

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Compuestos organocatiónicos de rodio (I) con fosfinas terciarias**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Vicente Heras Castelló**

DIRECTOR:

**Luis A. Oro Giral**

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324475967

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

T<sub>1</sub>  
547  
HER

COMPUESTOS ORGANOCATIONICOS DE RODIO (I)

CON FOSFINAS TERCIARIAS

b14568107  
i36219873

M E M O R I A

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

JOSÉ V. HERAS CASTELLÓ

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

MADRID, 1979

a Merche y David

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica, cuyo Director es el prof. Gutierrez Rios, y bajo la dirección del prof. Luis A. Oro Giral.

Agradezco la colaboración a todas las personas que han contribuido, de una manera u otra, a la reali-zación de este trabajo.

# I N D I C E

I. INTRODUCCION .....	9
II. DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	19
A. <u>COMPLEJOS DEL TIPO <math>\text{RhX(NBD)L}_2</math></u> .....	20
A1. Consideraciones generales .....	20
A2. Estudio de los complejos $\text{RhX(NBD)L}_2$ .....	21
A3. Reacciones de carbonilación e hidrogenación de los complejos $\text{RhX(NBD)}\{\text{P(p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2$ .....	26
B. <u>COMPLEJOS DEL TIPO <math>[\text{Rh(NBD)L}_2]\text{ClO}_4</math></u> .....	32
B1. Consideraciones generales .....	32
B2. Estudio de los complejos $[\text{Rh(NBD)L}_2]\text{ClO}_4$ .....	33
B3. Reacciones de hidrogenación de los complejos $[\text{Rh(NBD)L}_2]\text{ClO}_4$ .....	37
C. <u>COMPLEJOS DEL TIPO <math>[\text{Rh(CO)}_3\text{L}_2]\text{ClO}_4</math></u> .....	44
Y <u><math>[\text{Rh(CO)L}_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4</math></u>	
C1. Consideraciones generales. ....	44
C2. Estudio de los complejos $[\text{Rh(CO)}_3\text{L}_2]\text{ClO}_4$ .....	44
C3. Estudio de los complejos $[\text{Rh(CO)L}_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$ .....	48
D. <u>COMPLEJOS DEL TIPO <math>[\text{Rh(NBD)L}_2]\text{B(C}_6\text{H}_5)_4</math></u> .....	52
D1. Consideraciones generales .....	52
D2. Estudio de los complejos $[\text{Rh(NBD)L}_2]\text{B(C}_6\text{H}_5)_4$ .....	52
D3. Reacciones de hidrogenación de los compuestos $[\text{Rh(NBD)L}_2]\text{B(C}_6\text{H}_5)_4$ .....	55

A. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ..... 61  
COMPUESTOS

Compuestos I-III  $RhX(NBD)\{P(p-ClC_6H_4)_3\}_2$   
 X = Cl, Br, I ..... 61

Compuestos IV-VI  $RhX(NBD)\{P(p-FC_6H_4)_3\}_2$   
 X = Cl Br, I ..... 70

Compuestos VII-IX  $RhX(CO)\{P(p-ClC_6H_4)_3\}_2$   
 X = Cl Br, I ..... 79

Compuestos X-XII  $RhXH_2\{P(p-ClC_6H_4)_3\}_2$   
 X = Cl, Br, I ..... 88

Compuestos XIII- XVI  $[Rh(NBD)L_2]ClO_4$   
 L =  $P(p-ClC_6H_4)_3$ ,  $P(p-FC_6H_4)_3$ ,  
 $P(p-CH_3C_6H_4)_3$ ,  
 $P(p-CH_3OC_6H_4)_3$  ..... 97

Compuestos XVII-XX  $[RhH_2L_2S_2]ClO_4$   
 L =  $P(p-ClC_6H_4)_3$ ,  $P(p-FC_6H_4)_3$ ,  
 $P(p-CH_3C_6H_4)_3$ ,  
 $P(p-CH_3OC_6H_4)_3$  ..... 109

Compuestos XXI-XXIV  $[Rh(CO)_3L_2]ClO_4$   
 L =  $P(p-ClC_6H_4)_3$ ,  $P(p-FC_6H_4)_3$ ,  
 $P(p-CH_3C_6H_4)_3$ ,  
 $P(p-CH_3OC_6H_4)_3$  ..... 121

Compuestos XXV-XXVIII	$[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$	
	$\text{L} = \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3,$	
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3,$	
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \dots\dots\dots$	133

Compuestos XXIX-XXXII	$[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	
	$\text{L} = \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3,$	
	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3,$	
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3,$	
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \dots\dots\dots$	145

Compuestos XXXIII- XXXVI	$\text{Rh L}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	
	$\text{L} = \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3,$	
	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3,$	
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \dots\dots\dots$	157

B. PRODUCTOS DE PARTIDA Y TECNICAS

<u>INSTRUMENTALES</u> .....	169
-----------------------------	-----

IV. <u>CONCLUSIONES</u> .....	173
-------------------------------	-----

V. <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	177
------------------------------	-----

## I INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

En la última década se ha producido un importante desarrollo en el estudio de la síntesis y reactividad de compuestos organometálicos de rodio (I) con ligandos diolefínicos, prácticamente desconocidos hasta 1969. Este reciente interés viene en parte asociado a la capacidad de algunos de estos derivados de actuar como catalizadores de hidrogenación de substratos orgánicos que contienen enlaces insaturados carbono-carbono, carbono-nitrógeno y carbono-oxígeno (1), así como en procesos de hidroformilación de olefinas (2,3).

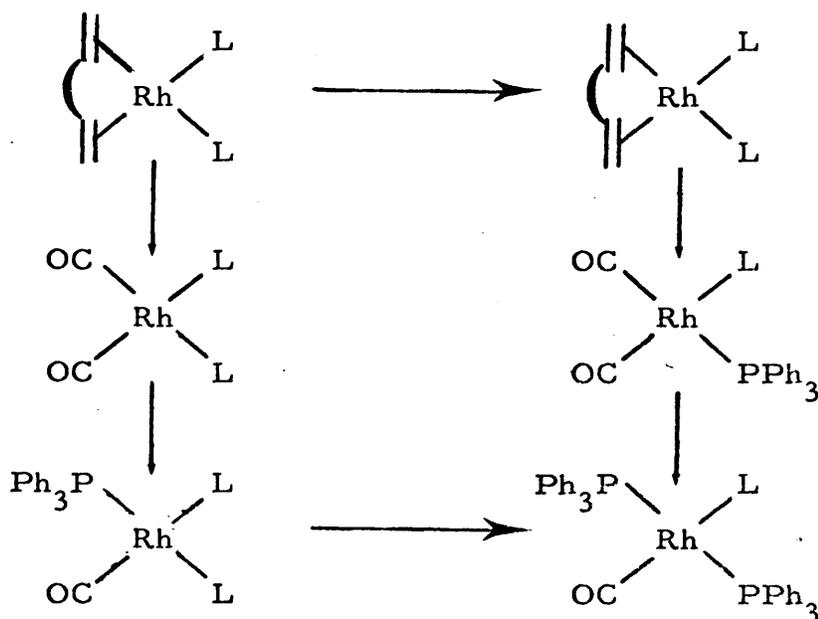
En general los ligandos auxiliares utilizables contienen átomos dadores del grupo V b, especialmente nitrógeno y fósforo, siendo los aniones usualmente empleados aniones voluminosos del tipo  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ . En esta introducción nos centraremos fundamentalmente en los estudios realizados sobre sistemas de este tipo de formulación general  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]^+$  donde L es un ligando monodentado que contiene átomos dadores del grupo V b y A aniones voluminosos del tipo anteriormente citados.

Se han sintetizado diversos complejos catiónicos con 1.5 ciclooctadieno (COD) y 2.5 norbornadieno (NBD) como diolefina coordinada, utilizando ligandos dadores por átomos de nitrógeno. Así Green y col. preparan complejos de formulación  $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{nitrilo})_2]\text{BF}_4$  (diolefina = COD, NBD; nitrilo =  $\text{CH}_3\text{CN}$  o  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ) (4) (5) (6) y  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{BF}_4$  (6). Los estudios de actividad catalítica realizados sobre el complejo  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  ponen de manifiesto la capacidad de hidrogenación del mismo (4).

Otro grupo de complejos de formulación

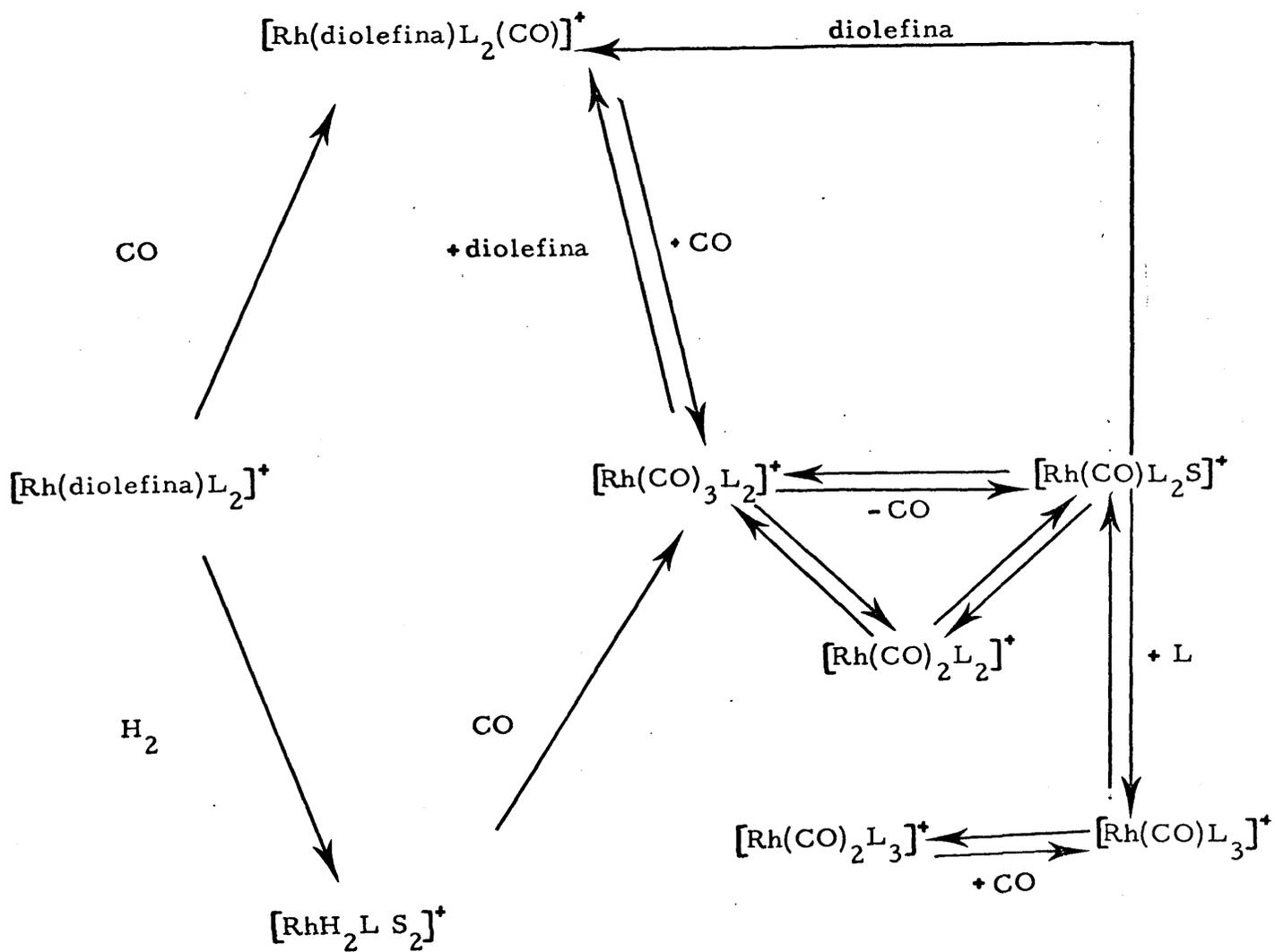
$[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2] \text{PF}_6$  ha sido preparado utilizando ligandos del tipo piridina, 2-vinilpiridina (7), picolinas (7)(8), 2,4-lutidina (8), imidazol (9) y N-metilimidazol (10), así como complejos  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2] \text{ClO}_4$  (diolefina = NBD y COD) con ligandos tales como quinolina, isoquinoleína, piridina y 2-etiepiridina, (11)(12)(13), que muestran actividad catalítica en procesos de hidrogenación de olefinas cíclicas y terminales (13). Sin embargo intentos de obtener complejos análogos con  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  como anión precipitante han demostrado que esto solo es posible si se utilizan ligandos de relativa capacidad dadora y carentes de sustituyentes que pueden ocasionar impedimentos estéricos notables. Así mientras es posible obtener el complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-picolina})_2] \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , la reacción análoga con 2-picolina y similares conduce a la formación del complejo neutro  $\text{Rh}(\text{NBD})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  en el que un anillo fenilo del grupo tetrafenilborato se encuentra coordinado a través de un enlace de tipo arenó (14).

Por otra parte también es de destacar los estudios de reactividad desarrollados sobre los complejos  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2] \text{ClO}_4$  (11)(12)(13). Las reacciones que presentan estos compuestos se pueden recoger en el siguiente esquema:



De un modo similar han sido aislados, por diversos métodos de síntesis (5), (9), (15-22), complejos catiónicos del tipo  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]^+$  A donde L son ligandos dadores por átomos de fósforo como:  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_x\text{R}_{3-x}$  (R =  $\text{CH}_3$  o  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) y  $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , así como fosfinas girales del tipo  $r$ -(\*)-bencilmetilfenilfosfina capaces de inducir reacciones asimétricas (23). Las diolefinas utilizadas normalmente son: 1.5-ciclooctadieno y 2.5-norbornadieno, aunque también, en algún caso, se han utilizado 1.3-butadieno y 1.5-ciclohexadieno.

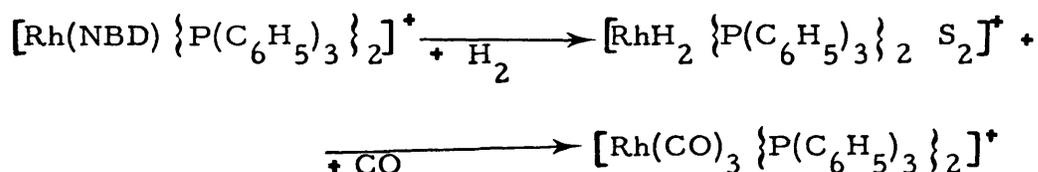
Respecto a la reactividad frente a monóxido de carbono e hidrógeno, que experimentan estos compuestos, son de destacar los estudios realizados por Schrock y Osborn (18) que recogemos en el diagrama de flujo de la página siguiente:



S = molécula de solvente.

L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  o  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$

Sin embargo, los autores antes mencionados- (18), hacen notar, que cuando  $L = P(C_6H_5)_3$  no es posible el desplazamiento del 2.5-norbornadieno por carbonilación, debido a que dicha diolefina, que posee una capacidad  $\pi$ -aceptora mayor que 1.5-ciclooctadieno (24), compite como ligando con el monóxido de carbono, de modo que las reacciones no son completas. No obstante el correspondiente complejo tricarbonilado puede prepararse por el camino siguiente:



Las especies catiónicas del tipo  $[RhH_2 L_2 S_2]^+$  (S = solvente) han sido aisladas y caracterizadas por Schorrock y Osborn (25) en un reducido número de casos, mientras que el intento de aislarlas con ligandos tales como  $P(C_6H_5)_2 (CH_3)$  o  $P(C_6H_5)(CH_3)_2$  resultaron infructuosos. Sin embargo desde un punto de vista de aplicación no es necesario su aislamiento ya que pueden generarse disoluciones catalíticamente activas por tratamiento de complejos del tipo  $[Rh(\text{diolefina})L_2]A$  con hidrógeno, en varios disolventes, donde A puede ser  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$  o  $ClO_4^-$  pero no  $B(C_6H_5)_4^-$  debido a su capacidad coordinativa como areno (26). Estos catalizadores son sumamente versátiles y se ha conseguido con su uso la hidrogenación catalítica de mono y diolefinas (9) (17) (25) (27), alquinos (28) (29) y cetonas (30).

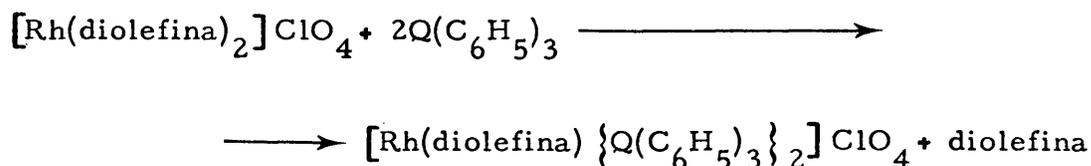
En caso de utilizar fosfinas girales, ha sido posible la realización de procesos asimétricos (23).

Los catalizadores derivados de esta familia de complejos, de formulación  $[Rh(\text{diolefina})L_2]A$  presentan notables

ventajas frente a otros catalizadores homogéneos. Así, estos complejos diolefínicos catiónicos, que estrictamente debieran definirse como precursores de catalizador, pueden prepararse con rendimientos elevados a través de caminos generalmente simples dando productos razonablemente estables. Por otra parte, en el tratamiento previo, la diolefina es completamente eliminada por hidrogenación (25) creándose, por tanto, vacantes potencialmente utilizables por el sustrato insaturado a hidrogenar. Tampoco es previsible la desactivación de las especies catalíticas a través de procesos de dimerización, como el que aparece en el catalizador de Wilkinson (31), dada la carga positiva de las mismas.

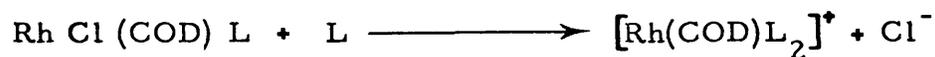
Finalmente este tipo de complejos son solubles en disolventes polares y permiten su heterogeneización utilizando polímeros adecuados (32). Muestran además una elevada selectividad, de modo que el complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2 \}_2] \text{PF}_6$  es capaz de hidrogenar 2-hexino a cis-2-hexeno con una selectividad del 98% (28) mientras que el (NBD) es hidrogenado a norbornano con selectividad del orden del 97% (27).

Otros complejos de esta familia, de fórmula  $[\text{Rh}(\text{diolefina}) \{ \text{Q}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  Q = As, Sb y Bi; diolefina = NBD o COD han sido preparados "in situ" con fines catalíticos (2)(13), utilizando la siguiente reacción:



Desde un punto de vista histórico las especies catiónicas del tipo  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]^+$  (L = ligando de tipo fosfina) no aparecen descritas hasta 1969, pese a que numerosos estudios habían

sido realizados previamente sobre la interacción de complejos  $[\text{Rh Cl}(\text{diolefina})]_2$  con ligandos de tipo fosfina (33 - 37). Sin embargo en dicho año Haines (20) (21) puso de manifiesto que en un disolvente como metanol se produce el siguiente equilibrio:



de modo que la adición de aniones voluminosos permite aislar las nuevas especies catiónicas (17) (18) (20) (21).

Schrock y Osborn (18) han sugerido que el mecanismo de desplazamiento del ión cloruro coordinado debe transcurrir a través de la formación de una especie pentacoordinada de formulación  $\text{RhCl}(\text{diolefina})\text{L}_2$ , que hasta el momento no ha podido ser aislada (21), pese a que su existencia puede evidenciarse por medidas de resonancia magnética nuclear (37) (38).

Conviene reseñar que ejemplos de complejos pentacoordinados de rodio(I) que contienen ligandos olefínicos, son mas bien escasos ya que prácticamente solo son conocidos dos familias de complejos neutros.

Así se han descrito complejos pentacoordinados con grupos  $\text{SnX}_3$  de formulación  $\text{Rh}(\text{Sn Cl}_3)(\text{diolefina})_2$  (diolefina = 2.5-norbornadieno y 1.3 butadieno),  $\text{Rh}(\text{SnBr}_3)(\text{NBD})_2$  y  $\text{Rh}(\text{SnX}_3)(\text{diolefina})\text{L}_2$  X = Cl, Br (39 - 42). Sin embargo intentos de obtener los derivados análogos con 1.5-ciclooctadieno han sido infructuosos (40) - (41) (42). Mientras la reacción del  $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)(\text{C}_4\text{H}_6)_2$  con (NBD) da lugar a la formación de  $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)(\text{NBD})_2$  la reacción análoga con (COD) produce la ruptura del enlace  $\text{Rh-SnCl}_3$ , por lo cual, incluso se ha sugerido (41) que el desconocido  $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)(\text{COD})_2$  es inestable con respecto a  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  y  $\text{SnCl}_2$ .

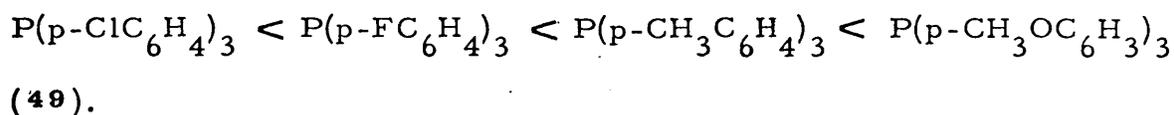
La otra interesante familia está formada por complejos de formulación  $Rh R(diolefina)L_2$  donde diolefina = NBD o COD  $L = P(C_6H_5)_3$  o  $P(C_6H_5)_2 CH_3$  y R usualmente el grupo  $CH_3-$  (25) (44). También es conocido el compuesto  $Rh(C_6H_5)(COD) \{P(C_6H_5)_3\}_2$  (44). Estudios de resonancia magnética nuclear realizados sobre algunos de estos compuestos han puesto de manifiesto la presencia de intercambios intra e intermoleculares estrechamente relacionados con la diolefina utilizada y las características de los ligandos auxiliares (45).

Finalmente han sido descritos algunos complejos pentacoordinados con diolefinas acíclicas conjugadas de formulación  $RhX (diolefina)_2$   $X = Cl$  o  $Br$  (46).

En lo que respecta a complejos catiónicos pentacoordinados, el uso de fosfinas o arsinas en las que predominan los grupos alquílicos favorece el aislamiento de complejos pentacoordinados de formulación  $[Rh(NBD)L_3]A$  o  $[Rh(NBD)L_2 L']A$  (18). Otros tipos de complejos catiónicos pentacoordinados que se han podido aislar son:  $[Rh(COD)_2 Sb(C_6H_5)_3]ClO_4$  (47),  $[Rh(NBD)_2 L]A$   $L = CO, -As(C_6H_5)_3, As(C_6H_5)(CH_3)_2, Sb(C_6H_5)_3$  (19) (47) y  $[Rh(diolefina)L_2 CO] ClO_4$  diolefina = NBD o 1.3-butadieno  $L = P(C_6H_5)_3$  y  $P(C_6H_5)_2 CH_3$  (18).

Ante esta situación comentada en las páginas anteriores, nos hemos propuesto al comenzar este trabajo intentar demostrar que la formación de especies catiónicas del tipo  $[Rh(diolefina)L_2]^+$  a partir de compuestos dimeros  $[Rh Cl (diolefina)]_2$

transcurre a través de la formación de especies pentacoordinadas - neutras del tipo  $\text{RhCl}(\text{diolefina})\text{L}_2$ . Con este fin elegimos como diolefina 2.5-norbornadieno dado que su mayor capacidad  $\pi$ -aceptora (24) puede facilitar la formación de especies pentacoordinadas (37), y se utilizan fosfinas arílicas como ligandos auxiliares, ya que estudios de espectroscopia infrarroja y Mössbauer realizados por Parish y Rowbothan (48) sobre complejos pentacoordinados  $\text{Rh}(\text{SnCl}_3)(\text{NBD})\text{L}_2$  muestran que cuanto más básico es el ligando dador L se produce un mayor debilitamiento del enlace  $\text{Rh-SnCl}_3$ . En consecuencia, y de cara a lograr una mayor estabilización de las especies pentacoordinadas del tipo  $\text{RhCl}(\text{NBD})\text{L}_2$  hemos creído más adecuado no utilizar fosfinas alquílicas, más dadoras que las arílicas. Se ha elegido una familia de esta última clase del tipo  $\text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3$  en las que un sustituyente en posición para no introduce ningún efecto estérico en las proximidades del átomo metálico, pero si permite modular la basicidad del átomo de fósforo la cual varía en el sentido siguiente:



Corroborando este razonamiento que parece indicar la conveniencia de utilizar fosfinas arílicas, está el hecho de haber podido aislarse un complejo pentacoordinado de iridio (I) de fórmula  $\text{IrCl}(\text{COD})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$  (36) (50). Esta experiencia se verifica únicamente en el caso de que el ligando auxiliar empleado sea  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Por otra parte, también buscamos como objetivo del trabajo la síntesis y estudio de la familia de complejos de formulación  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{A}$   $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  o  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  ya que la variable basicidad de la fosfina va a ser capaz de modificar, -

en cierto modo la densidad electrónica sobre el átomo de rodio, lo cual puede influir en las propiedades catalíticas de estos complejos.

Los estudios recogidos en este trabajo están encuadrados dentro de un marco más amplio como es la síntesis, ca racterización y actividad catalítica de nuevos complejos de rodio (I). Describimos en esta memoria la síntesis y caracterización de nuevos complejos diolefínicos de rodio (I) con aril fosfinas, así como los estudios de reactividad frente a hidrógeno y monóxido de carbono. Estos últimos están conectados con la posible actividad catalítica de los nue vos complejos en procesos de hidrogenación e hidroformilación de ole finas.

## II DISCUSION DE LOS RESULTADOS

## II. A. - COMPLEJOS DEL TIPO $RhX(NBD)L_2$

### II. A. 1. - Consideraciones generales

Uno de los objetivos de este trabajo es la preparación y caracterización de complejos pentacoordinados de fórmula  $RhX(\text{diolefina})L_2$ . Este tipo de compuesto se había propuesto como un intermedio en la reacción de preparación de complejos cationicos del tipo  $[Rh(\text{diolefina})L_2]^+$  (18). La formación de estas especies intermedias se había detectado en disolución mediante medidas de resonancia magnética nuclear (37) (38).

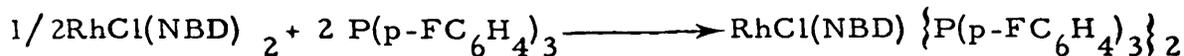
Hasta ahora no habían podido ser aislados complejos pentacoordinados de Rh(I) como los antes mencionados, aunque si se ha descrito un compuesto análogo de Ir(I), de fórmula,  $IrCl(COD) \{P(C_6H_5)_3\}_2$  (36), (59). Esto podía justificarse en función de la mayor tendencia que presenta el Ir(I) a la formación de compuestos pentacoordinados, respecto del Rh(I).

En el intento de preparar los compuestos,  $RhX(\text{diolefina})L_2$ , se ha utilizado como diolefina el 2,5 norbornadieno debido a que su elevada capacidad  $\pi$ -aceptora (24), favorecería la formación de estas especies (37).

Respecto a los ligandos L se han utilizado fosfinas arílicas sustituidas en posición para, con objeto de comprobar si al modificar la basicidad de dichas fosfinas se estabilizan las especies pentacoordinadas propuestas anteriormente.

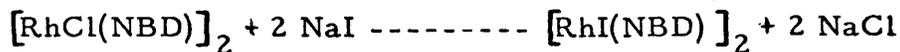
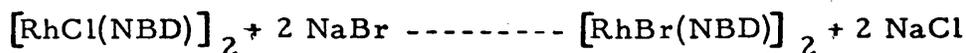
## II. A. 2. - Estudio de los complejos RhX(NBD)L<sub>2</sub>

El método general de trabajo consistió en ensayar la adición de diversas triarilfosfinas sustituidas en para a sus pensiones metanolicas de bis (norbornado)-di- $\mu$ -cloro-dirodio(I), de modo que la relación rodio/ligando fosfina fuese 1:2. Sin embargo, aunque en todos los casos se produjo la disolución inicial del complejo dimerico solamente fue posible para las fosfinas tri(p-clorofenil)fosfina y tri(p-fluorofenil)fosfina aislar productos amarillo-naranjas de formulación,  $\text{RhCl(NBD)} \left\{ \text{P(p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$  y  $\text{RhCl(NBD)} \left\{ \text{P(p-FC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$  de acuerdo con las reacciones siguientes:

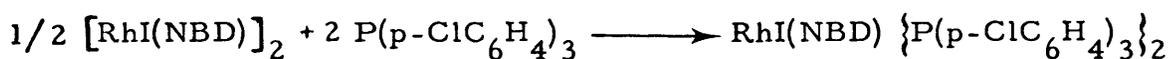
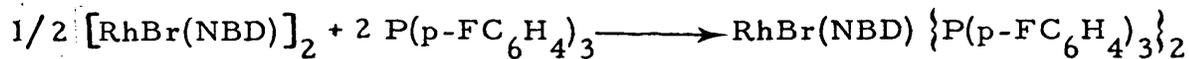
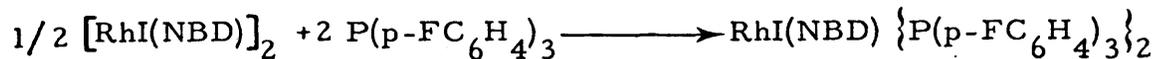
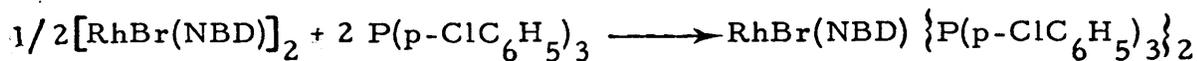


Sin embargo, intentos de obtener los complejos homólogos utilizando como diolefina 1,5-ciclooctadieno, no tuvieron éxito. Estos hechos refuerzan la idea de la menor capacidad  $\pi$ -aceptora del 1,5-ciclooctadieno frente al 2,5-norbornado y por tanto su menor tendencia a la formación de complejos pentacoordinados.

Dada la razonable estabilidad de los clorocomplejos pentacoordinados, se propuso la síntesis de los correspondientes bromo e iodo derivados. El método de trabajo consistió en el intercambio previo de halógeno sobre el complejo dimerico según las ecuaciones siguientes:



para proceder a continuación a la adición de la correspondiente fosina. Las reacciones se pueden formular:

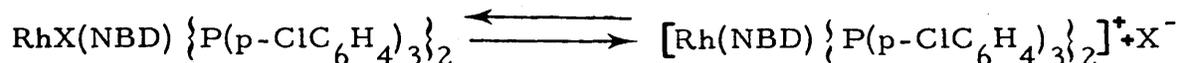


Estos nuevos complejos pentacoordinados se aislaron según se indica en la parte experimental, con un rendimiento del 80%.

En la tabla I se recogen los datos analíticos de carbono e hidrógeno y punto de fusión o de descomposición.

Todos los compuestos son estables al aire, solubles en eter etílico, acetona y parcialmente solubles en etanol.

Las medidas de conductividad de estos complejos realizadas en disoluciones de acetona de concentraciones aproximadamente  $10^{-4}$  M ponen de manifiesto que se trata de compuestos neutros (51). No obstante, también debe existir alguna disociación en especies iónicas según el equilibrio:



ya que la adición de sales del tipo  $\text{NaClO}_4$  o  $\text{NaPF}_6$  conducen a la prese

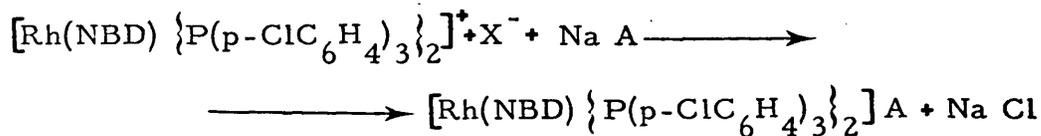
TABLA I

DATOS ANALITICOS, PUNTOS DE FUSION (DESCOMPOSICION) DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO  $RhX(NBD)L_2$

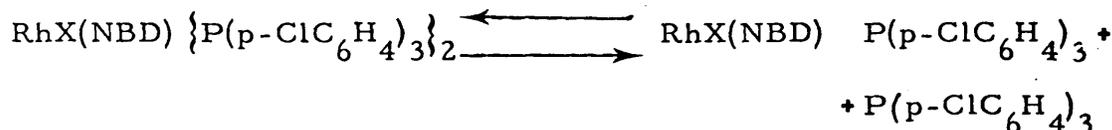
Compuestos $RhX(NBD)L_2$		Analisis C e H (%)	Punto de fusión (desc.) (°C)
$L=P(p-CIC_6H_4)_3$	X	52.02 (53.67)	3.28 (3.33)
	Cl	50.29 (51.29)	3.38 (3.18)
	Br	48.82 (49.14)	3.20 (3.04)
$L=P(p-FC_6H_4)_3$	Cl	60.07 (59.86)	3.93 (3.69)
	Br	56.38 (56.89)	3.66 (3.53)
	I	54.18 (54.09)	2.99 (3.35)
			85-90
			110
			130-136

( ) = valores calculados.

