (1967) 1041.
- 89.- J. G. Leipoldt, S. S. Basson, L. D. C. Bok y T. I. A. Gerber; *Inorg. Chim. Acta*, 26 (1978) L35.
- 90.- R. Hugo, G. La Monica, S. Cenini y F. Bonati; *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 159.
- 91.- Z. Nagy-Magos, P. Kuintovics y L. Markó; *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 186.
- 92.- K. Goswami y M. M. Singh; *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 83.
- 93.- K. Goswami y M. M. Singh; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 1718.
- 94.- R. J. Cozens, K. S. Murray y B. A. West; *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 399.
- 95.- Yu. S. Varshavskii, N. N. Knyazeva, T. G. Cherkasova, N. V. Ivannikova y P. Ionina; *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 15 (1970) 367.
- 96.- V. A. Kogan, A. A. Polunir y D. A. Osipov; *Zh. Obshch. Khim.*, 4 (1975) 1196.
- 97.- J. G. Leipoldt, S. S. Basson y C. R. Dennis; *Inorg. Chim. Acta*, 50 (1980) 121.
- 98.- J. G. Leipoldt, G. J. Lamprecht y D. E. Graham; *Inorg. Chim. Acta*, 101 (1985) 123.

- 99.- R. Uson, L. A. Oro, M. Sanaú, P. Lahuerta y K. Hildebrand; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 419.
- 100.- J. V. Heras, E. Pinilla y M. Martínez; *Polyhedron* 2 (1983) 1009.
- 101.- J. V. Heras, M. Cano, M. A. Lobo y E. Pinilla; *Polyhedron* 8 (1989) 167.
- 102.- L. J. Botha, S. S. Basson y J. G. Leipoldt; *Inorg. Chim. Acta*, 126 (1987) 25.
- 103.- A. W. Gal, J. W. Gosselink y F. A. Vollenbroek; *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) 357.
- 104.- J. G. Leipoldt, L. D. Bok, S. S. Basson y H. Neyer; *Inorg. Chim. Acta*, 42 (1980) 105.
- 105.- J. G. Leipoldt, S. S. Basson y C. R. Dennis; *Inorg. Chim. Acta*, 50 (1981) 121.
- 106.- J. G. Leipoldt, S. S. Basson, E. C. Grobler y A. Roodt; *Inorg. Chim. Acta*, 99 (1985) 13.
- 107.- A. M. Trzeciak y J. Ziólkowski; *Inorg. Chim. Acta*, 64 (1982) L267.
- 108.- G. J. Lamprecht, J. H. Beetge, J. G. Leipoldt y D. R. de Waal; *Inorg. Chim. Acta*, 113 (1986) 157.
- 109.- G. J. Lamprecht, J. G. Leipoldt y G. J. Van Zyl; *Inorg. Chim. Acta*, 97 (1985) 31.
- 110.- F. A. Cotton y J. A. McCleverty; *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1398.
- 111.- M. H. de Croon y H. L. Van Gall; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 1081.
- 112.- J. A. Zakharova, Y. V. Salyn, I. A. Garbouzova, V. T. Aleksanyan y M. A. Proianichnicova; *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 227.
- 113.- J. Chatt, L. A. Duncanson y L. M. Venanzi; *Nature*, 177 (1956) 1042.
- 114.- J. Chatt, L. A. Duncanson y L. M. Venanzi; *Suomen Kemi.*, 29B (2) (1956) 75.
- 115.- H. M. Randle, R. G. Fowler, N. Fuson y J. R. Dangi; *Infrared Determination of Organic Structures*, Van Nostrand, New York, (1949) 5.

- 116.- K. Nakamoto, J. Fujita, R. A. Condrate y Y. Morimoto; *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 423.
- 117.- D. Coucouvanis y J. P. Fackler, Jr.; *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2047.
- 118.- B. F. Johnson y K. H. Al. Obaidi; *Chem. Commun.*, (1968) 876.
- 119.- A. Domenicano, A. Vaciago, L. Zambonelli, P. L. Loader y L. M. Venanzi; *Chem. Commun.*, (1966) 476.
- 120.- H. Breederveld; *Rec. Trav. Chim.*, 81 (1962) 276.
- 121.- T. A. Geoge, K. Jones y M. F. Lappert; *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 122.- L. H. Little, G. W. Poiling y J. Leja; *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 745.
- 123.- C. W. Watt y B. J. McCormick; *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 898.
- 124.- M. L. Shankaranarayana y C. C. Patel; *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 1633.
- 125.- R. C. Bush y R. J. Angelici; *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 681
- 126.- Md. M. Rahman, H. Y. Liu, K. Eriks, A. Prock y W. P. Giering; *Organometallics*, 8 (1989) 1.
- 127.- G. B. Deacon y J. H. S. Green; *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 355.
- 128.- A. M. Trzeciak y J. Ziólkowski; *Inorg. Chim. Acta*, 96 (1985) 15.
- 129.- T. H. Brown y P. J. Green; *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (8) (1970) 2359.
- 130.- B. E. Mann, C. Masters y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc.*, A (1971) 1104.
- 131.- B. E. Mann, C. Masters y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 704.
- 132.- B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade y R. E. Stainbak; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 881.
- 133.- Tesis Doctoral. M. A. Lobo. Madrid 1990.
- 134.- E. C. Alyea y A. Somogyuari; *Transition Met. Chem.*, 12 (1987) 310.
- 135.- Tesis Doctoral. J. A. Campo. Madrid 1990.

