


UNIVERSIDAD DE MURCIA

Departamento de Química Inorgánica

The seal of the University of Murcia is a circular emblem. It features a central figure, likely a saint or scholar, seated and holding a book. The figure is surrounded by a decorative border containing Latin text. The top part of the border reads "UNIVERSITAS • STUDIORVM • MURCIAE" and the bottom part reads "ANNO • MCCLXXII".

Síntesis, caracterización y
reactividad de nuevos
perfluoroalquil-derivados de
rodio

TESIS DOCTORAL

Juan Guerrero Leal

2008

Síntesis, caracterización y reactividad de nuevos perfluoroalquil-derivados de rodio

Memoria presentada para
optar al grado de
DOCTOR EN QUÍMICA
por el Licenciado

JUAN GUERRERO LEAL

Me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que de una u otra forma me han ayudado durante todo este tiempo a que haya podido realizar esta Tesis, en especial:

➤ Al doctor **José Jesús Vicente Soler**, director del Grupo de Química Organometálica y director de esta Tesis, por confiar en mí y darme la oportunidad de trabajar en dicho grupo, poniendo a mi disposición todos los medios necesarios y dándome todas las facilidades para ello.

➤ Al doctor **Juan Gil Rubio**, codirector de esta Tesis, que me ha enseñado todo lo necesario para ser un verdadero científico. Es una suerte y un orgullo haber trabajado bajo su directa supervisión.

➤ A la doctora **María Teresa Chicote Olalla**, Maite, por los buenos consejos, el cariño y el gran apoyo, sobre todo en mi difícil comienzo, que siempre he encontrado en ella.

➤ A la doctora **Isabel María Saura Llamas**, cuya valiosa ayuda y sabiduría he encontrado siempre que las he necesitado, y por los buenos momentos que ha dado a este Grupo, además de acompañarme siempre a través de *La Tierra Media*.

➤ A la doctora **Aurelia Arcas García**, a la que siempre he podido recurrir cuando me ha hecho falta, en especial cuando he necesitado algún Tratado de Química Inorgánica.

➤ Al doctor **José Antonio Abad Baños**, que siempre me apoyó mientras pudo.

➤ Al doctor **Pablo González Herrero**, compañero y amigo, que junto a las doctoras **Rita Guerrero Sánchez** y **Eloísa Martínez Viviente** han sido referentes claros en mi aprendizaje y de los que tanto he aprendido, así como al doctor **Claus Grünwald**, el cual me abrió el camino para empezar esta Tesis.

➤ Al doctor **Juan Forniés Gracia**, de la Universidad de Zaragoza, por la realización de los análisis elementales de algunos de los productos presentados en esta memoria.

➤ Al doctor **Alan K. Brisdon**, de la University of Manchester, por acogerme en su grupo de investigación durante mi estancia en el extranjero, uno de los mejores momentos de mi doctorado.

➤ A mis compañeros doctores antiguos miembros del Grupo, en especial a **Jesús Miguel**, **María Dolores**, **Miguel** y **Yolanda**, a los que realmente echo de menos aquí cada día que pasa y con los que tan amenos debates he mantenido. ¡Qué hubiera sido de mi Tesis sin vosotros!

➤ A mis actuales compañeros de laboratorio **Antonio Jesús**, **Inma**, **José Antonio**, **María José**, **Faco**, **Rahsmi** y **Zhou**. Vosotros me habéis apoyado y animado en la dura recta final de este trabajo y por eso siempre os estaré agradecido.

➤ A mis compañeros y amigos de Ingeniería Química **Faco**, **Toñi** y **Ana**, por lo que nos hemos motivado mutuamente desde los Cursos de Doctorado hasta hoy y lo comprendido que me he sentido por ellos, y el doctor **David Curiel Casado**,

de Química Orgánica, por el enfoque y la experiencia sobre la Química que me ha transmitido y que me ha resultado tan útil.

✦ Al personal del SAI, en especial a la doctoras **Delia Bautista** y **Ana de Godos**, a **Pepe Rodríguez** y sobre todo a **Diego Martínez**, por su gran paciencia y disponibilidad durante todo mi periodo experimental, así como al personal de limpieza, **Encarna, Carmen** y **Encarna**, que me han animado mucho y amenizado las tardes durante mi periodo de escritura.

✦ A **todos mis amigos** que, de una u otra manera, han estado junto a mí durante todo este tiempo, por animarme a “terminar la carrera de una vez” y a seguir “cambiando las cosas de color”.

✦ Y por último a **mi familia**, el mayor respaldo que sin duda he podido encontrar, porque sin su ánimo nunca hubiera podido con todo esto, y de manera muy especial a mi sobrina **Candela**, que me acaba de hacer tío por primera vez, y al recuerdo de los que ya no están, bien sabiendo tantísimo de Química y haciéndome ser lo que hoy en día soy o bien sin apenas saber, por la gran ilusión que os hubiera hecho poder compartir conmigo este momento y todo lo que a mí me hubiera gustado que así pudiera haber sido.

Este trabajo ha sido posible gracias a una beca FPI de la Fundación Séneca y a la financiación de los siguientes proyectos de investigación: BQU2001/0133 por parte del Ministerio de Ciencia y Tecnología y FEDER, CTQ2004-05396 y CTQ2007-60808/BQU por parte del Ministerio de Educación y Ciencia y FEDER, y 02992/PI-05 por parte de la Fundación Séneca.

A mi familia

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| Abreviaturas..... | vii |
| I. <u>INTRODUCCIÓN</u> | 1 |
| I.A. SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGANOFLUORADOS MEDIANTE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN. | 3 |
| I.B. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN: PROPIEDADES. | 7 |
| I.C. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN: SÍNTESIS. | 11 |
| I.C.1. Reacciones de descarbonilación de perfluoroacil- complejos metálicos. | 11 |
| I.C.2. Reacciones de adición de especies metálicas a alquenos perfluorados. | 12 |
| I.C.3. Reacciones de ruptura de enlaces metal-alquilo con yoduros de perfluoroalquilo. | 12 |
| I.C.4. Reacciones de adición oxidante. | 13 |
| I.C.4.1. Adición oxidante de perfluorocarbonos a complejos metálicos..... | 13 |
| I.C.4.2. Adición oxidante de yoduros de perfluoroalquilo (R _F I)..... | 13 |
| I.C.5. Reacciones de metales con haluros de perfluoroalquilo o radicales perfluoroalquilo. | 14 |
| I.C.6. Reacciones de transmetalación. | 15 |
| I.C.6.1. Reacciones de transmetalación con derivados litados o magnesianos..... | 15 |
| I.C.6.2. Reacciones de transmetalación con perfluoroalquil-complejos de metales de los grupos 11 y 12..... | 16 |
| I.C.7. Fluoración de ligandos coordinados. | 16 |
| I.D. OBJETIVOS. | 19 |
| II. <u>SÍNTESIS</u> | 23 |
| II.A. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE Rh(I). | 25 |
| II.A.1. Reacciones de fluoro o hidroxocomplejos de Rh(I) con perfluoroalquil trimetilsilanos. | 25 |

| | |
|---|----|
| II.A.1.1. Síntesis de complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{dieno})(\text{PR}_3)]$ | 25 |
| II.A.1.2. Síntesis de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ | 27 |
| II.A.1.3. Síntesis y reactividad de perfluoroalquil-complejos de Rh(I) con ligandos fosfina, $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($x = 1 \text{ ó } 2$)..... | 28 |
| II.A.2. Síntesis de perfluoroalquil-complejos de Rh(I) por reacciones de sustitución o adición de ligandos. | 29 |
| II.A.2.1. Reactividad de $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ frente a isocianuros o CO..... | 30 |
| II.A.2.1.1. <i>Reacciones con isocianuros.</i> | 30 |
| II.A.2.1.1.a. <i>Reacciones en relación molar 1:1</i> | 30 |
| II.A.2.1.1.b. <i>Reacciones en relación molar 1:2</i> | 31 |
| II.A.2.1.1.c. <i>Reacción en relación molar 1:3</i> | 32 |
| II.A.2.1.1.d. <i>Reacción en relación molar menor que 1:3</i> | 33 |
| II.A.2.1.2. <i>Reacción con CO.</i> | 33 |
| II.A.2.2. Reactividad de <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ | 34 |
| II.A.2.2.1. <i>Reacciones con anhídrido maleico y tetracianoetileno.</i> | 35 |
| II.A.2.2.2. <i>Reacción con SO₂.</i> | 35 |
| II.A.2.2.3. <i>Reacción con CO.</i> | 36 |
| II.A.2.2.4. <i>Reacción con H₂O₂.</i> | 36 |
| II.A.2.2.5. <i>Reacción con CF₃CO₂H.</i> | 38 |
| II.A.2.3. Reactividad de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ | 39 |
| II.A.2.3.1. <i>Reacciones con anhídrido maleico y tetracianoetileno.</i> | 39 |
| II.A.2.4. Reactividad de $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ frente a CO o isocianuros..... | 39 |
| II.B. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE Rh(III). | 40 |
| II.B.1. Reacciones de adición oxidante sobre perfluoroalquil- complejos de Rh(I). | 40 |
| II.B.1.1. Reacción de adición oxidante sobre <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$)..... | 40 |
| II.B.1.1.1. <i>Reacción con O₂.</i> | 41 |
| II.B.1.2. Reacciones de adición oxidante sobre $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ | 41 |
| II.B.1.2.1. <i>Reacción con MeI.</i> | 42 |
| II.B.1.2.2. <i>Reacción con n-C₆F₇I.</i> | 43 |
| II.B.1.3. Reacciones de adición oxidante sobre $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($x = 1$ ó 2)..... | 44 |
| II.B.1.3.1. <i>Reacción con O₂.</i> | 44 |
| II.B.1.3.2. <i>Reacción con MeI.</i> | 44 |
| II.B.1.4. Reacciones de adición oxidante sobre $[\text{Rh}(\text{R}_F)\text{L}(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ (L = CO, XyNC; $x = 1 \text{ ó } 2$)..... | 48 |
| II.B.1.4.1. <i>Reacción con MeI.</i> | 48 |
| II.B.1.4.2. <i>Reacción con CF₂=CFI.</i> | 50 |

| | |
|---|----|
| II.B.2. Síntesis de complejos organometálicos fluorados de Rh(III) con el ligando pentametilciclopentadienilo. | 51 |
| II.B.2.1. Síntesis de los fluoro-complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{F}(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$. | 51 |
| II.B.2.2. Reacciones de los fluoro-complejos con Me_3SiCF_3 . Síntesis de los trifluorometil-complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$. | 53 |
| II.B.2.3. Síntesis de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$. | 54 |
| III. ANÁLISIS ESTRUCTURAL | 59 |
| III.A. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. | 61 |
| 1) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (3a). | 64 |
| 2) Estructura cristalina del complejo <i>trans</i> - $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (7a). | 65 |
| 3) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (9a). | 66 |
| 4) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{AM})]$ (11). | 67 |
| 5) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{TCNE})]$ (12). | 68 |
| 6) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{SO}_2)]$ (13). | 70 |
| 7) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ (18a). | 71 |
| 8) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (20a). | 72 |
| 9) Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta\text{-C}_4\text{F}_9)(\text{CNXy})_2\}_2(\mu\text{-I})_2]$ (23). | 75 |
| 10) Estructura cristalina del complejo $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (25). | 77 |
| 11) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (29). | 78 |
| 12) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (35a). | 79 |
| III.B. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR). | 80 |
| III.C. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR. | 85 |
| III.C.1. Estudio de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{dieno})(\text{PR}_3)]$ (3, 4). | 90 |
| III.C.2. Estudio por RMN de las reacciones de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ con isocianuros en relación molar 1:1. | 92 |
| III.C.3. Caracterización de los complejos del tipo <i>trans</i>-$[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CNR}')_2(\text{PR}_3)]$ (7) en disolución. | 94 |
| III.C.4. Caracterización de los complejos pentacoordinados del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CNXy})_3(\text{PR}_3)]$ (9a-c) en disolución. | 97 |

| | |
|--|-----|
| III.C.5. Caracterización de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ (10). | 101 |
| III.C.6. Estudio de la reacción de <i>trans</i>-$[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (7a) con CO. | 102 |
| III.C.7. Caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6a), $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6c), $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (6d) y de la mezcla de reacción de 1 con Me_3SiCF_3 y PMe_2Ph. | 104 |
| III.C.8. Estudio de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)\text{L}(\text{PMe}_2\text{Ph}_{3-x})_3]$ (18 y 19). | 112 |
| III.C.9. Caracterización de la mezcla de isómeros de composición $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (27 y 27'). | 117 |
| III.C.10. Estudio del espectro de ^{19}F del trifluorovinil complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CF}=\text{CF}_2)\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (30). | 118 |
| III.C.11. Estudio por RMN de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{X})(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ (32-35). | 119 |
| III.C.12. Caracterización de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (36). | 123 |
| IV. <u>CONCLUSIONES</u> | 127 |
| V. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> | 131 |
| V.A. TÉCNICAS FÍSICAS | 133 |
| V.B. DISOLVENTES Y PRODUCTOS DE PARTIDA UTILIZADOS | 134 |
| V.C. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS | 135 |
| 1) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (3a) | 136 |
| 2) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$ (3b) | 137 |
| 3) $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (3c) | 138 |
| 4) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{NBD})(\text{PPh}_3)]$ (4) | 139 |
| 5) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (5a) | 140 |
| 6) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6a) | 141 |
| 7) Reacción de 1 con Me_3SiCF_3 y PMe_2Ph | 142 |
| 8) $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6c) | 143 |

| | |
|--|-----|
| 9) [Rh(<i>n</i> -C ₃ F ₇)(PMe ₂ Ph) ₃] (6d) | 144 |
| 10) <i>trans</i> -[Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)] (7a) | 145 |
| 11) <i>trans</i> -[Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (P(C ₆ H ₄ OMe-4) ₃)] (7b) | 146 |
| 12) <i>trans</i> -[Rh(<i>n</i> -C ₃ F ₇)(CNXy) ₂ (PPh ₃)] (7c) | 147 |
| 13) <i>trans</i> -[Rh(CF ₃)(CN <i>t</i> -Bu) ₂ (PPh ₃)] (7d) | 148 |
| 14) [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ (PPh ₃)] (9a) | 149 |
| 15) [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ (P(C ₆ H ₄ OMe-4) ₃)] (9b) | 151 |
| 16) [Rh(<i>n</i> -C ₃ F ₇)(CNXy) ₃ (PPh ₃)] (9c) | 152 |
| 17) Reacción de 3a con <i>t</i> -BuNC en relación molar 1:3 | 153 |
| 18) [Rh(CF ₃)(CO) ₃ (PPh ₃)] y [Rh(CF ₃)(¹³ CO) ₃ (PPh ₃)] (10 y 10*) | 154 |
| 19) [Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)(η ² -AM)] (11) | 155 |
| 20) [Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)(η ² -TCNE)] (12) | 156 |
| 21) [Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)(η ¹ -SO ₂)] (13) | 157 |
| 22) [Rh(CNXY) ₂ (PPh ₃) ₂](CF ₃ CO ₂) (15) | 158 |
| 23) [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ (η ² -AM)] (16) | 160 |
| 24) [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ (η ² -TCNE)] (17) | 161 |
| 25) [Rh(CF ₃)(CO)(PMePh ₂) ₃] (18a) | 162 |
| 26) [Rh(<i>n</i> -C ₃ F ₇)(CO)(PMePh ₂) ₃] (18c) | 163 |
| 27) [Rh(CF ₃)(CNXy)(PMePh ₂) ₃] (19a) | 164 |
| 28) [Rh(CF ₃)(CNXy)(PMe ₂ Ph) ₃] (19b) | 165 |
| 29) [Rh(<i>n</i> -C ₃ F ₇)(CNXy)(PMe ₂ Ph) ₃] (19d) | 166 |
| 30) [Rh(CF ₃)(η ² -O ₂)(CNXy) ₂ (PPh ₃)] (20a) | 167 |
| 31) [Rh(CF ₃)(η ² -O ₂)(CNXy) ₂ (P(C ₆ H ₄ OMe-4) ₃)] (20b) | 168 |
| 32) [Rh(CF ₃)(Me)I(CNXY) ₃] (21) | 169 |
| 33) [Rh(CF ₃)(<i>n</i> -C ₄ F ₉)I(CNXY) ₃] (22) | 170 |
| 34) [Rh(CF ₃)(η ² -O ₂)(PMePh ₂) ₃] (24) | 171 |
| 35) (Me ₂ Ph ₂ P)[Rh(CF ₃)(Me)I ₂ (PMePh ₂) ₂] (25) | 172 |
| 36) [Rh(CF ₃)(Me)(acac)(PMePh ₂) ₂] (26) | 173 |
| 37) [Rh(CF ₃)(Me)I(PMe ₂ Ph) ₃] (27 y 27') | 174 |
| 38) [Rh(CF ₃)(Me)I(CNXY)(PMePh ₂) ₂] (28) | 176 |
| 39) [Rh(<i>n</i> -C ₃ F ₇)(CH ₃)I(CNXY)(PMe ₂ Ph) ₂] (29) | 177 |
| 40) [Rh(CF ₃)(CF=CF ₂)I(CNXY)(PMePh ₂) ₂] (30) | 178 |
| 41) [Rh(η ⁵ -Cp*)(OTf)(Ph)(PMe ₃)] (32a) | 179 |
| 42) [Rh(η ⁵ -Cp*)(OTf)(Ph)(PPh ₃)] (32b) | 180 |
| 43) [Rh(η ⁵ -Cp*)F(Ph)(PPh ₃)] (33b) | 181 |
| 44) [Rh(η ⁵ -Cp*)(FHF)(Ph)(PMe ₃)] (34a) | 182 |
| 45) [Rh(η ⁵ -Cp*)(CF ₃)Ph(PMe ₃)] (35a) | 183 |
| 46) [Rh(η ⁵ -Cp*)(CF ₃)Ph(PPh ₃)] (35b) | 184 |
| 47) [Rh(η ⁵ -Cp*)I(CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₅)(PMe ₃)] (36) | 185 |

| | |
|---|-----|
| VI. <u>BIBLIOGRAFÍA</u> | 189 |
| <u>ANEXO I: Datos cristalográficos</u> | A |
| <u>ANEXO II: Espectros de IR</u> | B |
| <u>ANEXO III: Espectros de RMN</u> | C |

ABREVIATURAS

En el presente trabajo se han empleado las abreviaturas que a continuación se exponen:

acac: acetyl acetato
AM: anhídrido maleico
br: ancho
Bu: butilo
Bz: bencilo
Cy: ciclohexilo
COD: 1,5-ciclooctadieno
COSY: "COrrrelation SpectroscopY"
Cp: (η^5)-ciclopentadienilo
Cp*: (η^5)-1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienilo
d: doblete
dd: doblete de dobletes
ddq: doblete de dobletes de cuádrupletes
dec: se descompone
DME: 1,2-dimetoxietano
DMSO: dimetilsulfóxido
dppp: difenilfosfina etano
dppp: difenilfosfina propano
dq: doblete de cuádrupletes
dqq: doblete de cuádrupletes de cuádrupletes
dquint: doblete de quintupletes
dt: doblete de tripletes
dtq: doblete de tripletes de cuádrupletes
dt: doblete de tripletes de tripletes
Et: etilo
FAB: "Fast Atom Bombardment"
Fc: ferrocenilo
HMQC: "Heteronuclear Multiple Quantum Correlation"
iPr: isopropilo
IR: infrarrojo
m: multiplete
Me: metilo
NBD: Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dieno (norbornadieno)
OTf: triflato
P_f: punto de fusión
Ph: fenilo
ppm: partes por millón
q: cuádruplete
R: alquilo
RMN: Resonancia Magnética Nuclear
R_f: perfluoroalquilo
RPECV: "Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia"
s: intensa
s: singlete
t: triplete
TASF: Difluorotrimetilsilicato de tris(dimetilamino)sulfonio, [S(NMe₂)₃](SiF₂Me₂).
TCNE: tetracianoetileno
THF: tetrahidrofurano
Tol: tolueno
v: muy
vt: triplete virtual
vs: muy intensa
Xy: 2,6-dimetilfenilo (xililo)

I.A. SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGANOFLUORADOS MEDIANTE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN.

Los compuestos orgánicos altamente fluorados poseen numerosas aplicaciones industriales que derivan de las propiedades físicas y químicas que muchos de ellos presentan. Entre las aplicaciones, cabe destacar su uso como aislantes, antiadherentes, lubricantes, refrigerantes, cristales líquidos o fármacos. Una de las familias de compuestos con mayor número de aplicaciones es la de los alcanos altamente fluorados, debido a su elevada inercia química y su baja toxicidad, así como a sus bajos puntos de ebullición, calores de vaporización, viscosidades y tensiones superficiales. En la Figura I.1¹⁻³ se muestran algunos ejemplos de las aplicaciones mencionadas.

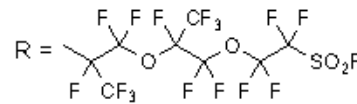
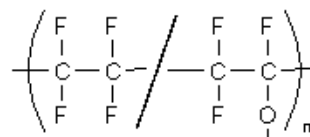
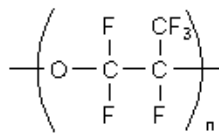
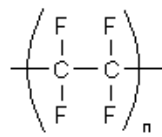
Otra propiedad notable de los perfluoroalcanos es su baja miscibilidad con algunos disolventes orgánicos que, además, varía con la temperatura. Esta propiedad es la base de la catálisis en bifase fluorosa, en la que se utilizan catalizadores que poseen ligandos con cadenas perfluoradas suficientemente largas para que sólo sean solubles a temperatura ambiente en disolventes orgánicos perfluorados. La reacción se lleva a cabo en una mezcla de un disolvente hidrocarbonado (fase orgánica) y otro fluorocarbonado (fase fluorosa) en condiciones homogéneas a alta temperatura. Al finalizar la reacción y enfriar, las fases se separan, quedando el catalizador disuelto en la fase fluorosa y el resto de la mezcla de reacción en la fase orgánica, de manera que la separación y posterior reutilización del catalizador se puede llevar a cabo fácilmente.⁴

Uno de los principales factores que contribuyen a la estabilidad de los compuestos fluoroorgánicos es la elevada energía de disociación del enlace C-F. De hecho, el flúor es el elemento que forma los enlaces sencillos más fuertes con carbono (Tabla I.1). Además, la energía de disociación del enlace C-F es máxima en los compuestos orgánicos perfluorados ya que ésta aumenta al incrementar el número de átomos de flúor unidos a un mismo carbono.⁵

Tabla I.1. Energías de enlace C-X⁶

| Enlace | H ₃ C-H | H ₃ C-F | F ₃ C-F | H ₃ C-Cl | Cl ₃ C-Cl | H ₃ C-NH ₂ | H ₃ C-OH |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|
| D° ₂₉₈ (Kcal·mol ⁻¹) | 105 | 108 | 131 | 85 | 73 | 85 | 92 |

FLUOROPOLÍMEROS: Gran inercia química y estabilidad térmica. Sustancias antiadherentes.



Teflon[®] (PTFE)

Antiadherente,
aislante térmico
y de la humedad

Krytox[®]

Antiadherente,
lubricante

Nafion[®]

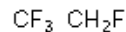
Membranas electrolíticas para pilas de combustible de hidrógeno o cloro-álcali

HALO E HIDROFLUOROCARBONOS: Alta volatilidad, y gran inercia química. No son tóxicos ni inflamables. Buenos agentes refrigerantes.



HFC-23

Refrigerante en
congeladores biomédicos



HFC-134a

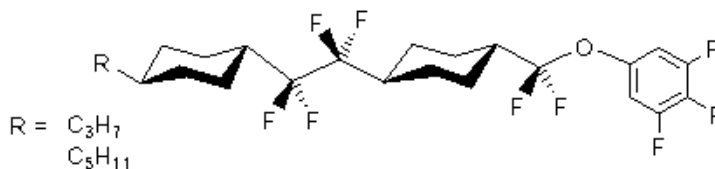
Refrigerante en automóviles
y equipos de refrigeración
domésticos



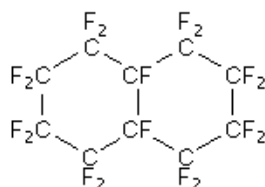
Halon 1211

Empleado en
extintores de incendios

CRISTALES LÍQUIDOS FLUORADOS: Utilizados en la fabricación de pantallas LCD para dispositivos electrónicos (monitores TFT, PDAs, teléfonos móviles...)



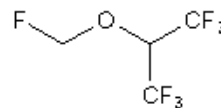
PRODUCTOS FARMACÉUTICOS: El intercambio de H por F en las cadenas carbonadas implica una importante variación en las propiedades electrónicas de la molécula (aumento de la lipofilia), sin apenas variar su geometría, lo que a nivel fisiológico supone un aumento de su biodisponibilidad, y por tanto, una dosis efectiva mucho menor.



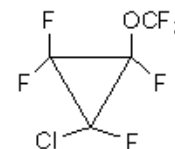
Perfluorodecalina



Bromuro de perfluorooctilo
(PFOB)



Sevoflurane[®]



Aliflurane[®]

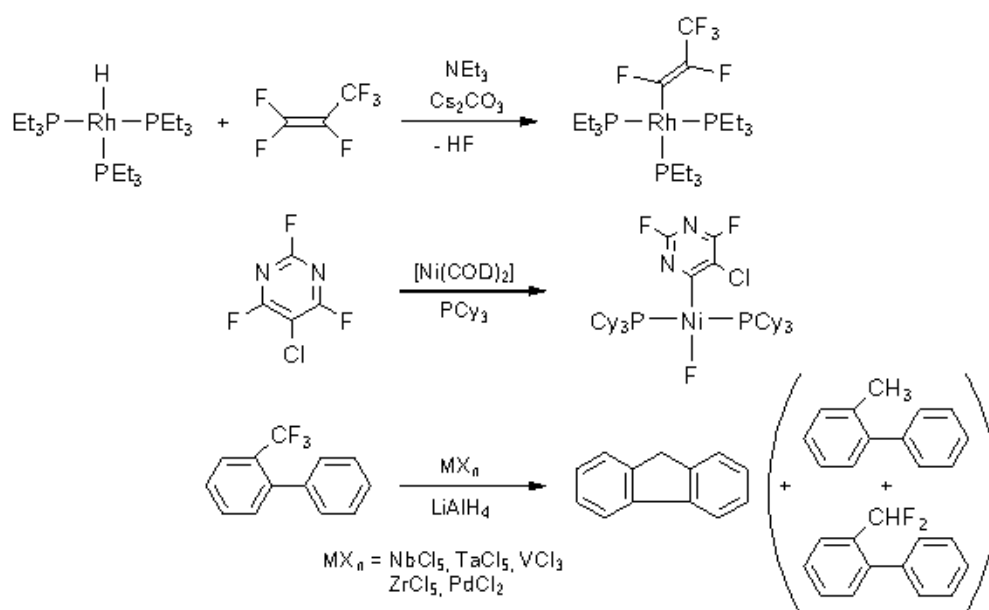
Componentes de la sangre
artificial o fluidos respiratorios

Anestésicos

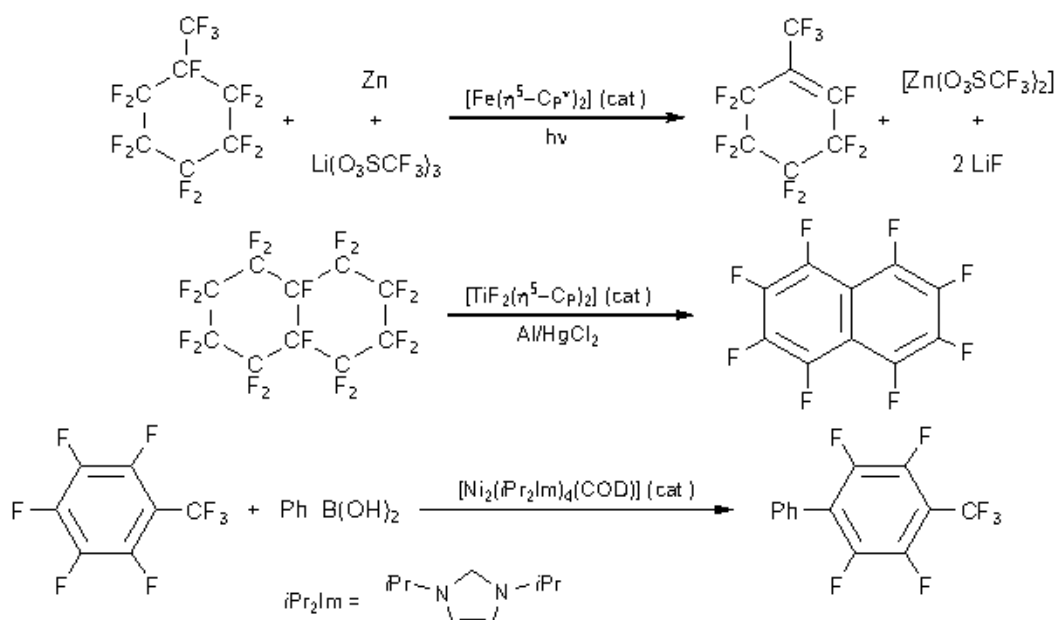
Figura 1.1. Ejemplos de compuestos orgánicos altamente fluorados de interés en diferentes áreas.

Sin embargo, esta estabilidad supone que su degradación requiera condiciones muy energéticas.^{1,7-9} Así, los perfluorocarbonos (PFCs), como el CF_4 , tienen tiempos de vida media en la estratosfera superiores a 10.000 años.¹⁰ Por ello, su expulsión a la atmósfera está muy controlada, ya que tanto los PFCs como los clorofluorocarbonos (CFCs) aceleran la degradación fotolítica del ozono, cuya presencia en la atmósfera es necesaria para la absorción de radiaciones UV de longitud de onda corta, las cuales inducen mutaciones genéticas en organismos vivos. Además, estos compuestos absorben radiación IR entre 1000 y 1400 cm^{-1} , y de una manera mucho más intensa que el CO_2 , lo que contribuye al calentamiento global por el llamado “Efecto Invernadero”.³

Por tanto, es importante el desarrollo de nuevos métodos sintéticos que permitan obtener compuestos organofluorados valiosos, así como transformar los compuestos organofluorados perjudiciales en otros útiles a través de la activación de los enlaces C-F.^{8,9,11} En este contexto cabe destacar que, mientras que la catálisis homogénea mediante complejos de metales de transición está siendo aplicada con notable éxito en la síntesis de hidrocarburos y sus derivados, no ocurre lo mismo con la síntesis y funcionalización de compuestos orgánicos altamente fluorados, si bien los resultados obtenidos son prometedores. Entre estos resultados, son destacables las reacciones de activación de enlaces C-F mediadas¹²⁻¹⁶ (Esquema I.1, ver también el apartado siguiente) o catalizadas¹⁷⁻¹⁹ (Esquema I.2) por complejos de metales de transición.

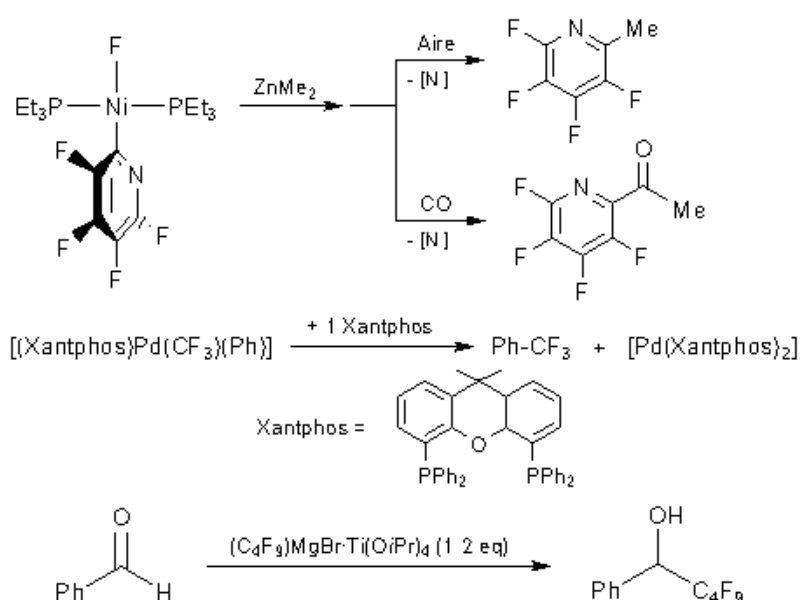


Esquema I.1. Ejemplos de reacciones de ruptura de enlaces C-F en fluorocarbonos saturados mediadas por complejos de metales de transición.

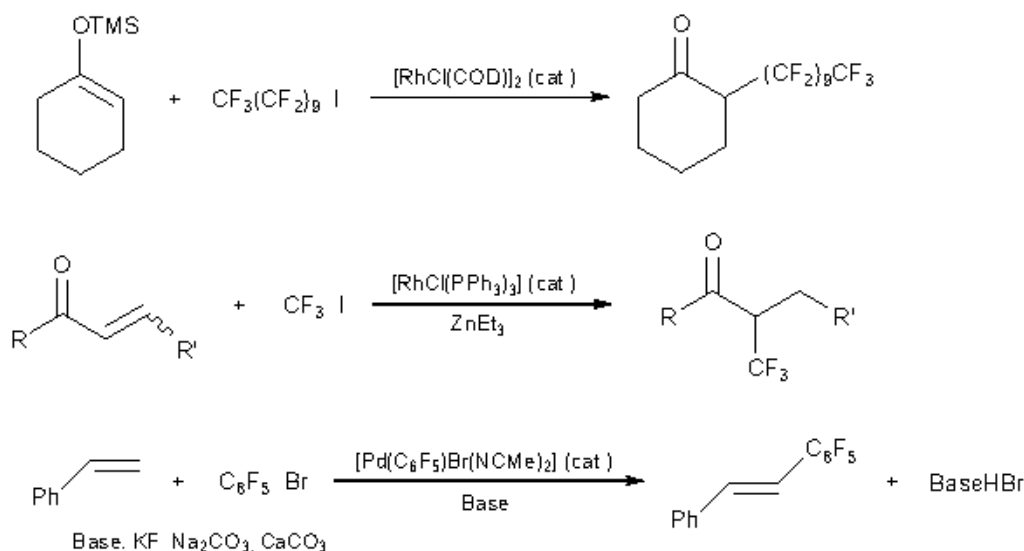


Esquema I.2. Ejemplos de reacciones de ruptura de enlaces C-F en fluorocarbonos saturados catalizadas por complejos de metales de transición.

El uso de complejos perfluoroorganometálicos para llevar a cabo reacciones de acoplamiento C-C es un objetivo interesante, si bien está limitado por la estabilidad termodinámica y la inercia química del enlace metal-R_F (R_F = grupo alquilo, alqueno o arilo altamente fluorado), respecto de sus análogos no fluorados.²⁰⁻²⁵ A pesar de esta limitación, se han descrito algunas reacciones de complejos [M]-R_F en las que tiene lugar la formación de enlaces C-R_F,²⁶⁻³⁴ (Esquema I.3) así como reacciones de acoplamiento C-R_F catalizadas por complejos de metales de transición (Esquema I.4).^{18,28,35}



Esquema I.3. Ejemplos de reacciones de acoplamiento C-R_F mediadas por complejos de metales de transición.



Esquema 1.4. Ejemplos de reacciones de acoplamiento C-R_f catalizadas por complejos de metales de transición.

En consecuencia, el estudio de la química fluoroorganometálica, en particular la de los perfluoroalquil-complejos, puede contribuir al desarrollo de procesos de transformación de los compuestos orgánicos perfluorados catalizados por metales de transición, de la misma manera que el conocimiento de la química de los complejos organometálicos hidrocarbonados ha contribuido a incrementar el abanico de reacciones de que dispone la Química Orgánica Sintética.

I.B. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN: PROPIEDADES.

Los perfluoroalquil-complejos metálicos son generalmente más estables que los análogos alquil-complejos. Esta estabilidad se manifiesta en las siguientes propiedades:

- i) Los perfluoroalquil-complejos poseen generalmente mayores temperaturas de termólisis,^{20,21,36} además de una mayor estabilidad frente a la oxidación y la hidrólisis del enlace metal-carbono.²⁴
- ii) En los pocos casos en que se han determinado, las energías de disociación metal-trifluorometilo son mayores que las metal-metilo,^{23,37} como ocurre en los complejos $[Mn(CX_3)(CO)_5]$ ($X = H, F$),³⁷ en los que la energía de disociación metal-carbono es de $172 \pm 7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para $X = F$ y 153 ± 5

$\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $X = \text{H}$. Resulta interesante comparar la diferencia entre ambos valores ($19 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) con la diferencia entre las energías de disociación C–H del trifluorometano y el metano: $D(\text{H}-\text{CF}_3) - D(\text{H}-\text{CH}_3) = 6 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- iii) Las distancias metal-carbono son menores en los perfluoroalquil-complejos que en alquil-complejos similares (Tabla I.2). Además del fortalecimiento de los enlaces M–C, se observa un debilitamiento, a la vez que un alargamiento, de los enlaces C–F del carbono unido al metal. Este debilitamiento se ha observado en el espectro infrarrojo de los trifluorometil-complejos como una disminución del orden de 100 cm^{-1} en las frecuencias de tensión C–F, respecto de los valores encontrados en compuestos tales como ICF_3 o en trifluoroacetyl-complejos.^{20,36}

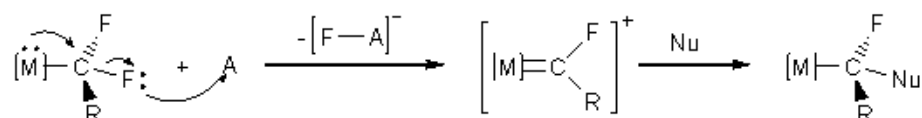
Tabla I.2. Distancias de enlace metal-carbono en alquil y perfluoroalquil-complejos.

| Complejo | Distancias de enlace M–C (Å) |
|---|------------------------------|
| $[\text{Pt}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{Cl}(\text{PMePh}_2)_2]^a$ | 2.002(8) |
| $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{PMePh}_2)_2]^a$ | 2.081(6) |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-Cp})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)(\text{CO})_3]^b$ | 2.288(9) ^d |
| $[\text{Mo}(\eta^3\text{-Cp})(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_3]^c$ | 2.397(19) ^f |

^a ref.³⁶. ^b ref.³⁸. ^c refs.^{36,39}. ^d Distancia Mo–CF₂. ^e Distancia Mo–CH₂.

Desde el punto de vista de la reactividad química, se ha observado que los enlaces C–F en posición α al metal se rompen con mayor facilidad al ser atacados por diferentes reactivos que los situados en las posiciones β o γ y también que los de los fluorocarbonos.

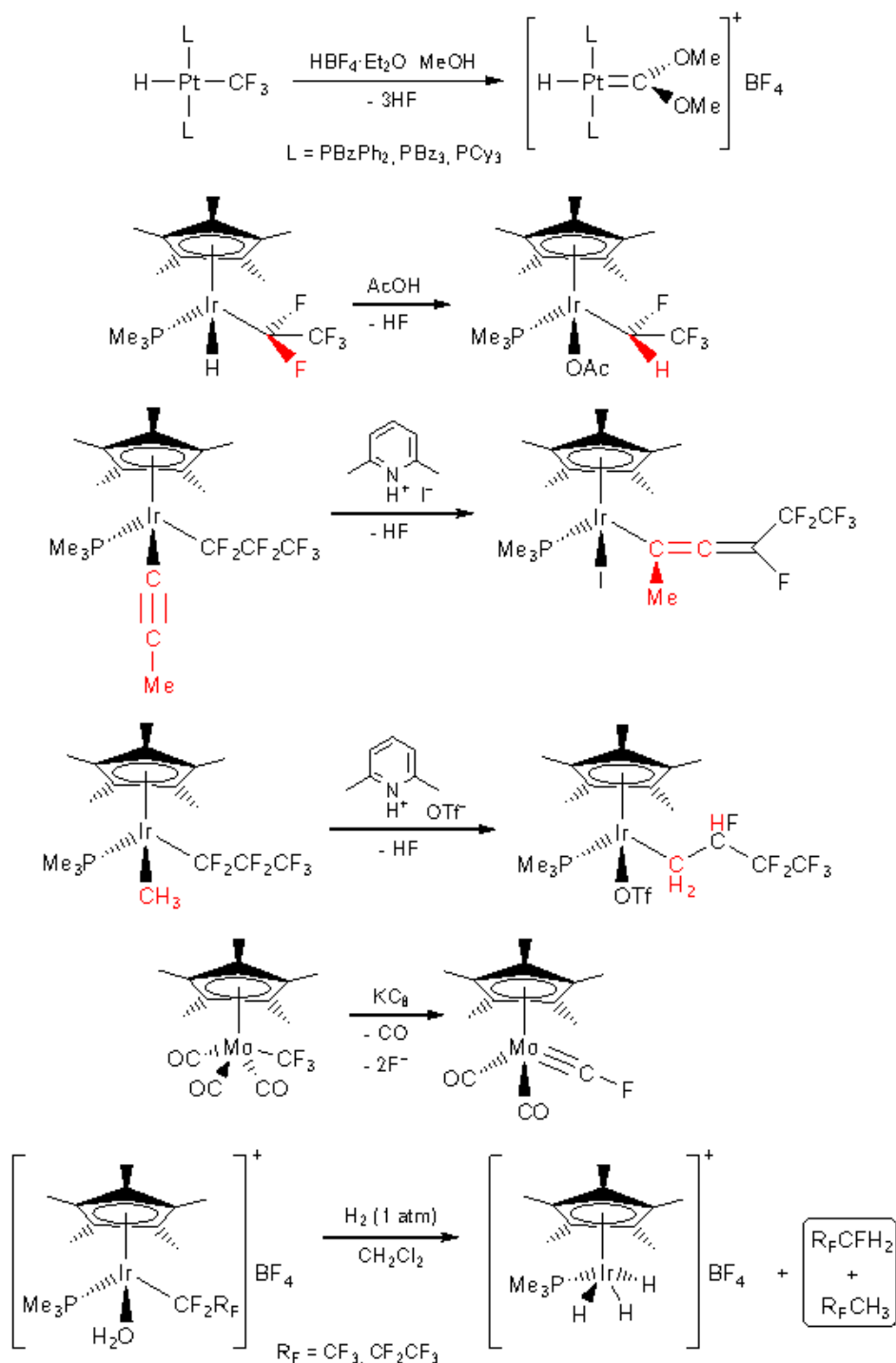
La elevada reactividad de los enlaces C–F adyacentes al metal es debida por un lado al debilitamiento intrínseco del enlace $\text{C}(\alpha)\text{-F}$ (*vide post*), y por otro a que la presencia de un centro metálico rico en electrones facilita la abstracción de un anión fluoruro por reacción con un ácido de Lewis, para dar un carbeno-complejo (Esquema I.5). El carbeno generado puede sufrir la adición posterior de un nucleófilo para dar finalmente el producto de sustitución de un fluoruro por el nucleófilo. El ácido de Lewis puede ser un haluro de boro, un ácido prótico o incluso el agua en complejos muy reactivos.²⁰



Esquema I.5. Abstracción de F de un ligando perfluoroalquilo mediante un ácido de Lewis.

Estas características observadas en los enlaces M–C y C(α)–F de perfluoroalquil-complejos metálicos fueron inicialmente justificadas aludiendo a la capacidad aceptora π de los grupos perfluoroalquilo provocada por la alta electronegatividad del flúor, que daría lugar a una retrodonación π desde orbitales d_{π} llenos del metal a orbitales σ^* del ligando perfluoroalquilo, con el consiguiente acortamiento y fortalecimiento del enlace M–C, a la vez del alargamiento y debilitamiento del enlace C(α)–F.⁴⁰ Sin embargo, otros autores rechazan esta argumentación, basándose en los cálculos de Fenske-Hall,⁴¹ según los cuales los ligandos CH₃ y CF₃ son igualmente pobres aceptores π , por lo que sólo deberá tenerse en cuenta la componente de enlace σ , y las diferencias observadas se explican atendiendo a razones de naturaleza electrostática (el grupo CF₃ tiene una mayor densidad de carga negativa que el CH₃, por lo que se unirá con más fuerza al metal y se situará más cerca, acortando el enlace) y estérica (el ligando CF₃ es más voluminoso que el CH₃, por lo que el centro metálico estará más protegido frente al ataque de un reactivo), así como a argumentos basados en la teoría de Orbitales Moleculares (el ligando CF₃ emplea para enlazarse a un centro metálico o a especies del tipo I–CF₃ un orbital que posee carácter antienlazante (σ^*) respecto del enlace C–F; un centro metálico es menos electronegativo que un fragmento halogenuro, por lo que retirará menos densidad electrónica del orbital antienlazante, y en consecuencia, el enlace C–F estará más debilitado y será más largo).^{20,23,24,41}

En el siguiente esquema se recogen algunos ejemplos recientes de la extraordinaria reactividad que muestran los enlaces C(α)–F en perfluoroalquil-complejos de metales de transición. Las primeras reacciones recogen ejemplos de de abstracción de fluoruros en perfluoroalquil-complejos por medio de ácidos próticos, con posterior ataque nucleófilo sobre el carbeno formado. En la primera reacción, el ácido es el HBF₄ y el nucleófilo, MeOH, generando un carbeno tipo Fischer.⁴²



Esquema 1.6. Ejemplos de la reactividad del enlace C(α)-F en perfluoroalquil-complejos.

En la segunda, el ácido es el AcOH mientras que el ataque nucleófilo tiene lugar por vía intramolecular a través del ligando hidruro, dando lugar a la sustitución diastereoselectiva de un F en α por un H.^{14,16,32} Las dos reacciones siguientes transcurren por el ataque ácido del catión lutidinio seguido del ataque nucleófilo intramolecular de los ligandos propinilo³⁰ y metilo,³¹ respectivamente,

y formación de enlaces C–C por inserción de éstos en el enlace M–C(α). Las dos últimas reacciones transcurren por reducción; en la penúltima reacción se obtiene el primer perfluoro carbino metálico⁴³ por reducción heterogénea con el derivado de grafito KC₈ del carbono perfluorado adyacente al metal, mientras que en la última, la ruptura heterolítica de H₂ catalizada por un perfluoro-complejo de Ir(III) conduce a distintos hidrofluorocarbonos (HFCs).¹⁶

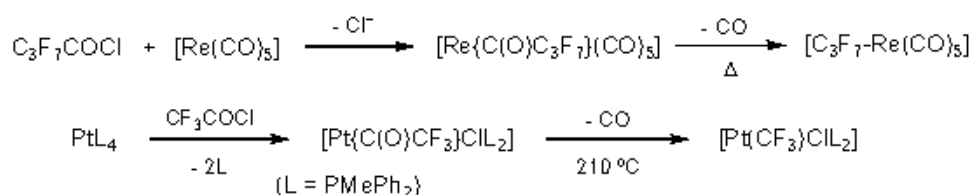
Aún se conocen muy pocos procesos catalizados por metales de transición en los que tenga lugar la ruptura de enlaces C–F en fluorocarbonos.^{9,15,19,44} En el esquema I.1 se recogen algunos de los ejemplos más notables.

I.C. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN: SÍNTESIS.

A continuación se resumen los métodos encontrados en la bibliografía más utilizados para la introducción de ligandos perfluoroalquilo en centros metálicos.^{1,20,21,24,27}

I.C.1. Reacciones de descarbonilación de perfluoroacil-complejos metálicos.

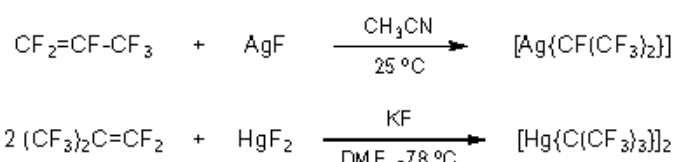
En este método se prepara en primer lugar el perfluoroacil-complejo por adición oxidante de un haluro de perfluoroacilo o de un anhídrido perfluorado a un complejo del metal en bajo estado de oxidación. Seguidamente se lleva a cabo la descarbonilación a alta temperatura.²¹ Obviamente, este método sólo es aplicable a la síntesis de aquellos complejos que no se descompongan a la temperatura a la que tiene lugar la descarbonilación.



Esquema I.7. Descarbonilación de perfluoroacil-complejos metálicos.

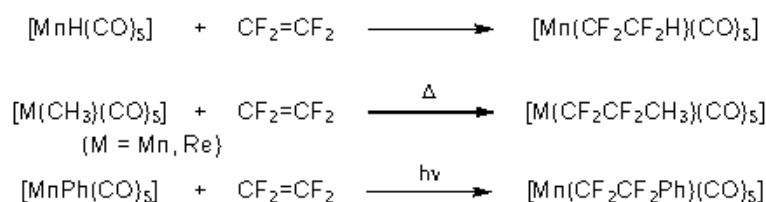
I.C.2. Reacciones de adición de especies metálicas a alquenos perfluorados.

Se han obtenido perfluoroalquilos de plata o mercurio por reacción entre perfluoroalquenos y AgF^{45} o HgF_2 .⁴⁶ Aunque estas reacciones podrían contemplarse formalmente como inserciones de perfluoroolefinas en enlaces metal-flúor, el mecanismo real podría tener lugar a través de aniones perfluoroalquilo formados por ataque del anión fluoruro sobre uno de los carbonos del doble enlace de la perfluoroolefina, y posterior ataque nucleófilo al centro metálico.



Esquema I.8. Inserción de perfluoroolefinas en fluoruros metálicos.

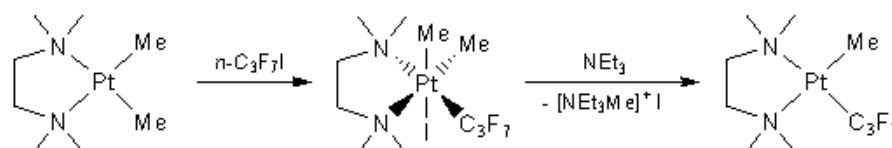
Las reacciones de inserción de perfluoroalquenos en enlaces $\text{M}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}$, alquil, aril, alquínil, SnR_3, \dots) dan lugar a complejos con sustituyentes parcialmente fluorados como los representados a continuación:⁴⁷



Esquema I.9. Inserción de perfluoroolefinas en enlaces $\text{M}-\text{X}$.

I.C.3. Reacciones de ruptura de enlaces metal-alquilo con yoduros de perfluoroalquilo.

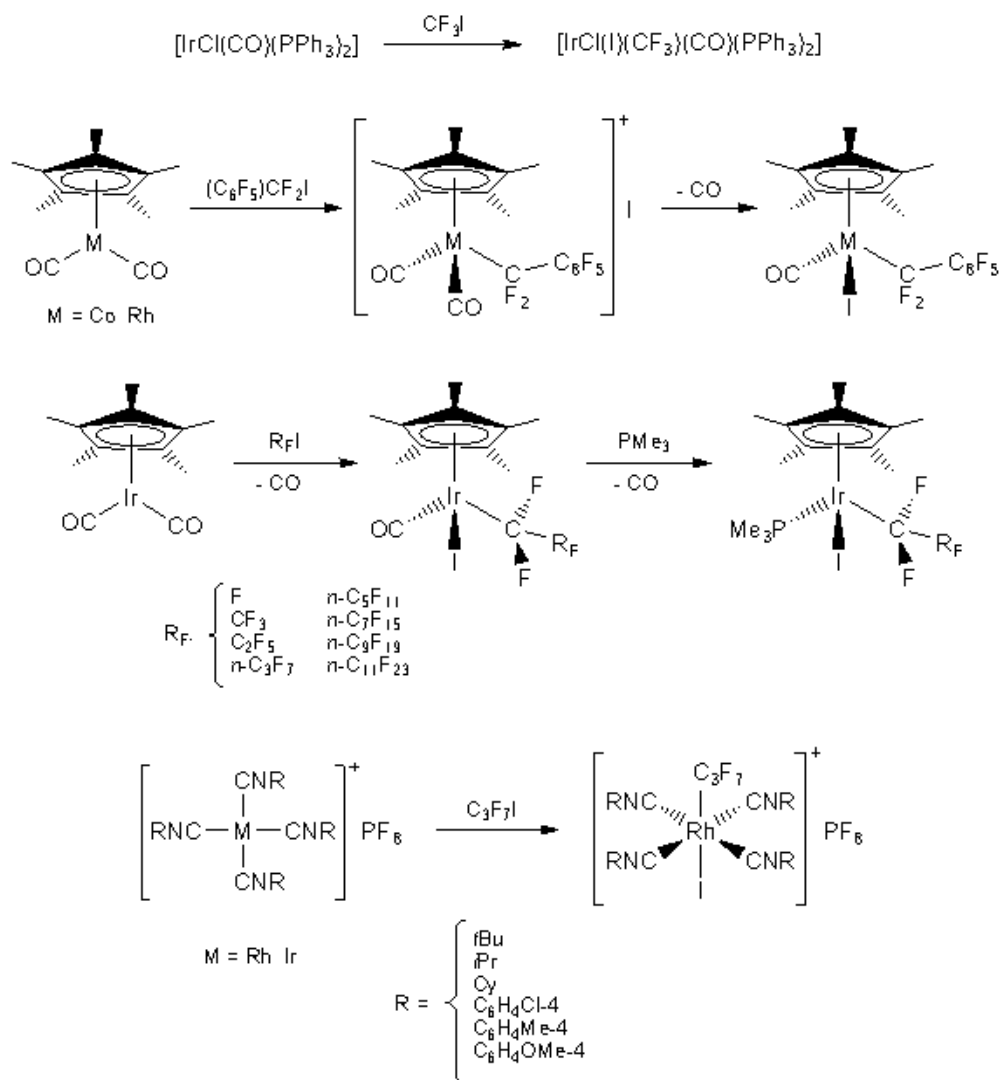
La reacción de metil-complejos con yoduros de perfluoroalquilo ha sido utilizada en algunos casos para obtener perfluoroalquil-complejos.⁴⁸



*Esquema I.10. Intercambio de un grupo metilo por otro *n*-heptafluoropropilo.*

En el caso de Rh(III), la mayor parte de los perfluoroalquil-complejos descritos se han obtenido por adición oxidante de $R_F I$ a precursores de Rh(I).⁵⁰⁻⁵⁸

En el siguiente esquema se recogen algunos ejemplos relevantes.^{20,21,53,56,59}



Esquema I.12. Adición oxidante de $R_F I$.

I.C.5. Reacciones de metales con haluros de perfluoroalquilo o radicales perfluoroalquilo.

Ciertos metales, como Cu, Zn o Hg, reaccionan con yoduros de perfluoroalquilo para dar los correspondientes perfluoroalquil-derivados.^{28,60}

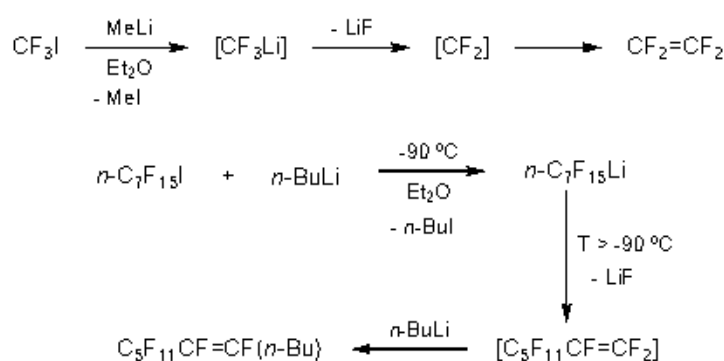
También se han obtenido perfluoroalquil-complejos de diversos metales por condensación de átomos metálicos con $R_F X$ ($X = Cl, Br$ o I)⁶¹ o con radicales

CF_3^* .⁶² Estos métodos permiten sintetizar especies que difícilmente pueden ser obtenidas por otros métodos, pero tienen los inconvenientes de que utilizan equipos muy especializados y generalmente dan lugar a pequeñas cantidades de producto, que son insuficientes para un estudio detallado de su química.

I.C.6. Reacciones de transmetalación.

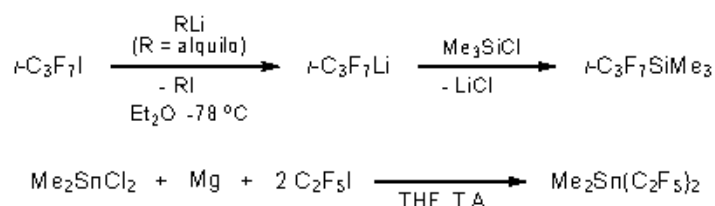
I.C.6.1. Reacciones de transmetalación con derivados litiados o magnesianos.

La utilización de los compuestos perfluoroalquil-litiados o magnesianos está bastante limitada por su inestabilidad, debido a la facilidad con que se descomponen, a veces incluso de manera explosiva, por eliminación α o β de LiF o Mg(F)X .^{1,8}



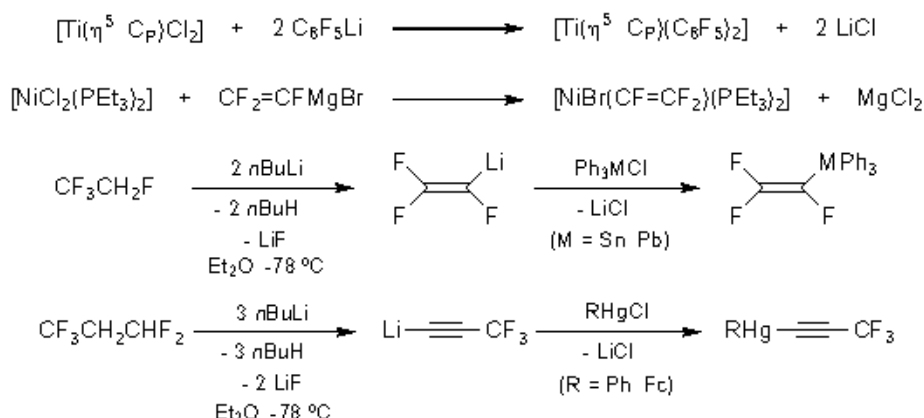
Esquema I.13. Descomposición de perfluoroalquil-litiados.

No obstante, ciertos perfluoroalquil-derivados de litio o magnesio son suficientemente estables para ser utilizados como agentes perfluoroalquilantes generados *in situ*.^{28,63}



Esquema I.14. Reacciones de transmetalación utilizando perfluoroalquil-litiados y magnesianos.

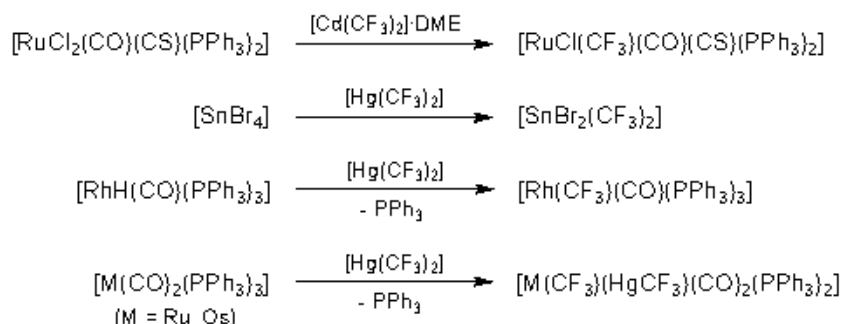
Por su parte, los derivados insaturados como los de trifluorovinilo, trifluoropropinilo, y sobre todo los de pentafluorofenilo, se han utilizado con mayor frecuencia, debido a su mayor estabilidad.^{8,21,64}



Esquema I.15. Reacciones de transmetalación utilizando perfluoroorgano-derivados insaturados de Li y Mg.

I.C.6.2. Reacciones de transmetalación con perfluoroalquil-complejos de metales de los grupos 11 y 12.

Los agentes perfluoroalquilantes más utilizados han sido los derivados de mercurio o cadmio, especialmente en la síntesis de trifluorometil-complejos.^{20,24}



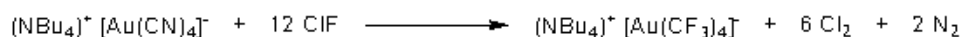
Esquema I.16. Transmetalación a través de derivados de Hg o Cd.

Sin embargo, estos reactivos poseen el inconveniente de su elevada toxicidad.

I.C.7. Fluoración de ligandos coordinados.

Recientemente se ha observado que la fluoración de ligandos ciano unidos

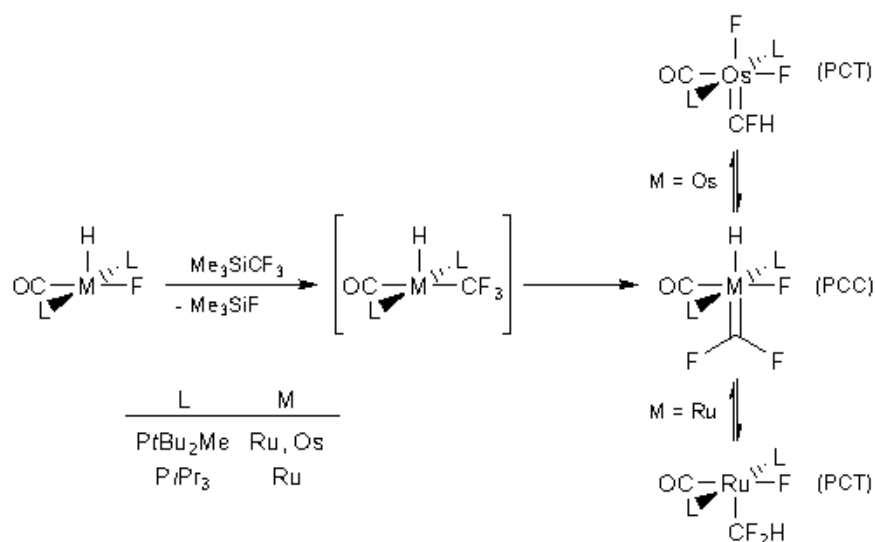
a Au con ClF da lugar a trifluorometil-complejos de Au, como ocurre en el siguiente ejemplo.⁶⁵



Esquema I.17. Fluoración de ligandos ciano en un complejo de Au(III).

En resumen, se podría decir que, a excepción de las reacciones de adición oxidante, los métodos de síntesis de perfluoroalquil-complejos metálicos descritos en la bibliografía presentan las limitaciones que se acaban de comentar. La obtención de perfluoroalquil-complejos de metales en bajos estados de oxidación es aún más difícil, ya que no es posible recurrir a reacciones de adición oxidante. En el caso de los trifluorometil-complejos, la inestabilidad de los trifluorometil-derivados de Li y Mg obliga al empleo de los derivados de Hg o Cd, altamente tóxicos.

Los perfluoroalquil trimetilsilanos, Me_3SiR_F , han sido utilizado frecuentemente en Síntesis Orgánica como agentes perfluoroalquilantes nucleófilos debido a sus ventajas respecto de otros reactivos, como son su estabilidad, su facilidad de manejo y su menor toxicidad. Además los subproductos del tipo Me_3SiX a que dan lugar se pueden separar fácilmente.⁶⁶ Fueron utilizados por primera vez en Síntesis Organometálica para obtener difluorocarbena-complejos de Ru y Os,⁶⁷ por reacción con los fluoro-complejos representados en el Esquema I.18. Los trifluorometil-complejos intermedios, no fueron aislados, ya que espontáneamente sufren la migración de un anión fluoruro desde el carbono al metal para dar los difluorocarbena-complejos aislados.



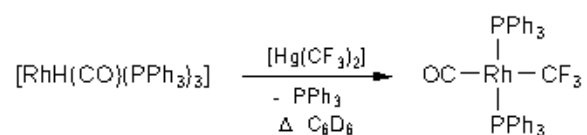
Esquema I.18. Preparación de difluorocarbena-complejos de Ru y Os utilizando Me₃SiCF₃.

I.D. OBJETIVOS.

Con estos antecedentes, nos propusimos como primer objetivo la síntesis y el estudio de la reactividad de perfluoroalquil-complejos de Rh(I), dado que, si bien se conocía un número relativamente grande de perfluoroalquil-derivados de Rh(III),^{51,54,55,71,72} sorprendentemente, antes de la realización del presente trabajo, sólo se había descrito un ejemplo con Rh(I) y, por tanto, la reactividad de este tipo de complejos estaba prácticamente sin explorar. Es interesante además estudiar si en complejos de Rh(I) ricos en electrones, los enlaces C–F adyacentes al metal se ven activados de manera que puedan tener lugar reacciones en las que estos átomos de flúor se puedan sustituir fácilmente por otros grupos, tal como se ha observado en Rh(III).^{55,71,73,74} Otro aspecto de interés es el estudio de la reactividad del enlace Rh–R_F, en particular si es capaz de sufrir reacciones de inserción de moléculas insaturadas, como CO, alquinos, alquenos o isonitrilos, tal como ocurre en los alquil-complejos de Rh(I), o bien si presenta una inercia química elevada, tal como se ha observado en perfluoroalquil-complejos de otros metales.

Otro objetivo que nos planteamos fue la síntesis de complejos de Rh(III) con dos ligandos perfluoroalquilo, o bien con un perfluoroalquilo y un alquilo. Anteriormente a este trabajo no se había descrito ningún ejemplo de estos tipos de complejos, los cuales son accesibles por adición oxidante de haluros de perfluoroalquilo o alquilo sobre los perfluoroalquil-complejos de Rh(I). Estos complejos ofrecerían la posibilidad de estudiar si son posibles reacciones de acoplamiento R_F–R_F o R–R_F por eliminación reductora.

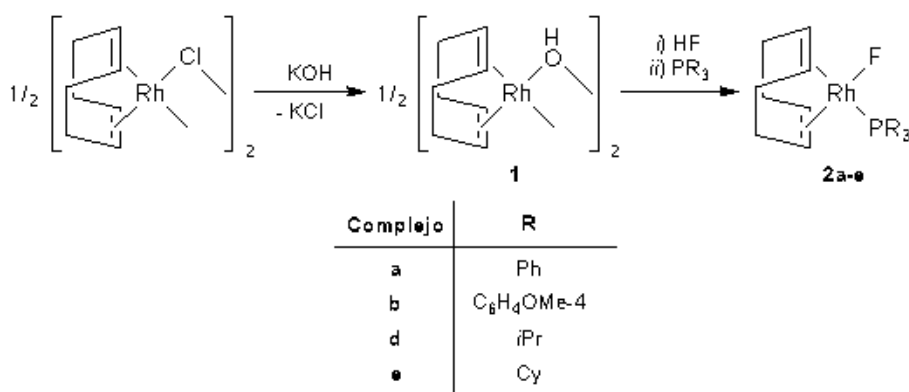
El único perfluoroalquil-complejo de Rh(I) descrito anteriormente a este trabajo fue preparado por reacción entre un hidruro de rodio(I) y bis(trifluorometil)mercurio(II), como ilustra el siguiente esquema:⁷¹



Esquema I.20. Síntesis del primer trifluorometil-complejo de Rh(I).