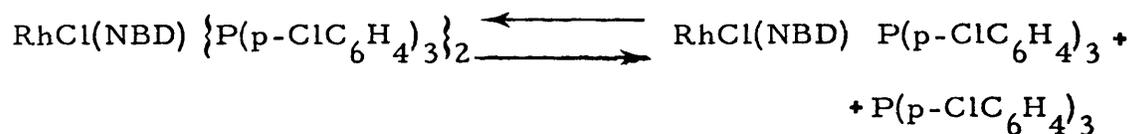
cipitación de complejos cationicos, según la reacción:



Las medidas de pesos moleculares realizadas en benceno sobre los halocomplejos derivados de la tri (p-clorofenil) fosfina indican que el peso molecular observado es aproximadamente la mitad del teórico (tabla II) lo que confirma claramente una extensa disociación del complejo pentacoordinado en especies neutras de a - cuerdo con el equilibrio siguiente:



Las medidas de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  realizadas sobre el complejo  $\text{RhCl}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2$  ponen de manifiesto una única y ancha señal no desdoblada para los átomos de fósforo, que indican un proceso disociativo del tipo:



Este hecho impide la observación del doblete esperado en el caso de que dicha fosfina no se disociara, correspondiente al acoplamiento  $J_{\text{Rh-P}}$  (52) dado el espín nuclear 1/2 de  $^{103}\text{Rh}$ .

Análogamente las medidas de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  muestran equivalencia entre los protones olefinicos de norbornadieno confirmando, por tanto, el equilibrio disociativo propuesto.

T A B L A II

MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y PESOS MOLECULARES DE LOS COMPLEJOS  
DEL TIPO  $RhX(NBD)L_2$

Compuestos $RhX(NBD)L_2$		$\Lambda_M$ ( $ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}$ )(a)	Peso molecular (b)	
			encontrado	calculado
$L=P(p-ClC_6H_4)_3$	X			
	Cl	4.6.	497	961
	Br	6.1	518	1006
	I	9.2	534	1053
$L=P(p-FC_6H_4)_3$	Cl	1.7.		
	Br	3.2		
	I	3.7		

(a) acetona

(b) benceno

La tabla III recoge las frecuencias a las que aparecen las bandas más características del espectro infrarrojo de estos sistemas. En general se observa la presencia de norbornadieno coordinado, detectable a través de sus bandas más características, así como vibraciones correspondientes a los ligandos fosfina coordinada.

Por otra parte, en el caso particular del complejo  $\text{RhCl(NBD)} \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2$  se observa, en el espectro infrarrojo de la sustancia tomado sobre una dispersión de la muestra en nujol, una banda a  $282 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del enlace rodio-cloro, que elimina la hipotética posibilidad de especies  $[\text{Rh(NBD)} \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{Cl}$  en estado sólido.

### II. A. 3. - Reacciones de carbonilación e hidrogenación de los complejos $\text{RhX(NBD)} \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2$

Se ha estudiado la reactividad de estos complejos penta coordinados frente a monóxido de carbono y frente a hidrógeno, escogiendo la serie de los derivados de tri (p-clorofenil) fosfina.

El borboteo de monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambiente a través de disoluciones en acetona de las especies  $\text{RhX(NBD)} \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2$  se traduce en una rápida disminución de la coloración de la disolución inicial que pasa a amarillo pálido. Por concentración de la disolución por tratamiento continuado con monóxido de carbono da lugar a la precipitación de sólidos amarillos de formulación:  $\text{RhX(CO)} \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2$  de acuerdo con la siguiente ecuación:

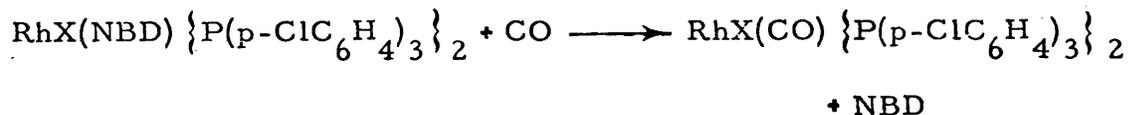
T A B L A III

FRECUENCIAS MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DEL ESPECTRO INFRARROJO DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO

$R_{HX}(NBD)L_2$

Compuestos $R_{HX}(NBD)L_2$	NBD			L	
	$\beta(C-H)(cm^{-1})$	$\rho(C-H)(cm^{-1})$	$\beta(CH_2)(cm^{-1})$		
$L=P(p-CIC_6H_4)_3$	X = Cl	1300 m	770 d	1030 m	558 m 532 f 515 m 503 m 499 md
	X = Br	1295 m	765 d	1020 m	555 f 530 f 510 m 500 m 482 m
	X = I	1295 m	763 m	1035 h	555 f 530 f 512 d 500 m 482 f
$L=P(p-F_6C_6H_4)_3$	X = Cl	1300 f	760 m	1025 m	525 f 510 f
	X = Br	1300 f	760 d	1020 d	530 f 522 f 510 f
	X = I	1300	760 d	1020 md	530f 520 f 510s

frecuencias de las bandas m<sub>o</sub> dificas por coordinación (cm<sup>-1</sup>)



Los complejos que se aislarían según se describe en la parte experimental, se obtuvieron con un rendimiento del 75%-80%.

La tabla IV recoge los datos analíticos, medidas de conductividad molar y puntos de descomposición. Las medidas de conductividad, en acetona, indican la naturaleza neutra de las sustancias.

En la tabla V se recogen las frecuencias a las que aparecen las bandas más características de los espectros infrarrojos de estos compuestos.

La presencia de un grupo carbonilo coordinado, se deduce de la aparición de una única banda en la zona de 1950-2000  $\text{cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C} \equiv \text{O})$  del grupo carbonilo.

Por otra parte se observan las frecuencias más características que justifican la presencia de fosfina coordinada. También es de destacar la total desaparición de las frecuencias  $\text{CO}_2$  - rrespondientes a la diolefina.

El borboteo de hidrógeno a través de una disolución de la especie neutra pentacoordinada en etanol da lugar a diso

T A B L A I V

DATOS ANALITICOS, MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y TEMPERATURAS DE  
DESCOMPOSICION DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $RhX(CO)(P(p-C_6H_4)_3)_2$

Compuesto $RhX(CO)(PR_3)_2$	C(%)	H(%)	$(ohm^{-1} \Lambda M_2 cm mol^{-1})$	T °C
X = Cl	50.14 (49.49)	3.46 (2.67)	0.7	280
X = Br	48.13 (47.13)	2.37 (2.55)	0.4	245
X = I	44.98 (44.89)	2.34 (2.43)	4.1	230-250
R = p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>				

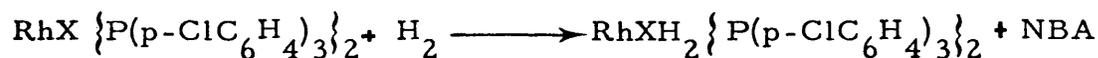
T A B L A V

FRECUENCIAS MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DEL ESPECTRO INFRARROJO  
DE COMPUESTOS DEL TIPO  $RhX(CO)(P(p-C_6H_4)_3)_2$

Compuestos $RhX(CO)(PR_3)_2$	CO	$P(p-C_6H_4)_3$
	$\nu (C \equiv O) cm^{-1}$	bandas modificadas por coordinación ( $cm^{-1}$ )
X = Cl	1995 mf	599 m 581 s 555 s 510 s
X = Br	1975 f	570 m 560 s 525 m 485 s
X = I	1975 f	575 s 560 s 533 s 490 s

luciones transparentes de coloración naranja. Estas disoluciones muestran actividad catalítica en procesos de hidrogenación homogénea de olefinas cíclicas y terminales (53) así por ejemplo el 1-hepteno es reducido con una velocidad 465 moles de hidrógeno (mol de rodio)<sup>-1</sup> hora<sup>-1</sup>.

Cuando se concentran las disoluciones obtenidas por tratamiento con hidrógeno, es posible obtener complejos de formulación  $\text{RhXH}_2 \{ \text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4)_3 \}_2$ , que deben ser las nuevas especies catalíticas activas de modo que el norbornadieno desplazado es hidrogenado a norbornano (NBA) de acuerdo con la reacción siguiente:



Los nuevos complejos que se aislaron, según se describen en la parte experimental, se obtienen con un rendimiento casi cuantitativo.

La tabla VI recoge los datos analíticos de carbono e hidrógeno, medidas de conductividad molar y temperaturas de descomposición. Las medidas de conductividad muestran valores correspondientes a especies nuevas.

En la tabla VII se recogen los valores de las frecuencias más características de las bandas que aparecen en sus espectros infrarrojos. La coordinación del átomo de H al metal se deduce de la aparición en todos los casos de 2 bandas en la región de 2000-2140 que se asignan a las vibraciones de tensión Rh-H. Por otra parte, la coordinación de las fosfinas se deduce de las modificaciones que, en la región de 500-570 cm<sup>-1</sup>, experimentan sus bandas más características.

31

T A B L A VI

DATOS ANALITICOS, CONDUCTIVIDAD MOLAR, PUNTOS DE FUSION Y COLOR DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $\text{RhXH}_2(\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4)_3)_2$ .

Compuesto * $\text{RhXH}_2(\text{PR}_3)_2$	C(%)	H(%)	$(\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$	P. F. °C.	color
X = Cl	50.11 (49.56)	3.19 (2.98)	6.7.	142 (a)	naranja
X = Br.	48.19 (47.16)	3.02 (2.80)	16	142 (a)	rosa
X = I	45.30 (44.85)	2.93 (2.83)	4.6	124 (a)	violeta
(a) Fusión con descomposición * R = p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>					

T A B L A VII

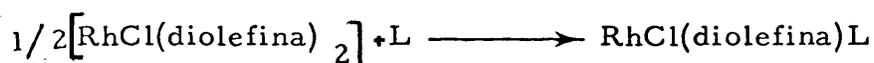
FRECUENCIAS MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DEL ESPECTRO INFRARROJO DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $\text{RhXH}_2(\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4)_3)_2$

Compuesto * $\text{RhXH}_2(\text{PR}_3)_2$	$\nu(\text{Rh-H})^{(\text{cm}^{-1})}$	frecuencias de las bandas de fosfina modificadas por coordinación (cm-1)
X = Cl	2110 d 2040 d	570 m 560 m 540 f 490 f
X = Br	2140 d 2020 m	570 f 560 f 540 f 505 f 490 f
X = I	2110 d 2000 d	565 m 559 m 540 f 501 d 490 m
* R = p - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		

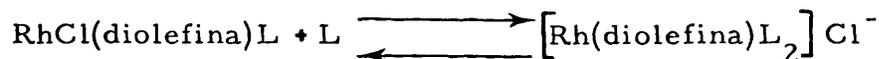
## II. B. - COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$

### II. B. 1. - Consideraciones generales

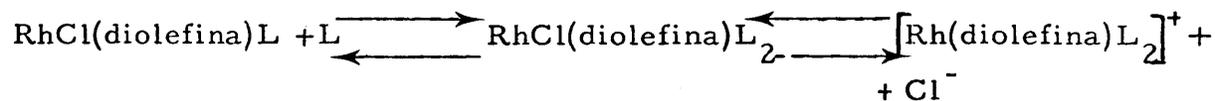
La adición de cantidades estequiométricas de fosfinas terciarias a complejos dimeros del tipo  $[\text{RhCl}(\text{diolefina})]_2$  da lugar a la formación de compuestos planocuartados  $\text{RhCl}(\text{diolefina})\text{L}$  de acuerdo con la siguiente reacción:



Según Haines (21) la adición, en medio metanólico, de 1 mol de fosfina terciaria al correspondiente complejo planocuartado da lugar al siguiente equilibrio:



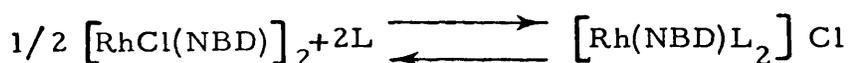
En el apartado anterior hemos demostrado que dicho equilibrio transcurre a través de una especie pentacoordinada intermedia que se ha podido aislar en el caso de  $\text{L}=\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$  de modo que rigurosamente podemos escribir la siguiente reacción.



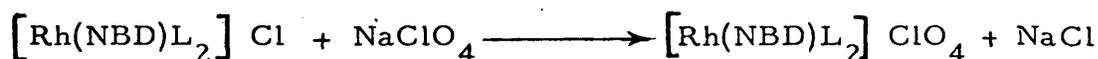
Este equilibrio desplaza a la derecha por adición de aniones voluminosos del tipo  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ , que facilitan la precipitación del correspondiente complejo cationico.

## II. B. 2. - Estudio de los complejos $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$

Para la preparación de complejos cationicos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  que discutimos en este apartado, el material de partida utilizado es el conocido  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ . La adición de cantidades estequiométricas de la correspondiente fosfina, a una suspensión metanólica del complejo dímero, da lugar a la rápida disolución del compuesto inicial debido a la formación de especies cationicas, según la siguiente reacción:



La adición de perclorato sódico a la correspondiente disolución rojo-naranja se traduce en la formación del perclorato complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  como se indica en el siguiente esquema:



Los compuestos se aíslan según se describe en la parte experimental.

Todos los complejos son de color amarillo-naranja, estables al aire, son insolubles en éter etílico, metanol y etanol y solubles en otros disolventes orgánicos como benceno, diclorometano y acetona. Las reacciones de formación de este tipo de compuestos transcurren con un rendimiento aproximadamente del 70%.

La tabla VIII recoge los datos analíticos de carbono e hidrógeno, conductividad molar y puntos de fusión o descomposición de los compuestos.

Las medidas de conductividad realizadas en di

T A B L A VIII

DATOS ANALITICOS, CONDUCTIVIDAD MOLAR Y PUNTOS DE FUSION DE LOS  
COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] [\text{ClO}_4]$

Compuestos $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] [\text{ClO}_4]$		C(%)	H(%)	$\Lambda_M$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	P. F. °C
L	$\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$	49.48 (50.34)	3.24 (3.12)	119	206(a)
	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$	55.28 (55.72)	3.67 (3.45)	138	200-206(a)
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	65.35 (65.18)	5.69 (5.34)	125	177(a)
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	58.68 (58.91)	4.94 (5.01)	108	134(a)
(a) Fusión con descomposición					

solución de acetona ponen de manifiesto que en todos los casos se trata de electrolitos uni-univalentes.

La tabla IX muestra las frecuencias a las que aparecen las bandas más características de los espectros infrarrojos de las sustancias. De la observación de las mismas puede deducirse además de la presencia de norbornadieno y las correspondientes fosfinas coordinadas, la presencia del grupo perclorato iónico.

El ión  $\text{ClO}_4^-$  por tener estructura tetraédrica, pertenece al grupo de simetría Td y presenta, cuatro modos de vibración del enlace cloro-oxígeno (54), de ellos solamente dos son activos al infrarrojo, la vibración de tensión asimétrica que aparece a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  y la vibración de deformación asimétrica que se observa en el rango de  $600$  a  $620 \text{ cm}^{-1}$  (55).

Cuando el ión  $\text{ClO}_4^-$  actúa como covalente monodentado cada una de las dos bandas anteriores se desdobra en dos, y en el caso de actuar como ligando bidentado el desdoblamiento de las bandas es aún mayor. Ello se debe al cambio del grupo de simetría Td a  $\text{C}_{3v}$  y  $\text{C}_{2v}$  respectivamente.

En los complejos recogidos en la tabla IX se observan únicamente dos bandas en la región de  $1100$  y  $620 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual confirma la naturaleza iónica del grupo  $\text{ClO}_4^-$  en todos los complejos.

La ausencia de la vibración de tensión del enlace cloro-oxígeno hacia  $930 \text{ cm}^{-1}$  que está prohibida en percloratos iónicos pero permitida en percloratos covalentes, corrobora todavía más dicha afirmación.

TABLA IX

FRECUENCIAS MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL

TIPO  $Rh(NBD)L_2$   $CIO_4$

Compuestos $Rh(NBD)L_2$ $CIO_4$	$CIO_4$		NBD		L frecuencias modificadas por coordinación (cm <sup>-1</sup> )
	$\nu(Cl-O)$ cm <sup>-1</sup>	$\delta(Cl-O)$ cm <sup>-1</sup>	$\beta(C-H)$ cm <sup>-1</sup>	$\rho(C-H)$ cm <sup>-1</sup>	
$P(p-ClC_6H_4)_3$	1079 f	618 m	1305 m	755 m	560 m 540 m 490 m
$P(p-FC_6H_4)_3$	1080 f	615 f	1305 f	765 m	530 f 525 m 519 m
$P(p-CH_3C_6H_4)_3$	1080 f	615 m	1300 m	760 m	530 m 520 f 515m 495 m
$P(p-CH_3OC_6H_4)_3$	1085 f	620 m	-(a)	762 m	535 f 500 m

(a) solapadas por bandas de fosfina

La tabla X recoge los valores de los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento rodio-hidrógeno, J, para estos complejos. Se observa una sola resonancia para cada complejo, resuelta claramente en un doblete debido a la interacción con el átomo central  $^{103}\text{Rh}$  (100% abundancia, espín nuclear =  $\frac{1}{2}$ ). El valor de dicha constante  $^1J(\text{Rh-P})$  es del orden de 157 Hz lo que claramente indica un estado de oxidación formal (I) del átomo de rodio. De este valor también se deduce que los dos átomos de fósforo son equivalentes y estarán en posición cis de una estructura planocuadrada, sin que se produzcan modificaciones notables en el grado en el que el orbital 3s del rodio interviene en el enlace con la correspondiente fosfina (52).

Por otra parte, aunque los complejos de formulación  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  y  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_5)_3\}_2]\text{ClO}_4$  previamente descrito este último por Schrock y Osborn (18) presentan una anchura de banda de 3-5 Hz, los derivados análogos  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  y  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  poseen una anchura de alrededor de 15 Hz, lo que parece marcar la presencia de un proceso de intercambio a través de especies  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-XC}_6\text{H}_4)_3\}_2\{\text{CO}(\text{CH}_3)_2\}]\text{ClO}_4$  de acuerdo con la mayor tendencia a la formación de complejos pentacoordinados por parte de los ligandos  $\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$  que ya se ha discutido en el apartado II. A. 2.

### II. B. 3. - Reacciones de hidrogenación de complejos $\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2\text{ClO}_4$

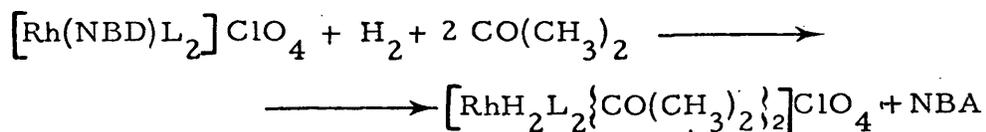
Cuando a través de disoluciones de los complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  en acetona se borbotea hidrógeno a temperatura ambiente y presión atmosférica, tiene lugar el desplazamiento

T A B L A X

DATOS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE  $^{31}\text{P}(^1\text{H})$

Compuestos	$^{31}\text{P}(\text{ppm})$	$^1\text{J}(\text{Rh}-\text{P})\text{Hz}$
Rh(NBD)(P(p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  ClO <sub>4</sub>	27.1	156.6
Rh(NBD)(P(p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  ClO <sub>4</sub>	26.5	157.1
Rh(NBD)(P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  ClO <sub>4</sub>	28.2	156.6
Rh(NBD)(P(p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>  ClO <sub>4</sub>	26.7	156.6
Rh(NBD)(P(p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  ClO <sub>4</sub>	25.2	156.6
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> utilizado como referencia		

miento del norbornadieno con la consiguiente hidrogenación a norbornano, y formación del correspondiente dihidruro complejo de acuerdo con la ecuación siguiente:



Datos analíticos realizados sobre algunos de estos complejos, tabla XI, ponen de manifiesto la validez de la formulación propuesta.

En la tabla XII se recogen las frecuencias a las que aparecen las bandas más características del espectro infrarrojo de estos complejos. De la observación de los mismos se deduce la presencia de fosfina y de hidrógeno coordinado al rodio, de forma análoga a los compuestos mencionados en el apartado II. A. 3. Las bandas que aparecen en la región de  $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a las vibraciones de tensión  $\nu$  ( $\text{C} = \text{O}$ ) del grupo cetónico, aparecen desplazadas hacia zonas de menores frecuencias respecto a la acetona libre: este efecto se atribuye a la coordinación del disolvente en estos complejos (56).

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ , para el complejo  $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2] \text{ClO}_4$ , muestra una única señal, ( $\delta^{31}\text{P}$ : 41.6 ppm)  $^1\text{J}(\text{Rh-P})$ : 119.1 Hz, lo que permite constatar una estructura octaédrica para las especies cationicas tal como la recogida en la figura (a).

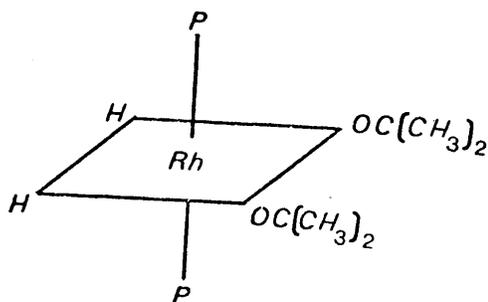
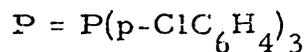


fig (a)



T A B L A X I

DATOS ANALITICOS, CONDUCTIVIDAD MOLAR, PUNTO DE FUSION Y COLOR

DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{RhH}_2\text{L}_2\{\text{CO}(\text{CH}_3)_2\}]_2[\text{ClO}_4]$

Compuestos $[\text{RhH}_2\text{L}_2\{\text{CO}(\text{CH}_3)_2\}]_2[\text{ClO}_4]$		C(%)	H(%)	$\Lambda_M^{25}$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	P. F. °C Color
L	P(p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	48.79 (47.95)	3.54 (3.61)	142	145(a) blanco
	P(p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	—	— blanco-amarillo
	P(p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	—	110(a) blanco-amarillo
	P(CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	55.98 (56.25)	5.20 (5.46)	116	137(a) blanco-amarillo
(a) descomposición					

T A B L A XII

FRECUENCIAS (cm.<sup>-1</sup>) MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS  
 DEL TIPO  $RhH_2L_2 [CO(CH_3)_2]_2 ClO_4$

Compuestos	$ClO_4^-$		$CH_3COCH_3$	$\nu$ (Rh-H)	L
	$\nu$ (Cl-O)	$\delta$ (Cl-O)			
P(p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1075 f	620 f	1685 f 1660 f	2120 d 2100 m	508 m 500 m 490 m
	1085 f	620 f	1695 f 1675 f	2180 m 2160 m	535 d 530 f 519 f
	1060 f	625 m	1690 m 1660 m	2100 m 2130 d	525 f 510 495 m
P(p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1065 f	587 f	1680 f 1690 f	2130 m 2040 d	513 f 485 m
	L				

La notable reducción en el valor de  $^1J(\text{Rh-P})$  con respecto a la del correspondiente complejo olefínico, (tabla X), pone claramente de manifiesto un cambio en el estado de oxidación formal del átomo de rodio de (I) a (III).

La reacción de hidrogenación es, en cierto modo, semejante a la descrita en el apartado II. A. 3. para las especies pentacoordinadas.

Por otra parte se ha demostrado que el dihidruro complejo  $[\text{RhH}_2\text{L}_2 \{ \text{CO}(\text{CH}_3)_2 \}_2]^+$  también es una especie catalíticamente activa en procesos de hidrogenación como lo era el dihidruro-complejo pentacoordinado.

Desde el punto de vista del mecanismo de formación de la especie activa, es previsible admitir la realización inicial de una reacción de adición oxidativa con formación del compuesto  $[\text{RhH}_2(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$ . Posteriormente, la diolefina es hidrogenada y las vacantes creadas son ocupadas por el solvente. Este mecanismo es similar al encontrado, recientemente, por Crabtree y Col (57-58) en complejos de iridio de fórmula  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{L}_2] \text{PF}_6$  donde L = ligandos del tipo fosfina.

Schrock y Osborn, al estudiar la actividad catalítica de los compuestos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD}) (\text{P Ph}_3)_2] \text{A}$ , proponen que los dihidruros complejos, que se generan al tratar con hidrógeno los correspondientes complejos diolefínicos, son catalíticamente activos; de manera que los substratos insaturados son capaces de desplazar a moléculas de solvente coordinadas, generándose una situación en la que la olefina y un ligando hidruro se encuentran situados en posición cis, lo cual facilita la reacción de inserción y posterior hidrogenación catalítica (25).

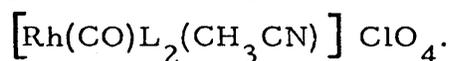
El comportamiento de los complejos que se describen en este apartado, frente a la hidrogenación de olefinas, nos induce a suponer un mecanismo análogo al descrito.

## II C. COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2] \text{ClO}_4$ y $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})] \text{ClO}_4$

### II. C. 1. - Consideraciones generales

Dado que los complejos diolefínicos  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  pudieran ser catalizadores activos en procesos de hidroformilación de olefinas, hemos considerado conveniente realizar un estudio previo de las reacciones de carbonilación, a presión atmosférica, de los complejos antes mencionados. No obstante, hay que hacer constar, que Schrock y Osborn (18), han descrito que en complejos del tipo  $\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2$  donde  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , - el ligador 1.5 ciclooctadieno, (COD), se desplaza fácilmente por CO, dando lugar a especies del tipo  $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2]^+$ . Por el contrario en el caso de que la diolefina utilizada sea el 2.5 norbornadieno no se logra un desplazamiento total de la misma, debido a la existencia de una competición en la capacidad coordinativa entre el CO y la diolefina con respecto al átomo central.

En este apartado se describe también el estudio realizado sobre las reacciones de sustitución de CO por acetonitrilo en los compuestos generados por carbonilación. Esta reacción permite la preparación de especies plano-cuadradas de fórmula



### II. C. 2. - Estudio de los complejos $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2] \text{ClO}_4$

Cuando se borbotea monóxido de carbono a temperatura ambiente a través de disoluciones acetonicas de complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] \text{ClO}_4$ , se puede observar una notable reducción

del color de la disolución debido a la reacción:



Todos los complejos,  $\left[ \text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2 \right] \text{ClO}_4$ , que se aislan según se describe en la parte experimental, presentan una coloración amarillo pálido, son estables al aire, solubles en los disolventes orgánicos más usuales excepto en eter etílico.

La tabla XIII recoge los datos analíticos, puntos de fusión y medidas de conductividad de estos compuestos. Estas últimas indican claramente que se tratan de electrolitos uni-univalentes.

En la tabla XIV se recogen los valores de las frecuencias a las que aparecen las bandas más características de estos complejos, tomadas de sus espectros infrarrojos.

De su observación se deduce la presencia del grupo  $\text{ClO}_4^-$  iónico, detectado a través de las frecuencias que aparecen a  $1100$  y  $620 \text{ cm}^{-1}$ , asignadas a las vibraciones de tensión y deformación del enlace cloro-oxígeno.

En particular se observan para cada complejo, tres bandas en la región de tensión del grupo carbonilo  $2000-2100 \text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser asignadas a los modos  $A_1$  y  $E$  de una configuración de bipirámide distorsionada, con dos ligandos fosfina ocupando las posiciones axiales. Esta configuración se observa también en el análogo complejo  $\left[ \text{Ir}(\text{CO})_3\text{L}_2 \right] \text{ClO}_4$ , (59).

Estas especies cationicas son intermedios en

T A B L A XIII

DATOS ANALITICOS, PUNTOS DE FUSION Y MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD DE  
LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2] \text{ClO}_4$

Compuestos $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2] \text{ClO}_4$		C(%)	H(%)	P. F. °C	$\Lambda_M (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$
L	$\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$	45.70 (46.01)	2.25 (2.35)	125-130(a)	140
	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$	50.81 (50.98)	2.57 (2.61)	185-190(a)	111
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	61.59 (60.49)	4.99 (4.91)	192(a)	156
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	53.82 (54.49)	4.47 (4.23)	128-130(a)	101

(a) Fusión con descomposición

TABLA XIV

FRECUENCIAS ( $\text{cm}^{-1}$ ) A LAS QUE APARECEN LAS BANDAS MAS CARACTERISTICAS DEL ESPECTRO INFRARROJO DE  
LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2$  |  $\text{C}_{10}\text{H}_4$

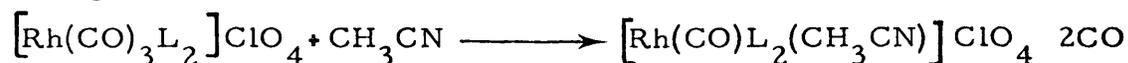
Compuestos	$\text{C}_{10}\text{H}_4$	CO	L
$\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$	$\nu(\text{Cl-O})$	$\nu(\text{C=O})$	frecuencias modificadas por coordinación
	$\delta(\text{Cl-O})$		
$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	$\nu(\text{Cl-O})$	$\nu(\text{C=O})$	
$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	$\nu(\text{Cl-O})$	$\nu(\text{C=O})$	

procesos de hidroformilación de olefinas (60). Cuando los complejos  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] \text{ClO}_4$  se tratan con monóxido de carbono a 25 kg/cm<sup>2</sup> y posteriormente con hidrógeno a 25 kg/cm<sup>2</sup> y 100° C dan lugar a especies catalíticamente activas en hidroformilación. Estas experiencias se han realizado en el Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, estudiando la hidroformilación de 1-hepteno a n-octanal e iso-octanal, - mostrando una selectividad referida al aldehído lineal en el rango 47-68 %.

### II. C. 3. - Estudios de los complejos $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})] \text{ClO}_4$

Los complejos se preparan por adición de acetonitrilo a una disolución en diclorometano de especies  $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{L}_2] \text{ClO}_4$ . Sobre esta disolución se hace pasar nitrógeno molecular, con objeto de facilitar la eliminación del monóxido de carbono. Los compuestos se aíslan según se describe en la parte experimental.

La reacción que transcurre puede formularse del modo siguiente:



Los complejos aislados son de color amarillo pálido, estables al aire e insolubles en éter etílico, y solubles en varios disolventes orgánicos como por ejemplo acetona, diclorometano, etc.

La tabla XV recopila los datos analíticos, puntos de fusión o descomposición y medidas de conductividad molar de todos los compuestos. Las medidas de conductividad ponen de manifiesto el carácter de electrolitos uni-univalentes de estas especies.

En la tabla XVI se recogen los valores de las frecuencias a las que aparecen las bandas más características de los espectros infrarrojos de estas sustancias. De estos datos se puede deducir la presencia del grupo  $\text{ClO}_4^-$  no coordinado y ligando de fosfina coordinada.

La presencia de una única banda en la zona de 2000-2020 cm<sup>-1</sup> atribuida a la vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo, está de acuerdo con la formación de especies monocarbonílicas.

En el rango de 2270 a 2285 cm<sup>-1</sup> aparecen las ban -

T A B L A X V

DATOS ANALITICOS, CONDUCTIVIDAD MOLAR Y PUNTOS DE FUSION DE LOS  
COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$

Compuestos $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$		C(%)	H(%)	N(%)	$\Lambda_M$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	P. F. °C
L	P(p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	47.08 (46.66)	3.45 (2.69)	1.09 (1.39)	156	140(a)
	P p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	51.89 (51.82)	3.34 (2.99)	1.51 (1.55)	118	207(b)
	P(p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	61.30 (61.43)	4.87 (5.11)	1.50 (1.59)	120	
	P(p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	55.32 (55.51)	4.61 (5.05)	1.43 (1.55)	111	193(b)

(a) descomposición

(b) fusión con descomposición

T A B L A X V I

FRECUENCIAS (cm<sup>-1</sup>) A LAS QUE APARECEN LAS BANDAS MAS CARACTERISTICAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO |Rh(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)|<sub>3</sub> ClO<sub>4</sub>

Compuestos	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	δ(Cl-O)	ν(C=O)	ν(C≡N)	CH <sub>3</sub> CN	ν(C-C)δ(CH <sub>3</sub> )	L						
Rh(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)  <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub>	ν(Cl-O)	δ(Cl-O)	ν(C=O)	ν(C≡N)	δ(C≡N)	ν(C-C)δ(CH <sub>3</sub> )	frecuencias modificadas por coordinación.						
								1080 mf	622 f	2002mf	2280 d	550	580 m 570 f 540 f 505 f
								1070 mf	619 f	2020mf	2280 d	560 f	2310 d
L	P(p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1080 mf	620 m	2000mf	2280 md	570 f	520 f 510 m 499						
		P(p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1100 mf	625 f	2002mf	2285 d	575	540 510 490					

das que se atribuyen a la frecuencia de tensión del enlace carbono-nitrógeno del grupo carbonilo. En todos los casos se puede observar un desplazamiento de dicha frecuencia, hacia valores más altos, respecto a la que presenta el ligando libre en el cual aparece a  $2254 \text{ cm}^{-1}$ . (61). Este hecho indica que el enlace se produce a través de la donación  $\sigma$  del par de electrones no compartido del átomo de nitrógeno del grupo nitrilo (62-64).

En algunos casos se observa, junto con la vibración de tensión,  $\nu(\text{CN})$ , una banda de intensidad similar en el rango  $2300\text{-}2310 \text{ cm}^{-1}$  que de acuerdo con estudios anteriores (65-67) se ha atribuido a una banda de combinación  $\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{CC})$ .

La reacción de sustitución de grupos carbonilo por acetonitrilo en general es una reacción poco frecuente, aunque en este caso queda favorecida por la alta estabilidad de los complejos  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$  formados.

Se ha comprobado por espectroscopia Mössbauer realizado sobre complejos de hierro (68) que el grupo acetonitrilo presenta una baja capacidad  $\sigma$ -dadora y  $\pi$ -aceptora, de modo que la estabilidad de los complejos obtenidos hace pensar que el ligando acetonitrilo debe ocupar una posición trans respecto al carbonilo, favorecida por la naturaleza del enlace M-CO.