- 136.- A. E. Sánchez, M. F. Perpiñán, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge y C. Ruiz-Valero; *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) 79.
- 137.- P. B. Critchlow y S. D. Robinson; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1367.
- 138.- D. J. Cole-Hamilton y T. A. Stephenson; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 7391.
- 139.- A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, J. V. Heras y E. Pinilla; *Acta Cryst.*, C39 (1983) 446.
- 140.- A. Boardman, R. W. H. Small y I. J. Worrall; *Inorg. Chim. Acta*, 119 (1986) L13.
- 141.- T. Allman y R. G. Goel; *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 716.
- 142.- S. S. Basson, J. G. Leipoldt, A. Roodt y J. A. Venter; *Inorg. Chim. Acta*, 128 (1987) 31.
- 143.- G. J. Van Zyl, G. J. Lamprecht y J. G. Leipoldt; *Inorg. Chim. Acta*, 122 (1986) 75.
- 144.- A. R. Siedle, R. A. Newmark y L. H. Pignolet; *Organometallics*, 3 (1984) 855.
- 145.- J. A. Iggo y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 1009.
- 146.- G. B. Jacobsen, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 13.
- 147.- S. W. Carr, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 2131.
- 148.- B. Chaudret, G. Commenge y R. Poilblanc; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1635.
- 149.- A. A. Schilt y R. C. Taylor; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 211.
- 150.- B. Hutchinson, J. Takamoto y K. Nakamoto; *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3335.
- 151.- J. Dfez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, A. Tiripicchio y M. Tiripicchio Camellini; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 1275.
- 152.- R. Poilblanc y M. Bigorgne; *Bull. Chim. Soc.*, (1962) 1301.

- 153.- G. B. Jacobsen, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 1504.
- 154.- G. B. Jacobsen, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 1489.
- 155.- S. F. Shriver; *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 321.
- 156.- R. J. Puddephatt; *Chem. Soc. Rev.*, (1983) 99.
- 157.- A. M. Bond, R. Colton y J. J. Jackowski; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 275.
- 158.- J. Chatt y H. R. Watson; *J. Chem. Soc.*, (1961) 4980.
- 159.- A. Blagg, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 1495.
- 160.- C. T. Hunt y A. L. Balch; *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2267.
- 161.- C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 2487.
- 162.- G. Buntempelli, F. Magno, G. A. Mazzocchin y R. Seeber; *Ann. Chim. (Rome)*, 79 (1989) 103.
- 163.- F. A. Cotton, K. R. Dunbar y M. G. Verbruggen; *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5498.
- 164.- C. Bianchini, F. Laschi, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, F. M. Ottaviani, D. M. Proserpio, M. Sabat y Piero Zanello; *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2552.
- 165.- R. E. Dessy, A. L. Rheingold y G. D. Howard; *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 746.
- 166.- G. B. Jacobsen, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 2751.
- 167.- A. R. Sanger; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 120.
- 168.- B. Denise y G. Pannetier; *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 155.
- 169.- K. Vrieze, H. C. Volger y P. Praat; *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 185.

- 170.- P. Fougeroux, B. Denise, R. Bonnaire y G. Pannetier; *J. Organomet. Chem.*, (1973) 375.
- 171.- B. R. James, R. H. Morris y K. J. Reimer; *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 2353.
- 172.- A. Blagg, R. Robson, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 2171.
- 173.- J. J. Robertson, A. Kadziola, R. A. Krause y Sine Larsen; *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2097.
- 174.- M. Esteban, A. Pequerul, D. Carmona, F. J. Lahoz, A. Martín y L. A. Oro; *J. Organomet. Chem.*, 204 (1991) 421.
- 175.- R. J. Mink, J. J. Welter, P. R. Young y G. D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6928.
- 176.- S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter y P. Woodward; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 167.
- 177.- G. Mestroni, A. Camus y G. Zassinovich; *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 119.
- 178.- F. Pruchnik y K. Wajda; *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 71.
- 179.- E. W. Abel, M. A. Bennett y G. Wilkinson; *J. Chem. Soc.*, A (1959) 3178.
- 180.- J. Chatt y L. M. Vennanzi; *J. Chem. Soc.*, A (1957) 4735.
- 181.- G. Bulmer y F. G. Mann; *J. Chem. Soc.*, (1945) 666.