Se conocen también otros complejos similares a éste, que son *trans*-[Rh(CF₂CF₂H)L(PPh₃)₂] (L = CO⁷⁵ o PF₃⁷⁶), los cuales se obtuvieron por reacción de [RhH(L)(PPh₃)₃] con tetrafluoroetileno.

Nosotros nos propusimos obtenerlos por reacción entre fluoro-complejos de Rh(I) y perfluoroalquil-trimetilsilanos (Me₃SiR_F). Como productos de partida utilizamos, en primer lugar, una nueva familia de fluoro-complejos de Rh(I), [RhF(COD)(PR₃)] (R = Ph (**2a**), C₆H₄OMe-4 (**2b**), *i*Pr (**2d**), Cy (**2e**)), que han sido preparados recientemente en nuestro grupo por reacción del hidroxocomplejo [Rh(μ-OH)(COD)]₂ (**1**) con HF y diversas fosfinas^{77,78} (Esquema I.21). Estos complejos fueron elegidos debido a la posibilidades sintéticas que ofrece la presencia del ligando COD, ya que es susceptible de ser sustituido por ligandos tales como CO, isocianuros o fosfinas.

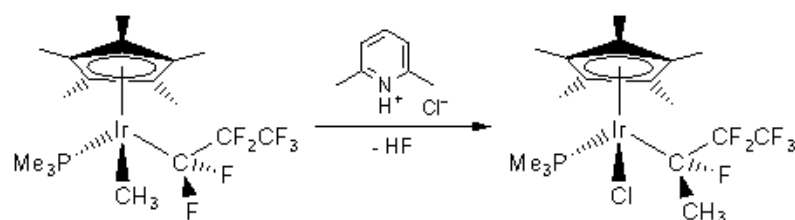


Esquema I.21. Síntesis de los fluorocomplejos empleados como productos de partida.

Adicionalmente, nos planteamos si era posible obtener perfluoroalquil-complejos sin necesidad de utilizar fluoro-complejos como productos de partida, para lo cual se utilizó la reacción del hidroxocomplejo [Rh(μ-OH)(COD)]₂ (**1**) con Me₃SiR_F en presencia de fosfinas o XyNC.

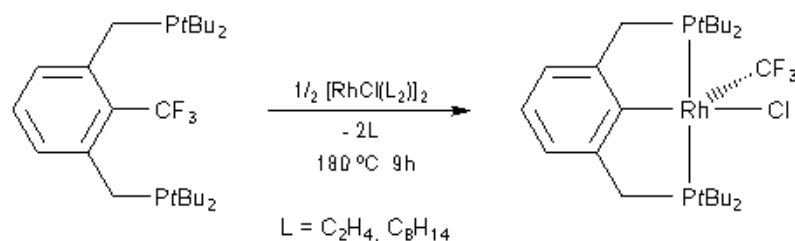
Finalmente, nos planteamos la síntesis de ciclopentadienil-complejos de Rh(III) con un ligando perfluoroalquilo y otro R (R = alquilo, alqueno, alquino o arilo) unidos al mismo metal. Si bien no se ha descrito ningún ejemplo de este tipo de compuestos con Rh, sí son conocidos en el caso de Ir(III), y presentan una reactividad interesante (Esquema I.22).^{30-32,79,80} Estos complejos de Ir(III) se han preparado por reacción de los fluoro-complejos [Ir(η⁵-Cp*)(F)(R_F)(PMe₃)] con ZnMe₂.⁸⁰ Sin embargo, en el caso de rodio, no sólo no se conocen fluoro-complejos con el ligando Cp o Cp*, sino que se han descrito muy pocos fluoro-

complejos de Rh(III),⁸¹⁻⁸³ de los cuales sólo un pequeño grupo son fluoro-complejos organometálicos.⁸¹



Esquema I.22. Activación C(α)-F diastereoselectiva en un complejo de Ir(III) con sendos ligandos R_y y R_F.

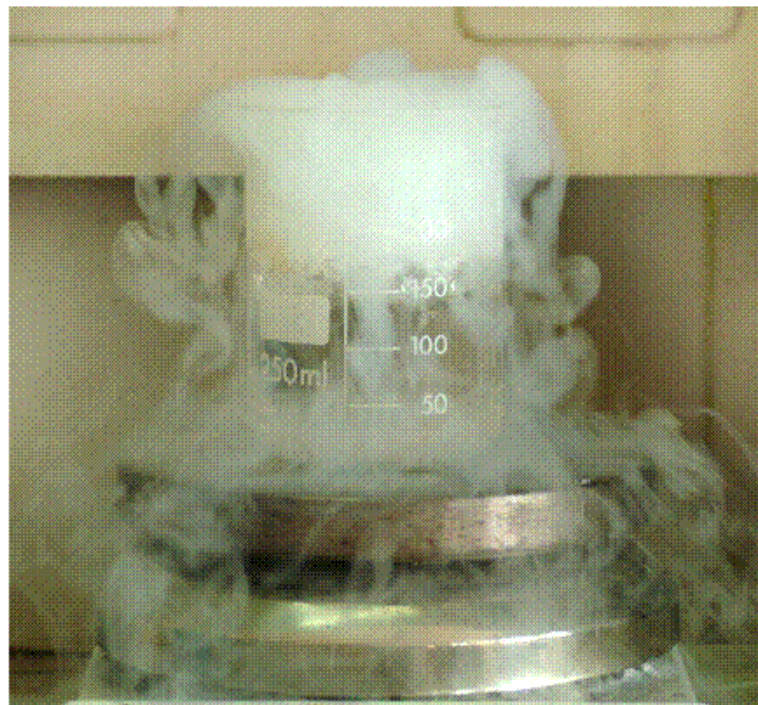
Por tanto, nos propusimos la síntesis de nuevos fluoro-complejos de Rh(III) con el ligando Cp* y el estudio de su reactividad frente a Me₃SiR_F con el objetivo de obtener complejos de Rh(III) del tipo [Rh(η⁵-Cp*)(R_F)(R)L], en condiciones suaves. Cabe destacar que previamente a la realización de este trabajo tan sólo se conocía un precedente de un perfluoroalquil-aryl-complejo de Rh(III), obtenido por adición oxidante de un compuesto del tipo Ar-CF₃ a un complejo de Rh(I) en condiciones energéticas.⁷²



Esquema I.23. Síntesis del primer trifluorometil-aryl-complejo de Rh(III).

Por otro lado, intentamos también obtener nuevos complejos de Rh(III) con ligandos R_F por adición oxidante sobre pentametilciclopentadienil-complejos de Rh(I) del tipo [Rh(η⁵-Cp*)(L)(L')] (L = CO, C₂H₄; L' = fosfina). Si bien en la mayor parte de los casos obtuvimos mezclas complejas, en la reacción de [Rh(η⁵-Cp*)(C₂H₄)(PMe₃)] con C₆F₅I se aisló un complejo inesperado, resultado del ataque del C₆F₅I sobre el etileno coordinado, como se verá más adelante.

II. SÍNTESIS



En esta primera parte de la discusión de resultados, se recoge la síntesis y el estudio de la reactividad de los complejos obtenidos. La caracterización de dichos complejos mediante distintas técnicas instrumentales se recoge en la siguiente sección.

I.A. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE Rh(I).

El método utilizado para la formación del enlace Rh-perfluoroalquilo ha sido la reacción de fluoro- o hidroxocomplejos de Rh(I) con perfluoroalquiltrimetilsilanos (Me_3SiR_F). A partir de los complejos obtenidos se han sintetizado otros derivados por reacciones de adición o sustitución de ligandos, así como por adición oxidante.

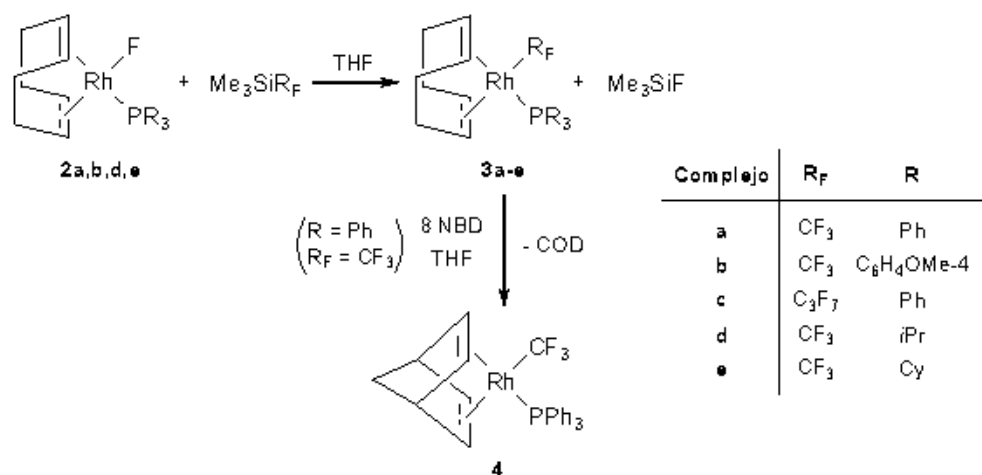
I.A.1. Reacciones de fluoro o hidroxocomplejos de Rh(I) con perfluoroalquil trimetilsilanos.

I.A.1.1. Síntesis de complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{dieno})(\text{PR}_3)]$.

Los fluoro-complejos de Rh(I) $[\text{RhF}(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**2a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**2b**), *i*Pr (**2d**), Cy (**2e**))⁷⁸ reaccionan con Me_3SiR_F ($\text{R}_F = \text{CF}_3$, *n*- C_3F_7) para dar Me_3SiF y los perfluoroalquil-complejos $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$, $\text{R} = \text{Ph}$, (**3a**),⁷⁷ $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**3b**), *i*Pr (**3d**), Cy (**3e**); $\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**3c**)) (esquema II.1) como productos mayoritarios, de los cuales sólo **3a** y **3c** han podido ser aislados. A continuación se describen con detalle los experimentos realizados.

La formación de los complejos **3a-c** y Me_3SiF tiene lugar de manera prácticamente cuantitativa en pocos minutos, tal como se ha observado en reacciones llevadas a cabo en tubo de RMN (THF con capilar de D_6 -Acetona, o C_6D_6). **3a** y **3c** se aislaron puros como sólidos naranja sensibles al aire y fueron caracterizados espectroscópicamente y analíticamente. Además, la estructura de **3a** ha sido determinada por difracción de rayos X (Apartado III.A, Figura III.A.1).

Debido a su mayor sensibilidad al aire, no se ha podido obtener puro el complejo **3b**, ya que durante su aislamiento reacciona con el oxígeno residual para dar $P(O)(C_6H_4OMe-4)_3$ y otros productos sin identificar. No obstante, las disoluciones de **3b**, así como las de **3a** ó **3c**, obtenidos *in situ* pueden ser empleadas en posteriores reacciones, evitando así el tener que aislar los compuestos sensibles al aire.



Esquema II.1. Síntesis y reactividad de los complejos 3.

Las reacciones de **2d,e** con Me_3SiCF_3 son mucho más lentas que las de sus análogos con triaril fosfinas. Mediante reacciones llevadas a cabo en tubo de RMN (C_6D_6) se ha determinado que, al cabo de 24 horas, las relaciones trifluorometilcomplejo/fluorocomplejo son de 2:1 y 3:2 para las mezclas **2d/3d** y **2e/3e**, respectivamente. Además, se observan varios productos de descomposición cuya concentración aumenta al transcurrir el tiempo. Entre estos productos sólo se han podido identificar los complejos *trans*- $[RhF(CO)(PR_3)_2]$ ($R = iPr$ o Cy) por comparación de sus datos de RMN con los descritos en la bibliografía.⁸⁴ Los compuestos **2d,e** no han podido ser separados de las mezclas de reacción.

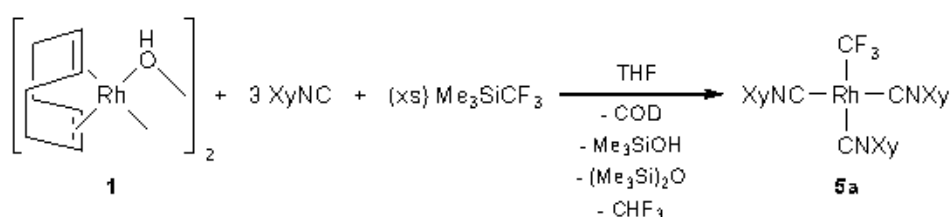
La presencia de Me_3SiF en las reacciones de **3a-e** con Me_3SiCF_3 ha sido observada en los espectros de RMN de las mezclas de reacción (1H : doblete a 0.02 ppm, $^3J_{FH} = 6.9$ Hz; ^{19}F : decaplete a -157.6 ppm, $^3J_{FH} = 7.6$ Hz⁸⁵).

Por reacción entre $[Rh(CF_3)(COD)(PPh_3)]$ (**3a**) y un exceso de norbornadieno se produce el intercambio de 1,5-ciclooctadieno por norbornadieno, para dar el complejo $[Rh(CF_3)(NBD)(PPh_3)]$ (**4**), que fue caracterizado espectroscópicamente, así como por análisis elemental. La

utilización de un exceso de norbornadieno es necesaria para obtener **4** puro, ya que por tratamiento de **3a** con una cantidad equimolar de norbornadieno se forma una mezcla 1:7 de **3a** y **4**.

I.A.1.2. Síntesis de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$.

Por reacción de $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$ ⁸⁶ (**1**) con XyNC y Me_3SiCF_3 (Esquema II.2) se forma el complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**), además de otros productos sin identificar que contienen el ligando isocianuro y cuya proporción relativa disminuye si la reacción se realiza añadiendo **1** en pequeñas porciones sobre una mezcla de XyNC y Me_3SiCF_3 . Aún así, **5a** ha de ser purificado por cristalización, obteniéndose con rendimientos moderados. Además, en la reacción se forma COD, CHF_3 , Me_3SiOH y $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, que se detectaron realizando la reacción en tubo de RMN (C_6D_6). Los dos últimos aparecen en el espectro de RMN de ^1H como singletes a 0.10 y 0.12 ppm, respectivamente, y su presencia se confirmó mediante un análisis por GC/MS de la mezcla de reacción. La presencia de CHF_3 se detectó en los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F , y debe proceder de la reacción entre Me_3SiOH y el exceso de Me_3SiCF_3 , que origina a su vez $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$.



Esquema II.2. Síntesis del complejo **5a**

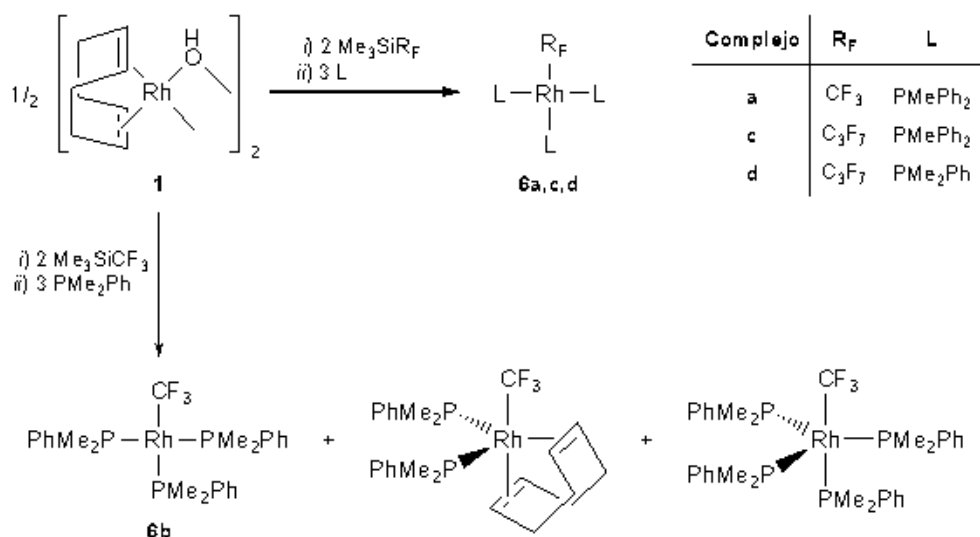
Es destacable que, a diferencia de las síntesis previamente publicadas de trifluorometil-complejos empleando Me_3SiCF_3 ,^{45,67,68,77,87} la formación de **5a** tiene lugar sin la presencia de iones fluoruro que actúan como activadores del silano,^{66,88} siendo éste el primer ejemplo de la formación de un perfluoroalquil-complejo a partir de un hidroxio-complejo.

El complejo **5a** fue caracterizado espectroscópicamente, así como mediante análisis elemental. Es un sólido amarillo que presenta una notable estabilidad al aire, al contrario que los complejos **3a-c** que acabamos de describir,

o de *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (**7a**) y [Rh(CF₃)(CNXy)₃(PPh₃)] (**9a**), que se describen más adelante.

I.A.13. Síntesis y reactividad de perfluoroalquil-complejos de Rh(I) con ligandos fosfina, [Rh(R_F)(PMe_xPh_{3-x})₃] (x = 1 ó 2).

La reacción en THF de [Rh(μ-OH)(COD)]₂ (**1**) con Me₃SiR_F y PMePh₂ o PMe₂Ph, en relación molar 1:4:6, da lugar a la formación de [Rh(R_F)(PMe_xPh_{3-x})₃] (R_F = CF₃, x = 1 (**6a**), x = 2, (**6b**); R_F = *n*-C₃F₇, x = 1 (**6c**), x = 2 (**6d**)) (Esquema II.3). Además, al igual que en la síntesis de **5a**, en las mezclas de reacción se detectó COD libre, (Me₃Si)₂O y CHF₃ (o CHF₂CF₂CF₃)[†] mediante espectroscopia de RMN y GC/MS.



Esquema II.3. Síntesis de los complejos 6.

Por otro lado, no se observa reacción alguna cuando se trata **1** con Me₃SiCF₃ en C₆D₆, lo que sugiere que la formación de **6a-d** tendría lugar por reacción de Me₃SiCF₃ con la especie intermedia [Rh(OH)(fosfina)(COD)].

[†] Datos de RMN:⁸⁹

CHF₃: ¹H RMN (δ): 5.79 (q, ²J_{FH} = 79.3 Hz).
¹⁹F RMN (δ): -78.2 (d).

CHF₂CF₂CF₃: ¹H RMN (δ): 5.21 (tt, ²J_{FH} = 51.7, ³J_{FH} = 4.6 Hz).
¹⁹F RMN (δ): -82.5 (t, J_{FF} = 7.1 Hz, CF₃), -132.8 (m, CF₂), -137.7 (dm, CHF₂).

Los intentos de aislar **6a** por evaporación del disolvente y los productos volátiles y posterior agitación con Et₂O del sólido resultante, dieron lugar a una mezcla de **6a**, óxido de fosfina y el peroxo-complejo [Rh(CF₃)(η²-O₂)(PMePh₂)₃] (**24**) (ver Apartado II.B.1.3.1). Un resultado similar se obtuvo para **6b**. En vista de las dificultades que entrañaba el aislamiento de los complejos **6a-d**, se estudió su reactividad utilizando disoluciones de los complejos generados *in situ*.

Los complejos fueron caracterizados por espectroscopia de RMN, siendo sus espectros los esperados para una geometría plano cuadrada. Los espectros de RMN de ¹⁹F y ³¹P{¹H} de **6a**, **6c** y **6d** generados *in situ* indican que son prácticamente los únicos complejos de Rh presentes en las mezclas de reacción, incluso cuando se emplea un exceso de fosfina. Sin embargo, cuando **6b** se genera *in situ*, en los espectros de RMN de ¹H, ¹⁹F y ³¹P{¹H} de la mezcla de reacción se observan, además de las señales correspondientes a **6b**, otras que se asignan a los complejos pentacoordinados [Rh(CF₃)(COD)(PMe₂Ph)₂] y [Rh(CF₃)(PMe₂Ph)₄] (Esquema II.3). La proporción entre los tres productos depende de la relación inicial PMe₂Ph:Rh. Cuando esta relación es igual a dos, el producto mayoritario es [Rh(CF₃)(COD)(PMe₂Ph)₂], cuando es igual a tres, el producto mayoritario es **6b**, y cuando es igual a cuatro, el producto mayoritario pasa a ser [Rh(CF₃)(PMe₂Ph)₄]. Los estudios de RMN a temperatura variable indican que los tres complejos se encuentran en equilibrio. Una descripción más detallada de estos estudios se encuentra en el Apartado III.C.7.

En adelante, cuando se hable de **6b**, nos referiremos a la mezcla obtenida al llevar a cabo la reacción en relación molar PMe₂Ph:Rh = 3:1. Como veremos más adelante, esta mezcla se comporta en reacciones de adición de ligandos o de adición oxidante como si contuviese únicamente el complejo **6b**.

I.A.2. Síntesis de perfluoroalquil-complejos de Rh(I) por reacciones de sustitución o adición de ligandos.

En el siguiente apartado se recogen los resultados del estudio de la reactividad de los perfluoroalquil-complejos preparados frente a distintas moléculas insaturadas. Los objetivos que nos planteamos fueron el estudio de

nuevas reacciones en las que pudiese tener lugar la formación de enlaces C–C con participación del grupo R_F o la ruptura de enlaces C–F, así como la obtención de nuevos tipos de perfluoroalquil-derivados de Rh.

I.A.2.1. Reactividad de $[Rh(R_F)(COD)(PR_3)]$ frente a isocianuros o CO.

Se ha estudiado la reactividad de los complejos $[Rh(R_F)(COD)(PR_3)]$ ($R_F = CF_3$, $R = Ph$, (**3a**), C_6H_4OMe-4 (**3b**); $R_F = n-C_3F_7$, $R = Ph$ (**3c**)) frente a isocianuros y CO. Estos reactivos son capaces de formar complejos estables con metales en bajos estados de oxidación debido a su carácter dador σ y aceptor π . Además, frecuentemente frente a algunos complejos organometálicos se insertan en el enlace metal–C.

I.A.2.1.1. Reacciones con isocianuros.

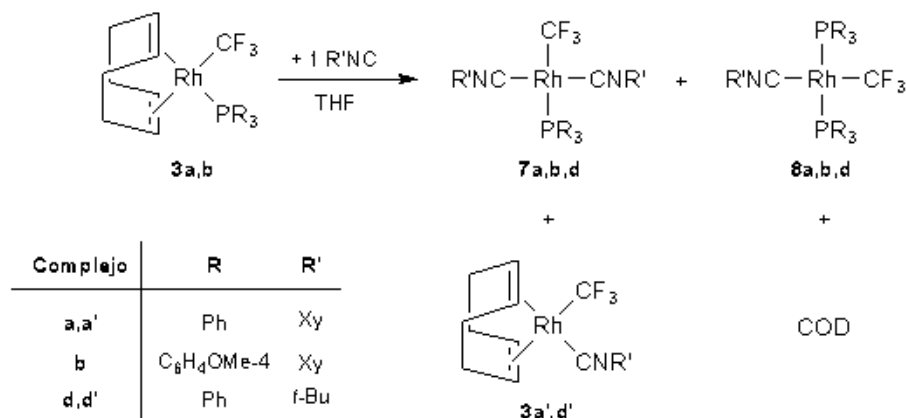
Los resultados del estudio de la reactividad de los complejos anteriormente citados frente al xililisocianuro ($XyNC$) y al *t*-BuNC muestran que los productos obtenidos en los diferentes experimentos varían notablemente con la relación trifluorometil-complejo/isocianuro empleada.

I.A.2.1.1.a. Reacciones en relación molar 1:1.

Cuando los complejos **3a,b** se hacen reaccionar con un equivalente de $XyNC$ o *t*-BuNC en tubo de RMN (C_6D_6 , temperatura ambiente), se obtienen sendas mezclas de productos en las que los productos mayoritarios son, respectivamente, los complejos *trans*- $[Rh(CF_3)(CNR')_2(PR_3)]$ ($R' = Xy$, $R = Ph$ (**7a**), C_6H_4OMe-4 (**7b**); $R' = t-Bu$, $R = Ph$ (**7d**)) (Esquema II.4). A pesar de que las mezclas no pudieron ser separadas, se ha determinado inequívocamente la presencia de **7a**, **7b** y **7d** en ellas, pues estos complejos han sido aislados en las reacciones de **3a,b** con $XyNC$ o *t*-BuNC, en relación molar 1:2 (Apartado siguiente).

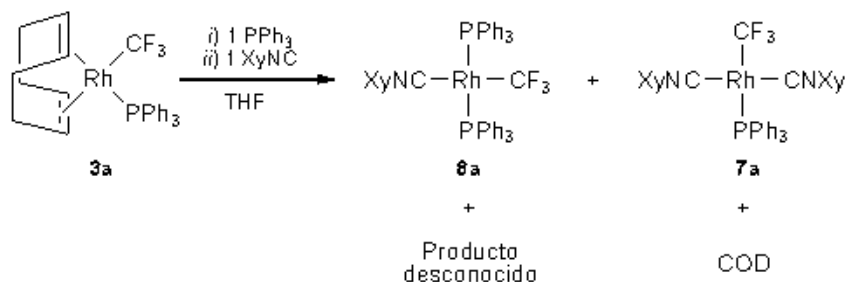
Se hallan también presentes en la mezcla de reacción producto de partida sin reaccionar y otros dos complejos, para los que se proponen las estructuras *trans*- $[Rh(CF_3)(CNR')(PR_3)_2]$ ($R' = Xy$, $R = Ph$ (**8a**), $R = C_6H_4OMe-4$ (**8b**); $R' = t-Bu$, $R = Ph$ (**8d**)) y $[Rh(CF_3)(COD)(CNR')]$ ($R' = Xy$ (**3a'**), *t*-Bu (**3d'**)). En la

reacción de **3a** con $XyNC$, la relación molar determinada por integración del espectro de ^{19}F RMN (Apartado III.C.2, Figura III.C.4) es $3a/7a/8a/3a' = 4/8/1/2$. En los otros dos casos las relaciones molares son similares.



Esquema II.4. Reactividad de los complejos **3a,b** con un equivalente de isocianuro.

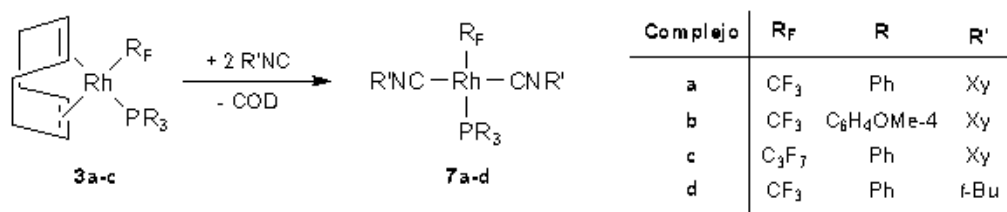
Hemos intentado preparar el complejo **8a** por reacción entre de cantidades equimolares de **3a**, PPh_3 y $XyNC$ (Esquema II.5). Sin embargo, aunque el producto principal de la reacción es **8a**, se obtiene también el complejo **7a** y otro producto desconocido en baja concentración. La mezcla no ha podido ser separada.



Esquema II.5. Reacción de **3a** con PPh_3 y $XyNC$ en cantidades equimolares.

I.A.2.1.1.b. Reacciones en relación molar 1:2.

La reacción de los complejos **3a-c** con $XyNC$ o $t-BuNC$ en relación molar 1:2 da lugar a la sustitución del dieno coordinado por dos ligandos isocianuro para dar los complejos $trans-[Rh(R_F)(CNR')_2(PR_3)]$ ($R_F = CF_3$, $R' = Xy$, $R = Ph$ (**7a**), C_6H_4OMe-4 (**7b**); $R' = t-Bu$, $R = Ph$ (**7d**); $R_F = n-C_3F_7$, $R' = Xy$, $R = Ph$ (**7c**)) (Esquema II.6). Realizando estas mismas reacciones en tubo de RMN (C_6D_6) se ha comprobado que los complejos $trans-[Rh(R_F)(CNXy)_2(PR_3)]$ (**7a-d**) son prácticamente los únicos productos de reacción, junto con COD.

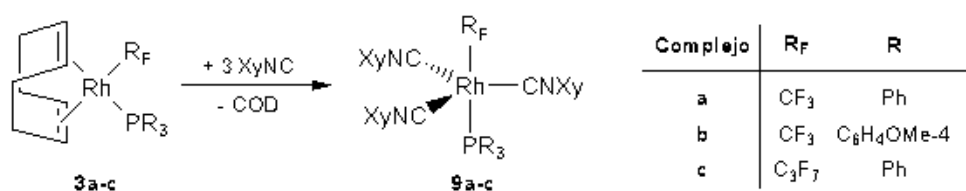


Esquema II.6. Formación de los complejos 7a-d.

Los complejos **7a,c,d** se aíslan en buenos rendimientos y se han caracterizado tanto espectroscópicamente como analíticamente. Además, se ha resuelto la estructura cristalina de **7a** por difracción de rayos X (Apartado III.A, Figura III.A.2). Aunque la reacción que conduce a **7b** sólo produce este complejo, no se ha conseguido aislar puro, ya que su reactividad frente a O₂ es tan elevada que, incluso manipulándolo en atmósfera de nitrógeno, sólo es posible aislar una mezcla de **7b** y [Rh(CF₃)(η²-O₂)(CNXy)₂{P(C₆H₄OMe-4)₃}] (**20b**) (ver apartado II.B.1.1.1). La mayor reactividad de **7b** frente a O₂ respecto de **7a** podría deberse a que P(C₆H₄OMe-4)₃ es mejor dadora σ y peor aceptora π que PPh₃,⁹⁰ lo que daría lugar a una mayor densidad electrónica en el centro metálico de **7b** que, por tanto, se oxidaría con mayor facilidad.

I.A.2.1.1.c. Reacción en relación molar 1:3.

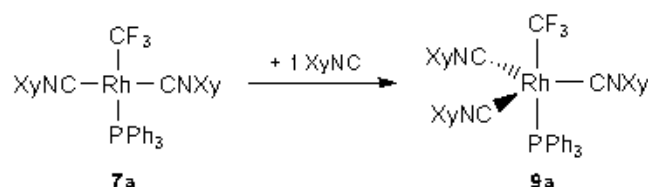
Por reacción de los complejos **3a-c** con XyNC en relación molar 1:3 se obtienen los complejos pentacoordinados [Rh(R_F)(CNXy)₃(PR₃)] (R_F = CF₃, R = Ph (**9a**), C₆H₄OMe-4 (**9b**); R_F = *n*-C₃F₇, R = Ph (**9c**)) (Esquema II.7).



Esquema II.7. Formación de los complejos 9a-c.

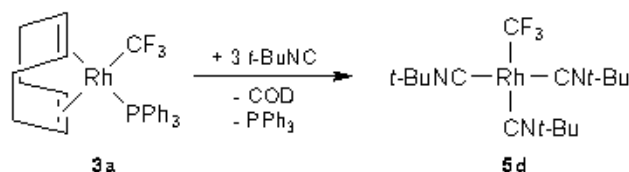
Los complejos **9a-c** se aíslan con buenos rendimientos y se han caracterizado tanto espectroscópicamente como analíticamente. Además, en el caso de **9a**, se ha resuelto su estructura cristalina por difracción de rayos X (Apartado III.A, Figura III.A.3).

Como hemos comprobado que la formación de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**) también tiene lugar por tratamiento del complejo **7a** con un equivalente de XyNC (Esquema II.8), es razonable suponer que éste es un intermedio en la formación de **9a**.



Esquema II.8. Síntesis alternativa de 9a a partir de 7a.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente de la mezcla de reacción entre **3a** y tres equivalentes de *t*-BuNC están de acuerdo con la formación de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})_3]$ (**5d**). Así, en el espectro de RMN de ^{19}F se observa un doblete a -9.4 con $^2J_{\text{RhF}} = 23.9$ Hz, que es muy similar a la señal correspondiente a **5a**. Sin embargo, en los intentos de aislar dicho complejo se observó la pérdida de isocianuro al evaporar el disolvente, dando lugar a una sustancia aceitosa, que no pudo ser caracterizada, pues sus espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran señales muy anchas, incluso a bajas temperaturas.



Esquema II.9. Reacción de 3a con t-BuNC en relación molar 1:3.

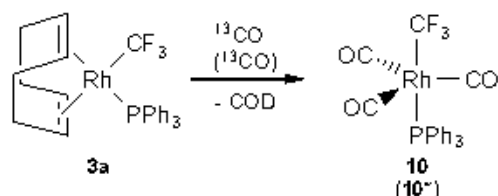
I.A.2.1.1.d. Reacción en relación molar menor que 1:3.

Se ha estudiado también la reactividad del complejo **3a** frente al XyNC con relaciones molares menores que uno a tres, y se ha observado que se forma sólo el complejo **9a**, a pesar del exceso de XyNC .

I.A.2.1.2. Reacción con CO.

La reacción de **3a** con CO en tubo de RMN (C_6D_6) conduce a la formación de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]$ (**10**). Sin embargo, los intentos de aislar **10** dieron lugar

a mezclas de compuestos que no pudieron ser identificados ni separados debido, probablemente, a su baja estabilidad. La presencia de tres ligandos CO equivalentes en **10** se confirmó mediante el estudio por espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo que se obtiene usando ^{13}CO , **10*** (Apartado III.C.5).



Esquema II.10. Reacción de **3a** con CO (y ^{13}CO).

I.A.2.2. Reactividad de *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$.

Como acabamos de ver, el complejo *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) presenta una elevada reactividad. Así, como se comentará más adelante (Apartado II.B.1.1.1, Esquema II.19), es oxidado fácilmente por el oxígeno para dar el peroxo-complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**20a**), a la vez que es capaz de adicionar otro ligando XyNC para dar el complejo pentacoordinado de Rh(I) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**). Con estos antecedentes nos propusimos estudiar la reactividad de **7a** frente a distintos tipos de reactivos, con el objetivo principal de determinar si la unidad Rh-CF₃ se ve implicada en alguna de las reacciones.

Se llevó a cabo la reacción de **7a** con reactivos nucleófilos tales como NH₃, piridina o MeO⁻ con el objeto de ver si son capaces de atacar al CF₃ desplazando al anión F⁻ o de coordinarse al metal, pero en ningún caso se observó reacción a temperatura ambiente.

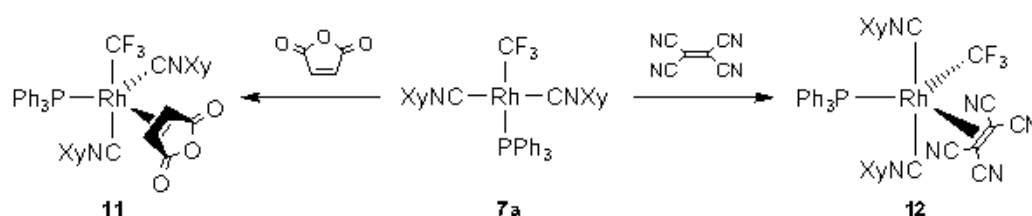
Tampoco se observó reacción frente a haluros de arilo capaces de dar reacciones de adición oxidante, como PhI o C₆F₅Br. Por otro lado, se intentó obtener un nitrosil-complejo por reacción con agentes dadores de NO⁺ como son NOBF₄ y Diazald (*N*-metil-*N*-nitroso-4-toluenosulfonamida), pero se obtuvieron mezclas complejas que no pudieron ser caracterizadas.

Los reactivos insaturados dieron un resultado variable, en función de su naturaleza. Así, no hubo reacción con disulfuro de carbono, etileno, norborneno, fumarato de dimetiló, fenilacetileno, bis(trimetilsilil)acetileno o perfluoro

propeno. Los alquinos con sustituyentes electroaceptores, como metil propiolato o metil fenilpropiolato, condujeron a mezclas complejas que no se pudieron caracterizar. En el caso del acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD), se obtuvo una mezcla de dos productos mayoritarios que no pudo ser resuelta. Sin embargo, las reacciones con anhídrido maleico, tetracianoetileno, dióxido de azufre y monóxido de carbono dieron lugar a complejos que pudieron ser caracterizados. En los siguientes apartados damos cuenta de estos últimos resultados, así como de las reacciones de **7a** con peróxido de hidrógeno y ácido trifluoroacético.

I.A.2.2.1. Reacciones con anhídrido maleico y tetracianoetileno.

La reacción de **7a** con AM (anhídrido maleico) o TCNE (tetracianoetileno) da lugar a los complejos pentacoordinados $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (L = AM (**11**), TCNE (**12**)) (Esquema II.11), que han sido aislados con buenos rendimientos y caracterizados espectroscópicamente mediante análisis elemental y por difracción de rayos X. Presentan una geometría bipiramidal trigonal distorsionada (Figuras III.A.4 y III.A.5) y sus configuraciones son diferentes (Esquema II.11), ya que, mientras que en **12** los ligandos XyNC se sitúan en *trans* como en **7a**, en **11** se disponen en *cis*. Los detalles de estas estructuras se comentarán en la discusión estructural (Apartado III.A). Cabe destacar que los complejos **11** y **12** no se ven afectados por la presencia de exceso de olefina en el medio de reacción, ni tampoco por calentamiento a 70 °C durante toda una noche.

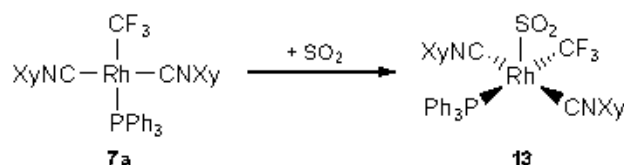


Esquema II.11. Reacción de **7a** con olefinas sustituidas.

I.A.2.2.2. Reacción con SO_2 .

Cuando se burbujea SO_2 a través de una disolución de **7a**, se forma instantáneamente el complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{SO}_2)]$ (**13**), que se aisló con un rendimiento alto y fue caracterizado espectroscópicamente y por análisis

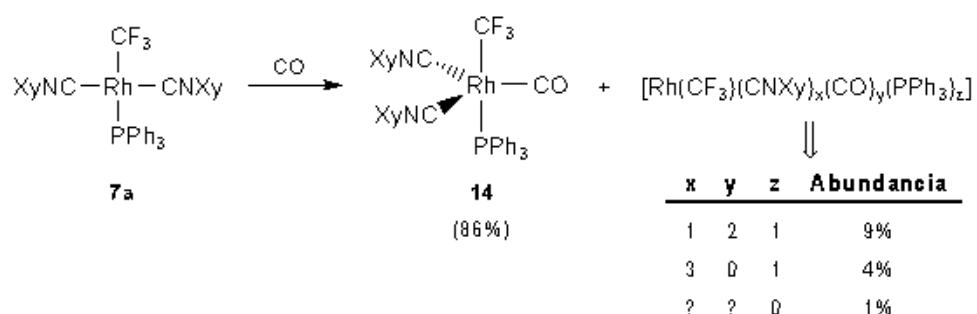
elemental. Su estructura cristalina fue resuelta por difracción de rayos X (Apartado III.A, Figura III.A.6), mostrando que el ligando SO₂ se coordina a través del átomo de azufre al centro metálico, que se encuentra en un entorno piramidal cuadrado.



Esquema II.12. Síntesis de 13.

I.A.2.2.3. Reacción con CO.

Cuando la reacción de **7a** con CO se lleva a cabo en tubo de RMN (C₆D₆), se observa la formación de una mezcla de complejos (Esquema II.13) en la que se determinó, a partir de sus datos espectroscópicos (ver discusión de Análisis Estructural), que el producto mayoritario es [Rh(CF₃)(CNXy)₂(CO)(PPh₃)] (**14**) y que los productos minoritarios poseen composiciones del tipo [Rh(CF₃)(CNXy)_x(CO)_y(PPh₃)_z], como se refleja en el Esquema II.13. Al igual que sucedía con [Rh(CF₃)(CO)₃(PPh₃)] (**10**), no se pudo aislar ninguno de los componentes de la mezcla, debido a la facilidad con la que pierden CO cuando se evapora el disolvente.



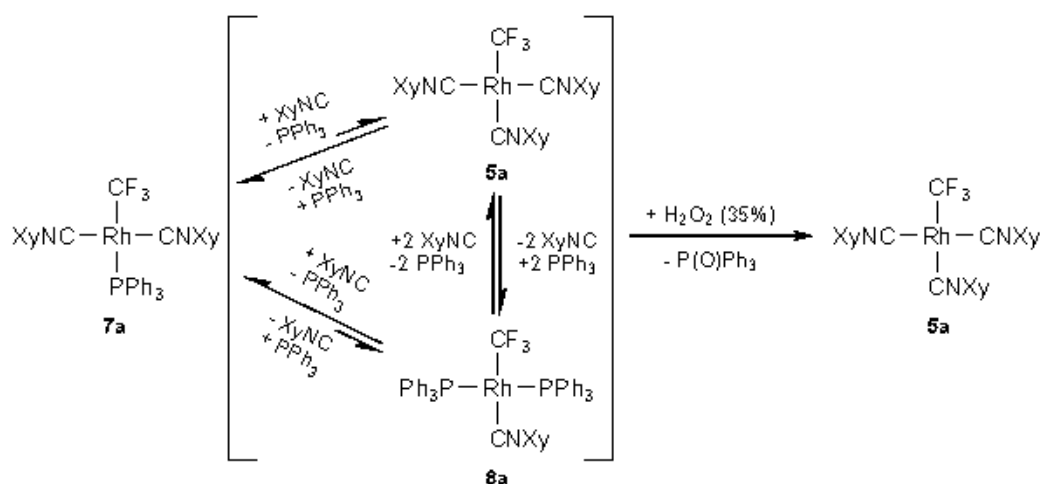
Esquema II.13. Reacción de 7a con CO.

I.A.2.2.4. Reacción con H₂O₂.

Se estudió la reacción con H₂O₂ para determinar si en estas condiciones se formaban peroxo-complejos similares a **20a** o bien otras especies oxidadas. Sin

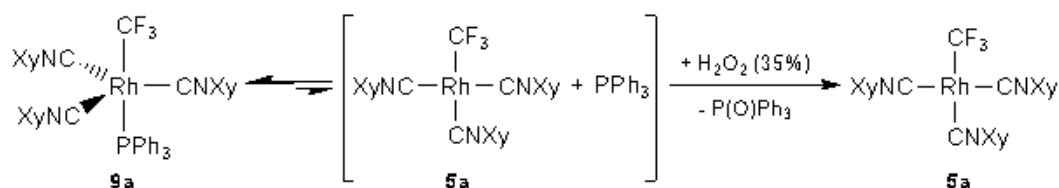
embargo, cuando el complejo **7a** se hace reaccionar en un tubo de RMN (C_6D_6) con H_2O_2 (35%), se observan como productos principales de reacción $[Rh(CF_3)(CNXy)_3]$ (**5a**), $P(O)Ph_3$, junto con **7a** y otros productos que no se pudieron identificar.

Según se explicará más adelante (Apartado III.C.3), en disolución el complejo **7a** se haya en equilibrio con trazas de los complejos **5a** y **8a** (Esquema II.14), como consecuencia de la disociación y re-coordinación de los ligandos PPh_3 y $XyNC$. La presencia en el medio de H_2O_2 oxidaría la PPh_3 disociada a $P(O)Ph_3$, inhibiendo así la formación de **8a** y, por tanto, favoreciendo la formación de **5a**.



Esquema II.14. Formación de **5a** a partir de los equilibrios en disolución de **7a**.

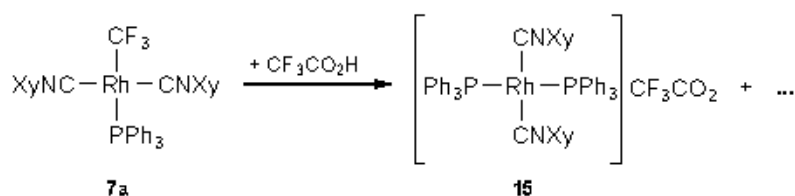
Debido a que **9a** contiene tres ligandos $XyNC$, y a que, como se verá más adelante (Apartado III.C.4), en disolución se encuentra parcialmente disociado para dar **5a** y PPh_3 (Esquema II.15), se intentó obtener **5a** puro de una manera alternativa, a partir del complejo **9a** y H_2O_2 . De este modo, se obtienen **5a** y $P(O)PPh_3$, pero con rendimientos de moderados a bajos, y con poca reproducibilidad.



Esquema II.15. Síntesis alternativa de **5a** a partir de **9a**.

I.A.2.2.5. Reacción con CF₃CO₂H.

Se estudió la reacción de **7a** con CF₃CO₂H con el objetivo de ver si tenía lugar la protonólisis del enlace C–F. Sin embargo, cuando el complejo **7a** reacciona con un equivalente de CF₃CO₂H en C₆D₆, todo el producto de partida se consume en unos pocos minutos y precipita el complejo *trans*-[Rh(CNXy)₂(PPh₃)₂]CF₃CO₂ (**15**) (Esquema II.16) como un sólido cristalino amarillo con bajo rendimiento (18%).



Esquema II.16. Reacción de 7a con CF₃CO₂H.

Este complejo fue identificado espectroscópicamente y mediante una síntesis independiente utilizando una modificación de un método previamente descrito, a partir de *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], XyNC y (NH₄)(CF₃CO₂).⁵²

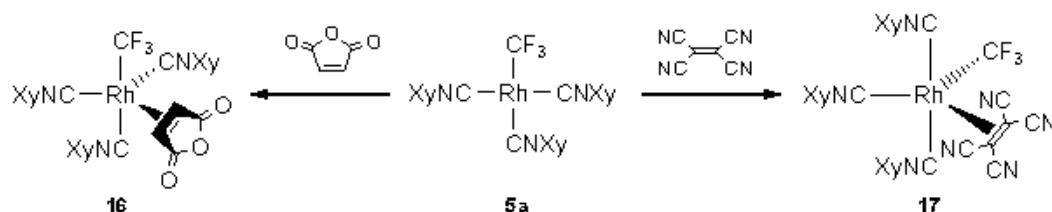
El espectro de RMN de ¹⁹F del sólido amarillo muestra, además de la señal del anión CF₃CO₂⁻, dos señales poco intensas a -140.7 y -154.7 ppm correspondientes a los aniones SiF₅⁻⁹¹ y BF₄⁻⁹² respectivamente, que probablemente provienen del ataque del HF generado en la reacción al vidrio del tubo de reacción.⁹¹ El espectro de RMN de ¹⁹F de las aguas madres muestra, en el rango donde suelen aparecer las señales correspondientes al grupo Rh–CF₃ (desde 24 hasta -17 ppm), al menos 25 señales que no pudieron ser asignadas. Además, no se detectó por espectroscopia de RMN de ¹H o ¹⁹F la presencia de CHF₃ en la mezcla de reacción, ni tampoco señales correspondientes a fluoro-complejos de Rh. Por tanto, la pérdida del grupo CF₃ no parece tener lugar por formación de CHF₃ ni por migración del flúor sobre el metal. Los indicios de la presencia de HF en la reacción indican que en la reacción de **7a** con CF₃CO₂H podría tener lugar la protonólisis del enlace C–F adyacente al metal. Desgraciadamente, debido a la complejidad de la reacción, no ha sido posible realizar un estudio más detallado del proceso.

I.A.2.3. Reactividad de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$.

De manera análoga al estudio de la reactividad de **7a** y con el mismo fin, se ha investigado la reactividad del complejo **5a**.

I.A.2.3.1. Reacciones con anhídrido maleico y tetracianoetileno.

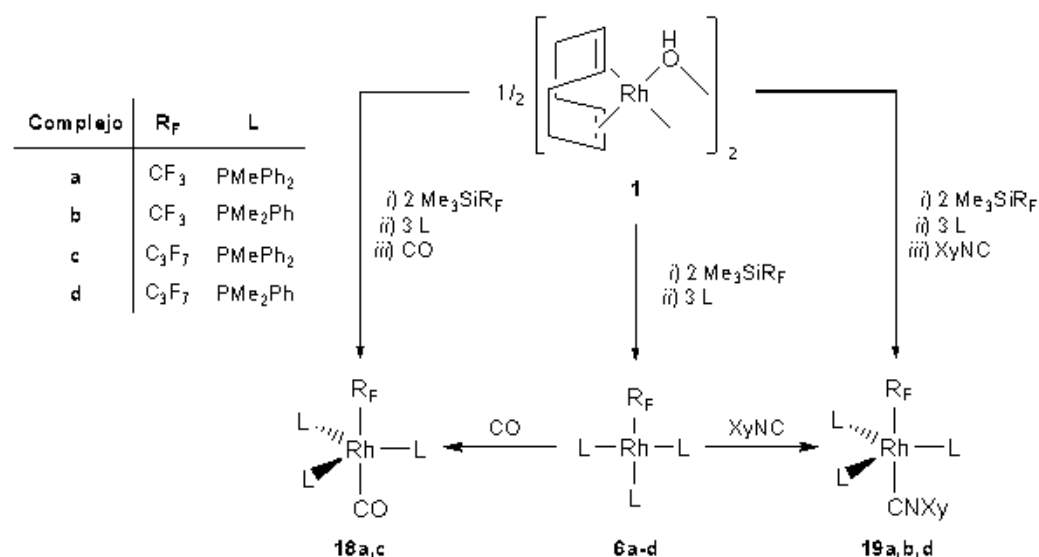
Al igual que sucedía con **7a**, la reacción de **5a** con AM o TCNE da lugar a los complejos pentacoordinados $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{AM}$ (**16**) y TCNE (**17**)), que fueron caracterizados por medio de sus datos espectroscópicos y analíticos. Sin embargo, dado que no fue posible obtener monocristales de ninguno de los dos complejos para la resolución de su estructura por difracción de rayos X, con los datos de los que se dispone no es posible descartar una estructura bipiramidal trigonal con distinta distribución de los isonitrilos en las posiciones ecuatoriales y axiales o bien estructuras de geometría piramidal cuadrada.



Esquema II.17. Reacción de **5a** con olefinas sustituidas.

I.A.2.4. Reactividad de $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ frente a CO o isocianuros.

Las reacciones de los complejos $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$ o $n\text{-C}_3\text{F}_7$; $x = 1$ ó 2) con CO o XyNC conducen a los complejos pentacoordinados $[\text{Rh}(\text{R}_F)\text{L}(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{R}_F = \text{CF}_3$, $x = 1$ (**18a**), $\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $x = 1$ (**18c**); $\text{L} = \text{XyNC}$, $\text{R}_F = \text{CF}_3$, $x = 1$ (**19a**), $x = 2$ (**19b**); $\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $x = 2$ (**19d**)). Estos complejos se obtienen fácilmente y con buenos rendimientos si a una disolución de $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$ (**1**) se añade Me_3SiR_F , fosfina y CO o XyNC de forma secuencial. Mientras que **18a,c** y **19a,b,d** son prácticamente los únicos productos de reacción en sus respectivas síntesis, el resto de combinaciones de R_F , L y fosfina dieron lugar a mezclas que no pudieron ser caracterizadas.



Esquema II.18 Síntesis de 18 y 19.

Estos complejos fueron caracterizados espectroscópicamente y por análisis elemental, y en el caso de **18a**, también mediante difracción de rayos X (Figura III.A.7). Los datos espectroscópicos de los complejos (Apartado III.C.8) están de acuerdo con la estructura cristalina de **18a**, que presenta una geometría bipiramidal trigonal con los tres ligandos fosfina en el plano ecuatorial.

I.B. PERFLUOROALQUIL-COMPLEJOS DE Rh(III).

A continuación se describe la síntesis de los perfluoroalquil-complejos de rodio(III) obtenidos a partir los derivados de rodio(I) anteriormente descritos, así como de los obtenidos a partir de precursores de Rh(III) con el ligando pentametil ciclopentadienilo.

I.B.1. Reacciones de adición oxidante sobre perfluoroalquil-complejos de Rh(I).

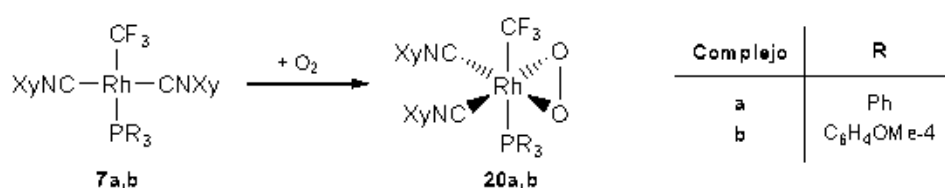
I.B.1.1. Reacción de adición oxidante sobre *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PR₃)] (R = Ph, C₆H₄OMe-4).

Se ha estudiado la reactividad de *trans*- [Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (**7a**) en

procesos de adición oxidante. Contrariamente a lo esperado, las reacciones con MeI, *n*-C₄F₉I o I₂ no son limpias y los complejos resultantes no pudieron ser aislados puros ni caracterizados.

I.B.1.1.1. Reacción con O₂.

Como ya se ha comentado anteriormente, los complejos **7a** y **7b** se oxidan fácilmente con el oxígeno atmosférico a los peroxo-complejos [Rh(CF₃)(η²-O₂)(CNXy)₂(PR₃)] (R = Ph, (**20a**), C₆H₄OMe-4 (**20b**)).



Esquema II.19. Reacción de los complejos **7a** y **7b** con O₂

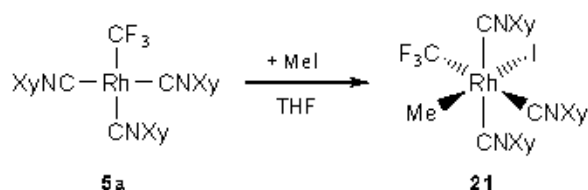
Ambos complejos han sido completamente caracterizados espectroscópicamente y analíticamente. Además, se ha conseguido resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X del complejo **20a** (Apartado III.A, Figura II.A.8), la cual confirma inequívocamente la presencia de la unidad Rh(η²-O₂). La formación de estos complejos parece ser irreversible,⁹³ ya que no se observa la regeneración de **7a** cuando una disolución del complejo **20a** en CDCl₃ se somete a vacío, ni tampoco cuando se hace reaccionar con un aceptor de oxígeno como PPh₃.

I.B.1.2. Reacciones de adición oxidante sobre [Rh(CF₃)(CNXy)₃].

A diferencia de *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (**7a**), el complejo [Rh(CF₃)(CNXy)₃] (**5a**) no reacciona con el oxígeno atmosférico. Esta diferencia puede atribuirse a la mayor relación (capacidad aceptora π)/(capacidad dadora σ) del XyNC con respecto a la de la PPh₃ en estos complejos, como se puede deducir a partir de las frecuencias asociadas a los modos ν(C≡N) de dichos complejos (ver discusión de IR, Apartado III.B). Por otro lado, mientras que en la reacción de **5a** con I₂ se obtiene una mezcla que no pudo ser resuelta, los reactivos como MeI o *n*-C₄F₉I conducen a productos aislables, como vamos a ver a continuación.

I.B.1.2.1. *Reacción con MeI.*

El complejo **5a** reacciona a temperatura ambiente con MeI para dar $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (**21**) con buen rendimiento.



Esquema II.20. Adición oxidante de MeI sobre 5a

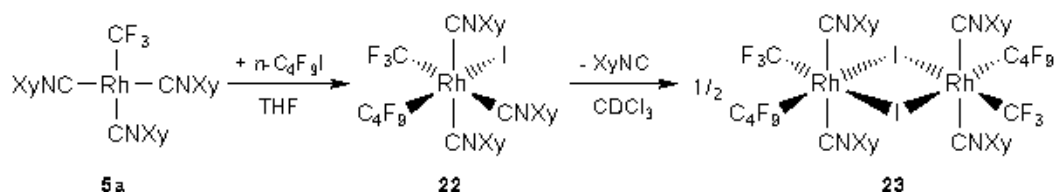
A diferencia de *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, que reacciona con MeI para dar el acil-complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$, resultado de la adición oxidante de MeI seguida de una inserción de CO en el enlace Rh–Me,⁷¹ en el caso de **5a** la inserción de XyNC para dar un iminoacil-complejo no tiene lugar. Sin embargo, en la adición de MeI sobre *trans*- $[\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ se obtiene el complejo $[\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.⁹⁴

El complejo **21** ha sido caracterizado tanto espectroscópicamente como analíticamente. También se ha llevado a cabo la determinación de su estructura por difracción de rayos X. No obstante, a pesar de que los datos cristalográficos obtenidos permitieron establecer de manera cualitativa la naturaleza y la configuración de **21**, la estructura no pudo ser refinada satisfactoriamente, debido al desorden existente entre las posiciones de los ligandos yodo y metilo. La disposición observada de los ligandos en torno al metal se muestra en el Esquema II.20, estando situados los tres ligandos XyNC en una configuración *mer* y los ligandos Me y I respectivamente en *trans*. Esta geometría es el resultado de una adición *trans* de MeI, como se comentará más adelante (Apartado II.B.1.3.2, Esquema II.26).

Cabe destacar que el espectro de RMN de ¹H de **21** está de acuerdo con la disposición *mer* para los tres ligandos XyNC observada en su estructura cristalina. Además, la presencia del enlace Rh–Me se confirmó por espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.

I.B.1.2.2. Reacción con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$.

El complejo **5a** también reacciona a temperatura ambiente con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ para dar con un rendimiento alto el complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(n\text{-C}_4\text{F}_9)\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (**22**), que ha sido caracterizado espectroscópicamente y por análisis elemental.



*Esquema II.21. Adición oxidante de $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ sobre **5a** y posterior dimerización de **22**.*

También en este caso el espectro de RMN de ^1H de **22** está de acuerdo con una disposición *mer* para los tres ligandos XyNC. Por otro lado, el espectro de RMN de ^{19}F muestra la presencia de los grupos CF_3 y $n\text{-C}_4\text{F}_9$ unidos al metal, acoplados con ^{103}Rh y entre sí.

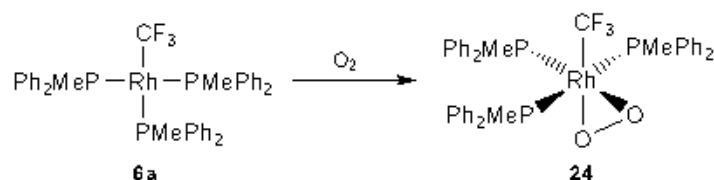
No fue posible crecer monocristales de **22** por difusión líquida lenta. Sin embargo, por evaporación lenta durante varios días de una disolución de **22** en CDCl_3 en un tubo de RMN, crecieron monocristales que fueron analizados por difracción de rayos X. Contrariamente a lo esperado, la estructura que se determinó fue la del complejo dinuclear $[\{\text{Rh}(\text{CF}_3)(n\text{-C}_4\text{F}_9)(\text{CNXy})_2\}_2(\mu\text{-I})_2]$ (**23**) (Apartado III.A, Figura III.A.9), en lugar de la de **22**. La formación de **23** a partir de **22** se explica mediante la disociación de un ligando XyNC seguida de dimerización por formación de dos puentes yodo. Sin embargo, ninguno de los intentos de sintetizar **23** realizados dio resultado. Así, los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F de **22** en CDCl_3 apenas cambian después de seis días a temperatura ambiente, y calentando la disolución a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 75 min lo único que se consiguió fue una mezcla de productos que no se pudo caracterizar. De igual manera, el tratamiento de **22** con $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ para promover la salida del ligando XyNC por formación de $[\text{AuCl}(\text{CNXy})]$ tampoco dio lugar a **23**. Asumiendo que la disposición relativa de los ligandos en **22** no varía durante la formación de **23**, la estructura cristalina de este último indica que en **22** los ligandos CF_3 y $n\text{-C}_4\text{F}_9$ se encuentran en disposición relativa *cis*, si bien no permite saber si en **22** el ligando yodo se encuentra en *trans* al grupo CF_3 o al $n\text{-C}_4\text{F}_9$, y por tanto si la adición oxidante sobre **5a** es *cis* o *trans*.

I.B.1.3. Reacciones de adición oxidante sobre $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($x = 1$ ó 2).

Debido a la presencia en los complejos $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ (**6a-d**) ($\text{R}_F = \text{CF}_3$ o $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $x = 1$ ó 2) de tres ligandos fosfina con fuerte carácter electrodonador, dichos complejos son muy sensibles frente a los reactivos capaces de dar adición oxidante, hasta el punto de ser inviable su aislamiento utilizando las técnicas de Schlenk en atmósfera de nitrógeno, ya que reaccionan rápidamente con trazas de oxígeno.

I.B.1.3.1. *Reacción con O_2 .*

Cuando una disolución del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**6a**) se burbujea con aire se obtiene el peroxo-complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**24**), que pudo ser aislado puro y caracterizado espectroscópicamente así como por análisis elemental.



Esquema II.22. Síntesis de 24 por oxidación de 6a.

De igual manera, cuando se burbujea una corriente de aire a través de una disolución del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**6b**) se forma el peroxo-complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, que fue identificado en los espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción pero no pudo ser aislado puro, por obtenerse siempre mezclado con otras impurezas de las que no pudo ser separado.

Cabe destacar que los intentos de obtener los correspondientes peroxo-complejos a partir de **6c,d** condujeron a mezclas complejas que no pudieron ser resueltas.

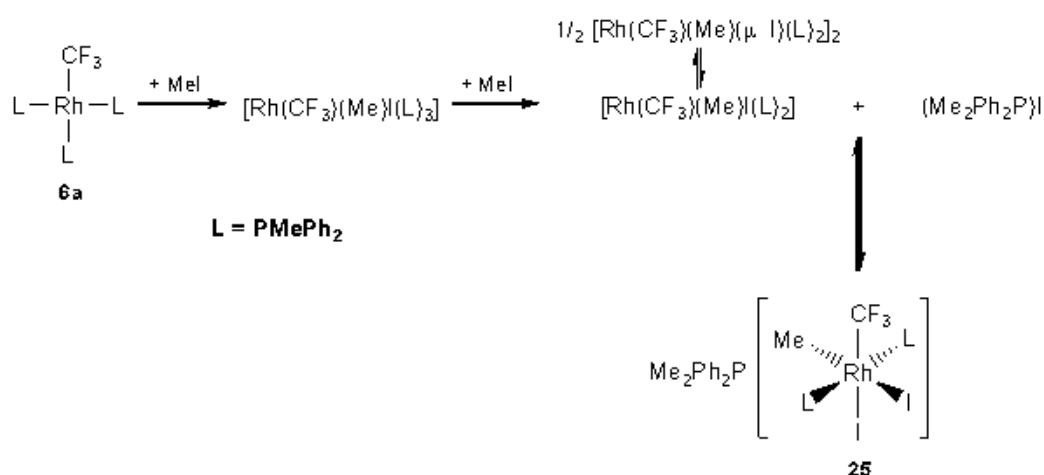
I.B.1.3.2. *Reacción con MeI.*

La reacción de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**6a**) con un equivalente de MeI da lugar a una mezcla de la sal de fosfonio $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$ y varios productos que presentan señales anchas en sus espectros de RMN. Ninguno de los productos de

la mezcla pudo ser aislado. En cambio, cuando la reacción se lleva a cabo con dos equivalentes de MeI, precipita la sal de fosfonio $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$ con un 39% de rendimiento respecto de la cantidad total de fosfina en el complejo **6a**. Concentrando el filtrado y añadiendo Et_2O se aísla el complejo $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (**25**) con un rendimiento del 47%.

El complejo **25** ha sido caracterizado por análisis elemental y medidas espectroscópicas, así como por difracción de rayos X. La estructura cristalina (Figura III.A.10) muestra que los ligandos metilo y trifluorometilo se hallan en *cis*. Es destacable que en disolución, los espectros de ESI-MS, muestran las masas correspondientes al catión y al anión en los modos positivo y negativo, respectivamente.

La formación de **25** podría tener lugar por un ataque inicial de MeI a **6a** para generar el intermedio hexacoordinado $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMePh}_2)_3]$ (Esquema II.23), del cual se disociaría una molécula de PMePh_2 , que reaccionaría con MeI para dar $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$. La especie de 16 electrones resultante $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMePh}_2)_2]$ podría dimerizar a $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\mu\text{-I})(\text{PMePh}_2)_2]_2$ y, por ataque del anión yoduro de $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$, ambas darían lugar al complejo **25**. Los intentos de aislar alguna de las especies intermedias dieron lugar a mezclas de productos que no pudieron ser resueltas.

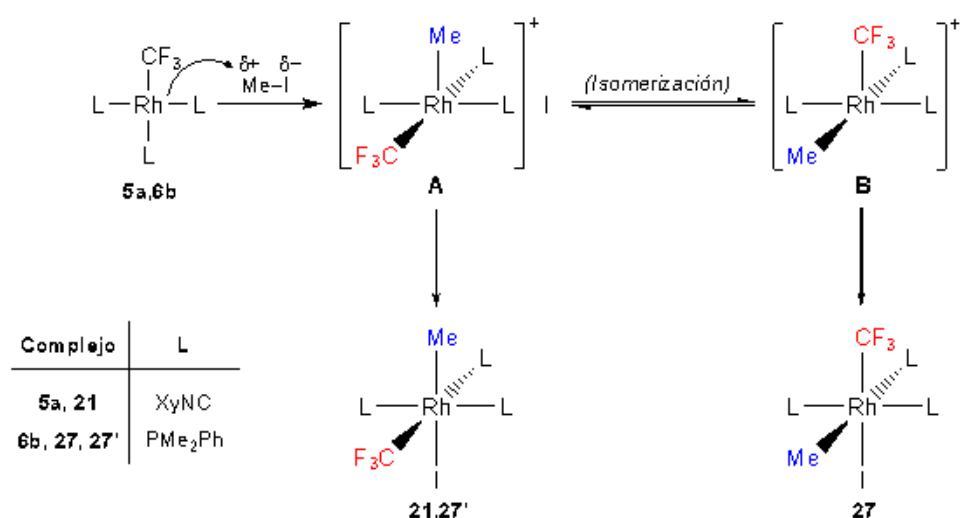


Esquema II.23. Obtención de **25** por adición oxidante de MeI sobre **6a**.