## II. D. COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

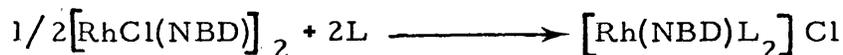
### II. D. 1. - Consideraciones generales

Desde un punto de vista de síntesis el tamaño - voluminoso del anión tetrafenilborato permite aislar numerosos complejos cationicos, aunque puede presentar dificultades debido a la capacidad coordinativa del grupo tetrafenilborato (18) (26) (69).

En un trabajo desarrollado en este Departamento (14) se ha puesto de manifiesto que la obtención de complejos cationicos con  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  como anión precipitante, depende de las características del ligando L utilizado. Así con ligandos L, de débil capacidad coordinativa, como es el caso de los nitrilos, existe una competencia desfavorable de estos, respecto al anión tetrafenilborato; lo cual da lugar a la formación del arenoso complejo  $\text{Rh}(\text{NBD})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

### II. D. 2. - Estudio de los complejos $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Para la preparación de los complejos de fórmula  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  igual que en casos anteriores, el material de partida utilizado es el compuesto dimero  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$  que reacciona en metanol con la correspondiente fosfina de acuerdo con la siguiente ecuación:



La simple adición de tetrafenilborato sódico produce la precipitación del complejo con alto rendimiento. La reacción se puede formular según el esquema:

T A B L A XVII

DATOS ANALITICOS, CONDUCTIVIDAD MOLAR Y PUNTOS DE FUSION DE LOS  
COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]_2[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

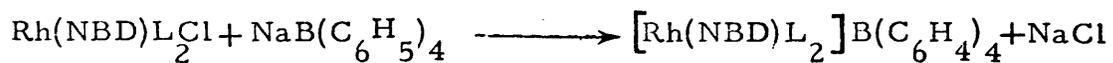
Compuestos $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]_2[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$		C(%)	H(%)	$\Lambda_M(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$	P. F. °C
L	$\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$	63.45 (64.57)	4.22 (4.17)	70	145-150(a)
	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$	70.55 (71.40)	4.72 (4.61)	72	145(a)
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	77.69 (78.07)	6.22 (6.23)	85	149(a)
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	72.71 (71.92)	6.13 (5.75)	99	167(a)

(a) Fusión con descomposición.

TABLA XVIII

FRECUENCIAS, ( $\text{cm}^{-1}$ ), MAS CARACTERISTICAS, TOMADAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $|\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2| \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Compuestos $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2  \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$		NBD	$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$		L	
		$\beta(\text{C-H})$	$\beta_t(\text{CH}_2)$	$\rho(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C})$	frecuencias modifi- cadas por coordina- ción
L	$\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$	1305m	1025m	769(a)	1420m	555 m 540 f 505 m 498 m 485 m
	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$	1310f	1025m	765m	1420m	530 mf 515 f 510 f 460 f 445 f
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	1310	(a)	765	1420m 1475 m	440 f 529 f 515 mf 505 f 490 f
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	(a)	(a)	765		535 mf 500 f 445 m 425 m 410 w



Todos los compuestos obtenidos son de color amarillo-naranja, estables al aire, solubles en disolventes org. como diclorometano, etc, e insolubles en eter etílico y etanol.

La tabla XVII recoge los datos analíticos, medidas de conductividad molar y puntos de fusión o descomposición de los compuestos.

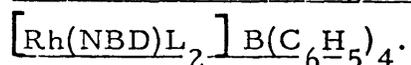
Las medidas de conductividad molar presentan valores comprendidos entre 70 y 100  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ , que son relativamente bajos para electrolitos uni-univalentes. Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta la baja movilidad que presenta el ión  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  debido a su elevado volumen (51).

La tabla XVIII muestra las frecuencias a las que aparecen las bandas más características de los espectros infrarrojos de los compuestos.

De la observación de las mismas se deduce la presencia de diolefina y de fosfina coordinadas.

Las bandas que se observan en la región de 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de tensión  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  del grupo tetrafenilborato iónico; aunque su asignación presenta cierta dificultad debido a la presencia de bandas de fosfina en esta zona.

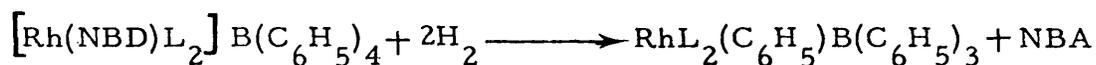
#### II. D. 3. - Reacciones de hidrogenación de los complejos



En el apartado II. B. 3. se ha comentado que la

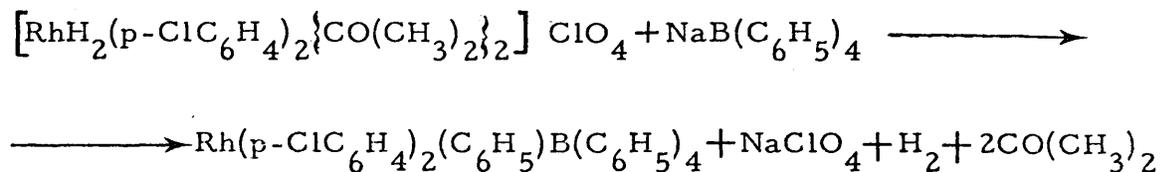
reacción de los complejos  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] \text{ClO}_4$  con hidrógeno permite aislar complejos catiónicos del tipo  $[\text{RhH}_2\text{L}_2\{\text{CO}(\text{CH}_3)_2\}_2] \text{ClO}_4$  que presentan una coloración amarilla pálida.

Sin embargo cuando se hacen reaccionar con hidrógeno los complejos análogos en los que el anión es tetrafenilborato, se produce una reacción diferente, como lo manifiesta una coloración rojiza de la mezcla de reacción. La formación de los nuevos complejos se puede formular de acuerdo con la reacción siguiente :



El mecanismo de esta transcurre, probablemente, a través de una reacción inicial de adición oxidativa con formación de  $[\text{RhH}_2(\text{NBD})\text{L}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , según describe recientemente Crabtree y col (57) (58) en complejos homólogos de iridio. En una etapa posterior el norbornadieno coordinado experimenta hidrogenación, y finalmente el complejo se estabiliza en forma de areno  $\text{RhL}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

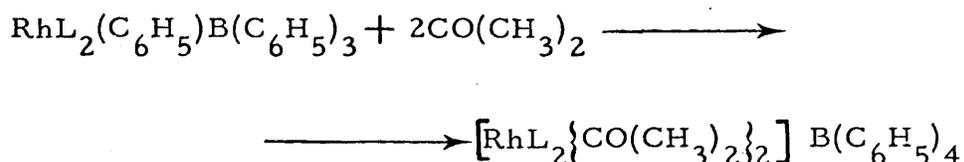
De acuerdo con la interpretación anterior hemos observado que el tetrafenilborato desplaza al solvente coordinado en los dihidruros complejos catiónicos. Esta reacción se ha llevado a cabo en el caso particular del ligando tri(p-clorofenil) fosfina y utilizando etanol como disolvente. La reacción obtenida se formula a continuación:



Todos los complejos obtenidos en las reacciones

con hidrógeno son color marrón rojizo, estables al aire e insolubles en los disolventes orgánicos más usuales.

La tabla XIX recoge los datos analíticos, puntos de fusión, así como medidas de conductividad molar en acetona a tiempos variables de los areno complejos. La variación de las medidas de conductividad muestran que los complejos que inicialmente se comportan como especies neutras van transformándose con el tiempo en compuestos catiónicos, posiblemente a través de la formación de las especies:  $[\text{RhL}_2 \{ \text{CO}(\text{CH}_3)_2 \}_2]^+$ , de acuerdo con la reacción siguiente:



Este mismo efecto ha sido observado por Heines en el derivado análogo con trifenilfosfito (22).

La tabla XX recoge las frecuencias a las que aparecen las bandas más características del espectro infrarrojo de estas sustancias de tipo areno. Además de las vibraciones propias de las fosfinas coordinadas, se observa un desdoblamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión en el plano  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (26), debido a la coordinación de uno de los anillos fenilo.

Desde un punto de vista comparativo, si bien hasta 1969, los complejos de rodio de tipo areno eran prácticamente desconocidos, en los últimos años se han encontrado algunos ejemplos de derivados neutros del tipo  $\text{RhL}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (18) (26) (69) - (14) (70) y especies catiónicas con ligandos diolefinas de formulación  $\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{areno})$  (19) (6).

T A B L A X I X

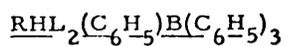
DATOS ANALITICOS, CONDUCTIVIDAD MOLAR Y PUNTOS DE FUSION DE LOS  
COMPUESTOS DEL TIPO  $RhL_2(C_6H_5)B(C_6H_5)_3$

Compuestos $RhL_2(C_6H_5)B(C_6H_5)_3$		C(%)	H(%)	$\Lambda_M$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )			P. F. °C
				i	30min	180min	
L	$P(p-ClC_6H_4)_3$	63.06 (62.44)	3.37 (3.82)	15	31	88	180-190
	$P(p-FC_6H_4)_3$	67.90 (68.31)	4.07 (4.17)	7.2	10	118	170-175
	$P(p-CH_3C_6H_4)_3$	76.58 (76.89)	5.99 (6.01)	8.1	28	90	195-200(a)
	$P(p-CH_3OC_6H_4)_3$	69.80 (70.33)	5.30 (5.50)	21	53	97	210-215(a)

(a) descomposición

T A B L A X X

FRECUENCIAS, ( $\text{cm}^{-1}$ ), A LAS QUE APARECEN LAS BANDAS MAS CARACTERIS -  
TICAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO



Compuestos $\text{RhL}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$		$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	L
		$\nu$ (C-C)	bandas modificadas por coordinación
L	$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4)_3$	1455 h 1420 m (a)	560 f 550 f 535 f 500 m 490 m
	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$	1450 m 1420 m 1380 m	525 mf 515 f
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	1425m 1380 d	530 f 525 f 512 f 500 m
	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	1420 m 1380 d	540 f 530 f 510 d 500 m

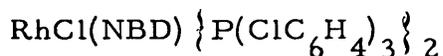
(a) enmascarada por bandas de fosfina.

### III PARTE EXPERIMENTAL

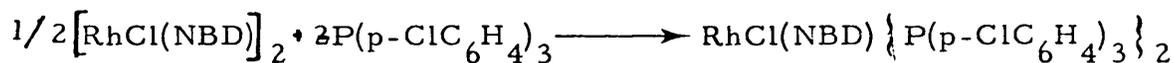
## A. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS

### COMPUESTO I

CLORO (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA)  
RODIO (I)



Una suspensión de 54.4 mg (0.118 mmol) de bis (norbornadieno -di  $\mu$ -cloro dirodio (I)  $[\text{RhCl(NBD)}]_2$  en 20 cc de metanol, se hace reaccionar con 200 mg (0.54 mmol) de tri (p-clorofenil)-fosfina  $\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$  que se adicionan rápidamente y con agitación. Al cabo de algunos minutos se forma un sólido amarillo-naranja que se separa por filtración, se lava con metanol y una pequeña cantidad de eter etílico frio. La reacción que tiene lugar se puede formular de la siguiente forma:



El compuesto funde con descomposición a la temperatura de 125° C.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno muestra unos valores acordes con los calculados para la especie pentacoordinada.

	% C	% H
Encontrado	52.02	3.28
Calculado	53.67	3.33

Las medidas de conductividad realizadas en solución de acetona muestra que se trata de una sustancia neutra.

Molaridad	$2.1 \cdot 10^{-4}$
c específica	$9.66 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$4.6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El espectro infrarrojo tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  y en suspensión de Nujol en la zona de 400 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig 1, muestra bandas características de fosfina coordinada y de diolefina. La frecuencia de la vibración de tensión del enlace rodio-cloro aparece a 282  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de resonancia magnética nuclear del fósforo-31 muestra una única y ancha resonancia, sin acoplamiento con el átomo de rodio. Esto indica un proceso disociativo, compatible con el espectro de resonancia magnética nuclear de protón en el que se observan 4 hidrógenos olefinicos a 4,04  $\delta$ , 2 hidrógenos metínicos a 3,7 $\delta$  y 2 hidrógenos metilénicos a 1,4 $\delta$ .

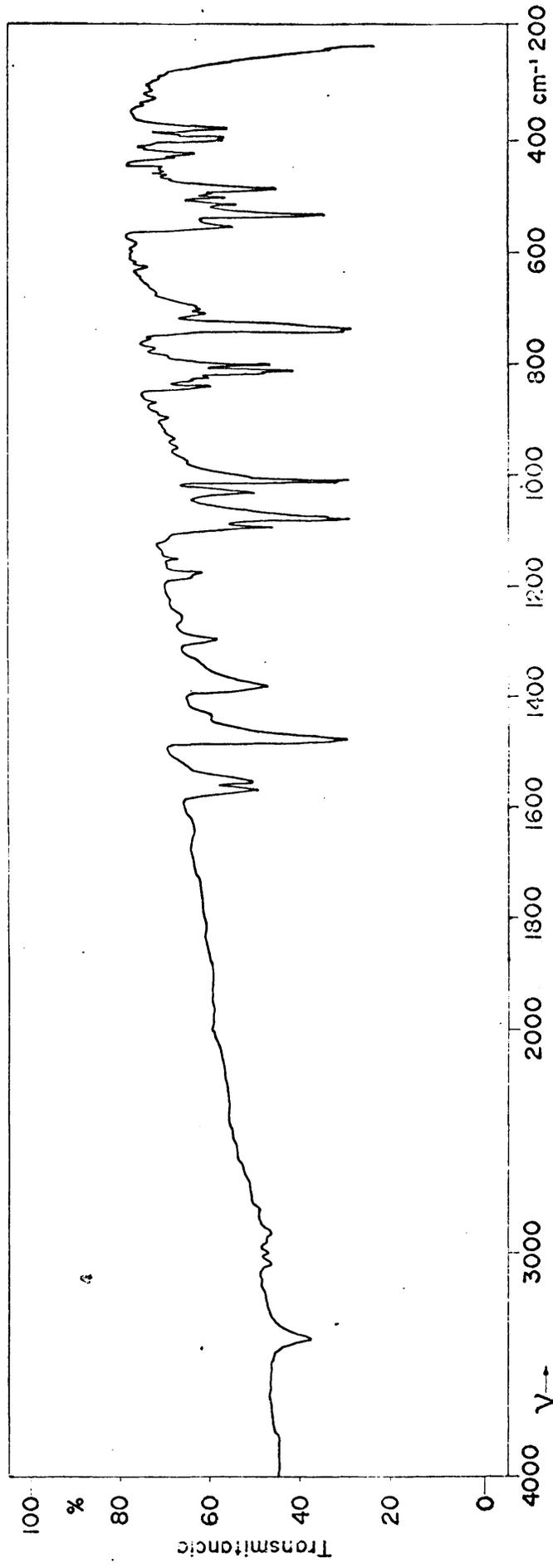
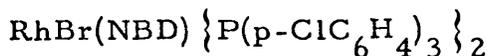


Figura 1. - Espectro IR de RhCl(NBD) {P(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>

## COMPUESTO II

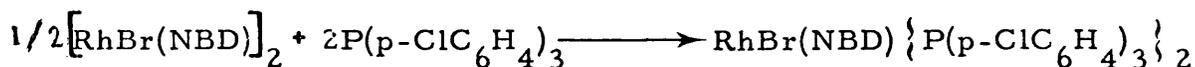
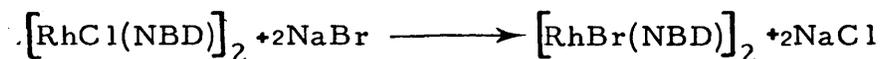
BROMO (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA)  
RODIO (I)



Se hace reaccionar 48.7 mg (0.102 mmol) de - bis (norbornado)-di-  $\mu$ -cloro dirodio (I)  $[\text{RhCl(NBD)}]_2$ , en suspen- sión de metanol, con 63 mg (0.34 mmol) de bromuro sódico. La mez- cla se mantiene en agitación y la reacción se completa cuando todo el complejo inicial se disuelve y la disolución toma una coloración naran- ja.

A la disolución anterior se añaden rápidamente y con agitación 149 mg (0.410 mmol) de tri (p-clorofenil) fosfina -  $\text{P(p-ClC}_6\text{H}_4)_3$ . Al cabo de algunos minutos tiene lugar la formación de un sólido que se aísla por filtración y se lava con metanol, meta- nol- agua y pequeñas porciones de eter frio.

Las reacciones se pueden formular:



El sólido aislado, funde con descomposición a 134° C.

Las medidas de conductividad de una disolución en acetona del compuesto indican que se trata de una especie neutra.

Molaridad	$3.4 \cdot 10^{-4}$
c específica	$2.07 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\Lambda_M \quad 6.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno son concordantes con los calculados para la especie penta coordinada.

	% C	% H
Encontrado	50.29	3.38
Calculado	51.29	3.18

El espectro infrarrojo tomado en pastilla de bromuro potásico en la región de  $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ , fig 2, pone de manifiesto la existencia de fosfina y diolefina coordinadas.

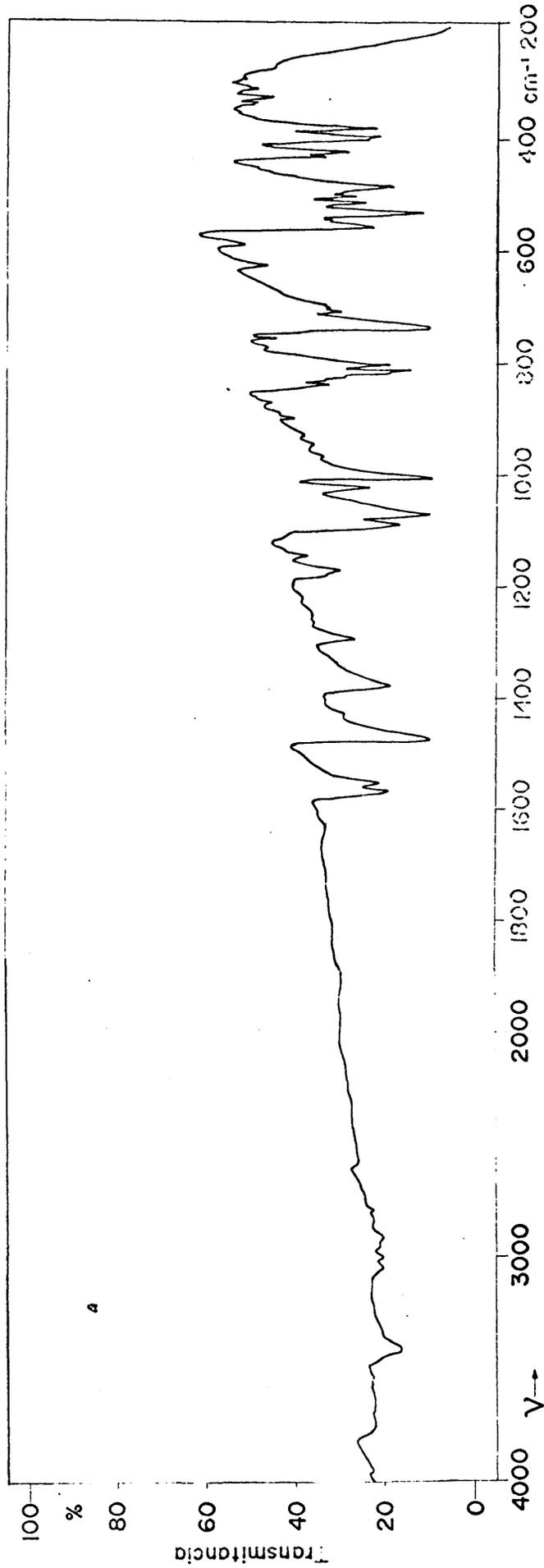
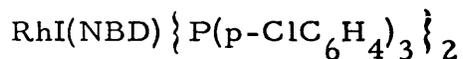


Figura 2. - Espectro IR de  $\text{RhBr(NBD)P(p-CIC}_6\text{H}_4)_3$  2

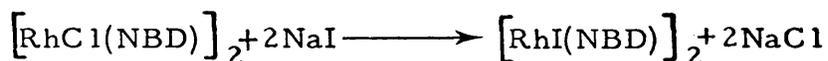
COMPUESTO III

iodo (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA)

RODIO(I)

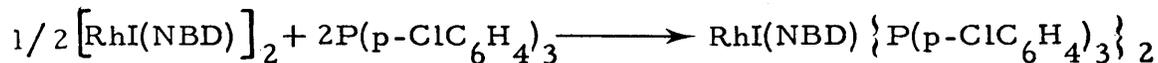


Se suspenden, en metanol, 49 mg (0.103 mmol) de bis (norbornado)-di- $\mu$ -cloro dirodio (I)  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$  y se hacen reaccionar con 33 mg (0.22 mmol) de ioduro sódico. La reacción, que tiene lugar instantáneamente, se puede formular:



El compuesto formado descompone con facilidad en disolución, por lo que se procede de la siguiente forma:

A la disolución anterior se adicionan rápidamente y con agitación 150 mg (0.410 mmol) de tri(p-clorofenil) fosfina  $\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$ . La aparición de un sólido amarillo naranja ocurre al cabo de algunos minutos. El compuesto formado es ligeramente inestable en el medio de reacción, por lo cual se separa por filtración. El producto se lava con metanol, metanol-agua y pequeñas porciones de eter frío. Esta reacción se puede escribir:



El producto aislado es estable al aire, por calentamiento llega a fundir con descomposición a la temperatura de 162° C.

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno del compuesto obtenido están de acuerdo con los valores

teóricos para la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	48.82	3.20
Calculado	49.14	3.04

La conductividad de una disolución del compuesto en acetona presenta unos valores que nos confirman la presencia de una especie neutra.

Molaridad	$2.6 \cdot 10^{-4}$
$\kappa$ específica	$2.39 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$9.2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El espectro infrarrojo tomado en la zona de 4000 a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , sobre pastilla de bromuro potásico, fig. 3, muestra, como en los casos anteriores, las bandas características de fosfina, modificadas por coordinación, y de diolefina, coordinada.

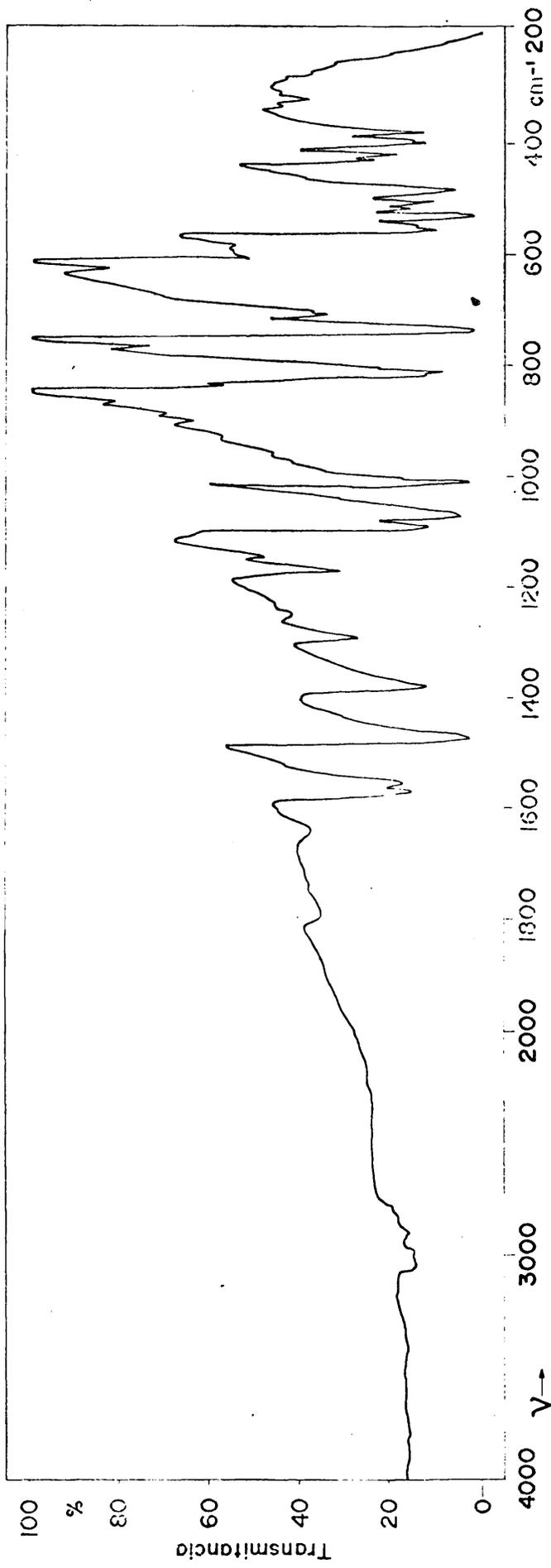
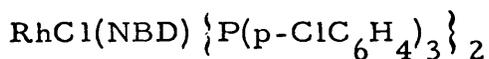


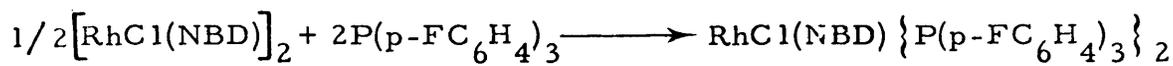
Figura 3. - Espectro IR de RhI(NBD)  $\{P(p-CIC_6H_4)_3\}_2$

COMPUESTO IV

CLORO (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-FLUOROFENIL) FOSFINA)  
 RODIO (I)



Se suspenden 38 mg (0.080 mmol) de bis (norbornadieno)-di- $\mu$ -cloro-dirodio (I)  $[\text{RhCl(NBD)}]_2$ , en 10 cc de metanol, sobre esta suspensión se añade 104 mg (0.33 mmol) de tri (p-fluorofenil) fosfina. La disolución del complejo dimerico inicial tiene lugar instantáneamente, y la aparición de un sólido cristalino amarillo-naranja ocurre al cabo de pocos minutos. El producto sólido se aísla por filtración y se lava con metanol y eter en pequeñas porciones. La reacción se puede formular:



El producto aislado, funde con descomposición en el intervalo de temperatura de 85° C a 90° C.

Los datos de medidas de conductividad, realizadas en disolución de acetona, indican que se trata de un compuesto neutro.

Molaridad	$2.7 \cdot 10^{-4}$
c específica	$4.73 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$1.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Los porcentajes de carbono e hidrógeno que contiene la especie obtenida, deducidos por análisis elemental, están de acuerdo con los calculados para el compuesto esperado.

	% C	% H
Encontrado	60.07	3.93
Calculado	59.86	3.61

El espectro infrarrojo realizado en pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig 4, muestra - bandas características de diolefina y fosfina coordinadas.

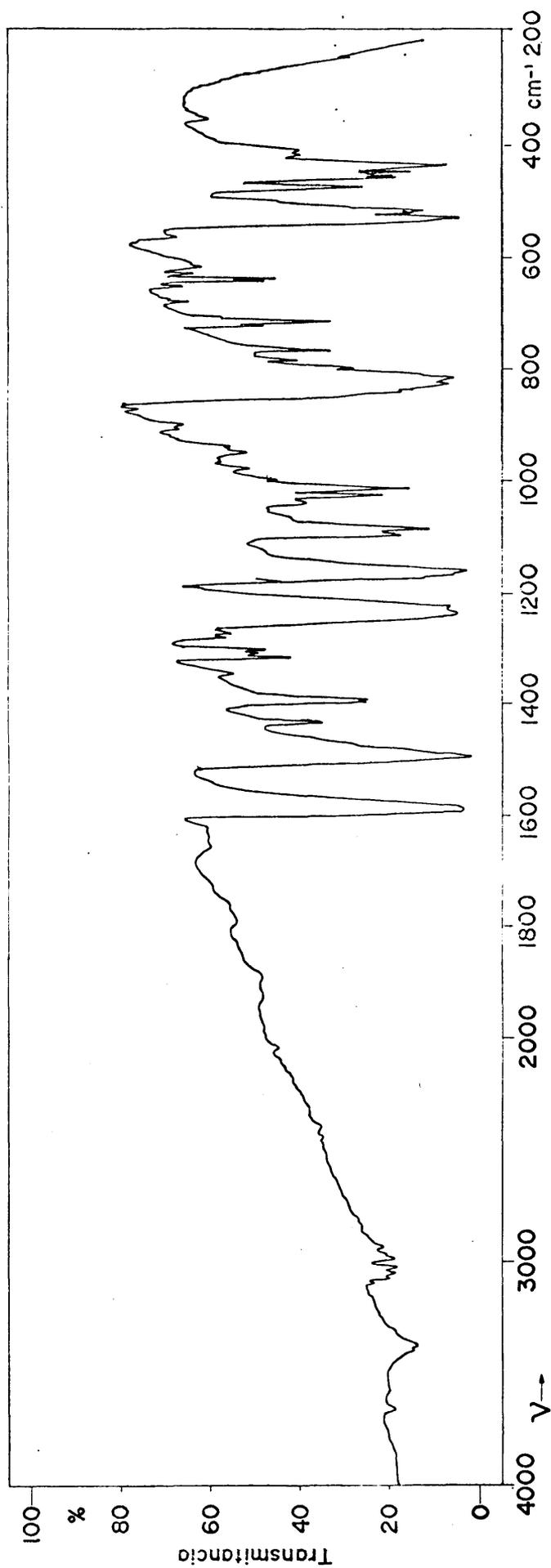
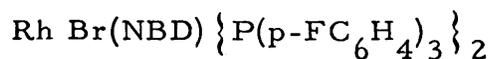


Figura 4. - Espectro IR de  $\text{RhCl}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3\}_2$

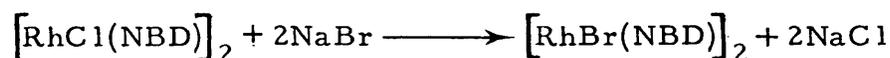
COMPUESTO V

BROMO (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-FLUOROFENIL) FOSFINA)

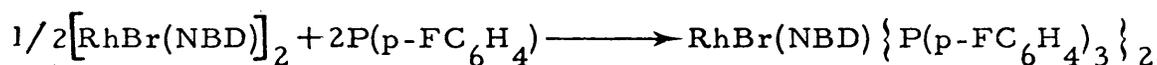
RODIO (I)



Se suspenden 40 mg (0.084 mmol) de bis (norbornado)-di- $\mu$ -cloro-dirodio (I)  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  en metanol, a esta suspensión se añaden 16 mg (0.16 mmol) de bromuro sódico con agitación y se mantiene esta hasta total disolución del sólido inicial. La reacción que tiene lugar se puede escribir según el esquema siguiente:



A la disolución resultante se añade 107 mg (0.340 mmol) de tri (p-fluorofenil) fosfina, al cabo de algunos minutos de mantener la mezcla de reacción en agitación, se forma un sólido amarillo-naranja que se separa por filtración, se lava con metanol, metanol-agua y eter etílico frío en pequeñas porciones. La reacción se puede formular:



El compuesto obtenido funde con descomposición a la temperatura de 110° C.

Las medidas de conductividad realizadas en solución de acetona indican que se trata de una sustancia neutra.

Molaridad	$2.1 \cdot 10^{-4}$
c específica	$6.89 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\Lambda_M 3.2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno - presenta valores que están de acuerdo con los valores calculados. Para la especie neutra pentacoordinada.

	% C	% H
Encontrado	56.38	3.66
Calculado	56.89	3.53

El espectro infrarrojo tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig 5, muestran - bandas de diolefina y fosfina coordinadas.

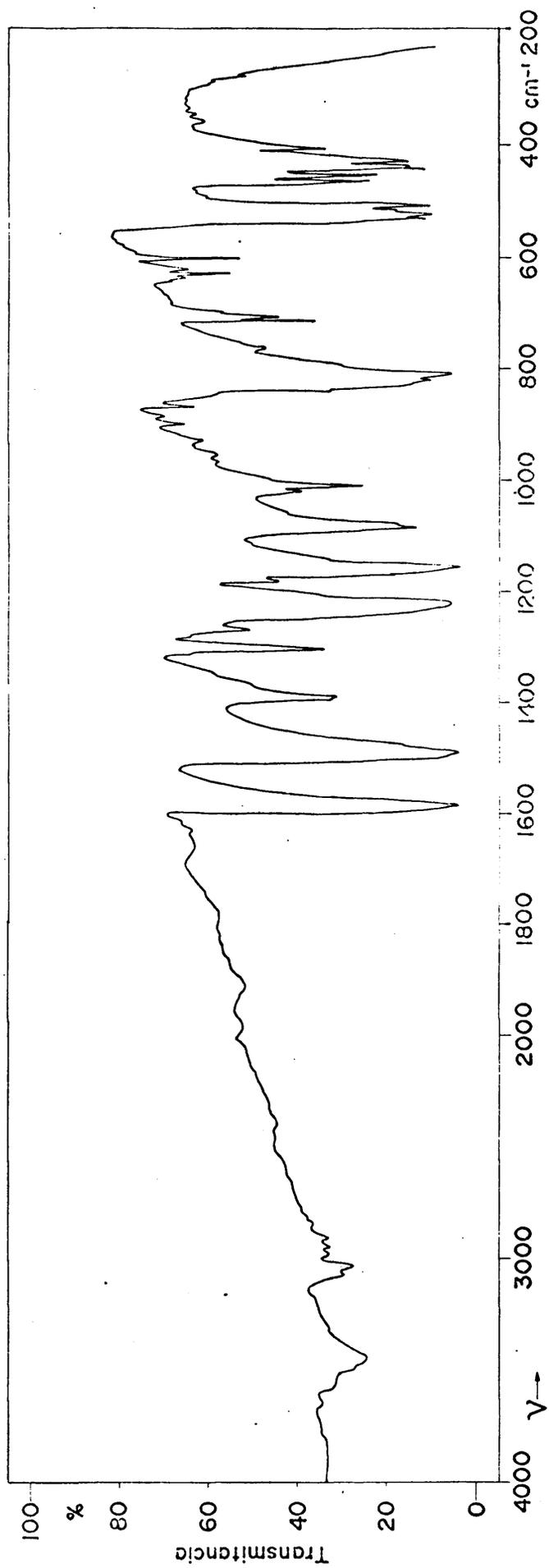
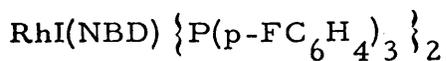


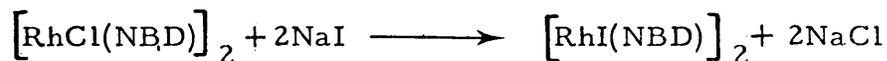
Figura 5. - Espectro IR de RhBr(NBD) {P(p-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>

## COMPUESTO VI

iodo (NORBÓRNADIENO) BIS (TRI (p-FLUOROFENIL) FOSFINA)  
RODIO(I)



Se suspenden 45 mg (0.095 mmol) de bis (norbornadieno)-di  $\mu$ -cloro-dirodio (I)  $[\text{RhCl(NBD)}]_2$  en 10 cc de metanol y se añade 30 mg (0.20 mmol) de ioduro sódico. La mezcla se mantiene en agitación hasta disolución completa del producto inicial, la reacción se puede formular según el esquema siguiente:



El compuesto formado es inestable en disolución, por lo que se procede del modo siguiente:

A la disolución obtenida se añade rápidamente y con agitación 123 mg (0.39 mmol) de tri (p-fluorofenil) fosfina, al cabo de algunos minutos se observa la aparición de un sólido amarillo-naranja. La reacción se puede formular:



El sólido obtenido que se separa por filtración y se lava con metanol, metanol-agua y eter etílico frío es estable al aire y funde con descomposición en el intervalo de temperaturas de 130° C - 136° C.

Las medidas de conductividad, realizadas en disolución de acetona, muestran valores correspondientes a una sustancia neutra.

Molaridad	$2. 10^{-4}$
c específica	$7.57. 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$3.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno - coincide con el calculado para la especie pentacoordinada.

	% C	% H
Encontrado	54.18	2.99
Calculado	54.09	3.35

El espectro infrarrojo del sólido realizado en pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000 \text{ a } 200 \text{ cm}^{-1}$ , fig 6 , muestra bandas correspondientes a diolefina y fosfina coordinada.

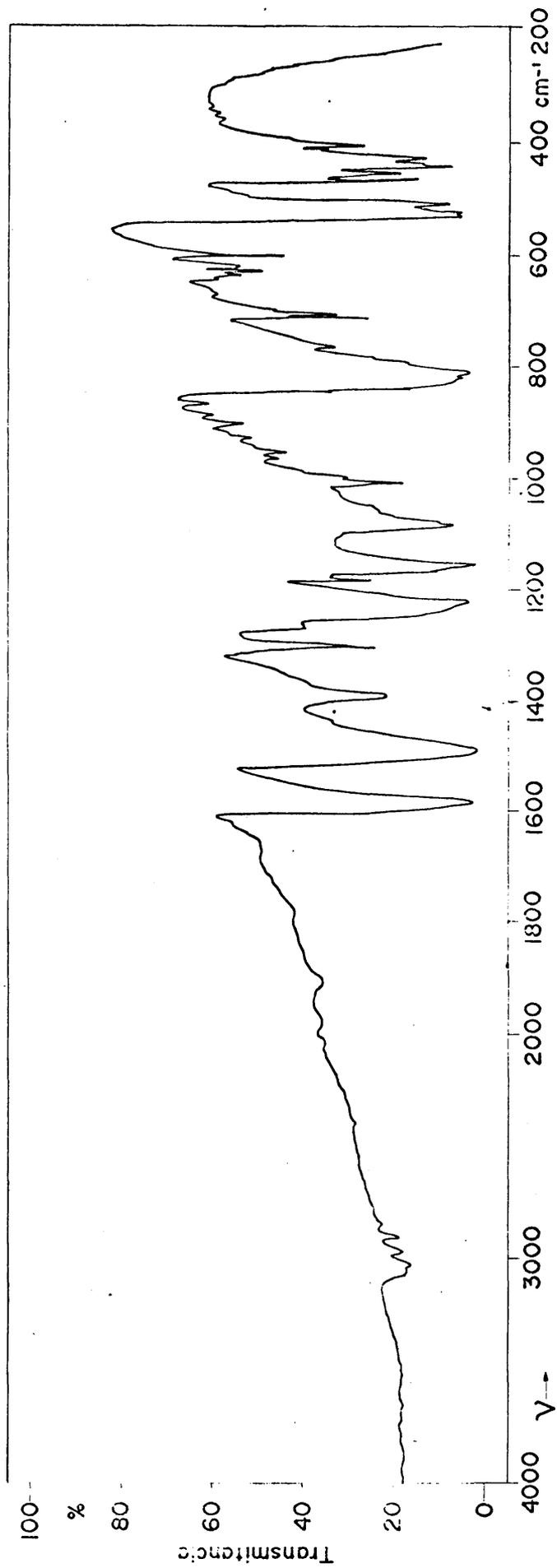
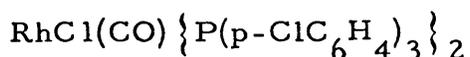


Figura 6. - Espectro IR de RhI(NBD) {P(p-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>

COMPUESTO VII

CLORO CARBONIL BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Se disuelven 38 mg (0.039 mmol) de  $\text{RhCl}(\text{NBD}) \left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$  en 20 cc de etanol, sobre la disolución se hace borbotear monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambiente. La reacción transcurre instantáneamente, como muestra un cambio de coloración de la disolución de naranja a amarillo. La reacción se puede formular según el siguiente esquema:



El paso del gas se continua hasta la aparición de un sólido cristalino - amarillo que se separa por filtración, se lava con etanol y seca al aire.

El producto descompone por calentamiento a 280° C.

Las medidas de conductividad ponen de manifiesto el caracter neutro del compuesto en acetona.

Molaridad	$3.56 \cdot 10^{-4}$
c específica	$2.52 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$0.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Los valores del análisis elemental de carbono e hidrógeno están de acuerdo con los valores calculados para la especie  $\text{RhCl}(\text{CO}) \left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$

	% C	% H
Encontrado	50.14	3.46
Calculado	49.49	2.67

El espectro infrarrojo del compuesto tomado so bre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , fig - 7, presenta una banda a  $1995\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de - tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo. Las bandas - de fosfina aparecen modificadas con respecto a las del ligando libre.- No se observan bandas que se puedan atribuir a la diolefina.

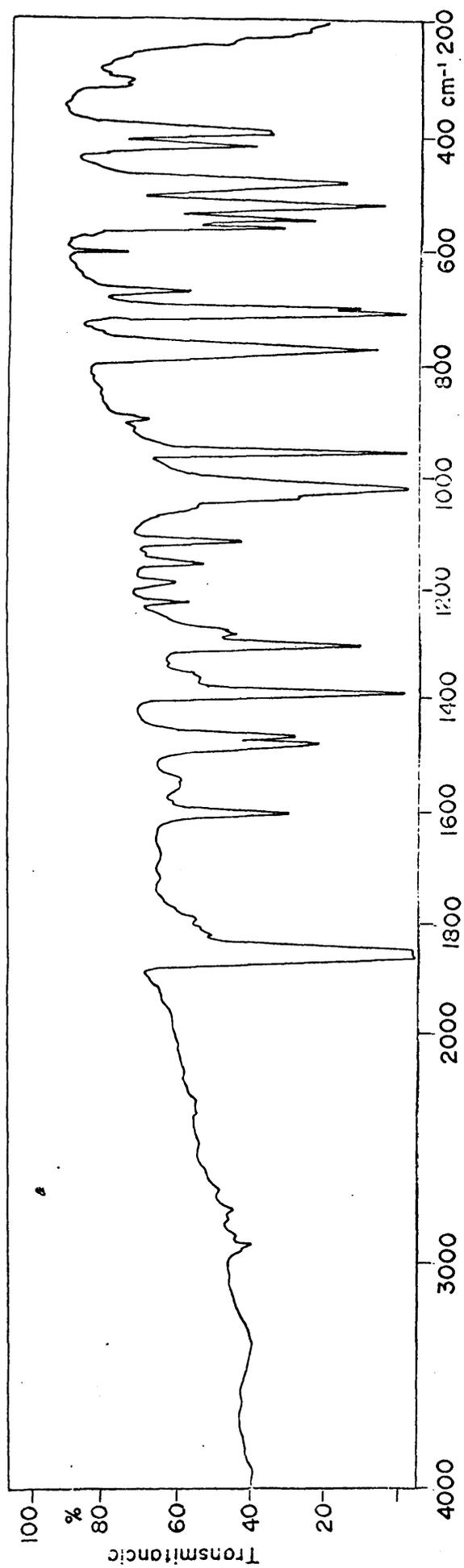
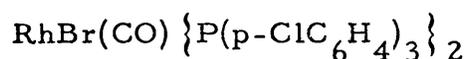


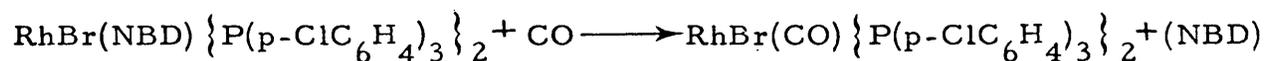
Figura 7. - Espectro IR de  $\text{RhCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2$

COMPUESTO VIII

BROMO CARBONIL BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Sobre una disolución formada por 40 mg (0.039 mmol) de RhBr(NBD)  $\left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$  en 20 cc de etanol, se borbotea monóxido de carbono en condiciones ambientales, la reacción, que tiene lugar instantáneamente, como lo demuestra la decoloración de la disolución inicial a amarillo pálido, se puede escribir según el siguiente esquema:



Se continua el paso de gas a través de la disolución hasta la formación de un sólido cristalino amarillo que puede aislarse por filtración, el producto se lava con etanol y se seca al aire. Por calentamiento la sustancia descompone a 245° C.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno del sólido obtenido, presenta valores que están de acuerdo con los calculados para la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	48.13	2.37
Calculado	47.13	2.55

Las medidas de conductividad de una disolución del compuesto en acetona indican la presencia de una especie neutra.

Molaridad	$6.28 \cdot 10^{-4}$
c específica	$2.52 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$0.4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El espectro infrarrojo del sólido, tomado so -  
bre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , fig  
8, muestra una banda a  $1975\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración  
de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO a la vez que ban  
das características de la fosfina coordinada. No se observa ninguna  
banda que pueda atribuirse a la diolefina.

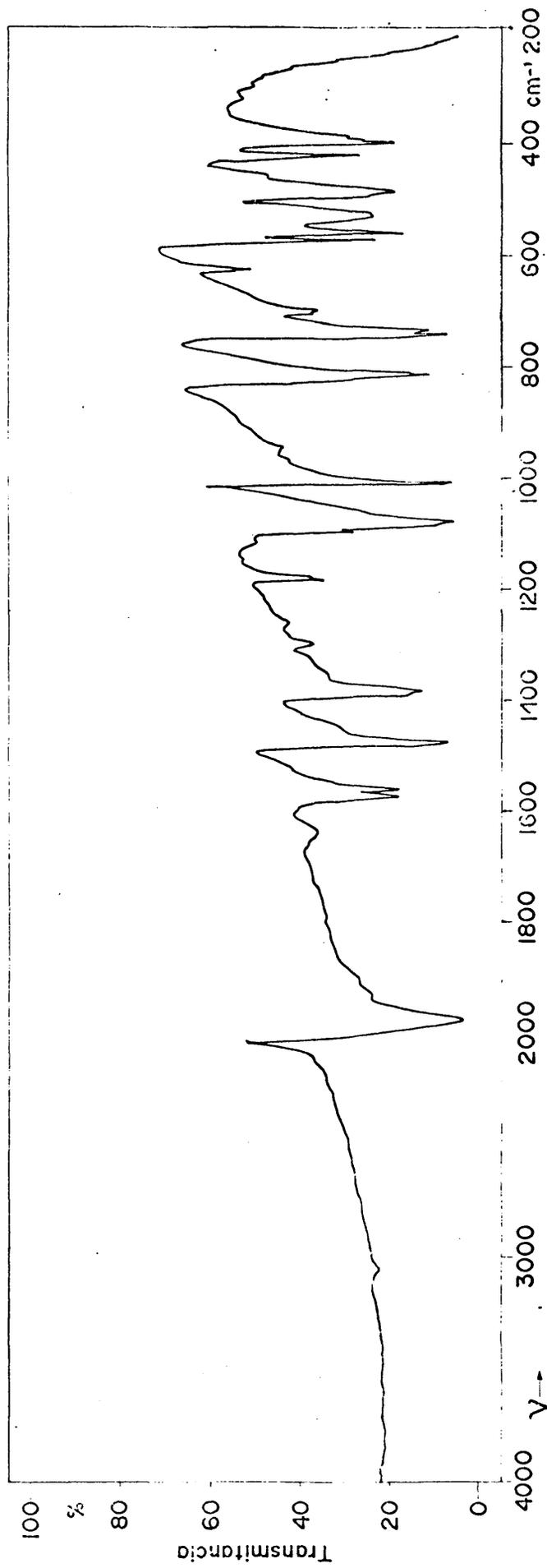
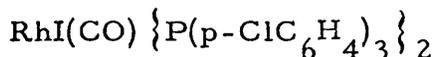


Figura 8. - Espectro IR de  $\text{RhBr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4)_3\}_2$

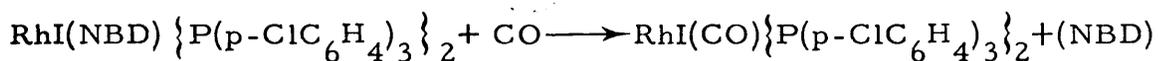
## COMPUESTO IX

iodo carbonil bis (tri (p-clorofenil) fosfina) rodio (I)



Se disuelven 42 mg (0.039 mmol) de RhI(NBD)  $\left\{ \text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4) \right\}_2$  en 20 cc de etanol, sobre esta disolución se borbotea monóxido de carbono en condiciones ambientales. La disolución inicial se decolora a amarillo pálido, se continúa el paso de gas hasta la formación de un sólido cristalino amarillo que se aísla por filtración, se lava con etanol y se seca al aire.

La reacción se puede formular según el siguiente esquema:



La sustancia obtenida descompone por calentamiento en el intervalo de temperaturas de 230° C a 250° C.

Las medidas de conductividad de una disolución de la sustancia en acetona están de acuerdo con la naturaleza neutra del compuesto.

Molaridad	$6.44 \cdot 10^{-5}$
c específica	$2.70 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$4.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno muestra valores, que nos permiten pensar que el producto formado es el esperado para la reacción antes indicada.

	% C	% H
Encontrado	44.98	2.34
Calculado	44.89	2.43

El espectro infrarrojo de la sustancia tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , - fig 9 , presenta bandas correspondientes a la fosfina coordinada. La banda que se atribuye a la vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo aparece a la frecuencia de 1975  $\text{cm}^{-1}$ ; no aparecen bandas que se puedan atribuir a diolefina.

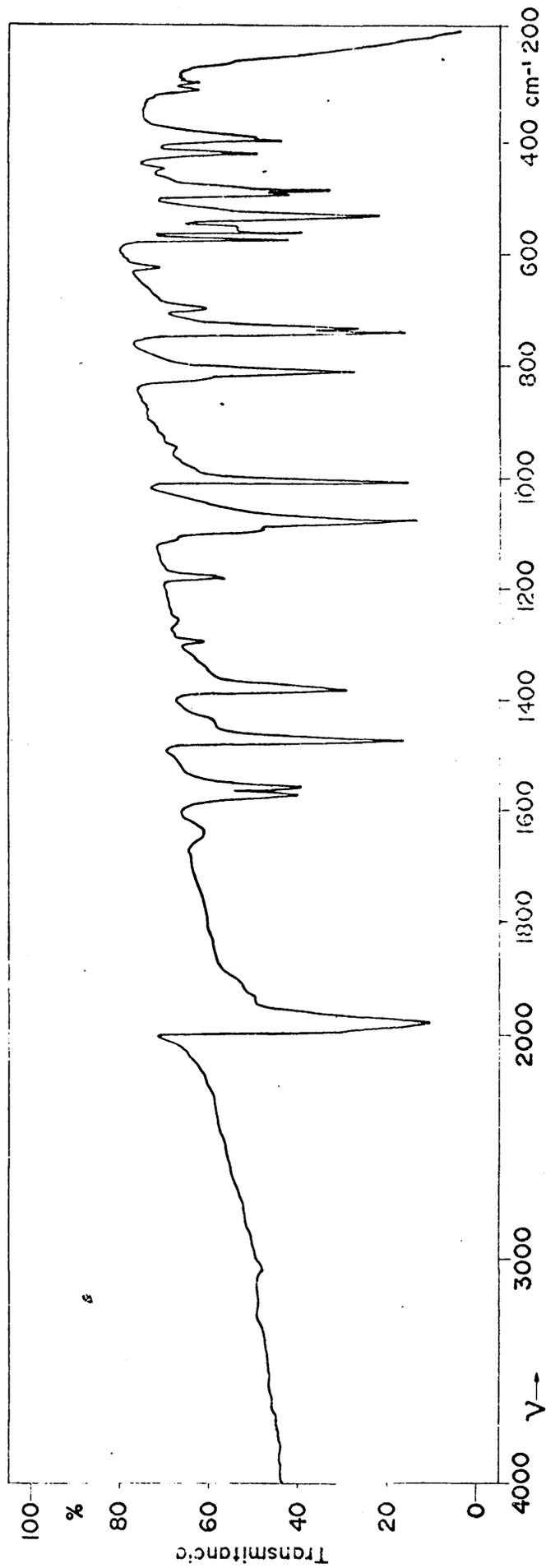
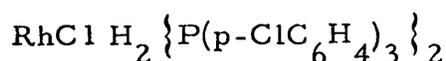


Figura 9. - Espectro IR de  $\text{RhI}(\text{CO})\{\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2$

COMPUESTO X

CLORO DIHIDRURO BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Se disuelven 30 mg (0.031 mmol) de RhCl(NBD)  $\left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$  en 20 cc de etanol, sobre esta disolución, se hace borbotear hidrógeno a presión atmosférica y temperatura ambiente durante una hora. Al cabo de este tiempo tiene lugar la formación de un sólido naranja que se aísla por filtración y se lava con etanol. La reacción se puede formular:



El producto aislado es estable al aire y funde con descomposición a la temperatura de 142° C.

Los valores encontrados para la conductividad de una disolución del compuesto en acetona, indican que se trata de una especie neutra.

Molaridad	$1.88 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.26 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$6.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis de carbono e hidrógeno de la especie obtenida nos permite formularla como  $\text{RhClH}_2 \left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$

	% C	% H
Encontrado	50.11	3.19
Calculado	49.56	2.98

\*NBA = Norbornano ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ )

El espectro infrarrojo tomado en pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  se recoge en la figura 10. Las bandas que aparecen a 2110 y 2040  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión del enlace rodio-hidrógeno. También se observan bandas características de fosfina modificadas por coordinación así como una ausencia de las bandas características de la diolefina.

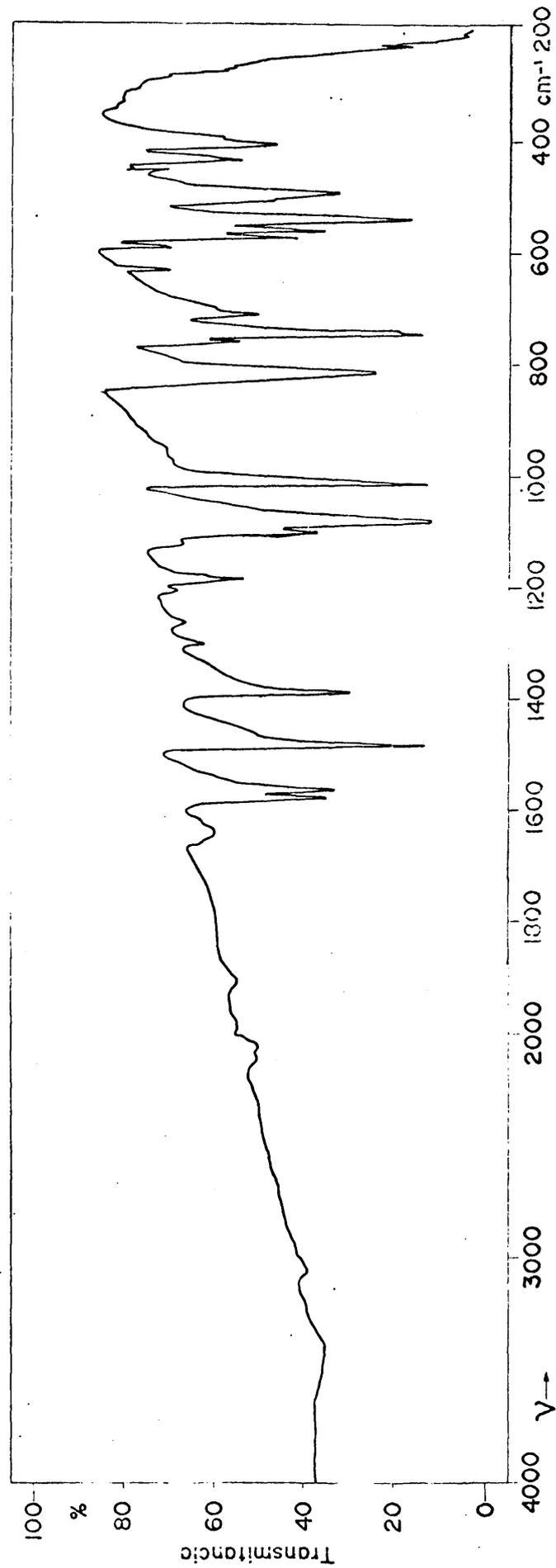
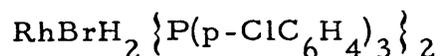


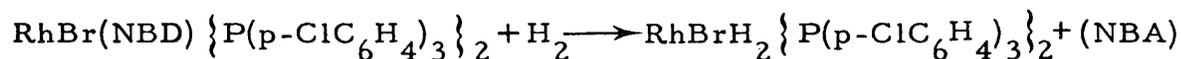
Figura 10. - Espectro IR de  $\text{RhClH}_2 \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2$

COMPUESTO XI

BROMO DIHIDRURO BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Sobre una disolución de 40 mg (0.039 mmol) de  $\text{RhBr}(\text{NBD}) \left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$  en 20 cc de etanol, se hace borbotear - hidrógeno en condiciones ambientales, durante una hora. Al cabo de este tiempo se forma un sólido rosa que se aísla por filtración y se lava con etanol. La reacción se puede formular según el esquema:



La sustancia funde con descomposición a la temperatura de 142° C.

Los datos de las medidas de conductividad de una disolución de la especie en acetona, corresponden a una sustancia no electrolito.

Molaridad	$6.1 \cdot 10^{-5}$
c específica	$1.01 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$16 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno están de acuerdo con los calculados para la especie neutra.

	% C	% H
Encontrado	48.19	3.02
Calculado	47.16	2.80

El espectro infrarrojo de la muestra tomado so

bre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ,  
fig 11, muestra dos bandas a 2140 y 2020  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a -  
las vibraciones de tensión del enlace rodio-hidrógeno a la vez que -  
las bandas características de fosfina coordinada. No aparecen bandas  
que se puedan atribuir a la diolefina.

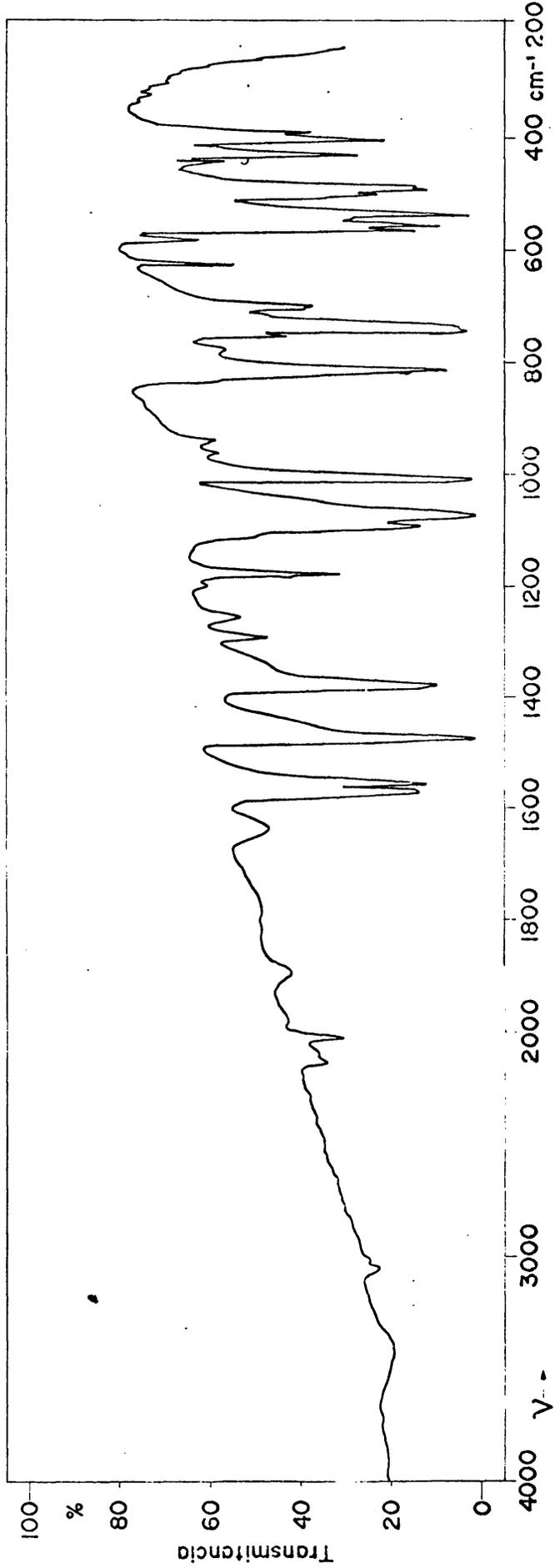
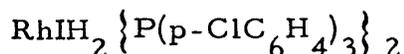


Figura 11. - Espectro IR de RhBrH<sub>2</sub>{P(p-CIC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>

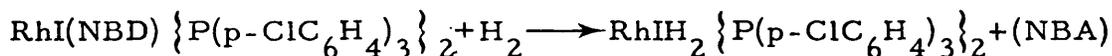
COMPUESTO XII

IODO DIHIDRURO BIS (TRI (p CLOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



El borboteo de hidrógeno durante una hora y en condiciones ambientales, sobre una disolución de 40 mg (0.037 mmol) de  $\text{RhI}(\text{NBD}) \left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2$  en 20 cc de etanol, conduce a la formación de un sólido violeta. El producto formado se separa por filtración, se lava con etanol y se seca al aire.

La reacción se puede formular:



El sólido tiene tendencia a la descomposición en el medio de reacción pero una vez filtrado es relativamente estable y funde con descomposición a la temperatura de 124° C.

Las medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona demuestran que se trata de una especie neutra.

Molaridad	2.8. 10 <sup>-4</sup>
c específica	1.30. ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
$\Lambda_M$	4.6 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>

El análisis elemental de carbono e hidrógeno está de acuerdo con los valores calculados para la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	45.30	2.93
Calculado	44.85	2.83

El espectro infrarrojo tomado en pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig 12, presenta dos - bandas que corresponden a las vibraciones de tensión del enlace rodio-hidrógeno a 2110  $\text{cm}^{-1}$  y 2000  $\text{cm}^{-1}$ , a la vez que bandas de fosfina coordinada. No se aprecian las bandas de diolefina.

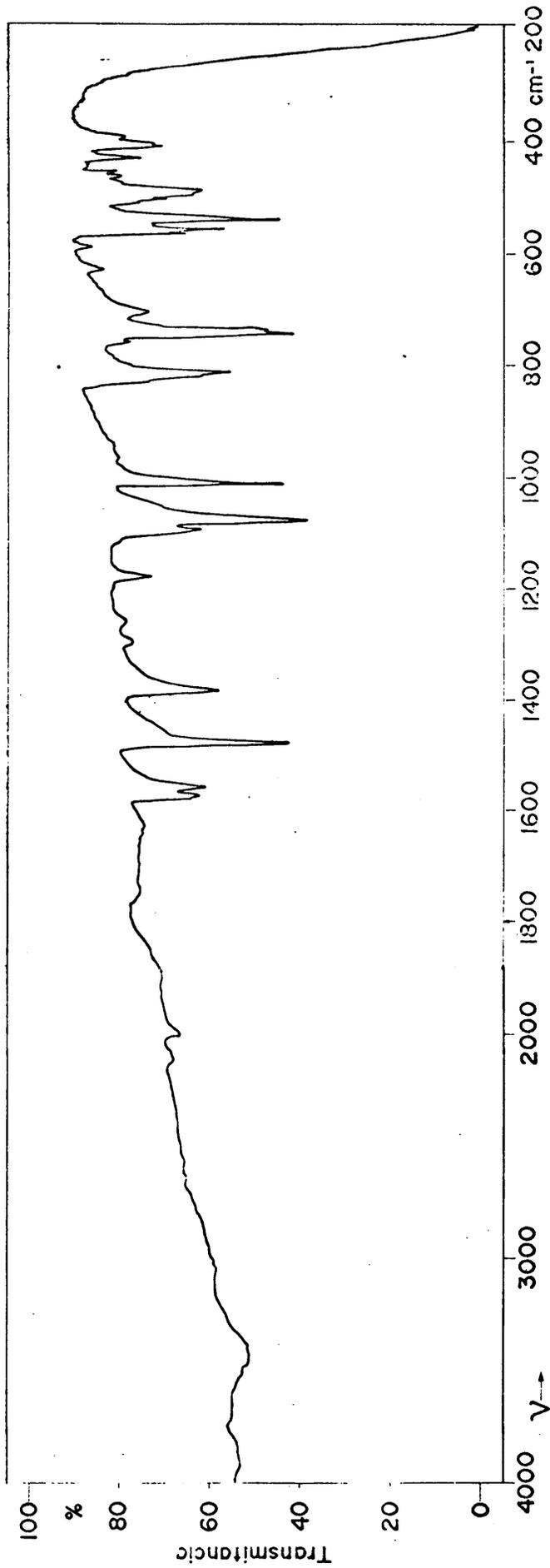


Figura 12. - Espectro IR de  $\text{RhI(H}_2\text{)}_2\{\text{P(p-CIC}_6\text{H}_4\text{)}_3\}_2$

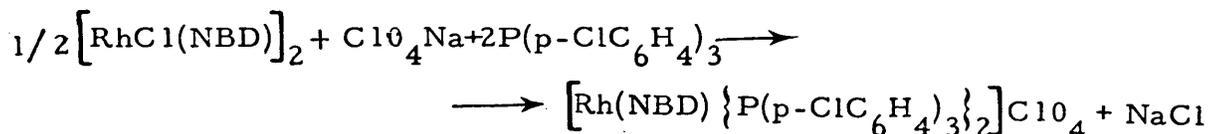
COMPUESTO XIII

PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



A una suspensión formada por 45 mg (0.097 mmol) de bis (norbornado)-di- $\mu$ -cloro dirodio (I) en 20 cc de metanol se la añade en exceso perclorato sódico y 147 mg de tri (p-Clorofenil) fosfina.

La reacción que tiene lugar instantáneamente se puede formular:



El sólido formado está impurificado con cloruro sódico que se elimina por recristalización en diclorometano-eter. El producto recristalizado, amarillo-naranja, funde con descomposición a 206° C.

La conductividad de una disolución, del producto obtenido en acetona, nos confirma el carácter de electrolito uni-univalente de la especie.

Molaridad	4.2. 10 <sup>-4</sup>
c específica	5. 10 <sup>-5</sup> ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
$\Lambda_M$	119 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>

El análisis elemental de carbono e hidrógeno, -

así como el espectro infrarrojo del sólido obtenido, nos permite formular la especie como:  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ .

Los datos analíticos se recogen a continuación:

	% C	% H
Encontrado	49.48	3.24
Calculado	50.34	3.12

El espectro infrarrojo tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig 13, muestra bandas de fosfina modificadas por coordinación y bandas que se pueden atribuir a diolefina. Es de destacar también la presencia del anión perclorato no coordinado.

La resonancia magnética nuclear de fósforo-31 presenta una única resonancia resuelta en un doblete a ( $\delta^{31}\text{P}$ : 27.1 ppm) lo cual se debe a la interacción  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh}(\text{I})$  ( $^1\text{J Rh-P}$ : 156,6 - Hz).