El hecho de que en el medio de reacción precipite $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$ y el bajo rendimiento con que se obtiene **25** indican que su formación podría ser reversible, encontrándose en equilibrio con $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$ y las especies neutras $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMePh}_2)_x]$, ($x = 1$ ó 2) (Esquema II.23). Los espectros de RMN de

La mezcla de isómeros no pudo ser separada por cristalización, aunque fue caracterizada por análisis elemental y espectroscopia de RMN. El uso de los complejos marcados con $^{13}\text{CH}_3$, obtenidos por reacción de **6b** con $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ permitió obtener información adicional que sirvió para proponer la configuración de ambos isómeros basándose en los valores de las constantes de acoplamiento (ver Apartado III.C.9). En ambos isómeros las fosfinas se encuentran en disposición *mer*. En el isómero mayoritario (**27**) el grupo Me se encuentra en disposición *trans* al ligando PMe_2Ph , mientras que en el minoritario (**27'**), el grupo Me se encuentra en disposición *trans* al ligando I.

Es destacable que mientras que **5a** reacciona con MeI para dar el producto de adición *trans* **21** (Esquema II.26), **6b** da lugar a una mezcla 5:1 del producto de adición *cis* (**27**) y del de adición *trans* (**27'**), respectivamente.



Esquema II.26. Mecanismo de adición oxidante de MeI a **5a** y **6b**.

La adición oxidante de MeI sobre complejos plano-cuadrados de Rh(I) da lugar generalmente al producto de adición *trans*. Los estudios del mecanismo de esta reacción⁹⁵ indican que es un proceso del tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, donde primero tiene lugar el ataque del metal sobre el carbono metílico para desplazar al yoduro, generando el intermedio pentacoordinado A (Esquema II.26), que posteriormente sufriría el ataque del anión yoduro sobre la posición de coordinación vacante en *trans* al grupo Me.

Para explicar la formación mayoritaria del producto de adición *cis* en el caso de **6b**, proponemos que el intermedio A podría isomerizarse para dar B. El

ataque del yoduro sobre **A** daría el producto de adición *trans*, mientras que el ataque sobre **B** daría el producto de adición *cis*. El producto formado dependerá de la velocidad de intercambio entre **A** y **B** y de la velocidad con que **A** y **B** reaccionan con el yoduro. Así, en el caso de **5a** se obtiene inicialmente el producto *trans*, lo que indica que el ataque del yoduro sobre **A** es más rápido que la isomerización a **B**. En el caso de **6b** se forman ambos productos, lo que indica que tiene lugar el ataque tanto sobre **A** como sobre **B**, ocurriendo preferentemente sobre este último. Tanto en **A** como en **B** el impedimento estérico frente al ataque del yoduro producido por las tres fosfinas sería grande, pero en **A**, en la cara por donde atacaría el yoduro tendríamos, además de las fosfinas, el grupo CF_3 , que es más voluminoso que el Me , y posee una elevada densidad de carga negativa sobre los átomos de flúor. Por tanto, el ataque del yoduro sería lo suficientemente lento para que tuviese lugar la isomerización entre **A** y **B**, y se produciría preferentemente sobre **B**, dando lugar a una mezcla donde el producto mayoritario es el de adición *cis*, que sería el producto de control cinético. Para comprobar si se producía una isomerización hacia el isómero más estable termodinámicamente, se midieron los espectros de RMN de la mezcla a distintos tiempos, observándose que, a temperatura ambiente, la proporción **27:27'** permanecía prácticamente constante desde los minutos iniciales de la reacción hasta pasadas 24 horas. Desgraciadamente, al calentar a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas la mezcla se descompuso.

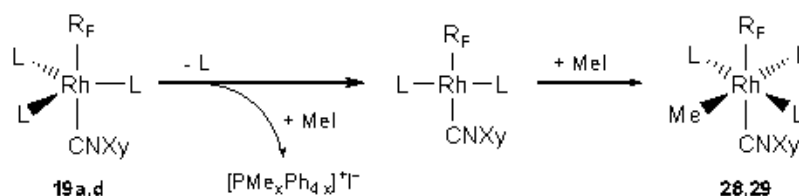
Para concluir, los datos disponibles concuerdan con la hipótesis de que la composición de la mezcla queda determinada por control cinético y la interconversión entre ambos isómeros sea lenta a temperatura ambiente. No obstante, no podemos descartar que la composición de la mezcla sea la de equilibrio, ya que si la formación de **27** y **27'** a partir de **B** y **A** fuese reversible, existiría un camino de reacción para que ambos isómeros se interconvirtiesen rápidamente.

I.B.1.4. Reacciones de adición oxidante sobre $[\text{Rh}(\text{R}_F)\text{L}(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{X}_y\text{NC}; x = 1 \text{ ó } 2$).

I.B.1.4.1. Reacción con MeI.

La adición oxidante de MeI a los complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNX}_y)(\text{PMePh}_2)_3]$

(**19a**) y $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19d**) da lugar, como se muestra en el Esquema II.27, a las sales de fosonio $(\text{PMe}_x\text{Ph}_{4-x})\text{I}$ ($x = 2$ ó 3) y a los complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**28**) y $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**29**), respectivamente, que fueron aislados con altos rendimientos, así como caracterizados analítica y espectroscópicamente.



| Complejo | R _F | L | x |
|---------------|-------------------------------|---------------------|---|
| 19a,28 | CF ₃ | PMePh ₂ | 3 |
| 19d,29 | C ₃ F ₇ | PMe ₂ Ph | 2 |

Esquema II.27. Síntesis de los complejos **28** y **29** por adición oxidante de MeI sobre **19a** y **19d**, respectivamente.

La estructura cristalina de **29** muestra una disposición *trans* de los ligandos Me y I y de las dos fosfinas (Figura III.A.11). En el caso de **28**, sus espectros de RMN indican que, al igual que sucede con **29**, los ligandos fosfina se encuentran en *trans*, si bien no fue posible establecer de manera inequívoca la disposición relativa de los ligandos Me y I. No obstante, por analogía con **29**, y teniendo en cuenta que los valores de las constantes $^1J_{\text{RhC}}$ y $^3J_{\text{FC}}$ para el grupo Me unido a Rh son similares a los encontrados en **27'** (ver Parte Experimental), donde existe un ligando Me en *trans* a I y en *cis* a CF₃, es razonable proponer para **28** una configuración similar a la de **29**.

El mecanismo por el que transcurre esta reacción (Esquema II.27) podría comenzar con la disociación de una fosfina para formar un intermedio plano-cuadrado $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CNXy})(\text{L})_2]$, seguida de una adición *trans* de MeI similar a la comentada para **5a** y **27'** (Apartado II.B.1.3.2, Esquema II.26) para formar el correspondiente complejo hexacoordinado.

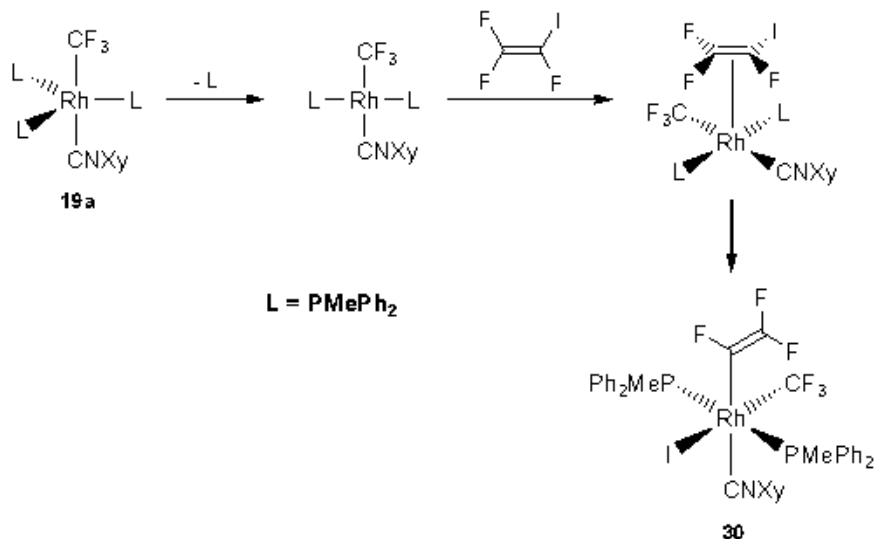
Por su parte, en las mezclas de reacción de MeI con los complejos $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$ (**18a**), $n\text{-C}_3\text{F}_7$ (**18c**)), se observan señales asignables a los correspondientes productos de adición oxidante análogos a **19a** y

29, pero se obtienen mezclados con impurezas de las que no pudieron ser separados.

I.B.1.4.2. Reacción con $CF_2=CFI$.

Se estudió la adición oxidante de trifluoroyodoeteno a nuestros perfluoroalquil-complejos de Rh(I) con la intención de obtener una nueva familia de complejos de Rh(III) en los cuales hubiera un grupo perfluoroalquilo y otro trifluorovinilo unidos al mismo centro metálico, así como de investigar posibles procesos de formación de enlaces C-C entre ambos grupos.

Los complejos $[Rh(R_F)(CO)(PMePh_2)_3]$ ($R_F = CF_3$ (**18a**), $n-C_3F_7$ (**18c**)) no reaccionan apreciablemente con $CF_2=CFI$ a temperatura ambiente, mientras que $[Rh(R_F)(CNXy)(PMe_2Ph)_3]$ ($R_F = CF_3$ (**19b**), $n-C_3F_7$ (**19d**)) dan lugar a mezclas complejas. Sin embargo, $[Rh(CF_3)(CNXy)(PMePh_2)_3]$ (**19a**) reacciona con el trifluoroyodoeteno para dar el complejo $[Rh(CF_3)(CF=CF_2)I(CNXy)(PMePh_2)_2]$ (**30**) con un alto rendimiento (Esquema II.28).



Esquema II.28. Síntesis de 30 por adición oxidante de $CF_2=CFI$ sobre 19a

Cabe destacar que en esta reacción, se detecta $PMePh_2$ como producto secundario, en lugar de las sales de fosonio $(PMe_xPh_{4-x})I$ ($x = 2$ ó 3) formadas en las reacciones de adición oxidante con MeI .

La reacción entre **19a** y $CF_2=CFI$ podría tener lugar mediante la disociación de un ligando fosfina seguida de la coordinación del alqueno, con la

posterior adición oxidante intramolecular para dar lugar al complejo **30** (Esquema II.28).

Sólo se ha encontrado en la bibliografía un trifluorovinil-complejo de Rh descrito previamente a la realización de este trabajo, $[\text{Rh}(\text{CF}=\text{CF}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, el cual fue preparado por reacción entre el anión $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ y $\text{CF}_2=\text{CFCl}$.⁹⁶ Es interesante que, a pesar de que se han obtenido complejos de Rh(I) con alquenos del tipo $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)⁹⁷ enlazados de forma π , en ninguno de ellos se ha observado la adición oxidante sobre el metal. Además, es destacable que **30** es el primer complejo de un metal de transición con un grupo trifluorometilo y otro trifluorovinilo unidos al mismo centro metálico.

La configuración de **30** fue determinada por difracción de rayos X. A pesar de que no pudo realizarse el refinamiento completo debido a un desorden irresoluble entre las posiciones de los grupos I y CF_3 , sí pudo determinarse inequívocamente la disposición *cis* de los ligandos $\text{CF}_2=\text{CF}$ y CF_3 . Esta disposición contrasta con la de **28**, donde los grupos I y Me se hallan en *trans*.

El calentamiento de **30** a 60 °C durante 6 h no dio lugar a cantidades significativas de productos orgánicos con el grupo trifluoroetano.

I.B.2. Síntesis de complejos organometálicos fluorados de Rh(III) con el ligando pentametilciclopentadienilo.

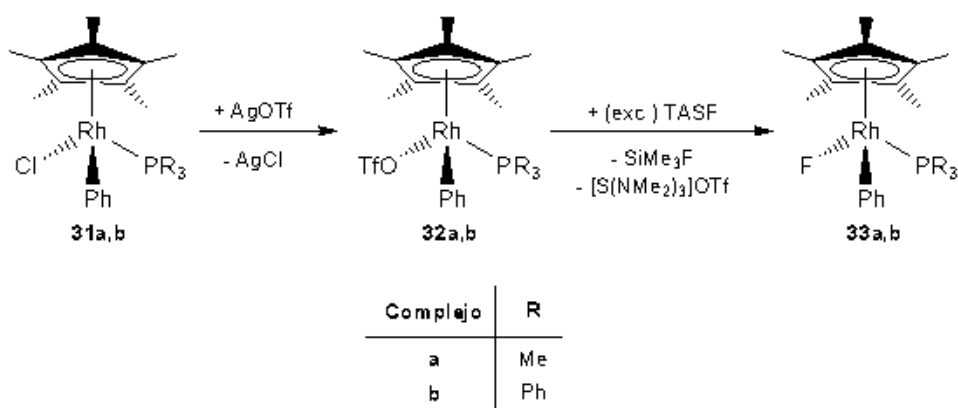
La última parte del apartado de síntesis está dedicada a la preparación de complejos fluorados de Rh(III) tipo taburete con el ligando pentametilciclopentadienilo ($\eta^5\text{-Cp}^*$).

I.B.2.1. Síntesis de los fluoro-complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{F}(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$.

Si bien se han descrito numerosos halo-complejos del tipo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{X}(\text{R}')\text{L}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R}' = \text{alquilo}, \text{arilo}$; $\text{L} = \text{PR}_3, \text{CNR}', \text{CO}$),⁹⁸⁻¹⁰² sólo se conoce un fluoro-complejo, $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{F}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$, que fue detectado por espectroscopia de RMN en una mezcla de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ y C_6F_6 sometida a fotólisis, pero no fue aislado.⁸² Así,

hemos intentado obtener este tipo de fluoro complejos mediante reacciones de sustitución de ligandos triflato por fluoruro.

El triflato-complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**32b**) se obtuvo con buen rendimiento en la reacción de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**31b**)¹⁰⁰ con AgOTf como un sólido granate estable al aire durante cortos periodos de tiempo, y fue caracterizado espectroscópicamente y por análisis elemental (Esquema II.29). Sin embargo, su análogo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**32a**) se descompone parcialmente durante el proceso de aislamiento, y en estado sólido es sensible al aire y a la luz, por lo que no pudo ser aislado puro. No obstante, las disoluciones de **32** generados *in situ* pudieron ser empleadas para la síntesis de otros derivados, sin necesidad de aislar los triflato-complejos.

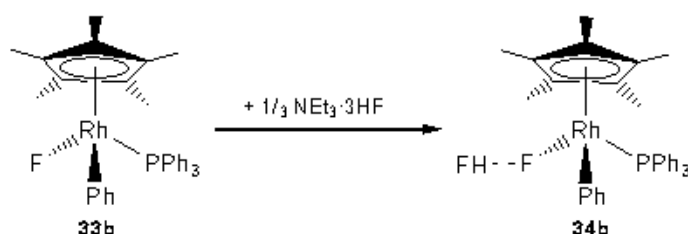


Esquema II.29. Formación de los fluoro-complejos 33.

Cuando las disoluciones de los triflato-complejos **32** en C_6D_6 se tratan con NBu_4F o con los agentes dadores de F^- $(\text{NBu}_4)(\text{SiPh}_3\text{F}_2)$ o TASF ($[\text{S}(\text{NMe}_2)_3](\text{SiMe}_3\text{F}_2)$) en tubo de RMN se observa la formación cuantitativa de los fluoro-complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{F}(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**33a**), Ph (**33b**)). Sin embargo, los complejos **33** no pudieron ser aislados puros, debido a que:

- a) Cuando se emplea NBu_4F o $(\text{NBu}_4)(\text{SiPh}_3\text{F}_2)$ como agente fluorante se forma como subproducto de la reacción NBu_4OTf , que no se consiguió separar de los fluoro-complejos.
- b) En la reacción de **32a** con TASF, en lugar del fluoro-complejo esperado **33a**, se aisló el bifluoruro-complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{FHF})(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**34a**).

c) En la reacción de **32b** con TASF se aisló el fluoro-complejo **33b**, aunque mezclado con pequeñas cantidades del correspondiente bifluoruro-complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{FHF})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**34b**), el cual se formó cuantitativamente cuando **33b** se hizo reaccionar con $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$ en tubo de RMN (C_6D_6).



Esquema II.30. Formación del bifluoruro-complejo **34b**.

Los complejos **33b** y **34a** se obtuvieron como sólidos amarillos muy sensibles al aire, por lo que sólo fueron caracterizados espectroscópicamente. Cabe destacar que en ambos casos se observa la formación de un producto secundario que se ha identificado, a partir de sus espectros RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, como $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{Me})(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$).

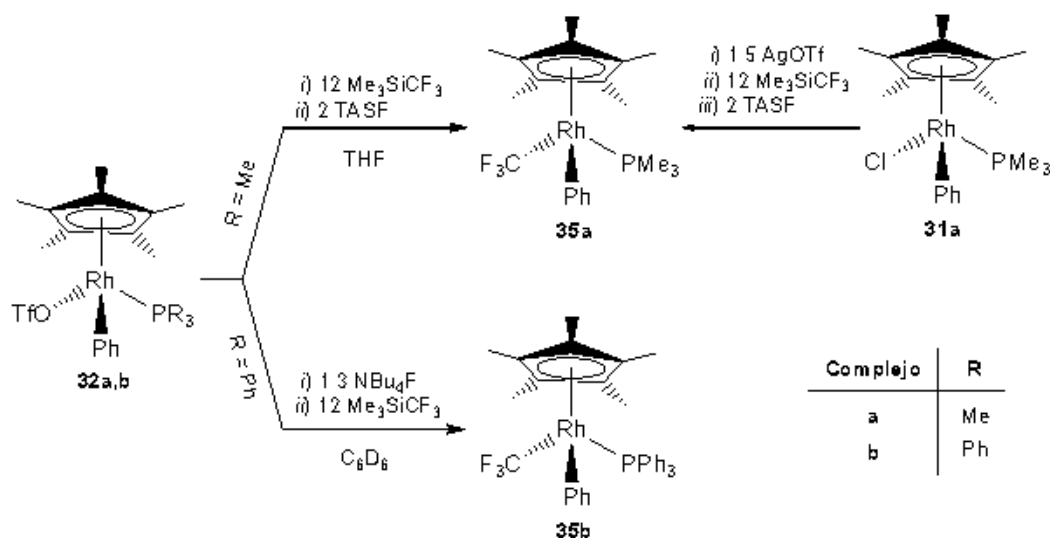
Los intentos de obtener el fluoro-complejo **33a** por tratamiento del bifluoruro-complejo **34a** con bases como KF o Na_2CO_3 condujeron a mezclas complejas que no se pudieron separar.

LB.2.2. Reacciones de los fluoro-complejos con Me_3SiCF_3 . Síntesis de los trifluorometil-complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$.

Cuando los fluorocomplejos **33a,b** se generan *in situ* por reacción de los triflato-derivados **32a,b** con TASF, y seguidamente se tratan a temperatura ambiente con Me_3SiCF_3 , se forman los trifluorometil-complejos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**35a**), Ph (**35b**)), de los cuales sólo **35a** pudo ser aislado (Esquema II.31).

La preparación de **35a** también se puede llevar a cabo a partir de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**31a**) sin aislar el triflato-complejo **32a** ni el fluoro-complejo **33a** intermedios, por reacción con 1.5 equivalentes de AgOTf , exceso de Me_3SiCF_3 y dos equivalentes de TASF (Esquema II.31). Tras su purificación

por cromatografía en columna, el complejo **35a** se aísla como un sólido amarillo estable al aire tanto en estado sólido como en disolución. Se obtuvo con un rendimiento moderado y fue caracterizado espectroscópicamente y por análisis elemental. Asimismo, su estructura cristalina fue resuelta por difracción de rayos X (Apartado III.A, Figura III.A.12).



Esquema II.31. Formación de los trifluorometil-complejos 35.

Por otra parte, cuando el triflato-derivado **32b** se hizo reaccionar en tubo de RMN (C₆D₆) con NBu₄F o TASF, y Me₃SiCF₃ se formó el trifluorometil-complejo **35b**, que debido a su inestabilidad no pudo ser aislado.

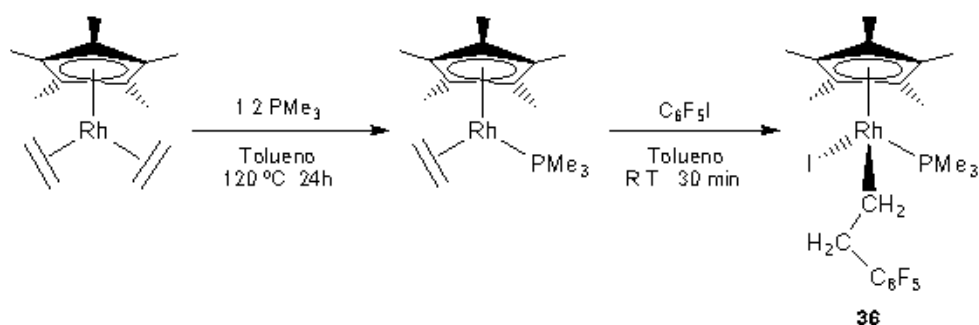
En la reacción del fluoro-complejo **33b**, generado *in situ* a partir del triflato-complejo **32b**, con Me₃SiC₃F₇ se obtuvo una mezcla compleja, mientras que con Me₃SiC₆F₅ no se observó reacción significativa.

Es destacable que los compuestos **35** son los primeros complejos descritos de Rh(III) tipo taburete con un ligando perfluoroalquilo y un ligando arilo.

I.B.2.3. Síntesis de [Rh(η⁵-Cp*)I(CH₂CH₂C₆F₅)(PMe₃)].

Con objeto de obtener los primeros miembros de la familia de los pentametilciclopentadienil-complejos de Rh(III) con un ligando pentafluorofenilo y otro perfluoroalquilo, se intentó primero preparar el complejo [Rh(η⁵-Cp*)I(C₆F₅)(PMe₃)], para después cambiar el yodo por flúor, y finalmente introducir un grupo perfluoroalquilo por reacción con Me₃SiR_F.

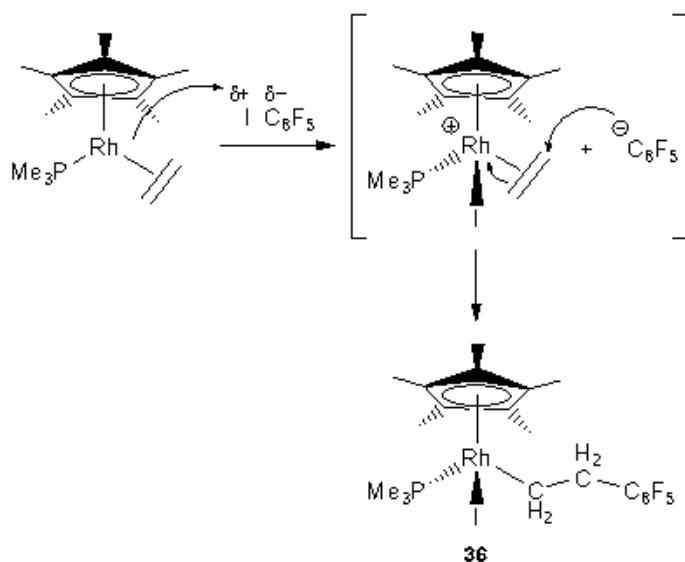
La síntesis de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ descrita en la bibliografía⁹⁸ parte de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CO})_2]$, que se hace reaccionar con $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ para dar $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})]$, y este con PMe_3 , da $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$. Debido al bajo rendimiento de la preparación de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CO})_2]$ ¹⁰³ y a las dificultades encontradas a la hora de reproducir los pasos siguientes, se intentó la preparación de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ por adición oxidante de $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ al complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$,¹⁰² el cual se genera *in situ* con elevado rendimiento por reacción de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ¹⁰⁴ con PMe_3 (Esquema II.32). Sorprendentemente, no se obtuvo el complejo esperado, sino $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (**36**), que se aisló por cromatografía, con rendimientos variables (34–64%), como un sólido naranja estable al aire. Aunque no se consiguió obtener monocristales para su análisis por difracción de rayos X, sus espectros de RMN, de masas y su análisis elemental (Apartado III.C.12) permiten proponer razonablemente la estructura que se muestra en el Esquema II.32.



Esquema II.32. Síntesis del complejo 36.

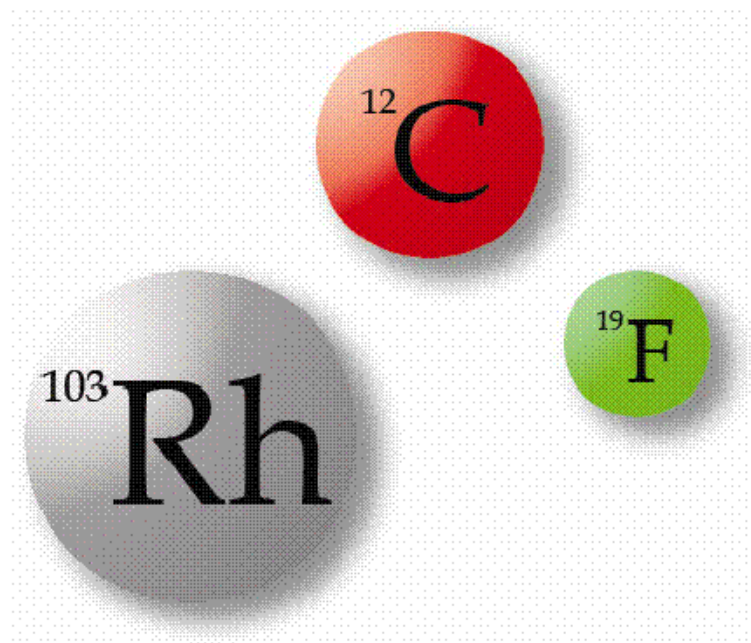
Recientemente se ha descrito una adición similar de $\text{I}(\text{CF}_3)_3$ sobre $[\text{WCp}_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)]$ que conduce al complejo $[\text{WCp}_2\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3)]$.¹⁰⁵ El mecanismo propuesto para estas reacciones implica un ataque nucleófilo del centro metálico sobre el átomo de yodo de $\text{I}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$, con formación del carbanión $\text{C}(\text{CF}_3)_3^-$ y el intermedio catiónico $[\text{WCp}_2\text{I}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)]^+$ que sufriría el ataque nucleófilo del carbanión sobre el etileno coordinado para dar el producto final. Hay que tener en cuenta que, en los yodoperfluoroalcanos, debido al poder retirador de electrones de los átomos de flúor, la polaridad del enlace yodo-carbono se encuentra invertida, $\delta^+\text{I}-\text{R}_\text{F}\delta^-$.¹⁰⁶ En nuestro caso, es razonable

proponer un mecanismo análogo, mostrado en el Esquema II.33. La presencia de C_6F_5H en la mezcla de reacción (llevada a cabo en C_6D_6), que se detectó por espectroscopia de RMN de 1H y ^{19}F , está de acuerdo con el mecanismo propuesto, ya que el C_6F_5H se formaría por protonación del carbanión $C_6F_5^-$ por trazas de agua. Además, este mecanismo iónico también permite explicar por qué el rendimiento de la reacción varía mucho de un experimento a otro, ya que la reacción del carbanión $C_6F_5^-$ con trazas de agua depende de la concentración de ésta en el medio de reacción.



Esquema II.33. Mecanismo de formación de 36.

III: ANÁLISIS ESTRUCTURAL



Todos los complejos preparados han sido caracterizados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, y, cuando ha sido posible, de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, así como por espectroscopia infrarroja (IR) y análisis elemental. Además, algunos complejos también han sido estudiados por espectrometría de masas y difracción de rayos X.

A continuación se comenta lo más destacado de la determinación estructural de los complejos preparados. Los datos concretos de cada compuesto se encuentran recogidos en la parte experimental.

III.A. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Todas las estructuras cristalinas que se describen a continuación han sido resueltas mediante difracción de rayos X en monocristal por la Dra. Delia Bautista Cerezo (*SACE, Universidad de Murcia*).

Junto al diagrama de cada estructura se recogen en una tabla sus distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más significativos. En todos los diagramas ORTEP, los elipsoides corresponden a un valor de probabilidad del 50%. A continuación se discuten algunos aspectos comunes a todas las estructuras, y posteriormente se comenta cada estructura individualmente.

La distancia Rh–CF₃ en el complejo de Rh(I) plano-cuadrado **3a** (2.097(2) Å) es ligeramente superior a la encontrada para **7a** (2.076(3) Å), al contrario de lo que cabría esperar según el orden de influencia *trans* de los ligandos olefina y fosfina.¹⁰⁷ El rango de distancias observado en los complejos de Rh(I) pentacoordinados es 2.065(3)–2.087(2) Å, excepto en **9a**, donde la distancia es anormalmente corta (2.051(2) Å), lo que se podría atribuir a que las repulsiones estéricas entre el CF₃ y los ligandos vecinos (tres ligandos XyNC situados en el plano ecuatorial) serían menores que en resto de los casos. Las distancias Rh–CF₃ encontradas en los complejos de Rh(III) (2.048(4)–2.075(5) Å), son, en general, ligeramente inferiores a las encontradas en los complejos de Rh(I), lo que se podría atribuir al aumento de la densidad de carga positiva sobre el metal al aumentar el estado de oxidación con el consecuente aumento en la fortaleza del enlace Rh–CF₃, ya que éste posee una contribución electrostática importante (ver

Introducción, Apartado I.B). En el complejo dímico **23** la distancia Rh–CF₃ (2.075(5) Å) no es significativamente diferente a la Rh–CF₂(α) (2.090(5) Å). Sin embargo, en **29** la distancia Rh–CF₂(α) (2.1061(16) Å) es superior a las distancias Rh(III)–CF₃. No hemos encontrado una justificación para este hecho. Por otro lado, en **25** la distancia Rh–CF₃ (2.052(6) Å) es menor que la Rh–CH₃ (2.103(3) Å), de acuerdo con lo comentado en la Introducción (Apartado I.B). De la misma manera, en **29** la distancia Rh–C₃F₇ (2.1061(16) Å) es inferior a la Rh–CH₃ (2.1160(16) Å).

Respecto a las distancias C–F(α), se encuentran en el rango 1.361(4)–1.396(6) Å, y son ligeramente superiores a las distancias C–F encontradas en otros compuestos con el grupo trifluorometilo enlazado a átomos no metálicos (1.33 Å¹⁰⁸). Este alargamiento se atribuye al debilitamiento de los enlaces C–F en α al metal (ver Introducción, Apartado I.B).

Los ángulos Rh–C–F (112.7(2)–119.3(3)° para los grupos CF₃ y 108.0(3)–113.29(3)° para el CF₂(α) en **29** y **23**) son generalmente mayores que el valor correspondiente a una geometría tetraédrica ideal (109.5°)[†]. En cambio, los ángulos F–C–F correspondientes al C(α) son menores que 109.5° (98.7(3)–105.9(3)° en los trifluorometil-complejos y 102.12(12)–104.9(4)° en los perfluoropropil- y perfluorobutil-complejos **29** y **23**). Estas variaciones se han observado en otros perfluoroalquil-complejos metálicos,^{50,109,110} y están de acuerdo con lo esperado según el modelo RPECV,^{108,111} que establece que los ángulos de enlace disminuyen cuando aumenta la electronegatividad de los átomos enlazados a un átomo central, así como con el principio de hibridación isovalente de Bent,¹¹² según el cual un átomo central dirige orbitales híbridos de mayor carácter *p* hacia los sustituyentes más electronegativos.

Las distancias de enlace Rh–CNXy (1.939(4)–2.0034(17) Å) y C≡NXy (1.148(4)–1.169(3) Å) se encuentran dentro del rango observado en otros isocianuro-complejos, tanto de Rh(I) como de Rh(III).^{110,113,114} No se observa una dependencia de la distancia Rh–CNXy con el estado de oxidación del metal, ni con el tipo de posición de coordinación en los complejos pentacoordinados (axial/ecuatorial en bipiramidales-trigonales o basal en **13**, piramidal-cuadrado).

[†] Sólo se ha encontrado un valor del ángulo Rh–C–F inferior a 109.5° en el caso del dímico **23** (108.0(3)°), lo que podría ser una consecuencia del empaquetamiento en estado sólido.

Sin embargo, las distancias Rh–CNXy en el complejo plano-cuadrado **7a** (1.939(4) y 1.946(4) Å) son ligeramente inferiores a las encontradas tanto en los complejos pentacoordinados de Rh(I) **9a**, **11**, **12** y **13** (1.965(2)–2.0034(17) Å), como en los octaédricos de Rh(III) **20a**, **23** y **29** (1.961(3)–1.9810(16) Å). De igual manera, la distancia Rh–P en **7a** (2.3023 (8) Å) es menor que la encontrada en los complejos pentacoordinados de Rh(I) (2.3310(6)–2.3810(5) Å) y en los de Rh(III) (2.3526(4)–2.3920(7) Å). Estos hechos podrían deberse a que al introducir uno o dos ligandos más en la esfera de coordinación, todos los ligandos tienden a separarse del metal para disminuir las interacciones estéricas entre ellos. De acuerdo con este argumento, la menor distancia Rh–P se observa en el complejo **35a** (2.2719(10) Å), pues posee la fosfina menos voluminosa (PMe₃).

La distancia entre los carbonos olefinicos en los complejos con AM y TCNE (**11**: 1.430(3) Å; **12**: 1.509(5) Å) es considerablemente mayor que la encontrada en los ligandos libres (AM: 1.332 Å;¹¹⁵ TCNE: 1.355(2) Å¹¹⁶), debido al fuerte carácter aceptor π de dichos ligandos, llegando, en el caso de **12**, a estar comprendida en el rango de distancias medias de enlace C–C sencillo en compuestos orgánicos con anillos de tres miembros (ciclopropanos: 1.510 Å; oxiranos: 1.466 Å; aziridinas: 1.480 Å).¹¹⁷

En complejos bipiramidales trigonales de metales d⁸, la posición que ocupa un ligando viene determinada por una suma de factores estéricos y electrónicos. En cuanto a los factores electrónicos, los estudios teóricos de Hoffman¹¹⁸ y Frenking¹¹⁹ predicen que los ligandos aceptores π tienden a situarse en posiciones ecuatoriales, donde el solapamiento π es más efectivo. En nuestro caso, observamos que en los complejos **11** y **12** los ligandos AM y TCNE se sitúan en posición ecuatorial, estando además el enlace C=C contenido en el plano ecuatorial. En el complejo **9a**, los ligandos isocianuro se sitúan también en las posiciones ecuatoriales, lo que podría atribuirse tanto a factores electrónicos como estéricos, ya que, como se verá más adelante (Apartado III.B), la relación (capacidad aceptor π)/(capacidad dadora σ) del XyNC parece ser superior a la de la PPh₃ en nuestros complejos. Por otro lado, en esta disposición los ligandos de mayor requerimiento estérico (PPh₃ y CF₃) se encuentran más alejados entre sí que si se colocasen uno en posición ecuatorial y otro en axial. Sin embargo, en el complejo **18a** el ligando CO se encuentra en posición axial. En este caso, la

situación está determinada probablemente por motivos estéricos, ya que los ligandos PMePh_2 , debido a su elevado volumen, se sitúan en las posiciones ecuatoriales para minimizar las repulsiones estéricas.

1) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_2)]$ (**3a**).

La celdilla unidad de **3a** contiene dos moléculas independientes que difieren muy poco en sus distancias y ángulos de enlace.

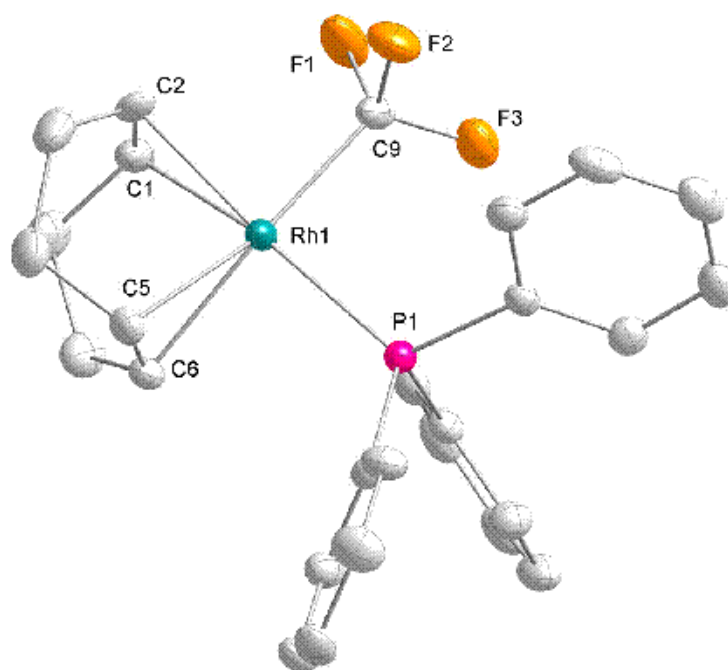


Figura III.A.1. Estructura cristalina de **3a** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.1. Selección de datos cristalográficos de **3a**. (Sólo se muestran los valores de una de las dos moléculas presentes en la celdilla unidad).

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|------------|
| Rh(1)–C(9) | 2.097(2) | C(9)–Rh(1)–C(2) | 87.60(9) |
| Rh(1)–C(1) | 2.215(2) | C(9)–Rh(1)–C(1) | 91.55(8) |
| Rh(1)–C(2) | 2.194(2) | C(9)–Rh(1)–P(1) | 91.13(6) |
| Rh(1)–C(5) | 2.208(2) | C(6)–Rh(1)–P(1) | 90.01(6) |
| Rh(1)–C(6) | 2.206(2) | C(5)–Rh(1)–P(1) | 96.71(6) |
| Rh(1)–P(1) | 2.3245(5) | F(3)–C(9)–F(1) | 103.3(2) |
| C(1)–C(2) | 1.381(3) | F(3)–C(9)–F(2) | 103.9(2) |
| C(5)–C(6) | 1.379(3) | F(1)–C(9)–F(2) | 101.9(2) |
| | | F(3)–C(9)–Rh(1) | 118.62(14) |
| | | F(1)–C(9)–Rh(1) | 114.97(14) |
| | | F(2)–C(9)–Rh(1) | 112.24(15) |

El metal se encuentra en un entorno plano cuadrado ligeramente distorsionado. Es destacable la similitud en las distancias metal-carbono entre los dos grupos C=C del dieno, lo que indica que en este complejo los ligandos CF₃ y PPh₃ ejercen una influencia *trans* similar.

2) Estructura cristalina del complejo *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (**7a**).

El centro metálico presenta una geometría plano cuadrada ligeramente distorsionada. Esta distorsión se aprecia en los ángulos C(1)-Rh-C(2) y C(3)-Rh-P, que son notablemente inferiores a 180° (tabla III.A.2). Además, los ligandos isocianuro se encuentran ligeramente desplazados hacia el ligando CF₃, debido probablemente a repulsiones estéricas con los grupos fenilo de la trifenilfosfina.

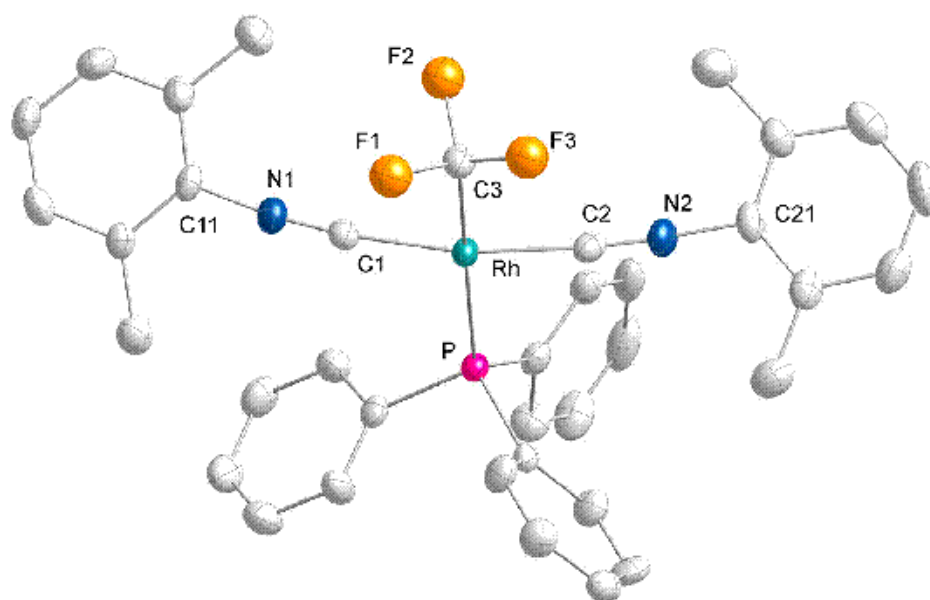


Figura III.A.2. Estructura cristalina de **7a** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.2. Selección de datos cristalográficos de **7a**.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|------------|-----------------|----------|
| Rh-C(1) | 1.939(4) | C(1)-Rh-C(2) | 168.55(14) | C(1)-N(1)-C(11) | 172.7(3) |
| Rh-C(2) | 1.946(4) | C(3)-Rh-P | 171.59(10) | F(3)-C(3)-F(2) | 104.4(4) |
| Rh-C(3) | 2.076(3) | C(1)-Rh-C(3) | 87.43(14) | F(3)-C(3)-F(1) | 104.0(3) |
| Rh-P | 2.3023(8) | C(1)-Rh-P | 95.25(10) | F(2)-C(3)-F(1) | 98.7(3) |
| C(1)-N(1) | 1.164(4) | C(2)-Rh-P | 90.37(10) | F(3)-C(3)-Rh | 117.3(3) |
| C(2)-N(2) | 1.152(4) | C(2)-Rh-C(3) | 88.42(14) | F(2)-C(3)-Rh | 113.2(3) |
| C(11)-N(1) | 1.397(4) | N(1)-C(1)-Rh | 173.8(3) | F(1)-C(3)-Rh | 117.0(3) |
| C(21)-N(2) | 1.400(4) | N(2)-C(2)-Rh | 173.9(3) | | |

En esta estructura el grupo CF_3 se encuentra desordenado entre dos posibles conformaciones, con una probabilidad del 50% para cada una de ellas.

3) Estructura cristalina del complejo $[Rh(CF_3)(CNXy)_3(PPh_3)]$ (**9a**).

La estructura de **9a** muestra al centro metálico enlazado a cinco ligandos, en un entorno bipiramidal trigonal distorsionado con los ligandos $XyNC$ en las posiciones ecuatoriales.

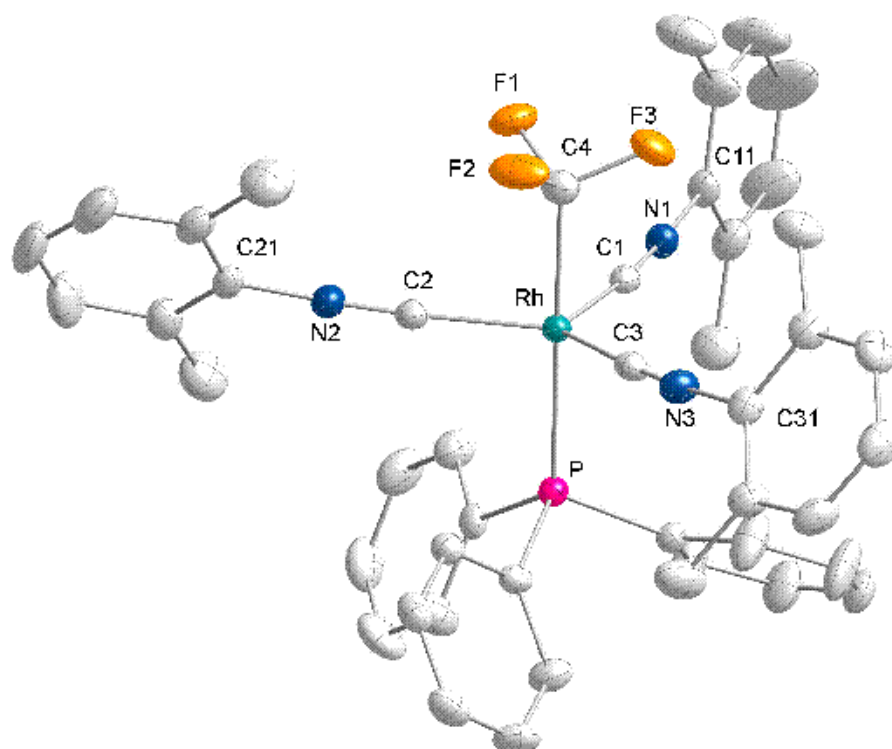


Figura III.A.3. Estructura cristalina de **9a** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.3. Selección de datos cristalográficos de **9a**.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------|----------|
| Rh-C(1) | 1.995(2) | C(3)-Rh-C(2) | 127.48(9) | C(2)-N(2)-C(21) | 169.7(2) |
| Rh-C(2) | 1.986(2) | C(3)-Rh-C(1) | 120.38(9) | C(3)-N(3)-C(31) | 172.1(2) |
| Rh-C(3) | 1.965(2) | C(2)-Rh-C(1) | 111.55(9) | C(1)-Rh-C(4) | 86.88(9) |
| Rh-C(4) | 2.051(2) | C(4)-Rh-P(1) | 177.62(7) | C(2)-Rh-C(4) | 87.85(9) |
| Rh-P(1) | 2.3310(6) | C(3)-Rh-P(1) | 90.22(7) | C(3)-Rh-C(4) | 87.55(9) |
| C(1)-N(1) | 1.165(3) | C(2)-Rh-P(1) | 92.87(7) | F(2)-C(4)-F(1) | 102.8(2) |
| C(2)-N(2) | 1.166(3) | C(1)-Rh-P(1) | 94.96(6) | F(2)-C(4)-F(3) | 102.9(2) |
| C(3)-N(3) | 1.169(3) | N(1)-C(1)-Rh | 173.0(2) | F(1)-C(4)-F(3) | 102.8(2) |
| C(11)-N(1) | 1.395(3) | N(2)-C(2)-Rh | 176.5(2) | F(2)-C(4)-Rh | 116.1(2) |
| C(21)-N(2) | 1.397(3) | N(3)-C(3)-Rh | 177.8(2) | F(1)-C(4)-Rh | 114.9(2) |
| C(31)-N(3) | 1.398(3) | C(1)-N(1)-C(11) | 176.1(2) | F(3)-C(4)-Rh | 115.5(2) |

Cabe destacar que los isonitrilos se encuentran desplazados del plano ecuatorial hacia el grupo trifluorometilo, y que los ángulos NC–Rh–CN presentan valores significativamente diferentes (111.55(9), 120.38 (9) y 127.48(9)°), lo cual es debido probablemente al efecto repulsivo de los grupos arilo de la PPh₃. Por la misma razón, los grupos CF₃ y PPh₃ se encuentran aproximadamente eclipsados entre sí a lo largo del eje principal, y alternados con respecto a los tres ligandos XyNC.

4) Estructura cristalina del complejo $[Rh(CF_3)(CNXy)_2(PPh_3)(AM)]$ (**11**).

El complejo **11** presenta una geometría bipiramidal trigonal distorsionada, con la peculiaridad de que uno de los ligandos XyNC se encuentra en el plano ecuatorial y el otro en posición axial, situado en *trans* al grupo CF₃ (XyNC–Rh–CF₃: 173.76(7)°).

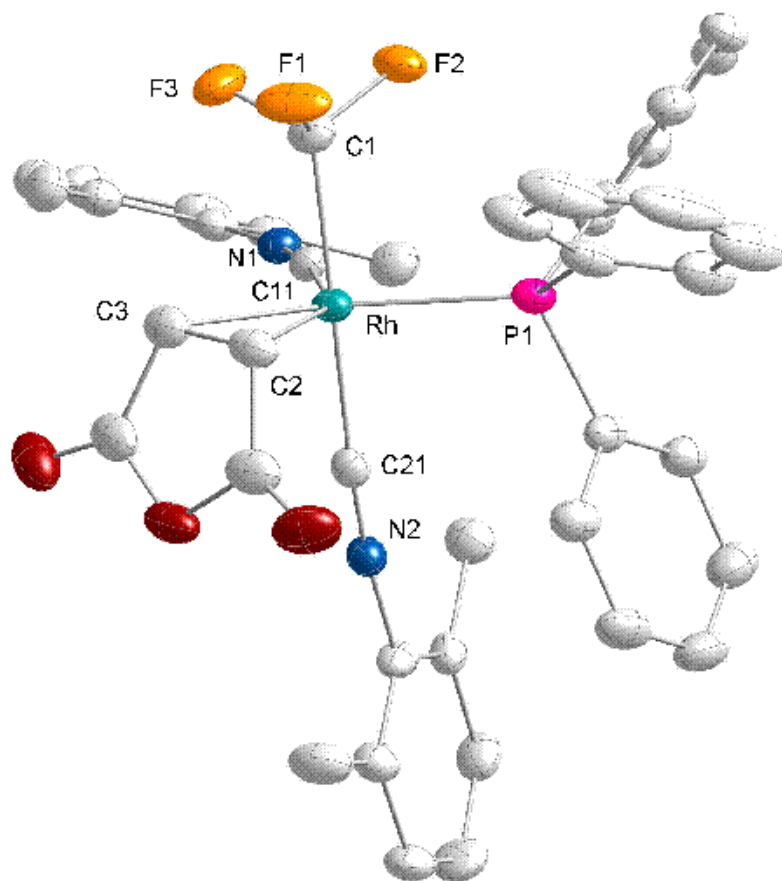


Figura III.A.4. Estructura cristalina de **11** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.4. Selección de datos cristalográficos de **11**.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | | |
|--------------------------|------------|-----------------------|-----------|------------------|------------|
| Rh-C(1) | 2.0654(18) | C(11)-Rh-C(21) | 87.43(7) | C(11)-N(1)-C(12) | 165.21(17) |
| Rh-C(11) | 1.9846(18) | C(11)-Rh-C(1) | 86.34(7) | C(21)-N(2)-C(22) | 173.73(17) |
| Rh-C(21) | 2.0034(17) | C(21)-Rh-C(1) | 173.76(7) | F(2)-C(1)-F(1) | 102.82(14) |
| Rh-C(2) | 2.1536(18) | C(11)-Rh-C(3) | 107.50(7) | F(2)-C(1)-F(3) | 102.65(14) |
| Rh-C(3) | 2.1491(18) | C(21)-Rh-C(3) | 96.51(7) | F(1)-C(1)-F(3) | 102.10(14) |
| Rh-P | 2.3810(5) | C(1)-Rh-C(3) | 85.68(7) | F(2)-C(1)-Rh | 115.91(11) |
| F(1)-C(1) | 1.372(2) | C(11)-Rh-C(2) | 146.32(7) | F(1)-C(1)-Rh | 117.65(12) |
| F(2)-C(1) | 1.366(2) | C(21)-Rh-C(2) | 95.37(7) | F(3)-C(1)-Rh | 113.65(12) |
| F(3)-C(1) | 1.378(2) | C(1)-Rh-C(2) | 90.00(7) | C(2)-C(3)-C(4) | 107.39(17) |
| C(2)-C(3) | 1.430(3) | C(3)-Rh-C(2) | 38.82(7) | C(3)-C(2)-C(5) | 106.79(16) |
| N(1)-C(11) | 1.160(2) | C(11)-Rh-P | 105.37(5) | C(4)-C(3)-Rh | 112.34(12) |
| N(2)-C(21) | 1.155(2) | C(21)-Rh-P | 88.93(5) | C(5)-C(2)-Rh | 112.17(12) |
| | | C(1)-Rh-P | 92.42(5) | | |

Los ángulos formados por el átomo metálico, un átomo dador situado en posición axial y otro situado en posición ecuatorial son próximos a 90° ($85.68(7)$ – $96.51(7)^\circ$). El átomo de rodio, los carbonos olefinicos, el C11 y el fósforo son prácticamente coplanares, y los ángulos de enlace en el plano ecuatorial difieren significativamente de 120° (P–Rh–CN: $105.37(5)^\circ$, C'–Rh–CN: 126.93° , C'–Rh–P: 127.56° ; siendo C' el centroide de los carbonos olefinicos del AM) lo que puede ser debido al mayor requerimiento espacial del AM. La distancia entre los carbonos olefinicos ($1.430(3)$ Å) es similar a la encontrada en el único complejo de Ir(I) con AM cuya estructura cristalina ha sido resuelta ($1.434(4)$ Å),¹²⁰ a la vez que se encuentra comprendida en el rango de distancias C=C (1.391 – 1.439 Å) observado en complejos con AM de metales en bajos estados de oxidación, como Fe(0), Co(I), Ni(0), Mo(0), Pd(0), W(I), Os(0) y Pt(0).¹¹⁰

Las distancias Rh–C(alqueno) ($2.1536(18)$ y $2.1491(18)$ Å) se hallan dentro el rango de distancias Rh–C encontradas en complejos de Rh(I) con $\text{MeO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ (2.092 – 2.193 Å).¹²¹

5) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{TCNE})]$ (**12**).

El complejo **12** posee una geometría bipiramidal trigonal distorsionada, con el TCNE en posición ecuatorial. Los ligandos PPh_3 y CF_3 se sitúan en posiciones ecuatoriales para evitar las elevadas repulsiones estéricas con el ligando TCNE que se darían si ambos se encontraran en posición axial. En

consecuencia, los ligandos XyNC se sitúan en el eje principal, contrariamente a la tendencia ya comentada.

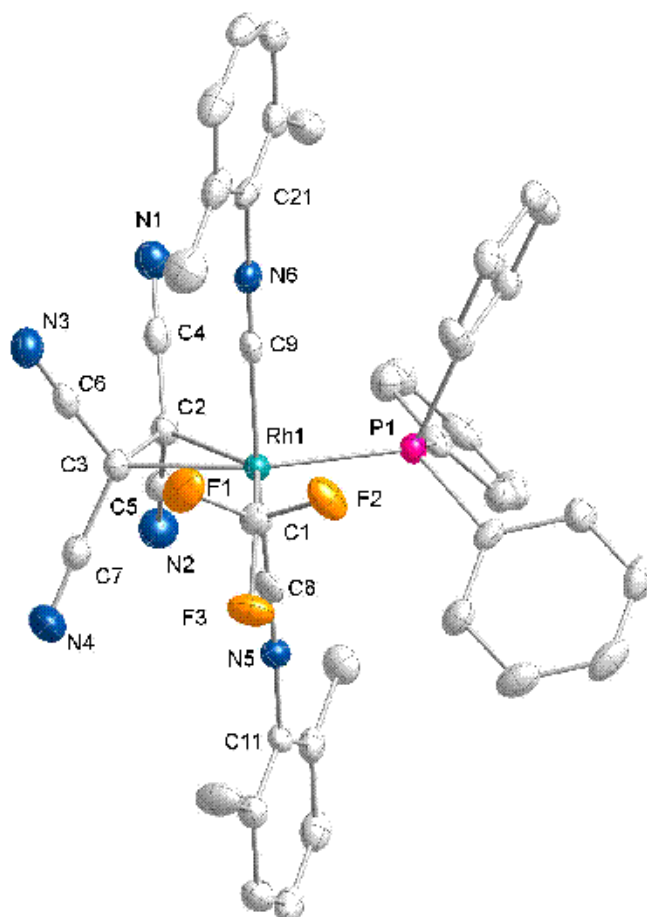


Figura III.A.5. Estructura cristalina de 12 obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.5. Selección de datos cristalográficos de 12.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|------------|----------------|----------|
| Rh–C(9) | 1.974(4) | C(9)–Rh–C(8) | 177.02(14) | C(5)–C(2)–C(3) | 117.2(3) |
| Rh–C(8) | 1.981(4) | C(9)–Rh–C(1) | 87.57(14) | C(4)–C(2)–Rh | 115.9(2) |
| Rh–C(1) | 2.065(3) | C(9)–Rh–C(2) | 92.92(13) | C(5)–C(2)–Rh | 119.5(2) |
| Rh–C(3) | 2.122(3) | C(8)–Rh–C(1) | 93.59(14) | C(7)–C(3)–C(6) | 113.5(3) |
| Rh–C(2) | 2.216(3) | C(9)–Rh–C(3) | 91.29(13) | C(7)–C(3)–C(2) | 118.9(3) |
| Rh–P | 2.3717(9) | C(8)–Rh–C(3) | 91.19(14) | C(6)–C(3)–C(2) | 116.3(3) |
| N(1)–C(4) | 1.148(5) | C(8)–Rh–C(2) | 87.89(13) | C(7)–C(3)–Rh | 113.8(2) |
| N(2)–C(5) | 1.137(5) | C(9)–Rh–P | 89.62(10) | C(6)–C(3)–Rh | 115.4(2) |
| N(3)–C(6) | 1.141(5) | C(8)–Rh–P | 87.47(10) | N(5)–C(8)–Rh | 176.4(3) |
| N(4)–C(7) | 1.145(5) | C(1)–Rh–P | 100.07(10) | N(6)–C(9)–Rh | 179.2(3) |
| N(5)–C(8) | 1.148(4) | C(8)–N(5)–C(11) | 175.4(3) | | |
| N(6)–C(9) | 1.151(4) | C(9)–N(6)–C(21) | 177.8(3) | | |
| F(1)–C(1) | 1.365(4) | F(3)–C(1)–F(2) | 103.5(3) | | |
| F(2)–C(1) | 1.365(4) | F(3)–C(1)–F(1) | 103.6(3) | | |
| F(3)–C(1) | 1.364(4) | F(2)–C(1)–F(1) | 103.3(3) | | |
| C(2)–C(4) | 1.434(5) | F(3)–C(1)–Rh | 115.7(2) | | |
| C(2)–C(5) | 1.446(5) | F(2)–C(1)–Rh | 117.6(2) | | |
| C(2)–C(3) | 1.509(5) | F(1)–C(1)–Rh | 111.5(2) | | |
| C(3)–C(7) | 1.443(5) | C(4)–C(2)–C(5) | 113.0(3) | | |
| C(3)–C(6) | 1.448(5) | C(4)–C(2)–C(3) | 117.5(3) | | |

Los átomos dadores ecuatoriales y el metal son aproximadamente coplanares, y el ángulo definido por los dos carbonos de los ligandos isocianuro axiales y el metal es próximo a 180° . Existe una distorsión notable de la geometría bipiramidal trigonal en los ligandos ecuatoriales, ya que, si definimos C' como el centroide de los carbonos olefinicos del ligando TCNE, el ángulo $C'-\text{Rh}-\text{CF}_3$ (121.41°) es próximo al valor ideal de 120° , pero los ángulos $\text{CF}_3-\text{Rh}-\text{P}$ ($100.07(10)^\circ$) y $C'-\text{Rh}-\text{P}$ (138.60°) difieren notablemente del ideal, debido probablemente a la repulsión estérica entre los ligandos PPh_3 y TCNE.

Como cabría esperar, el ligando TCNE no es plano, de manera que las distancias entre los carbonos olefinicos (C(2) y C(3)) y el plano promedio definido por los carbonos de los grupos ciano (C(4)–C(7)) son 0.437 y 0.428 Å, respectivamente. Las distancias $\text{Rh}-\text{C}_{\text{TCNE}}$ (2.122(3) y 2.216(3) Å) y $\text{C}=\text{C}$ (1.509(5) Å) son comparables a valores descritos previamente en complejos de Rh(I) con TCNE.¹²²

6) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{SO}_2)]$ (**13**).

Salvo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{SO}_2)]$ ¹²³ y $\text{trans}-[\text{RhCl}(\text{PCy}_3)_2(\text{SO}_2)]$,¹²⁴ todos los complejos de Rh(I) con el ligando SO_2 terminal son pentacoordinados, con el ligando SO_2 situado en posición axial y al átomo de azufre piramidal. La geometría del complejo **13** es similar, siendo de pirámide de base cuadrada distorsionada, con el ligando SO_2 situado en la posición apical.

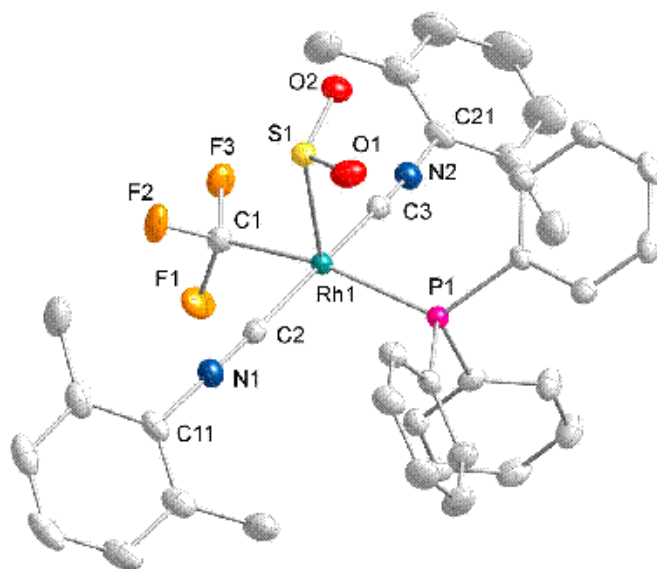


Figura III.A.6. Estructura cristalina de **13** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.6. Selección de datos cristalográficos de **13**.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | | |
|--------------------------|------------|-----------------------|-------------|-----------------|------------|
| Rh-C(2) | 1.975(2) | C(2)-Rh-C(3) | 168.24(8) | O(2)-S-Rh | 104.24(6) |
| Rh-C(3) | 1.978(2) | C(2)-Rh-C(1) | 84.07(8) | C(2)-N(1)-C(11) | 174.4(2) |
| Rh-C(1) | 2.066(2) | C(3)-Rh-C(1) | 88.68(8) | C(3)-N(2)-C(21) | 176.8(2) |
| Rh-P | 2.3605(5) | C(2)-Rh-P | 93.50(6) | F(2)-C(1)-F(3) | 103.30(16) |
| Rh-S | 2.3763(5) | C(3)-Rh-P | 91.43(6) | F(2)-C(1)-F(1) | 103.96(16) |
| S-O(1) | 1.4655(16) | C(1)-Rh-P | 166.68(6) | F(3)-C(1)-F(1) | 103.37(16) |
| S-O(2) | 1.4679(15) | C(2)-Rh-S | 93.54(6) | F(2)-C(1)-Rh | 117.16(14) |
| F(1)-C(1) | 1.378(2) | C(3)-Rh-S | 95.86(6) | F(3)-C(1)-Rh | 117.68(14) |
| F(2)-C(1) | 1.357(2) | C(1)-Rh-S | 91.24(6) | F(1)-C(1)-Rh | 109.70(13) |
| F(3)-C(1) | 1.368(2) | P-Rh-S | 101.996(18) | N(1)-C(2)-Rh | 170.69(18) |
| N(1)-C(2) | 1.156(3) | O(1)-S-O(2) | 113.19(9) | N(2)-C(3)-Rh | 174.96(18) |
| N(2)-C(3) | 1.157(3) | O(1)-S-Rh | 103.64(6) | | |

Los ligandos XyNC se encuentran dispuestos en *trans* en el plano basal. El metal se encuentra ligeramente desplazado de la base de la pirámide, de manera que los ángulos definidos por el metal y dos átomos dadores situados en una diagonal de la base (C(1)-Rh-P y C(2)-Rh-C(3)) miden, respectivamente, 166.68(6) y 168.24(8)°, mientras que los ángulos definidos por el átomo de azufre apical y los átomos dadores basales están comprendidos en el rango 91.24(6)-101.996(18)°.

El ligando SO₂ presenta una coordinación η¹ a través del azufre y una geometría piramidal. Los enlaces S-O del SO₂ se encuentran dispuestos hacia los ligandos XyNC y PPh₃, alejándose del grupo CF₃, probablemente para minimizar la repulsión entre los pares electrónicos solitarios de los átomos de O y de F.

Tanto las distancias Rh-S (2.3763(5) Å) como las S-O (1.4655(16) y 1.4679(15) Å), al igual que los ángulos O-S-O (113.19(9)°) y Rh-S-O (103.64(6) y 104.24(6)°), se encuentran comprendidos en los rangos observados en otros complejos de Rh(I) con el ligando SO₂ (Rh-S: 2.325-2.450 Å; S-O: 1.409-1.473 Å; O-S-O: 111.267-116.581°; Rh-S-O: 103.703-110.688°).^{124,125}

7) Estructura cristalina del complejo [Rh(CF₃)(CO)(PMePh₂)₃] (**13a**).

El estudio por difracción de rayos X de **13a** muestra una geometría bipiramidal trigonal ligeramente distorsionada, con los tres ligandos fosfina en las posiciones ecuatoriales, debido a su gran requerimiento estérico.

El grupo CF₃ se encuentra en una conformación alternada respecto de los átomos de fósforo.

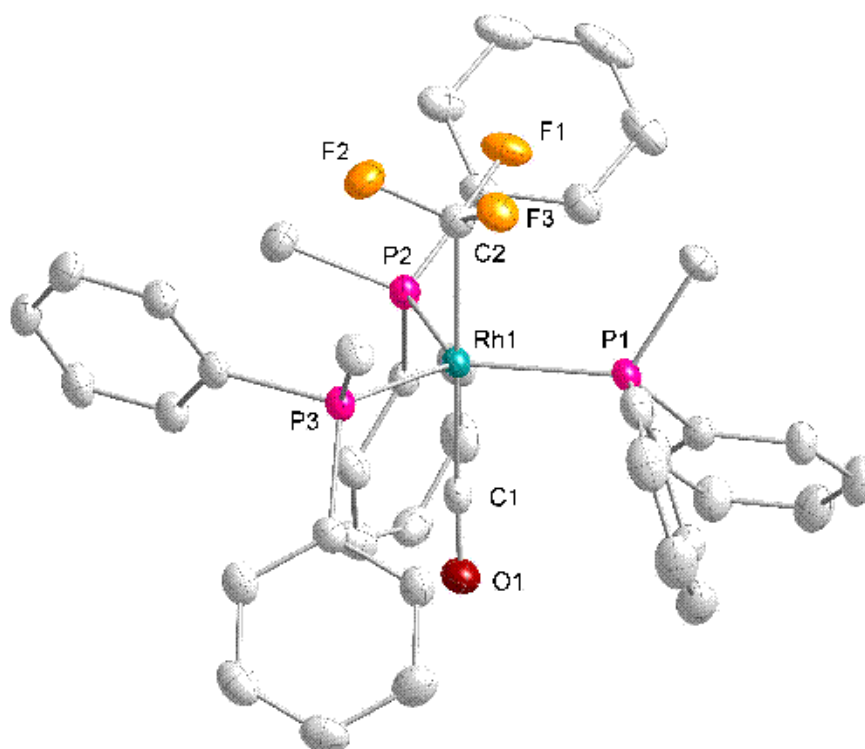


Figura III.A.7. Estructura cristalina de **18a** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.7. Selección de datos cristalográficos de **18a**

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|-------------|
| Rh(1)–C(1) | 1.886(2) | C(1)–Rh(1)–C(2) | 174.75(8) |
| Rh(1)–C(2) | 2.087(2) | C(1)–Rh(1)–P(1) | 87.87(6) |
| Rh(1)–P(1) | 2.3339(5) | C(1)–Rh(1)–P(2) | 97.05(6) |
| Rh(1)–P(3) | 2.3412(5) | C(1)–Rh(1)–P(3) | 89.46(6) |
| Rh(1)–P(2) | 2.3750(5) | C(2)–Rh(1)–P(1) | 90.96(6) |
| C(2)–F(1) | 1.374(2) | C(2)–Rh(1)–P(2) | 88.06(6) |
| C(2)–F(2) | 1.378(2) | C(2)–Rh(1)–P(3) | 86.94(6) |
| C(2)–F(3) | 1.387(2) | P(1)–Rh(1)–P(3) | 123.912(18) |
| | | P(1)–Rh(1)–P(2) | 115.735(18) |
| | | P(3)–Rh(1)–P(2) | 120.184(18) |
| | | F(1)–C(2)–Rh(1) | 117.09(13) |
| | | F(2)–C(2)–Rh(1) | 114.99(13) |
| | | F(3)–C(2)–Rh(1) | 115.72(13) |

8) Estructura cristalina del complejo $[Rh(CF_3)(\eta^2-O_2)(CNXy)_2(PPh_3)]$ (**20a**).