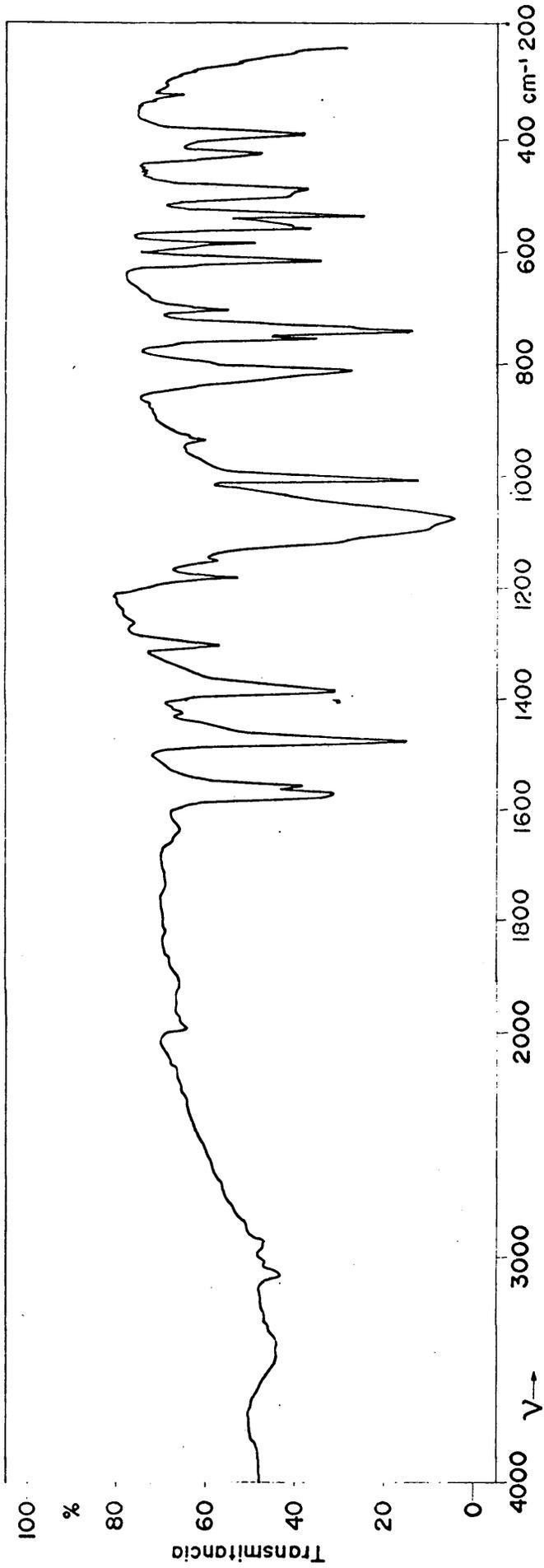
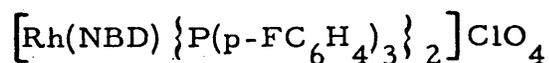


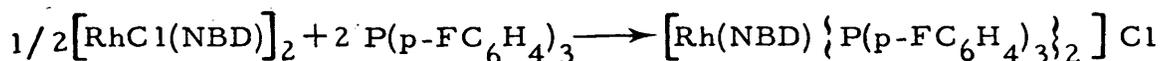
Figura 13. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$

COMPUESTO XIV

PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-FLUOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Una suspensión de 40 mg (0.088 mmol) de bis - (norbornado)-di-  $\mu$  -cloro dirodio (I) en 20 cc de metanol se hace - reaccionar con 111.2 mg (0.352 mmol) de tri (p-fluorofenil) fosfina. El sólido inicial se disuelve instantáneamente y la disolución toma co loración rojo naranja. El esquema de la reacción se puede formular:



La especie cationica se puede aislar en estado - sólido en forma de perclorato complejo, cuando a la disolución obtenida anteriormente, se adiciona perclorato sódico en exceso, el sólido - obtenido se filtra, se lava con metanol-agua, metanol y eter y se purifica por recristalización en diclorometano-eter. El sólido amarillo-naranja recristalizado funde con descomposición en el intervalo de tem- peraturas de 200° C a 206° C.

Las medidas de conductividad demuestran que - la sustancia obtenida es un electrolito uni-univalente.

Molaridad	1.4. 10 <sup>-4</sup>
c específica	1.93. 10 <sup>-5</sup> ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
$\Lambda_M$	138 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>

El análisis elemental de carbono e hidrógeno es ta de acuerdo con los valores obtenidos teóricamente para el perclorato complejo.

	% C	% H
Encontrado	55.28	3.67
Calculado	55.72	3.45

El espectro infrarrojo tomado en pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig 14, muestra bandas, del anión no coordinado, fosfina coordinada y diolefina.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31, presenta una única resonancia resuelta en un doblete a - ( $\delta^{31}\text{P}$ : 26.5 ppm) lo cual se debe a la interacción  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh(I)}$  ( $^1\text{J}_{\text{Rh-P}}$ : 157.1  $\text{H}_z$ ).

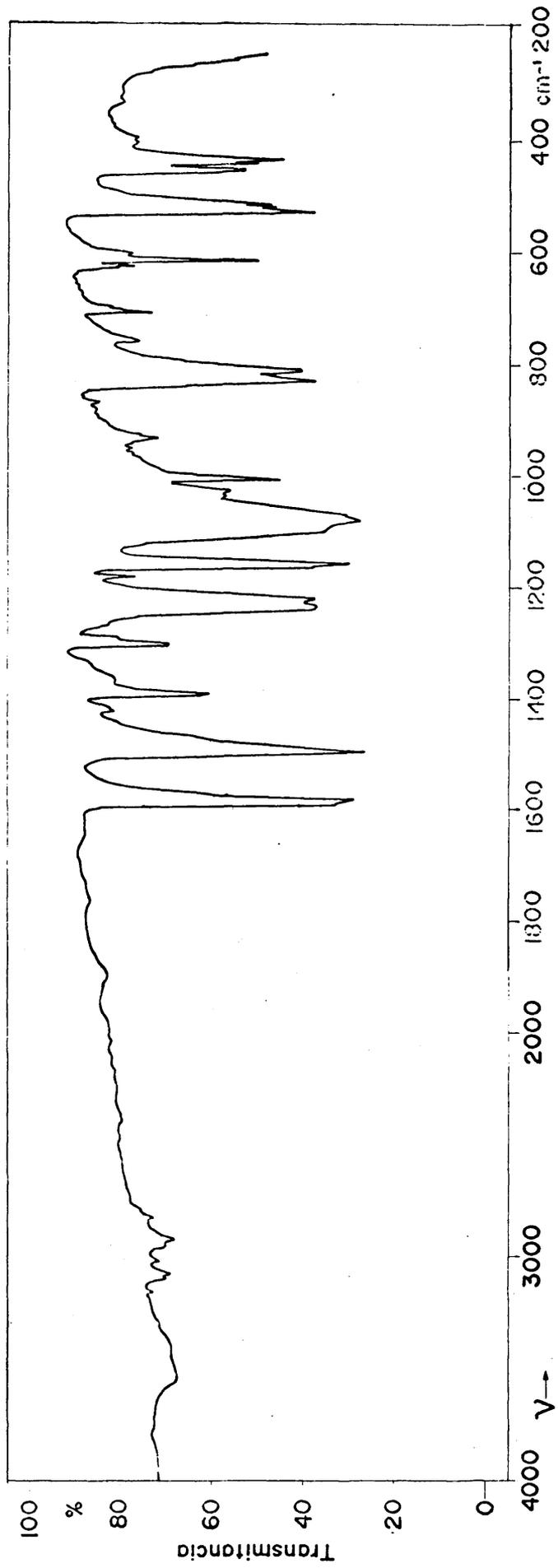
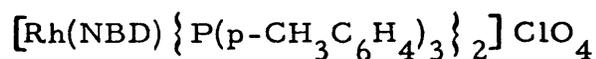


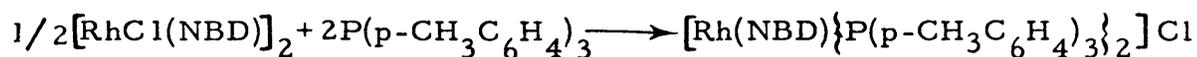
Figura 14. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-FC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$

COMPUESTO XV

PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-METILFENIL) FOSFINA) RODIO(I)



Se suspenden 54 mg (0.11 mmol) de bis (norbornadieno)-di- $\mu$ -cloro dirodio (I) en 20 cc de metanol, sobre esta suspensión se añade 157 mg (0.48 mmol) de tri (p-metilfenil) fosfina en pequeñas porciones y con agitación vigorosa. La reacción tiene lugar instantáneamente como lo demuestra la disolución del complejo inicial y formación de una disolución rojo-naranja, la reacción la podemos formular según el esquema siguiente:



Por adición de perclorato sódico en exceso a la disolución anterior se forma un sólido amarillo-naranja, después de algunos minutos de agitación. El producto se aísla por filtración, se lava con metanol-agua, metanol y eter y se seca al aire. Se purifica por recristalización en diclorometano-eter.

El compuesto funde con descomposición a la temperatura de 177° C.

Las medidas de conductividad de una disolución en acetona del compuesto obtenido indican que se trata de un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1.6 \cdot 10^{-4}$
c específica	$20.3 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$125 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno presenta valores concordantes para la especie cationica esperada.

	% C	% H
Encontrado	65.35	5.69
Calculado	65.18	5.54

El espectro infrarrojo, fig 15 , de la sustancia tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200 -  $\text{cm}^{-1}$  presenta bandas características del anion libre y bandas características de fosfina y diolefina coordinadas.

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  permite observar una única resonancia ( $\delta^{31}\text{P}$ : 26.7 ppm) en forma de doblete debido a la interacción  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh(I)}$  ( $^1\text{J Rh-P}$ : 156.6 Hz).

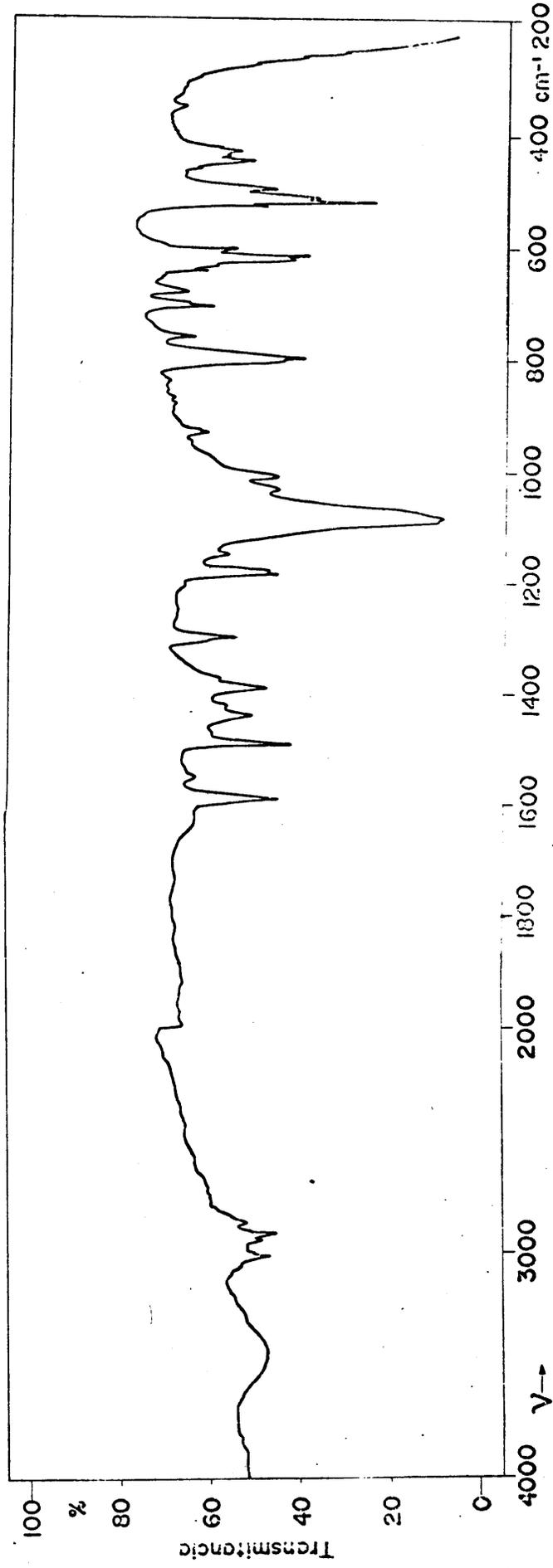
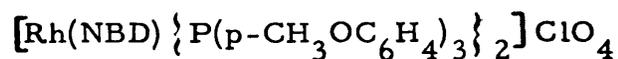


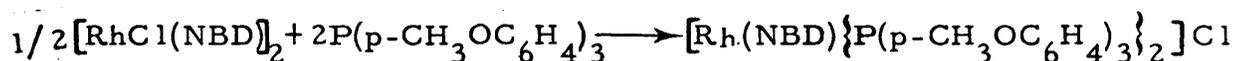
Figura 15. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$

COMPUESTO XVI

PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-METOXIFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



A una suspensión formada por 57.9 mg (0.125 mmol) bis (norbornado)-di- $\mu$ -cloro dirodio(I) en 20 cc de metanol se añade 183 mg (0.519 mmol) de tri (p-metoxifenil) fosfina, la reacción que tiene lugar instantáneamente se puede formular:



La disolución, rojo naranja, obtenida se trata con perclorato sódico en exceso. Por enfriamiento de la misma se forma un sólido cristalino amarillo-naranja que se aísla por filtración, se lava con metanol-agua, metanol y eter, y se purifica por recristalización en diclorometano-eter. El producto recristalizado presenta un punto de fusión con descomposición de 134<sup>o</sup> C.

Las medidas de conductividad realizadas en una disolución del compuesto en acetona muestra valores característicos de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2.5 \cdot 10^{-4}$
c específica	$27 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$108 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno está de acuerdo con los valores calculados para la especie cationica.

	% C	% H
Encontrado	58.68	4.94
Calculado	58.91	5.01

El espectro infrarrojo de la sustancia tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig - 16, indica la existencia de anion perclorato no coordinado, así como bandas de fosfina modificadas por coordinación y bandas de diolefina.

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  permite observar una única resonancia ( $\delta^{31}\text{P}$ : 25,2 pmm) en forma de doblete debido a la interacción  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh(I)}$  ( $^1\text{J Rh-P}$ : 156,6 Hz).

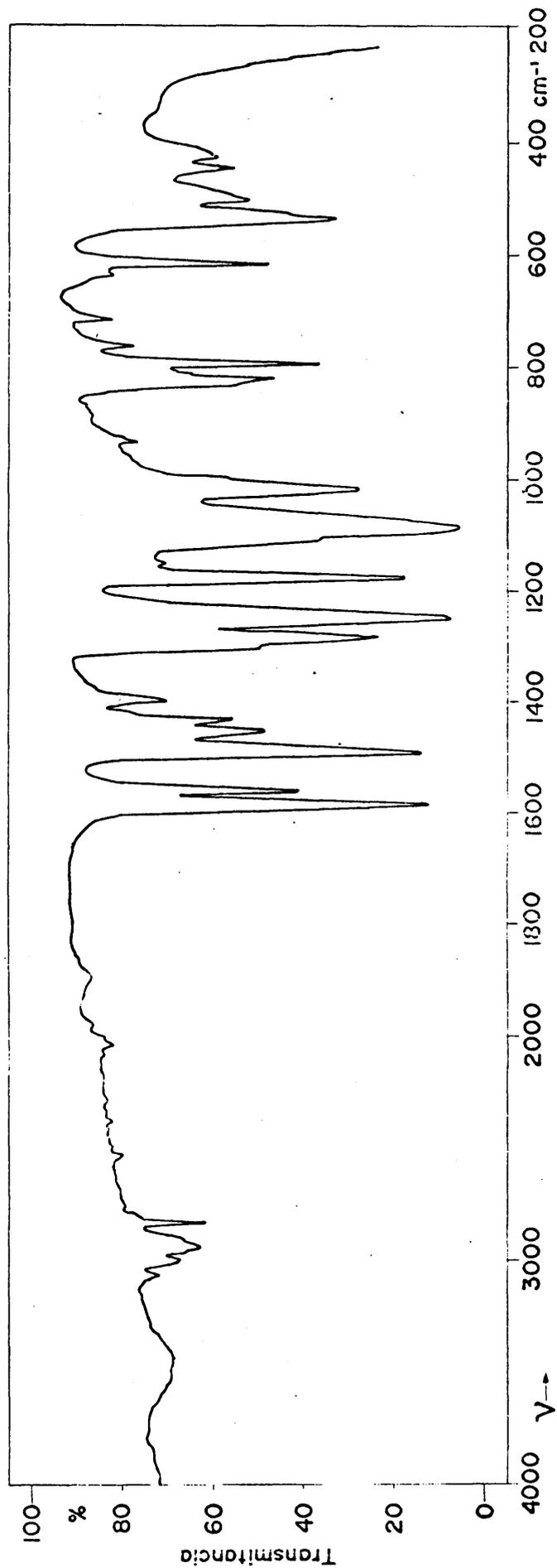
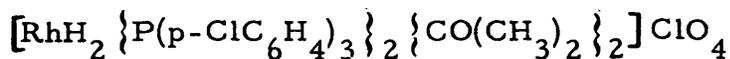


Figura 16. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$

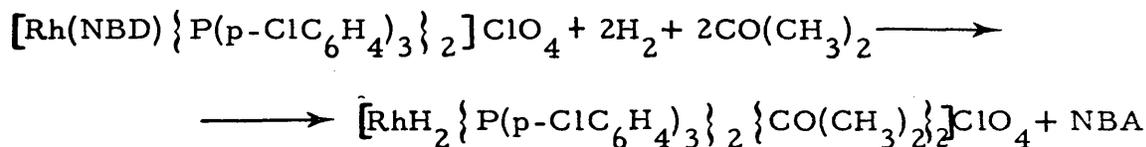
COMPUESTO XVII

PERCLORATO DE DIHIDRURO BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA)  
BIS (ACETONA) RODIO (III)



Se hace borbotear hidrógeno molecular, en condiciones ambientales, sobre una disolución formada por 40 mg (0.038 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona, la reacción tiene lugar rápidamente, como lo demuestra una decoloración de la disolución inicial a marillo pálido. El paso de hidrógeno a través de la disolución se continua hasta reducir el volumen de la misma a 5 cc. Por adición de eter etílico frio se logra la precipitación de un sólido blanco que se aísla por filtración y se lava con eter etílico frio.

La reacción se puede formular:



El producto obtenido, descompone con detonación, por calentamiento a la temperatura de 145° C.

Las medidas de conductividad realizadas en acetona presentan valores correspondientes a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1.4 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.99 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$142 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Los datos obtenidos de análisis elemental de car

bono e hidrógeno están de acuerdo con los valores teóricos para la sustancia esperada.

	% C	% H
Encontrado	48.79	3.54
Calculado	47.95	3.61

El espectro infrarrojo tomado en pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig. 17, presenta bandas que implican la presencia de acetona, fosfina e hidrógeno coordinado de átomo metálico. Las vibraciones de tensión del enlace rodio-hidrógeno aparecen a 2100 y 2120  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a 1660 y 1685  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo cetónico.

Hay que hacer notar la ausencia de bandas de dioxifina en el espectro infrarrojo del compuesto obtenido.

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  permite observar una única resonancia ( $\delta^{31}\text{P}$ : 41,6 ppm) en forma de doblete debido a la interacción  $^{31}\text{P}$ - $^{103}\text{Rh(III)}$  ( $^1\text{J Rh-P}$ : 119,1 Hz).

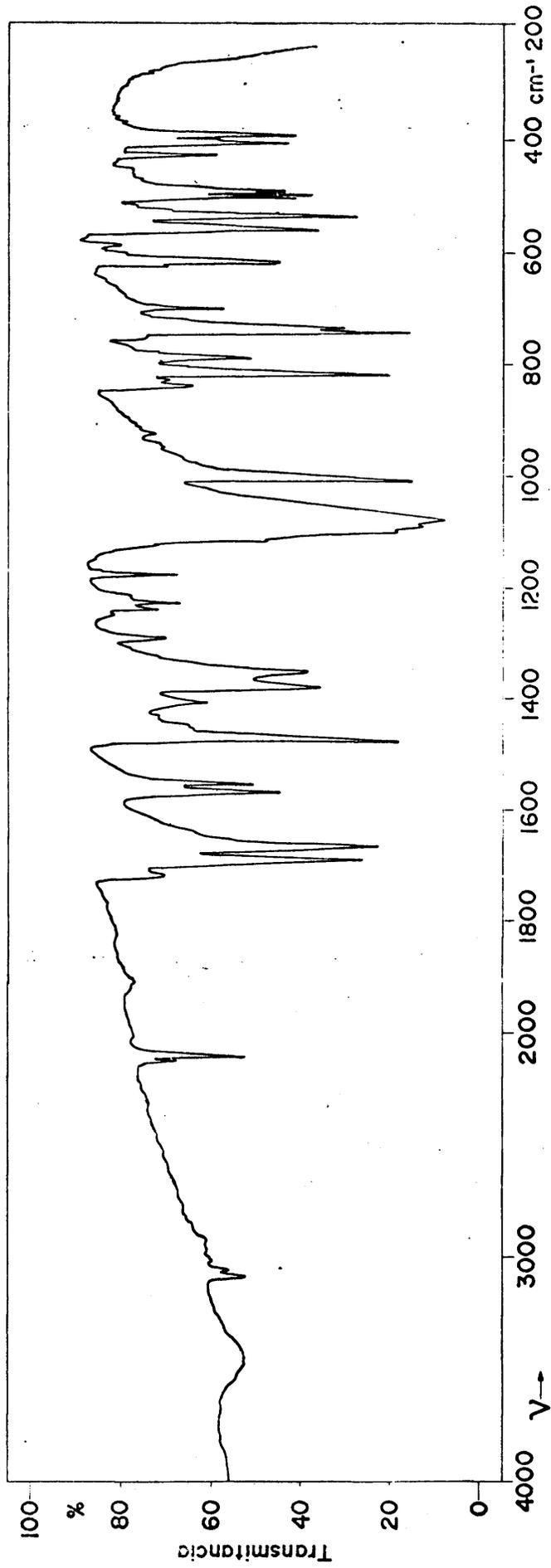
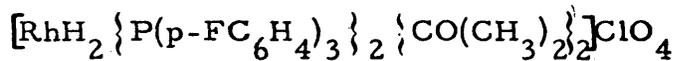


Figura 17.- Espectro IR de  $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{p}\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2\{\text{CO}(\text{CH}_3)_2\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XVIII

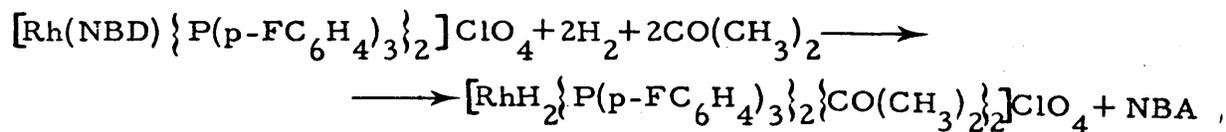
PERCLORATO DE DIHIDRURO BIS (TRI (p-FLUOROFENIL) FOSFINA)  
BIS (ACETONA) RODIO (III)



Se disuelven 36 mg (0.041 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona, sobre la disolución se bor**u** botea hidrógeno molecular en condiciones ambientales.

La decoloración de la disolución inicial a amaril**l**o pálido, se consigue al cabo de pocos minutos y se continua el paso de hidrógeno hasta que el volumen de disolución alcance los 5 cc. La adic**i**ón de eter etílico frio a esta disolución provoca la precipitación de un sólido blanco-amarillento. La precipitación se completa después de permanecer la mezcla a  $-10^\circ \text{C}$  durante 24 horas. El producto sólido se aísla por filtración y se lava con eter frio.

La reacción se puede formular según el siguien**t**e esquema:



El espectro infrarrojo de la sustancia tomado en pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , fig 18, muestra bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace rodio-hidrógeno a  $2180 \text{ cm}^{-1}$  y  $2160 \text{ cm}^{-1}$ , bandas de vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno a  $1695$  y  $1675 \text{ cm}^{-1}$  del grupo cetónico y bandas características de fosfina modificadas por coordinación. Hay que destacar la desaparición de las bandas correspondientes a diolefina.

La inestabilidad de la sustancia hace que los da-

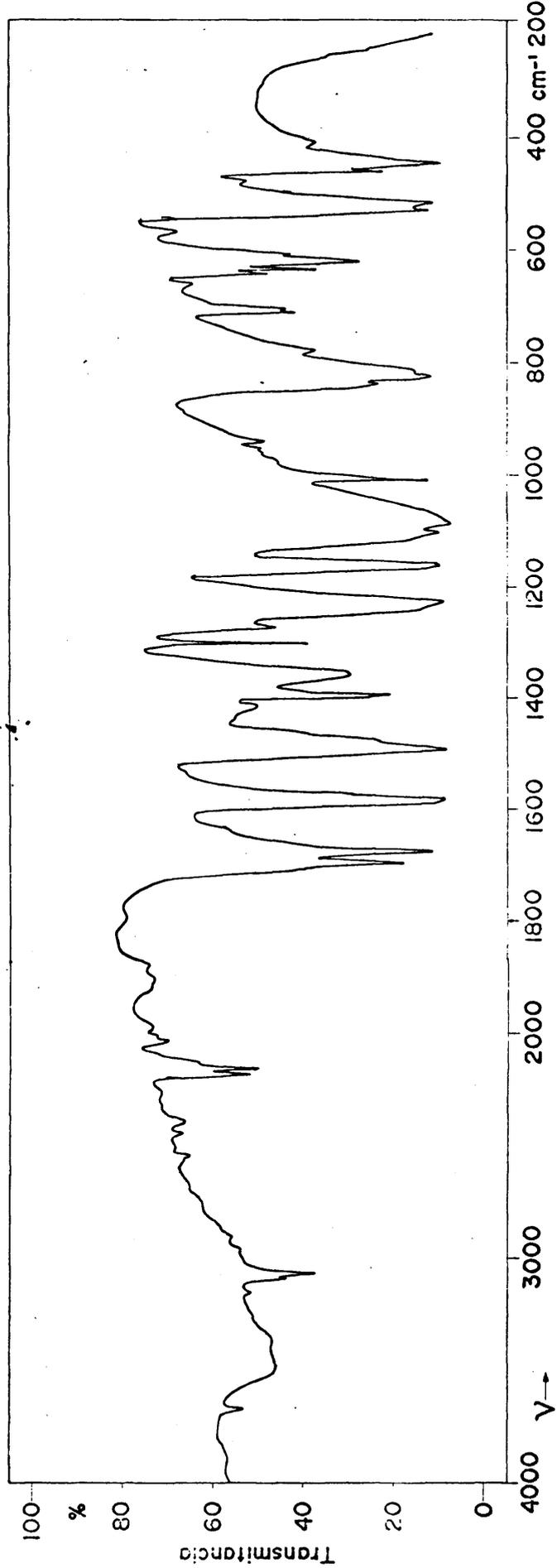
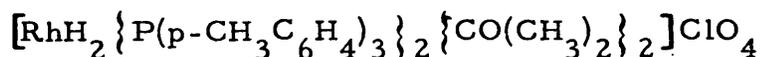


Figura 18. - Espectro IR de  $[\text{RhH}_2 \{ \text{P}(\text{p}\text{-FC}_6\text{H}_4)_3 \}_2 \{ \text{CO}(\text{CH}_3)_2 \}_2 ] \text{ClO}_4$

tos de análisis elemental, así como punto de fusión y medidas de con  
ductividad no se hayan podido obtener.

COMPUESTO XIX

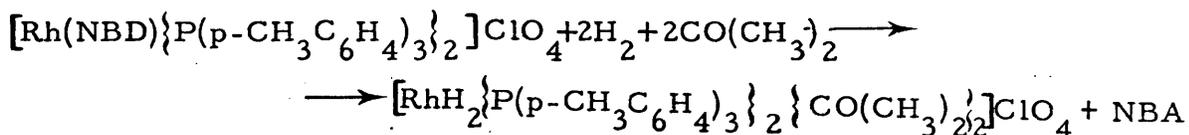
PERCLORATO DE DIHIDRURO BIS (TRI (p-METIFENIL) FOSFINA)  
BIS (ACETONA) RODIO (III)



Se disuelven 50 mg (0.055 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona, sobre esta disolución se hace borbotear  $\text{H}_2$  en condiciones ambiente. Después de unos minutos del paso de gas, la disolución se decolora a amarillo pálido, se continúa aún el borboteo de hidrógeno, hasta reducción del volumen inicial de la disolución hasta 5 cc aproximadamente. La adición de eter frío, lentamente y con agitación, produce la precipitación, al cabo de algunos minutos, de un sólido blanco amarillento poco abundante, que aumenta de volumen manteniendo la mezcla de reacción en reposo a  $-10^\circ \text{C}$ .

El producto sólido se filtra y se lava con eter frío y se seca al aire.

La reacción que transcurre se puede formular según el esquema:



El espectro infrarrojo de la muestra, tomado en pastilla de bromuro potásico, en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , fig 19, presenta dos bandas correspondientes a la vibración de tensión del en lace carbono-oxígeno a  $1690 \text{ cm}^{-1}$  y  $1650 \text{ cm}^{-1}$  que indican la presencia de acetona coordinada.

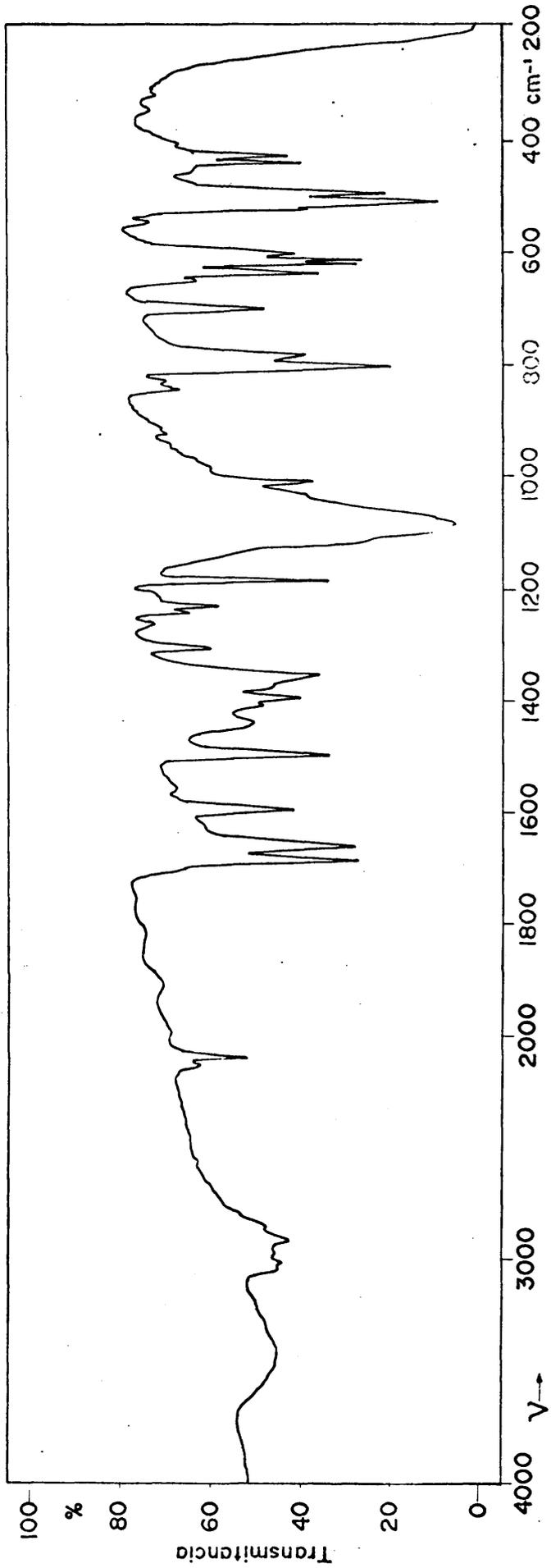


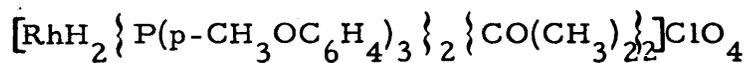
Figura 19. - Espectro IR de  $[\text{RhH}_2\{\text{P}(\text{P}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2\{\text{CO}(\text{CH}_3)_2\}_2]\text{ClO}_4$

Las vibraciones de tensión del enlace rodio-hidrógeno aparecen a 2130 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ , también pueden observarse bandas correspondientes a la fosfina coordinada.

No han sido posibles las determinaciones analíticas, así como las medidas de constantes físicas, debido a la inestabilidad del producto obtenido.

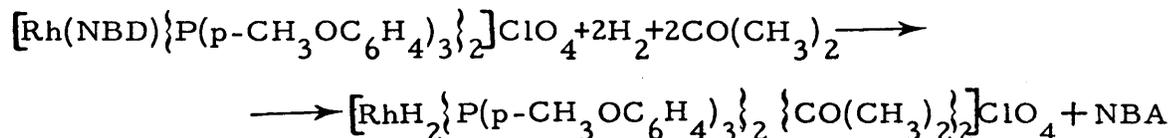
COMPUESTO XX

PERCLORATO DE DIHIDRURO BIS (TRI (p-METOXIFENIL) FOSFINA) BIS (ACETONA) RODIO (III)



Sobre una disolución formada al disolver 48 mg (0.047 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona se hace borbotear hidrógeno molecular a temperatura ambiente y presión atmosférica. La disolución se decolora a amarillo pálido al cabo de pocos minutos de mantener el burbujeo de hidrógeno. El paso de gas se continua hasta que el volumen de disolución sea de 5 cc. Por adición de eter frio a esta disolución se aisla un sólido amarillo pálido que se separa por filtración y se lava con eter frio.

La reacción que tiene lugar se puede escribir:



El producto descompone por calentamiento a la temperatura de 137° C.

Las medidas de conductividad de una disolución del compuesto en acetona están de acuerdo con las correspondientes a un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1.71 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.99 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$116 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno - del producto de reacción muestra valores acordes con los calculados para la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	55.98	5.20
Calculado	56.25	5.46

El espectro infrarrojo realizado en pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , fig 20, presenta - bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno, de acetona, a  $1680\text{ cm}^{-1}$  y  $1690\text{ cm}^{-1}$ . La vibración de tensión del enlace rodio-hidrógeno presenta dos bandas a  $2040$  y  $2130\text{ cm}^{-1}$ .

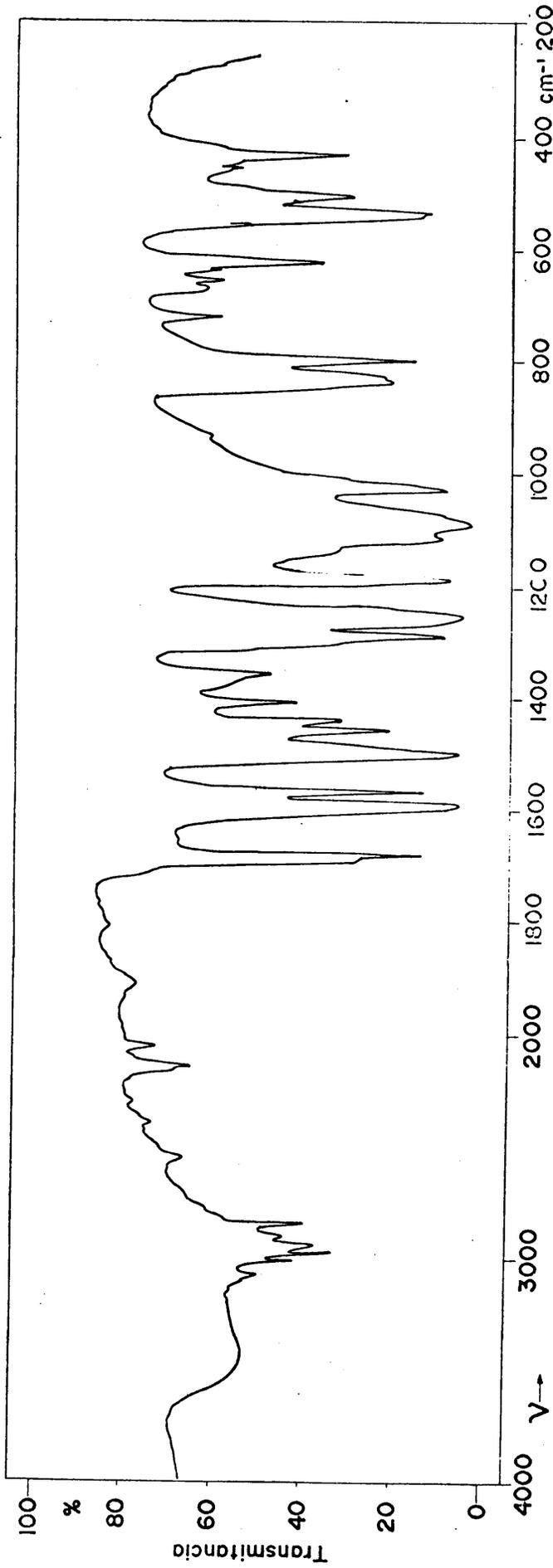
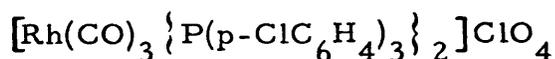


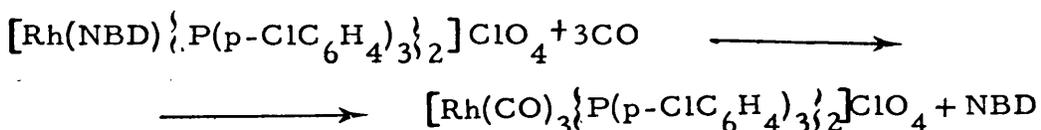
Figura 20. - Espectro IR de  $[\text{RhH}_2 \{ \text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \}_2 \{ \text{CO}(\text{CH}_3)_2 \}_2] \text{ClO}_4$

COMPUESTO XXI

PERCLORATO DE TRICARBONIL BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Se disuelven 44 mg (0.042 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona, a esta disolución se la hace reaccionar con monóxido de carbono borboteando el gas en condiciones ambientales, la reacción la podemos escribir según el siguiente esquema:



La disolución se decolora rápidamente al paso de gas a amarillo pálido, se continua pasando monóxido de carbono para concentrar la disolución, hasta un volumen de unos 5 cc. La adición de eter etílico frio provoca la precipitación de un sólido cristalino amarillo pálido que se aísla por filtración y se lava con eter etílico. El producto se seca al aire.

La sustancia obtenida descompone por calentamiento en el intervalo de temperaturas de 125-130° C.

Las medidas de conductividad realizadas sobre una disolución del compuesto en acetona muestran valores correspondientes a un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1.88 \cdot 10^{-4}$
c específica	$2.65 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$140 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno -  
presenta valores que están de acuerdo con la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	45.70	2.25
Calculado	45.99	2.35

El espectro infrarrojo de la sustancia realizado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , fig 21, muestra tres bandas asignadas a la vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo a  $2040$ ,  $2000$  y  $1995\text{ cm}^{-1}$ , también se observan bandas características de fosfina coordinada y del ion perclorato libre.

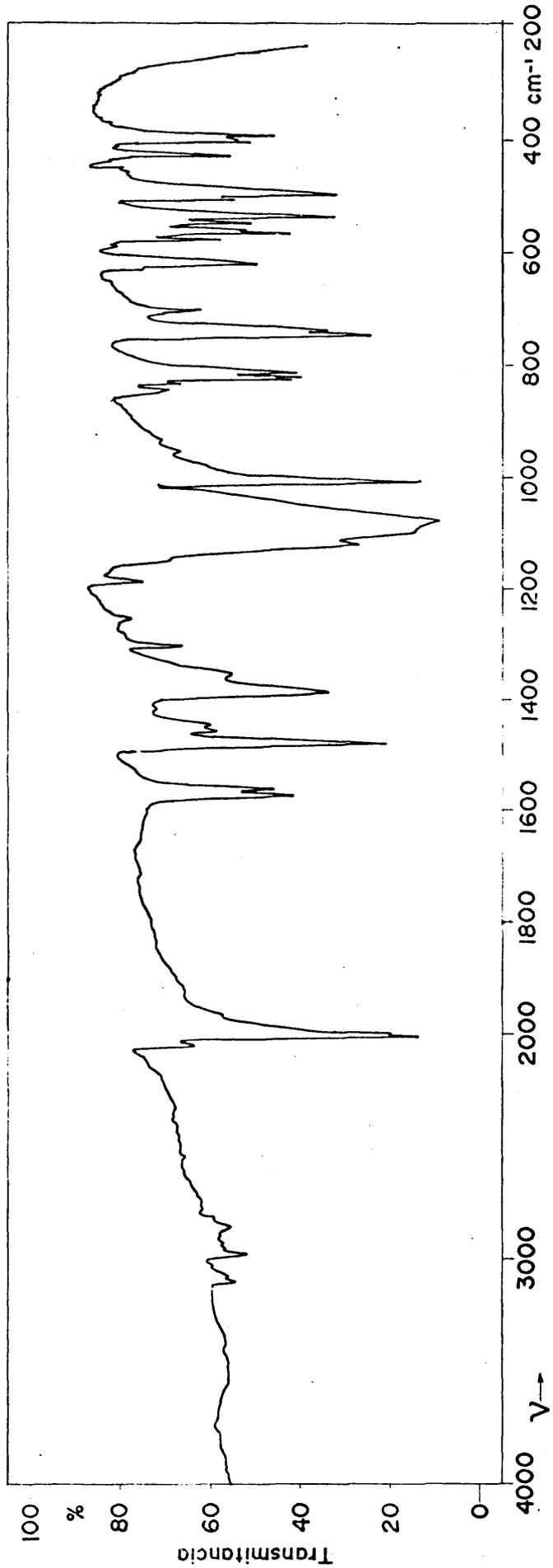


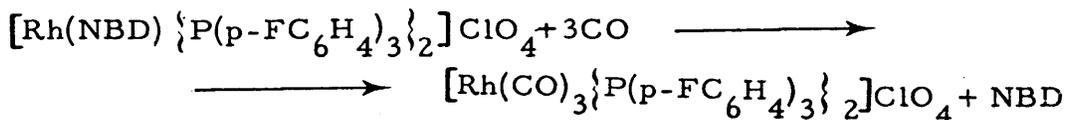
Figura 21.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{p-CIC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXII

PERCLORATO DE TRICARBONIL BIS (TRI (p-FLUOROFENIL)  
FOSFINA) RODIO (I)



A una disolución formada por 40 mg (0.042 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona se la hace reaccionar con monóxido de carbono en condiciones ambientales, el borboteo del gas produce la decoloración instantánea de la disolución a amarillo pálido, según la siguiente reacción:



El paso de monóxido de carbono a través de la disolución se mantiene hasta que el volumen se haya reducido a unos 5 cc. De esta disolución concentrada, se obtiene un sólido amarillo pálido - por adición de eter etílico frío. El producto se aísla por filtración se lava con eter etílico y se seca al aire.

El compuesto funde con descomposición en el intervalo de temperaturas 185-190° C.

Los datos de medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona son concordantes para una especie electrolito - uni-univalente.

Molaridad	$1.7 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.89 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$111 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental del producto aislado presenta valores que coinciden con los calculados para la especie tricarbónica.

	% C	% H
Encontrado	50.81	2.57
Calculado	50.98	2.61

El espectro infrarrojo de la muestra realizado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , - fig 22, muestra bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO a  $2090$ ,  $2040$  y  $2010\text{ cm}^{-1}$ , bandas de fosfina coordinada y bandas características de anión no coordinado.

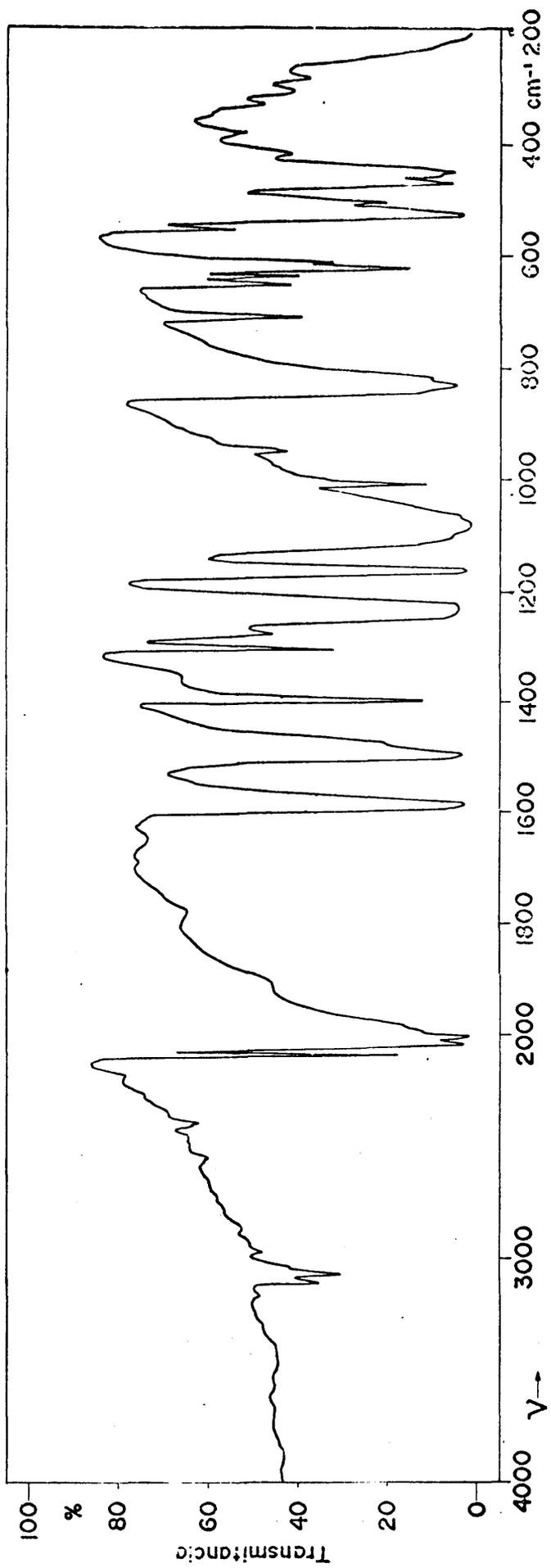
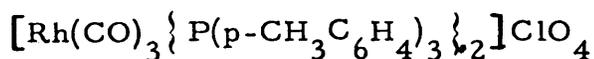


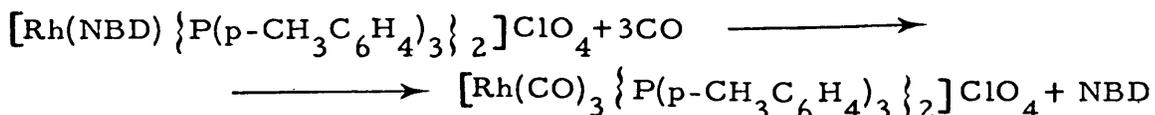
Figura 22.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{p}\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXIII

PERCLORATO DE TRICARBONIL BIS (TRI (p-METILFENIL) FOSFINA)  
 RODIO(I)



Se disuelven 38 mg (0.041 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona, sobre esta disolución se hace borbotear monóxido de carbono a la presión atmosférica y temperatura ambiente, la disolución se decolora instantáneamente a amarillo pálido, según la reacción:



Se continua el paso de gas hasta que el volumen de disolución sea de 5 cc, por adición de eter etílico a la disolución - precipita un sólido amarillo pálido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

El producto aislado, funde con descomposición a 192° C.

Las medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona presentan valores esperado para electrolitos uni-uni-valentes.

Molaridad	$1.38. 10^{-4}$
c específica	$2.16. 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$156 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

La sustancia ha sido caracterizada por análisis

elemental de carbono e hidrógeno y espectroscopia infrarroja. El análisis elemental presenta valores que están de acuerdo con los calculados para la especie tricarbonilica esperada.

	% C	% H
Encontrado	61.59	4.99
Calculado	60.40	4.91

El espectro infrarrojo tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig 23 , presenta tres bandas a 2080, 2030 y 2020  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a la vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO. También se observan - bandas correspondientes al anion no coordinado y bandas de fosfina modificadas, con respecto al ligando libre.

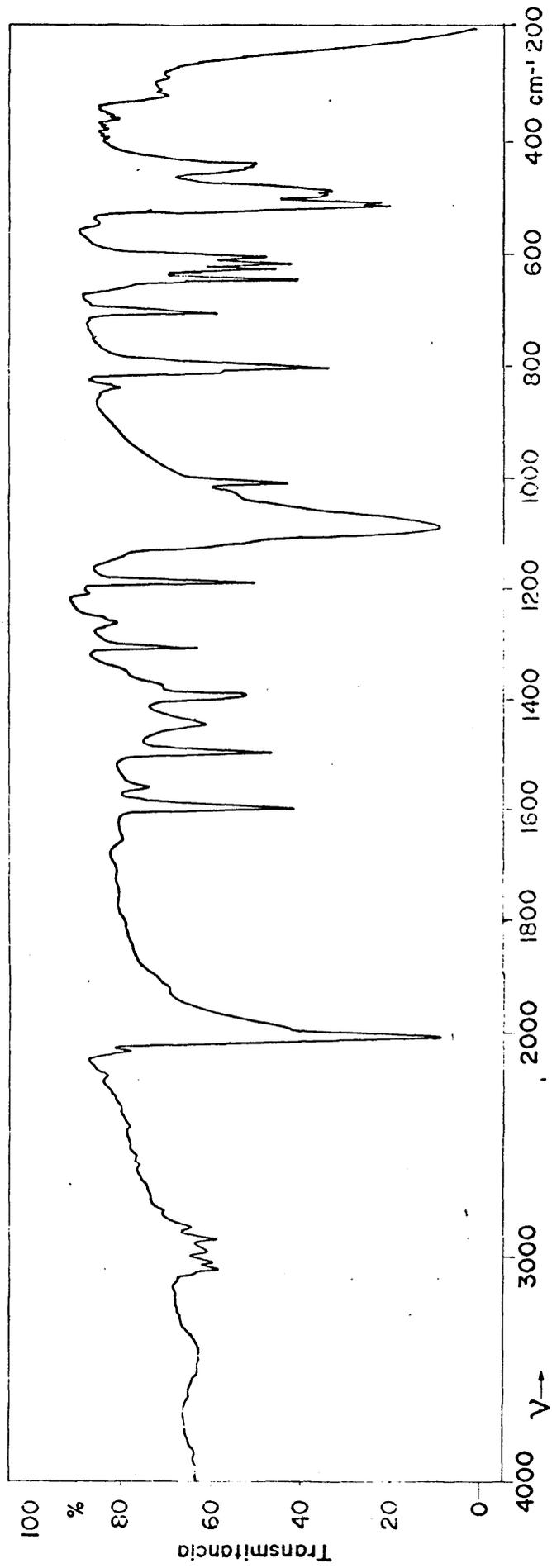
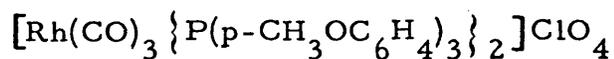


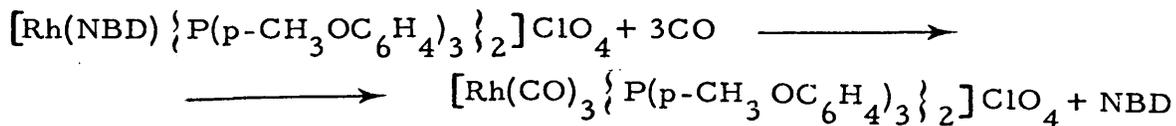
Figura 23. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXIV

PERCLORATO DE TRICARBONIL BIS (TRI (p-METOXIFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Se hace borbotear monóxido de carbono en condiciones ambientales sobre una disolución formada por 40 mg (0.039 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de acetona, la disolución se decolora instantáneamente a amarillo pálido al paso del gas, la reacción que tiene lugar se puede escribir:



Para concentrar la disolución se continua el paso de gas, que se interrumpe cuando el volumen de la disolución es de 5 cc aproximadamente. De esta disolución, por adición de eter etílico, precipita un sólido amarillo pálido que se aísla por filtración y se lava con eter etílico.

El producto obtenido, por calentamiento, descompone en el intervalo de temperaturas 128-130° C.

Las medidas realizadas de conductividad sobre una disolución de la especie, en acetona, muestra valores correspondientes a sustancias electrolito uni-univalente.

Molaridad	$2 \cdot 10^{-4}$
c específica	$2.15 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$101 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno son concordantes para la especie tricarbonilica.

	% C	% H
Encontrado	53.82	4.47
Calculado	54.49	4.23

El espectro infrarrojo, fig 24, tomado en pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  presenta bandas correspondientes a la tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO, que aparecen a las frecuencias  $2060$ ,  $2020$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ , bandas del anión no coordinado y bandas de fosfina modificadas por coordinación.

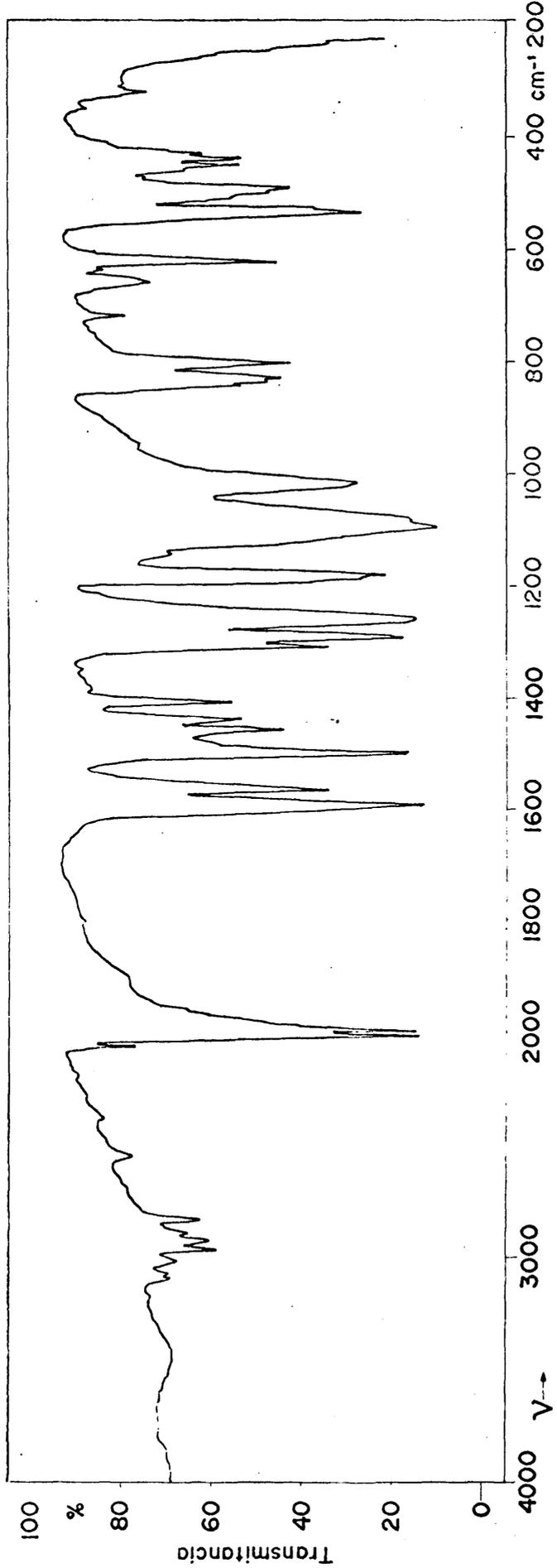
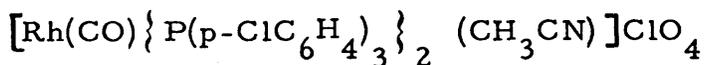


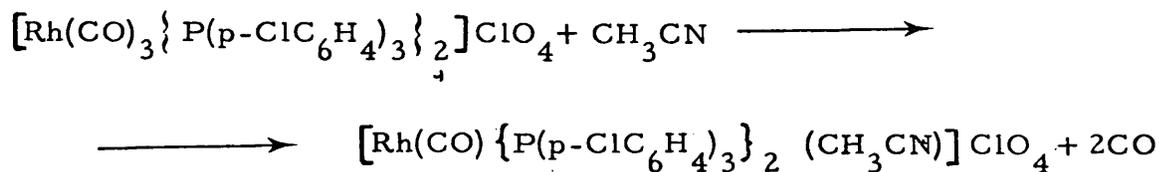
Figura 24. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})_3 \{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \cdot \text{ClO}_4$

COMPUESTO XXV

PERCLORATO DE CARBONIL BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA)  
(ACETONITRILO) RODIO (I)



Se hace borbotear nitrógeno molecular sobre una disolución formada por 50 mg (0.049 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  en 20 cc de diclorometano, y unas gotas de acetonitrilo, la disolución, amarilla inicialmente, intensifica su color al paso de gas a través de ella la reacción que tiene lugar se puede escribir:



La reacción se completa al cabo de unos diez minutos de paso de nitrógeno. Por adición de eter etílico a la disolución resultante, se forma un sólido cristalino amarillo que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

Por calentamiento, la sustancia obtenida descompone sin fundir a 140° C.

La conductividad de una disolución del compuesto en acetona muestra valores correspondientes para un electrolito univalente.

Molaridad	$1.03 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.61 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$156 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de la muestra presenta valores concordantes para la sustancia esperada.

	% C	% H	% N
Encontrado	47.08	3.45	1.09
Calculado	46.66	2.69	1.39

El espectro infrarrojo, fig 25, del compuesto - realizado en pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características de fosfina coordinada. La vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO aparece a 2002  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas que aparecen a 2280 y 550  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión y deformación del enlace carbono-nitrógeno del grupo-nitrilo.

También se pueden observar en su región característica las bandas correspondientes al ión perclorato no coordinado.

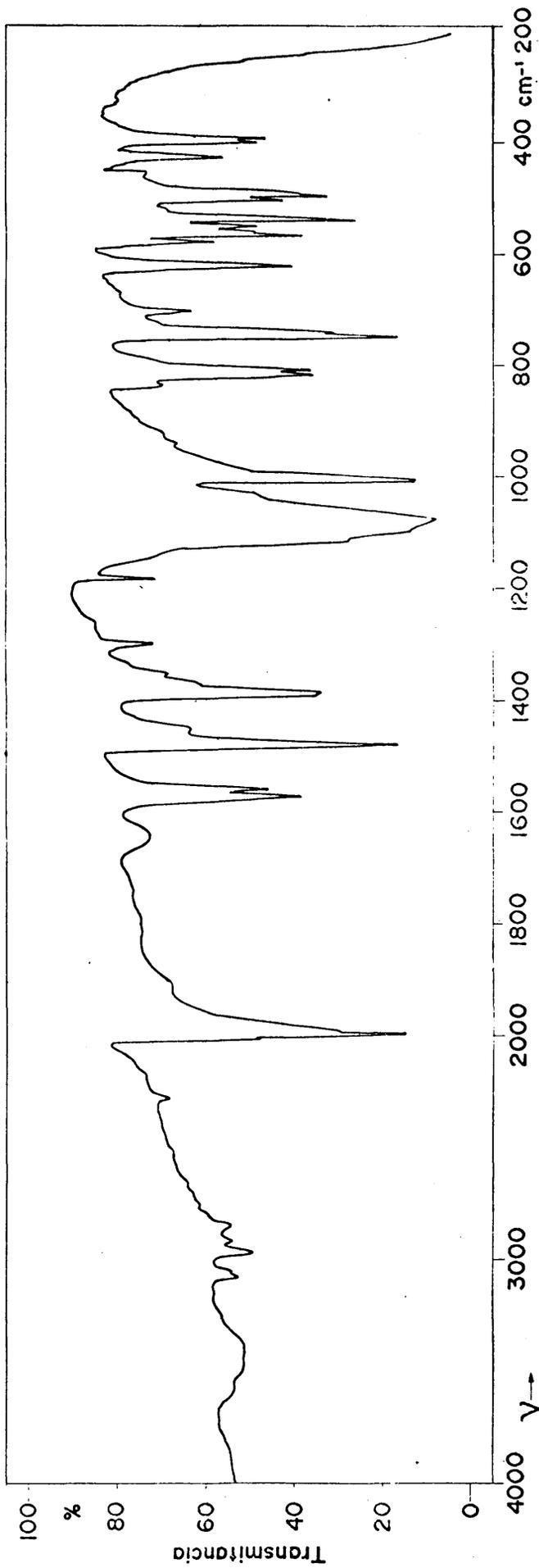
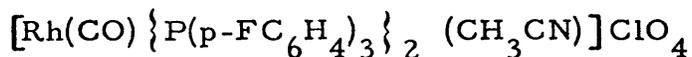


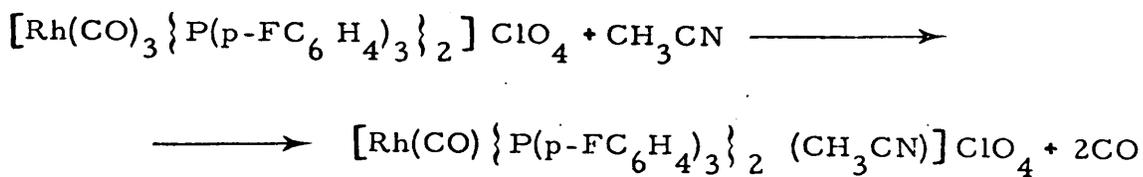
Figura 25. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2 (\text{CH}_3\text{CN}) ] \text{ClO}_4$

COMPUESTO XXVI

PERCLORATO DE CARBONIL BIS (TRI (p-FLUOROFENIL) FOSFINA)  
(ACETONITRILO) RODIO (I)



Se disuelven 48 mg (0.052 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{CO})_3 \{ \text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de diclorometano, a esta disolución se añade unas gotas de acetonitrilo, y se hace borbotear nitrógeno - molecular durante diez minutos, al cabo de este tiempo el color de la disolución es amarillo intenso, la reacción producida se puede formular:



Por adición de eter etílico a esta disolución se aísla un sólido amarillo que se filtra, se lava con eter etílico y se seca al aire.

El producto obtenido funde con descomposición a 207° C.

Las medidas de conductividad realizadas sobre una solución de la sustancia en acetona indican que se trata de electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1.20 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.41 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$118 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de la muestra presenta unos valores que están de acuerdo con los calculados para la especie esperada.

	% C	% H	% N
Encontrado	51.89	3.34	1.51
Calculado	51.82	2.99	1.55

El espectro infrarrojo de la sustancia tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , fig - 26, muestra bandas características del anión y de fosfina coordinada. Las vibraciones de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO a parece a  $2020\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas a  $2280$  y  $560\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión y deformación del enlace carbono-nitrógeno del grupo nitrilo. Una banda débil que aparece a  $2310$  se atribuye a una banda de combinación.

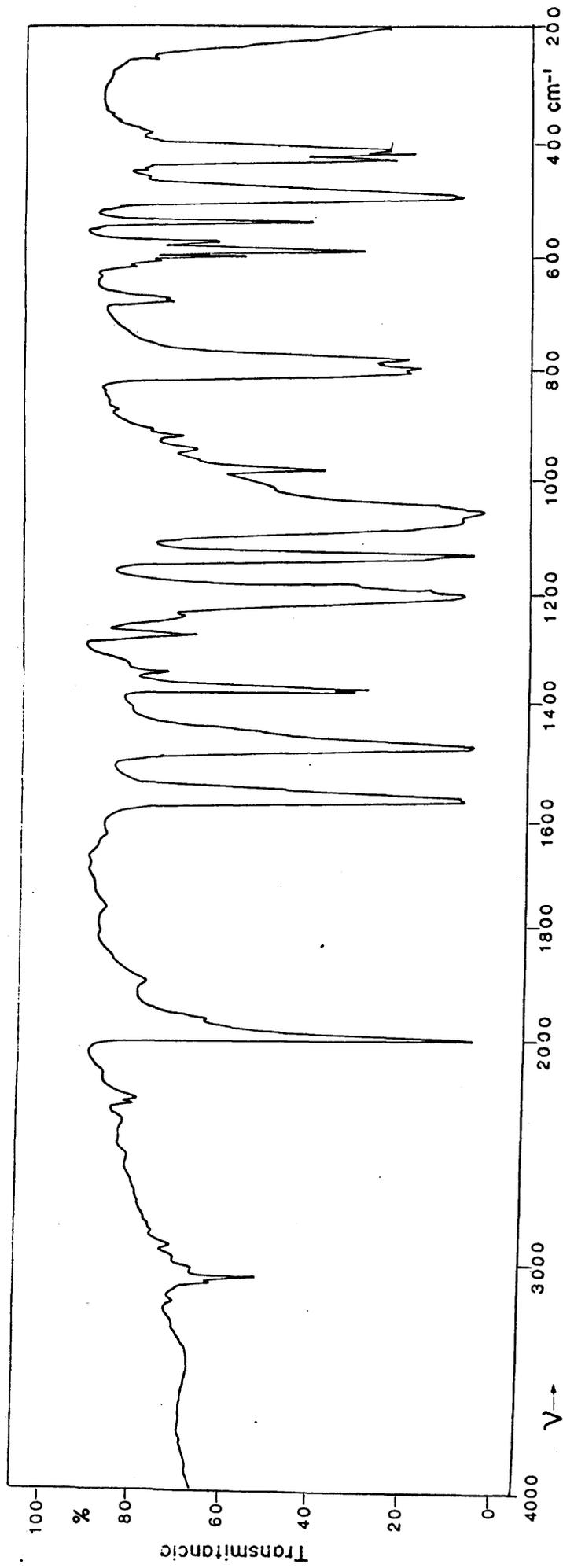
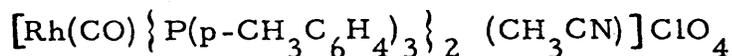


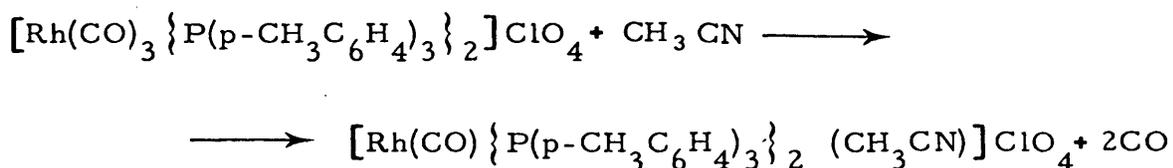
Figura 26. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-FC}_6\text{H}_4)_3 (\text{CH}_3\text{CN}) \}_2] \text{ClO}_4$

COMPUESTO XXVII

PERCLORATO DE CARBONIL BIS (TRI (p-METILFENIL) FOSFINA)  
(ACETONITRILO) RODIO (I)



Se disuelven 38 mg (0.042 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_3 \{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de diclorometano, se añade unas gotas de acetonitrilo y sobre esta disolución se borbotea nitrógeno durante diez minutos, la disolución toma un color amarillo más intenso. La reacción producida se puede escribir:



La adición de eter etílico a la disolución resultante conduce a la precipitación de un sólido amarillo cristalino, que se aísla por filtración y se lava con eter etílico.