El complejo **20a** presenta una geometría octaédrica distorsionada, en la que los ligandos CF_3 y PPh_3 se encuentran mutuamente en *trans*.

Las distancias de enlace O–O (1.438(3) Å) y Rh–O (2.010(2) y 2.015(2) Å) se encuentran dentro de los valores habituales para peroxo-complejos de Rh(III).^{93,113,126-129}

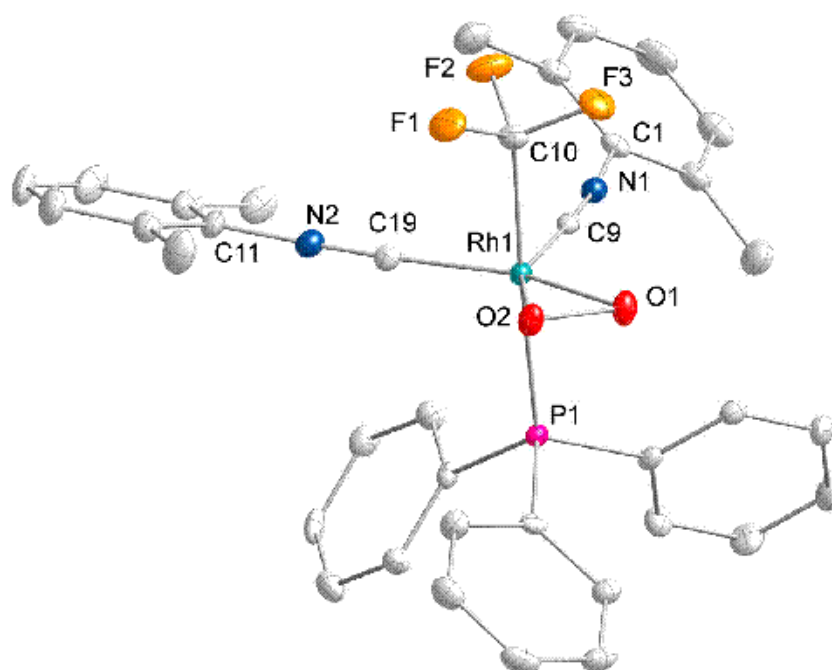


Figura III.A.8. Estructura cristalina de 20a obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.8. Selección de datos cristalográficos de 20a.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|------------|
| Rh(1)–C(9) | 1.961(3) | F(3)–C(10)–F(2) | 103.9(2) |
| Rh(1)–C(19) | 1.968(3) | F(3)–C(10)–F(1) | 104.2(2) |
| Rh(1)–O(2) | 2.010(2) | F(2)–C(10)–F(1) | 103.6(2) |
| Rh(1)–O(1) | 2.015(2) | C(9)–Rh(1)–C(19) | 90.86(11) |
| Rh(1)–C(10) | 2.051(3) | C(9)–Rh(1)–C(10) | 89.53(11) |
| Rh(1)–P(1) | 2.3920(7) | C(19)–Rh(1)–C(10) | 87.49(12) |
| F(1)–C(10) | 1.368(3) | O(2)–Rh(1)–C(10) | 87.88(10) |
| F(2)–C(10) | 1.365(3) | O(1)–Rh(1)–C(10) | 91.13(10) |
| F(3)–C(10) | 1.357(3) | C(9)–Rh(1)–P(1) | 92.01(8) |
| N(1)–C(9) | 1.158(4) | C(19)–Rh(1)–P(1) | 95.92(8) |
| N(2)–C(19) | 1.152(4) | O(2)–Rh(1)–P(1) | 89.30(6) |
| O(1)–O(2) | 1.438(3) | O(1)–Rh(1)–P(1) | 85.10(6) |
| | | C(10)–Rh(1)–P(1) | 176.22(9) |
| | | N(1)–C(9)–Rh(1) | 177.2(2) |
| | | F(3)–C(10)–Rh(1) | 114.37(19) |
| | | F(2)–C(10)–Rh(1) | 115.43(19) |
| | | F(1)–C(10)–Rh(1) | 113.96(19) |
| | | N(2)–C(19)–Rh(1) | 177.1(3) |

Asimismo, se observan los siguientes contactos cortos intermoleculares C–H···O (Figura III.A.8.a y Tabla III.A.8.a):

- Entre un átomo de oxígeno e hidrógenos metílicos de una molécula vecina.
- Entre el otro átomo de oxígeno y uno de los hidrógenos *meta* del ligando PPh₃ de una molécula adyacente.
- Entre ambos átomos de oxígeno y otro hidrógeno metílico.

Las distancias O...H son inferiores o similares a la suma de radios de Van der Waals de O e H ($d_w = 2.48 \text{ \AA}$),¹³⁰ excepto en un caso, y los ángulos C-H...O (151.4–175.2°) presentan valores razonables para enlaces por puente de hidrógeno débiles.¹³¹

Se han descrito varias estructuras donde uno o los dos átomos de oxígeno del ligando $\eta^2\text{-O}_2$ unido a Rh actúan como aceptores en enlaces de hidrógeno X-H...O (X = C, N, O).^{113,127,128} Las distancias H...O, en aquellos casos en que se dan, se encuentran en el rango 1.97–2.52 Å. Sin embargo, estos valores deben ser interpretados con precaución, ya que normalmente las posiciones de los átomos de hidrógeno no pueden ser determinadas por difracción de rayos X, asignándoseles una posición ideal. Por otro lado, tampoco se puede descartar que, tanto en nuestro caso como en algunos de los descritos, las distancias cortas observadas sean simplemente el resultado del empaquetamiento molecular.

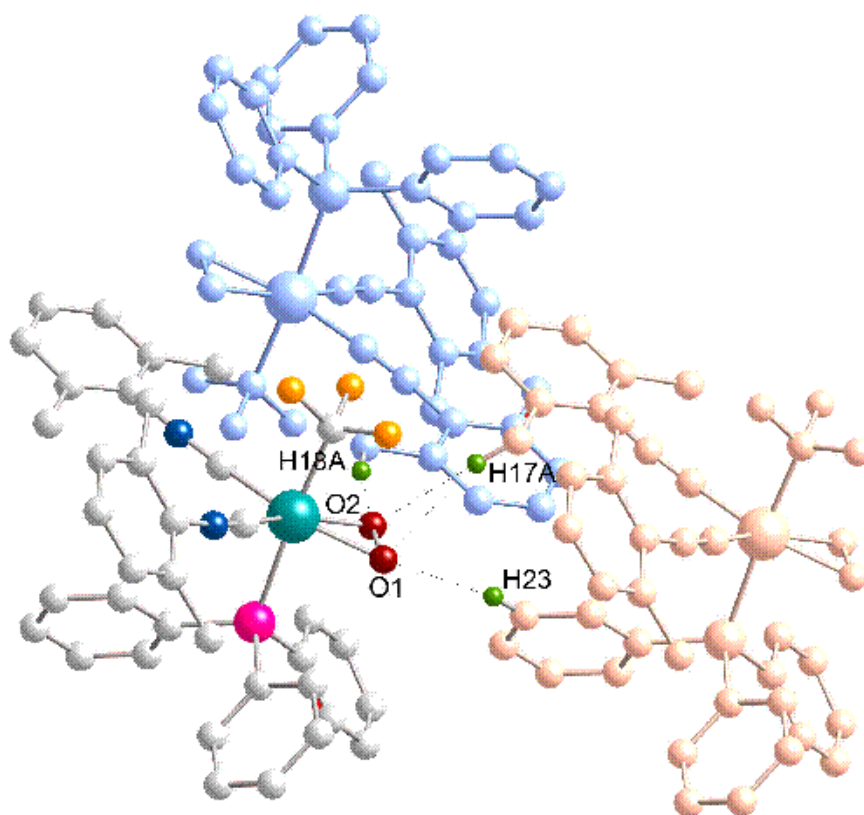


Figura III.A.8.a Enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares en 20a.

Además, se observa el apilamiento π de los grupos xililo de moléculas vecinas (Figura III.A.8.b), que da lugar a la formación de capas de moléculas interactuando entre sí.

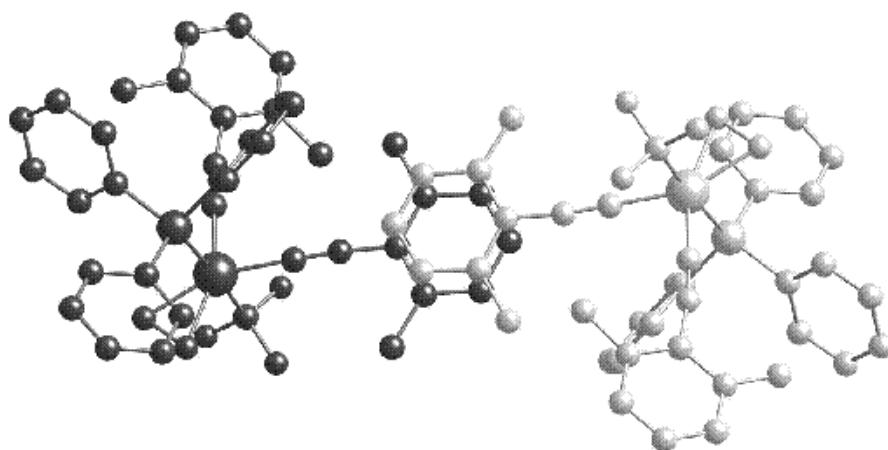


Figura III.A.8.b. Empaquetamiento π de los grupos xililo en 20a

Tabla III.A.8.a. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de los contactos C–H...O en 20a.

| D–H...A | d(D–H) ^a | d(H...A) | d(D...A) | (DHA) |
|---------------------|---------------------|----------|----------|-------|
| C(18)–H(18A)...O(2) | 0.98 | 2.39 | 3.354(4) | 169.6 |
| C(17)–H(17A)...O(2) | 0.98 | 2.54 | 3.519(4) | 175.2 |
| C(17)–H(17A)...O(1) | 0.98 | 2.76 | 3.649(4) | 151.4 |
| C(23)–H(23)...O(1) | 0.95 | 2.40 | 3.263(4) | 151.5 |

^a Distancias normalizadas

9) Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Rh}(\text{CF}_3)(n\text{-C}_4\text{F}_9)(\text{CNXy})_2\}_2(\mu\text{-I})_2]$ (**23**).

La molécula de **23** es centrosimétrica y los centros metálicos muestran una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, con los ligandos XyNC situados en *trans*.

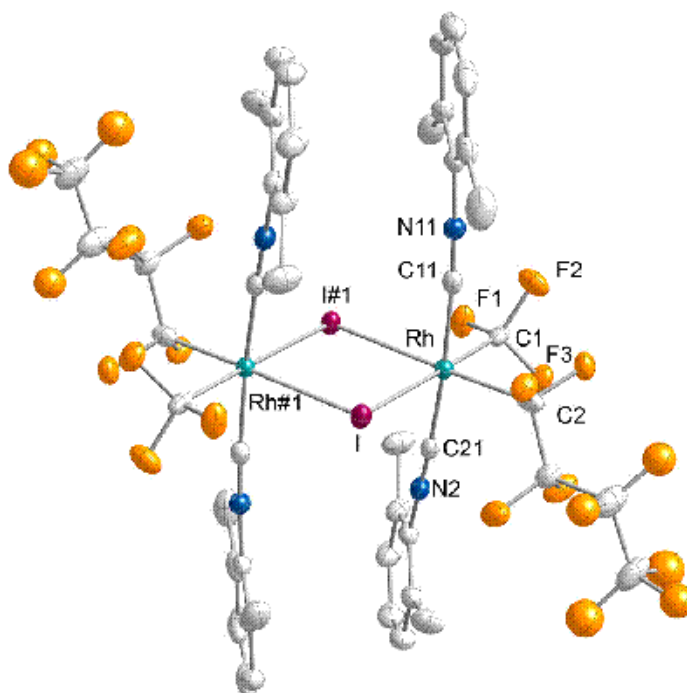


Figura III.A.9. Estructura cristalina de **23** obtenida por difracción de rayos X.

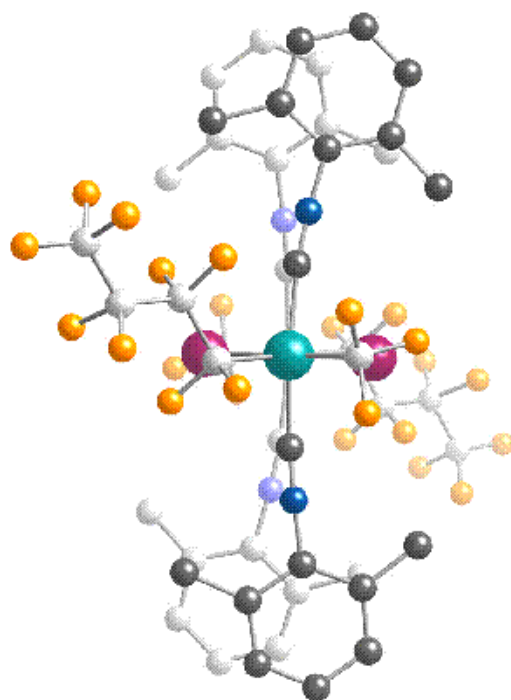


Figura III.A.9.a Empaquetamiento π en 23, visto desde el eje intermetálico.

Tabla III.A.9. Selección de datos cristalográficos de 23.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|------------|----------------|------------|
| Rh–C(21) | 1.976(5) | C(21)–Rh–C(11) | 173.76(18) | I#1–Rh–I | 84.647(13) |
| Rh–C(11) | 1.978(5) | C(21)–Rh–C(1) | 87.19(18) | Rh#1–I–Rh | 95.353(13) |
| Rh–C(1) | 2.075(5) | C(11)–Rh–C(1) | 90.50(18) | F(2)–C(1)–F(1) | 106.3(4) |
| Rh–C(2) | 2.090(5) | C(21)–Rh–C(2) | 97.28(18) | F(2)–C(1)–F(3) | 106.4(4) |
| Rh–I#1 | 2.7620(4) | C(11)–Rh–C(2) | 88.54(18) | F(1)–C(1)–F(3) | (4) |
| Rh–I | 2.7648(4) | C(1)–Rh–C(2) | 90.55(18) | F(2)–C(1)–Rh | 113.7(3) |
| I–Rh#1 | 2.7620(4) | C(21)–Rh–I#1 | 86.98(13) | F(1)–C(1)–Rh | 111.5(3) |
| N(1)–C(11) | 1.149(6) | C(11)–Rh–I#1 | 87.37(13) | F(3)–C(1)–Rh | 113.3(3) |
| N(2)–C(21) | 1.152(6) | C(1)–Rh–I#1 | 93.23(12) | F(4)–C(2)–F(5) | 104.9(4) |
| F(1)–C(1) | 1.341(5) | C(2)–Rh–I#1 | 174.44(12) | F(4)–C(2)–C(3) | 107.2(4) |
| F(2)–C(1) | 1.336(5) | C(21)–Rh–I | 92.00(13) | F(5)–C(2)–C(3) | 106.2(4) |
| F(3)–C(1) | 1.344(5) | C(11)–Rh–I | 90.10(13) | F(4)–C(2)–Rh | 112.0(3) |
| F(4)–C(2) | 1.358(5) | C(1)–Rh–I | 177.77(13) | F(5)–C(2)–Rh | 108.0(3) |
| F(5)–C(2) | 1.382(5) | C(2)–Rh–I | 91.61(12) | C(3)–C(2)–Rh | 117.7(3) |

Los anillos fenílicos de los ligandos XyNC unidos a distintos centros metálicos en la misma molécula (Figura III.A.9) se encuentran prácticamente paralelos (el ángulo que forman sus planos promedio es de 5.8°). Debido a que las cadenas Rh–C \equiv N–Xy están ligeramente torcidas (el ángulo de torsión entre los dos vectores definidos por cada uno de los átomos de Rh y el C4 del anillo fenílico del ligando XyNC unido a él es de 17.4°), los grupos Xy se encuentran desplazados el uno respecto del otro, probablemente para minimizar la repulsión

estérica y favorecer las interacciones estabilizantes π entre ambos anillos fenílicos (Figura III.A.9.a).¹³² La distancia entre los centroides de los anillos fenílicos es de 3.978 Å, y los ángulos entre el vector definido por ambos centroides y los planos promedio de dichos anillos son de 64.6 y 64.3°. Las distancias Rh–I (2.7620(4) y 2.7648(4) Å) son similares a los valores encontrados en otros complejos de Rh(III) con ligandos yodo puente.¹³³

Las distancias Rh–CF₂ (2.090(5) Å) y Rh–CF₃ (2.075(5) Å) en este complejo son similares. A su vez, son parecidas a las encontradas en perfluoroetil- o perfluoropropil-complejos de Rh(III) previamente descritos (2.052–2.086 Å).^{50,55,57,134,135} Por otro lado, la distancia C–F del grupo CF₃ (1.340 Å) es más corta que la del grupo CF₂(α) (1.37 Å), encontrándose ésta última dentro del rango de distancias C–F observado en grupos CF₂(α) de perfluoroetil- o perfluoropropil-complejos de Rh(III) (1.34–1.395 Å).

Por último, el fragmento CF₂CF₃ de los grupos *n*-C₄F₉ se encuentra desordenado entre dos posibles conformaciones, con una probabilidad del 50% para cada una de ellas.

10) Estructura cristalina del complejo (PMe₂Ph₂)[Rh(CF₃)(Me)I₂(PMePh₂)₂] (25).

En el complejo aniónico **25**, el metal se halla también en un entorno de coordinación octaédrico distorsionado, lo cual se aprecia en los ángulos C(1)–Rh–I(1), C(2)–Rh–I(2) y P(2)–Rh–P(5), manifiestamente menores que 180° (Tabla III.10), mientras que la geometría para el catión fosfonio es pseudotetraédrica. Los dos ligandos yodo en el anión están dispuestos en *cis*, a la vez que los dos ligandos fosfina se encuentran en *trans*, lo que está de acuerdo con sus espectros de RMN en disolución. En la red cristalina existe desorden que afecta al grupo trifluorometilo y al ligando yodo situado en *trans*, de manera que aleatoriamente se encuentran moléculas donde la disposición de ambos grupos es como se muestra en la figura y otras donde ambos grupos han intercambiado sus posiciones, con una probabilidad para cada tipo de disposición del 72 y del 28%, respectivamente.

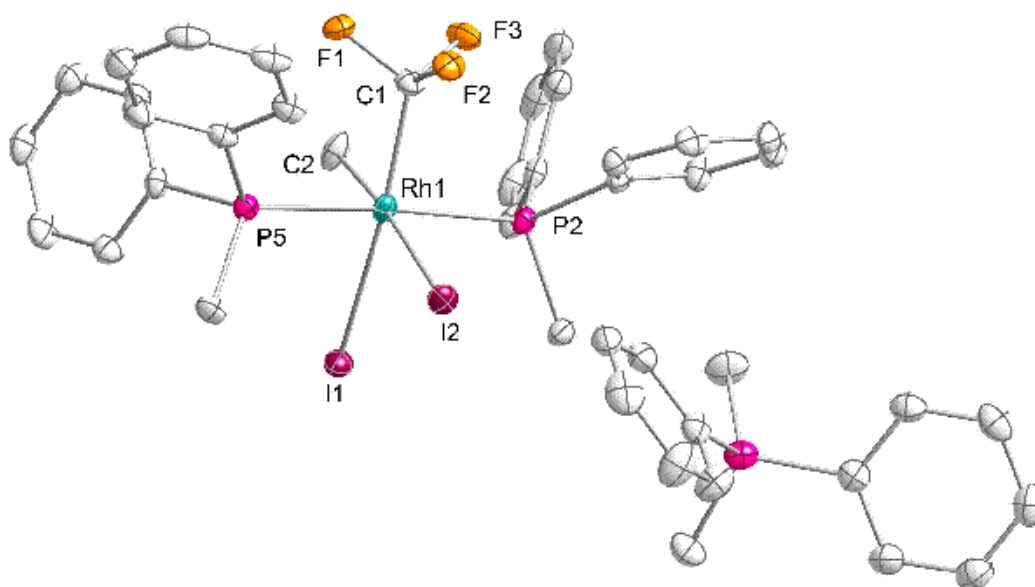


Figura III.A.10. Estructura cristalina de **25** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.10. Selección de datos cristalográficos de **25**.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|------------|
| Rh(1)–C(1) | 2.052(6) | C(1)–Rh(1)–I(1) | 169.71(15) |
| Rh(1)–C(2) | 2.103(3) | P(2)–Rh(1)–P(5) | 175.42(3) |
| Rh(1)–P(2) | 2.3591(7) | C(2)–Rh(1)–I(2) | 175.25(9) |
| Rh(1)–P(5) | 2.3684(7) | C(1)–Rh(1)–C(2) | 83.87(17) |
| Rh(1)–I(1) | 2.7425(4) | C(1)–Rh(1)–I(2) | 100.52(15) |
| Rh(1)–I(2) | 2.8757(3) | C(2)–Rh(1)–I(1) | 85.85(9) |
| C(1)–F(1) | 1.389(6) | I(1)–Rh(1)–I(2) | 89.749(10) |
| C(1)–F(2) | 1.382(5) | F(2)–C(1)–F(1) | 101.5(4) |
| C(1)–F(3) | 1.400(6) | F(2)–C(1)–F(3) | 100.4(4) |
| | | F(1)–C(1)–F(3) | 100.4(4) |
| | | F(2)–C(1)–Rh(1) | 119.8(4) |
| | | F(1)–C(1)–Rh(1) | 116.0(3) |
| | | F(3)–C(1)–Rh(1) | 115.8(3) |

11) Estructura cristalina del complejo $[Rh(n-C_3F_7)(Me)I(CNXy)(PMe_2Ph)_2]$ (**29**).

El estudio por difracción de rayos X del complejo **29** muestra una geometría octaédrica ligeramente distorsionada para el metal, con los ligandos fosfina dispuestos en *trans* el uno respecto del otro, al igual que sucede con los ligandos yodo y metilo. El ángulo CH_3-Rh-I ($175.25(9)^\circ$) es ligeramente inferior a 180° , debido probablemente a las repulsiones de ambos ligandos con el grupo *n*- C_3F_7 .

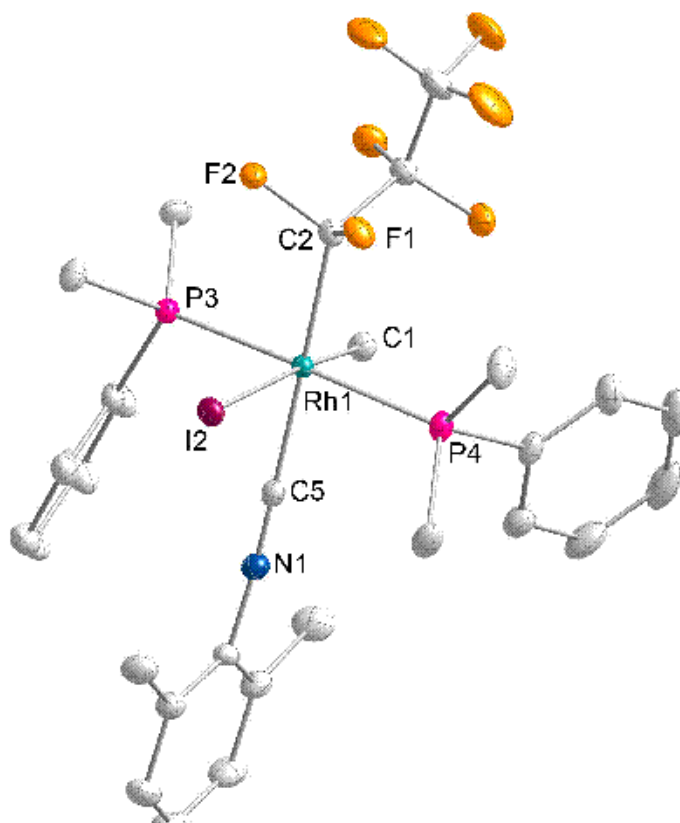


Figura III.A.11. Estructura cristalina de **29** obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A. 11. Selección de datos cristalográficos de **29**.

| Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) | | | |
|--------------------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------|------------|
| Rh(1)–C(5) | 1.9810(16) | C(5)–Rh(1)–C(2) | 177.70(6) | C(5)–Rh(1)–I(2) | 86.37(5) |
| Rh(1)–C(2) | 2.1061(16) | C(5)–Rh(1)–C(1) | 86.58(6) | C(2)–Rh(1)–I(2) | 91.33(4) |
| Rh(1)–C(1) | 2.1160(16) | C(2)–Rh(1)–C(1) | 95.71(6) | C(1)–Rh(1)–I(2) | 172.52(5) |
| Rh(1)–P(3) | 2.3526(4) | C(5)–Rh(1)–P(3) | 90.46(5) | P(3)–Rh(1)–I(2) | 92.650(11) |
| Rh(1)–P(4) | 2.3660(4) | C(2)–Rh(1)–P(3) | 89.62(5) | P(4)–Rh(1)–I(2) | 89.943(12) |
| Rh(1)–I(2) | 2.80090(18) | C(1)–Rh(1)–P(3) | 84.89(5) | F(1)–C(2)–F(2) | 102.12(12) |
| | | C(5)–Rh(1)–P(4) | 87.40(5) | F(1)–C(2)–Rh(1) | 112.67(11) |
| | | C(2)–Rh(1)–P(4) | 92.63(5) | F(2)–C(2)–Rh(1) | 113.29(10) |
| | | C(1)–Rh(1)–P(4) | 92.25(5) | C(3)–C(2)–Rh(1) | 120.94(11) |
| | | P(3)–Rh(1)–P(4) | 176.529(15) | | |

12) Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**35a**).

El metal posee una geometría pseudo-octaédrica, con el ligando ciclopentadienilo ocupando tres posiciones de coordinación faciales. Las distancias Rh–Ph (2.057(4)) y Rh–CF₃ (2.048(4)) son muy similares entre sí. Por otro lado, las distancias Rh–Cp* y Rh–P son bastante parecidas a las encontradas en otros complejos similares como $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}\{\text{CF}_2(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$,⁵⁶ $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp})\text{I}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMe}_3)]$ y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp})\text{I}(i\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMe}_3)]$.²⁶

Si bien se conocen otras estructuras cristalinas de ciclopentadienil-complejos de Rh(III) con un ligando perfluoroalquilo,^{55-57,73,135} ésta es la primera de un trifluorometil-complejo.

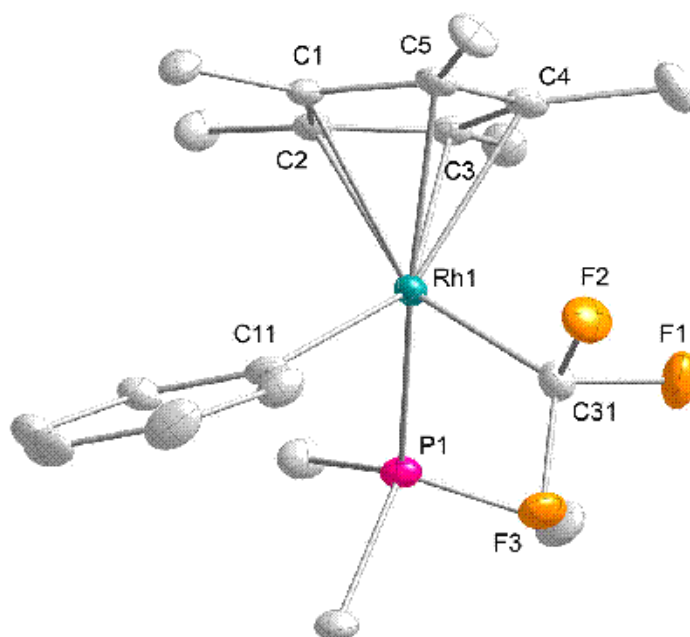


Figura III.A.12. Estructura cristalina de 35a obtenida por difracción de rayos X.

Tabla III.A.12. Selección de datos cristalográficos de 35a

| <i>Distancias de enlace (Å)</i> | | <i>Ángulos de enlace (°)</i> | |
|---------------------------------|------------|------------------------------|-----------|
| Rh(1)–C(1) | 2.270(4) | C(31)–Rh(1)–P(1) | 88.60(11) |
| Rh(1)–C(2) | 2.268(4) | C(11)–Rh(1)–P(1) | 89.63(11) |
| Rh(1)–C(3) | 2.283(4) | C(31)–Rh(1)–C(11) | 91.12(15) |
| Rh(1)–C(4) | 2.257(4) | F(3)–C(31)–F(2) | 103.8(3) |
| Rh(1)–C(5) | 2.229(4) | F(3)–C(31)–F(1) | 102.4(3) |
| Rh(1)–C(11) | 2.057(4) | F(2)–C(31)–F(1) | 101.8(3) |
| Rh(1)–C(31) | 2.048(4) | F(3)–C(31)–Rh(1) | 119.3(3) |
| Rh(1)–P(1) | 2.2719(10) | F(2)–C(31)–Rh(1) | 114.6(3) |
| C(31)–F(1) | 1.396(4) | F(1)–C(31)–Rh(1) | 112.7(2) |
| C(31)–F(2) | 1.373(4) | | |
| C(31)–F(3) | 1.361(4) | | |

III.B. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).

En los espectros de IR de todos los complejos aislados se observan bandas intensas en la región donde aparecen los modos de tensión $\nu(\text{C-F})$ en perfluoroalquil-complejos de Rh e Ir ($900\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$).^{51,136} Sin embargo, la

asignación inequívoca de dichas bandas para la mayoría de los complejos descritos en esta memoria es difícil, debido a la presencia en la misma región de bandas correspondientes a otros ligandos.

No obstante, por comparación entre los espectros de IR de $[\text{RhF}(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**2a**)⁷⁷ y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3a**) se han podido asignar varias bandas intensas entre 914 y 1059 cm^{-1} a los modos de tensión C–F del trifluorometil-complejo. Estas bandas son típicas de los trifluorometil-complejos metálicos^{51,68,71,137} y aparecen a frecuencias menores que en CF_3X , donde $\text{X} = \text{Cl}$, Br o I ($\nu(\text{C}-\text{F})$: 1058 – 1104 y 1117 – 1217 cm^{-1} para los modos vibracionales A_1 y E , respectivamente), lo que se ha atribuido al debilitamiento de los enlaces C–F en posición α al metal.^{20,40} El perfluoropropil-complejo $[\text{Rh}(\text{n-C}_3\text{F}_7)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3c**) muestra en la misma región que **3a** varias bandas asignables a modos de tensión $\nu(\text{C}-\text{F})$ del $\text{CF}_2(\alpha)$, además de otras bandas a mayor frecuencia (1143 – 1325 cm^{-1}) que pueden ser asignadas al fragmento CF_2CF_3 .¹³⁸

Todos los complejos sintetizados que contienen ligandos isocianuro dan bandas intensas en el rango 2028 – 2204 cm^{-1} , correspondientes al modo de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

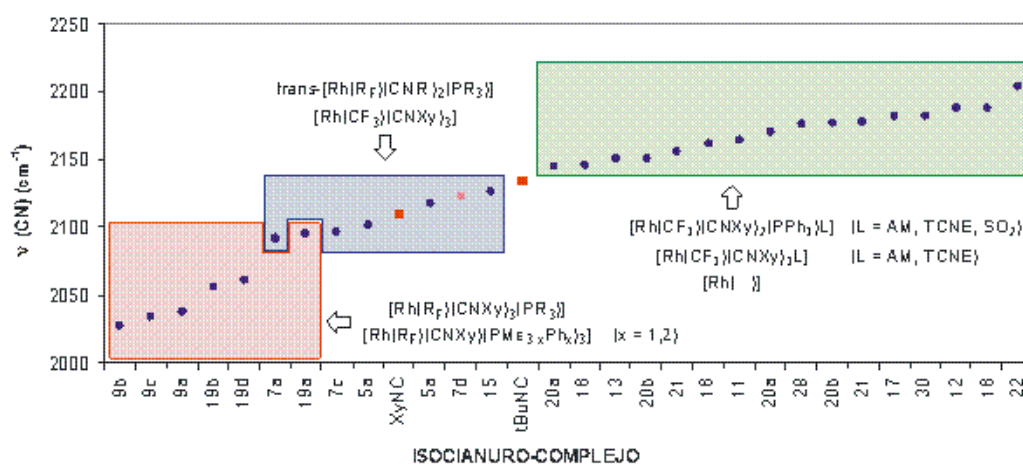


Figura III.B.1. Número de onda (cm^{-1}) para $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ en los isocianuros coordinados (\bullet (XyNC) y \circ ($t\text{-BuNC}$)) y libres (\blacksquare). Los complejos que dan más de una banda aparecen tantas veces como bandas hay.

La frecuencia de vibración del modo $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ en los isocianuro-complejos es mayor que la del ligando libre en algunos casos, lo que se atribuye a que el par solitario sobre el átomo de carbono posee cierto carácter antienlazante con respecto al enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. Por tanto, la cesión de este par al metal aumenta el valor

de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Por otro lado, la retrodonación sobre un orbital $\pi^*(\text{C}\equiv\text{N})$ disminuye el valor de dicha frecuencia de vibración. Así, cabe esperar que al aumentar el estado de oxidación del metal, aumente el peso de la componente σ y, en consecuencia, aumente $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, mientras que al disminuir el estado de oxidación del metal, se produciría un aumento de la retrodonación π , con lo que $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ disminuiría.¹³⁹

Teniendo en cuenta las frecuencias de las bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, se pueden clasificar los isocianuro-complejos en tres tipos (Figura III.B.1, marcos azul, rojo y verde):

- i) *Complejos plano-cuadrados de Rh(I)* (Figura III.B.1, marco azul). En estos complejos las bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ aparecen a frecuencias inferiores o ligeramente superiores a las del ligando libre (XyNC: 2109 cm^{-1} ; *t*-BuNC: 2134 cm^{-1}).¹⁴⁰ En los complejos *trans*-[Rh(R_F)(CNR')₂(PR₃)] (7) las bandas aparecen a menor frecuencia. Este descenso se puede atribuir a la retrodonación de densidad electrónica π desde el centro metálico a un orbital π^* del ligando, que implica un debilitamiento del enlace C≡N. El complejo *trans*-[Rh(CNXy)₂(PPh₃)₂](CF₃CO₂) (15), aparece a mayor frecuencia que el XyNC libre, ya que, debido a la carga positiva, la retrodonación π sería menor. En [Rh(CF₃)(CNXy)₃] (5a), se observan dos bandas, una a frecuencia ligeramente superior y otra a frecuencia ligeramente inferior a la del ligando libre. La banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (7a) aparece a menor frecuencia que las de 5a, lo que indica que la retrodonación π hacia los isocianuros sería mayor en 7a que en 5a, y que, por tanto, la relación (capacidad aceptora π)/(capacidad dadora σ) del XyNC sería mayor que la de la PPh₃.
- ii) *Complejos pentacoordinados de Rh(I) de los tipos [Rh(R_F)(XyNC)₃(fosfina)](9) y [Rh(R_F)(XyNC)(fosfina)₃] (19)* (Figura III.B.1, marco rojo). Respecto del grupo anterior, los complejos 9 tienen un ligando más y por tanto mayor densidad electrónica en el centro metálico, lo que aumentaría la retrodonación π del metal y debilitaría el enlace C≡N. Sin embargo, al haber también un aceptor π más, cada uno debería recibir menos densidad electrónica por

retrodonación π . Pero el que se observen las bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ en **9** a menores frecuencias que en **7** significa que el primer efecto es más importante que el segundo.

En los complejos $[\text{Rh}(\text{R}_f)(\text{CNXy})(\text{PMe}_{3-x}\text{Ph}_x)_3]$ (**19**), con tres fosfinas en el plano ecuatorial y un isocianuro en posición axial, las frecuencias $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ son mayores que las de **9**, que poseen tres isocianuros en el plano ecuatorial y una fosfina en posición axial. Este hecho parece indicar que en este caso la relación (capacidad aceptora π)/(capacidad dadora σ) de la fosfina es mayor que la del isocianuro, en contra de lo concluido en el apartado anterior, si bien hay que tener en cuenta que el solapamiento entre los orbitales π del ligando y del fragmento metálico es más efectivo en la posición ecuatorial que en la axial.¹¹⁸

iii) *Complejos pentacoordinados de Rh(I) con un ligando aceptor π fuerte y complejos de Rh(III) (Figura III.B.1, marco verde).* Los complejos de los tipos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (L = AM (**11**), TCNE (**12**), SO_2 (**13**)) y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3\text{L}]$ (L = AM (**16**), TCNE (**17**)), aparecen a frecuencias mayores que las de XyNC libre y las de los complejos **7** y **9**, debido a la presencia de los ligandos L, que son dadores σ más débiles y aceptores π más fuertes que las fosfinas o los isocianuros, por lo que disminuiría la densidad electrónica del centro metálico, aumentando la componente σ y disminuyendo la componente π del enlace $\text{RhC}\equiv\text{NXy}$. De igual forma, los complejos de Rh(III) también dan bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ a mayor frecuencia que el isocianuro libre, pues al aumentar el estado de oxidación, la densidad electrónica en el centro metálico disminuye.

La menor frecuencia de la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ en el complejo *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) respecto de *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7d**), al igual que sucede en los correspondientes isocianuros libres, es debida por un lado a la conjugación del triple enlace CN con el anillo aromático del grupo Xy, y por otro lado al mayor carácter dador del grupo *t*-Bu frente al Xy, lo que convierte al XyNC en un ligando mejor aceptor π y peor dador σ .

Por otro lado, al aumentar la basicidad de la fosfina disminuye la frecuencia $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, ya que aumenta la retrodonación π desde el metal al isocianuro. Así, en $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$ (**9b**) la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ aparece a 2028 cm^{-1} mientras que en $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**) lo hace a 2038 cm^{-1} , al igual que sucede cuando se comparan $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19b**) (2057 cm^{-1}) y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**19a**) (2096 cm^{-1}).

Por su parte, las bandas asociadas a los modos de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ de los grupos ciano del ligando TCNE en los complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{L})(\text{TCNE})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (**12**); XyNC (**17**)) aparecen en el rango $2204\text{--}2218\text{ cm}^{-1}$, ligeramente por encima de donde aparecen los ligandos isocianuro coordinados en dichos complejos ($2028\text{--}2204\text{ cm}^{-1}$).

El espectro de IR de la mezcla de reacción de *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) con CO muestra bandas intensas correspondientes a los modos $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2116 y 2086 cm^{-1}) y $\nu(\text{CO})$ (1958 cm^{-1}) del complejo mayoritario de la mezcla $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**14**). De acuerdo con la discusión anterior, se observa un aumento en $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ respecto de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**) (2038 cm^{-1}) al sustituir un ligando XyNC por un CO, debido a la mayor capacidad aceptora π de éste último. Además, en dicho espectro se pueden ver también dos bandas de menor intensidad a 2018 y 1976 cm^{-1} , que podrían corresponder a los modos $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y $\nu(\text{CO})$ de los componentes minoritarios.

De igual forma, el carbonil complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ (**10**) da una banda asignable a un modo $\nu(\text{CO})$ de los tres ligandos CO equivalentes a mayor frecuencia (2012 cm^{-1}) que en el caso de **14** (1958 cm^{-1}), consecuencia de la sustitución de dos ligandos XyNC por dos CO.

Las bandas $\nu(\text{CO})$ en los complejos $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$ (**18a**), $n\text{-C}_3\text{F}_7$ (**18c**)) aparecen a frecuencias ligeramente superiores ($1954\text{--}1974\text{ cm}^{-1}$) a las obtenidas en **14**. Nuevamente, este hecho parece indicar que el carácter aceptor π de la fosfina es superior al del isocianuro, aunque, como vimos anteriormente, hay que tener en cuenta que en **18** el ligando CO se halla en posición axial, mientras que en **14** se encuentra en ecuatorial, siendo el solapamiento π más efectivo en ésta última.¹¹⁸

Las bandas $\nu(\text{CO})$ de los dos grupos carbonilo del ligando AM en los complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{L})(\text{AM})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (**11**); XyNC (**16**)) aparecen a 1808 y 1746 cm^{-1} , respectivamente. De igual forma, las bandas $\nu(\text{CO})$ de los grupos carbonilo del ligando acetilacetonato en $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\text{acac})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**26**) aparecen a 1586 y 1518 cm^{-1} , dentro del rango de otros acetilacetonato-complejos metálicos.¹⁴¹

Con respecto al complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{SO}_2)]$ (**13**), las bandas $\nu(\text{S}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{F})$ no pudieron ser asignadas debido a la presencia de bandas intensas correspondientes a otros ligandos en las regiones en que cabría esperar encontrarlas.

Los peroxo-complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2-\text{O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**20a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**20b**)) y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2-\text{O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**24**) dan bandas de tensión $\nu(\text{O}-\text{O})$ a 882, 881 y 854 cm^{-1} , respectivamente, las cuales caen en el rango de valores encontrados para otros peroxo-complejos de Rh(III) descritos en la bibliografía (833–893 cm^{-1}).^{93,127,129,142}

Por último, el complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CF}=\text{CF}_2)\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**30**) presenta una banda $\nu(\text{C}=\text{C})$ a 1706 cm^{-1} correspondiente al grupo trifluorovinilo.⁴⁹

III.C. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Todos los complejos presentados en esta Memoria han sido caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H y ^{19}F , así como de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en el caso de los fosfino-complejos. En las tablas III.C.2 y III.C.3 se muestran los datos más significativos, clasificados por familias de compuestos. También se han registrado los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de todos los complejos, excepto aquellos que no se aíslan o que son poco estables en disolución. En aquellos casos en los que se han observado equilibrios en disolución se ha llevado a cabo el correspondiente estudio a temperatura variable.

En los espectros de ^{19}F , la señal del grupo CF_3 aparece en la región entre 7.8 y -22.4 ppm (Tablas III.C.2 y III.C.3), lo que supone que el apantallamiento de estos núcleos es menor que en algunos trifluorometil derivados orgánicos,

como CF_3H (-78.6 ppm) o CF_3Me (-61.1 ppm), pero similar al de los CF_3X ($\text{X} = \text{Br}$ (-18.2 ppm) o I (-5.2 ppm)). Hay que tener en cuenta que, salvo en algunas series de compuestos muy similares, los valores de $\delta(^{19}\text{F})$ en los trifluorometil-derivados CF_3X ($\text{X} = \text{C}, \text{H}, \text{heteroátomo}, \text{metal}$) no se pueden interpretar fácilmente y a menudo siguen tendencias anómalas.⁸⁹

Por su parte, las señales de ^{19}F RMN de los perfluoro-*n*-propil complejos han sido asignadas mediante un espectro bidimensional COSY(^{19}F - ^{19}F) medido en $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9c**), y teniendo en cuenta que generalmente, en el grupo *n*-perfluoropropilo $^3J_{\text{FF}} < ^4J_{\text{FF}}$.¹⁴³ Las señales de los tres tipos de flúor aparecen en los siguientes rangos: desde -77.7 hasta -79.3 ppm (RhCF_2); desde -112.2 hasta -117.2 ppm (RhCF_2CF_2); desde -77.7 hasta -79.3 ppm (CF_3).

Como es habitual, los valores más altos de $^3J_{\text{PF}}$ se dan cuando el ligando perfluoroalquilo y la fosfina se disponen en *trans* en complejos plano cuadrados u octaédricos, o bien cuando ambos se sitúan en las posiciones axiales de complejos bipiramidales trigonales, como se aprecia en los siguientes ejemplos.

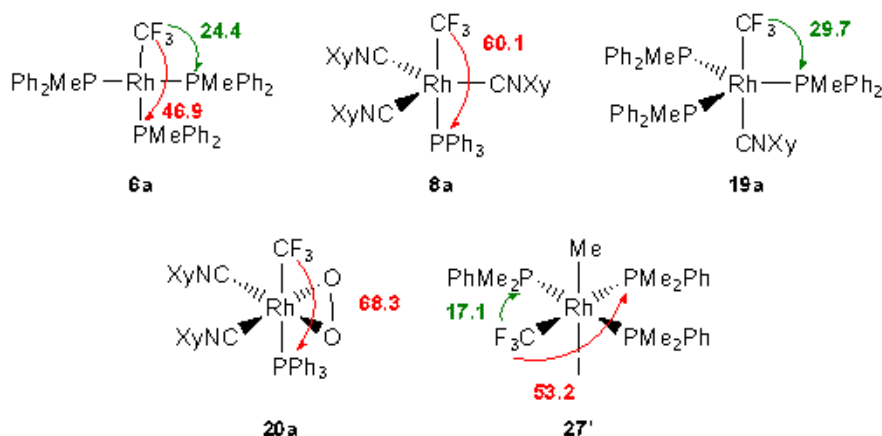


Figura III.C.1. Valores de $^3J_{\text{PF}}$ (Hz) para algunos complejos.

En los complejos plano-cuadrados el valor de $^1J_{\text{RhP}}$ (Tabla III.C.1) depende principalmente del tipo de ligando situado en *trans* a la fosfina, observándose una disminución en la serie: dieno (fila 1) > fosfina (fila 2) > R_F (fila 3). Esta disminución indica que la influencia *trans* en los complejos estudiados varía en sentido opuesto.

En los complejos bipiramidales trigonales, los valores de $^1J_{\text{RhP}}$ de las fosfinas ecuatoriales (fila 4) son mayores que las axiales (fila 5), y ambas son menores que los correspondientes valores en los complejos plano-cuadrados (filas

2 y 3, respectivamente). También se observa que, en general, los complejos de Rh(III) (fila 7) presentan menores valores de ${}^1J_{\text{RhP}}$ que los complejos plano cuadrados de los que provienen (filas 2 y 3), como se puede apreciar si comparamos los valores de ${}^1J_{\text{RhP}}$ correspondientes a los complejos 24 y 27 con los de 6, así como los de 20 con 7.

Estas diferencias pueden explicarse basándose en que, para dos núcleos A y B con spín $\frac{1}{2}$, el valor de ${}^1J_{\text{AB}}$ aumenta al aumentar el carácter s de los orbitales híbridos que A y B utilizan para enlazarse.⁸⁹ En nuestro caso, el valor de ${}^1J_{\text{RhP}}$ dependerá del carácter s de los orbitales híbridos que el Rh utiliza para enlazarse a los ligandos. Teniendo en cuenta sólo la componente σ del enlace Rh–ligando, el carácter s de los orbitales híbridos disminuye en la siguiente secuencia: dsp^2 (complejos plano-cuadrados) $>$ dsp^3 (bipiramidales trigonales) $>$ d^2sp^3 (octaédricos). En consecuencia, ${}^1J_{\text{RhP}}$ debe disminuir siguiendo la misma secuencia.

En los complejos bipiramidales trigonales, el hecho de que los valores de ${}^1J_{\text{RhP}}$ sean mayores para las fosfinas ecuatoriales que para las axiales se puede racionalizar utilizando el mismo modelo simplificado, si suponemos que el carácter s de los orbitales híbridos dsp^3 ecuatoriales y axiales es distinto. Así, los ecuatoriales se asemejarían a híbridos de tipo sp^2 , de mayor carácter s , mientras que los axiales se asemejarían a híbridos de tipo dp .

Tabla III.C.1. Rangos de los valores de ${}^1J_{\text{RhP}}$ en los distintos tipos de complejos.

| Fila | Estado de oxidación | Número de ligandos (geometría ^a) | Ligando en <i>trans</i> | ${}^1J_{\text{RhP}}$ (Hz) | Complejos |
|------|---------------------|--|-----------------------------|---------------------------|----------------|
| 1 | (I) | 4 (PC) | COD o NBD | 175.7–186.3 | 3, 4 |
| 2 | (I) | 4 (PC) | fosfina | 156–171.3 | 6 |
| 3 | (I) | 4 (PC) | R _P | 102.3–146.1 | 6, 7 |
| 4 | (I) | 5 (BPT, P ecuatorial) | - | 99.8–150.9 | 11, 12, 18, 19 |
| 5 | (I) | 5 (BPT, P axial) | R _P ^b | 69.3–76.5 | 9, 10 |
| 6 | (III) | 6 (OCT) | $\eta^5\text{-Cp}^+$ | 156.9–165.8 | 32–36 |
| 7 | (III) | 6 (OCT) | CF ₃ | 68.3–75.0 | 20, 27' |
| | | | Me | 77.8 | 27 |
| | | | $\eta^2\text{-O}_2$ | 105.2 | 24 |
| | | | fosfina | 95.6–127.5 | 24–30, 27' |

^a PC = plano cuadrada, BPT = bipiramidal trigonal, OCT = octaédrica.

^b Situado en la otra posición axial.

Tabla III.C.2. Valores de δ (ppm) y J (Hz) de ^{19}F y ^{31}P (^1H) de los complejos de Rh(I).

| Complejo | $\delta(^{19}\text{F})$ | $\delta(^{31}\text{P})$ | $^2J_{\text{RhF}}$ | $^1J_{\text{RhP}}$ | $^3J_{\text{PF}}$ |
|--|---|---------------------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|
| [Rh(CF ₃)(COD)(PPh ₃)] (3a) | -17.3 (t) | 33.3 (dq) | 19 | 177.9 | 21.4 |
| [Rh(CF ₃)(COD){P(C ₆ H ₄ OMe-4)}] (3b) | -18.6 (t) | 28.7 (dq) | 20 | 175.7 | 20.8 |
| [Rh(η -C ₃ F ₇)(COD)(PPh ₃)] (3c) | -79.3 (t) [γ] -86.9 (m) [α] -116.4 (s br) [β] | 31.2 (dt) | ^b | 175.7 | 38.5 |
| [Rh(CF ₃)(NBD)(PPh ₃)] (4) ^a | -22.4 (dd) | 33.2 (dq) | 22.0 | 186.3 | 13.1 |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃] (5a) | -9.6 (d) | - | 24.3 | - | - |
| [Rh(CF ₃)(PMcPh ₂) ₃] (6a) ^a | -5.4 (ddt) | 16.4 (ddq) 11.6 (dtq) | 16.4 | 166.6 116.7 | 24.4 46.9 |
| [Rh(CF ₃)(PMc ₂ Ph) ₃] (6b) ^a | -5.1 (ddt) | 0.8 (ddq) -2.3 (dtq) | 18.5 | 157.0 111.6 | 24.2 46.8 |
| [Rh(η -C ₃ F ₇)(PMcPh ₂) ₃] (6c) | -78.9 (t) [γ] -79.3 (m) [α] -112.2 (s br) [β] | 11.7 (ddt) 6.3 (dt) | ^b | 171.3 118.2 | 37 ^e 34 ^e |
| [Rh(η -C ₃ F ₇)(PMc ₂ Ph) ₃] (6d) | -78.0 (t) [γ] -80.2 (m) [α] -115.2 (t) [β] | -0.92 (ddt br) -2.52 (dt br) | ^b | 166.8 116.8 | 31 ^e 34 ^e |
| <i>trans</i> -[Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)] (7a) ^a | -5.7 (dd) | 36.7 (dq) | 26.0 | 102.3 | 46.2 |
| <i>trans</i> -[Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ {P(C ₆ H ₄ OMe-4)}] (7b) | -5.6 (s br) | 30.7 (s br) | ^c | ^c | ^c |
| <i>trans</i> -[Rh(η -C ₃ F ₇)(CNXy) ₂ (PPh ₃)] (7c) | -77.9 (t) [γ] -82.3 (m br) [α] -117.2 (s br) [β] | 34.1 (dt) | ^b | 103.7 | 20.3 |
| <i>trans</i> -[Rh(CF ₃)(CN <i>t</i> Bu) ₂ (PPh ₃)] (7d) | -8.7 (dd) | 36.2 (dq) | 27.4 | 146.1 | 45.5 |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ (PPh ₃)] (9a) ^a | 3.1 (dd) | 42.5 (dq) | 8.1 | 76.5 | 60.1 |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ {P(C ₆ H ₄ OMe-4)}] (9b) ^a | 4.6 (dd) | 38.3 (dq) | 7.5 | 76.1 | 61.0 |
| [Rh(η -C ₃ F ₇)(CNXy) ₃ (PPh ₃)] (9c) ^a | -62.8 (m br) [α] -76.9 (s) [γ] -112.6 (s) [β] | 44.8 (dt) | ^b | 75.9 | 37.8 |
| [Rh(CF ₃)([*] CO) ₃ (PPh ₃)] (10) ^a | 8.2 (ddq) | 31.7 (dq) | 8.0 | 68.9 | 60.9 |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)(MA)] (11) | -11.6 (dd) | 28.9 (dq) | 10.2 | 127.5 | 20.7 |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)(TCNE)] (12) | 3.6 (d) | 28.5 (d) | 14.4 | 99.8 | ^d |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₂ (PPh ₃)(SO ₂)] (13) | -9.5 (dd) | 24.5 (dq) | 19.8 | 92.1 | 50.4 |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ (MA)] (16) | -11.9 (d) | - | 9.3 | - | - |
| [Rh(CF ₃)(CNXy) ₃ (TCNE)] (17) | 1.7 (d) | - | 14.2 | - | - |
| [Rh(CF ₃)(CO)(PMcPh ₂) ₃] (18a) ^a | -0.3 (q) | 11.1 (dq) | ^d | 145.2 | 29.7 |
| [Rh(η -C ₃ F ₇)(CO)(PMcPh ₂) ₃] (18c) ^a | -73.5 (s br) [α] -76.9 (s br) [γ] -112.1 (s br) [β] | 14.5 (m v br) -2.9 (m v br) | ^d | ^c | ^c |
| [Rh(CF ₃)(CNXy)(PMcPh ₂) ₃] (19a) ^a | 3.5 (q br) | 12.4 (dq) | ^d | 150.9 | 29.7 |
| [Rh(CF ₃)(CNXy)(PMc ₂ Ph) ₃] (19b) ^a | 2.6 (q br) | 8.1 (dq) | ^d | 145.3 | 32.4 |
| [Rh(η -C ₃ F ₇)(CNXy)(PMcPh ₂) ₃] (19d) ^a | -70.8 (m br) [α] -76.8 (s br) [γ] -111.9 (s br) [β] | -4.0 (ddt br) -16.0 (dt br) | ^d | 142 130 | - 70 ^e |

^a Medido a baja temperatura; ^b La señal no pudo ser analizada; ^c La señal es ancha a t.a. y no se midió a baja temperatura; ^d No se observa acoplamiento; ^e Valores aproximados.

Tabla III.C.3. Valores de δ (ppm) y J (Hz) de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de Rh(III).

| Complejo | $\delta(^{19}\text{F})$ | $\delta(^{31}\text{P})$ | $^2J_{\text{RhF}}$ | $^1J_{\text{RhP}}$ | $^3J_{\text{PF}}$ |
|---|---|-------------------------------|--|--------------------|--|
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (20a) | -18.9 (dd) | 19.5 (quint) | 10.4 | 68.3 | 68.3 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})\}]$ (20b) | -19.1 (dd) | 15.8 (quint) | 10.7 | 71.1 | 71.1 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (21) | -11.2 (d) | - | 15.8 | - | - |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(n\text{-C}_4\text{F}_9)\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (22) | -8.1 (dt) -66.3 (m) [α] -81.3 (tt) [δ] -113.2 (m) [β] -125.2 (m) [γ] | - | 13.6 | - | - |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMcPh}_2)_3]$ (24) | 2.7 (q) | 25.6 (dt) 20.3 (ddq) | 12.4 | 127.5 105.2 | ^c 12.9 |
| $(\text{PMc}_2\text{Ph}_2)[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2(\text{PMcPh}_2)_2]$ (25) | - 1.4 (q) | 21.2 (s) [+] 18.0 (dq) [-] | - | - 19.0 | - 117.7 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\text{acac})(\text{PMcPh}_2)_2]$ (26) | -5.22 (dt) | 16.8 (dq) | 13.2 | 119.4 | 19.2 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMc}_2\text{Ph}_3)]$ (27) | -1.52 (dq) | -4.4 (ddq) -26.3 (dsext) | 14.2 | 107.7 77.8 | 18.9 21.0 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMc}_2\text{Ph}_3)]$ (27') | -8.0 (dq) | -6.6 (ddq) -24.1 (dtq) | 14.9 | 104.2 75.0 | 17.1 53.2 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMcPh}_2)_2]$ (28) | -6.5 (dq) | 10.2 (dq) | 13.5 | 103.9 | 17.8 |
| $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMc}_2\text{Ph}_2)]$ (29) | -78.8 (t) [γ] -81.7 (m br) [α] -114.3 (s) [β] | -3.5 (dt) | ^b | 100.0 | 28.5 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CF}=\text{CF}_2)\text{I}(\text{PMcPh}_2)_2]$ (30) | 2.9 (ddd, CF ₃) -88.3 (ddm) -114.8 (ddm) -140.6 (ddqt) | 8.4 (ddq) | 10.3 ^b ^b ^b | 95.6 | 17.8 14.3 ^b ^b |
| $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PMc}_3)]$ (32a) | -78.7 (s) | 5.7 (d) | - | 161.7 | - |
| $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (32b) | -79.0 (s) | 39.0 (d) | - | 165.8 | - |
| $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{F}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (33b) | -416.4 (s br) | 36.0 (dd) | - | 161.3 | 10.6 ^d |
| $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{FHF})(\text{Ph})(\text{PMc}_3)]$ (34a) ^a | -171.1 (dd) -367.9 (s br, Rh-F) | 9.0 (dd) | - | 156.9 | 22.3 ^d |
| $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PMc}_3)]$ (35a) | -10.7 (dd) | 6.5 (dq) | 12.7 | 157.5 | 4.3 |
| $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (35b) | -8.1 (dd) | 44.1 (dq) | 12.1 | 158.5 | 3.3 |
| $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5)(\text{PMc}_3)]$ (36) | -146.3 (m) -160.5 (m) -163.3 (m) | 3.9 (d) | - | 159.5 | - |

^a Medido a baja temperatura; ^b La señal no pudo ser completamente analizada; ^c No se observa el acoplamiento; ^d $^2J_{\text{PF}}$

Excepto en los complejos **3a**, **28** y **35a**, en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no se observan las señales correspondientes a los carbonos perfluoroalquílicos, debido a su baja intensidad, a los desdoblamientos que sufren debido a los múltiples

acoplamientos con ^{103}Rh , ^{31}P y ^{19}F y a que se solapan con otras señales más intensas. En los tres complejos donde sí se observa, el carbono CF_3 aparece entre 137.8 y 143.7 ppm, como un cuádruplete de dobletes de dobletes en **3a** y **35a**, o como un cuádruplete de dobletes de tripletes en **28**.

III.C.1. Estudio de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{dieno})(\text{PR}_3)]$ (**3**, **4**).

La presencia de ligandos distintos en posición *trans* a los dobles enlaces rompe la simetría del dieno y da lugar a que en el espectro de RMN de ^1H (Tabla III.C.4) se observen dos multipletes correspondientes a las dos parejas de hidrógenos olefinicos inequivalentes. Además, en el caso de **4**, la pérdida de simetría da lugar a la inequivalencia de los hidrógenos metilénicos del norbornadieno, que aparecen en la región alifática como un sistema AB.

Tabla III.C.4. Datos de RMN de los protones olefinicos de los complejos $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{dieno})(\text{PR}_3)]$.

| Complejo | $\delta(^1\text{H})$ (ppm) |
|--|----------------------------|
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (3a) | 5.81, 3.87 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$ (3b) | 5.36, 3.78 |
| $[\text{Rh}(\textit{p}\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (3c) | 5.73, 3.82 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ (3d) | 5.37, 4.27 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PCy}_3)]$ (3e) | 5.41, 4.37 |
| $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{NBD})(\text{PPh}_3)]$ (4) ^a | 5.51, 3.37 |

^a Medido a baja temperatura.

Los espectros de ^{19}F (Tabla III.C.2), presentan tripletes (**3a,b**) o dobletes de dobletes (**3d,e** y **4**) en el rango de -17.3 a -22.4 ppm, debido al acoplamiento de los ^{19}F con el metal (^{103}Rh , $I = \frac{1}{2}$, 100% de abundancia) y el ^{31}P de la fosfina. En el caso de **3a,b** la señal aparece como triplete debido a la similitud de los valores de $^2J_{\text{RhF}}$ y $^3J_{\text{PF}}$ (Tabla III.C.2). De manera análoga, **3c** presenta un multiplete a -86.9 ppm correspondiente al $\text{CF}_2(\alpha)$, debido al acoplamiento con ^{103}Rh , ^{31}P y el resto de los ^{19}F de la cadena perfluorada, un singlete ancho a -116.4 ppm correspondiente al $\text{CF}_2(\beta)$ y un triplete a -79.3 ppm correspondiente al CF_3 terminal.

En los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los trifluorometil derivados **3a,b,d,e** se observa un doblete de cuádrupletes por acoplamiento entre el fósforo de la fosfina, el metal, y los tres núcleos de ^{19}F del grupo CF_3 , mientras que en **3c** ($\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$) se obtiene un doblete de tripletes por acoplamiento entre el fósforo, el rodio y los dos núcleos de flúor del $\text{CF}_2(\alpha)$.

En el caso del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{NBD})(\text{PPh}_3)]$ (**4**), en sus espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente no se observa el acoplamiento $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$ (Figuras III.C.2 y III.C.3).

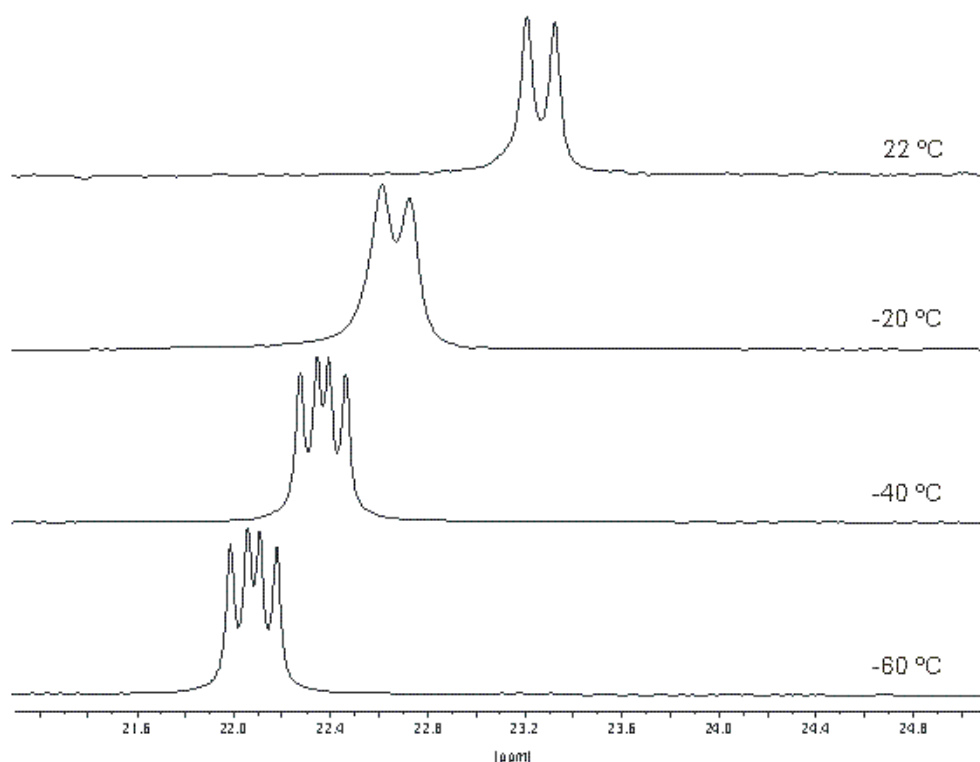


Figura III.C.2. Espectros de ^{19}F RMN (D_8 -tolueno) a distintas temperaturas de **4**.

A temperaturas inferiores a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ se observan los acoplamientos esperados. La desaparición de los acoplamientos podría ser debida a un proceso de disociación del ligando PPh_3 , debido a que en todos los espectros de ^{19}F a diferentes temperaturas se observa el acoplamiento $^{103}\text{Rh}-^{19}\text{F}$, pero no el $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$. A temperaturas superiores a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ el intercambio sería rápido en la escala de tiempos de RMN y la concentración de fosfina libre sería muy pequeña, dada la escasa variación de $\delta(^{31}\text{P})$ con la temperatura ($\delta(\text{PPh}_3) = -4.6\text{ ppm}$ (C_6D_6)). Además, a temperaturas bajas no se observa la señal de PPh_3 libre.