El producto obtenido, descompone por calentamiento.

Las medidas de conductividad de la sustancia disuelta en acetona, indican que se trata de un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1.53 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.83 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$120 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de la muestra presenta valores que están de acuerdo con los calculados para la especie esperada.

	% C	% H	% N
Encontrado	61.30	4.87	1.50
Calculado	61.43	5.11	1.59

El espectro infrarrojo de la sustancia formado en pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , fig - 28, presenta bandas de fosfina coordinada y bandas correspondientes al anión libre. La vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO aparece a  $2000\text{ cm}^{-1}$ . También se observan bandas a  $2300$  y  $570\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones de tensión y deformación del enlace carbono-nitrógeno del nitrilo.

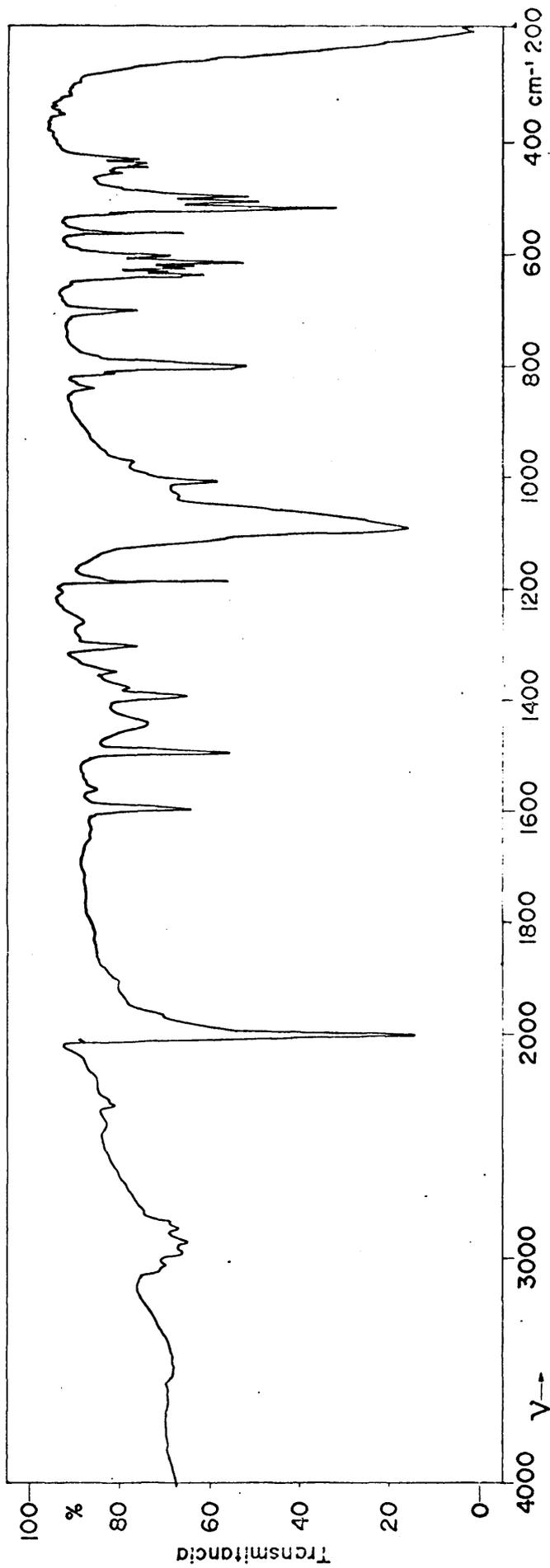
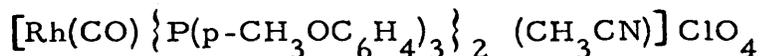


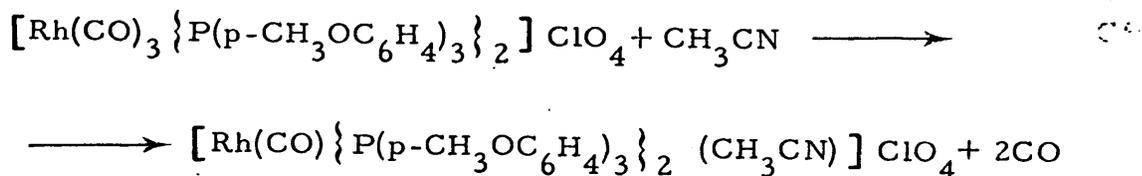
Figura 27. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXVIII

PERCLORATO DE CARBONIL. BIS (TRI (p-METOXIFENIL)  
FOSFINA) ACETONITRILO RODIO (I)



A una disolución formada por 40 mg (0.040 - mmol) de  $[\text{Rh}(\text{CO})_3 \{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  en 20 cc de diclorometano se añade unas gotas de acetonitrilo, y se hace borbotear nitrógeno molecular durante diez minutos, la reacción tiene lugar inmediatamente como lo demuestra un cambio de color de la disolución inicial a amarillo oscuro, la reacción se puede formular:



Por adición de eter etílico a la disolución obtenida, precipita un sólido amarillo pálido que se aísla por filtración y se lava con eter etílico.

El producto obtenido, descompone, por calentamiento, a 193º C.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de la sustancia muestra valores que están de acuerdo con los calculados para la especie esperada.

	% C	% H	% N
Encontrado	55.32	4.61	1.43
Calculado	55.51	5.05	1.55

Las medidas de conductividad de la muestra en disolución de acetona, nos indican que se trata de electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1.32 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.46 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$111 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El espectro infrarrojo realizado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , fig 28, presenta bandas características de fosfina coordinada y del anión libre. La vibración de tensión del enlace carbono-oxígeno del grupo CO aparece a  $2003 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas correspondientes a la vibración de tensión y deformación del enlace carbono-nitrógeno a  $2285$  y  $575 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

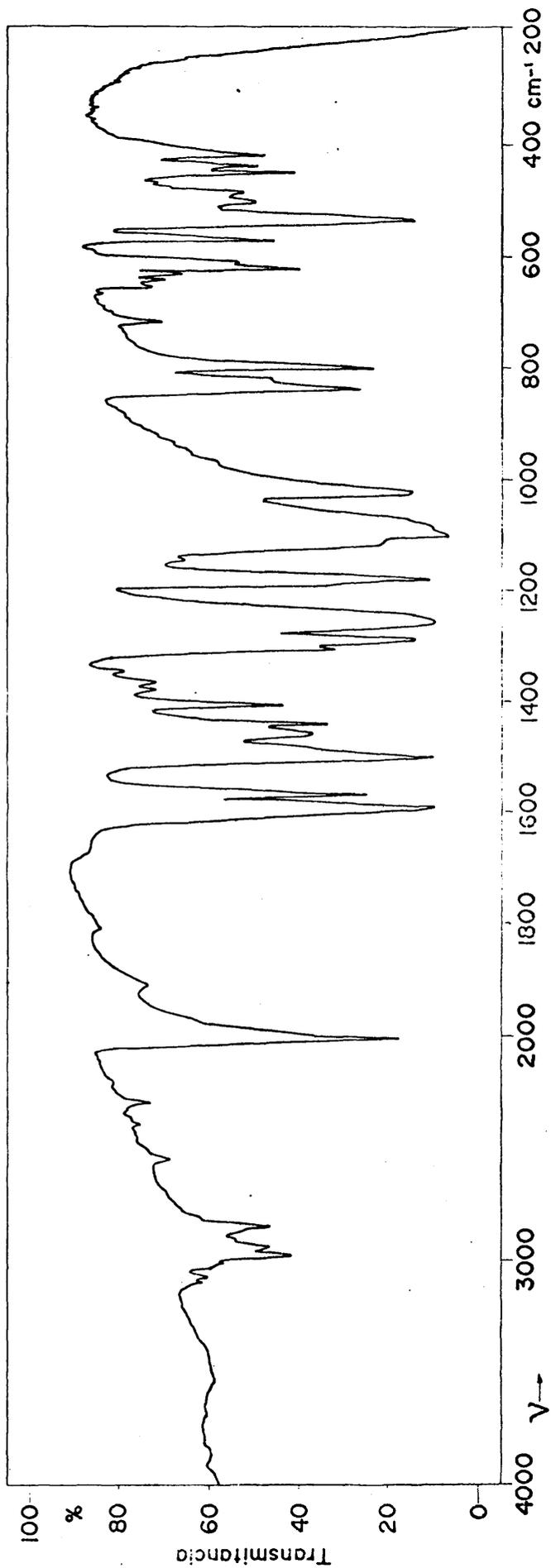
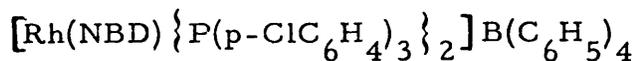


Figura 28. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \}_2 (\text{CH}_3\text{CN})] \text{ClO}_4$

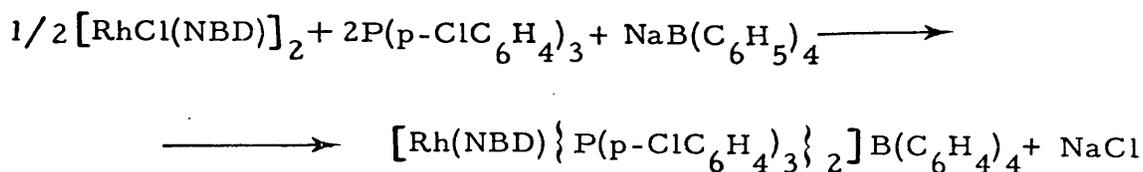
COMPUESTO XXIX

TETRAFENIL BORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-CLORO FENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Se hace reaccionar una suspensión formada por 54.4 mg (0.118 mmol) de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  en 20 cc de metanol con 200 mg (0.54 mmol) de  $\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$ . A continuación se añade la sal del anion precipitante en ligero exceso  $\text{Na B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .

La reacción se puede formular:



El sólido, amarillo naranja formado, se aísla por filtración y se lava con metanol-agua, metanol y eter y se purifica por recristalización en diclorometano-eter.

La sustancia funde con descomposición en el intervalo de temperaturas de 145° C-150° C.

Las medidas de conductividad del compuesto en disolución de acetona presenta valores correspondientes a un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1.35 \cdot 10^{-4}$
c específica	$9.4 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$70 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno nos

confirma la formación de la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	63.45	4.22
Calculado	64.57	4.17

El espectro infrarrojo tomado en pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig. 29, muestra bandas características del anion tetrafenil borato no coordinado, a la vez que bandas de fosfina y diolefina coordinadas.

Tanto la adición de la fosfina como la del NaB  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  se realizan rápidamente, para evitar la formación de la especie neutra pentacoordinada.

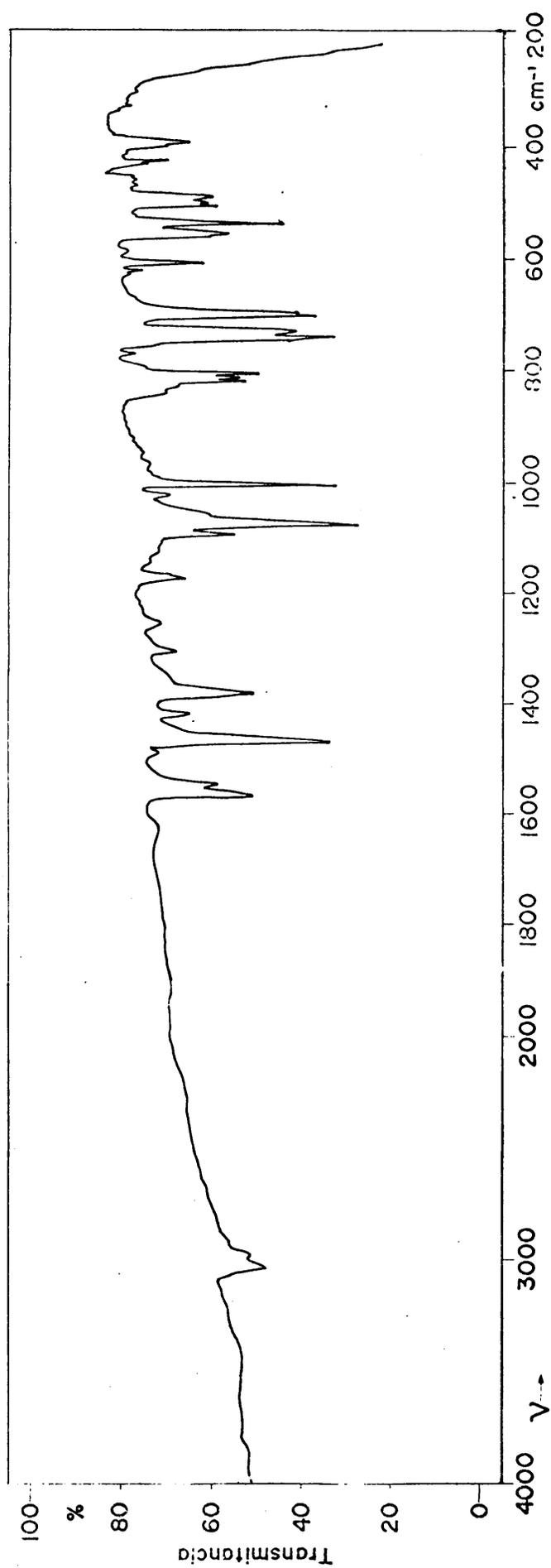
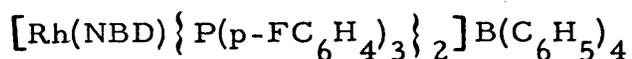


Figura 29.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3 \}_2]_2 \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

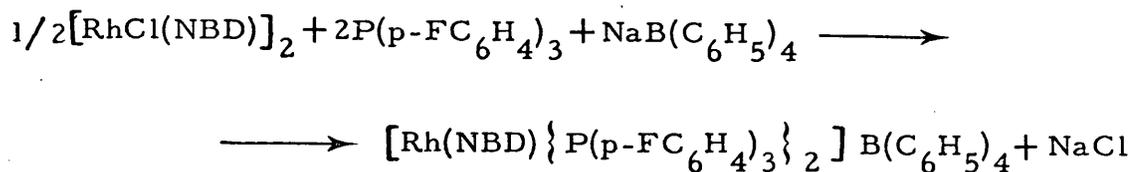
COMPUESTO XXX

TETRAFENIL BORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-FLUORO FENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Se hace reaccionar una suspensión formada por 50 mg (0.10 mmol) de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  en 20 cc de metanol con 125 mg (0.40 mmol) de  $\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$  que se adicionan en pequeñas porciones y con agitación. La reacción transcurre instantáneamente, con formación de una disolución rojo-naranja. Por adición de un pequeño exceso de  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  se precipita el complejo cationico en forma de tetrafenil borato complejo.

La reacción se puede escribir:



El sólido naranja formado se aísla por filtración, se lava con metanol-agua, metanol y eter etílico y se recristaliza de diclorometano-eter. El compuesto recristalizado presenta un punto de fusión con descomposición a 145° C.

Los datos obtenidos de las medidas de conductividad realizadas sobre una disolución en acetona del compuesto, indican que se trata de una sustancia electrolito uni-univalente.

Molaridad	$2.6 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.89 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$12 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno presentan valores concordantes para la sustancia esperada.

	% C	% H
Encontrado	70.55	4.72
Calculado	71.40	4.61

El espectro infrarrojo de la muestra tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , fig - 30 , muestra bandas características del anion tetrafenil borato libre y bandas de fosfina y diolefina coordinadas.

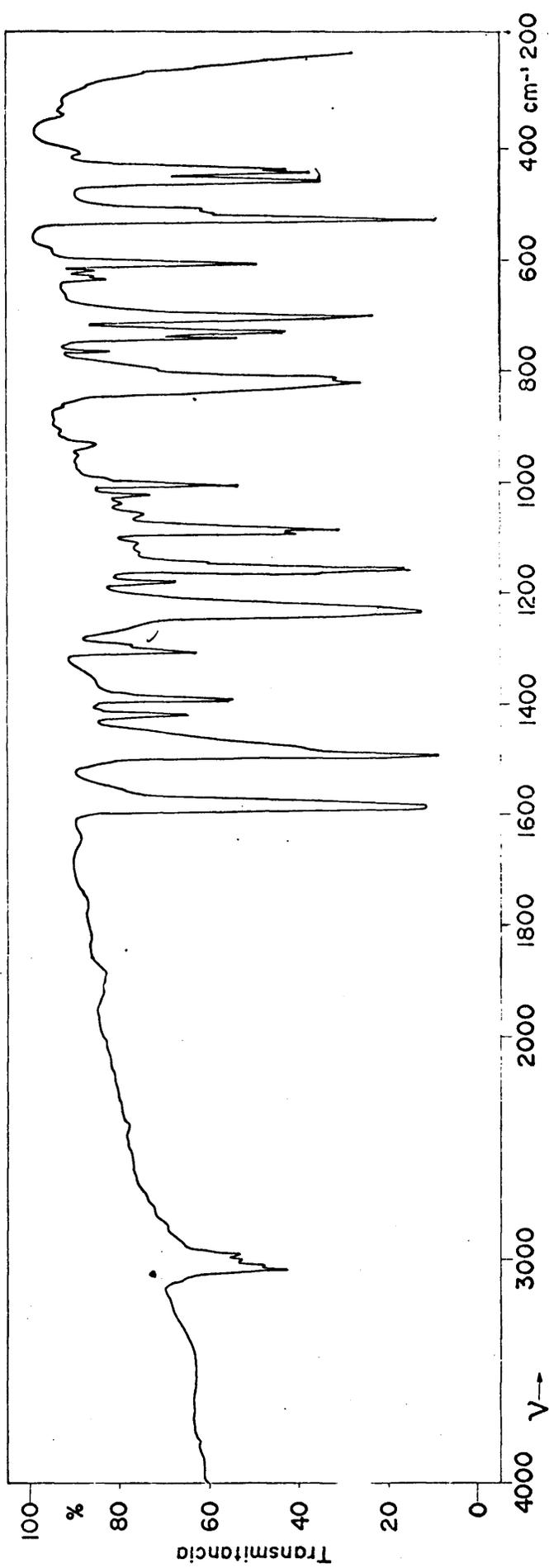
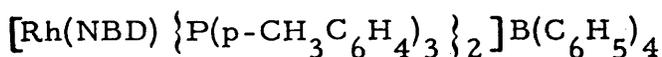


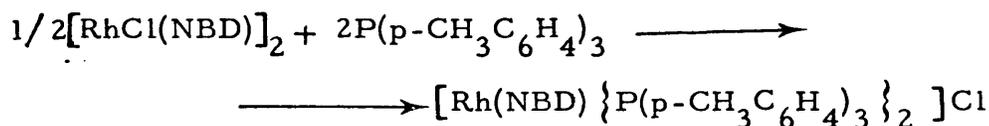
Figura 30. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p}\text{-FC}_6\text{H}_4)_3 \}_2]_2 \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

COMPUESTO XXXI

TETRAFENIL BORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI(p-METILFENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Una suspensión formada por 73 mg (0.15 mmol) de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  en 20 cc de metanol se hace reaccionar con 184 mg (0.6 mmol) de  $\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , que se va añadiendo en pequeñas porciones y con agitación. La reacción que ocurre rápidamente se puede formular:



La disolución naranja resultante, se trata con un pequeño exceso de  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  para precipitar el complejo catiónico formado. Esta precipitación tiene lugar inmediatamente después de la adición de la sal.

El sólido formado se aísla por filtración y se lava con metanol-agua, metanol y eter frío. El producto se purifica por recristalización en diclorometano-eter, para eliminar el  $\text{NaCl}$  formado. El sólido purificado, de color amarillo naranja, es estable al aire y funde con descomposición a 149° C.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de la muestra presenta valores concordantes con los calculados para la sustancia esperada.

	% C	% H
Encontrado	77.69	6.22
Calculado	78.07	6.23

Los datos de medidas de conductividad, realizadas en una disolución en acetona de la especie obtenida, están de acuerdo para un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$2.78 \cdot 10^{-4}$
c específica	$2.36 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$85 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El espectro infrarrojo, fig 32, de la sustancia tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , presenta bandas características del anión tetrafenilborato no-coordinado, así como bandas de fosfina modificadas por coordinación y bandas de diolefina.

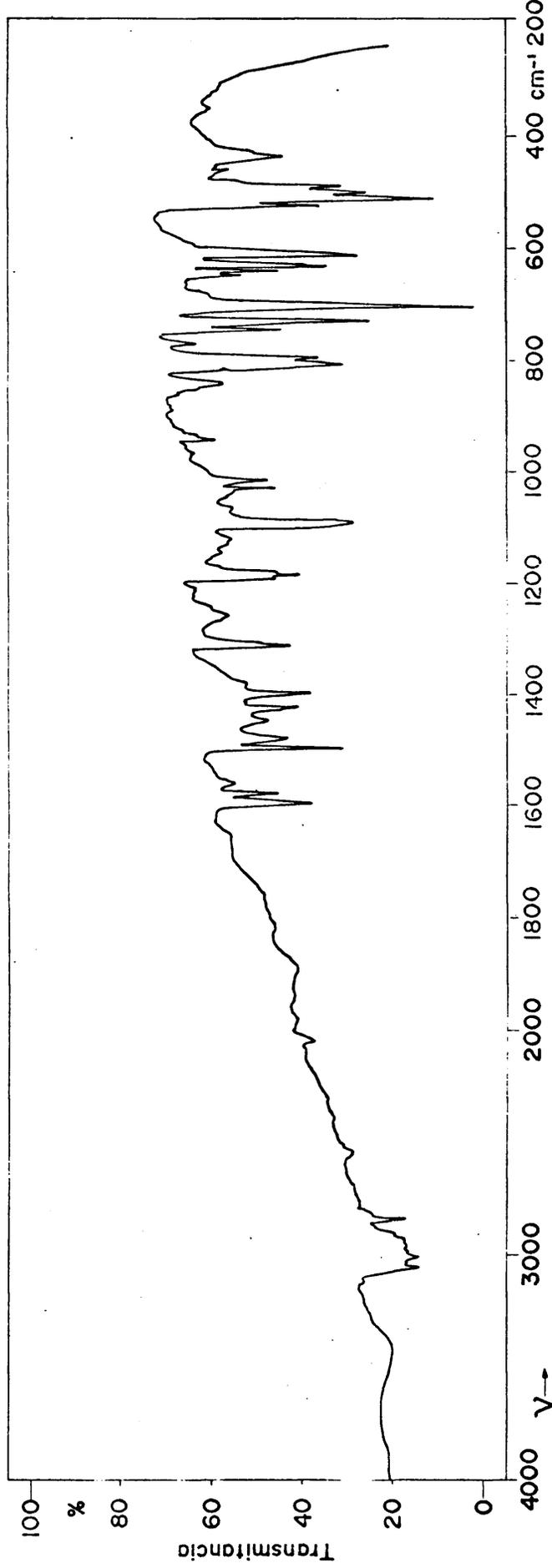
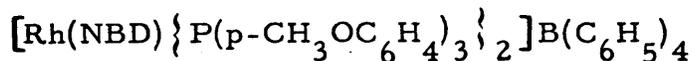


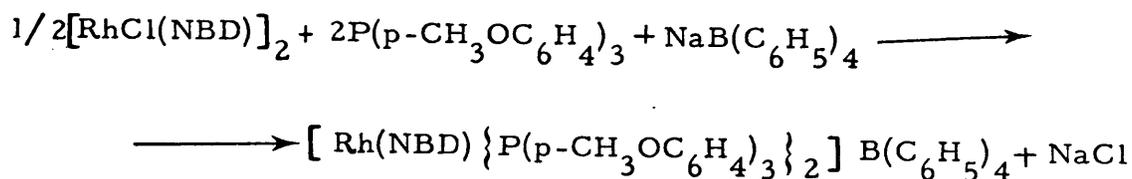
Figura 31. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

COMPUESTO XXXII

TETRAFENIL BORATO DE (NORBORNADIENO) BIS (TRI (p-METOXI FENIL) FOSFINA) RODIO (I)



Se suspenden 52 mg (0.11 mmol) de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  en 20 cc de metanol, a esta suspensión se añade 200 mg (0.56 mmol) de  $\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3$  en pequeñas porciones manteniendo una agitación vigorosa de la mezcla. La reacción tiene lugar inmediatamente, como se deduce de la total disolución del complejo inicial, a la vez que se observa un cambio de coloración. Por adición de un exceso de  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  a esta disolución se aísla un sólido amarillo-naranja. La reacción se puede formular:



El producto amarillo naranja obtenido se separa por filtración, se lava con porciones de metanol-agua, metanol y eter etílico, y se recristaliza para eliminar el NaCl que lo impurificaba. El producto es estable al aire, y funde con descomposición a la temperatura de 167° C.

La conductividad de la sustancia, medida en solución de acetona es la característica para este tipo de compuestos.

Molaridad	$2.01 \cdot 10^{-4}$
c específica	$1.99 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$99 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de la sustancia presenta valores que concuerdan con los calculados para la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	72.71	6.13
Calculado	71.92	5.75

El espectro infrarrojo tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ , fig 32., muestra - bandas características de anion no coordinado, fosfina y diolefina co ordinadas.

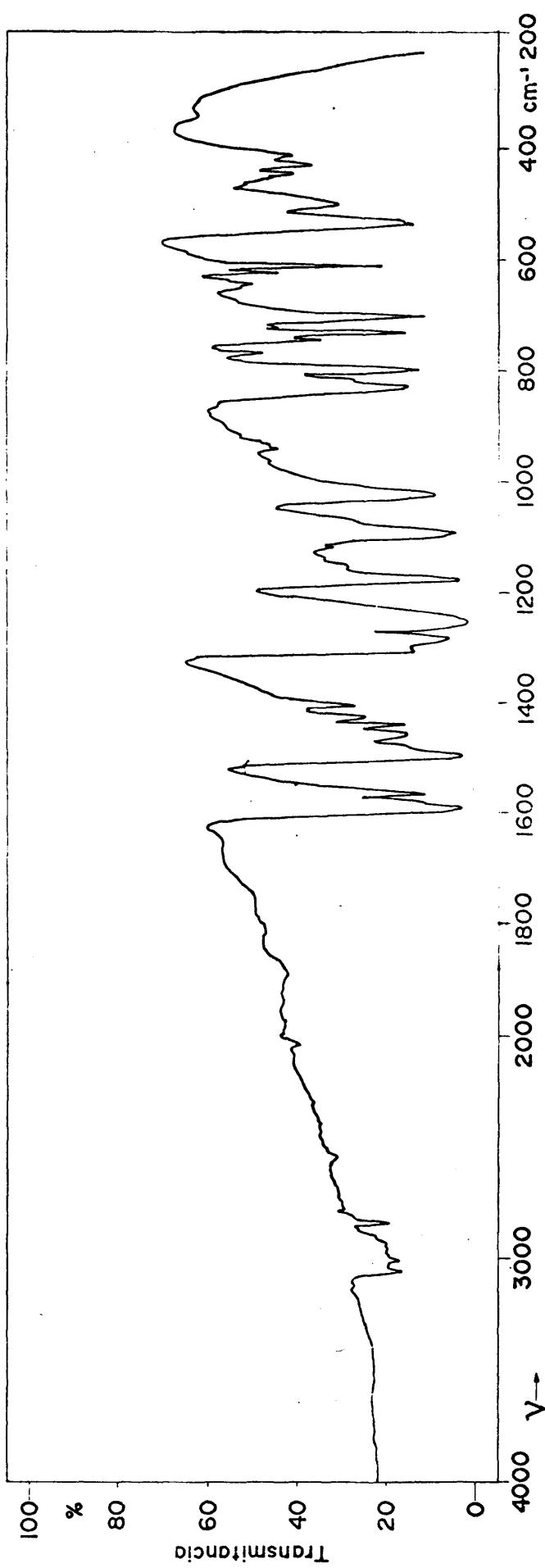
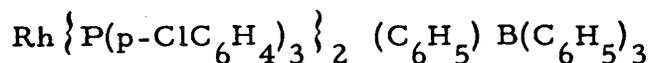


Figura 32. - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

COMPUESTO XXXIII

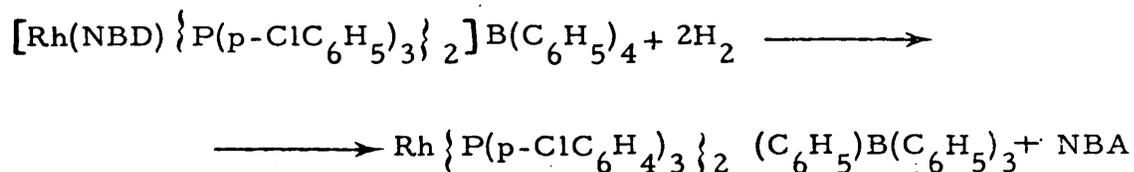
TETRAFENILBORATO BIS (TRI (p-CLOROFENIL) FOSFINA)

RODIO (I)



Se hace borbotear  $\text{H}_2$  en condiciones ambientales sobre una suspensión formada por 40 mg (0.45 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \left\{ \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2] \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  en 10 cc de etanol, el compuesto inicial se disuelve al cabo de algunos minutos de mantener el paso de gas, y se forma simultaneamente un sólido marrón rojizo que se aísla por filtración, se lava con etanol y se seca al aire.

La reacción se puede formular:



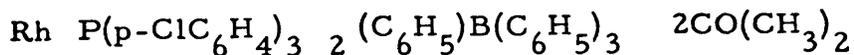
El sólido obtenido descompone por calentamiento en el intervalo de temperatura 180° C a 190° C.

Las medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona indican que se trata de una especie neutra.

Molaridad	$1.3 \cdot 10^{-4}$
c específica	$2.02 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$15 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Estas medidas realizadas sobre la misma disolución a intervalos de tiempo variables nos indican que la especie neutra, en disolución de acetona evoluciona hacia la forma catiónica:

Molaridad	1.3. 10 <sup>-4</sup>
c <sub>30</sub> específica	4.10. 10 <sup>-6</sup> ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
min $\Lambda_M$	31 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
c <sub>180</sub> específica	1.15. 10 <sup>-5</sup> ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
min $\Lambda_M$	88 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>



El espectro infrarrojo de la sustancia tomado so  
bre pastilla de bromuro potásico en la zona de 4000 a 200 cm<sup>-1</sup> presen  
ta bandas características del anión B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> coordinado a través de -  
un grupo fenilo; no se observan bandas que puedan atribuirse a la diole  
fina. fig 33

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de  
la sustancia obtenida presenta valores concordantes para la especie es  
perada.

	%C	%H
Encontrado	63.06	3.37
Calculado	62.44	3.82

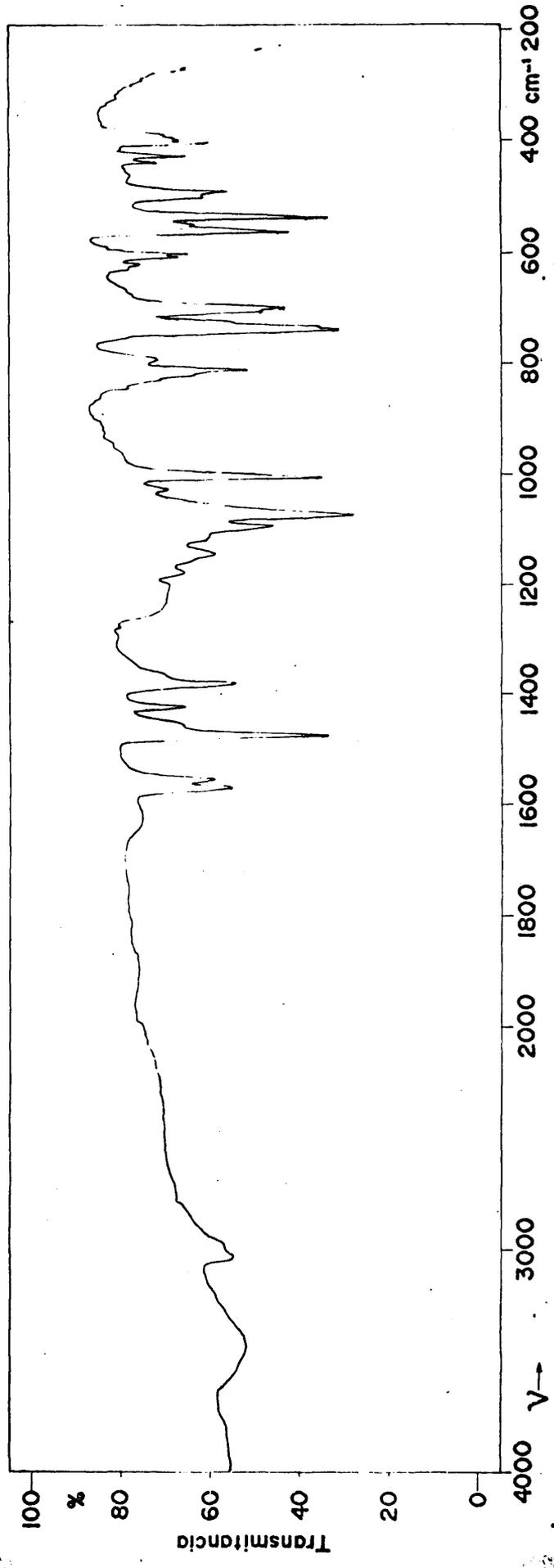
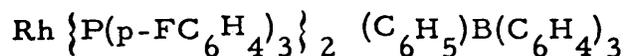


Figura 33.- Espectro IR de  $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{p}\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2](\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

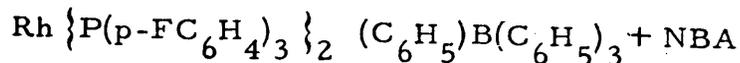
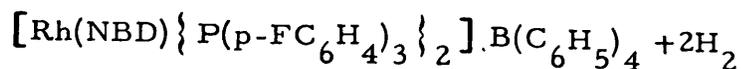
COMPUESTO XXXIV

TETRAFENIL BORATO BIS (TRI (p-FLUOROFENIL) FOSFINA)  
RODIO (I)



Sobre una suspensión formada a partir de 35 mg (0.030 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \left\{ \text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2] \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  en 10 cc de etanol se borbotea  $\text{H}_2$  en condiciones ambientales. Al cabo de algunos minutos del paso del gas, el sólido original se disuelve y aparece otro sólido marrón rojizo que se aísla por filtración, se lava con etanol y se seca al aire.