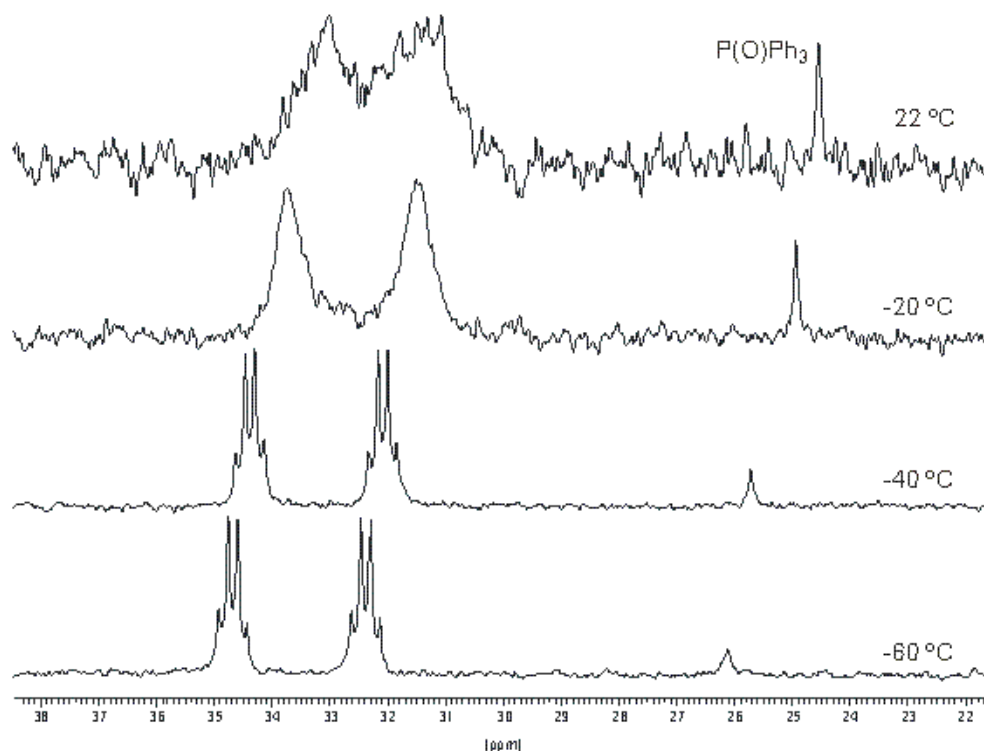
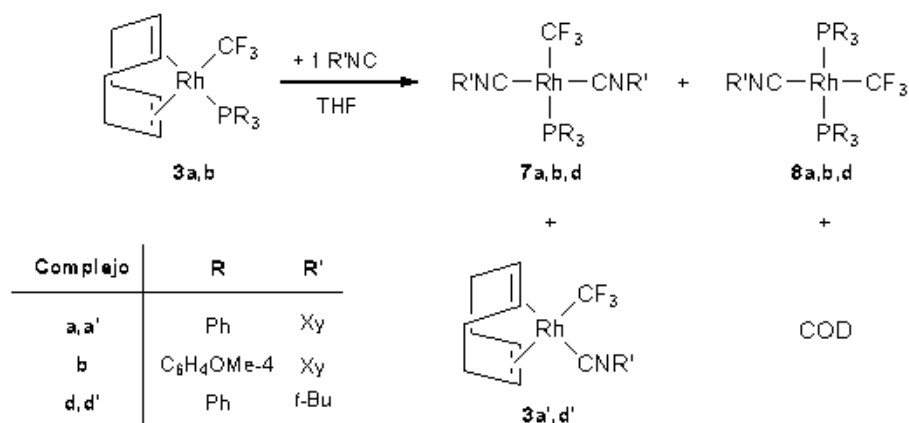


Figura III.C.3. Espectros de ^{31}P RMN (D_6 -tolueno) a distintas temperaturas de **4**.

III.C.2. Estudio por RMN de las reacciones de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ con isocianuros en relación molar 1:1.

En las mezcla de reacción de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ con un equivalente xililisocianuro ($\text{R} = \text{Ph}$ (**3a**) o $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**3b**)), o de $t\text{-BuNC}$ (**3a**) se han observado los productos que se muestran en el Esquema III.1.



Esquema III.1. Reactividad de los complejos **3a,b** con un equivalente de isocianuro.

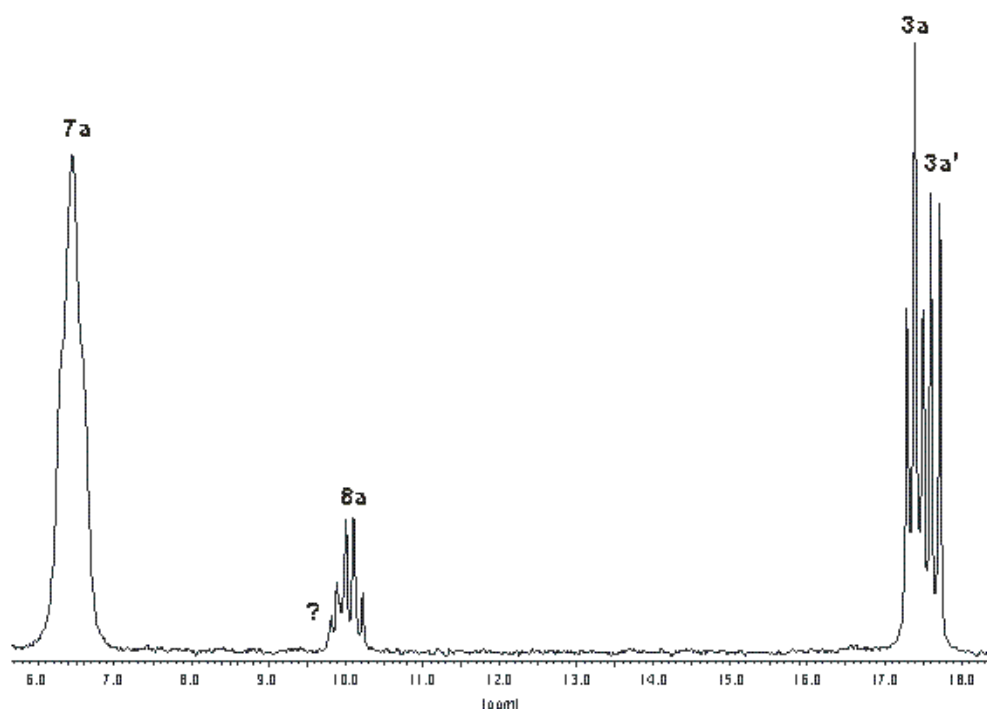


Figura III.C.4. Espectro de ^{19}F (C_6D_6) de la reacción de **3a** con XyNC en proporción 1:1.

En el espectro de RMN de ^{19}F de la mezcla de reacción de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3a**) con XyNC (Figura III.C.4) se observa la señal de *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) a -6.4 ppm como un singlete ancho. Tenemos también un triplete a -17.3 ppm debido al producto de partida **3a** (ver apartado III.C.1) y, a -10.4 ppm aparece un cuadruplete, que por su valor de δ (ver apartado III.C.3) y multiplicidad se asigna al complejo *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)_2]$ (**8a**). En este complejo, el acoplamiento de ^{19}F con ^{103}Rh y los dos ^{31}P isocronos daría un doblete de tripletes, pero al ser los valores de $^2J_{\text{RhF}}$ y $^3J_{\text{PF}}$ similares (17.9 y 22.0 Hz, respectivamente), la señal aparece como un cuadruplete, junto al que se observa una señal correspondiente a un producto no identificado que se encuentra en muy baja concentración. Hemos asignado el doblete a -17.7 ppm al complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{CNXy})]$ (**3a'**) basándonos en las siguientes observaciones:

- i) La ausencia de acoplamiento $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$, que indica la ausencia del ligando fosfina unido a Rh.
- ii) El valor de $^2J_{\text{RhF}}$ (22.2 Hz) es similar al encontrado en **3a,b**, donde el grupo CF_3 se encuentra también en posición *trans* al ligando COD.

- iii) La presencia de señales asignables al ligando COD de **3a'** en el espectro de ^1H RMN.
- iv) La formación de **8a** requiere dos ligandos trifenílfosfina. Como partimos de una estequiometría $\text{Rh:PPh}_3 = 1:1$, necesariamente ha de formarse algún complejo que no contenga fosfina.

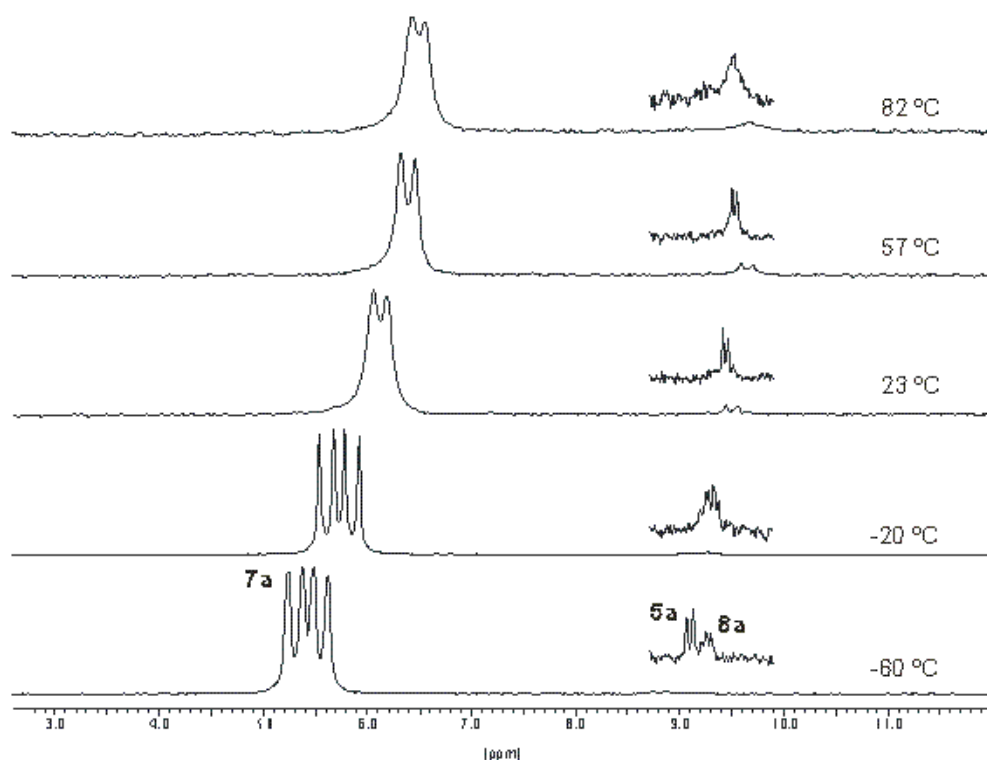
Los resultados obtenidos en la reacción del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$ (**3b**) con un equivalente de XyNC son completamente análogos a los que acabamos de describir para el complejo **3a**, obteniéndose una mezcla de **3b**, **7b**, **8b** y **3a'** en similares proporciones.

Al igual sucede en la reacción entre **3a** y *t*-BuNC en proporción molar 1:1, en la que se obtiene una mezcla de **3a**, *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7d**), *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})(\text{PPh}_3)_2]$ (**8d**) y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{CN}t\text{-Bu})]$ (**3d'**), también en proporciones parecidas.

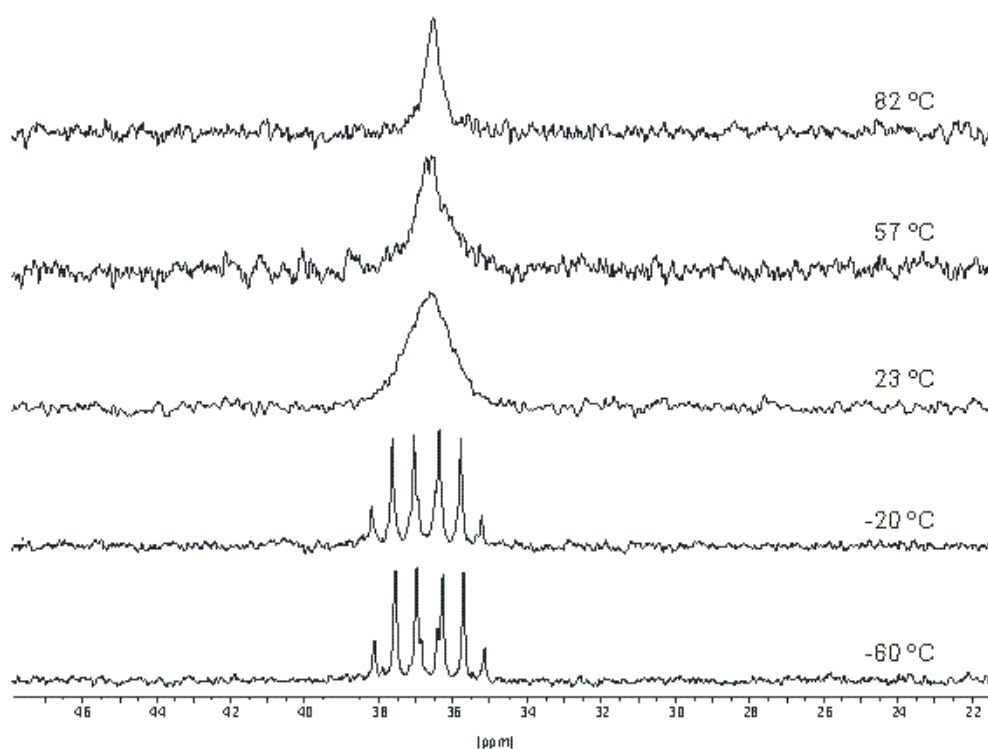
III.C.3. Caracterización de los complejos del tipo *trans*- $[\text{Rh}(\text{R}_\text{F})(\text{CNR}')_2(\text{PR}_3)]$ (**7**) en disolución.

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **7a-c** muestran singletes a 1.89, 2.04 y 1.89 ppm, respectivamente, que integran por 12 H, correspondientes a los grupos metilo de los dos ligandos XyNC . De igual manera **7d** da un único singlete a 0.74 ppm que integra por 18 H, correspondiente a los dos grupos *t*-BuNC. Esto indica que la geometría *trans* observada en la estructura cristalina de **7a** se mantiene en disolución.

Los espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **7a** a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras III.C.5 y III.C.6) muestran un doblete de dobletes a -5.4 ppm y un doblete de cuádrupletes a 36.7 ppm, respectivamente, debido a los acoplamientos $^{103}\text{Rh}-^{19}\text{F}$, $^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}$ y $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$. Sin embargo, a temperatura ambiente, la señal del espectro de ^{19}F (Figura III.C.5) se convierte en un doblete ancho ($^2J_{\text{RhF}} = 23.9$ Hz) que no cambia al subir la temperatura hasta $82\text{ }^\circ\text{C}$. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura III.C.6) se observa un singlete ancho a temperatura ambiente, que se va estrechando al subir la temperatura.



*Figura III.C.5. Espectros de ^{19}F RMN (D_7 -tolueno) a distintas temperaturas de **7a** (Se muestra ampliada la región del espectro en torno a -9 ppm).*

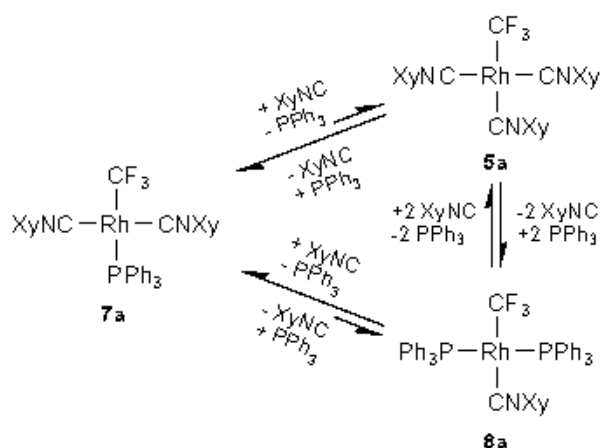


*Figura III.C.6. Espectros de ^{31}P RMN (D_7 -tolueno) a distintas temperaturas de **7a**.*

Aparte de las señales mencionadas, en el espectro de ^{19}F RMN de **7a** aparecen señales mucho menos intensas que varían con la temperatura (Figura

III.C.5). Así, a 23 °C aparece a -9.5 ppm un doblete, con una intensidad aproximadamente del 3% de la señal de **7a**, que al bajar la temperatura hasta -60 °C se desdobra en un doblete a -8.8 ppm ($^2J_{\text{RhF}} = 26.0$ Hz), correspondiente al complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**), y en un multiplete a -9.2 ppm. Dicho multiplete presenta un valor de desplazamiento químico similar al del complejo *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)_2]$ (**8a**), que también se forma en las reacciones con isocianuro en proporción 1:1 (Apartado III.C.2). Aunque, debido a su baja intensidad, la forma del multiplete no está bien resuelta, la separación entre sus picos más intensos también coincide con el valor de *J* observado en **8a**, por lo que esta señal se podría asignar a dicho complejo.

Una vez asignadas las señales del espectro de ^{19}F RMN a **7a**, **5a** y **8a**, proponemos que tendría lugar el equilibrio que se muestra en el esquema siguiente:



Esquema III.2. Intercambio de ligandos del complejo 7a en disolución.

Así, **5a** y **8a** resultarían del intercambio de ligandos XyNC/PPh_3 entre dos moléculas de **7a**. Por tanto, en las disoluciones de **7a**, tendríamos también pequeñas cantidades de **5a** y **8a**, y los tres compuestos se interconvertirían entre sí.

A temperaturas entre 23 y 82 °C, la velocidad de interconversión **5a** \leftrightarrow **8a** sería suficientemente alta para promediar las señales de **5a** y **8a**, que aparecen como un único doblete que se convierte en singlete ancho a 82 °C, y para hacer que los acoplamiento $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$ dejen de observarse. Sin embargo, las velocidades de interconversión **7a** \leftrightarrow **5a** y **7a** \leftrightarrow **8a** no serían lo suficientemente elevadas para que las señales de **7a**, **5a** y **8a** colapsasen en una única señal.

En los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura III.C.6) la señal de **8a** no se observa, debido probablemente a que no es lo suficientemente intensa como para sobresalir del ruido.

En *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$ (**7b**) probablemente tiene lugar un proceso de intercambio similar al propuesto para **7a**, ya que a temperatura ambiente (ver parte experimental) se observan sendos singletes anchos en los espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, aunque no se ha llevado a cabo un estudio de RMN a temperatura variable.

Por el contrario, los complejos *trans*- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7c**) y *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7d**) muestran en sus espectros de RMN a temperatura ambiente señales estrechas con los acoplamientos esperados, lo que indica que el proceso de intercambio no tiene lugar o bien a temperatura ambiente es lento en la escala de tiempos de RMN.

III.C.4. Caracterización de los complejos pentacoordinados del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CNXy})_3(\text{PR}_3)]$ (**9a-c**) en disolución.

El análisis de los espectros de RMN en disolución de los complejos **9a** y **9b** concuerda con la estructura cristalina de **9a**. Por un lado, la integración del espectro de ^1H RMN confirma la estequiometría, ya que en ambos casos se observan singletes en torno a 2.12 ppm que integran por 18 H y que corresponden a los grupos metilo de los tres ligandos xililisocianuro.

Por otro lado, los espectros de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura ($-60\text{ }^\circ\text{C}$, Figuras III.C.7 y III.C.8) están de acuerdo con la presencia de un ligando trifenilfosfina y otro trifluorometilo (^{19}F : doblete de dobletes por acoplamiento con ^{103}Rh y ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: doblete de cuadrupletes por acoplamiento con ^{103}Rh y tres ^{19}F).

A temperatura ambiente, en ambos complejos, el doblete de dobletes del espectro de ^{19}F (Figura III.C.7), y el doblete de cuadrupletes del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura III.C.8) se transforman en singletes anchos. A temperaturas superiores, en el espectro de ^{19}F se observa un doblete y en el de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un singlete ancho.

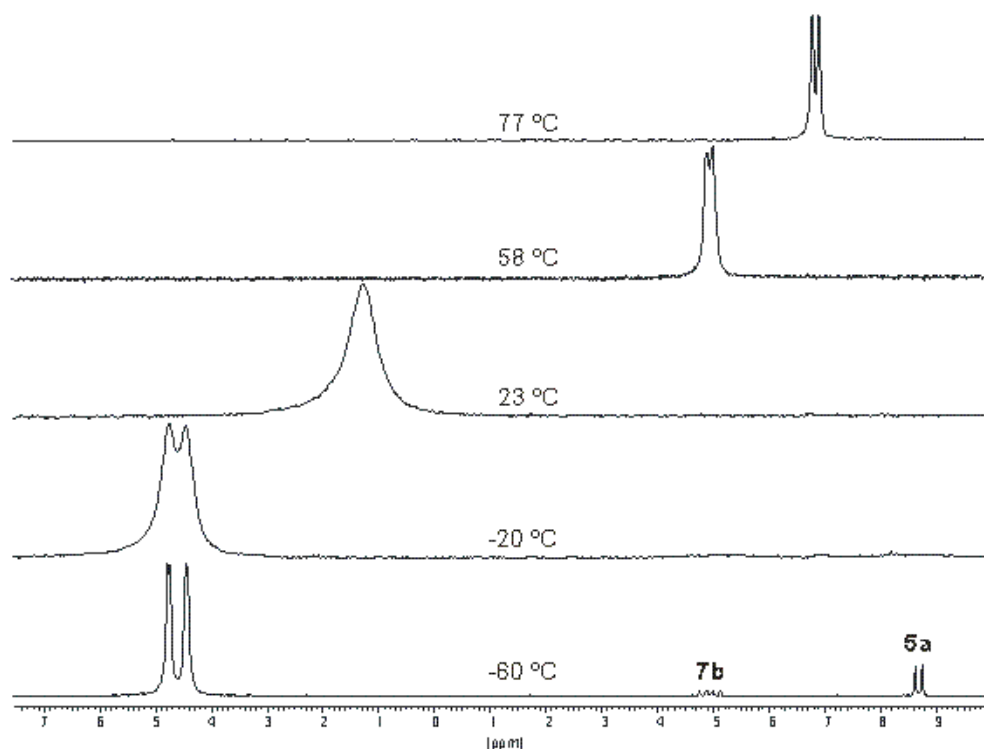


Figura III.C.7. Espectros de RMN de ^{19}F (D_6 -tolueno) a distintas temperaturas de **9b**.

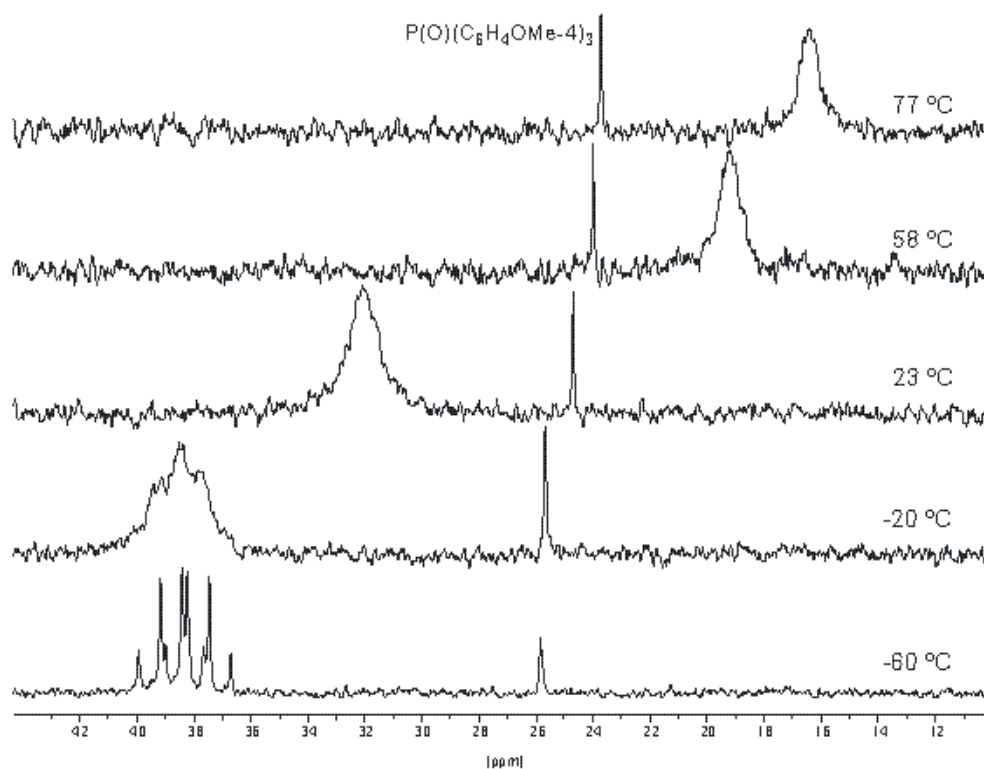
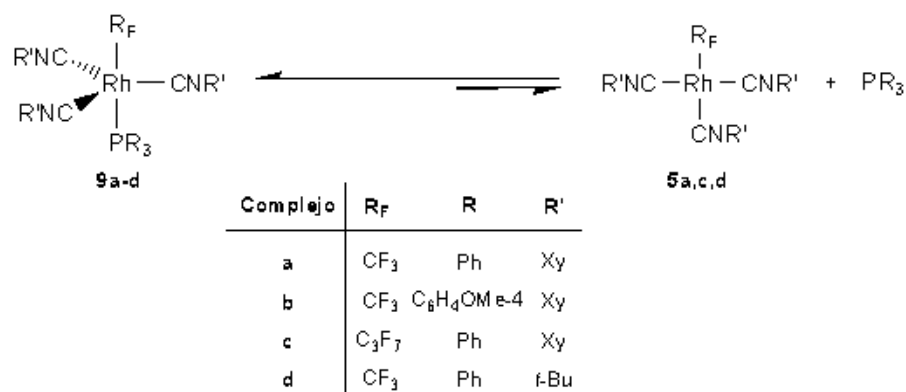


Figura III.C.8. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (D_6 -tolueno) a distintas temperaturas de **9b**.

La ausencia de acoplamientos $^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}$ y $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$ en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperaturas iguales o superiores a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ indica que el ligando

triarilfosfina se disocia rápidamente en la escala de tiempos de la RMN, mientras que la presencia en los espectros de ^{19}F del acoplamiento $^{103}\text{Rh}-^{19}\text{F}$ a todas las temperaturas (a $23\text{ }^\circ\text{C}$ no se resuelve debido probablemente al gran ensanchamiento de la señal) indica que el enlace $\text{Rh}-\text{CF}_3$ no se disocia. Para explicar este comportamiento se propone el equilibrio de disociación representado en el esquema siguiente:



Esquema III.3. Equilibrio de disociación de fosfina de los complejos **9a-c**.

La disociación de un ligando fosfina de **9b** daría el complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**), que a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aparece como un doblete a -8.7 ppm en el espectro de ^{19}F RMN por acoplamiento con ^{103}Rh (Figura III.C.7). Este doblete se funde con la señal de **9b** al subir la temperatura debido a que el intercambio se hace rápido en la escala de tiempos de RMN.

También se observa que al subir la temperatura el valor del desplazamiento químico de la señal del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura III.C.8) se desplaza hacia el valor de la fosfina libre.¹ Este desplazamiento indica que al subir la temperatura el equilibrio representado en el Esquema III.3 se desplazaría hacia la derecha, aumentando la concentración de fosfina libre y de **5a**. De acuerdo con esto, a $58\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un doblete en el espectro de ^{19}F (Figura III.C.7) que a $77\text{ }^\circ\text{C}$ se desplaza hacia menor δ y aumenta su valor de $^2J_{\text{RhF}}$, aproximándose a los valores de δ y $^2J_{\text{RhF}}$ de **5a**, debido al aumento de la concentración de éste que se daría al subir la temperatura. En el estudio por RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable de **9a** (ver parte experimental), se observa una variación de

¹ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , r.t., δ): -4.6 ppm (PPh_3)
 -9.5 ppm ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$).

las señales similar a la encontrada en **9b**. De igual manera, en el espectro de ^{19}F a baja temperatura, se observa el doblete a -8.7 ppm (Figura III.C.7) asignado a **5a**.

Por su parte, el heptafluoropropil complejo **9c** (ver parte experimental) muestra en su espectro de ^{19}F a temperatura ambiente un multiplete ancho a $\delta = -81.8$ ppm correspondiente a los núcleos de flúor en posición α al metal, el cual no se resuelve en el rango de temperaturas desde $+80$ hasta -84 °C. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura aparece un doblete de tripletes ($\delta = 44.8$ ppm) que, al subir la temperatura, se convierte en un singlete ancho y se desplaza a mayor campo ($\delta = 12.4$ ppm a 80 °C), lo que sugiere un equilibrio de disociación de fosfina similar al observado para **9a** y **9b**, dando lugar al complejo $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})_3]$ (**5c**), como se refleja en el Esquema III.3.

En la reacción de **3a** con *t*-BuNC en relación molar 1:3, el producto esperado, $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9d**), no pudo ser aislado (ver Apartado II.A.2.1.1.c). Sin embargo, al llevar a cabo la reacción en tubo de RMN, se observa que **9d** sufre un equilibrio de disociación similar al de sus análogos con XyNC para dar $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})_3]$ (**5d**), aunque el grado de disociación de fosfina a temperatura ambiente es mayor que en los casos anteriores. Así, en el espectro de ^{19}F RMN a temperatura ambiente aparece un doblete similar al de **5a** ($\delta = -9.4$ ppm, $^2J_{\text{RhF}} = 23.9$ Hz) que asignamos a **5d**, mientras que en el de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singlete ancho a un valor de δ relativamente bajo. Al subir la temperatura, los espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apenas varían, pero al bajarla, se observan las señales esperadas para el complejo **9d**, con valores de δ y J similares a los de **9a** (-84 °C; ^{19}F : doblete ancho a -0.8 ppm, con $^3J_{\text{PF}} = 60$ Hz; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: doblete de cuadrupletes ancho a 46.9 ppm, $^3J_{\text{PF}} = 58$ Hz, $^1J_{\text{RhP}} = 87$ Hz), lo que indica que a baja temperatura la especie principal es **9d**.

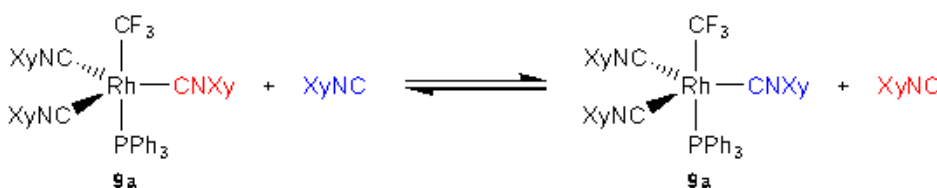
Una evidencia adicional del equilibrio de disociación de fosfina propuesto (Esquema III.3) se obtuvo registrando los espectros de RMN a temperatura ambiente de una disolución de **9a** a la que se añadió una cantidad equimolar de PPh_3 . En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa una única señal a un valor de desplazamiento químico intermedio entre la señal de **9a** y la de PPh_3 , lo cual indica que, de acuerdo con el equilibrio propuesto, tiene lugar el intercambio rápido entre la fosfina añadida y la fosfina coordinada, tal como muestra el Esquema III.4.



Esquema III.4. Equilibrio de intercambio de PPh_3 , en el complejo **9a**.

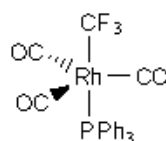
Además, en los espectros de ^{19}F de **9a** y **9b** a baja temperatura (Figura III.C.7) se observan dobletes de dobletes poco intensos correspondientes a los complejos *trans*- $[Rh(CF_3)(CNXy)_2(PR_3)]$ ($R = Ph$ (**7a**), C_6H_4OMe-4 (**7b**)) que indican que, además del equilibrio de disociación de la fosfina también podría tener lugar un equilibrio de disociación de isocianuro.

Para confirmarlo, se midieron los espectros de RMN de una muestra de **9a** a la que se añadió una cantidad equimolar de xililisocianuro. En los espectros de ^{19}F y $^{31}P\{^1H\}$ se observaron solamente las señales correspondientes a **9a**, mientras que en el espectro de 1H se observa un único conjunto de señales debidas al grupo xililo del isocianuro. La ausencia de dos grupos de señales, correspondientes al isocianuro coordinado y al isocianuro libre indica que, al igual que ocurre con el ligando fosfina, el isocianuro libre se intercambiaría con el coordinado rápidamente en la escala de tiempos de RMN, tal y como ilustra el siguiente esquema.



Esquema III.5. Equilibrio de intercambio de $XyNC$ en el complejo **9a**.

III.C.5. Caracterización de $[Rh(CF_3)(CO)_3(PPh_3)]$ (**10**).



El espectro de ^{19}F (C_6D_6) del complejo $[Rh(CF_3)(CO)_3(PPh_3)]$ (**10**), obtenido *in situ* por reacción de $[Rh(CF_3)(COD)(PPh_3)]$ (**3a**) con CO, muestra un doblete ancho a 7.7 ppm, con $^3J_{PF} = 61.8$ Hz, mientras que en el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ se observa un doblete de cuadrupletes a 31.9 ppm, con $^1J_{RhP} = 69.3$ Hz,

$^3J_{PF} = 62.0$ Hz. Estos datos sugieren la presencia de un ligando CF_3 y otro ligando PPh_3 unidos al Rh, aunque no permiten determinar el número de ligandos CO presentes en la molécula, ni la estructura de ésta. Para ello se obtuvo *in situ* el complejo análogo con ^{13}CO (**10***), donde los espectros de ^{19}F (ddq) y $^{31}P\{^1H\}$ (dq, Figura III.C.9) muestran la presencia de tres ligandos ^{13}CO y que éstos son equivalentes. En consecuencia, dichos ligandos han de estar situados en el plano ecuatorial.

Es destacable que a temperaturas superiores a -70 °C los acoplamientos del ^{13}CO con ^{103}Rh , ^{19}F y ^{31}P no se observan. Este hecho sugiere que en disolución tiene lugar un equilibrio de disociación de CO que es rápido en la escala de tiempos de RMN, al igual que sucede con el ligando $XyNC$ en los complejos **9a,b**. Por otro lado, como los acoplamientos $^{31}P-^{103}Rh$ y $^{31}P-^{19}F$ se observan incluso a temperatura ambiente, es razonable descartar un equilibrio rápido de disociación de PPh_3 similar al encontrado en **9a,b**.

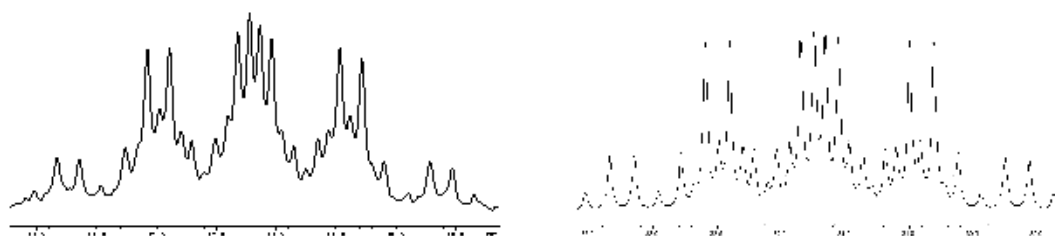


Figura III.C.9. Espectro de RMN $^{31}P\{^1H\}$ (D_8 -tolueno, -70 °C) de **10*** (izquierda) y simulación (derecha).

III.C.6. Estudio de la reacción de *trans*- $[Rh(CF_3)(CNXy)_2(PPh_3)]$ (**7a**) con CO.

La reacción de **7a** con CO da una mezcla de carbonil complejos del tipo $[Rh(CF_3)(CNXy)_x(CO)_y(PPh_3)_z]$ que no han podido ser aislados. Basándose en sus señales de RMN de ^{19}F y $^{31}P\{^1H\}$ en la mezcla se han propuesto sus composiciones.

Los espectros de ^{19}F y $^{31}P\{^1H\}$ de la mezcla a temperatura ambiente dan un único singlete ancho, lo que indica que existen equilibrios de disociación de ligandos que son rápidos a temperatura ambiente en la escala de tiempos de RMN.

Sin embargo, a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observan varias señales y es posible determinar las constantes de acoplamiento.

El espectro de ^{19}F (Figura III.C.10) muestra tres dobletes de dobletes y un doblete cuyas intensidades relativas se muestran en la Tabla III.C.5. El producto principal es $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**14**), que da uno de los dobletes de dobletes (**B**). La presencia de dos ligandos XyNC en **14** se dedujo de la integración del espectro de ^1H . Otro doblete de dobletes (**C**) se asigna a $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**), y el restante (**A**) proponemos que se debe al complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$, ya que sus valores de δ , $^3J_{\text{PF}}$ y $^2J_{\text{RhF}}$ son muy similares a los de **9a** y **14**, lo que indica que sus estructuras son parecidas. Por último, el doblete (**D**) se asigna de manera tentativa a un complejo de tipo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_x(\text{CO})_{4-x}]$ ($x = 1, 2 \text{ ó } 3$), ya que la ausencia del acoplamiento $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$ indica que no posee fosfina y el valor de $^2J_{\text{RhF}}$ es similar al de el resto de productos de la mezcla.

En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, la señal de **14** aparece como un doblete de cuadrupletes a 40.9 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 74.7\text{ Hz}$). Las señales de los otros dos complejos que poseen fósforo apenas sobresalen del ruido debido a su baja intensidad y su desdoblamiento en dobletes de cuadrupletes.

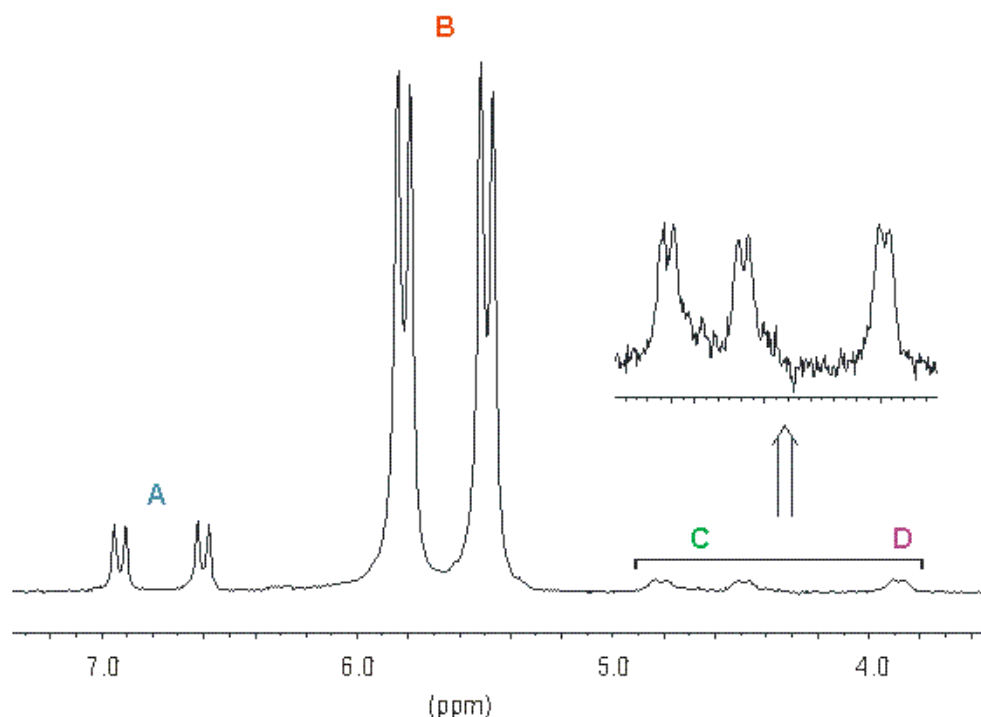


Figura III.C.10. Espectro de ^{19}F (D_6 -tolueno, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) de la mezcla de reacción de **7a** con CO .

Tabla III.C.5. *Asignación de las señales de la figura anterior.*

| Señal | Asignación | Abundancia relativa (%) | δ | ${}^2J_{\text{RhF}}$ | ${}^3J_{\text{PF}}$ |
|-------|---|-------------------------|----------|----------------------|---------------------|
| A | $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ | 9 | 6.8 | 7.6 | 61.1 |
| B | $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (14) | 86 | 5.7 | 8.0 | 61.0 |
| C | $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (8a) | 4 | 4.7 | 7.8 | 60.8 |
| D | $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_x(\text{CO})_{4-x}]$ | 1 | 3.9 | 9.1 | – |

III.C.7. Caracterización de los complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6a), $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6c), $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (6d) y de la mezcla de reacción de 1 con Me_3SiCF_3 y PMe_2Ph .

Los espectros de ${}^{19}\text{F}$ y ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente de los trifluorometil complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($x = 1$ (6a), 2 (6b)) presentan señales anchas, siendo más simples de lo que *a priori* cabría esperar, lo cual indica la existencia de procesos de intercambio rápidos en la escala de tiempos de RMN, que han sido estudiados por espectroscopia de RMN a temperatura variable.

● $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6a).

A $-40\text{ }^\circ\text{C}$ los espectros de RMN de (6a) muestran las señales esperadas para una geometría plano-cuadrada. Así, en el espectro de ${}^{19}\text{F}$ aparece un doblete de dobletes de tripletes a -5.4 ppm (${}^2J_{\text{RhF}} = 16.4\text{ Hz}$, ${}^3J_{\text{PF trans}} = 46.7\text{ Hz}$, ${}^3J_{\text{PF cis}} = 23.5\text{ Hz}$), mientras que en el de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura III.C.11) se ven dos señales con intensidad relativa 2:1: un doblete de dobletes de cuádrupletes a 16.4 ppm (${}^1J_{\text{RhP}} = 166.6\text{ Hz}$, ${}^2J_{\text{PP}} = 39.4\text{ Hz}$, ${}^3J_{\text{PF}} = 24.4\text{ Hz}$) y un doblete de tripletes de cuádrupletes a 11.6 ppm (${}^1J_{\text{RhP}} = 116.7\text{ Hz}$, ${}^3J_{\text{PF}} = 46.9\text{ Hz}$), correspondientes, respectivamente, a los dos ${}^{31}\text{P}$ equivalentes (●) y al ${}^{31}\text{P}$ en *trans* a CF_3 (●). A temperatura ambiente las señales se ensanchan y desaparecen los acoplamientos ${}^{31}\text{P}-{}^{19}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}-{}^{31}\text{P}$ y ${}^{103}\text{Rh}-{}^{19}\text{F}$ (este último probablemente debido al ensanchamiento de las señales), observándose en el espectro de ${}^{19}\text{F}$ un singlete ancho y en el de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ un doblete y un multiplete anchos, que a $70\text{ }^\circ\text{C}$ se convierten en un único doblete ancho a 12.6 ppm , con un valor de ${}^1J_{\text{RhP}}$ intermedio entre los dos observados a baja temperatura (144.3 Hz).

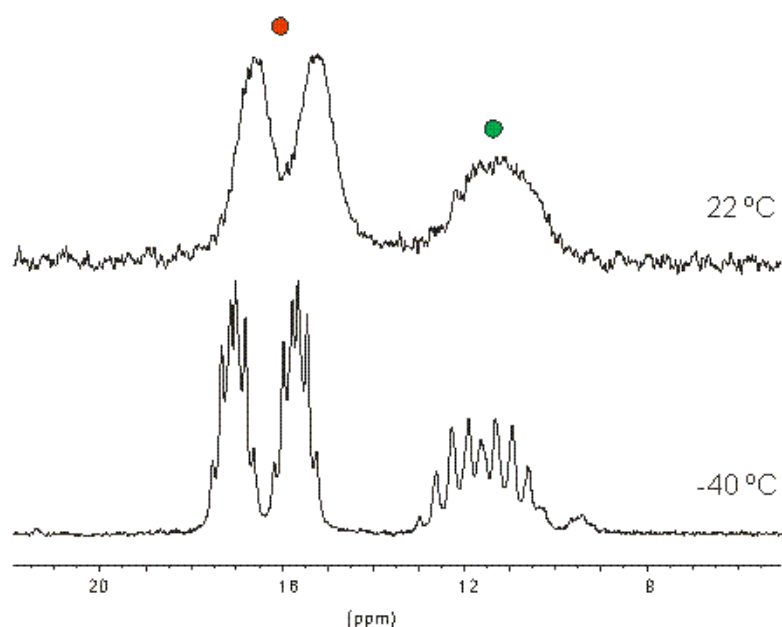
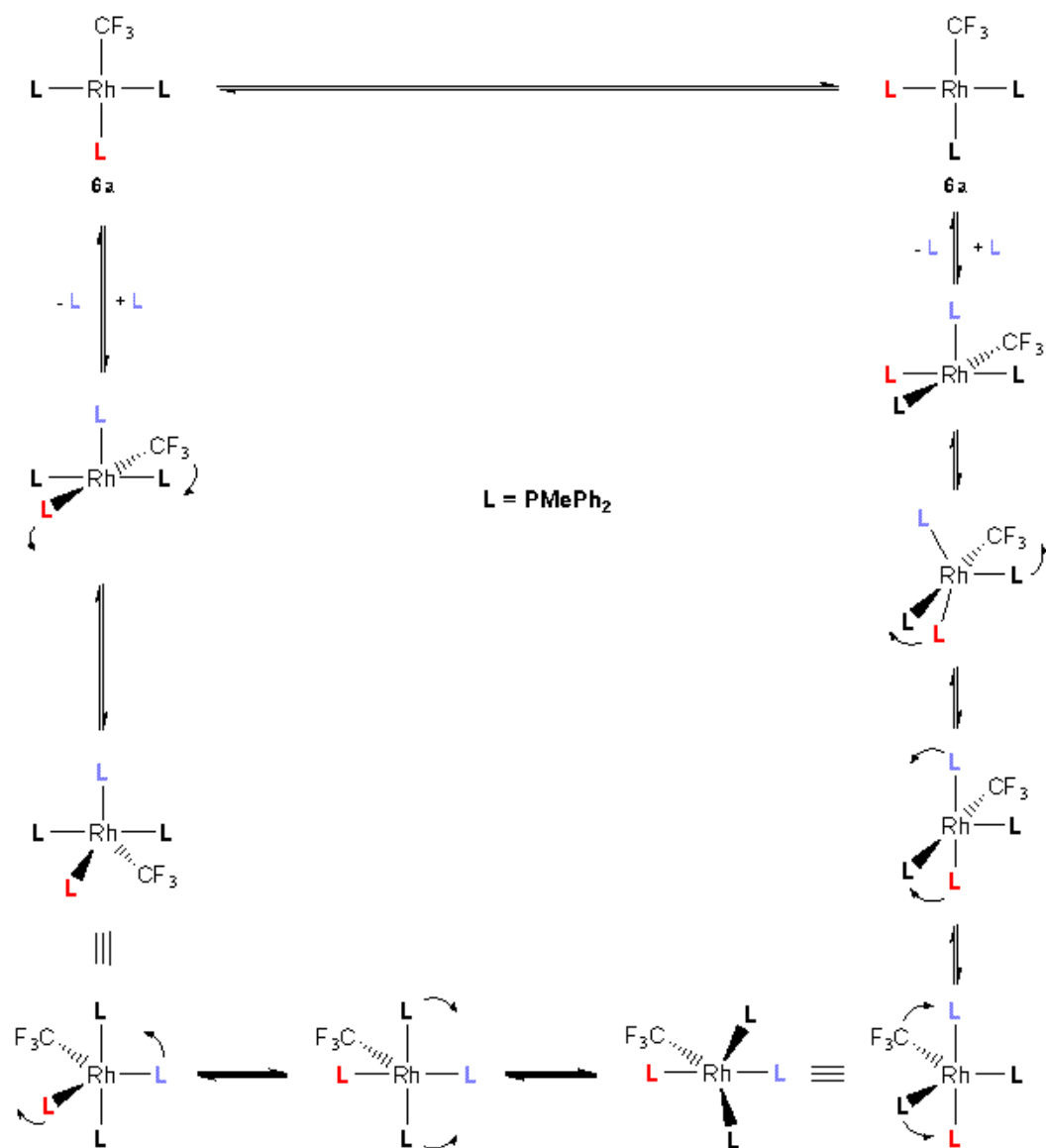


Figura III.C.11. Espectros de ^{31}P RMN (D_8 -tolueno) a distintas temperaturas de **6a**.

Este comportamiento indica que tiene lugar un proceso de intercambio que hace equivalentes a los tipos de fosfinas (Esquema III.6). Este proceso podría tener lugar por coordinación de una fosfina al metal (hay que tener en cuenta que **6a** se genera *in situ* a partir de $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$ (**1**), Me_3SiCF_3 y PMePh_2 , por lo que es probable que exista un pequeño exceso de fosfina en la mezcla) para dar el intermedio pentacoordinado $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_4]$. Este intermedio sería fluxional, de manera que, por sucesivas pseudorrotaciones, los ligandos axiales y ecuatoriales intercambiarían sus posiciones (Esquema III.6). Finalmente, por disociación de una fosfina, se generaría de nuevo **6a**. De manera similar, se ha descrito que en los complejos plano-cuadrados $[\text{RhCl}(\text{dieno})\text{L}]$ (dieno = COD, NBD; L = PPh_3 , AsPh_3), las señales de los dos tipos de protones olefínicos del dieno se funden en una única señal en presencia de exceso de L.¹⁴⁴

El hecho de que a 70 °C se observe una única señal para los dos tipos de fosfina manteniendo el acoplamiento $^{103}\text{Rh}\text{-}^{31}\text{P}$ indica que, a esta temperatura, el proceso fluxional sería más rápido que los de asociación y disociación de fosfina. Un proceso fluxional análogo se ha observado en los complejos pentacoordinados $[\text{RhMe}(\text{NBD})(\text{fosfina})_2]$, donde uno de los enlaces C=C del ligando NBD se coordina en una posición ecuatorial y el otro en una posición axial. En estos complejos tiene lugar un intercambio rápido en la escala de tiempos de RMN entre los dos tipos de protones olefínicos, sin que se detecte disociación de los ligandos fosfina.^{145,146}



Esquema III.6. Intercambio entre las posiciones A y B del ligando fosfina en 6a.

● *Reacción de 1 con Me_3SiCF_3 y PMe_2Ph .*

A diferencia de los complejos **6a**, **6c** y **6d**, que, cuando se generan *in situ*, son prácticamente los únicos complejos presentes en la mezcla de reacción, cuando se intenta preparar $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**6b**) por reacción de **1** con Me_3SiCF_3 y PMe_2Ph , se forma una mezcla de los complejos **6b**, $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$. Como vamos a ver a continuación, los tres se hallan en equilibrio y su proporción relativa depende de la cantidad de fosfina presente en el medio.

Cuando la reacción se lleva a cabo en relación molar $\text{Rh}:\text{PMe}_2\text{Ph} = 1:3$ (Figura III.C.12), el producto mayoritario de la mezcla es **6b**, observándose cantidades significativas de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$. Si

la reacción se lleva a cabo en relación molar 1:4, prácticamente sólo se forma $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, y si la relación molar es 1:2, el producto mayoritario pasa a ser $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, observándose también **6b**.

A temperatura ambiente, los espectros de RMN de las mezclas de complejos presentan señales anchas, pero a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ se observan señales bien resueltas correspondientes a cada uno de los complejos, tanto en los espectros de ^{19}F como en los de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Debido a la complejidad de los espectros, vamos a analizar primero los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y a continuación los de ^{19}F .

Así, en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ de la mezcla de reacción en distintas relaciones molares Rh:PMe₂Ph (Figura III.C.12):

- a) El complejo **6b** da lugar a un doblete de dobletes de cuadrupletes (●) y un doblete de tripletes de cuadrupletes (●) de intensidades relativas 2:1. Los valores de $^1J_{\text{RhP}}$, $^2J_{\text{PP}}$ y $^3J_{\text{PF}}$ son similares a los observados en **6a**.

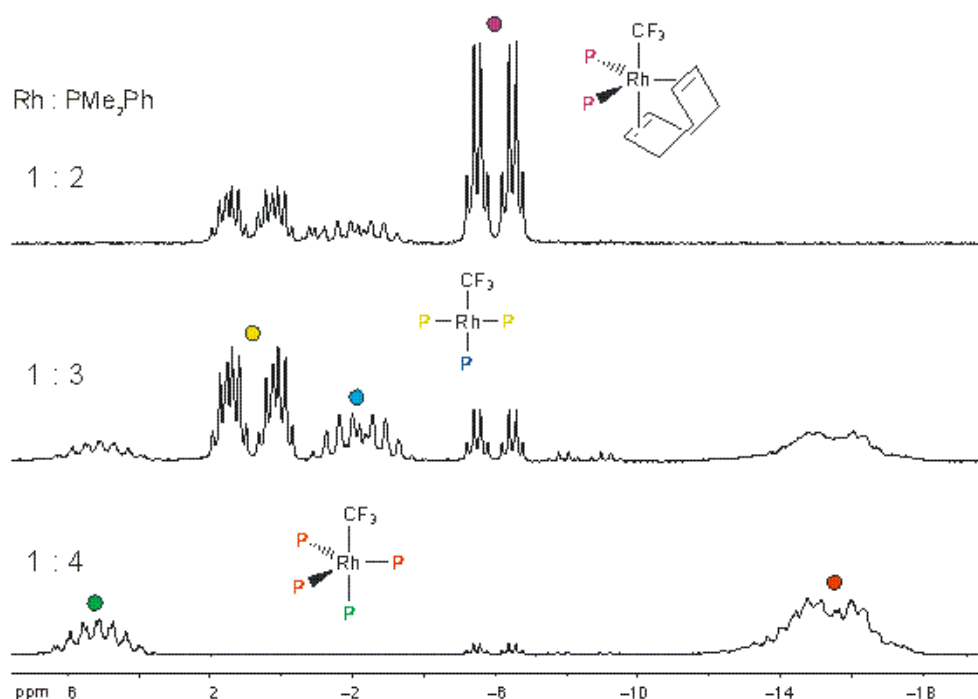


Figura III.C.12. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (D_7 -tolueno, $-60\text{ }^\circ\text{C}$) de la mezcla de reacción de **1** con Me_3SiCF_3 y diferentes cantidades de PMe_2Ph .

- b) El complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ aparece como un doblete de cuadrupletes de cuadrupletes (●) y un multiplete (●) de intensidades relativas 1:3. La relación de intensidades de las dos señales y la equivalencia de tres de los fósforos indican que la estructura es bipyramidal trigonal con

el grupo CF_3 en posición axial, correspondiendo la primera señal al fósforo axial, que se acopla con el rodio, los tres fósforos ecuatoriales y los tres núcleos de flúor del ligando CF_3 .

c) El complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ aparece como un doblete de cuadrupletes (●). Teniendo en cuenta que las dos fosfinas aparecen equivalentes en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, que los protones olefínicos del ligando COD aparecen distintos en el espectro de ^1H (dos multipletes anchos a 3.88 y 3.32 ppm) y que en complejos de tipo $[\text{M}(\text{R})(\text{COD})(\text{fosfina})_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$), el ligando COD suele enlazarse a una posición ecuatorial y una axial,¹⁴⁶ proponemos para este complejo una estructura bipiramidal trigonal con el grupo CF_3 en posición axial y las dos fosfinas en posición ecuatorial.

Por otro lado, en los espectros de RMN de ^{19}F a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ de la mezcla de reacción llevada a cabo en proporción $\text{Rh}:\text{PMe}_2\text{Ph} = 1:3$ (Figura III.C.13):

a) Se observan dos multipletes (●) de intensidades relativas 1:2, correspondientes a $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$. Esto indica que uno de los tres núcleos de flúor del grupo CF_3 no es equivalente a los otros dos. Al aumentar la temperatura a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura III.C.13), ambas señales se funden en una sola señal muy ancha. La inequivalencia de los núcleos de flúor podría ser debida a que a baja temperatura la rotación de los ligandos fosfina en torno al eje $\text{Rh}-\text{P}$ y la del ligando CF_3 en torno al eje $\text{Rh}-\text{C}$ sería lo suficientemente lenta en la escala de tiempos de la RMN como para que se distinguiesen los núcleos de ^{19}F , que se encontrarían en distintos entornos químicos según la orientación de los grupos Ph y Me de las fosfinas ecuatoriales. Hay que tener en cuenta que, debido a la congestión estérica producida por la presencia de los cuatro ligandos fosfina, la barrera de rotación en torno a los enlaces $\text{Rh}-\text{P}$ y $\text{Rh}-\text{C}$ sería relativamente elevada.

b) El complejo **6b** aparece como un doblete de dobletes de tripletes (●), con valores de δ y $^2J_{\text{RhF}}$ similares a los de **6a**.

c) El complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ aparece como un doblete de tripletes (●).

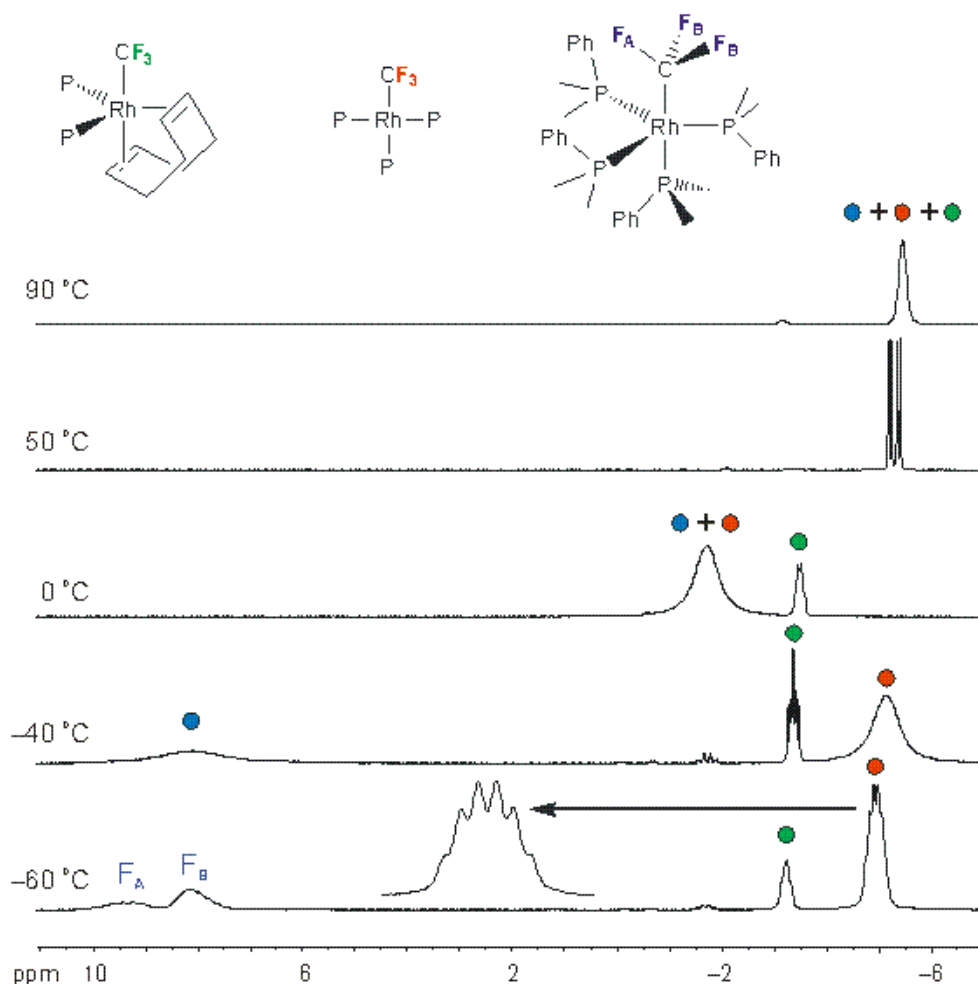


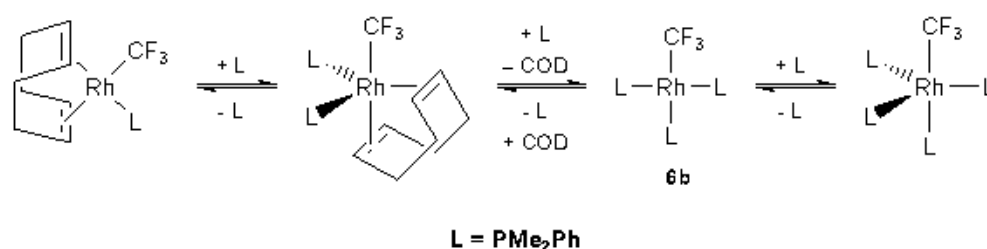
Figura III.C.13. Espectros de RMN de ^{19}F (D_6 -tolueno) de la mezcla de reacción de **1** con Me_3SiCF_3 y PMe_2Ph ($\text{Rh}:\text{PMe}_2\text{Ph} = 1:3$), a distintas temperaturas.

Adicionalmente, cuando se emplea una relación molar $\text{Rh}:\text{PMe}_2\text{Ph} = 1:2$, en el espectro de ^{19}F a baja temperatura (-40 y -60 °C) se observa, además de las señales de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y **6b**, un doblete de dobletes de baja intensidad relativa con valores de δ (-20.8 ppm), $^2J_{\text{RhF}}$ (21.0 Hz) y $^3J_{\text{PF}}$ (21.0 Hz) similares a los de los complejos $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**3a**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**3b**)). Esta señal se atribuye a $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$. La señal correspondiente en el espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece como un doblete de cuádrupletes a -0.6 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 171.5$ Hz; $^3J_{\text{PF}} = 21.4$ Hz).

La variación de los espectros con la temperatura es compatible con la existencia de equilibrios como los que se representan en el Esquema III.7. Así, en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa que, al aumentar la temperatura desde -60 °C a -20 °C (Figura III.C.14), las señales de **6b** y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ se funden en dos señales anchas, pero la señal de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ no se afecta. Esto

indica que **6b** y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ se interconvierten y que su velocidad de interconversión es más rápida que la del proceso $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \leftrightarrow$ **6b**. A 25 °C, el espectro se transforma completamente, apareciendo dos señales, un singlete muy ancho y un doblete de cuadrupletes agudo. Estas dos señales indican que, aunque a esta temperatura la interconversión entre los tres complejos es rápida en la escala de tiempos de RMN, existen dos tipos de ligandos fosfina, uno que se disocia rápidamente en la escala de tiempos de RMN dando lugar a un singlete ancho y otro que lo hace de manera lenta, ya que permanece acoplado con ^{103}Rh y con los tres núcleos de ^{19}F del ligando CF_3 , dando un doblete de cuadrupletes. Las integrales de ambas señales son compatibles con la asignación que se muestra en la Figura III.C.14, de manera que el doblete de cuadrupletes correspondería a la señal promedio de la fosfina en *trans* al grupo CF_3 en **6b** y la fosfina situada en posición axial de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, y el singlete ancho a la señal promedio de las fosfinas que se encuentran mutuamente en *trans* en **6b**, las fosfinas ecuatoriales del complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ y las fosfinas de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. Finalmente, a 90 °C, la dos señales se funden en un singlete ancho.

En los espectros de ^{19}F (Figura III.C.13), al aumentar la temperatura desde -60 °C hasta 0 °C, las señales de **6b** y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ se funden en una sola señal ancha, mientras que la de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ sólo se ensancha ligeramente. Al igual que se observó en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, para que la señal de $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ se funda con la de los otros dos complejos es necesario aumentar más la temperatura, de manera que a 50 °C se observa un doblete de dobletes agudo, cuyo valor de $^3J_{\text{PF}}$ coincide con el del doblete de cuadrupletes que se observa a 25 y 50 °C en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura III.C.14). Por último, a 90 °C se observa un singlete ancho, que corresponde a la señal promedio de todas las especies en equilibrio.



Esquema III.7. Equilibrios de interconversión de 6b en disolución.

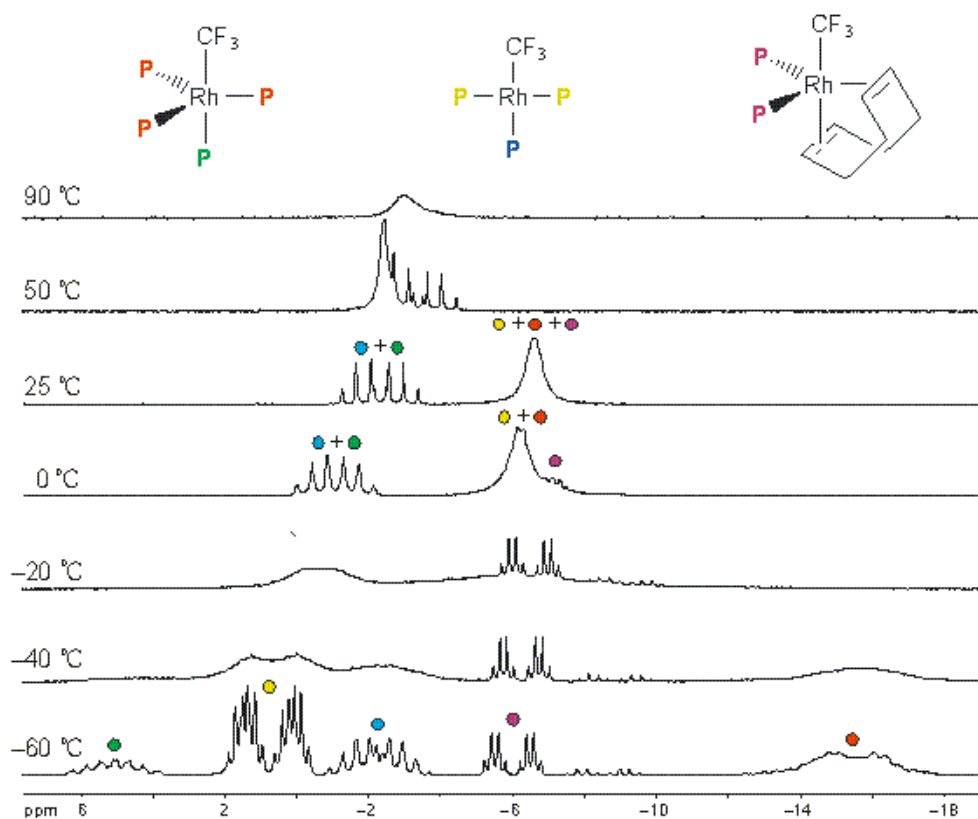


Figura III.C.14. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (D_8 -tolueno) de la mezcla de reacción de **1** con Me_3SiCF_3 y PMe_2Ph ($\text{Rh} : \text{PMe}_2\text{Ph} = 1 : 3$), a distintas temperaturas.

● $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_2]$ ($x = 1$ (**6c**), 2 (**6d**)).

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente de **6c** y **6d** muestran un doblete de dobletes de tripletes y un doblete de tripletes de tripletes en relación 2:1, que están de acuerdo con las estructuras plano-cuadradas propuestas. Las constantes de acoplamiento $^{103}\text{Rh}\text{-}^{31}\text{P}$ son similares a las observadas en **6a** y **6b** (Tabla III.C.1). Debido a que las señales son anchas tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura, las constantes de acoplamiento $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ y $^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}$ sólo pudieron ser estimadas, siendo sus valores del mismo orden de magnitud que las determinadas en **6a** y **6b**. Al bajar la temperatura, el espectro de **6c** no se altera significativamente, pero en el de **6d** se observa que las dos señales se aproximan entre sí, convirtiéndose en señales de segundo orden.

En los espectros de ^{19}F se observan tres señales, correspondientes a los tres tipos de núcleos de ^{19}F de las moléculas. La señal del CF_2 unido a Rh aparece como un multiplete que, debido a la anchura de los picos, no pudo ser analizado. Al bajar la temperatura no se observan cambios significativos.

III.C.8. Estudio de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_F)\text{L}(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ (18 y 19).

● *Trifluorometil complejos:* $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ (18a), $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_3]$ (19a), y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (19b).

El espectro de ^{19}F de 19a a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura III.C.15) muestra un cuádruplete a $+3.5\text{ ppm}$, resultado del acoplamiento $^{19}\text{F}-^{31}\text{P}$ y de que $^2J_{\text{RhF}} \cong 0\text{ Hz}$, y un doblete de tripletes de menor intensidad a -9.9 ppm cuya apariencia es la de un cuádruplete, debido a que los valores de $^2J_{\text{RhF}}$ y $^3J_{\text{PF}}$ son muy parecidos. Al subir la temperatura, estas señales colapsan en un único singlete ancho.

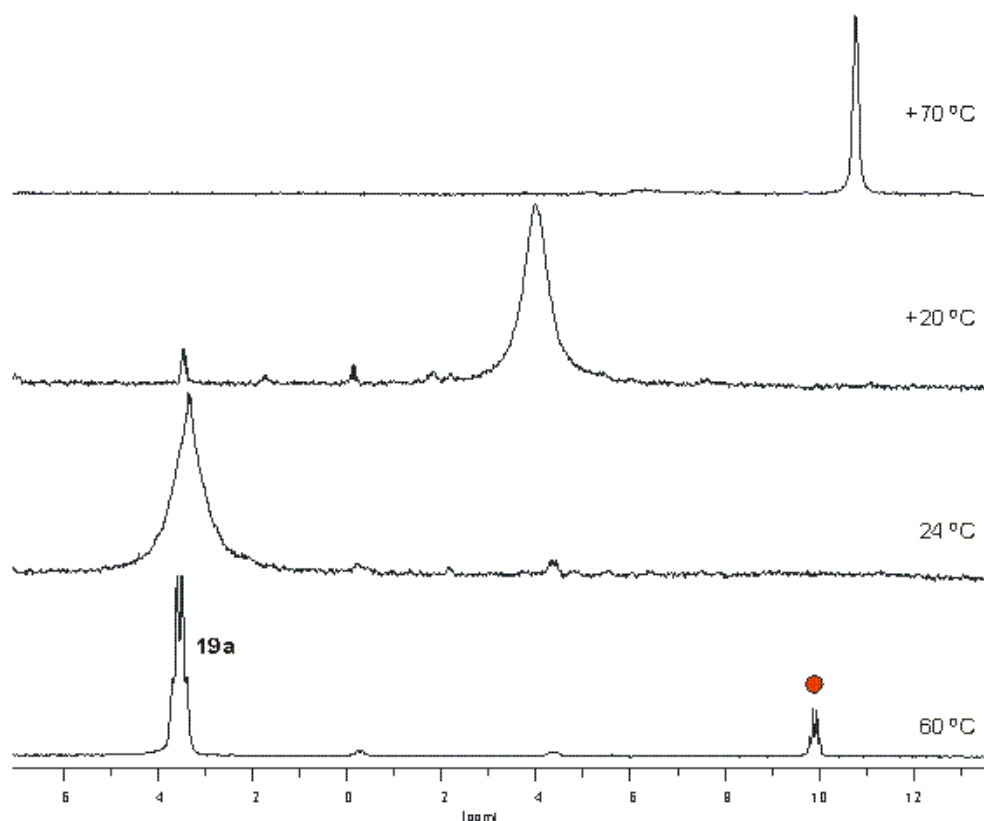


Figura III.C.15. Espectros de ^{19}F RMN (D_5 -tolueno) a distintas temperaturas de 19a.

Por otro lado, en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura III.C.16) se observa un doblete de cuádrupletes a 12.4 ppm , que al subir la temperatura se transforma en un singlete ancho.

Este comportamiento puede ser explicado nuevamente mediante un equilibrio de disociación de un ligando fosfina, que daría lugar a la especie plano-cuadrada *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (●), según se ilustra en el Esquema III.8.

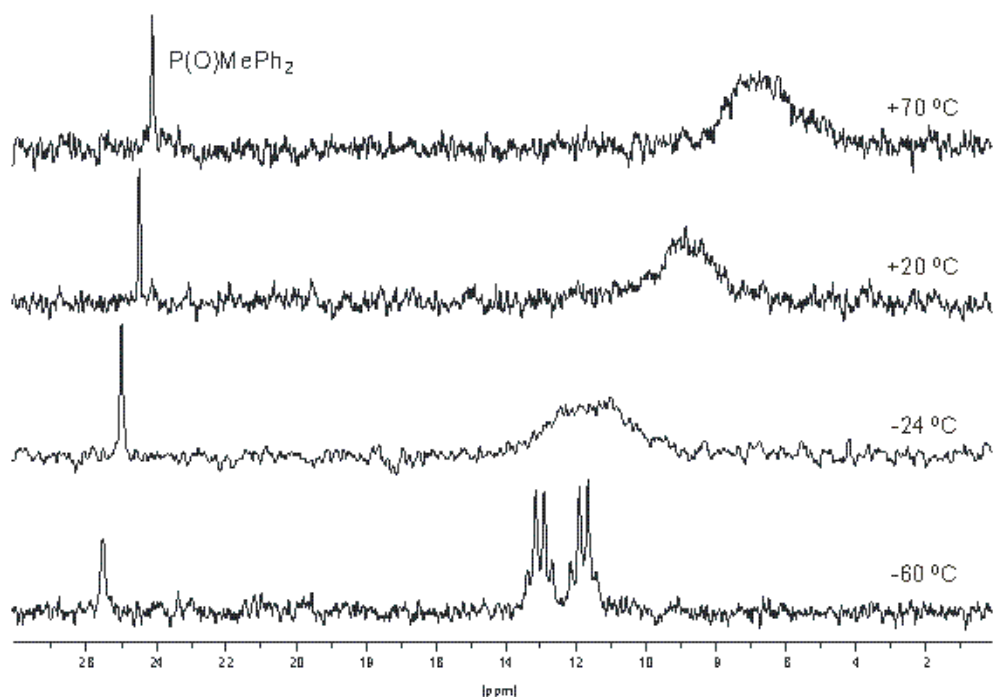
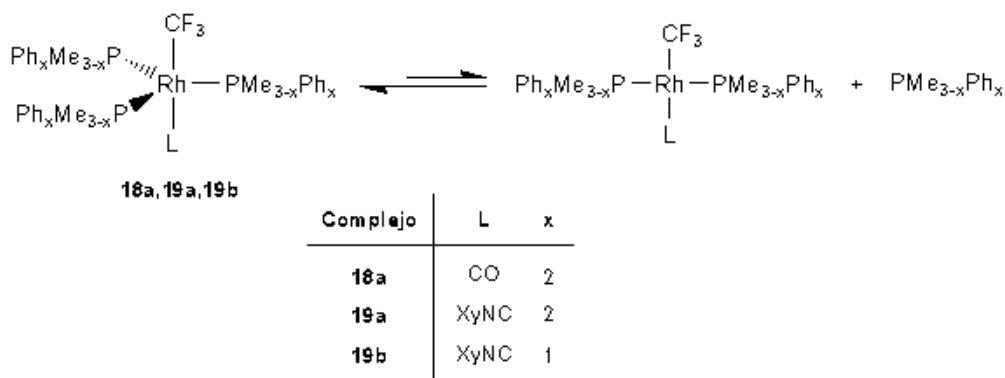


Figura III.C.16. Espectros de ^{31}P RMN (D_6 -tolueno) a distintas temperaturas de **19a**.



Esquema III.8. Equilibrio de disociación de fosfina en **18a**, **19a** y **19b**.

La distinta intensidad de las señales del espectro de ^{19}F a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ indica que, a baja temperatura, el equilibrio se encontraría desplazado hacia la especie pentacoordinada. Sin embargo, el desplazamiento de la señal del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ hacia menor δ al subir la temperatura indica que el grado de disociación aumenta al aumentar la temperatura. Las señales correspondientes a la especie tetracoordinada y a la fosfina libre no se observan en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura debido probablemente a su baja concentración.

Los estudios a temperatura variable de los complejos **18a** y **19b** dan resultados cualitativamente análogos a los obtenidos para **19a**, por lo que se puede asumir que en éstos tiene lugar un proceso de disociación similar al descrito en el Esquema III.8. Las diferencias más significativas radican en la intensidad relativa

de las señales de los espectros a baja temperatura, que indican que el grado de disociación sería menor en **18a**, debido probablemente al mayor carácter aceptor π del CO, que retiraría más densidad electrónica en la especie tetracoordinada favoreciendo la coordinación de otro ligando fosfina. En **19b** se observa el efecto contrario, posiblemente debido a la mayor basicidad y al menor volumen de la fosfina.

● *Perfluoro-n-propil complejos: [Rh(n-C₃F₇)(CO)(PMePh₂)₃] (**18c**) y [Rh(n-C₃F₇)(CNXy)(PMe₂Ph)₃] (**19d**).*

No se pudo obtener información sobre acoplamientos de los espectros de ¹⁹F y ³¹P{¹H} de **18c** debido a que las señales eran muy anchas a todas las temperaturas estudiadas.

Por otro lado, en el espectro de ¹⁹F a -60 °C de **19d** (Figura III.C.17) el grupo Rh-CF₂ aparece como un cuadruplete ancho a -70.6 ppm, por acoplamiento con tres núcleos de ³¹P (²J_{RhF} \cong 0 Hz, ³J_{PF} = 35.1 Hz), que a temperatura ambiente se convierte en un singlete ancho a -77.5 ppm.

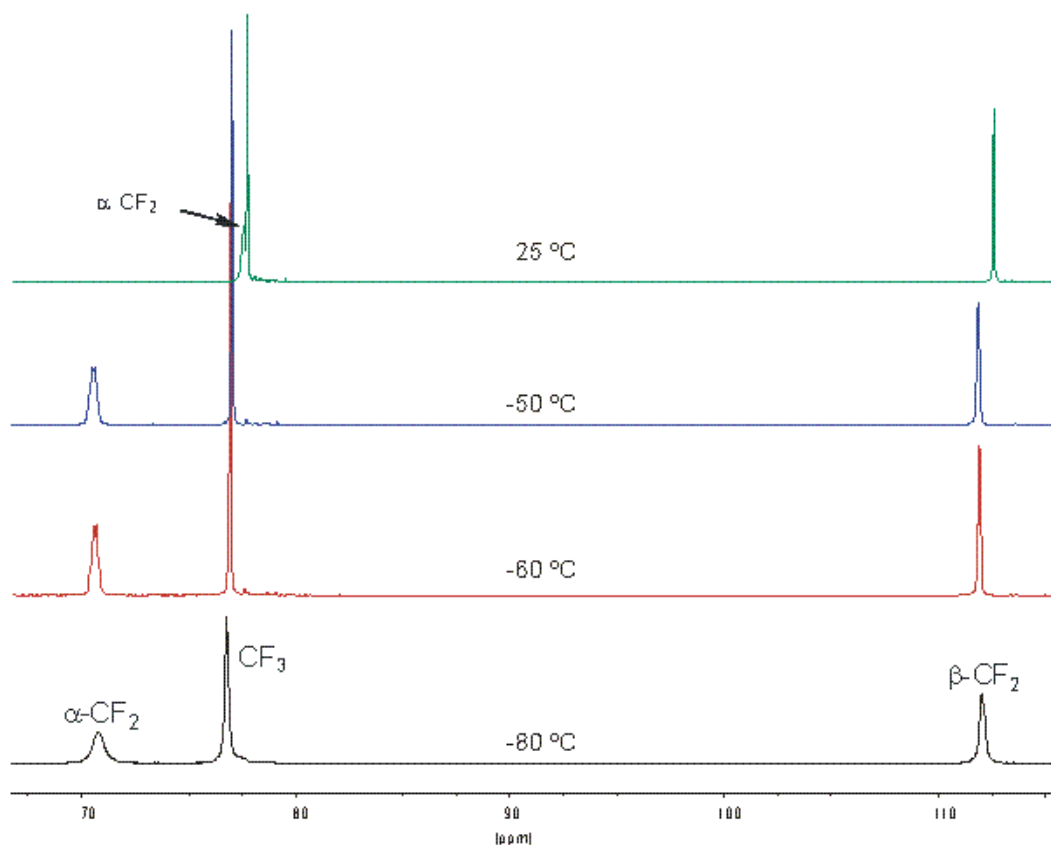


Figura III.C.17. Espectros de ¹⁹F RMN (*D*₆-tolueno) a distintas temperaturas de **19d**.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente de **19d** (Figura III.C.18) muestra un singlete ancho a -11.7 ppm. Dicha señal se desdobra en dos señales muy anchas con relación de intensidad 2:1 al bajar la temperatura. A -80 °C se observan dos señales:

- Un doblete de dobletes de tripletes ancho a -4.0 ppm con apariencia de triplete ancho (●), resultado del acoplamiento de dos núcleos equivalentes de ^{31}P con otro ^{31}P distinto, con ^{103}Rh y con los núcleos de ^{19}F .
- Un doblete de tripletes de tripletes ancho a -16.0 ppm (●), resultado del acoplamiento de un núcleo de ^{31}P con dos ^{31}P equivalentes, con ^{103}Rh y los ^{19}F del grupo $\text{CF}_2(\alpha)$. El valor de $^3J_{\text{PF}}$ entre el $\text{CF}_2(\alpha)$ y el núcleo de ^{31}P inequivalente obtenido a partir del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a -80 °C es de aproximadamente 70 Hz. El otro valor de $^3J_{\text{PF}}$ no pudo determinarse debido a la anchura de las señales.

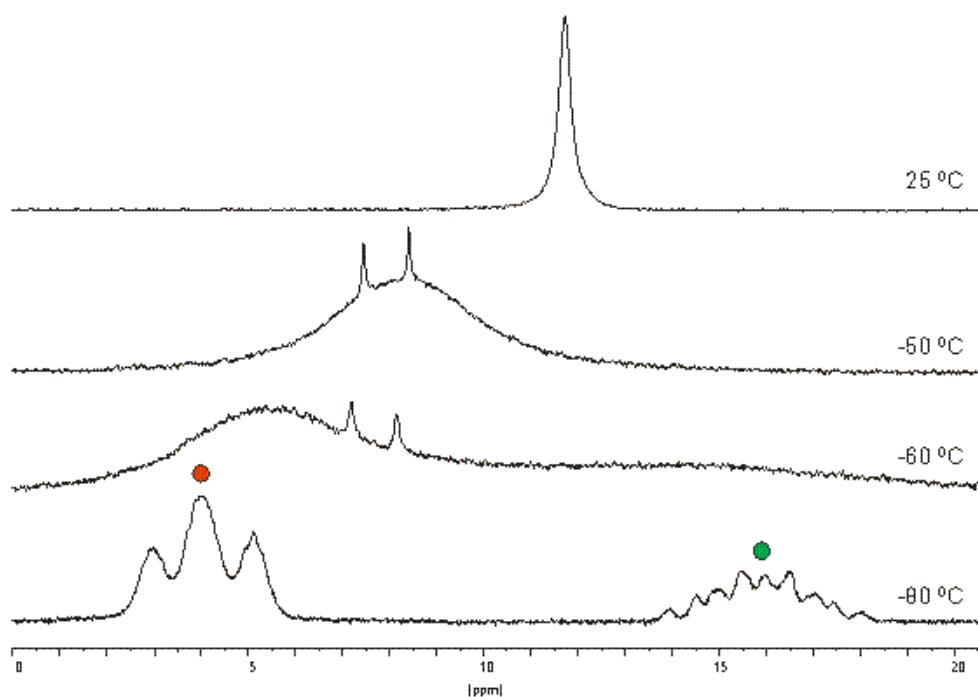


Figura III.C.18. Espectros de ^{31}P RMN (D_7 -tolueno) a distintas temperaturas de **19d**.

Este comportamiento podría ser debido a que, al enfriar, la rotación en torno a los enlaces $\text{Rh}-\text{C}_3\text{F}_7$ $\text{Rh}-\text{P}$ y $\text{P}-\text{C}$ se hace lenta en la escala de tiempos de RMN, con lo que uno de los núcleos de ^{31}P (●) se vuelve inequivalente a los otros dos (●). El fragmento $\text{Rh}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$ adoptaría una conformación alternada respecto de las tres fosfinas (Figura III.C.19, estructura A), que sería la más

estable desde el punto de vista estérico, y además es la que se da en la estructura cristalina de **18a** (Apartado III.A, Figura III.A.7). En esta situación, tendríamos dos tipos de núcleos de ^{31}P , mientras que los núcleos de ^{19}F del $\text{Rh}-\text{CF}_2$ continuarían siendo equivalentes.

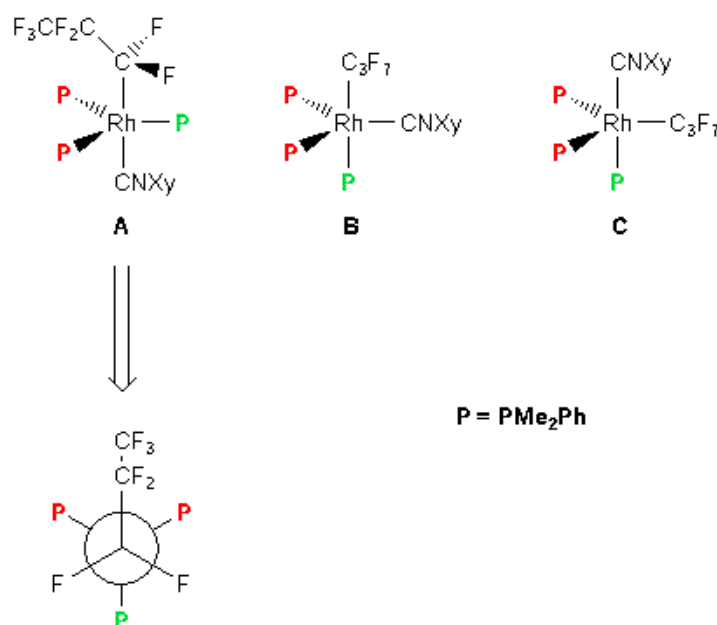


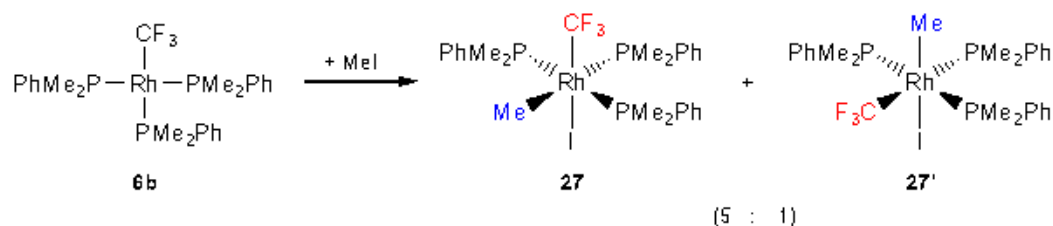
Figura III.C.19. Conformación de 19d.

Sin embargo, en dicha conformación (Figura III.C.19, estructura A), los fósforos **P** deberían dar valores de $^3J_{\text{PF}}$ muy diferentes con los dos núcleos de ^{19}F en posición α al metal, debido a los distintos ángulos diedros $\text{P}-\text{Rh}-\text{C}-\text{F}$ que presentan.

Alternativamente, el comportamiento observado podría ser debido a que la configuración más estable de la molécula presenta dos fosfinas ecuatoriales y una axial, pudiendo ser una de las que se muestran en la Figura III.C.19 (estructuras B o C). En cualquiera de las dos posibilidades, tendríamos dos tipos de fósforo, los ecuatoriales (●) y el axial (●). La diferencia entre **19d** y los complejos **18a**, **19a** y **19b**, donde las tres fosfinas se sitúan en posición ecuatorial, podría atribuirse a que el requerimiento estérico del grupo $n\text{-C}_3\text{F}_7$ es mayor que el del CF_3 , lo que desestabilizaría la estructura A, debido a las repulsiones con las tres fosfinas ecuatoriales y favorecería las estructuras B y C. Además, en la estructura B, el isocianuro se situaría en la posición ecuatorial, donde, como vimos anteriormente, el solapamiento π es más efectivo (ver Apartado III.A).¹¹⁸

III.C.9. Caracterización de la mezcla de isómeros de composición $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**27** y **27'**).

La adición oxidante de CH_3I o de $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ al complejo $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**6b**) conduce a la mezcla de los isómeros **27** y **27'**, o a sus análogos marcados con $^{13}\text{CH}_3$ en proporción molar 5:1 (Esquema III.9). Las estructuras de ambos isómeros han sido determinadas a partir de sus espectros de RMN, como vamos a ver a continuación.



Esquema III.9. Formación de la mezcla de isómeros **27** y **27'** por adición oxidante de MeI sobre de **6b**.

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **27** y **27'** (Figuras III.C.20 y III.C.21) muestran dos señales en relación de intensidades 2:1, lo que indica que en ambos isómeros los ligandos PMe_2Ph se encuentran en disposición *mer*.

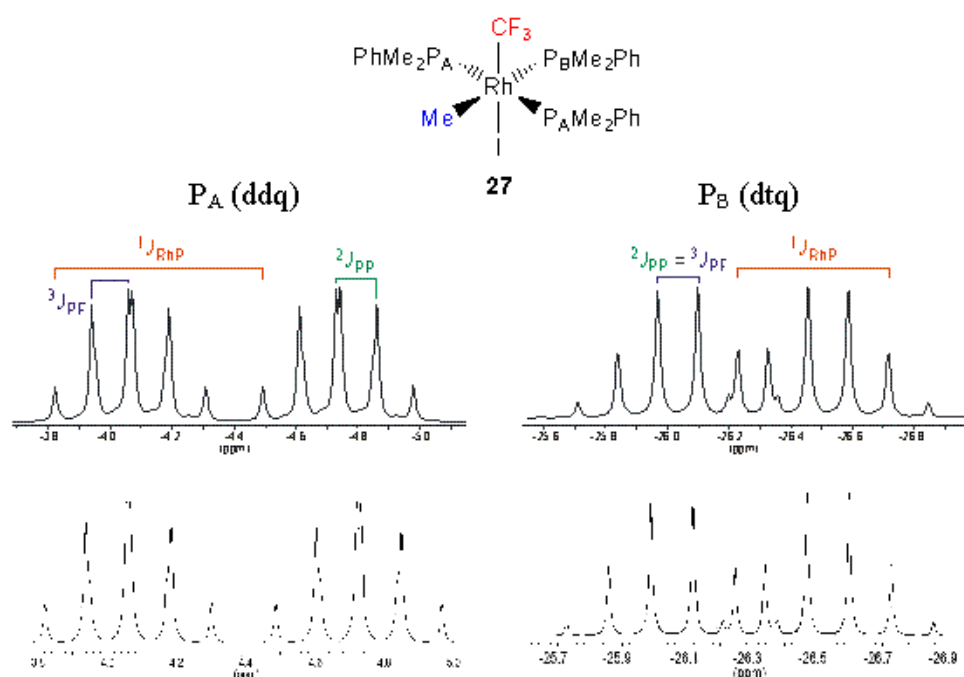


Figura III.C.20. Espectros de ^{31}P RMN experimentales (arriba) y simulados (abajo) del isómero mayoritario (**27**).

Por otro lado, los dos valores de las constantes de acoplamiento ${}^3J_{PF}$ en **27** (${}^3J_{P(A)F} = 18.9$ Hz y ${}^3J_{P(B)F} = 21.0$ Hz) son similares, mientras que en **27'** son bastante distintos (${}^3J_{P(A)F} = 15.6$ Hz y ${}^3J_{P(B)F} = 53.2$ Hz), lo que indica que en **27** los tres ligandos fosfina se encuentran en disposición *cis* respecto del ligando CF_3 , mientras que en **27'** dos fosfinas se encuentran en *cis* y una en *trans* respecto del ligando CF_3 . De manera análoga, los valores de la constante de acoplamiento ${}^2J_{PC}$ para el grupo ${}^{13}CH_3$ unido a Rh indican que en **27** hay dos fosfinas en *cis* (${}^2J_{P(A)C} = 8.1$ Hz) y una en *trans* (${}^2J_{P(B)C} = 80.2$ Hz), a la vez que en **27'** ambos tipos de ligandos fosfina se encuentran en *cis* (${}^2J_{P(A)C} = 6.5$ Hz y ${}^2J_{P(B)C} = 7.3$ Hz) respecto del ligando CH_3 .

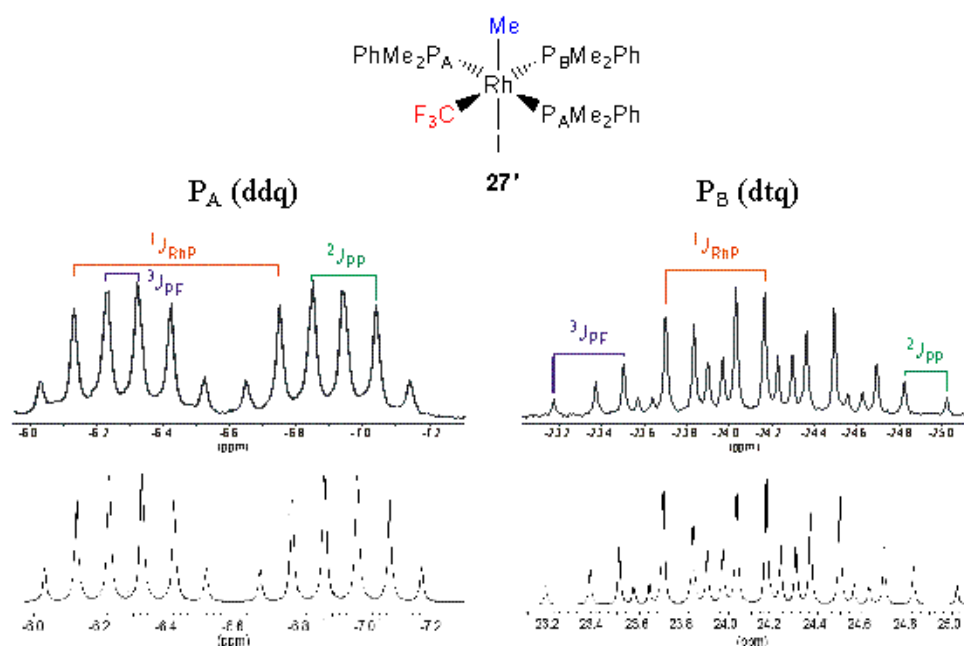


Figura III.C.21. Espectros de ${}^{31}P$ RMN experimentales (arriba) y simulados (abajo) del isómero minoritario (**27'**).

III.C.10. Estudio del espectro de ${}^{19}F$ del trifluorovinil complejo $[Rh(CF_3)(CF=CF_2)I(CNXy)(PMePh_2)_2]$ (**30**).

La estructura de **30** obtenida por difracción de rayos X no pudo ser refinada completamente, debido al desorden no resoluble en las posiciones de los grupos I y CF_3 que presenta. A pesar de esto, dado que el desorden sólo afecta a las posiciones de dos ligandos que se encuentran en *trans* el uno respecto del otro, sí que fue posible establecer la configuración de la molécula.

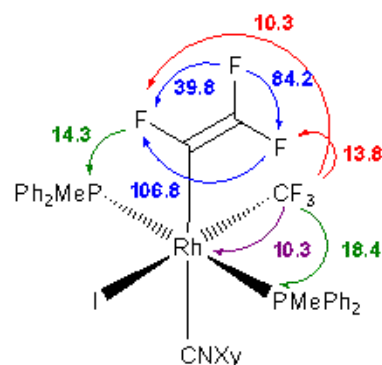


Figura III.C.22. Constantes de acoplamiento ${}^nJ_{XR}$ (Hz) en el complejo **30**.

Los espectros de RMN de **30** están de acuerdo con la estructura determinada. En el espectro de ${}^{19}\text{F}$, el ligando trifluorovinilo da tres dobletes de dobletes de multipletes, cuyos valores de δ y J entre los núcleos de flúor vinílicos (Figura III.C.22) están dentro del rango observado en otros complejos con el ligando trifluorovinilo.^{13,34,49,89,147} El orden de magnitud de los acoplamientos ${}^{19}\text{F}-{}^{19}\text{F}$ dentro del grupo trifluorovinilo es ${}^3J_{trans} > {}^2J_{gem} > {}^3J_{cis}$. Respecto de los acoplamientos a mayor número de enlaces, el flúor α del trifluorovinilo está acoplado con los del trifluorometilo y con los núcleos de ${}^{31}\text{P}$. Cabe destacar que, mientras que el flúor β en *cis* al Rh se acopla con los del trifluorometilo a cinco enlaces (${}^5J_{FF} = 13.8$ Hz), el situado en *trans* a Rh no lo hace, lo que se atribuye a la mayor proximidad espacial entre los núcleos de flúor *cis* a Rh y los trifluorometílicos.

III.C.11. Estudio por RMN de los complejos del tipo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{X})(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ (**32–35**).

En los espectros de ${}^1\text{H}$ de todos los complejos, los protones metílicos del ligando Cp^* aparecen como un doblete en el rango 1.17–1.58 ppm, con valores de ${}^3J_{\text{RhH}}$ en el rango 2.4–2.7 Hz.

En algunos casos, las señales de los protones aromáticos aparecen anchas. Este ensanchamiento ya ha sido descrito anteriormente en complejos del tipo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{X})(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ y se ha atribuido a que la rotación en torno a los enlaces Rh–Ph y Rh–P es lenta en la escala de tiempos de la RMN debido al

elevado volumen de los ligandos.¹⁰¹ Se han medido los espectros de ¹H a baja temperatura de [Rh(η⁵-Cp*)(F)(Ph)(PPh₃)] (**33b**) y [Rh(η⁵-Cp*)(FHF)(Ph)(PR₃)] (R = Me (**34a**), Ph (**34b**)), observándose que al bajar la temperatura las señales anchas en la zona de los aromáticos se convierten en varias señales estrechas.

En los espectros de ³¹P{¹H} se observa el acoplamiento ¹⁰³Rh-³¹P en todos los casos, con valores de ¹J_{RhP} en el rango 157.5–165.8 Hz.

● [Rh(η⁵-Cp*)(F)(Ph)(PR₃)] (R = Me (**33a**), Ph (**33b**)).

Cuando estos complejos se preparan utilizando TASF como agente dador de F⁻, la señal del flúor unido a Rh aparece como un singlete ancho a -420.1 y -416.4 ppm, respectivamente, a temperatura ambiente. En el caso de **33b**, al disminuir la temperatura a -60 °C, se observa un singlete ancho a -408.9 ppm y otras dos señales menos intensas correspondientes al bifluoruro complejo [Rh(η⁵-Cp*)(FHF)(Ph)(PPh₃)] (**34b**), como se comentará más adelante. Sin embargo, cuando los fluorocomplejos se generan *in situ* utilizando NBu₄F como agente dador de fluoruro, la señal del flúor unido a Rh aparece como un doblete ancho a -406.2 ppm (¹J_{RhF} = 124.3 Hz, **33a**) y -418.4 ppm (¹J_{RhF} = 135.6 Hz, **33b**). Esta diferencia se puede atribuir a la formación de pequeñas cantidades de bifluoruro complejo en las reacciones en las que se emplea el TASF. Como se verá más adelante, el bifluoruro-complejo se encontraría en equilibrio rápido de intercambio de HF con el fluoro-complejo, lo que da lugar al ensanchamiento de la señal en el espectro de ¹⁹F y a la pérdida del acoplamiento ¹⁰³Rh-¹⁹F.

Por otra parte, en el espectro de ³¹P{¹H} a temperatura ambiente de **33a** y **33b** se observan dobletes de dobletes a 9.3 y 36.0 ppm (¹J_{RhP} = 156.1 y 161.3 Hz, ²J_{PF} = 27.3 y 10.6 Hz)

● [Rh(η⁵-Cp*)(FHF)(Ph)(PR₃)] (R = Me (**34a**), Ph (**34b**)).

A temperatura ambiente, las señales del grupo FHF en los espectros de ¹H y ¹⁹F aparecen muy anchas, lo que evidencia un equilibrio en disolución.

Así, en el espectro de ¹H de [Rh(η⁵-Cp*)(FHF)(Ph)(PMe₃)] (**34a**) observamos a temperatura ambiente (Figura III.C.23) un doblete ancho a 12.5 ppm con ¹J_{FH} en torno a 313 Hz que integra por 1 H, correspondiente al protón del

grupo bifluoruro. Al bajar la temperatura hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ esta señal se convierte en un doblete de dobletes ancho a 13.3 ppm (${}^1J_{\text{FH}} = 372\text{ Hz}$ y 39 Hz).

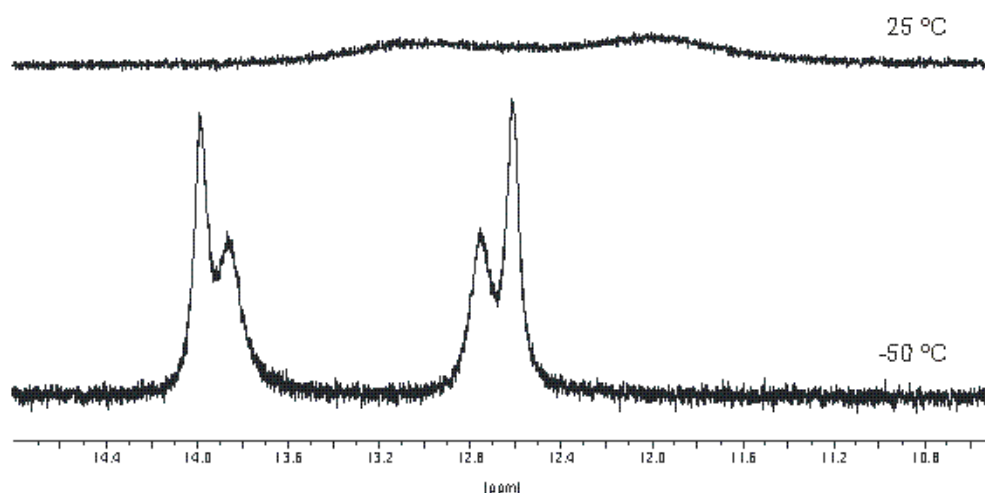


Figura III.C.23. Señal del FHF en el espectro de ${}^1\text{H}$ RMN (D_6 -tolueno) de **34a** a distintas temperaturas.

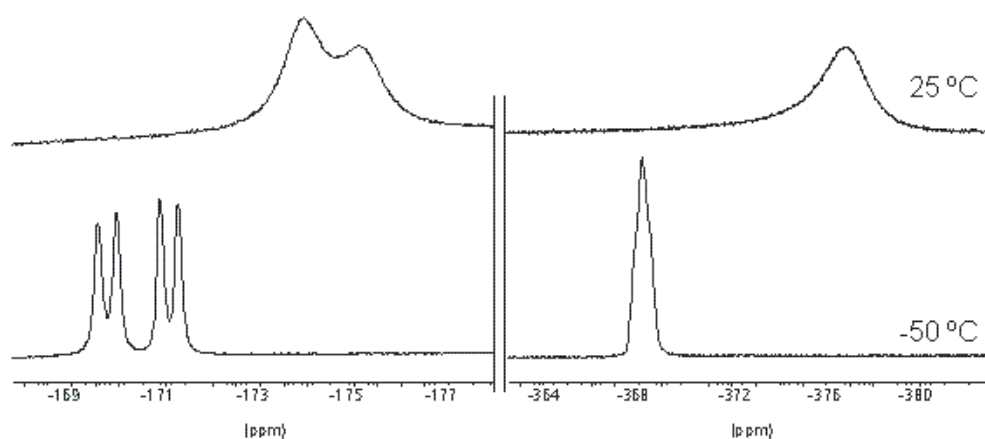


Figura III.C.24. Espectros de ${}^{19}\text{F}$ RMN (D_6 -tolueno) a distintas temperaturas de **34a**.

En cuanto al espectro de ${}^{19}\text{F}$ RMN (Figura III.C.24), a temperatura ambiente se observa un doblete ancho a -175.0 ppm con ${}^1J_{\text{FH}} = 333.6\text{ Hz}$, y un singlete ancho a -376.9 ppm , integrando ambas señales para un flúor cada una. Teniendo en cuenta sus desplazamientos químicos, estas señales se asignan al flúor terminal y al flúor unido a Rh, respectivamente. A $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ la señal de FHF–Rh no se resuelve, apareciendo como singlete ancho incluso a temperaturas menores. Sin embargo, la señal correspondiente al flúor terminal (FHF–R) se transforma en un doblete de dobletes a -171.1 ppm (${}^1J_{\text{FH}} = 370.7\text{ Hz}$, ${}^2J_{\text{FF}} = 110.8\text{ Hz}$). Los valores de ${}^1J_{\text{FH}}$ y ${}^2J_{\text{FF}}$ indican que el anión bifluoruro coordinado a Rh es

considerablemente asimétrico, aproximándose a una situación que se podría representar de la siguiente manera: $F-H\cdots F-[Rh]$, es decir, como una molécula de HF unida por puente de hidrógeno al fluoro-complejo.^{78,148}

Por otro lado, el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ a temperatura ambiente muestra un doblete de dobletes a 7.4 ppm ($^1J_{RhP} = 158.2$ Hz, $^2J_{PF} = 18.6$ Hz) que apenas varía al bajar la temperatura.

Un comportamiento similar se ha encontrado para el complejo $[Rh(\eta^5-Cp^*)(FHF)(Ph)(PPh_3)]$ (**34b**). Así, a temperatura ambiente en el espectro de 1H RMN se observa un singlete ancho a 11.6 ppm, que al bajar a -50 °C se transforma en un doblete ancho a 13.4 ppm, con $^1J_{FH}$ en torno a 460 Hz. El espectro de ^{19}F RMN a temperatura ambiente muestra un singlete ancho a -166.5 ppm correspondiente al $FH-F-Rh$, que a baja temperatura pasa a ser un doblete de dobletes ancho, a -164.5 ppm y con valores de $^1J_{FH}$ y $^2J_{FF}$ en torno a 384 y 80 Hz, respectivamente. La señal correspondiente al ^{19}F más próximo al metal aparece como un doblete ancho a temperatura ambiente a -377.2 ppm y $^2J_{FF}$ en torno a 93 Hz, y al bajar a -50 °C pasa a ser un multiplete ancho a -370.7 ppm. En cuanto al espectro de $^{31}P\{^1H\}$, se observa un doblete de dobletes a 36.9 ppm ($^1J_{RhP} = 161.7$ Hz, $^2J_{PF} = 8.9$ Hz), que al bajar la temperatura se convierte en un doblete ancho a 34.7 ppm ($^1J_{RhP} = 163.3$ Hz).

La desaparición de los acoplamiento $^{19}F-^1H$ y $^{19}F-^{19}F$ del bifluoruro coordinado puede explicarse mediante un equilibrio de disociación del enlace $FH\cdots FRh$ para dar HF libre y el fluoro complejo correspondiente. Debido a la gran anchura de las señales a baja temperatura, no es posible determinar si también tiene lugar la disociación del enlace $Rh-F$.

● $[Rh(\eta^5-Cp^*)(CF_3)(Ph)(PR_3)]$ ($R = Me$ (**35a**), Ph (**35b**)).

Las señales de los espectros de RMN de **35a** y **35b** concuerdan con la estructura determinada por difracción de rayos X en el caso de **35a** (Apartado III.C, Figura III.A.12). El aspecto más destacable es el acoplamiento $^{31}P-^{19}F$. Así, en los espectros de ^{19}F , se observa un doblete de dobletes a un valor de δ similar a los encontrados en los otros trifluorometil-complejos de Rh(III), y en el de $^{31}P\{^1H\}$ aparecen sendos dobletes de cuadrupletes.

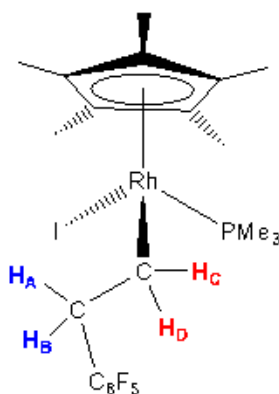
III.C.12. Caracterización de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (36).

Al no haber sido posible obtener monocristales para la determinación estructural de **36** por difracción de rayos X, su estructura ha sido propuesta basándose en su análisis elemental, su espectro de masas y sus espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Además, para confirmar la presencia de la unidad $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ y asignar todas sus señales, se han llevado a cabo experimentos bi dimensionales COSY ($^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$) y HMQC ($^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$) (Figuras III.C.25 y III.C.26).

Los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran la presencia de la unidad $\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{PMe}_3)$ en la molécula, ya que se observan las señales esperadas para los protones metílicos de ambos ligandos y, en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, aparece un doblete con un valor de $^1J_{\text{RhP}}$ (163.3 Hz) dentro del rango observado en los complejos **32**–**35**.

El espectro de ^{19}F presenta tres multipletes de intensidad relativa 2:2:1, que indican la presencia de un grupo pentafluorofenilo el cual, dado que no se observa acoplamiento $^{103}\text{Rh}\text{-}^{19}\text{F}$ ni $^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}$, no se encuentra unido al metal.

Las señales correspondientes a los protones metilénicos aparecen como cuatro multipletes, tres de los cuales se observan claramente en el espectro de ^1H a 2.84 (H_A), 2.38 (H_B) y 1.96 (H_C) ppm, estando el cuarto (H_D) solapado con la señal de los protones metílicos del ligando Cp^* . A partir del espectro de COSY $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ (Figura III.C.25) se determinó la posición de la señal de H_D (1.62 ppm) y se observó que todos se encuentran acoplados entre ellos, aunque, debido a la complejidad de las señales, no se pudieron determinar los valores de J_{HH} .



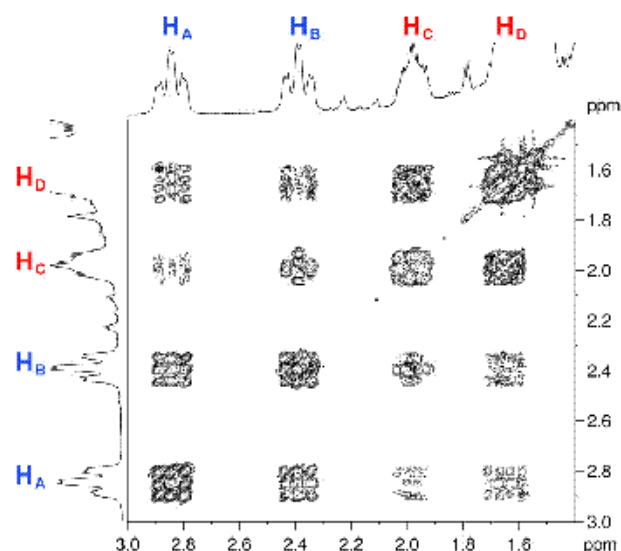


Figura III.C.25. Espectro de COSY ^1H - ^1H (C_6D_6) de **36**.

En el espectro de HMQC (Figura III.C.26) se observa que los protones metilénicos anteriormente citados se correlacionan con dos carbonos metilénicos que aparecen como un doblete a 30.1 ppm ($^2J_{\text{RhC}} = 5.7$ Hz, metileno unido al C_6F_5) y como un doblete de dobletes a 13.6 ppm ($^1J_{\text{RhC}} = 25.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 14.6$ Hz, metileno unido al metal).

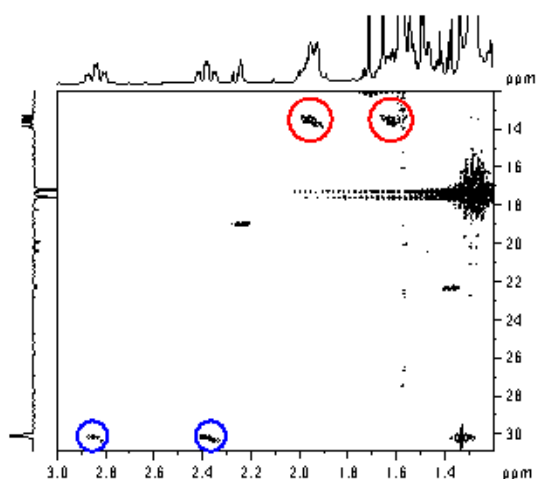


Figura III.C.26. Espectro de HMQC ^1H - ^{13}C (C_6D_6) de **36**.

Finalmente, el espectro de masas del complejo **36** también está de acuerdo con la estructura propuesta, ya que se observan picos con masas correspondientes a los iones $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]^+$ (M^+), $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{PMe}_3)]^+$, $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}]^+$ y $(\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_2\text{H}_3)^+$ a valores de m/z de 636, 441, 365 y 194 Th, respectivamente.

IV: CONCLUSIONES

A continuación se recogen las principales conclusiones obtenidas del trabajo realizado:

1.- Hemos sintetizado la primera familia de perfluoroalquil-complejos de Rh(I) mediante las siguientes reacciones:

a) Por reacción entre fluoro-complejos del tipo $[\text{RhF}(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ y perfluoroalquil-(trimetil)silanos se forman perfluoroalquil-complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_f)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$, con elevadas conversiones cuando R = arilo.

b) Por reacción, en una sola etapa, del hidroxocomplejo $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$ con ligandos L (L = XyNC , PMePh_2 o PMe_2Ph), y el perfluoroalquil-(trimetil)silano correspondiente se obtienen los perfluoroalquil-complejos de Rh(I) del tipo $[\text{Rh}(\text{R}_f)\text{L}_3]$.

c) Por reacciones de adición y sustitución de ligandos sobre los perfluoroalquil-complejos de Rh(I) mencionados en *a)* y *b)*.

2.- Por reacción de adición oxidante de MeI, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ o $\text{CF}_2=\text{CFI}$ sobre algunos de los complejos de Rh(I) anteriormente citados, se han aislado los primeros ejemplos de complejos de Rh(III) con un ligando CH_3 y otro CF_3 , dos ligandos perfluoroalquilo o el primer complejo con un ligando trifluorometilo y otro trifluorovinilo unidos a un mismo metal de transición.

3.- Hemos preparado los compuestos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ (R = Me, Ph), que son los primeros complejos descritos de Rh(III) del tipo taburete con un ligando perfluoroalquilo y un ligando arilo.

4.- No hemos observado reacciones de inserción de CO, isocianuros, olefinas, o alquinos en el enlace Rh-R_f. Esta baja reactividad está de acuerdo con el comportamiento observado generalmente en los perfluoroalquil-complejos de metales de transición, que ha sido atribuido a factores cinéticos y termodinámicos.

V: PARTE EXPERIMENTAL



V.A. TÉCNICAS FÍSICAS

Se han empleado las siguientes técnicas físicas para la caracterización de los complejos nuevos preparados:

● *Análisis Elemental (AE)*

El análisis elemental de C, H, N y S de los complejos preparados se ha llevado a cabo en los microanalizadores Carlo Erba 1108 y LECO CHNS-932.

● *Punto de Fusión (P_F)*

Las medidas de los puntos de fusión se han realizado en un aparato Reichert, consistente en un microscopio con una placa calefactora donde se sitúa la muestra y un termómetro acoplado a la placa, de modo que la muestra puede observarse mientras sube la temperatura.

● *Espectroscopia Infrarroja (IR)*

Se utilizaron espectrofotómetros Perkin Elmer 16F PC FT-IR y Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR. Las muestras se midieron de varias maneras:

- a. sobre una suspensión del compuesto en Nujol soportada entre dos láminas de polietileno (bandas de absorción: 2960–2840, 1460, 1376, 730 y 720 cm^{-1}).
- b. en disolución, utilizando células con ventanas de NaCl.
- c. evaporando una disolución del complejo sobre una película de PTFE (bandas de absorción: 1226, 1158 y 502 cm^{-1}).

● *Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*

Los espectros de resonancia magnética nuclear se han realizado en espectrómetros Bruker Avance 200, 300, 400 y 600, y Varian Unity 300.

Salvo que se indique lo contrario, todas las muestras han sido preparadas en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

Los espectros de ^1H se han referenciado utilizando las señales de los protones residuales de los disolventes ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ (7.15 ppm), $\text{C}_6\text{D}_5\text{-CD}_2\text{H}$ (2.09 ppm), CHDCl_2 (5.29 ppm) o CHCl_3 (7.26 ppm). Los espectros de ^{19}F y ^{31}P se han referenciado externamente frente a CFCl_3 y H_3PO_4 ($\delta = 0$ ppm para ambos). Los espectros de ^{13}C se han referenciado utilizando señales de los disolventes (C_6D_6 : 128.0 ppm; CD_2Cl_2 : 53.8 ppm; CDCl_3 : 77.0 ppm; THF: 67.4 ppm, $\text{D}_6\text{-DMSO}$: 39.5 ppm; $\text{D}_6\text{-Acetona}$: 29.8 ppm). En algunos casos se han medido espectros de ^{13}C en THF sin deuterar colocando un capilar lleno con $\text{D}_6\text{-DMSO}$ o $\text{D}_6\text{-Acetona}$ dentro de la muestra para poder utilizar el *lock* de deuterio. Todos los espectros de ^{13}C y ^{31}P se han llevado a cabo desacoplando ^1H .

• Difracción de Rayos X

Las estructuras cristalinas han sido resueltas por la doctora Delia Bautista Cerezo, en el SAI, Universidad de Murcia, usando un difractómetro Siemens P4/LT2 y otro Bruker Smart Apex CCD.

V.B. DISOLVENTES Y PRODUCTOS DE PARTIDA UTILIZADOS

Se han empleado los disolventes indicados en la Tabla V.1, previamente destilados sobre distintos agentes desecantes y almacenados bajo atmósfera de nitrógeno y con tamiz molecular de 4 Å, salvo en el caso del EtOH, que se empleó de 3 Å.

Tabla V.1. Disolventes y sus correspondientes desecantes empleados.

| Disolvente | Desecante utilizado |
|---------------------------------|---------------------|
| THF | Na/benzofenona |
| Et ₂ O | Na/benzofenona |
| tolueno | Na/benzofenona |
| CH ₂ Cl ₂ | CaH ₂ |
| n-Pentano | CaH ₂ |
| EtOH | Mg/I ₂ |

Los disolventes CHCl_3 y *n*-hexano han sido secados haciéndolos pasar por un lecho de alúmina básica. Posteriormente, se han desoxigenado burbujeando con una corriente de nitrógeno y se han almacenado en atmósfera de este mismo gas y con tamiz molecular de 4 Å.

Los disolventes deuterados utilizados, salvo el C_6D_6 , que ha sido destilado sobre CaH_2 , han sido desgasificados por el método de congelación-vacío-fusión, secados con tamiz molecular de 4 Å y guardados bajo nitrógeno.

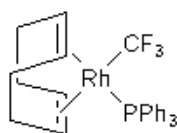
Todos los productos comerciales fueron utilizados sin purificación previa. Los siguientes productos fueron preparados siguiendo métodos previamente descritos: $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$,⁸⁶ $[\text{RhF}(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ (R = Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, *i*Pr, Cy),⁷⁷ $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{R})(\text{PR}'_3)]$,¹⁰¹ $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$.¹⁰⁴

V.C. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Todas las reacciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas de Schlenk, salvo que se indique otra cosa.

A continuación se recogen los métodos empleados para la síntesis de los nuevos complejos preparados, así como los datos espectroscópicos de su caracterización.

1) [Rh(CF₃)(COD)(PPh₃)] (3a)



Síntesis: Una disolución de 2a (180 mg, 0.37 mmol) en THF (5 mL) se trata con Me₃SiCF₃ (0.20 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.40 mmol) y se agita 10 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 1 mL. Se añade *n*-hexano (5 mL) y precipita un sólido naranja. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-hexano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (152 mg, 76%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C-F) 1059 (vs), 948, 935, 928, 914 (s).
(CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(C-F) 1065, 963, 921.

P_F: 124–128 °C (dec.)

¹H RMN (200.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.84–7.74 (m, 6 H, Ph), 7.06–7.02 (m, 9 H, Ph), 5.81 (m, 2 H, CH, COD), 3.87 (m, 2 H, CH, COD), 2.16–1.73 (varios m, 8 H, CH₂).

¹³C{¹H} RMN (75.4 MHz, C₆D₆, δ): 143.7 (qdd, ¹J_{RhC} = 62.7 Hz, ²J_{PC} = 8.7 Hz, ¹J_{FC} = 366.4 Hz, CF₃), 134.9 (d, ²J_{PC} = 12.8 Hz, C2 de Ph), 134.1 (d, ¹J_{PC} = 39.0 Hz, C1 de Ph), 130.1 (d, ⁴J_{PC} = 1.7 Hz, C4 de Ph), 128.3 (d, ³J_{PC} = 9.8 Hz, C3 de Ph), 97.4 (tq, ¹J_{RhC} = ²J_{PC} = 9 Hz, ³J_{FC} = 2.3 Hz, CH de COD), 88.9 (dq, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, ³J_{FC} = 1.7 Hz, CH de COD), 30.8 (d, ²J_{RhC} = 1.7 Hz, CH₂), 30.8 (s, CH₂).

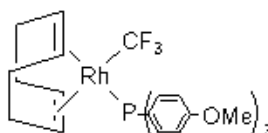
¹⁹F RMN (188.3 MHz, C₆D₆, δ): -17.3 (t, ²J_{RhF} = ³J_{PF} = 19 Hz).

³¹P{¹H} RMN (81.0 MHz, C₆D₆, δ): 33.3 (dq, ¹J_{RhP} = 177.9 Hz, ³J_{PF} = 21.4 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₂₇ H ₂₇ F ₃ PRh | % C | % H |
|--|-------|------|
| Teórico | 59.79 | 5.02 |
| Experimental | 59.42 | 5.00 |

Comentarios: La presencia de Me₃SiF en la mezcla de reacción se confirmó realizando la reacción en tubo de RMN (C₆D₆). ¹H NMR: 0.02 (d, ³J_{FH} = 6.9 Hz); ¹⁹F NMR: -157.6 (decaplete).

2) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-4)_3\}]$ (**3b**)

Síntesis: Una disolución de **2b** (76 mg, 0.13 mmol) en THF se trata con Me_3SiCF_3 (0.13 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.26 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente.

^1H RMN (200.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.54 (m, 6 H, H2 de C_6H_4), 6.88 (m, 6 H, H3 de C_6H_4), 5.36 (m, 2 H, CH de COD), 3.78 (s, 9 H, OMe), 3.76 (m, 2 H, CH de COD), 2.34, 2.18, 2.02 (3 m, 8 H, CH_2).

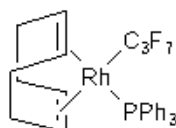
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.8 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 161.4 (s, C4, C_6H_4), 136.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, C2 de C_6H_4), 125.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 44.4$ Hz, C1 de C_6H_4), 113.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, C3 de C_6H_4), 96.9 (t, $^1J_{\text{RhC}} = ^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, CH de COD), 89.0 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 7.4$ Hz, CH=CH de COD), 55.7 (s, OMe), 31.0, 30.9 (2s, CH_2); La señal del carbono del ligando CF_3 no se observó.

^{19}F RMN (188.3 MHz, C_6D_6 , δ): -18.6 (t, $^2J_{\text{RhF}} = ^3J_{\text{PF}} = 20$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.0 MHz, C_6D_6 , δ): 28.7 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 175.7$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 20.8$ Hz).

Comentarios: Debido a su sensibilidad al oxígeno y la humedad, no fue posible aislar el complejo puro. Sin embargo, sus disoluciones obtenidas por este método se pudieron usar en posteriores reacciones sin problemas.

3) $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (3c)



Síntesis: Una disolución de **2a** (149 mg, 0.30 mmol) en THF (5 mL) se trata con $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{F}_7$ (0.13 mL, 0.26 mmol) y se agita 15 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 0.5 mL. Se añade *n*-pentano (3 mL) y precipita un sólido naranja. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (3×1 mL) y se seca a vacío. (181 mg, 93%).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{C-F})$ 1325, 1219, 1184 (vs), 1143, 1071, 1009, 943 (s).

P_F: 124–128 °C (dec.)

¹H RMN (200.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.82–7.72 (m, 6 H, Ph), 7.05–7.02 (m, 9 H, Ph), 5.73 (m, 2 H, CH de COD), 3.82 (m, 2 H, CH de COD), 2.20–1.60 (varios m, 8 H, CH_2).

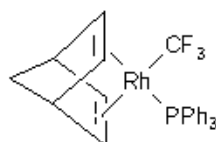
¹³C{¹H} RMN (75.4 MHz, C_6D_6 , δ): 134.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, C2 de Ph), 134.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 38.6$ Hz, C1 de Ph), 130.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, C4 de Ph), 128.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, C3 de Ph), 95.8 (m, CH de COD), 88.4 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 7.3$ Hz, CH de COD), 30.9 (s, CH_2), 30.5 (d, CH_2 , $^2J_{\text{RhC}} = 1.7$ Hz); Las señales de los carbonos del ligando C_3F_7 no se observaron.

¹⁹F RMN (188.3 MHz, C_6D_6 , δ): -79.3 (t, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 11.1$ Hz, CF_3), -86.9 (m, 2 F, RhCF_2), -116.4 (s br, 2 F, $\beta\text{-CF}_2$).

³¹P{¹H} RMN (81.0 MHz, C_6D_6 , δ): 31.2 (dtt, $^1J_{\text{RhP}} = 175.7$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 38.5$ Hz, $^4J_{\text{PF}} = 4.6$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{F}_7\text{PRh}$ | % C | % H |
|--|-------|------|
| Teórico | 54.22 | 4.24 |
| Experimental | 53.97 | 4.31 |

4) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{NBD})(\text{PPh}_3)]$ (4)

Síntesis: Una disolución de **2a** (134 mg, 0.27 mmol) en THF (3 mL) se trata con Me_3SiCF_3 (0.27 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.54 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante se lleva a sequedad y se añaden entonces 10 mL de Et_2O , y a la suspensión naranja resultante se le adiciona norbornadieno (0.22 mL, 2.22 mmol) para dar, tras 1 h de agitación, una disolución roja con una pequeña cantidad de un sólido fino. La suspensión se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 0.5 mL, y por adición de *n*-pentano (5 mL) precipita un sólido naranja. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (4×5 mL) y se seca a vacío. (121 mg, 85%).

P_F: 124–128 °C (dec.)

¹H RMN (200.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.64 (m, 6 H, H2 de PPh_3), 7.01 (s, 9 H, H3 y 4 de PPh_3), 5.51 (m, 2 H, CH=CH de NBD), 3.72 (m, 2 H, CH de NBD), 3.37 (m, 2 H, CH=CH de NBD), 1.17, 1.00 (sistema AB, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, CH_2).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, C_6D_6 , δ): 134.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, C2 de PPh_3), 133.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 39.1$ Hz, C1 de PPh_3), 130.3 (s, C4 de PPh_3), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, C3 de PPh_3), 81.6, 77.8 (2 br s, C=C de NBD), 68.0 (s, CH_2), 53.0 (s, CH de NBD); La señal del carbono del ligando CF_3 no se observó.

¹⁹F RMN

(188.3 MHz, C_6D_6 , 22 °C, δ): -22.7 (d br, $^2J_{\text{RhF}} = 21.3$ Hz).

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, -20 °C, δ): -22.4 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 22.0$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 13.4$ Hz).

³¹P{¹H} RMN

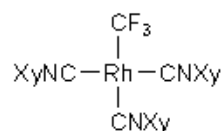
(81.0 MHz, C_6D_6 , 22 °C, δ): δ 32.8 (d br, $^1J_{\text{RhP}} = 182.6$ Hz).

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, -20 °C, δ): 33.2 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 186.3$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 13.1$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{PRh}$ | % C | % H |
|--|-------|------|
| Teórico | 59.33 | 4.40 |
| Experimental | 58.98 | 4.21 |

5) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**)



Síntesis:

➤ *Método A:* Una disolución de **2a** (251 mg, 0.51 mmol) en THF (6 mL), se trata con Me_3SiCF_3 (0.51 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.02 mmol) a temperatura ambiente y se agita 5 minutos. El complejo **3a** se forma *in situ*. A continuación se añade XyNC (207 mg, 1.58 mmol) y se agita 45 min. La disolución naranja resultante se evapora a sequedad. El residuo se disuelve en THF (5 mL) y se adiciona H_2O_2 (35%) (44 μL , 0.51 mmol). Tras 30 min. de agitación, se lleva a sequedad y se añade EtOH (2 mL). Aparece un precipitado amarillo que se filtra, se lava con EtOH (2 \times 2 mL) y se seca a vacío. (159 mg, 55%).

➤ *Método B:* Se añade el complejo **1** (100 mg, 0.22 mmol) en pequeñas porciones durante 3 min a una disolución de XyNC (179 mg, 1.36 mmol) y Me_3SiCF_3 (0.6 mL de una disolución 2.3 M en THF, 1.38 mmol) en THF (7 mL). La disolución marrón resultante se agita 15 min, se concentra hasta un volumen aproximado de 1 mL, se añade Et_2O (5 mL) y se guarda el matraz durante toda la noche a -30°C . Aparece entonces un precipitado microcristalino amarillo. Las aguas madres se retiran con ayuda de una pipeta, el sólido se lava con Et_2O frío (-20°C , 3 \times 3 mL) y se seca a vacío. (140 mg, 56%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2118 (s), 2102 (s).

P_F : 149–152 $^\circ\text{C}$ (dec.)

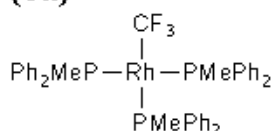
^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , δ): 6.80–6.55 (dos m AB_2 , 9 H, Xy), 2.22 (s, 12 H, Me), 2.14 (s, 6 H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, THF/ D_6 -DMSO (ext.), δ): 135.5 (s, C2, 2 Xy), 134.7 (s, C2, Xy), 128.7 (s, CH, Xy), 128.2 (s, CH, Xy), 128.13 (s, CH, Xy), 128.08 (s, CH, Xy), 18.4 (s, Me de Xy), 18.2 (s, Me de 2 Xy); Las señales de los carbono correspondientes a los grupos CF_3 , C1 de Xy y $\text{C}\equiv\text{N}$ no se observaron.

^{19}F RMN (282.4 MHz, C_6D_6 , δ): -9.6 (d, $^2J_{\text{RhF}} = 24.3$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{F}_3\text{Rh}$ | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 59.48 | 4.81 | 7.43 |
| Experimental | 59.33 | 4.67 | 7.33 |

6) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6a)

Síntesis: Una suspensión de **1** (152 mg, 0.33 mmol) en THF (5 mL) se trata con Me_3SiCF_3 (0.67 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.34 mmol) y PMePh_2 (0.38 mL, 2.02 mmol). La disolución naranja formada se agita 2 h a temperatura ambiente.

 ^{19}F RMN

(282.4 MHz, D_8 -tolueno, 70 °C, δ): -5.5 (s br).

(282.4 MHz, D_8 -tolueno, 22 °C, δ): -5.6 (s br).

(282.4 MHz, D_8 -tolueno, -40 °C, δ): -5.4 (ddt, $^2J_{\text{RhF}} = 16.4$, $^3J_{\text{PF trans}} = 46.7$ Hz, $^3J_{\text{PF cis}} = 23.5$ Hz).

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

(162.3 MHz, D_8 -tolueno, 70 °C, δ): 14.2 (d br, $^1J_{\text{RhP}} = 136.3$ Hz).

(162.3 MHz, D_8 -tolueno, 22 °C, δ): 15.9 (d br, $^1J_{\text{RhP}} = 155.5$ Hz, P *trans* a P), 11.3 (br m, P *trans* a C).

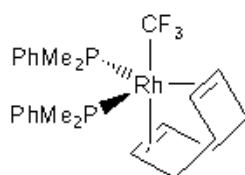
(162.3 MHz, D_8 -tolueno, -40 °C, δ): 16.4 (ddq, $^1J_{\text{RhP}} = 166.6$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 39.4$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 24.4$ Hz, P *trans* a P), 11.6 (dtq, $^1J_{\text{RhP}} = 116.7$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 38.9$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 46.9$ Hz, P *trans* a C).

Comentarios: Debido a su extrema sensibilidad al oxígeno y a la humedad, el complejo no pudo ser aislado puro. No obstante, mediante su síntesis *in situ* pudo ser caracterizado por RMN en disolución y ser empleado como precursor de otros complejos.

7) Reacción de 1 con Me₃SiCF₃ y PMe₂Ph.

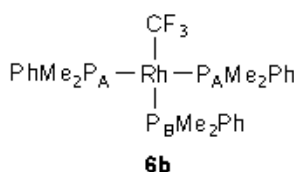
Síntesis: Una suspensión de 1 (123 mg, 0.27 mmol) en THF (5 mL) se trata con Me₃SiCF₃ (0.50 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.00 mmol) y PMe₂Ph (0.24 mL, 1.64 mmol). La disolución amarilla formada se agita 2 h a temperatura ambiente.

En las reacciones llevadas a cabo en tubo de RMN se observan mezclas de los complejos [Rh(CF₃)(COD)(PMe₂Ph)₂], [Rh(CF₃)(PMe₂Ph)₃] (**6b**) y [Rh(CF₃)(PMe₂Ph)₄], cuyas señales son las siguientes:



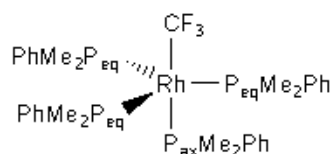
¹⁹F RMN (282.4 MHz, D₈-tolueno, -40 °C, δ): -3.3 (dt, ²J_{RhF} = 12.6 Hz, ³J_{PF} = 23.4 Hz).

³¹P{¹H} RMN (162.3 MHz, D₈-tolueno, -40 °C, δ): -6.2 (dq, ¹J_{RhP} = 120.0 Hz, ³J_{PF} = 23.5 Hz).



¹⁹F RMN (282.4 MHz, D₈-tolueno, -40 °C, δ): -5.1 (ddt, ²J_{RhF} = 18.5 Hz, ³J_{P(A)F} = 24.1 Hz, ³J_{P(B)F} = 48.5 Hz).

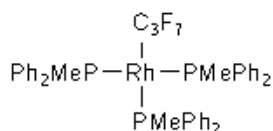
³¹P{¹H} RMN (162.3 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): 0.8 (ddq, 2P, ¹J_{RhP} = 157.0 Hz, ²J_{PP} = 40.7 Hz, ³J_{P(A)F} = 24.2 Hz, P_A), -2.3 (dtq, 1P, ¹J_{RhP} = 111.6 Hz, ²J_{PP} = 38.8 Hz, ³J_{P(B)F} = 46.8 Hz, P_B).