El esquema de la reacción se escribe a continuación:



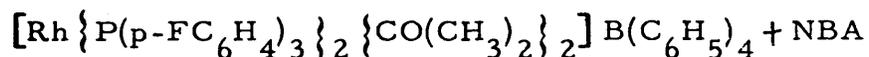
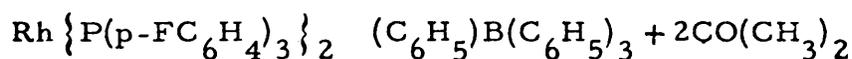
El producto obtenido descompone por calentamiento a la temperatura de 170° C-175° C.

Las medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona indican que la especie sólida obtenida es una sustancia neutra, que puede evolucionar con el tiempo, y en disolución, hacia la forma cationica que contiene solvente coordinado.

Este hecho se pone de manifiesto, al observar los datos de medidas de conductividad realizadas a intervalos de tiempo variables.

Molaridad	$7.5 \cdot 10^{-5}$
$c_i$ específica	$5.4 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$7.2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$c_{30 \text{ min}}$ específica	$7.9 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$c_{180 \text{ min}}$ específica	$8.9 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$118 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El equilibrio se puede formular:



El análisis elemental de carbono e hidrógeno está de acuerdo con los valores obtenidos teóricamente para la especie esperada.

	% C	% H
Encontrado	67.90	4.07
Calculado	68.31	4.17

El espectro infrarrojo tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$  presenta bandas del anión  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  modificadas por coordinación y no se observan las vibraciones características de la diolefina. fig 34;

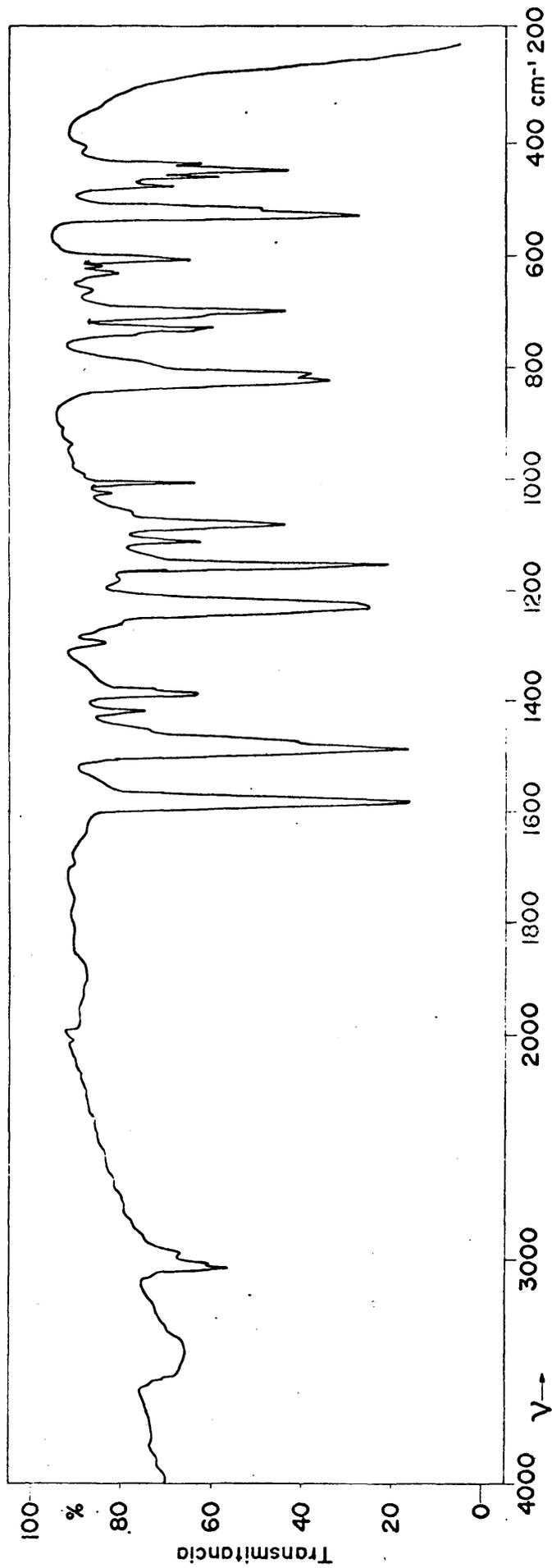
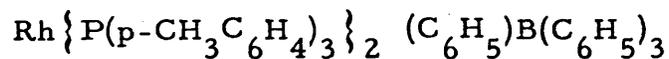


Figura 34. - Espectro IR de  $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{p}\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_2](\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

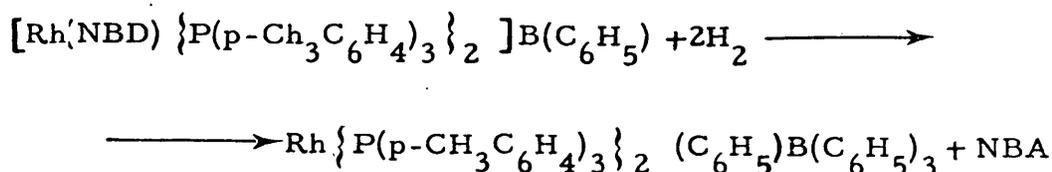
COMPUESTO XXXV

TETRAFENILBORATO BIS (TRI (p-METILFENIL) FOSFINA)

RODIO (I)



Se suspenden 20 mg (0.017 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \left\{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2 ]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  en 10 cc de etanol y sobre esta suspensión se hace borbotear  $\text{H}_2$  en condiciones ambientales. La reacción - que tiene lugar en pocos minutos se puede escribir:



De la disolución roja formada, cristaliza un sólido marrón rojizo al cabo de algunos días de mantenerla en reposo a  $-10^\circ \text{C}$ . El sólido se aísla por filtración, se lava con éter y se seca al aire.

El compuesto obtenido descompone, por calentamiento, a la temperatura de  $195^\circ \text{C}$ - $200^\circ \text{C}$ .

El análisis elemental de carbono e hidrógeno - presenta valores que están de acuerdo con la sustancia esperada.

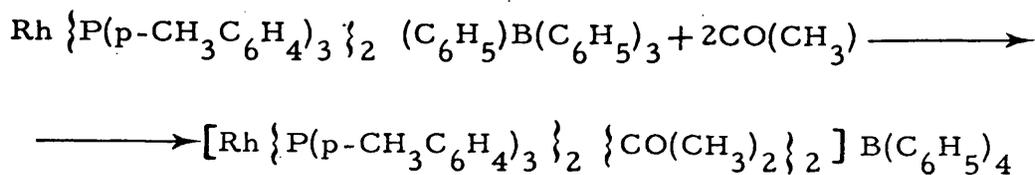
	% C	% H
Encontrado	76.58	5.99
Calculado	76.89	6.01

Las medidas de conductividad de la especie, realizadas en disolución de acetona ponen de manifiesto que se trata de -

una sustancia neutra.

Molaridad	$8.9 \cdot 10^{-5}$
$c$ específica	$0.72 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$11.8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

De los datos de conductividad tomados sobre la misma disolución a intervalos de tiempo variables se deduce que la especie inicial se encuentra en equilibrio con la especie tetracoordinada cationica que contiene disolvente coordinado según se indica a continuación:



Molaridad	$8.9 \cdot 10^{-5}$
$c_{30 \text{ min}}$ específica	$0.3 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$28 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$c_{180 \text{ min}}$ específica	$0.55 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\Lambda_M$	$154 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El espectro infrarrojo tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$  nos permite comprobar que el ion  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  se encuentra coordinado al metal a través de un grupo fenilo. También se observa la desaparición de las bandas características de diolefina. fig 35:

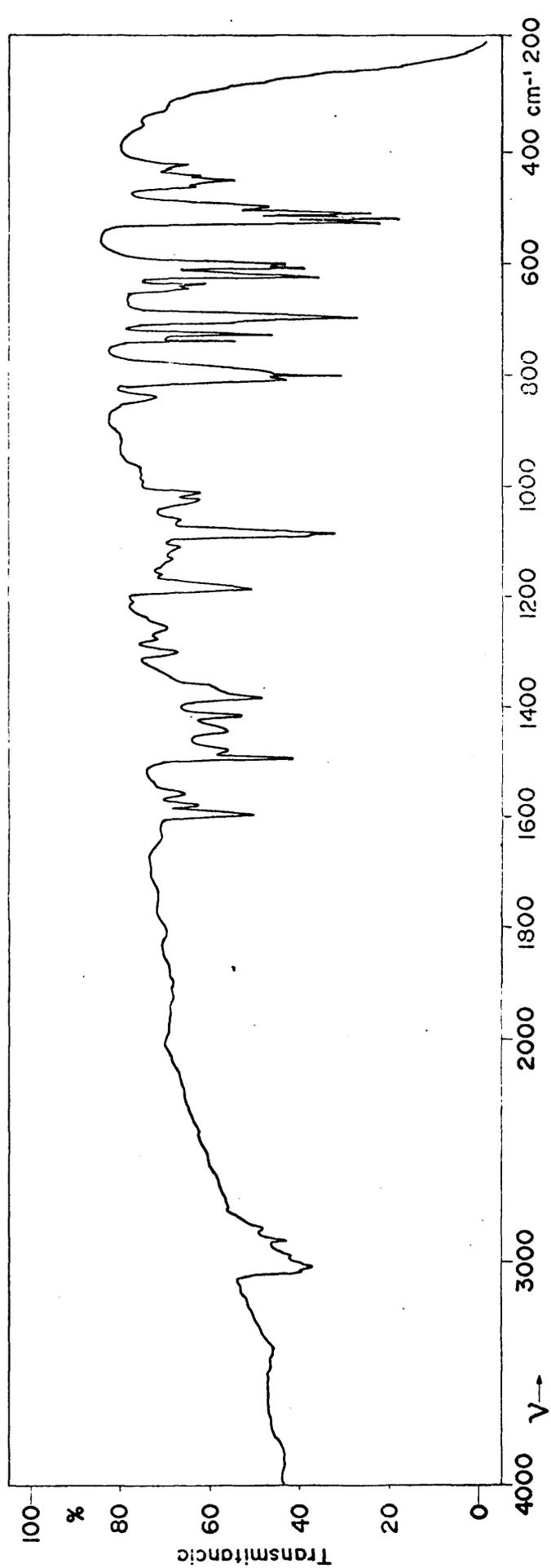
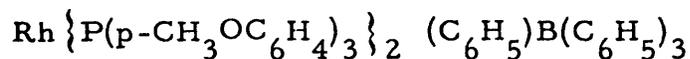


Figura 35. - Espectro IR de  $[\text{Rh} \{ \text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \}_2] (\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

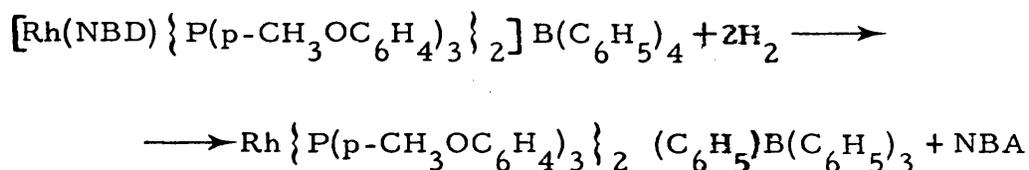
COMPUESTO XXXVI

TETRAFENILBORATO BIS (TRI (p-METOXIFENIL) FOSFINA)

RODIO (I)



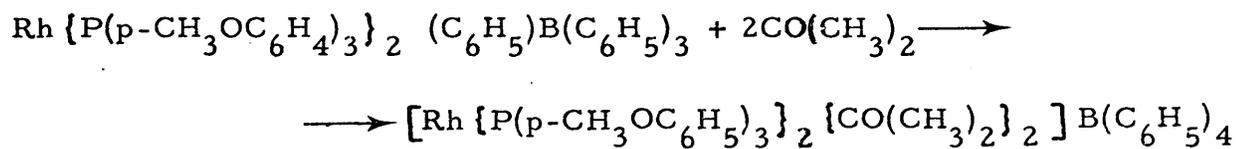
Sobre una suspensión formada por 30 mg (0.024 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \left\{ \text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3 \right\}_2] \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  en 10 cc de etanol se hace borbotear  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente y presión atmosférica, - durante algunos minutos al cabo de los cuales el sólido inicial se disuelve a la vez que va apareciendo un sólido marrón rojizo. La reacción se puede formular:



El compuesto formado se aísla por filtración, se lava con etanol y se seca al aire.

El producto obtenido descompone por calentamiento en el intervalo de temperaturas 210° C-215° C.

Las medidas de conductividad realizadas en disolución de acetona, ponen de manifiesto que se trata de una especie no electrolito. Los valores de estas medidas, realizadas a intervalos de tiempo variables, indican que la especie en disolución de acetona - evoluciona a la forma cationica, según el equilibrio.



Molaridad		$1.41 \cdot 10^{-4}$
ci específica		$3.03 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	$\Lambda_M$	$21 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$c_{30 \text{ min}}$ específica		$7.5 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	$\Lambda_M$	$53 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$c_{180 \text{ min}}$ específica		$1.37 \cdot 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
	$\Lambda_M$	$97 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

El análisis elemental de carbono e hidrógeno de la sustancia presenta valores acordes con los calculados teóricamente para la especie neutra.

	% C	% H
Encontrado	69.80	5.30
Calculado	70.33	5.50

El espectro infrarrojo de la muestra tomado sobre pastilla de bromuro potásico en la zona de  $4000$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  coordinado a través de un grupo fenilo. No se observan bandas de diolefina. fig 36;

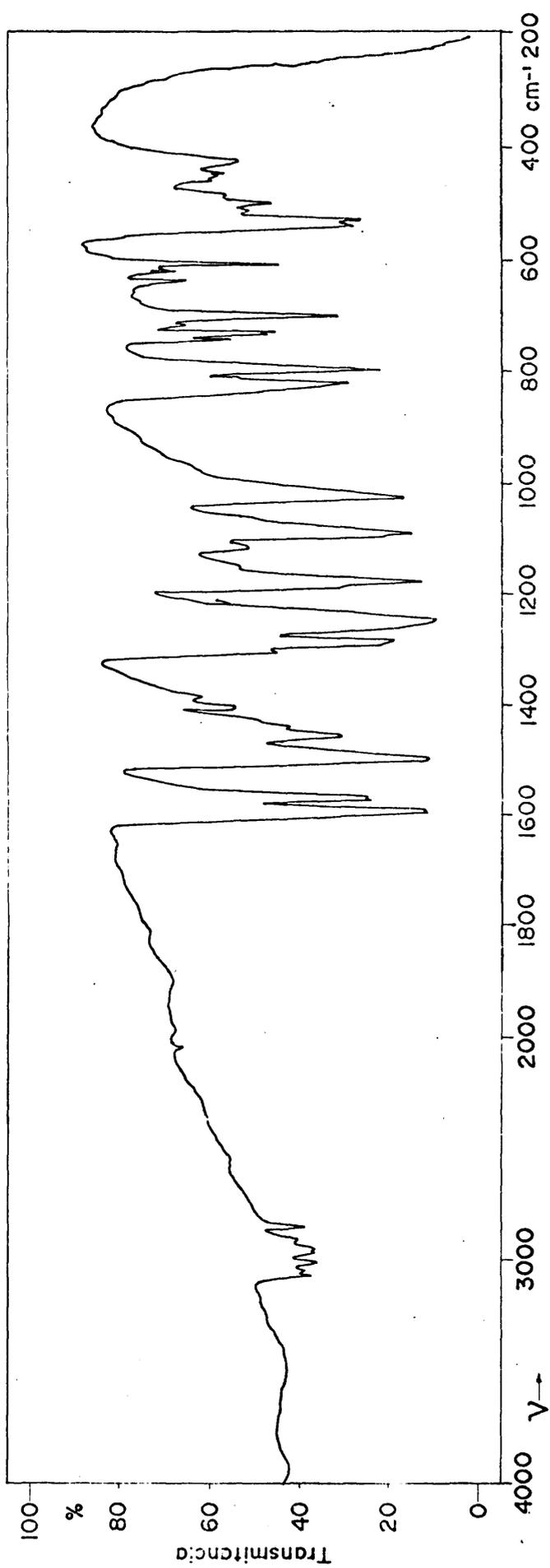


Figura 36. - Espectro IR de  $[\text{Rh}\{\text{P}(\text{p}\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\}_2](\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

## B. PRODUCTOS DE PARTIDA Y TECNICAS INSTRUMENTALES.

### 1. - Bis (norbornadieno)-di- $\mu$ -cloro-dirodio (I)

Para la preparación de los complejos descritos en este trabajo se ha utilizado el complejo dimero bis (norbornadieno)-di-  $\mu$  -cloro-dirodio (I), que se sintetiza según el método de Abel (71), por reacción de  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  con 2.5-norbornadieno en etanol.

Los reactivos empleados,  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  y 2.5-norbornadieno son productos comerciales (R. A.) de las casas Alfa Products y Merck respectivamente.

### 2. - Ligandos Auxiliares

En la preparación de los nuevos complejos diolefínicos de Rh (I) se han utilizado como ligandos auxiliares las triaril fosfinas sustituidas en la posición para del anillo fénilo: tri (p-clorofenil) fosfina, tri (p-fluorofenil) fosfina, tri (p-metilfenil) fosfina, y tri (p-metoxilfenil) fosfina. Todos son productos comerciales de la casa Maybridge Chemical, CO. Ltd.

### 3. - Agentes Precipitantes

Para la formación de los complejos en fase sólida  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2] \text{A}$ , se han utilizado como agentes precipitantes  $\text{NaClO}_4$  y  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_4)_4$  productos comerciales de la casa Carlo Erba.

#### 4. - Gases

Las reacciones de carbonilación e hidrogenación de los complejos anteriores se han llevado a cabo utilizando monóxido de carbono e hidrógeno comerciales sin purificación previa.

Las técnicas instrumentales empleadas en la caracterización y estudio de los complejos son:

##### 1. - Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos en la región de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , se han tomado en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 325.

##### 2. - Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{31}\text{P}$

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  se han tomado en un aparato PERKIN-ELMER R12, operando a 60 MHz y se ha utilizado tetrametil silano como sustancia de referencia.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  se han obtenido en un aparato de la casa BRUKER mod. Hx-90, operando a 36,43 MHz y se ha utilizado como sustancia de referencia externa  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

##### 3. Pesos moleculares

Para las medidas de los pesos moleculares de

los complejos  $\text{RhX(NBD) \{P(p-ClC}_6\text{H}_4\text{)}_3\}_2$  , se ha utilizado un Os-  
mómetro de presión de vapor de la casa KNAUER. Las determina-  
ciones se han realizado en disoluciones de benceno a distintas con-  
centraciones.

#### 4. - Análisis Orgánico

Los análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los compuestos se han realizado en analizadores convencionales a escala micro y semimicro.

#### 5. - Medidas de conductividad

Las medidas de conductividad de todos los nuevos compuestos obtenidos se han realizado en disolución de acetona con un aparato de la casa PHILIPS PR9500 y célula de medida PR - 9512/00.

#### IV CONCLUSIONES

## IV CONCLUSIONES

En este trabajo se recoge la preparación de treinta y seis nuevos compuestos, que se han caracterizado por análisis elemental, espectroscopia infrarroja, medidas de conductividad molar y en algunos casos determinación de pesos moleculares y espectroscopias de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ .

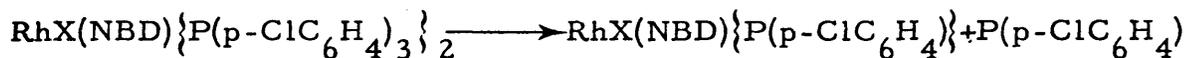
Del estudio de estos compuestos se establecen las siguientes conclusiones:

1. - Se demuestra que la reacción, en metanol, del complejo dímico  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  con fosfinas terciarias arílicas, sustituidas en la posición para del grupo fenilo,  $\text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3$ , donde  $\text{R} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$  transcurre a través de la formación de una especie pentacoordinada.

Dicha especie se ha podido aislar para fosfinas que presenten una baja basicidad, como es el caso de las tri(p-clorofenil) fosfina,  $\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3$ , y tri(p-fluorofenil) fosfina,  $\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$ .

2. - En relación con la conclusión anterior, se ha obtenido un nuevo tipo de complejos pentacoordinados de fórmula  $\text{RhX}(\text{NBD})\{\text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2$  donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  y  $\text{R} = \text{Cl}$  o  $\text{F}$ .

3. - Por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y medidas de peso molecular se ha determinado que los compuestos pentacoordinados derivados de la tri(p-clorofenil) fosfina experimentan una disociación en disolución con formación de especies neutras. La reacción de disociación se puede representar de acuerdo con el siguiente equilibrio:



4. - Simultáneamente al equilibrio propuesto en la conclusión anterior se demuestra que los compuestos pentacoordinados se encuentran en equilibrio con las especies iónicas  $[\text{Rh(NBD)}\{\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^+ \text{X}^-$ , ya que la adición de sales de aniones voluminosos como  $\text{NaClO}_4$  o  $\text{NaF}_6\text{P}$  conduce a la formación de complejos catiónicos plano cuadrados de fórmula  $[\text{Rh(NBD)}\{\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^+ \text{A}$ .

5. - La reacción de hidrogenación y carbonilación a presión atmosférica y temperatura ambiente de los complejos de fórmula  $\text{RhX(NBD)}\{\text{P(p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2$  transcurre mediante el desplazamiento de la diolefina y da lugar a la formación de dihidruro complejos pentacoordinados del tipo  $\text{RhXH}_2\{\text{P(p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2$ , y de monocarbonil complejos planocuartados  $\text{RhX(CO)}\{\text{P(p-ClC}_6\text{H}_4)_3\}_2$ .

6. - Se ha preparado una serie de complejos catiónicos con aril fosfinas del tipo  $\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3$   $\text{R} = \text{Cl, F, CH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{O}$ , de formulación  $[\text{Rh(NBD)}\{\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^+ \text{A}$ ,  $\text{A} = \text{ClO}_4^-$  o  $\text{B(C}_6\text{H}_5)_4^-$ .

7. - La reacción de hidrogenación de los complejos catiónicos  $[\text{Rh(NBD)}\{\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^+ \text{ClO}_4^-$  da lugar a la formación de dihidruro complejos octaédricos de formulación  $[\text{RhH}_2\{\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2 \text{S}_2]^+ \text{ClO}_4^-$   $\text{S} = \text{solvente}$ . Los datos de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  y espectroscopia infrarroja justifica que los ligandos hidruro se encuentran en posición cis respecto al átomo metálico.

8. - El tratamiento con hidrógeno de los complejos  $[\text{Rh(NBD)}\{\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2]^+ \text{B(C}_6\text{H}_5)_4^-$  conduce a la formación de compuestos nuevos del tipo  $\text{Rh}\{\text{P(p-RC}_6\text{H}_4)_3\}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{B(C}_6\text{H}_5)_3$ , en los que un anillo fénilo del

anión tetrafenil borato se encuentra coordinado al metal.

9. - La reacción de carbonilación de los complejos

$[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$ , independientemente de la basicidad de la fosfina, da lugar a la formación de especies catiónicas pentacoordinadas de formulación  $[\text{Rh}(\text{CO})_3 \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$ .

10. - Los complejos tricarbonilados  $[\text{Rh}(\text{CO})_3 \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$  reaccionan con acetonitrilo con formación de especies monocarbonílicas tetracoordinadas de formulación  $[\text{Rh}(\text{CO}) \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2 (\text{CH}_3\text{CN})] \text{ClO}_4$  en los que el grupo acetonitrilo se encuentra coordinado, mediante un enlace  $\sigma$ , a través del par de electrones del átomo de nitrógeno del grupo nitrilo.

11. - Los estudios catalíticos realizados sobre los complejos de los tipos  $\text{RhX}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2$   $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ o } \text{I}$  y  $\text{R} = \text{Cl} \text{ o } \text{F}$ , y  $[\text{Rh}(\text{NBD}) \{ \text{P}(\text{p-RC}_6\text{H}_4)_3 \}_2] \text{ClO}_4$   $\text{R} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3\text{O}$ , aquí descritos, muestran que estos compuestos pueden actuar como catalizadores activos en procesos de hidrogenación de olefinas.

V BIBLIOGRAFIA

## V. BIBLIOGRAFIA

- (1) A. Levi, G. Modena and G. Scorrano, Chem. Comm., 6 (1975).
- (2) R. Uson, L.D. Oro, C. Claves, M.A. Garralda, and J.M. Moreto, J. Mol. Catal, 4, 231 (1978).
- (3) L.A. Oro, A. Manrique and M. Royo. Transition Met. Chem., 3, 383 (1978).
- (4) M. Green, T.A. Kuc and S.H. Taylor, Chem. Comm., 1553 (1970).
- (5) M. Green, T.A. Kuc and S.H. Taylor, S. Chem. Soc., Dalton, 2334 (1971).
- (6) M. Green, and T.A. Kuc, J. Chem. Soc., Dalton, 832 (1972).
- (7) B. Denise and G. Pannetier, J. Organometal. Chem., 63, 423 (1973).
- (8) D. Brodzki and G. Pannetier, J. Organometal. Chem., 63, 431 (1973)
- (9) R.H. Gantier, G. Giordano and T. Khan, J. Organometal. Chem., 141, 113 (1977).
- (10) G. Zassinovich, G. Mestroni and A. Camus, J. Organometal. Chem., 91, 379 (1975).

- (11) R. Uson, L.A. Oro, C. Claver and M.A. Garralda, J. Organometal Chem., 105, 365 (1976).
- (12) R. Uson, L.A. Oro, J.A. Cuchi and M.A. Garralda, J. Organometal. Chem., 116, c 35 (1976).
- (13) R. Uson, M.A. Garralda, C. Claver and P. Lahuerta, Transition Met. Chem., 4, 55 (1979).
- (14) L.A. Oro, E. Pinilla, and M.L. Tenajas, J. Organometal. Chem., 148, 81 (1978).
- (15) B.F. Johnson, J. Lewis and D.A. White, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5186 (1969).
- (16) B.F. Johnson, J. Lewis and D.A. White, J. Chem. Soc., (A) 2699 (1972).
- (17) J.R. Sharpley, R.R. Schrock and J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2816 (1969).
- (18) R.R. Schrock and J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2397 (1971).
- (19) R.R. Schrock and J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3089 (1971).
- (20) L.M. Haines, Inorg. Nucl. Chem. Tett., 5, 399 (1969).
- (21) L.M. Haines, Inorg. Chem., 6, 1517 (1970).

- (22) L.M. Haines, Inorg. Chem., 10, 1685 (1971).
- (23) P. Boncinni, A. Levi, G. Modena and G. Scorrano, Chem. Comm., 1188 (1972).
- (24) H.C. Volger, M.M.P. Gaasbeek, H. Hogeveen and K. Vrieze, Inorg. Chim. Acta., 3, 145 (1969).
- (25) R.R. Schrock and J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2134 (1976).
- (26) R.R. Schrock and J.A. Osborn, Inorg. Chem., 9, 2339 (1970).
- (27) R.R. Schrock and J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 98, 4450 (1976).
- (28) R.R. Schrock and J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2143 (1976).
- (29) R.H. Crabtree, Chem. Comm., 617 (1975).
- (30) R.R. Schrock and J.A. Osborn, Chem. Comm., 567 (1970).
- (31) B.R. James, Homogeneous Hydrogenation, Wiley, New York, (1973).

- (32) F. Strukul, M. Bonivento, M. Graziani, E. Cernia and N. Pa  
lladino, Inorg. Chim. Acta, 12, 15 (1975).
- (33) J. Chatt and L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., 4735 (1957).
- (34) M.A. Bennet and G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 14 18 (1961).
- (35) L. Cattalini, R. Ugo and A. Orio, J. Amer. Chem. Soc., 90,  
4800 (1968).
- (36) K. Vrieze, H.C. Volger and A. P. Praat, J. Organometal.  
Chem., 14, 185 (1968).
- (37) K. Vrieze, H.C. Volger and A.P. Praat, J. Organometal.  
Chem., 15, 195 (1968).
- (38) B. Denise and G. Pannetier, J. Organometal. Chem., 148,  
155 (1978).
- (39) J.F. Young, Adv. Inorg. Chem. Radrochem., 11, 91 (1968).
- (40) J.F. Young, R.D. Gillard and G. Wilkinson, J. Chem. Soc.,  
5176 (1964).

- (41) J.N. Crosby and R.D.W. Kemmitt, J. Organometal. Chem., 26, 277 (1971).
- (42) J.V. Kingston and G.R. Scollary, J. Chem. Soc., (A), 3399 (1971).
- (43) P. David and J.A. Osborn, J. Organometallic. Chem., 30, c84 (1972).
- (44) M. Takesada, H. Yamazaki and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 270 (1968).
- (45) J.R. Shapley and J.A. Osborn, Acc. Chem. Res., 6, 305
- (46) A. L. Onderdelinden and A. Van der Eut, Inor. Chim. Acta, 6, 420 (1972).
- (47) B. Denis and G. Pannetier, J. Organometallic. Chem., 161, 171 (1978).
- (48) R. V. Parish and P. J. Rowotham, J. Chem. Soc. Dalton, 37 (1973).
- (49) R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi and S. Cenini, J. Amer. Chem.

Soc., 94, 7364 (1972).

- (50) L.M. Haines and E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton, 1891 (1972).
- (51) W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
- (52) J.F. Nixon, A. Pidcock and E.F. Mooney, Am. Rev. N.M.R. Spectroscopy, 2, Academic Press. London, (1969).
- (53) Luis A. Oro and José V. Heras, Inorg. Chim. Acta, 32, L37 (1979).
- (54) B.S. Hattaway and A. E. Underhill, J. Chem. Soc., 3091 (1961).
- (55) J. Peone Jr. and L. Vaska, Angew. Chem. Internat. Edit., 10, 511 (1971).
- (56) Nakamoto k. "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds" 3<sup>rd</sup> ed. Wiley-Interscience, New York (1978).
- (57) R.H. Crabtree, H. Felkin, T. Khan and G.B. Morris, J. Or-

ganometalic. Chem., 144, c15 (1978).

- (58) R.H. Crabtree, H. Felkin, T. Fellebeen khan and G. E. Mo  
rris, J. Organometalic. Chem., 168, 2 (1979).
- (59) M.J. Church, M.J. Mays, R.N.F. Simpson and F.P. Stefani  
ni, J. Chem. Soc., 2904 (1970).
- (60) R. Uson, L.A. Oro, C. Claver, M.A. Garralda and J.M. Mo  
reto, J. Mol. of Catal., 4, 231 (1978).
- (61) J. Reedijk, A.P. Zuur and W.L. Groeneveld, Rev. Trav.  
Chim, Pays-Bas., 86, 1089 (1967).
- (62) R.A. Walton, Quart. Rew., 19, 126 (1965).
- (63) B.F.G. Johnson and R.A. Walton, J. Inorg. Nucl. Chem, 28,  
1901 (1966).
- (64) R.D. Foust Jr. and P.C. Ford, Inorg. Chem., 11, 899 (1972).
- (65) E.L. Pace and L.J. Noe, J. Chem. Phy 10, 49, 5317 (1968).
- (66) J. Reedijk, A.P. Zuur and W.L. Goenerdd, Rec. Trav. Chim.

Pay -Bas, 86, 1127 (1967).

- (67) R. E. Clarke and P. C. Ford, Inorg. Chem., 227 (1970).
- (68) G. M. Bancroft, M. J. Mays, B. E. Prater, and F. P. Stefani-  
ni, J. Chem. Soc., (A), 2146 (1970).
- (69) M. J. Nolte, G. Gafnes and L. M. Haines, Chem. Comm.,  
1406 (1969).
- (70) G. Mestroni, G. Zassinovich, A. Camus, J. Organometal.  
Chem., 63, 140 (1977).
- (71) E. W. Abel, M. A. Bennett and G. Wildinson, J. Chem. Soc.,  
(1959).