¹⁹F RMN (282.4 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): 9.4 (m br, 1F); 8.2 (m br, 2F).

³¹P{¹H} RMN (162.3 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): 5.1 (dq, 1P, ¹J_{RhP} = 113.6 Hz, ²J_{PP} = 41.3 Hz, ³J_{P(ax)F} = 54.8 Hz, P_{ax}); -15.3 (m br, 3P, P_{eq}).

Comentarios: Ninguno de estos complejos ha podido ser aislado puro. No obstante, si se utiliza una proporción Rh:PMe₂Ph = 1:3, la mezcla de puede ser utilizada en posteriores reacciones, comportándose como se tratase de una disolución de **6b** exclusivamente.

8) $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMePh}_2)_3]$ (6c)

Síntesis: Una suspensión de **1** (133 mg, 0.29 mmol) en THF (7 mL) se trata con $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{F}_7$ (0.25 mL, 1.20 mmol) y PMePh_2 (0.34 mL, 1.83 mmol). La disolución naranja-rojizo formada se agita 2 h a temperatura ambiente.

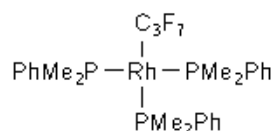
^{19}F RMN (282.4 MHz, THF/ D_6 -Acetona (ext.), δ): -78.9 (t, $J_{\text{FF}} = 11.3$ Hz, CF_3), -79.3 (m, RhCF_2), -112.2 (s br, $\beta\text{-CF}_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, THF/ D_6 -Acetona (ext.), δ): 11.7 (ddt, $^1J_{\text{RhP}} = 171.3$ Hz, $^2J_{\text{PP}} \sim ^3J_{\text{PF}} \sim 37$ Hz, P *trans* a P), 6.3 (dtt, $^1J_{\text{RhP}} = 118.2$ Hz, $^2J_{\text{PP}} \sim ^3J_{\text{PF}} = 34$ Hz, P *trans* a C)

Al disminuir la temperatura, los espectros no se alteran significativamente.

Comentarios: Debido a su extrema sensibilidad al oxígeno y a la humedad, el complejo no pudo ser aislado puro. No obstante, mediante su síntesis *in situ* pudo ser caracterizado por RMN en disolución y ser empleado como precursor de otros complejos.

9) $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (6d)

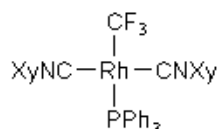


Síntesis: Una suspensión de **1** (107 mg, 0.24 mmol) en THF (7 mL) se trata con $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{F}_7$ (0.21 mL, 1.01 mmol) y PMe_2Ph (0.21 mL, 1.43 mmol). La disolución naranja-rojizo formada se agita 2 h a temperatura ambiente.

^{19}F RMN (188.3 MHz, C_6D_6 , δ): -78.0 (t, $J_{\text{FF}} = 10.7$ Hz, CF_3), -80.2 (m, RhCF_2), -115.2 (t, $J_{\text{FF}} = 11.6$ Hz, $\beta\text{-CF}_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.3 MHz, D_8 -tolueno, δ): -0.92 (ddt br, $^1J_{\text{RhP}} = 166.8$ Hz, $^2J_{\text{PP}} \sim ^3J_{\text{PP}} \sim 31$ Hz, P *trans* a P), -2.52 (ddt br, $^1J_{\text{RhP}} = 116.8$ Hz, $^2J_{\text{PP}} \sim ^3J_{\text{PP}} \sim 34$ Hz, P *trans* a C). Al disminuir la temperatura, ambas señales se aproximan hasta convertirse en multipletes de segundo orden.

Comentarios: Debido a su extrema sensibilidad al oxígeno y a la humedad, el complejo no pudo ser aislado puro. No obstante, mediante su síntesis *in situ* pudo ser caracterizado por RMN en disolución y ser empleado como precursor de otros complejos.

10) *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (7a)

Síntesis: Una disolución de **2a** (168 mg, 0.34 mmol) en THF (7 mL) se trata con Me₃SiCF₃ (0.30 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.60 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo **3a** obtenido *in situ*, se trata con XyNC (89 mg, 0.68 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. La disolución amarilla anaranjada resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 0.5 mL. Se añade Et₂O (5 mL) y precipita un sólido amarillo. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con Et₂O (3 × 5 mL) y se seca a vacío. (156 mg, 66%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2092 (vs).

P_F: 116–118 °C (dec.)

¹H RMN (400.9 MHz, CD₂Cl₂, δ): 7.64 (m, 6 H, H₂, PPh₃), 7.28 (m, 9 H, H₃ y H₄, PPh₃), 7.00 (m AB₂, 6 H, Xy), 1.95 (s, 12 H, Me).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, THF/D₆-DMSO (ext), δ): 162.5 (d br, ¹J_{RhC} = 59.7 Hz, C≡N), 136.4 (d, ¹J_{PC} = 37.3 Hz, C1 de Ph), 135.3 (s, C2 de Xy), 134.8 (d, ²J_{PC} = 13.1 Hz, C2 de Ph), 129.9 (s, C4 de Ph), 128.4 (d, ³J_{PC} = 9.9 Hz, C3 de Ph), 128.0 (s, C4 de Xy), 127.8 (s, C3 de Xy), 17.1 (s, Me); Las señales correspondientes al CF₃ y al C1 del Xy no se observaron.

¹⁹F RMN

(188.3 MHz, D₈-tolueno, 23 °C, δ): -6.1 (d br, ²J_{RhF} = 24 Hz).

(188.3 MHz, D₈-tolueno, -20 °C, δ): -5.7 (dd, ²J_{RhF} = 26.0 Hz, ³J_{PF} = 45.9 Hz).

³¹P{¹H} RMN

(162.3 MHz, D₈-tolueno, 23 °C, δ): 36.6 (s br).

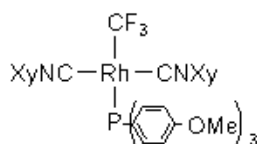
(162.3 MHz, D₈-tolueno, -20 °C, δ): 36.7 (dq, ¹J_{RhP} = 102.3 Hz, ³J_{PF} = 46.2 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₃₇ H ₃₃ N ₂ F ₃ PRh | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 63.80 | 4.78 | 4.02 |
| Experimental | 63.76 | 4.51 | 4.05 |

Comentarios: El producto se descompone en CHCl₃.

11) *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂{P(C₆H₄OMe-4)₃}] (7b)



Síntesis: Una disolución de **2b** (190 mg, 0.33 mmol) en THF (4 mL), se trata con Me₃SiCF₃ (0.33 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.66 mmol) a temperatura ambiente, y se agita 5 minutos. El complejo **3b** se forma *in situ*. A continuación, la mezcla se trata con XyNC (85 mg, 0.65 mmol) a temperatura ambiente y se agita 1 hora. La disolución naranja resultante se concentra hasta aproximadamente 0.5 mL y se le añade *n*-pentano (10 mL). Aparece un precipitado aceitoso que se agita 1 hora a 0 °C, formándose un polvo amarillo-naranja que se lava con *n*-pentano (3 × 5 mL) y se seca a vacío.

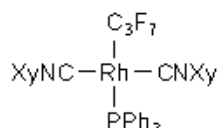
¹H RMN (200.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.83 (m, 6 H, H₂, de C₆H₄), 6.60 (m, 12 H, H₃ de C₆H₄ y H aromáticos de Xy), 3.14 (s, 9 H, OCH₃), 2.04 (s, 12 H, Me, Xy).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, THF/D⁶-DMSO (ext.), δ): 162.4 (d br, C≡N), 161.1 (s, C4 de C₆H₄), 135.6 (d, ²J_{PC} = 14.2 Hz, C2 de C₆H₄), 134.9 (s, C2 de Xy), 127.9 (d, ¹J_{PC} = 41.3 Hz, C1 de C₆H₄), 127.7 (s, C4 de Xy), 127.5 (s, C3 de Xy), 113.5 (d, ³J_{PC} = 9.9 Hz, C3 de C₆H₄), 54.6 (s, OMe), 17.7 (s, Me de Xy); La señales del CF₃ y el C1 del grupo Xy no se observan, debido probablemente a su baja intensidad o a que se encuentren parcialmente solapadas con otras más intensas.

¹⁹F RMN (188.3 MHz, C₆D₆, δ): -5.6 (s br).

³¹P{¹H} RMN (81.0 MHz, C₆D₆, δ): 30.7 (s br).

Comentarios: El sólido aislado es una mezcla del complejo **7b**, [Rh(CF₃)(η²-O₂)(CNXy)₂{P(C₆H₄OMe-4)₃}] (**20b**) y P(O)(C₆H₄OMe-4)₃, que no se ha podido separar. La proporción **7b/20b**, determinada por integración del espectro de ¹⁹F RMN, es aproximadamente 8/1.

12) *trans*-[Rh(*n*-C₃F₇)(CNXy)₂(PPh₃)] (7c)

Síntesis: Una disolución de **2a** (168 mg, 0.34 mmol) en THF (7 mL) se trata con Me₃SiC₃F₇ (0.13 mL, 0.62 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo **3c** obtenido *in situ*, se trata con XyNC (81 mg, 0.62 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. La disolución amarilla anaranjada resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 0.5 mL. Se añade Et₂O (2 mL) y precipita un sólido amarillo. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con Et₂O (3 × 1 mL) y se seca a vacío. (137 mg, 56%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2097 (vs).

P_F: 97 °C (dec.)

¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.82 (m, 6 H, H2 de PPh₃), 6.87 (m, 9 H, H3 y H4 de PPh₃), 6.57 (m AB₂, 6 H, CH de Xy), 1.89 (s, 12 H, Me).

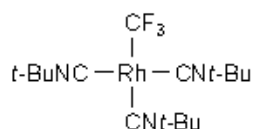
¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, C₆D₆, δ): 162.6 (d br, C≡N, ¹J_{RhC} = 65.6 Hz), 137.5 (d, ¹J_{PC} = 37.6 Hz, C1 de PPh₃), 135.7 (s, C2 de Xy), 135.3 (d, ²J_{PC} = 12.5 Hz, C2 de PPh₃), 130.3 (d, ⁴J_{PC} = 1.5 Hz, C4 de PPh₃), 128.9 (d, ³J_{PC} = 8.8 Hz, C3 de PPh₃), 128.2 (s, C3 de Xy), 18.9 (s, Me); Las señales correspondientes al C₃F₇ y al C1 y C4 del Xy no se observaron.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, C₆D₆, δ): -77.9 (t, 3 F, ⁴J_{FF} = 11.3 Hz, CF₃), -82.3 (m br, 2 F, RhCF₂), -117.2 (s br, 2 F, β-CF₂).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, C₆D₆, δ): 34.1 (dt, ¹J_{RhP} = 103.7 Hz, ³J_{PF} = 20.3 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₃₉ H ₃₃ N ₂ F ₇ PRh | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 58.81 | 4.18 | 3.52 |
| Experimental | 58.52 | 3.96 | 3.52 |

13) *trans*-[Rh(CF₃)(CN*t*-Bu)₂(PPh₃)] (7d)

Síntesis: Una disolución de 2a (161 mg, 0.33 mmol) en THF (5 mL) se trata con Me₃SiCF₃ (0.33 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.66 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo 3a obtenido *in situ*, se trata con *t*-BuNC (74 μL, 0.68 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. La disolución amarilla anaranjada resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 0.5 mL. Se añade *n*-pentano (5 mL) y precipita un sólido aceitoso que se convierte en un sólido amarillo tras agitar a 0 °C durante 30 min. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (176 mg, 97%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2123 (vs).

P_F: 92 °C

¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.78 (m, 6 H, H2 de PPh₃), 7.03 (m, 9 H, H3 y H4 de PPh₃), 0.74 (s, 18 H, *t*-Bu).

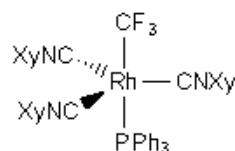
¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, C₆D₆, δ): 150.1 (d, ¹J_{RhC} = 49.2 Hz, C≡N), 138.2 (d, ¹J_{PC} = 35.4 Hz, C1 de PPh₃), 135.4 (d, ²J_{PC} = 12.2 Hz, C2 de PPh₃), 130.0 (s, C4 de PPh₃), 128.4 (d, ³J_{PC} = 5.0 Hz, C3 de PPh₃), 56.4 (s, CMe₃), 30.2 (s, Me); la señal del CF₃ no se observa.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, C₆D₆, δ): -8.7 (dd, ²J_{RhF} = 27.4 Hz, ³J_{PF} = 39.5 Hz).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, C₆D₆, δ): 36.2 (dq, ¹J_{RhP} = 146.1 Hz, ³J_{PF} = 45.5 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₃₇ H ₃₃ N ₂ F ₃ PRh | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 58.01 | 5.54 | 4.67 |
| Experimental | 57.74 | 5.21 | 4.56 |

14) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (9a)

Síntesis: Una disolución de **2a** (119 mg, 0.24 mmol) en THF (5 mL) se trata con Me_3SiCF_3 (0.18 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.36 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo **3a** obtenido *in situ*, se trata con XyNC (97 mg, 0.74 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. La disolución amarilla anaranjada resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 1 mL. Se añade *n*-hexano (5 mL) y precipita un sólido amarillo. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-hexano (2×5 mL) y se seca a vacío. (170 mg, 85%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2038 (vs).

P_F: 104–106 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.67 (m, 6 H, H2 de PPh_3), 6.97 (m, 9 H, H3 y H4 de PPh_3), 6.70 (m AB₂, 9 H, CH, Xy), 2.12 (s, 18 H, Me de, Xy).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, C_6D_6 , δ): 163.6 (s br, $\text{C}\equiv\text{N}$), 137.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 25.9$ Hz, C1 de Ph), 134.8 (s, C2 de Xy), 134.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.2$ Hz, C2 de Ph), 129.5 (s, C4 de Ph), 129.2 (s, C1 de Xy), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, C3 de Ph), 127.8 (s, C4 de Xy), 127.2 (s, C3 de Xy), 18.7 (s, CH_3); la señal del CF_3 no se observa.

¹⁹F RMN

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, 77 °C, δ): -8.4 (d, $^1J_{\text{RhF}} = 23.3$ Hz).

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, 58 °C, δ): -7.1 (d, $^1J_{\text{RhF}} = 21.5$ Hz).

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, 22 °C, δ): -1.2 (s br).

(188.3 MHz, CD_2Cl_2 , 0 °C, δ): -2.0 (s br).

(188.3 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C, δ): 3.1 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 59.8$ Hz).

³¹P{¹H} RMN

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, 77 °C, δ): 2.3 (s br).

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, 58 °C, δ): 4.1 (s br).

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, 22 °C, δ): 20.1 (m).

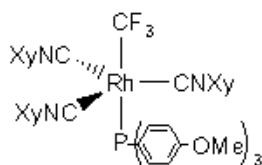
(81.0 MHz, CD_2Cl_2 , 0 °C, δ): No se observa señal por ser ésta extremadamente ancha.

(81.0 MHz, CD_2Cl_2 , -80 °C, δ): 42.5 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 76.5$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 60.1$ Hz).

Análisis Elemental:

| $C_{46}H_{42}N_3F_3PRh$ | % C | %H | %N |
|-------------------------|-------|------|------|
| Teórico | 66.73 | 5.11 | 5.10 |
| Experimental | 66.69 | 5.30 | 5.15 |

Comentarios: El producto se descompone en $CHCl_3$.

15) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-4)_3\}]$ (9b)

Síntesis: Una disolución de **2b** (115 mg, 0.20 mmol) en THF (7 mL) se trata con Me_3SiCF_3 (0.22 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.44 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo **3b** obtenido *in situ*, se trata con XyNC (89 mg, 0.66 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. La disolución amarilla anaranjada resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 1 mL. Se añade *n*-pentano (5 mL) y precipita un sólido amarillo. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (3×5 mL) y se seca a vacío. (191 mg, 95%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2028 (vs).

P_F: 106–108 °C (dec.)

¹H RMN

(200.1 MHz, D₈-tolueno, 23 °C, δ): 7.84–7.69 (m, 6 H, H2 de C₆H₄), 6.76–6.56 (m, 15 H, H3 y H4 de Xy, H3 de C₆H₄), 3.22 (s, 9 H, OCH₃), 2.13 (s, 18 H, CH₃ de Xy).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, THF/D₆-DMSO (ext.), δ): 164.0 (s br, C≡N), 161.1 (s, C4 de C₆H₄), 135.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.2$ Hz, C2 de C₆H₄), 134.2 (s, C2 de Xy), 129.1 (s br, C1 de Xy), 128.2 (d br, $^2J_{\text{PC}} = 38.8$ Hz, C1 de C₆H₄), 127.4 (s, C3 de Xy), 126.7 (s, C4 de Xy), 113.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, C3 de C₆H₄), 54.6 (s, OCH₃), 17.9 (s, CH₃); la señal del carbono CF₃ no se observa.

¹⁹F RMN

(188.3 MHz, D₈-tolueno, 23 °C, δ): 1.8 (s br).

(188.3 MHz, D₈-tolueno, –60 °C, δ): 4.6 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 61.4$ Hz).

³¹P{¹H} RMN

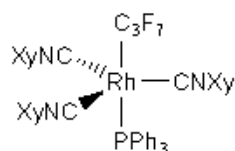
(81.0 MHz, D₈-tolueno, 23 °C, δ): 32.3 (s br).

(81.0 MHz, D₈-tolueno, –60 °C, δ): 38.3 (dq, $^2J_{\text{RhP}} = 76.1$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 61.0$ Hz).

Análisis Elemental:**Análisis Elemental:**

| $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{N}_3\text{F}_3\text{PRh}$ | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 64.12 | 5.27 | 4.58 |
| Experimental | 63.98 | 5.67 | 4.60 |

Comentarios: El producto se descompone en CHCl_3 .

16) $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (9c)

Síntesis: Una disolución de 2a (128 mg, 0.26 mmol) en THF (5 mL) se trata con $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{F}_7$ (0.11 mL, 0.52 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo 3c obtenido *in situ*, se trata con XyNC (102 mg, 0.78 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. La disolución amarilla anaranjada resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 0.5 mL. Se añade *n*-pentano (5 mL) y precipita un sólido aceitoso que se convierte en un sólido amarillo tras agitar a 0 °C durante 10 min. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. (199 mg, 83%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2035 (vs).

P_F: 78 °C.

¹H RMN (200.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.51 (m, 6 H, H2 de PPh_3), 7.00 (m, 9 H, H3 y H4 de PPh_3), 6.64 (m AB₂, 6 H, CH de Xy), 2.12 (s, 18 H, Me).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, C_6D_6 , δ): 160.9 (s br, C \equiv N), 137.9 (s br, C1 de PPh_3), 135.7 (s, C2 de Xy), 134.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.2$ Hz, C2 de PPh_3), 129.8 (s, C4 de PPh_3), 129.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, C3 de PPh_3), 128.9 (s, C3 de Xy), 128.5 (s, C4 de Xy), 19.1 (s, Me); Las señales correspondientes al C_3F_7 y al C1 del Xy no se observaron.

¹⁹F RMN

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, 80 °C, δ): -78.3 (t, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 10.3$ Hz, CF_3), -84.8 (m br, 2 F, RhCF_2), -117.7 (s, 2 F, $\beta\text{-CF}_2$).

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, 25 °C, δ): -78.1 (t, 3 F, $^4J_{\text{FF}} = 10.4$ Hz, CF_3), -81.8 (m br, 2 F, RhCF_2), -116.7 (s, 2 F, $\beta\text{-CF}_2$).

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, -84 °C, δ): -62.8 (m br, 2 F, RhCF_2), -76.9 (s, 3 F, CF_3), -112.6 (s, 2 F, $\beta\text{-CF}_2$).

³¹P{¹H} RMN

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, 80 °C, δ): 12.4 (s br).

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, 25 °C, δ): 9.8 (s br).

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, -84 °C, δ): 44.8 (dt, $^1J_{\text{RhP}} = 75.9$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 37.8$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{F}_7\text{PRh}$ | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 62.14 | 4.56 | 4.53 |
| Experimental | 62.02 | 4.47 | 4.54 |

Comentarios: El producto se descompone en CHCl_3 .

17) Reacción de **3a** con *t*-BuNC en relación molar 1:3

Síntesis: Una disolución de **2a** (10 mg, 0.02 mmol) en C₆D₆ (0.5 mL), se trata con Me₃SiCF₃ (20 μL de una disolución 2.0 M en THF, 0.04 mmol) a temperatura ambiente y se agita 5 minutos. El complejo **3a** se forma *in situ*. A continuación se añade *t*-BuNC (0.06 mmol) y se agita 1 h. La disolución resultante se transfiere a un tubo de RMN.

¹H-RMN (300.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.56 (m, 6 H, H2 de PPh₃), 7.04 (m, 9 H, H3 y H4 de PPh₃), 5.56 (s br, 2 H, CH de COD libre), 2.20 (s br, 2 H, CH de COD libre), 0.89 (s, 27 H, *t*-Bu), 0.11 (s, (Me₃Si)₂O), 0.02 (d, ³J_{FH} = 7.2 Hz, Me₃SiF).

¹⁹F-RMN

(282.4 MHz, C₆D₆, δ, 25 °C): -9.4 (d, ²J_{RhF} = 23.9 Hz).

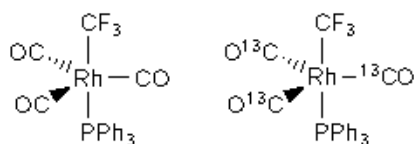
(282.4 MHz, THF/D₆-Acetona(ext.), δ, -84 °C): -0.8 (d br, ²J_{RhF} = 60 Hz, [Rh(CF₃)(CN*t*-Bu)₃(PPh₃)] (**9d**)), -12.8 (s muy ancho, [Rh(CF₃)(CN*t*-Bu)₃] (**5d**)).

³¹P{¹H} RMN

(121.5 MHz, C₆D₆, δ, 25 °C): 14.2 (s br).

(121.5 MHz, THF/D₆-Acetona(ext.), δ, -84 °C): 46.9 (dq br, ¹J_{RhP} = 87 Hz, ³J_{PF} = 58 Hz, [Rh(CF₃)(CN*t*-Bu)₃(PPh₃)] (**9d**)).

18) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(^{13}\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ (10 y 10*)



Síntesis: Una pequeña cantidad de complejo **2a** (10 mg, 0.020 mmol) se introduce en un tubo de RMN equipado con una válvula Young y se añade C_6D_6 o D_8 -tolueno (0.5 mL). La disolución amarilla resultante se trata con Me_3SiCF_3 (0.020 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.040 mmol) a temperatura ambiente. A continuación el tubo se conecta a una línea de vacío y la disolución se congela con $\text{N}_2(\text{l})$, se evacua, se deja fundir a temperatura ambiente y se rellena con CO (1 atm). Se repite la operación dos veces más, obteniéndose una disolución naranja. El complejo **10*** se prepara de la misma manera, con ^{13}CO .

➤ **10:**

IR (tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2012 (s).

^1H RMN (200.1 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ): 7.34–7.25 (m, 6 H, H2 de PPh_3), 6.90 (m, 9 H, H3 y H4 de PPh_3).

^{19}F RMN (188.3 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ): 7.7 (d br, $^3J_{\text{PF}} = 61.8$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.0 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ): 31.9 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 69.3$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 62.0$ Hz).

➤ **10*:**

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

(50.3 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ): 188.5 (s br, CO).

(50.3 MHz, D_8 -tolueno, -70 °C, δ): 184.3 (ddq, $^1J_{\text{RhC}} = 71.1$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 10.7$ Hz).

^{19}F RMN

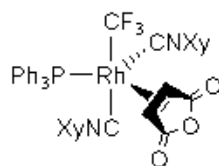
(188.3 MHz, D_8 -tolueno, 25 °C, δ): 7.8 (d br, $^3J_{\text{PF}} = 61.7$ Hz).

(188.3 MHz, D_8 -tolueno, -70 °C, δ): 8.2 (ddq, $^3J_{\text{PF}} = 60.8$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 10.3$ Hz, $^2J_{\text{RhF}} = 8.0$ Hz).

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

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, 25 °C, δ): 32.2 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 69.8$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 61.8$ Hz).

(81.0 MHz, D_8 -tolueno, -70 °C, δ): 31.7 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 68.9$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 60.9$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 15.4$ Hz).

19) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-AM})]$ (11)

Síntesis: Una disolución de **2a** (96 mg, 0.19 mmol) en THF (5 mL), se trata con Me_3SiCF_3 (0.20 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.40 mmol) a temperatura ambiente y se agita 5 minutos. El complejo **3a** se forma *in situ*. A continuación se añade XyNC (52 mg, 0.40 mmol) y se agita 1 h. La disolución naranja resultante se concentra a sequedad. El residuo (complejo **7a**) se disuelve en THF (5 mL) y se adiciona AM (22 mg, 0.22 mmol) obteniéndose una disolución naranja. Tras 30 min. de agitación, se lleva a sequedad y se añade Et_2O (5 mL). Aparece un precipitado amarillo. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con Et_2O (2×3 mL) y se seca a vacío. (79 mg, 51%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2164 (s), 2136 (s); $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1808 (s), 1746 (s).

P_F: 168–171 °C (dec.)

¹H-RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.87 (m, 6 H, H2 de PPh_3), 6.99 (m, 6 H, H3 de PPh_3), 6.88 (m, 3 H, H4 de PPh_3), 6.76–6.37 (dos m AB_2 , 6 H, Xy), 4.79 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.23 (m, 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 2.25 (s, 6 H, Me), 1.91 (s, 6 H, Me).

¹³C{¹H}-RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , δ): 176.0 (s, $\text{C}=\text{O}$), 175.4 (s, $\text{C}=\text{O}$), 155.5 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 152.7 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 135.5 (s, C2 de Xy), 134.4 (s, C2 de Xy), 134.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 37.3$ Hz, C1 de Ph), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz, C2 de Ph), 129.9 (s, C4 de Ph), 129.2 (ambos C4, Xy), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, C3 de Ph), 128.1 (s, C3 de Xy), 127.7 (s, C3 de Xy), 127.5 (s, C1 de Xy), 126.4 (s, C1 de Xy), 44.4 (dm, $^1J_{\text{RhC}} = 31.5$ Hz, $\text{C}=\text{C}$), 42.4 (m, $\text{C}=\text{C}$), 18.9 (s, Me), 18.5 (s, Me); la señal correspondiente al CF_3 no se observó.

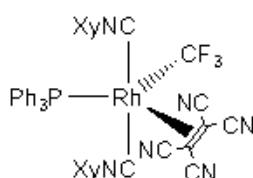
¹⁹F-RMN (282.4 MHz, C_6D_6 , δ): -11.6 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 21.2$ Hz).

³¹P{¹H}-RMN (121.5 MHz, C_6D_6 , δ): 28.9 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 127.5$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 20.7$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{PRh}$ | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 61.97 | 4.44 | 3.35 |
| Experimental | 62.09 | 4.51 | 3.58 |

20) [Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)(η²-TCNE)] (12)



Síntesis: Una disolución de **2a** (77 mg, 0.16 mmol) en THF (5 mL), se trata con Me₃SiCF₃ (0.16 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.32 mmol) a temperatura ambiente y se agita 5 minutos. El complejo **3a** se forma *in situ*. A continuación se añade XyNC (43 mg, 0.33 mmol) y se agita 1 h. La disolución naranja resultante se concentra a sequedad. El residuo (complejo **7a**) se disuelve en THF (5 mL) y se adiciona TCNE (21 mg, 0.16 mmol) obteniéndose una disolución verde, que a los 5 min vira a marrón. Tras 30 min de agitación, se lleva a sequedad y se añade Et₂O (5 mL). Aparece un precipitado beige. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con Et₂O (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (121 mg, 94%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N, XyNC) 2188 (s); ν(C≡N, TCNE) 2218 (m), 2212, 2204 (m).

P_F: 154 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, δ): 7.58 (m, 6 H, H₂ de PPh₃), 7.46–7.36 (m, 9 H, H₃ y H₄ de PPh₃), 7.20–6.98 (m AB₂, 6 H, Xy), 2.11 (s, 12 H, Me).

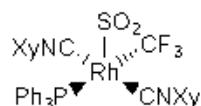
¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl₃, δ): 137.3 (s, C₂ de Xy), 133.5 (d, ²J_{PC} = 11.1 Hz, C₂ de Ph), 131.5 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, C₄ de Ph), 130.9 (d, ¹J_{PC} = 45.0 Hz, C₁ de Ph), 130.5 (s, C₄, Xy), 129.0 (d, ³J_{PC} = 11.1 Hz, C₃ de Ph), 128.1 (s, C₃ de Xy), 125.2 (s, C₁ de Xy), 117.6, 116.6, 116.5 (tres s, C–CN), 18.3 (s, Me); las señales correspondientes al CF₃, RhC≡N y C=C no se observaron.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl₃, δ): 3.6 (d, ²J_{RhF} = 14.4 Hz).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl₃, δ): 28.5 (d, ¹J_{RhP} = 99.8 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₄₁ H ₃₅ N ₂ F ₃ O ₃ PRh | % C | % H | % N |
|--|-------|------|-------|
| Teórico | 62.63 | 4.03 | 10.19 |
| Experimental | 62.40 | 3.93 | 9.90 |

21) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\eta^1\text{-SO}_2)]$ (13)

Síntesis: Una disolución de **2a** (106 mg, 0.22 mmol) en THF (5 mL), se trata con Me_3SiCF_3 (0.22 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.44 mmol) a temperatura ambiente y se agita 5 minutos. El complejo **3a** se forma *in situ*. A continuación se añade XyNC (85 mg, 0.65 mmol) y se agita 1 h. La disolución naranja resultante se concentra a sequedad y el residuo (complejo **7a**) se disuelve en THF (5 mL). Se burbujea SO_2 a través de la disolución durante 1 min, se cierra el tubo de reacción y la disolución resultante se agita durante 30 min y se lleva a sequedad. Al añadir *n*-pentano (5 mL) precipita un sólido amarillo-verdoso. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (3×5 mL) y se seca a vacío. (149 mg, 91%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2151 (s).

P_F: 113 °C (dec).

¹H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.87 (m, 6 H, H2d PPh_3), 6.91 (m, 9 H, H3 y H4 de PPh_3), 6.66–6.46 (m AB₂, 6 H, Xy), 2.00 (s, 12 H, Me).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl_3 , δ): 136.0 (s, C2 de Xy), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, C2 de Ph), 133.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41.3$ Hz, C1 de Ph), 130.6 (s, C4 de Ph), 129.3 (s, C4 de Xy), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, Ph), 127.8 (s, C3 de Xy), 126.5 (s, C1 de Xy), 18.2 (s, Me); Las señales correspondientes al CF_3 y al $\text{C}\equiv\text{N}$ no se observaron.

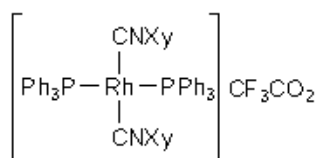
¹⁹F RMN (282.4 MHz, C_6D_6 , δ): -9.5 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 19.8$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 50.6$ Hz).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, C_6D_6 , δ): 24.5 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 92.1$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 50.4$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{F}_3\text{O}_2\text{PRhS}$ | % C | % H | % N | % S |
|---|-------|------|------|------|
| Teórico | 58.43 | 4.37 | 3.68 | 4.22 |
| Experimental | 58.37 | 4.61 | 3.86 | 4.12 |

22) $[\text{Rh}(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**15**)



Síntesis:

➤ *Método A:* Se trata una disolución de **7a** (17 mg, 0.024 mmol) en C_6D_6 (0.5 mL) con $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2 μL , 0.026 mmol). Tras 10 min, el espectro de RMN de la disolución muestra una mezcla de complejos sin determinar, y a los 30 min, empieza a precipitar un sólido amarillo en el tubo de RMN. Al cabo de una 1 h se retiran las aguas madres, se lava el sólido con Et_2O (1 mL) y se seca a vacío.

➤ *Método B:* Se prepara una disolución de **7a** a partir de **2a** (147 mg, 0.30 mmol), Me_3SiCF_3 (0.6 mmol) and XyNC (79 mg, 0.60 mmol) en THF (5 mL). Se lleva a sequedad y se redisuelve el residuo en tolueno (3 mL), tratándose a continuación con $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (23 μL , 0.31 mmol). La disolución se agita unos segundos y se guarda durante 4 h sin agitación. Aparece entonces un sólido microcristalino, que se filtra, se lava con *n*-pentano (3 \times 5 mL) y se seca a vacío. (55 mg, 18% (calculado como trifluoroacetato)).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2126 (s), $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1696 (m).

Los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P del sólido así aislado son idénticos a los obtenidos por el método C (*vide post*).

^{19}F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): -75.9 (s, CF_3CO_2^-), -140.7 (s, SiF_5^-), -154.68 (br s, $^{10}\text{BF}_4^-$), -154.73 (br s, $^{11}\text{BF}_4^-$).

MS (+FAB): m/z 889 ($[\text{Rh}(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$), 758 ($[\text{Rh}(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)_2]^+$), 627 ($[\text{Rh}(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]^+$), 496 ($[\text{Rh}(\text{CNXy})(\text{PPh}_3)]^+$).

MS (-ESI): m/z 123 (SiF_5^-), 113 (CF_3CO_2^-), 87 ($^{11}\text{BF}_4^-$), 69 (CF_3^-).

➤ *Método C:* Esta vía de obtención del complejo **15** es una variación de la propuesta por Dart y colaboradores.⁵² Se trata una suspensión de *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (140 mg, 0.20 mmol) en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1, 30 mL) con XyNC (53 mg, 0.40 mmol) NaCF_3CO_2 (28 mg, 0.21 mmol), agitándose la mezcla durante 30 min. A continuación se evapora a sequedad y el residuo se extrae con CH_2Cl_2 (5 mL), se filtra y se concentra la disolución amarilla resultante hasta un volumen aproximado de 0.5 mL. Por adición de Et_2O (5 mL) precipita un sólido amarillo. Las aguas madres se retiran con una pipeta, se lava el sólido con Et_2O (2 \times 5 mL) y se seca a vacío. (130 mg, 65%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2132 (s), $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1696 (m).

P_F : 153–156 °C (dec.)

1H RMN (200.1 MHz, $CDCl_3$, δ): 7.65 (m, 12 H, H2 de PPh_3), 7.34 (m, 18 H, H3 y H4 de PPh_3), 7.07–6.82 (m AB_2 , 6 H, Xy), 1.62 (s, 12 H, Me).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (100.8 MHz, $CDCl_3$, δ): 161.0 (q, $^2J_{FC} = 34.6$ Hz, CO_2CF_3), 156.1 (d br, $^1J_{RhC} = 52$ Hz, Rh–CN), 134.1 (s, Xy), 133.7 (vt, $N = 12.5$ Hz, C2 de Ph), 132.6 (vt, $N = 46.4$ Hz, C1 de Ph), 131.0 (s, C4 de Ph), 128.9 (s, Xy), 128.7 (s, C3 de Ph), 127.6 (s, Xy), 125.2 (s, Xy), 117.0 (q, $^1J_{FC} = 293.4$ Hz, CF_3), 17.8 (s, Me).

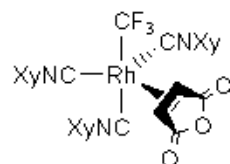
^{19}F RMN (282.4 MHz, $CDCl_3$, δ): –74.9 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121.5 MHz, $CDCl_3$, δ): 31.0 (d, $^1J_{RhP} = 122.9$ Hz).

Análisis Elemental:

| $C_{56}H_{48}N_2F_3O_2P_2Rh$ | % C | % H | % N |
|------------------------------|-------|------|------|
| Teórico | 67.07 | 4.82 | 2.79 |
| Experimental | 66.89 | 4.88 | 2.65 |

23) [Rh(CF₃)(CNXy)₃(η²-AM)] (16)



Síntesis: Una disolución de **5a** (72 mg, 0.13 mmol) en THF (10 mL), se trata con AM (14 mg, 0.14 mmol) a temperatura ambiente. La disolución amarilla pálida resultante se agita 1 h, se concentra a sequedad y se añade Et₂O (3 mL). Aparece un precipitado amarillo pálido. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con Et₂O (3 mL) y se seca a vacío. (60 mg, 71%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2188 (s), 2162 (s), 2146 (s); ν(C=O) 1808 (s), 1746 (s).

P_F: 166–168 °C (dec.)

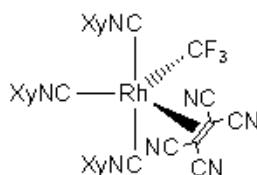
¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, δ): 7.23–7.06 (dos m AB₂, 9 H, Ar, Xy), 4.26 (br s, 2 H, CH=CH), 2.48 (s, 12 H, Me), 2.39 (s, 6 H, Me).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl₃, δ): 175.6 (s, C=O), 151.8 (d br, ¹J_{RhC} = 49 Hz, XyNC), 150.0 (s br, XyNC), 135.5, 135.4 (dos s, C2 de Xy), 129.7 (s, Xy), 129.3 (s, Xy), 128.0 (s, Xy), 127.2 (s, Xy), 126.3 (s, Xy), 18.63 (s, Me), 18.58 (s, Me); La señal correspondiente al grupo CF₃ no se observó.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl₃, δ): -11.9 (d, ²J_{RhF} = 9.3 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₃₂ H ₂₉ N ₃ F ₃ O ₃ Rh | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 57.93 | 4.41 | 6.33 |
| Experimental | 58.16 | 4.49 | 6.33 |

24) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\eta^2\text{-TCNE})]$ (17)

Síntesis: Una disolución de **5a** (85 mg, 0.15 mmol) en THF (4 mL), se trata con TCNE (20 mg, 0.16 mmol) a temperatura ambiente. La disolución amarilla resultante se agita 1 h, se concentra a sequedad y se añade Et₂O (5 mL). Aparece un precipitado amarillo pálido. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con Et₂O (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (97 mg, 93%).

IR (Nujol, cm⁻¹): $\nu(\text{C}\equiv\text{NXy})$ 2182 (s); $\nu(\text{C}\equiv\text{N}, \text{TCNE})$ 2206 (s).

P_F: 168–170 °C (dec.)

¹H RMN (400.9 MHz, CDCl₃, δ): 7.37–7.09 (dos m AB₂, 9 H, Xy), 2.522 (s, 6 H, Me), 2.515 (s, 12 H, Me).

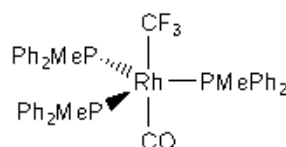
¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl₃, δ): 137.1, 135.9 (dos s, C2 de Xy), 130.9, 128.5, 128.3 (tres s, C3 y C4 de Xy), 117.3, 116.2 (dos s, C1 de Xy), 18.6 (s, Me); Las señales correspondientes a los grupos CF₃ y C≡N no se observaron.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl₃, δ): 1.7 (d, ²J_{RhF} = 14.2 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₃₂ H ₂₉ N ₃ F ₃ O ₃ Rh | % C | % H | % N |
|---|-------|------|-------|
| Teórico | 58.88 | 3.92 | 14.14 |
| Experimental | 59.00 | 4.21 | 13.73 |

25) [Rh(CF₃)(CO)(PMePh₂)₃] (18a)



Síntesis: Se prepara una disolución de **6a** en THF (5 mL) a partir de **1** (152 mg, 0.33 mmol), Me₃SiCF₃ (0.67 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.34 mmol) y PMePh₂ (0.38 mL, 2.02 mmol). Se burbujea CO a través de la disolución durante 1 min. La disolución amarilla resultante se agita 30 min, se concentra a sequedad y se añade *n*-pentano (5 mL). Aparece un precipitado aceitoso amarillo que se convierte en un sólido amarillo por agitación a 0 °C durante 4 h. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (3 × 5 mL) y se seca a vacío. (476 mg, 89%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) 1968 (s).

P_F: 83–86 °C.

¹H RMN (400.9 MHz, CDCl₃, δ): 7.42–7.38 (m, 12 H, H₂ de Ph), 7.29–7.24 (m, 18 H, H₃ y H₄ de Ph), 1.93 (d, ²J_{PH} = 5.7 Hz, 9 H, Me).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CD₂Cl₂, δ): 202.5 (m br, CO), 140.9 (d, ¹J_{PC} = 28.2 Hz, C1 de Ph), 132.2 (d, ²J_{PC} = 12.6 Hz, C2 de Ph), 129.0 (s, C4 de Ph), 128.3 (d, ³J_{PC} = 8.6 Hz, C3 de Ph), 18.2 (d, ¹J_{PC} = 15.7 Hz, Me); La señal correspondiente al grupo CF₃ no se observó.

¹⁹F RMN

(282.4 MHz, D₈-tolueno, 70 °C, δ): -9.8 (s br).

(282.4 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): -2.0 (s br).

(282.4 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): -0.3 (q, ³J_{PF} = 28.0 Hz).

³¹P{¹H} RMN

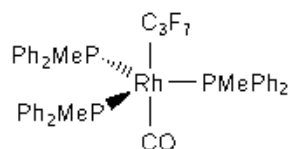
(162.3 MHz, D₈-tolueno, 70 °C, δ): 7.0 (s).

(162.3 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): 8.6 (s br).

(162.3 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): 11.1 (dq, ¹J_{RhP} = 145.2, ³J_{PF} = 29.7 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₄₁ H ₃₉ F ₃ OP ₃ Rh | % C | % H |
|---|-------|------|
| Teórico | 61.51 | 4.91 |
| Experimental | 61.15 | 5.00 |

26) [Rh(*n*-C₃F₇)(CO)(PMePh₂)₃] (18c)

Síntesis: Se prepara una disolución de **6a** en THF (6 mL) a partir de **1** (133 mg, 0.29 mmol), Me₃SiC₃F₇ (0.25 mL, 1.20 mmol) y PMePh₂ (0.34 mL, 1.81 mmol). Se burbujea CO a través de la disolución durante 1 min. La disolución naranja oscuro resultante se agita 1 h, se concentra a sequedad y se añade *n*-pentano (5 mL). Precipita un precipitado naranja. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (3 × 5 mL) y se seca a vacío. (383 mg, 73%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) 1974, 1954 (s).

P_F: 95–97 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.54–7.49 (m, 12 H, H2 de Ph), 7.01 (m, 18 H, H3 y H4 de Ph), 1.77 (d, ²J_{PH} = 4.2 Hz, 9 H, Me). Al bajar la temperatura sólo se aprecia un ensanchamiento y un ligero desplazamiento de las señales.

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CD₂Cl₂, δ): 138.8 (d, ¹J_{PC} = 24.3 Hz, C1 de Ph), 132.6 (d, ²J_{PC} = 14.1 Hz, C2 de Ph), 129.7 (s, C4 de Ph), 128.7 (d, ³J_{PC} = 8.7 Hz, C3 de Ph), 15.5 (d, ¹J_{PC} = 11.5 Hz, Me); la baja estabilidad de **18c** en disolución impidió la detección de las señales correspondientes a los grupos CO y C₃F₇.

¹⁹F RMN

(282.4 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): -78.1 (t, J_{FF} = 10.4 Hz, CF₃), -86.4 (s br, RhCF₂), -113.9 (s, β-CF₂).

(282.4 MHz, D₈-tolueno, -65 °C, δ): -73.5 (s br, RhCF₂), -76.9 (s br, CF₃), -112.1 (s br, β-CF₂).

³¹P{¹H} RMN

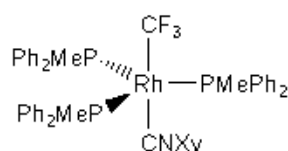
(121.5 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): 2.3 (s br).

(121.5 MHz, D₈-tolueno, -65 °C, δ): 14.5 (m muy ancho, 2 P), -2.9 (m muy ancho, 1 P).

Análisis Elemental:

| C ₄₃ H ₃₉ F ₇ OP ₃ Rh | % C | % H |
|---|-------|------|
| Teórico | 57.35 | 4.36 |
| Experimental | 57.38 | 4.57 |

27) [Rh(CF₃)(CNXy)(PMePh₂)₃] (19a)



Síntesis: Se prepara una disolución de **6a** en THF (7 mL) a partir de **1** (135 mg, 0.30 mmol), Me₃SiCF₃ (0.60 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.20 mmol) y PMePh₂ (0.34 mL, 1.81 mmol). Se añade XyNC (78 mg, 0.59 mmol). La disolución amarillo-naranja resultante se agita 1 h, se concentra a sequedad y se añade *n*-pentano (5 mL). Precipita un sólido amarillo. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (3 × 5 mL) y se seca a vacío. (490 mg, 91%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2096 (vs).

P_F: 89–92 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.65–7.60 (m, 12 H, H2 de Ph), 6.97 (m, 18 H, H3 y H4 de Ph), 6.59–6.42 (m AB₂, 3 H, Xy), 2.04 (d, ²J_{PH} = 4.8 Hz, 9 H, PMe), 1.38 (s, 6 H, Me, Xy).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, THF/D₆-Acetona (ext.), δ): 168.3 (m br, RhCN), 141.8 (s br, C1 de Ph), 133.3 (s, C2 de Xy), 132.1 (d, ²J_{PC} = 11.4 Hz, C2 de Ph), 128.0 (s br, C4 de Ph), 127.8 (s, C4 de Xy), 127.3 (d, ³J_{PC} = 7.5 Hz, C3 de Ph), 126.5 (s, C3 de Xy), 125.9 (s, C1 de Xy), 17.3 (s, Me de Xy), 17.0 (s br, PMe); La señal correspondiente al grupo CF₃ no se observó.

¹⁹F RMN

(282.4 MHz, D₈-tolueno, 70 °C, δ): -10.8 (s br).

(282.4 MHz, D₈-tolueno, 20 °C, δ): -4.0 (s br).

(282.4 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): 3.5 (q br, ³J_{PF} = 28.8 Hz, **19a**), -9.9 (q, ²J_{RhF} = ³J_{PF} = 20.3 Hz, *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)(PMePh₂)₂]).

³¹P{¹H} RMN

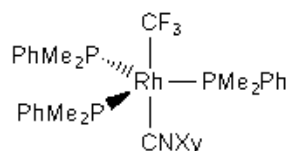
(121.5 MHz, D₈-tolueno, 70 °C, δ): 6.7 (s br).

(121.5 MHz, D₈-tolueno, 20 °C, δ): 8.8 (s br).

(121.5 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): 12.4 (dq, ¹J_{RhP} = 150.9, ³J_{PF} = 29.7 Hz), la señal de *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)(PMePh₂)₂] no se detectó debido a la baja concentración del complejo.

Análisis Elemental:

| C ₄₉ H ₄₈ NF ₃ P ₃ Rh | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 65.12 | 5.35 | 1.55 |
| Experimental | 64.76 | 5.46 | 1.59 |

28) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19b**)

Síntesis: Se prepara una disolución de **6b** en THF (7 mL) a partir de **1** (123 mg, 0.27 mmol), Me_3SiCF_3 (0.50 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.0 mmol) y PMe_2Ph (0.24 mL, 1.64 mmol). Se añade XyNC (71 mg, 0.54 mmol). La disolución naranja oscuro resultante se agita 45 min, se concentra a sequedad y se añade *n*-pentano (5 mL). Precipita un sólido naranja. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (3×5 mL) y se seca a vacío. (244 mg, 64%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2057 (vs).

P_F: 75–77 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , δ): 7.56 (m, 6 H, H2 de Ph), 7.05–6.93 (m, 9 H, H3 y H4 de Ph), 6.59–6.53 (m AB₂, 3 H, Xy), 1.68 (s, 18 H, PMe), 1.60 (s br, 6 H, Xy).

¹⁹F RMN

(282.4 MHz, D_8 -tolueno, 21 °C, δ): 1.3 (s br).

(282.4 MHz, D_8 -tolueno, -70 °C, δ): 2.6 (q br, $^3J_{\text{PF}} = 32.5$ Hz, **19b**), -11.2 (q, $^2J_{\text{RhF}} = ^3J_{\text{PF}} = 19.9$ Hz, *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$).

³¹P{¹H} RMN

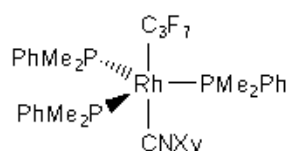
(121.5 MHz, D_8 -tolueno, 21 °C, δ): -8.6 (s br).

(121.5 MHz, D_8 -tolueno, -70 °C, δ): 1.2 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 144.2$, $^3J_{\text{PF}} = 21.8$ Hz, *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$), 8.1 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 145.3$, $^3J_{\text{PF}} = 32.4$ Hz, **19b**).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{NF}_3\text{P}_3\text{Rh}$ | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 56.91 | 5.90 | 1.95 |
| Experimental | 56.66 | 6.01 | 1.91 |

Comentarios: Debido a que **19b** se descompone rápidamente en disolución, no pudo obtenerse un espectro de ^{13}C válido.

29) [Rh(*n*-C₃F₇)(CNXy)(PMe₂Ph)₃] (19d)

Síntesis: Se prepara una disolución de **6b** en THF (7 mL) a partir de **1** (107 mg, 0.24 mmol), Me₃SiC₃F₇ (0.21 mL, 1.01 mmol) y PMe₂Ph (0.21 mL, 1.43 mmol). Se añade XyNC (66 mg, 0.50 mmol). La disolución naranja oscuro resultante se agita 1 h, se concentra a sequedad y se añade *n*-pentano (5 mL). Precipita un precipitado rojo ladrillo. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (222 mg, 58%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2062 (vs).

P_f: 71–73 °C.

¹H RMN (200.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.60–7.51 (m, 6 H, H2 de Ph), 7.08–7.00 (m, 9 H, H3 y H4 de Ph), 6.68–6.54 (m AB₂, 3 H, Xy), 1.72 (s br, 6 H, Me, Xy), 1.60 (d, ²J_{PH} = 4.8 Hz, 18 H, PMe); a baja temperatura (D₈-tolueno) las señales del espectro de ¹H RMN se ensanchan.

¹⁹F RMN

(282.4 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): -77.5 (s br, RhCF₂), -77.7 (t br, ³J_{FF} = 9.5 Hz, CF₃), -112.6 (s br, β-CF₂).

(282.4 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): -70.6 (q br, ³J_{FF} = 35.1 Hz, RhCF₂), -76.9 (s br, CF₃), -111.9 (q br, ³J_{FF} = 14.5 Hz, β-CF₂).

(282.4 MHz, D₈-tolueno, -80 °C, δ): -70.8 (m br, RhCF₂), -76.8 (s br, CF₃), -111.9 (s br, β-CF₂).

³¹P{¹H} RMN

(121.5 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): -11.7 (s br).

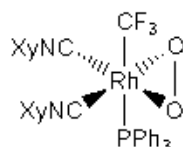
(121.5 MHz, D₈-tolueno, -60 °C, δ): -5.3 (m muy ancho), -14.1 (m muy ancho).

(121.5 MHz, D₈-tolueno, -80 °C, δ): -4.0 (ddt br, ¹J_{RhP} = 142, ²J_{PP} = 116 Hz, 2 P), -16.0 (dt br, ¹J_{RhP} = 130, ²J_{PP} = 116, ³J_{PF} = 70 Hz, 1 P).

Análisis Elemental:

| C ₃₆ H ₄₂ NF ₇ P ₃ Rh | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 52.89 | 5.18 | 1.71 |
| Experimental | 52.80 | 5.33 | 1.67 |

Comentarios: Debido a que **19d** se descompone rápidamente en disolución, no pudo obtenerse un espectro de ¹³C válido.

30) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (20a)

Síntesis: Una disolución de **2a** (129 mg, 0.26 mmol) en THF (5 mL) se trata con Me_3SiCF_3 (0.26 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.52 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo **3a** obtenido *in situ*, se trata con XyNC (68 mg, 0.52 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. Se lleva a sequedad, el residuo se redissuelve en THF (5 mL) y se burbujea aire a través de la disolución durante 30 min. Se lleva a sequedad y se adiciona Et_2O (10 mL). Aparece entonces un sólido incoloro que se filtra, se lava con Et_2O (4×10 mL) y se seca a vacío. (104 mg, 55%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2170 (vs), 2145 (s); $\nu(\text{O}-\text{O})$ 882 (s).

P_F: 110 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.54 (m, 6 H, H2 de Ph), 7.34 (m, 9 H, H3 y H4 de Ph), 7.14 (m AB₂, 6 H, CH de Xy), 2.06 (s, 12 H, Me).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , δ): 150.3 (br d, $^1J_{\text{RhC}} = 60.6$ Hz, $\text{C}\equiv\text{N}$), 136.0 (s, C2 de Xy), 134.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, C2 de Ph), 131.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43.1$ Hz, C1 de Ph), 130.9 (s, C4 de PPh₃), 129.6 (s, C4 de Xy), 128.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, C3 de Ph), 128.3 (s, C3 de Xy), 127.4 (s, C1 de Xy) 18.5 (s, Me); la señal correspondiente al CF_3 no se observó.

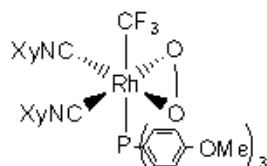
¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): -18.9 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 68.9$ Hz).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl_3 , δ): 19.5 (quintuplete, $^1J_{\text{RhP}} = ^3J_{\text{PF}} = 68.3$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{PRh}$ | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 60.95 | 4.57 | 3.62 |
| Experimental | 61.00 | 4.57 | 3.85 |

31) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$ (20b)



Síntesis: Una disolución de **2b** (109 mg, 0.19 mmol) en THF (4 mL) se trata con Me_3SiCF_3 (0.20 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.40 mmol) y se agita 5 min a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante, que contiene el complejo **3b** obtenido *in situ*, se trata con XyNC (49 mg, 0.38 mmol) y se agita 1 h a temperatura ambiente. Se lleva a sequedad, el residuo se redissuelve en THF (5 mL) y se burbujea aire a través de la disolución durante 30 min. Se lleva a sequedad y se adiciona Et_2O (10 mL). Aparece entonces un sólido incoloro que se filtra, se lava con Et_2O (4×10 mL) y se seca a vacío. (85 mg, 56%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2177 (vs), 2151 (s); $\nu(\text{O}-\text{O})$ 881 (s).

P_F: 116 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.45 (m, 6 H, H2 de C_6H_4), 7.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, H4 de Xy), 7.02 (d, 4 H, H3 de Xy), 6.83 (m, 6 H, H3 de C_6H_4), 3.76 (s, 9 H, OMe), 2.09 (s, 12 H, Me, Xy).

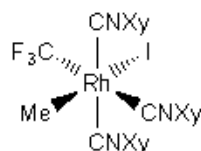
¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl_3 , δ): 161.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, C4 de C_6H_4), 150.9 (d br, $^1J_{\text{RhC}} = 54.4$ Hz, $\text{C}\equiv\text{N}$), 136.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, C2, C_6H_4), 136.0 (s, C2 de Xy), 129.5 (s, C4 de Xy), 128.3 (s, C3 de Xy), 127.5 (s br, C1 de Xy), 122.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43.5$ Hz, C1 de C_6H_4), 114.4 (d, $J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, C3, C_6H_4), 55.6 (s, OMe), 18.6 (s, Me, Xy); la señal correspondiente al CF_3 no se observó.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): -19.1 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 10.7$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 70.0$ Hz).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl_3 , δ): 15.8 (quint, $^1J_{\text{RhP}} = ^3J_{\text{PF}} = 71.1$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_5\text{F}_3\text{PRh}$ | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 58.69 | 4.80 | 3.42 |
| Experimental | 58.43 | 4.77 | 3.23 |

32) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (21)

Síntesis: Una disolución de **5a** (72 mg, 0.13 mmol) en THF (10 mL), se trata con MeI (12 μL , 0.19 mmol) a temperatura ambiente. La disolución amarilla pálida resultante se agita 1 h, se evapora a sequedad y se añade *n*-pentano (5 mL). Aparece un precipitado aceitoso amarillo pálido que se convierte en un sólido amarillo pálido por agitación a 0 °C durante 15 min. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con *n*-pentano (2 \times 5 mL) y se seca a vacío. (89 mg, 79%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2178 (s).

P_F: 226–228 °C (dec.)

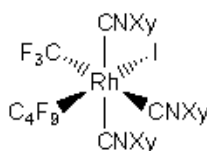
¹H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.23–7.10 (dos m AB_2 , 9 H, Xy), 2.52 (s, 12 H, Me, Xy), 2.51 (s, 6 H, Me, Xy), 1.41 (d, 3 H, $^2J_{\text{RhH}} = 3.3$ Hz, Me–Rh).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl_3 , δ): 136.0 (s, C4, 2 Xy), 135.7 (s, C4, Xy), 129.8 (s, C2, Xy), 129.7 (s, C2, 2 Xy), 128.2 (s, C3, Xy), 128.0 (s, C3, 2 Xy), 126.4 (br s, C1, 2 Xy), 18.9 (s, Me, Xy), 18.8 (s, Me, 2 Xy), –8.1 (dq, Me–Rh, $^1J_{\text{RhC}} = 20.6$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 5.5$ Hz); la señal correspondiente al C1 del grupo Xy ecuatorial se encuentra probablemente solapada con otras señales. Las señales correspondientes a los grupos CF_3 y $\text{C}\equiv\text{N}$ no se observaron.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): –11.2 (d, $^2J_{\text{RhF}} = 15.8$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{F}_3\text{IRh}$ | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 49.24 | 4.27 | 5.94 |
| Experimental | 49.57 | 4.48 | 5.86 |

33) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(n\text{-C}_4\text{F}_9)\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (22)

Síntesis: Una disolución de **5a** (101 mg, 0.18 mmol) en THF (5 mL), se trata con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ (34 μL , 0.20 mmol) a temperatura ambiente. La disolución amarillo pálido resultante se agita 1 h, se concentra a sequedad y se añade n -pentano (5 mL). Aparece un precipitado aceitoso amarillo pálido que se convierte en un sólido amarillo por agitación a 0 °C durante 15 min. Se retiran las aguas madres con una pipeta, el sólido se lava con n -pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. (145 mg, 89%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2204 (s).

P_F: 191–195 °C.

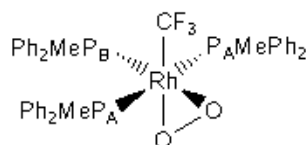
¹H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.27–7.11 (dos m AB₂, 9 H, Xy), 2.54 (s, 12 H, Me, Xy), 2.51 (s, 6 H, Me, Xy).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl_3 , δ): 136.8 (s, C2, 2 Xy), 136.5 (s, C2, Xy), 130.3 (s, C4, 2 Xy), 128.3 (s, C3, Xy), 128.2 (s, C3, 2 Xy), 126.0 (s, C1, 2 Xy), 18.9 (s, Me, Xy), 18.7 (s, Me, 2 Xy); las señales correspondientes a los C1 y C4 del grupo Xy único se encuentran probablemente solapadas con otras. Las señales correspondientes a los grupos CF_3 , C_4F_9 y $\text{C}\equiv\text{N}$ no se observaron.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): -8.1 (dt, $^2J_{\text{RhF}} = 13.6$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 7.3$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 3.7$ Hz, RhCF_3), -66.3 (m, RhCF_2), -81.3 (tt, $^4J_{\text{FF}} = 9.3$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 4.6$ Hz, CF_3), -113.2 (m, $\beta\text{-CF}_2$), -125.2 (m, $\gamma\text{-CF}_2$).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{F}_{12}\text{IRh}$ | % C | % H | % N |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 42.17 | 2.99 | 4.61 |
| Experimental | 42.25 | 3.20 | 4.80 |

34) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]$ (24)

Síntesis: Se prepara una disolución de **6a** en THF (10 mL) a partir de **1** (104 mg, 0.23 mmol), Me_3SiCF_3 (0.46 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.92 mmol) y PMePh_2 (0.26 mL, 1.37 mmol). La mezcla se agita durante 1 h. Se burbujea aire a través de la disolución durante 1 min. Tras 20 min de agitación, la disolución marrón resultante se concentra a sequedad, el residuo se lava con Et_2O (3×5 mL) y el sólido incoloro obtenido se seca a vacío. (139 mg, 38%).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{O-O})$ 854 (s).

P_F: 107–110 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.70–7.64, 7.33–7.05 (m, 30 H, Ph), 1.58 (vt, $N = 7.0$ Hz, 6 H, Me_A), 0.92 (d, $^2J_{\text{PH}} = 9.3$ Hz, 3 H, Me_B).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 136.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 40.8$ Hz, C1 de Ph_B), 134.6 (vt, $N = 46.2$ Hz, C1 de Ph_A), 134.1 (vt, $N = 10.7$ Hz, C2 de Ph_A), 133.5 (vt, $N = 50.2$ Hz, C1 de Ph_A), 133.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz, C2 de Ph_B), 132.7 (vt, $N = 9.0$ Hz, C2 de Ph_A), 130.2 (s, C4 de Ph_A), 130.1 (s, C4 de Ph_B), 129.3 (s, C4 de Ph_A), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, C3 de Ph_B), 128.1 (vt, $N = 9.6$ Hz, C3 de Ph_A), 127.7 (vt, $N = 8.7$ Hz, C3 de Ph_A), 13.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29.1$ Hz, Me_B), 10.8 (vt, $N = 32.1$ Hz, Me_A); la señal del carbono correspondiente al grupo CF_3 no se observó.

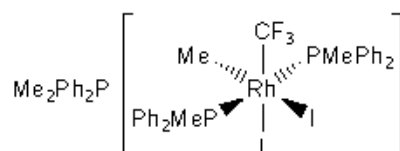
¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): 2.7 (q, $^2J_{\text{RhF}} = ^3J_{\text{PF}} = 12.4$ Hz).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl_3 , δ): 25.6 (dt, $^1J_{\text{RhP}} = 127.5$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 26.9$ Hz, P_B), 20.3 (ddq, $^1J_{\text{RhP}} = 105.2$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 26.7$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 12.9$ Hz, P_A).

ESI-MS (MeCOMe) *m/z*: 959 ($[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{O}_2)(\text{PMePh}_2)_3] + 2 \text{ Ph} + \text{H}$), 827 ($[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]\text{Na}^+$), 803 ($[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]^+ - \text{H}$), 503 ($[\text{Rh}(\text{PMePh}_2)_2]^+$).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_3\text{Rh}$ | % C | % H |
|--|-------|------|
| Teórico | 55.36 | 4.65 |
| Experimental | 55.52 | 4.86 |

35) $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (**25**)

Síntesis: Se prepara una disolución de **6a** en THF (12 mL) a partir de **1** (50 mg, 0.11 mmol), Me_3SiCF_3 (0.22 mL de una disolución 2.0 M en THF, 0.44 mmol) y PMePh_2 (0.123 mL, 0.66 mmol). La mezcla se agita durante 2 h y se añade MeI (0.041 mL, 0.66 mmol). Después de 3.5 h de agitación, la suspensión resultante se filtra y la disolución amarilla resultante se evapora a sequedad. El sólido amarillo obtenido se lava con Et_2O (3×5 mL) y se seca a vacío. (109 mg, 47%).

P_F: 143–145 °C.

¹H RMN (200.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.91–7.32 (m, 30 H, Ph), 2.85 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz, 6 H, MeP^+), 2.41 (vt, $N = 6.3$ Hz, 6 H, MeP) 1.30 (dt, $^2J_{\text{RhH}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, 3 H, RhMe).

¹³C{¹H} RMN (150.9 MHz, CDCl_3 , δ): 134.9 (s, C4 de PhP^+), 133.7, 133.6 (dos s br, C2 de PMePh_2), 132.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, C2 de PhP^+), 130.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, C3 de PhP^+), 129.7 (s, C4 de PMePh_2), 127.9 (s br, C3 de PMePh_2), 120.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 89.8$ Hz, C1 de PhP^+), 16.7 (s br, PMePh_2), 11.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 56.2$ Hz, MeP^+); debido a la baja estabilidad de **25** en disolución, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no pudo ser acumulado durante suficiente tiempo como para que se observaran todas las señales.

¹⁹F RMN (188.3 MHz, CDCl_3 , δ): 1.4 (q, $^2J_{\text{RhF}} = ^3J_{\text{PF}} = 19.0$ Hz).

³¹P{¹H} RMN (81.0 MHz, CDCl_3 , δ): 21.2 (s, $\text{PMe}_2\text{Ph}_2^+$), 18.0 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 117.7$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 21.2$ Hz, RhP).

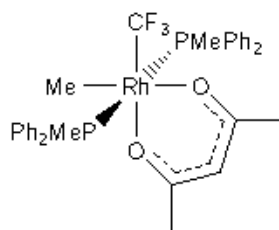
ESI-MS

(MeCN , modo positivo) m/z : 587 ($[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\text{PMePh}_2)_2]^+$), 215 ($[\text{PMe}_2\text{Ph}_2]^+$).

(MeCN , modo negativo) m/z : 1155 ($[\text{Rh}_2(\text{CF}_3)_2(\text{Me})_2\text{I}_3(\text{PMePh}_2)_2]^-$), 841 ($[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_2]^-$), 641 ($[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2(\text{PMePh}_2)]^-$), 442 ($[\text{RhH}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2]^-$), 127 (I⁻).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{I}_2\text{P}_3\text{Rh}$ | % C | % H |
|---|-------|------|
| Teórico | 47.75 | 4.29 |
| Experimental | 47.62 | 4.45 |

36) $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\text{acac})(\text{PMePh}_2)_2]$ (26)

Síntesis: Se prepara una disolución de **6a** en THF (13 mL) a partir de **1** (156 mg, 0.34 mmol), Me_3SiCF_3 (0.68 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.36 mmol) y PMePh_2 (0.39 mL, 2.07 mmol). La mezcla se agita durante 1 h. Se añade MeI (0.09 mL, 1.43 mmol), la suspensión formada se agita 30 min, y se filtra. Se adiciona $\text{Tl}(\text{acac})$ (208 mg, 0.69 mmol), se agita 1 h y se filtra la suspensión. La disolución amarilla pálida se lleva a sequedad y, por adición de *n*-pentano (6 mL), precipita un aceite, que solidifica al tenerlo 15 h a -33°C . El sólido amarillo pálido resultante se lava con *n*-pentano (3×5 mL) y se seca a vacío. (244 mg, 52%).

P_F : 141–144 $^\circ\text{C}$.

^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.56 (m, 8 H, H2 de Ph), 7.31 (m, 12 H, H3 y H4 de Ph), 4.63 (s, 1 H, CH), 1.86 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 6 H, PMe), 1.55 (s, 3 H, MeCO), 1.13 (s, 3 H, MeCO), 0.79 (dt, $^2J_{\text{RhH}} = 2.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.2$ Hz, 3 H, RhMe).

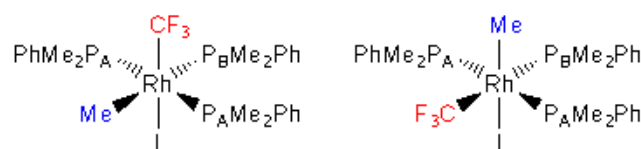
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.8 MHz, CD_2Cl_2 , δ): 187.9, 186.4 (dos s, C=O), 134.3 (m ABX, $N = 54.8$ Hz, C1 de Ph), 133.5 (m ABX, $N = 17.2$ Hz, Ph), 129.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, C4 de Ph), 128.0 (vt, $N = 8.2$ Hz, Ph), 100.0 (s, CH de acac), 28.6, 28.2 (dos s, Me de acac), 18.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15.7$ Hz, PMe), 12.5 (vt, $N = 29.0$ Hz, PMe), -5.8 (dm, $^1J_{\text{RhC}} = 25.0$ Hz, RhMe); la señal correspondiente al grupo CF_3 no se observó.

^{19}F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): -5.22 (dt, $^2J_{\text{RhF}} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 19.2$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CDCl_3 , δ): 16.8 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 119.4$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 19.2$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}$ | % C | % H |
|---|-------|------|
| Teórico | 57.34 | 5.29 |
| Experimental | 57.70 | 5.66 |

37) [Rh(CF₃)(Me)I(PMe₂Ph)₃] (27 y 27')

Síntesis: Se prepara una disolución de **6b** en THF (10 mL) a partir de **1** (135 mg, 0.30 mmol), Me₃SiCF₃ (0.60 mL de una disolución 2.0 M en THF, 1.20 mmol) y PMe₂Ph (0.26 mL, 1.77 mmol). Se añade MeI (0.08 mL, 1.27 mmol) a la disolución resultante, y precipita (PMe₃Ph)I como un sólido blanco. Después de 40 min de agitación, la suspensión resultante se filtra y el filtrado amarillo se evapora a sequedad. Se añade *n*-pentano (5 mL) y precipita un sólido amarillo, que se lava con *n*-pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (351 mg, 81%).

P_F: 173–175 °C.

¹H RMN (400.9 MHz, CDCl₃, δ): 7.64–7.06 (varios m, Ph), 2.10 (vt, *N* = 6.5 Hz, P_AMe de 27'), 1.88 (vt, *N* = 6.7 Hz, P_AMe de 27'), 1.71 (vt, *N* = 6.7 Hz, P_AMe de 27'), 1.66 (vt, *N* = 6.5 Hz, P_AMe de 27'), 1.31 (d, ²*J*_{PH} = 7.7 Hz, P_BMe de 27'), 1.25 (d, ²*J*_{PH} = 7.5 Hz, P_BMe de 27'), 0.80 (ddt, ²*J*_{RhH} = 2.3 Hz, ³*J*_{P(A)H} = 5.3 Hz, ³*J*_{P(B)H} = 6.8 Hz, RhMe de 27'), 0.68 (ddt, ²*J*_{RhH} = 1.7 Hz, ³*J*_{P(A)H} = 7.6 Hz, ³*J*_{P(B)H} = 5.6 Hz, RhMe de 27').

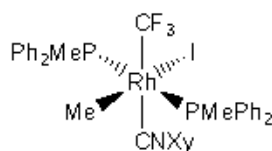
¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl₃, δ): 142.1 (dt, ¹*J*_{P(B)C} = 25.8 Hz, ³*J*_{P(A)C} = 2.2 Hz, C1 de Ph_B de 27'), 138.1 (vt de d, *N* = 41.7 Hz, ³*J*_{P(B)C} = 3.7 Hz, C1 de Ph_A de 27'), 136.0 (vt, *N* = 38.1 Hz, C1 de Ph_A de 27'), 131.7 (vt, *N* = 8.4 Hz, C2 de Ph_A de 27'), 131.4 (vt, *N* = 7.9 Hz de C2, Ph_A de 27'), 130.9 (d, *J*_{P(B)C} = 7.4 Hz, C2 de Ph_B de 27'), 130.5 (d, *J*_{P(B)C} = 7.4 Hz, C2 de Ph_B de 27'), 129.22 (s, C4 de Ph_A de 27'), 129.18 (s, C4 de Ph_A de 27'), 128.72 (d, ⁴*J*_{P(B)C} = 1.5 Hz, C4 de Ph_B de 27'), 128.66 (d, ⁴*J*_{P(B)C} = 2.2 Hz, C4 de Ph_B de 27'), 128.5 (d, *J*_{P(B)C} = 7.4 Hz, C3 de Ph_B de 27'), 128.2 (d, *J*_{P(B)C} = 7.4 Hz, C3 de Ph_B de 27'), 128.0 (vt, *N* = 8.8 Hz, C3 de Ph_A de 27'), 127.9 (vt, *N* = 8.2 Hz, C3 de Ph_A de 27'), 21.2 (vt, *N* = 35.7 Hz, P_AMe de 27'), 17.6 (d, ¹*J*_{P(B)C} = 21.7 Hz, P_BMe de 27'), 17.5 (vt, *N* = 35.3 Hz, P_AMe de 27'), 17.3 (d, ¹*J*_{P(B)C} = 24.3 Hz, P_BMe de 27'), 16.6 (vt, *N* = 35.6 Hz, P_AMe de 27'), 16.0 (vt, *N* = 33.1 Hz, P_AMe de 27'), 4.5 (ddtq, ¹*J*_{RhC} = 18.5 Hz, ²*J*_{P(A)C} = 8.1 Hz, ²*J*_{P(B)C} = 80.2 Hz, ³*J*_{FC} = 6.0 Hz, RhMe de 27'), 0.8 (ddtq, ¹*J*_{RhC} = 23.8 Hz, ²*J*_{P(A)C} = 6.5 Hz, ²*J*_{P(B)C} = 7.3 Hz, ³*J*_{FC} = 4.8 Hz, RhMe de 27'); las señales del del grupo CF₃ y del C1 de Ph_B de 27' no se observaron. Los datos del carbono RhMe se obtuvieron a 75.5 MHz con una muestra preparada usando ¹³CH₃I en lugar de CH₃I.

¹⁹F RMN (188.3 MHz, CDCl₃, δ): -1.52 (dq, ²*J*_{RhF} = 14.2 Hz, ³*J*_{P(A)F} = ³*J*_{P(B)F} = 19.4 Hz, 27'), -8.0 (dq, ²*J*_{RhF} = ³*J*_{P(A)F} = 14.9 Hz, ³*J*_{P(B)F} = 53.2 Hz, 27').

³¹P{¹H} RMN (162.3 MHz, CDCl₃, δ): -4.4 (ddq, ¹*J*_{RhP(A)} = 107.7 Hz, ²*J*_{P(A)P(B)} = 21.4 Hz, ³*J*_{P(A)F} = 18.9 Hz, P_A de 27'), -6.6 (ddq, ¹*J*_{RhP(A)} = 104.2 Hz, ²*J*_{P(A)P(B)} = 32.2 Hz, ³*J*_{P(A)F} = 17.1 Hz, P_A de 27'), -24.1 (dtq, ¹*J*_{RhP(B)} = 75.0 Hz, ²*J*_{P(A)P(B)} = 31.9 Hz, ³*J*_{P(B)F} = 53.2 Hz, P_B de 27'), -26.3 (dsxt, ¹*J*_{RhP(B)} = 77.8 Hz, ²*J*_{P(A)P(B)} = ³*J*_{P(B)F} = 21.0 Hz, P_B de 27').

Análisis Elemental:

| $C_{26}H_{36}F_3IP_3Rh$ | % C | % H |
|-------------------------|-------|------|
| Teórico | 42.88 | 4.98 |
| Experimental | 42.89 | 5.20 |

38) [Rh(CF₃)(Me)I(CNXy)(PMePh₂)₂] (28)

Síntesis: Una disolución de **19a** (131 mg, 0.14 mmol) en THF (10 mL) se trata con MeI (0.092 mL, 1.48 mmol), apareciendo un precipitado blanco de (PMe₂Ph₂)I. La suspensión se agita 40 min y se filtra. El filtrado amarillo pálido se lleva a sequedad. Por adición de *n*-pentano (5 mL) precipita un aceite que, tras 30 min de agitación a 0 °C, se convierte en un sólido amarillo pálido, que se lava con *n*-pentano (3 × 5 mL) y se seca a vacío. (113 mg, 91%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2176 (vs).

P_F: 121–123 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, δ): 7.91 (m, 4 H, H2 de Ph), 7.81 (m, 4 H, H2 de Ph), 6.95–6.74 (m, 12 H, H3 y H4 de Ph), 6.65 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, H4 de Xy), 6.48 (d, 2 H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, H3 de Xy), 2.39 (vt, *N* = 6.6 Hz, 6 H, PMe), 1.82 (s, 6 H, Me de Xy), 1.22 (td, 3 H, ²J_{RhH} = 2.2, ³J_{PH} = 5.3 Hz, RhMe).

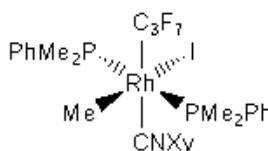
¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl₃, δ): 155.1 (s br, RhCN), 137.8 (qdt, ¹J_{FC} = 356.9 Hz, ¹J_{RhC} = 46.6 Hz, ²J_{FC} = 10.1 Hz, CF₃), 135.3 (vt, *N* = 48.1 Hz, C1 de Ph), 135.0 (s, C2 de Xy), 133.7 (vt, *N* = 46.1 Hz, C1 de Ph), 133.4 (vt, *N* = 9.4 Hz, C2 de Ph), 133.1 (vt, *N* = 8.4 Hz, C2 de Ph), 129.5, 129.4 (dos s, C4 de Ph), 128.6 (s, C4 de Xy), 127.7 (vt, *N* = 9.0 Hz, C3 de Ph), 127.5 (s, C3 de Xy), 127.4 (vt, *N* = 9.1 Hz, C3 de Ph), 126.0 (s, C1 de Xy), 18.6 (vt, *N* = 33.3 Hz, PMe), 18.5 (s, Me, Xy), 1.75 (dq, ¹J_{RhC} = 23.6 Hz, ⁴J_{FC} = 4.4 Hz, RhMe).

¹⁹F RMN (282.4 MHz, C₆D₆, δ): -6.5 (dq, ²J_{RhF} = 13.5 Hz, ³J_{PF} = 18.2 Hz).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, C₆D₆, δ): 10.2 (dq, ¹J_{RhP} = 103.9 Hz, ³J_{PF} = 17.8 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₃₇ H ₃₈ F ₃ INP ₂ Rh | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 52.56 | 4.53 | 1.66 |
| Experimental | 52.27 | 4.66 | 1.96 |

39) [Rh(*n*-C₃F₇)(CH₃)I(CNXy)(PMe₂Ph)₂] (29)

Síntesis: Una disolución de **19d** (202 mg, 0.28 mmol) en THF (10 mL) se trata con MeI (0.15 mL, 2.4 mmol), apareciendo un precipitado blanco de (PMe₃Ph)I. La suspensión se agita 30 min y se filtra. El filtrado naranja se lleva a sequedad. Por adición de *n*-pentano (5 mL) precipita un sólido naranja pálido, que se lava con *n*-pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (197 mg, 96%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2156 (vs).

P_F: 151–154 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, δ): 7.48 (m, 4 H, H₂, Ph), 6.13–6.89 (m, 9 H, H₃ y H₄ de Ph y CH de Xy), 2.39 (vt br, 6 H, PMe), 1.98 (s, 6 H, Me de Xy), 1.79 (vt br, 6 H, PMe), 0.78 (td, 3 H, ²J_{RhH} = 1.9 Hz, ³J_{PH} = 5.5 Hz, RhMe).

¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl₃, δ): 154.4 (m br, RhCN), 137.9 (vt, *N* = 45.0 Hz, C1 de Ph), 135.2 (s br, C2 de Xy), 129.5 (vt, *N* = 8.2 Hz, C2 de Ph), 128.7 (s, C4 de Ph), 128.6 (s, C4 de Xy), 127.7 (vt, *N* = 8.5 Hz, C3 de Ph), 127.5 (s, C3 de Xy), 126.0 (s, C1 de Xy), 20.1 (vt, *N* = 35.4 Hz, PMe), 18.6 (s, Me, Xy), 12.2 (vt, *N* = 32.0 Hz, PMe), -1.2 (dm, ¹J_{RhC} = 21.4 Hz, RhMe).

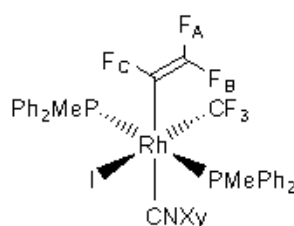
¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl₃, δ): -78.8 (t, ⁴J_{FF} = 13.2 Hz, CF₃), -81.7 (m br, RhCF₂), -114.3 (s, β-CF₂).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, CDCl₃, δ): -3.5 (dt, ¹J_{RhP} = 100.0 Hz, ³J_{PF} = 28.5 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₂₉ H ₃₄ F ₇ INP ₂ Rh | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 42.41 | 4.17 | 1.71 |
| Experimental | 42.70 | 4.21 | 1.75 |

40) [Rh(CF₃)(CF=CF₂)I(CNXy)(PMePh₂)₂] (30)



Síntesis: Una disolución de **19a** (109 mg, 0.12 mmol) en THF (5 mL) se trata con CF₂=CFI (0.022 μL, 0.25 mmol). La disolución amarillo-pálido resultante se agita 1 h y se lleva a sequedad. Por adición de *n*-pentano (6 mL) precipita un sólido aceitoso amarillo-pálido, que tras 10 min de agitación a 0 °C se convierte en un sólido amarillo-pálido, que se lava con *n*-pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (97 mg, 88%).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C≡N) 2182 (vs); ν(C=C) 1706 (s).

P_F: 173–175 °C.

¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, δ): 7.84 y 7.74 (dos m, 8 H, H2 de Ph), 7.24–7.01 (m, 13 H, H4 de Xy y H3 y H4 de Ph), 6.82 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, H3 de Xy), 2.41 (vt, *N* = 6.5 Hz, 6 H, PMe), 1.83 (s, 6 H, Me de Xy).

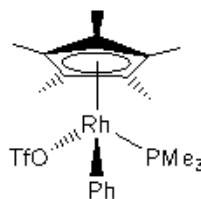
¹³C{¹H} RMN (100.8 MHz, CDCl₃, δ): 161.8 (ddd, ¹J_{FC} = 273.5 y 302.2 Hz, ²J_{FC} = 46.4 Hz, CF₂), 149.4 (m, RhCN), 136.0 (s, C2 de Xy), 135.5 (vt, *N* = 51.1 Hz, C1 de Ph), 134.7 (vt, *N* = 48.1 Hz, C1 de Ph), 132.8 (vt, *N* = 9.2 Hz, C2 de Ph), 132.6 (vt, *N* = 10.1 Hz, C2 de Ph), 129.8, 129.6 (dos s, C4 de Ph), 128.7 (s, C4 de Xy), 127.7, 127.4 (dos vt, *N* = 9.6 Hz, C3 de Ph), 127.2 (s, C3 de Xy), 125.5 (s, C1 de Xy), 20.5 (vt, *N* = 35.7 Hz, PMe), 18.3 (s, Me de Xy); las señales correspondientes a los grupos CF₃ y CF no se observaron.

¹⁹F RMN (282.4 MHz, CDCl₃, δ): 2.9 (dddt, ²J_{RhF} = 10.3 Hz, ³J_{PF} = 18.4 Hz, ⁴J_{FF} = 10.3 Hz, ⁵J_{FF} = 13.8 Hz, CF₃), -88.3 (ddm, ²J_{FF(gem)} = 84.2 Hz, ³J_{FF(cis)} = 39.8 Hz, F_A), -114.8 (ddm, ²J_{FF(gem)} = 84.2 Hz, ³J_{FF(trans)} = 106.8 Hz, F_B), -140.6 (ddqt, ³J_{FF(cis)} = 41.3 Hz, ³J_{FF(trans)} = 107.9 Hz, ³J_{PF} = 14.3 Hz, ⁴J_{FF} = 10.3 Hz, F_C).

³¹P{¹H} RMN (81.0 MHz, CDCl₃, δ): 8.4 (ddq, ¹J_{RhP} = 95.6 Hz, ³J_{PF} (CF₃) = 17.8 Hz, ³J_{PF} (F_C) = 14.3 Hz).

Análisis Elemental:

| C ₃₈ H ₃₅ F ₆ INP ₂ Rh | % C | % H | % N |
|--|-------|------|------|
| Teórico | 50.08 | 3.87 | 1.54 |
| Experimental | 50.05 | 4.06 | 1.65 |

41) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (32a)

Síntesis: Una disolución de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (31a) (210 mg, 0.49 mmol) en THF (10 mL) se trata con AgOTf (195 mg, 0.76 mmol), apareciendo inmediatamente un precipitado blanco. Al cabo de 30 min de agitación en la oscuridad, se lleva a sequedad, se extrae con CH_2Cl_2 (20 mL), se decanta y el extracto se filtra a través de un filtro de membrana. La disolución naranja resultante se lleva a sequedad y se precipita con *n*-pentano (5 mL), obteniéndose un aceite que se solidifica al agitarlo a 0 °C durante 30 min. Se decantan con una pipeta *Pasteur* las aguas madres y el sólido naranja marrón resultante se lava con *n*-pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. (246 mg, 93 %).

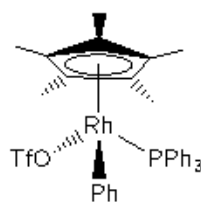
^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.10 (m br, 2 H, H2 de Ph), 7.06 (m, 2 H, H3 de Ph), 6.98 (m, 1 H, H4 de Ph), 1.58 (d, $^3J_{\text{RhH}} = 2.7$ Hz, 15 H, C_5Me_5), 1.39 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, 9 H, PMe_3).

^{19}F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , δ): -78.7 (s, OTf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CDCl_3 , δ): 5.7 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 161.7$ Hz).

Comentarios: El complejo en estado sólido es sensible a la luz y al aire, descomponiéndose y oscureciéndose con rapidez. Por otro lado, en disolución es muy inestable y se descompone rápidamente a rodio metálico, por lo que no ha podido ser aislado analíticamente puro ni caracterizado por espectroscopia de RMN de ^{13}C .

42) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (32b)



Síntesis: Una disolución de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (31b) (122 mg, 0.20 mmol) en THF (10 mL) se trata con AgOTf (67 mg, 0.26 mmol), apareciendo inmediatamente un sólido blanco. Al cabo de 30 min. de agitación en la oscuridad, la suspensión se lleva a sequedad y el residuo se extrae con CH_2Cl_2 (15 mL). Se decanta y el extracto naranja se filtra a través de un filtro de membrana, se lleva a sequedad y, por adición de *n*-pentano (6 mL) precipita un aceite que se solidifica al agitarlo a 0 °C durante 4h. Se decantan con una pipeta *Pasteur* las aguas madres y el sólido burdeos resultante se lava con *n*-pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. (130 mg, 90 %).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{O}=\text{SO}_2)$ 1298.6 (vs).

P_F: 68–70 °C.

¹H RMN (200.1 MHz, CDCl_3 , δ): 7.93–6.52 (varios m, 20 H, Ph y PPh_3), 1.35 (d, $^3J_{\text{RhH}} = 2.4$ Hz, 15 H, C_5Me_5).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, THF/*D*₆-Acetona (ext.), δ): 134.6 (d br, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, C2 de PPh_3), 130.4 (s br, C4 de PPh_3), 128.0 (d br, $^3J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, C3 de PPh_3), 101.4 (dd, $J = 5.8$ y 2.9 Hz, C_5Me_5), 8.7 (s, C_5Me_5). Debido a que el complejo es inestable en disolución, se observan numerosas señales de productos de descomposición que impidieron asignar las señales del ligando fenilo.

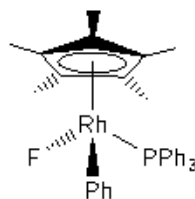
¹⁹F RMN (188.3 MHz, CDCl_3 , δ): -79.0 (s, OTf).

³¹P{¹H} RMN (81.0 MHz, CDCl_3 , δ): 39.0 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 165.8$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{SO}_3\text{F}_3\text{PRh}$ | % C | % H | % S |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 57.86 | 4.86 | 4.41 |
| Experimental | 57.75 | 5.21 | 4.10 |

Comentarios: El complejo en estado sólido es sensible a la luz y al aire.

43) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{F}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (33b)

Síntesis: Una disolución de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (31b) (210 mg, 0.34 mmol) en THF (10 mL) se trata con AgOTf (120 mg, 0.47 mmol), apareciendo inmediatamente un sólido blanco. Al cabo de 30 min. de agitación en la oscuridad, se añade TASF (190 mg, 0.69 mmol), y un precipitado negro aparece. Se agita 10 min y se lleva a sequedad. A continuación se extrae con Et_2O (10 mL), se decanta y el extracto se filtra a través de un filtro de membrana. La disolución amarilla resultante se lleva a sequedad, obteniéndose un aceite amarillo que se agita con *n*-pentano (5 mL) hasta que se solidifica. Se decantan con una pipeta *Pasteur* las aguas madres y el sólido se lava con *n*-pentano (2×5 mL) y se seca a vacío. (118 mg, 58 %).

^1H RMN: (200.1 MHz, C_6D_6 , δ): 8.63–6.71 (varios m, 20 H, Ph y PPh_3), 1.17 (dd, $^3J_{\text{RhH}} = ^3J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, 15 H, C_5Me_5).

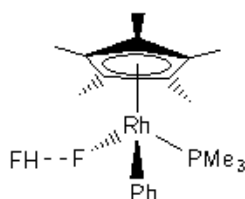
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, THF/ D_6 -Acetona (ext.), δ): 160.9 (dd, $J = 30.2$ Hz y 20.0 Hz, C1 de Ph), 133.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43.3$ Hz, C1 de PPh_3), 121.8 (s, C4 de Ph), 98.3 (dd, $J = 5.2$ y 3.4 Hz, C_5Me_5), 7.9 (s, C_5Me_5). Debido a que el complejo es inestable en disolución, se observan numerosas señales de productos de descomposición que impidieron asignar las señales restantes.

^{19}F RMN (188.3 MHz, C_6D_6 , δ): -416.4 (s br). Al bajar la temperatura no se resuelven los acoplamientos $^{103}\text{Rh}-^{19}\text{F}$ y $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.0 MHz, C_6D_6 , δ): 36.0 (dd, $^1J_{\text{RhP}} = 161.3$ Hz, $^2J_{\text{PF}} = 10.6$ Hz).

Comentarios: El complejo en estado sólido es inestable y sensible al aire por lo que no fue posible aislarlo analíticamente puro.

44) [Rh(η^5 -Cp*)(FHF)(Ph)(PMe₃)] (34a)



Síntesis: Una disolución de [Rh(η^5 -Cp*)Cl(Ph)(PMe₃)] (31a) (105 mg, 0.25 mmol) en THF (7 mL) se trata con AgOTf (102 mg, 0.40 mmol), apareciendo inmediatamente un sólido blanco. Al cabo de 30 min. de agitación en la oscuridad, se añade TASF (141 mg, 0.51 mmol), y un precipitado negro aparece. Se agita 10 min y se lleva a sequedad. A continuación se extrae con Et₂O (10 mL), se decanta y el extracto amarillo se filtra a través de un filtro de membrana y se lleva a sequedad, obteniéndose un aceite amarillo que se agita con *n*-pentano (5 mL) hasta que se solidifica. Se decantan con una pipeta *Pasteur* las aguas madres y el sólido se lava con *n*-pentano (2 × 5 mL) y se seca a vacío. (98 mg, 97 %).

¹H RMN

(300.1 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): 12.5 (d br, ¹J_{FH} = 313 Hz, 1 H, FHF), 7.92–6.97 (varios m, 5 H, Ph), 1.27 (d, ³J_{RhH} = 2.6 Hz, 15 H, C₅Me₅), 0.94 (d, ²J_{PH} = 10.8 Hz, 9 H, PMe₃).

(300.1 MHz, D₈-tolueno, -50 °C, δ): 13.3 (dd br, ¹J_{FH} = 372 y 39 Hz, 1 H, FHF), 8.20–6.95 (varios m, 5 H, Ph), 1.20 (s br, 15 H, C₅Me₅), 0.89 (d, ²J_{PH} = 11.0 Hz, 9 H, PMe₃).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, THF/D₆-Acetona (ext.), δ): 162.0 (dd, *J* = 31.7 y 22.1 Hz, C1 de Ph), 136.8, 134.3 (dos m br, C2 de Ph), 127.0 (s, C3 de Ph), 122.2 (s, C4 de Ph), 97.7 (dd, *J* = 5.3 y 3.3 Hz, C₅Me₅), 12.6 (d, ¹J_{PC} = 30.3 Hz, PMe₃), 8.4 (s, C₅Me₅).

¹⁹F RMN

(282.4 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): -175.0 (d br, ¹J_{FH} = 333.6 Hz, FH–F–Rh), -376.9 (s br, FH–F–Rh).

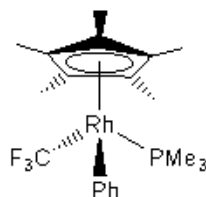
(282.4 MHz, D₈-tolueno, -50 °C, δ): -171.1 (dd, ¹J_{FH} = 370.7 Hz, ²J_{FF} = 110.8 Hz, FH–F–Rh), -367.9 (s br, FH–F–Rh).

³¹P{¹H} RMN

(121.5 MHz, D₈-tolueno, 25 °C, δ): 7.4 (dd, ¹J_{RhP} = 158.2 Hz, ²J_{PF} = 18.6 Hz).

(121.5 MHz, D₈-tolueno, -50 °C, δ): 9.0 (dd, ¹J_{RhP} = 156.9 Hz, ²J_{PF} = 22.3 Hz).

MS(EI, alta resolución) *m/z* (asignación, masa calculada): 234.9989 (C₁₀H₁₁Rh⁺, 234.9994; 237.0143 (C₁₀H₁₄Rh⁺, 237.0151), 238.0188 (C₁₀H₁₅Rh⁺, 238.0229), 311.0438 (C₁₃H₂₁RhP⁺, 311.0436), 314.0660 ([Rh(C₅Me₅)(PMe₃)]⁺, 314.0671), 390.1024 ([Rh(C₅Me₅)(Ph)(PMe₃) – H]⁺, 390.0984), 391.1081 ([Rh(C₅Me₅)(Ph)(PMe₃)]⁺, 391.1062), 410.1011 ([Rh(C₅Me₅)(Ph)(F)(PMe₃)]⁺, M⁺ – HF, 410.1046).

45) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)\text{Ph}(\text{PMe}_3)]$ (35a)

Síntesis: Una disolución de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (31a) (155 mg, 0.36 mmol) en THF (15 mL) se trata con AgOTf (141 mg, 0.55 mmol), apareciendo inmediatamente un sólido blanco. Al cabo de 30 min. de agitación en la oscuridad, se filtra la suspensión y al filtrado naranja se le añade Me_3SiCF_3 (2.2 mL de una disolución 2.0 M en THF, 4.4 mmol) y a continuación TASF (196 mg, 0.71 mmol). Se agita 10 min, se lleva a sequedad, se extrae con Et_2O al aire (15 mL) y el extracto naranja se filtra a través de un filtro de membrana y se lleva a sequedad. El complejo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con una mezcla THF/Hexano (1:1) (R_f : 0.56). La fracción recogida se lleva a sequedad, obteniéndose un aceite amarillo. (118 mg, 71%). Por evaporación lenta de una disolución del producto obtenido en C_6D_6 se obtuvo un sólido cristalino analíticamente puro.

P_F : 110–113 °C.

^1H RMN (400.9 MHz, C_6D_6 , δ): 7.60 (m, 2 H, H2 de Ph), 7.12 (m, 2 H, H3 de Ph), 7.06 (m, 1 H, H4 de Ph), 1.48 (d, $^3J_{\text{RhH}} = 2.6$ Hz, 15 H, C_5Me_5), 0.97 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{RH}} = 0.8$ Hz, 9 H, PMe_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, C_6D_6 , δ): 155.8 (dd, $J = 35.5$ Hz, $J = 16.9$ Hz, C1 de Ph), 140.9 (ddq, $^1J_{\text{FC}} = 368.3$ Hz, $J = 66.5$ Hz, $J = 27.2$ Hz, CF_3), 140.1 (d, $^2J_{\text{RhC}} = 3.3$ Hz, C2 de Ph), 127.7 (s, C3 o C4 de Ph), 122.7 (s, C4 o C3 de Ph), 100.9 (s, C_5Me_5), 16.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 30.6$ Hz, PMe_3), 9.8 (s, C_5Me_5).

^{19}F RMN (282.4 MHz, C_6D_6 , δ): -10.7 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 12.7$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 4.2$ Hz).

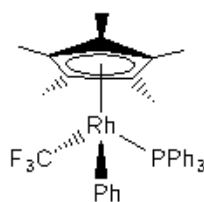
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, C_6D_6 , δ): 6.5 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 157.5$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 4.3$ Hz).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{PRh}$ | % C | % H |
|--|-------|------|
| Teórico | 52.18 | 6.35 |
| Experimental | 52.11 | 6.20 |

Comentarios: Tanto en disolución como en estado sólido el complejo es estable al aire indefinidamente.

46) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)\text{Ph}(\text{PPh}_3)]$ (35b)

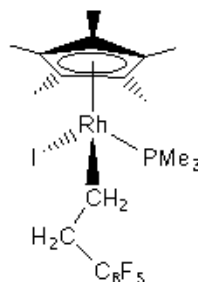


Síntesis: Una disolución de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Cl}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (31b) (39 mg, 0.06 mmol) en THF (1 mL) se trata con AgOTf (21 mg, 0.08 mmol), apareciendo inmediatamente un sólido blanco. Al cabo de 30 min. de agitación en la oscuridad, se decanta y se filtra la suspensión. Sobre la disolución naranja, se añade NBu_4F (21 mg, 0.08 mmol) y a continuación Me_3SiCF_3 (2.2 mL de una disolución 2.0 M en THF, 4.4 mmol). Se agita 10 min.

^{19}F RMN (188.3 MHz, THF/ D_6 -Acetona (ext.), δ): -8.1 (dd, $^2J_{\text{RhF}} = 12.1$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 3.4$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, THF/ D_6 -Acetona (ext.), δ): 44.1 (dq, $^1J_{\text{RhP}} = 158.5$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 3.3$ Hz).

Comentarios: El complejo puede ser obtenido *in situ* bajo nitrógeno, pero al intentar aislarlo se obtiene un aceite oscuro, mezcla de fluorocomplejo precursor y multitud de impurezas sin identificar, por lo que no ha podido ser aislado ni caracterizado por espectroscopia de RMN de ^{13}C .

47) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (36)

Síntesis: Una disolución de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (128 mg, 0.44 mmol) en Tolueno (5 mL) se trata con PMe_3 (0.44 mL de una disolución 1.0 M en Tolueno, 0.44 mmol), y se agita durante 24 h a 120 °C, formándose el complejo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$. La disolución amarilla oscura resultante es tratada entonces con $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (59 μL , 0.44 mmol), obteniéndose al instante una disolución granate oscuro, que se agita 40 min, y a continuación se lleva a sequedad. El complejo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con una mezcla $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexano}$ (3:1) (R_F : 0.87). La fracción recogida se lleva a sequedad, obteniéndose un aceite naranja. (130 mg, 47%). Por difusión líquida ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Hexano}$) se obtuvo un sólido cristalino analíticamente puro.

P_F : 148–151 °C.

^1H RMN (400.9 MHz, C_6D_6 , δ): 2.84 (m, 1 H, $\text{Rh-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5$), 2.38 (m, 1 H, 2.84 (m, 1 H, $\text{Rh-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5$), 1.96 (m, 1 H, $\text{Rh-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5$), 1.62 (m, 1 H, $\text{Rh-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5$), 1.58 (d, $^3J_{\text{RhH}} = 2.7$ Hz, 15 H, C_5Me_5), 1.28 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{RhH}} = 0.6$ Hz 9 H, PMe_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, C_6D_6 , δ): 144.7 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 242.2$ Hz, C2 de C_6F_5), 139.1 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 248.9$ Hz, C4 de C_6F_5), 137.7 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 250.5$ Hz, C3 de C_6F_5), 119.9 (tm, $^2J_{\text{CF}} = 19.5$ Hz, C1 de C_6F_5), 98.3 (dd, $J = 4.5$ Hz y 3.5 Hz, C_5Me_5), 30.1 (d, $^2J_{\text{RhC}} = 5.7$ Hz, $\text{Rh-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5$), 17.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 32.1$ Hz, PMe_3), 13.6 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 25.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 14.6$ Hz, $\text{Rh-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5$), 10.0 (s, C_5Me_5).

^{19}F RMN (188.3 MHz, C_6D_6 , δ): -146.3 (m, 2 F, F2), -160.5 (m, 1 F, F4), -163.3 (m, 2 F, F3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (81.0 MHz, C_6D_6 , δ): 3.9 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 159.5$ Hz).

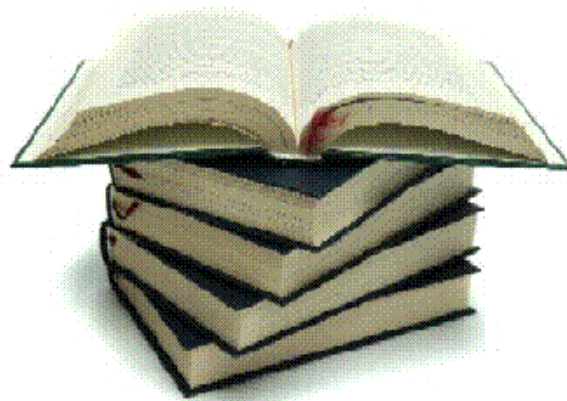
ESI-MS (MeCOMe) m/z : 194.0 ($[\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_2\text{H}_3]^+$), 237.0 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+ - \text{H}$), 364.9 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{I}]^+$), 441.0 ($[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{I}(\text{PMe}_3)]^+$), 636.0 (M^+).

Análisis Elemental:

| $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{F}_5\text{IPRh}$ | % C | % H |
|---|-------|------|
| Teórico | 39.60 | 4.40 |
| Experimental | 39.60 | 4.60 |

Comentarios: Tanto en disolución como en estado sólido el complejo es estable al aire indefinidamente.

VI: BIBLIOGRAFÍA



- [1] Chambers, R. C., *Fluorine in Organic Chemistry*. Blackwell: Oxford, UK, 2004.
- [2] Hiyama, T., *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*. Berlin, Heidelberg, 2000.
- [3] Kirsch, P., *Modern Fluoroorganic Chemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2004.
- [4] Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 641.
- [5] Trotter, J., Structural chemistry of the C-X bond. In *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Patai, S., Ed.; Wiley J. & Sons: New York, 1973; pp 49. Wagnière, G. H., General and theoretical aspects of the Carbon-halogen bond. In *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond*, Wiley J. & Sons: New York, 1973; pp 14.
- [6] In *Handbook of Chemistry and Physics, 70th Ed.*, Weast, R. C., Ed. CRC Press: 1989; p F213.
- [7] MacNicol, D. D.; Robertson, C. D. *Nature* **1988**, 332, 59.
- [8] Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 373.
- [9] Burdeniuc, J.; Jedlicka, B.; Crabtree, R. H. *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 145.
- [10] Ravishankara, A. R.; Solomon, S.; Turnipseed, A. A.; Warren, R. F. *Science* **1993**, 259, 194.
- [11] Ma, J.-A.; Cahard, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6119. Richmond, T. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3241. Richmond, T. G. *Top. Organomet. Chem.* **1999**, 3, 243. Ritter, S. K. *Chem. Eng. News* **2005**, 83, 35. Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1957–1985.
- [12] Albietz, P. J.; Houllis, J. F.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2001. Bach, I.; Pörschke, K.-R.; Goddard, R.; Kopsike, C.; Krüger, C.; Rufinska, A.; Seevogel, K. *Organometallics* **1996**, 15, 4959. Bellabarba, R. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Saunders, G. C. *Organometallics* **2002**, 21, 5726. Bourgeois, C. J.; Hughes, R. P.; Yuan, J.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2006**, 25, 2908. Braun, T.; Blöcker, B.; Schorlemer, V.; Neumann, B.; Stammler, A.; Stammler, H.-G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2213. Braun, T.; Cronin, L.; Higgitt, C. L.; McGrady, J. E.; Perutz, R. N.; Reinhold, M. *New J. Chem.* **2001**, 25, 19. Braun, T.; Foxon, S. P.; Perutz, R. N.; Walton, P. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3326. Braun, T.; Rothfeld, S.; Schorlemer, V.; Stammler, A.; Stammler, H.-G. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 752. Braun, T.; Steffen, A.; Schorlemer, V.; Neumann, B.; Stammler, H.-G. *Dalton Trans.* **2005**, 3331. Crespo, M.; Granell, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 3088. Edelbach, B. L.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7734. Fuchibe, K.; Akiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1434. Hughes, R. P.; Smith, J. M.; Incarvito, C. D.; Lam, K.-C.; Rhatigan, B.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, 21, 2136. Jasim, N. A.; Perutz, R. N.; Whitwood, A. C.; Braun, T.; Izundu, J.; Neumann, B.; Rothfeld, S.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **2004**, 23, 6140. Kraft, B. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8681. Kraft, B. M.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10973. Maron, L.; Werkema, E. L.; Perrin, L.; Eisenstein, O.; A, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 279. Noveski, D.; Braun, T.; Schulte, M.; Neumann, B.; Stammler, H. G. *Dalton Trans.* **2003**, 4075. Reinhold, M.; McGrady, J. E.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5268. Sladek, M. I.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammler, H.-G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 297. Weydert, M. W.; Andersen, R. A.; Bergman, R., G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8837. Whittlesey, M. K.; Perutz, R. N.; Moore, M. H. *Chem. Commun.* **1996**, 787.
- [13] Anderson, D. J.; McDonald, R.; Cowie, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 3741.
- [14] Garrat, S. A.; Hughes, R. P.; Kovacic, I.; Ward, A. J.; Willemsen, S.; Zhang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15585.
- [15] Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2308.
- [16] Hughes, R. P.; Smith, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6084. Hughes, R. P.; Willemsen, S.; Williamson, A.; Zhang, D. *Organometallics* **2002**, 21, 3085.
- [17] Aizenberg, M.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8674. Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3387. Dankwardt, J. W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 932. Fuchibe, K.; Ohshima, Y.; Mitomi, K.; Akiyama, T. *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128, 1158. Guo, H.; Kong, F.; Kanno, K.; He, J.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *Organometallics* **2006**, 25, 2045. Kim, Y. M.; Yu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1696. Kiso, Y.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Organomet.*

- Chem.* **1973**, 50, C12. Peterson, A. A.; McNeill, K. *Organometallics* **2006**, 25, 4938. Terao, J.; Ikumi, A.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5646. Vela, J.; Smith, J. M.; Yu, Y.; Ketterer, N. A.; Flaschenriem, C. J.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7857. Widdowson, D. A.; Wilhelm, R. *Chem. Commun.* **1999**, 2211. Wilhelm, R.; Widdowson, D. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, 1, 3808.
- [18] Braun, T.; Izundu, J.; Steffen, A.; Neumann, B.; Stammmler, H.-G. *Dalton Trans.* **2006**, 5118. Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15964.
- [19] Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1805.
- [20] Brothers, P. J.; Roper, W. R. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293.
- [21] Bruce, M. I.; Stone, F. G., Fluorocarbon Complexes of Transition Metals. In *Preparative Inorganic Reactions*, Jolly, W. L., Ed. Interscience Publishers: Bristol, 1968; Vol. 4, pp 177.
- [22] Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2004**, 23, 3398.
- [23] Hughes, R. P. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 183.
- [24] Morrison, J. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, 35, 211.
- [25] Saddei, D.; Freund, H.-J.; Hohlneicher, G. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 63.
- [26] Bourgeois, C. J.; Hughes, R. P.; Husebo, T. L.; Smith, J. M.; Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2005**, 24, 6431.
- [27] Braun, T.; Perutz, R. N. *Chem. Commun.* **2002**, 2749.
- [28] Burton, D. J.; Lu, L. *Top. Curr. Chem.* **1997**, 193, 45.
- [29] Grushin, V. V.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12644.
- [30] Hughes, R. P.; Larichev, R. B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2006**, 25, 3943.
- [31] Hughes, R. P.; Larichev, R. B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6325.
- [32] Hughes, R. P.; Zhang, D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, 21, 4902.
- [33] Mikami, K.; Murase, T.; Itoh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11686. Norinder, J.; Backvall, J.-E.; Yoshikai, N.; Nakamura, E. *Organometallics* **2006**, 25, 2129. Noveski, D.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammmler, A.; Stammmler, H.-G. *Dalton Trans* **2004**, 4106.
- [34] Ristic-Petrovic, D.; Wang, M.; McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **2002**, 21, 5172.
- [35] Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Martín-Ruiz, B.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11504. Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Martín-Ruiz, B.; Milstein, D. *Organometallics* **2005**, 24, 3679. Anilkumar, R.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 835. Casado, A. L.; Espinet, P.; Gallego, A. M.; Martínez-Illarduya, J. M. *Chem. Commun.* **2001**, 339. Edelbach, B. L.; Kraft, B. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10327. Frohn, H.-J.; Adonin, N. Y.; Bardin, V. V.; Starichenko, V. F. *J. Fluorine Chem.* **2002**, 117, 115. Kitazume, T.; Nakajima, S. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1447. Sato, K.; Higashinagata, M.; Yuki, T.; Tarui, A.; Omote, M.; Kumadaki, I.; Ando, A. *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129, 51. Sato, K.; Omote, M.; Ando, A.; Kumadaki, I. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4359. Steffen, A.; Sladek, M. I.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammmler, H.-G. *Organometallics* **2005**, 24, 4057. Xiao, F.; Wu, F.; Yang, X.; Shen, Y.; Shi, X. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 319.
- [36] Bennet, M. A.; Chee, H.-K.; Robertson, G. B. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1061.
- [37] Connor, J. A.; Zafarani-Moattar, M. T.; Bickerton, J.; El Saied, N. I.; Suradi, S.; Carson, R.; Al Takhin, G.; Skinner, H. A. *Organometallics* **1982**, 1, 1166.
- [38] Churchill, M. R.; Fennessey, J. P. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1213.
- [39] Bennet, M. J.; Mason, R. *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 273.
- [40] Cotton, F. A.; Wing, R. M. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 511. Cotton, F. A.; McCleverty, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 490.
- [41] Hall, M.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 768.
- [42] Michelin, R. A.; Ros, R.; Guadalupi, G.; Bombieri, G.; Benetollo, F.; Chapuis, G. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 840.
- [43] Huang, H.; Hughes, R. P.; Landis, C. R.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7454.
- [44] Burdeniuc, J.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2525.
- [45] Tyrre, W.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 823.

- [46] Dyatkin, B. L.; Sterlin, S. R.; Martynov, B. I.; Mysov, E. I.; Knunyants, I. L. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 2843. Dyatkin, B. L.; Sterlin, S. R.; Martynov, B. I.; Knunyants, I. L. *Tetrahedron Letters* **1971**, *12*, 345.
- [47] Treichel, P. M.; Pitcher, E.; Stone, F. G. A. *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 511. Wilford, J. B.; Treichel, P. M.; Stone, F. G. A. *J. Org. Chem.* **1964**, *2*, 119.
- [48] Hughes, R. P.; Sweetser, J. T.; Tawa, M. D.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Rhatigan, B.; Rheingold, A. L.; Rossi, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 3800.
- [49] Jolly, P. W.; Bruce, M. I.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc.* **1965**, 5830.
- [50] Bowden, A. A.; Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Incarvito, C. D.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3245.
- [51] Clark, H. C.; Reimer, K. J. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2077. Dart, J. W.; Lloyd, M. K.; Mason, R.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2039.
- [52] Dart, J. W.; Lloyd, M. K.; Mason, R.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2046.
- [53] Dart, J. W.; Lloyd, M. K.; McCleverty, J. A.; Mason, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1197.
- [54] Hughes, R. P.; Le Husebo, T. *Organometallics* **1997**, *16*, 5. Hyde, E. M.; Kennedy, J. D.; Shaw, B. L.; McFarlane, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1571. McCleverty, J. A.; Williams, J. *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 205.
- [55] Hughes, R. P.; Lindner, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11544.
- [56] Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 5678.
- [57] Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Smith, J. M.; Zhang, D.; Incarvito, C. D.; Lam, K.-C.; Liable-Sands, L. M.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2270.
- [58] McCleverty, J. A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4200. Oliver, A. J.; Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1165.
- [59] Bourgeois, C. J.; Huang, H.; Larichev, R. B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Hughes, R. P. *Organometallics* **2007**, *26*, 264.
- [60] Emeléus, H. J.; Haszeldine, R. N. *J. Chem. Soc.* **1949**, 2948.
- [61] Klabunde, K. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1975**, *14*, 287. Klabunde, K. J.; Anderson, B. B.; Neuenschwander, K. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3719.
- [62] Firsich, D. W.; Lagow, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1283. Guerra, M. A.; Bierschenk, T. R.; Lagow, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4103. Juhlke, T. J.; Braun, R. W.; Bierschenk, T. R.; Lagow, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3229.
- [63] Chambers, R. D.; Musgrave, W. K. R.; Savory, J. *J. Chem. Soc.* **1962**, 1993. Stone, F. G. A.; Treichel, P. M. *Chem. Ind.* **1960**, 837.
- [64] Brisdon, A. K.; Crossley, I. R. *Chem. Commun.* **2002**, 2420. Banger, K. K.; Brisdon, A. K.; Gupta, A. *Chem. Commun.* **1997**, 139.
- [65] Bernhardt, E.; Finze, M.; Willner, H. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 967.
- [66] Prakash, G. K. S.; Yudin, A. K. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 757.
- [67] Huang, D.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3185. Huang, D.; Koren, P. R.; Foltz, K.; Davidson, E. R.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8916.
- [68] Taw, F. L.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14712.
- [69] Naumann, D.; Kirij, N. V.; Maggiorosa, N.; Tyrra, W.; Yagupolskii, Y. L.; Wickleder, M. *S. Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 746.
- [70] Grushin, V. V.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4632.
- [71] Burrell, A. K.; Clark, G. R.; Jeffrey, J. G.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 391.
- [72] Van der Boom, M. E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **1998**, 917.
- [73] Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2001**, *20*, 363.
- [74] Van der Boom, M. E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6652.
- [75] Yagupsky, G.; Brown, C. K.; Wilkinson, G. *Chem. Commun.* **1969**, 1244. Yagupsky, G.; Brown, C. K.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1970**, *9*, 1392.
- [76] Nixon, J. F.; Swain, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, C15.
- [77] Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Bautista, D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2636.
- [78] Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Bautista, D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5665.
- [79] Hughes, R. P.; Zhang, D.; Ward, A. J.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6169.

- [80] Bourgeois, C. J.; Garratt, S. A.; Hughes, R. P.; Larichev, R. B.; Smith, J. M.; Ward, A. J.; Willemsen, S.; Zhang, D.; DiPasquale, A. G.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 3474.
- [81] Meiswinkel, A.; Werner, H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2855. Noveski, D.; Braun, T.; Krückemeier, S. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 959. Ehrenkauffer, R. E.; MacGregor, R. R.; Wolf, A. P. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2489. Burgess, C.; Hartley, F. R.; Rogers, D. E. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 35. Zuber, M. *Polish Journal of Chemistry* **1992**, *66*, 433.
- [82] Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *Chem. Commun.* **1991**, 264. Belt, S. T.; Helliwell, M.; Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1429.
- [83] Cockman, R. W.; Ebsworth, E. A. V.; Holloway, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2194. Motoyama, Y.; Y., K.; Nishiyama, H. *Tetrahedron* **2001**, *53*, 853. Grosse, L.; Hoppe, R. *J. Fluorine Chem.* **1986**, *32*, 319. May, S.; Reinsalu, P.; Powell, J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1582. Sunder, W. A.; Wayda, A. L.; Distefano, D.; Falconer, W. E.; Griffiths, J. E. *J. Fluorine Chem.* **1979**, *14*, 299. Kirakosyan, G. A.; Tarasov, V. P. *Koordinatsionnaya Khimiya* **1992**, *18*, 86. Afanas'ev, M. L.; Falaleev, O. V.; Men'shikov, V. V.; Zeer, E. P. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1988**, *303*, 1396. Grosse, L.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 123. Domesle, R.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 102. Shipachev, V. A.; Zemskov, S. V.; Tkachev, S. V. *Koordinatsionnaya Khimiya* **1980**, *6*, 1237. Neokladnova, L. N.; Il'yukevich, L. A. *Khimiya Vysokkh Energii* **1978**, *12*, 507. Wilhelm, V.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 91. Singh, M. M.; Varshavskii, Y. S. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1969**, *14*, 2434. Bartlett, N.; Jha, N. K. *Noble-Gas Compds.* **1963**, *23*. Schmidtke, H. H. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* **1964**, *40*, 96.
- [84] Gil-Rubio, J.; Weberndörfer, B.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1437. Van Gaal, H. L. M.; Van Den Bekerom, F. L. A. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 237.
- [85] Bassindale, A. R.; Baukov, Y. I.; Borbaruah, M.; Glynn, S. J.; Negrebetsky, V. V.; Parker, D. J.; Taylor, P. G.; Turtle, R. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *669*, 154. Veltheer, J. E.; Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12478.
- [86] Usón, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 126.
- [87] Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Guerrero-Leal, J.; Bautista, D. *Organometallics* **2004**, *23*, 4871.
- [88] Kolomeitsev, A.; Bissky, G.; Lork, E.; Movchun, V.; Rusanov, E.; Kirsch, P.; Rösenthaller, G.-V. *Chem. Commun.* **1999**, 1017. Maggiorosa, N.; Tyrra, W.; Naumann, D.; Kirij, N. V.; Yagupolskii, Y. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2252.
- [89] Berger, S.; Braun, S.; Kalinowski, H.-O., *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*. ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1994; Vol. 4.
- [90] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [91] Gorol, M.; Mösch-Zanetti, N. C.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**.
- [92] Gandelmann, M.; Konstantinovski, L.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2595. Padelidakis, V.; Tyrra, W.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 9. Plakhotnik, V. N.; Ernst, L.; Sakhai, P.; Tovmash, N. F.; Schmutzler, R. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *98*, 133.
- [93] Vaska, L. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175.
- [94] Brothers, P. J.; Burrell, A. K.; Clark, G. R.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 615.
- [95] Griffin, T. R.; Cook, D. B.; Haynes, A.; Pearson, J. M.; Monti, D.; Morris, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3029. Feliz, M.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Bo, C. *Organometallics* **2005**, *24*, 5718.
- [96] Booth, B. L.; Haszeldine, R. N.; Perkins, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1847.
- [97] Jarvis, A. C.; Kenmit, R. D. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 415. Mays, M. J.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6629. Mukhedkar, A. J.; Mukhedkar, V. A.; Green, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 3166.
- [98] Hughes, R. P.; Larichev, R. B.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, *21*, 4873.
- [99] Hughes, R. P.; Larichev, R. B.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2003**, *22*, 2134. Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650. Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4240. Jones, W. D.; Chandler, V. L.; Feher, F. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 164. Lefort,

- L.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, 17, 1420. Taw, F. L.; Mellows, H.; White, P. S.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G.; Brookhart, M.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5100. Tedesco, V.; von Philipsborn, W. *Mag. Res. Chem.* **1996**, 34, 373.
- [100] Jones, W. D.; Kuykendall, V. L. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2615.
- [101] Jones, W. D.; Feher, F. J. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2376.
- [102] Klingert, B.; Werner, H. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1450.
- [103] Kang, J. W.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 393.
- [104] Moseley, K.; Kang, J. W.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. A. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 2875.
- [105] Hughes, R. P.; Maddock, S. M.; Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3279. Hughes, R. P.; Maddock, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5988.
- [106] Wakselman, C. *J. Fluorine Chem.* **1992**, 59, 367.
- [107] Bushnell, G. W.; Pidcock, A.; Smith, M. A. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 572.
- [108] Yokozeki, A.; Bauer, S. H. *Top. Curr. Chem.* **1973**, 53, 71.
- [109] Hughes, R. P.; Smith, J. M.; Liable-Sands, L. M.; Concolino, T. E.; Lam, K.-C.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 873.
- [110] Cambridge Structural Database, v., May 2007.
- [111] Purcell, K. F.; Kotz, J. C., *Inorganic Chemistry*. Holt-Saunders: Philadelphia, 1977.
- [112] Bent, H. A. *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [113] Circu, V.; Fernandes, M. A.; Carlton, L. *Polyhedron* **2002**, 21, 1775.
- [114] Deydier, E.; Menu, M.-J.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; Simard, M.; Beauchamp, A. L.; Brewer, J. C.; Gray, H. B. *Organometallics* **1996**, 15, 1166. Hay-Motherwell, R. S.; Koschmieder, S. U.; Wilkinson, G.; Hussain-Bates, B.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2821. Jones, W. D.; Hessel, E. T. *Organometallics* **1990**, 9, 718. Werner, H.; Schwab, P.; Heinemann, A.; Steinert, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 207. Yamamoto, Y.; Katsuyuki, A.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1681.
- [115] Lutz, M. *Acta Crystallogr. E* **2001**, 57, o1136.
- [116] Becker, P.; Coppens, P.; Ross, F. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7604.
- [117] Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [118] Rossi, A. R.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 365.
- [119] Chen, Y.; Hartmann, M.; Frenking, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 985.
- [120] Chen, J.; Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 55.
- [121] Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F. *Organometallics* **1990**, 9, 2283. Mantovani, L.; Cecon, A.; Gambaro, A.; Santi, S.; Ganis, P.; Venzo, A. *Organometallics* **1997**, 16, 2682. Yoshida, T.; Okano, T.; Otsuka, S.; Miura, I.; Kubota, T.; Kafuku, K.; Nakatsu, K. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 100, 7.
- [122] Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 137. Bruce, M. I.; Hambley, T. W.; Snow, M. R.; Swincer, G. J. *Organomet. Chem.* **1982**, 235, 105.
- [123] Ryan, R. R.; Eller, P. G.; Kubas, G. J. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 797.
- [124] Kubas, G. J.; Ryan, R. R. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 47, 131.
- [125] Eller, P. G.; Ryan, R. R. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 142. Lindner, E.; Keppeler, B.; Fawzi, R.; Steinmann, M. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1103. Muir, K. W.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1921. Kubas, G. J.; Ryan, R. R. *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, 6, 295.
- [126] Argouach, G.; Samuel, O.; Riant, O.; Daran, J. C.; Kagan, H. B. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2893. Lindner, E.; Wang, Q.; Mayer, H. A.; Fawzi, R.; Steinmann, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 289. McGinnety, J. A.; Payne, N. C.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6301. Nolte, M. J.; Singleton, E. *Acta Crystallogr. B* **1975**, 31, 2223. Nolte, M. J.; Singleton, E. *Acta Crystallogr. B* **1976**, 32, 1410. Osakada, K.; Hataya, K.; Yamamoto, T. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2360. Paneque, M.; Sirol, S.; Trujillo, M.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ruiz, C.; Malbosc, F.; Serra-Le Berre, C.; Kalck, P.; Etienne, M.; Daran, J. C. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3868. Vigalok, A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **1996**, 1673. Ahijado, M.; Braun, T.; Noveski, D.; Kocher, N.; Neumann, B.; Stalke, D.; Stammler, H.-G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6947.
- [127] Bennet, M. J.; Donaldson, P. B. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1581. Takahashi, Y.; Hashimoto, M.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-ora, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3074.

- Takahashi, Y.; Hashimoto, M.; Hikichi, S.; Moro-ora, Y.; Akita, M. *Inorg Chim. Acta* **2004**, 357, 1711.
- [128] Bianchini, C.; Mealli, C.; Meli, A.; Proserpio, D. M.; Peruzzini, M.; Vizza, F. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C6. Ghilardi, C. A.; Midolini, S.; Moneti, S.; Orlandini, A.; Scapacci, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3371.
- [129] Valentine, J. S. *Chem. Rev.* **1973**, 73, 235.
- [130] Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [131] Steiner, T.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1998**, 891. Steiner, T. *Angew Chem Int Ed* **2002**, 41, 48.
- [132] Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651. Magistrato, A.; Pregosin, P. S.; Albinati, A.; Rothlisberger, U. *Organometallics* **2001**, 20, 4178.
- [133] Adamson, G. W.; Daly, J. J.; Forster, D. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, C17. Dilworth, J. R.; Morales, D.; Zheng, Y. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3007. Moloy, K. G.; Petersen, J. L. *Organometallics* **1995**, 14, 2931. Rizkallah, P. J.; Maginn, S. J.; Harding, M. M. *Acta Crystallogr. B* **1990**, 46, 193. Thomas, C. M.; Neels, A.; Staeckli-Evans, H.; Suss-Fink, G. *Eur. J. Inorg Chem.* **2001**, 3005.
- [134] Churchill, M. R. *Inorg Chem.* **1965**, 4, 1734.
- [135] Hughes, R. P.; Kovacic, I.; Lindner, D. C.; Smith, J. M.; Willemsen, S.; Zhang, D.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2001**, 20, 3190.
- [136] Burrell, A. K.; Clark, G. R.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 261. Rosevear, D. T.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 164.
- [137] Appleton, T. G.; Berry, R. D.; Hall, J. R.; Neale, D. W. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 249. Clark, G. R.; Hoskins, S. V.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, C9. Greene, T. R.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 245.
- [138] Richmond, T. G.; Shriver, D. F. *Organometallics* **1984**, 3, 305.
- [139] Crabtree, R. H.; Peris-Fajarnés, E. V., *Química Organometálica de los metales de transición*. Publicacions de la Universitat Jaume I: Castelló de la Plana, 1997.
- [140] Vicente, J.; Arcas, A.; Fernández-Hernández, J. M.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Organometallics* **2005**, 24, 2516.
- [141] Hughes, R. P.; Trujillo, H. A.; Egan, J. W.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2261. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed. Wiley-Interscience: New York, 1970. Suzuki, H.; Matsuura, S.; Moro-ora, Y.; Ikawa, T. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 247.
- [142] Harris, R. O.; Powell, J.; Walker, A.; Yanoff, P. V. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 141, 217. Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Organometallics* **1998**, 17, 3152. Nakamura, A.; Tatsuno, Y.; Otsuka, S. *Inorg Chem.* **1972**, 11, 2058. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Cingolani, A.; Bianchini, G.; Drozdov, A.; Vertlib, V.; Troyanov, S. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 651, 5. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Pettinari, R.; Pizzabiocca, A.; Drozdov, A.; Troyanov, S. I.; Vertlib, V. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 216.
- [143] Foris, A. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, 534. Schorn, C.; Naumann, D.; Scherer, H.; Hahn, J. J. *Fluorine Chem.* **2001**, 107, 159.
- [144] Vrieze, K.; Volger, H. C.; Praat, A. P. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 14, 185. Vrieze, K.; Volger, H. C.; Praat, A. P. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, 195.
- [145] Rice, D. P.; Osborn, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, C84.
- [146] Shapley, J. R.; Osborn, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 305.
- [147] Brisdon, A. K.; Crossley, I. R.; Pritchard, R. G.; Warren, J. E. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4748.
- [148] Archibald, S. J.; Braun, T.; Gaunt, J. A.; Hobson, J. E.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2013. Roe, D. C.; Marshall, W. J.; Davidson, F.; Soper, P. D.; Grushin, V. V. *Organometallics* **2000**, 19, 45. Jasim, N. A.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8685. Jasim, N. A.; Perutz, R. N.; Foxon, S. P.; Walton, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1676.

ANEXO III: DATOS CRISTALOGRAFICOS

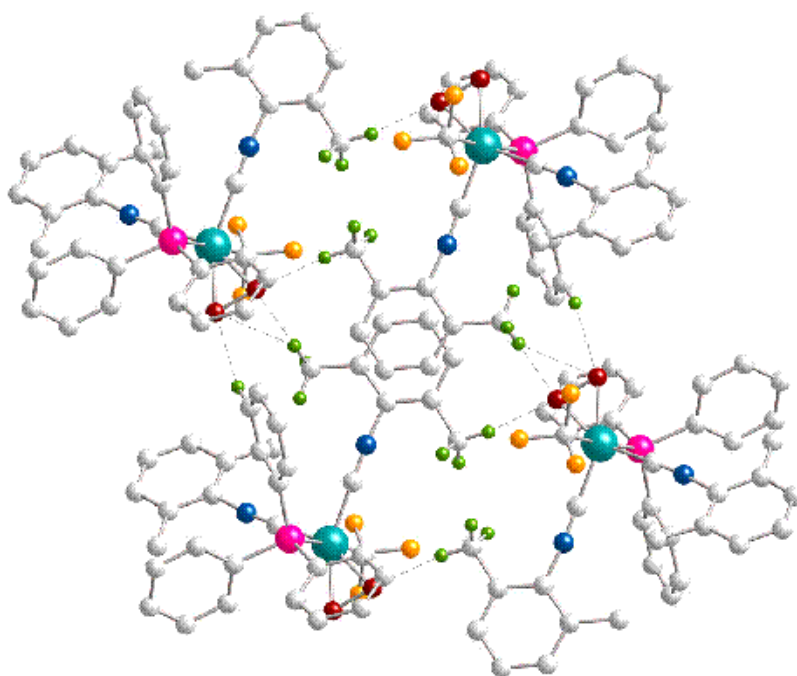


Tabla VI.1: Datos cristalográficos y de refinamiento de las estructuras resueltas mediante difracción de rayos X.

| | 3a | 7a | 9a | 11 | 12 | 13 |
|---------------------------------|--|--|--|---|---|--|
| Empirical formula | C ₂₇ H ₂₇ F ₃ PRh | C ₃₇ H ₃₃ F ₃ N ₂ PRh | C ₄₆ H ₄₂ F ₃ N ₃ PRh | C ₄₇ H ₃₅ D ₆ F ₃ N ₂ O ₃ PRh | C ₄₄ H ₃₅ Cl ₂ F ₃ N ₆ PRh | C ₃₇ H ₃₃ F ₃ N ₂ O ₂ PRhS |
| Formula weight | 542.37 | 696.53 | 827.71 | 878.70 | 909.56 | 760.59 |
| Temperature | 173(2) K | 173(2) K | 173(2) K | 100(2) K | 100(2) K | 100(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic | Monoclinic | Triclinic | Triclinic | Monoclinic | Monoclinic |
| Space group | P-1 | P2(1)/n | P-1 | P-1 | P 2(1)/c | P 2(1)/n |
| Unit cell dimensions | a = 11.8239(5) Å b = 13.0316(7) Å c = 15.0851(9) Å β = 99.544(4)° α = 92.237(5)° γ = 90.658(4)° | a = 15.9615(9) Å b = 11.1136(9) Å c = 19.4852(12) Å α = 90° β = 112.700(4)° γ = 90° | a = 11.4854(6) Å b = 12.1920(5) Å c = 15.3971(6) Å α = 107.118(3)° β = 93.460(4)° γ = 101.193(4)° | a = 9.4633(4) Å b = 14.5730(6) Å c = 14.9666(6) Å α = 86.404(2)° β = 83.216(2)° γ = 81.008(2)° | a = 18.6130(8) Å b = 10.1753(4) Å c = 21.6122(11) Å α = 90° β = 95.826(2)° γ = 90° | a = 11.9599(6) Å b = 18.4790(9) Å c = 15.7470(7) Å α = 90° β = 92.871(2)° γ = 90° |
| Volume | 2290.1(2) Å ³ | 3188.7(4) Å ³ | 2005.4(2) Å ³ | 2022.32(14) Å ³ | 4072.1(3) Å ³ | 3475.8(3) Å ³ |
| Z | 4 | 4 | 2 | 2 | 4 | 4 |
| Density (calculated) | 1.573 Mg/m ³ | 1.451 Mg/m ³ | 1.371 Mg/m ³ | 1.443 Mg/m ³ | 1.484 Mg/m ³ | 1.453 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.853 mm ⁻¹ | 0.632 mm ⁻¹ | 0.515 mm ⁻¹ | 0.520 mm ⁻¹ | 0.644 mm ⁻¹ | 0.649 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1104 | 1424 | 852 | 896 | 1848 | 1552 |
| Crystal size | 0.48 x 0.42 x 0.34 mm ³ | 0.46 x 0.37 x 0.18 mm ³ | 0.60 x 0.52 x 0.37 mm ³ | 0.35 x 0.32 x 0.20 mm ³ | 0.26 x 0.14 x 0.14 mm ³ | 0.36 x 0.29 x 0.18 mm ³ |
| Theta range for data collection | 3.10 to 25.00° | 3.14 to 25.00° | 3.14 to 25.00° | 1.93 to 28.17° | 1.89 to 26.37° | 1.70 to 26.37° |
| Index ranges | -14 ≤ h ≤ 14 | -17 ≤ h ≤ 18 | 0 ≤ h ≤ 13 | -12 ≤ h ≤ 12 | -23 ≤ h ≤ 23 | -14 ≤ h ≤ 14 |

| | | | | | | |
|-----------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Reflections collected | -15<=k<=15 | -13<=k<=4 | -13<=k<=13 | -18<=k<=18 | -12<=k<=12 | -23<=k<=23 |
| Independent reflections | -17<=l<=5 | -23<=l<=0 | -18<=l<=18 | -19<=l<=18 | -27<=l<=27 | -19<=l<=19 |
| Completeness to theta = 26.00° | 11116 | 7818 | 7335 | 23736 | 44003 | 37871 |
| Absorption correction | 8040 [R(int) = 0.0145] | 5591 [R(int) = 0.0296] | 6957 [R(int) = 0.0110] | 9081 [R(int) = 0.0201] | 8303 [R(int) = 0.0615] | 7106 [R(int) = 0.0290] |
| Max. and min. transmission | - | - | - | 99.4 % | 99.7 % | 100.0 % |
| Refinement method | Psi-scans | Psi-scans | Psi-scans | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents |
| Data / restraints / parameters | 0.78749 and 0.75721 | 0.84257 and 0.82118 | 0.85121 and 0.82668 | 0.9032 and 0.8390 | 0.9152 and 0.8504 | 0.8922 and 0.8000 |
| Goodness-of-fit on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | 8040 / 508 / 577 | 5591 / 43 / 394 | 6957 / 465 / 487 | 9081 / 48 / 518 | 8303 / 40 / 518 | 7106 / 40 / 431 |
| R indices (all data) | 1.066 | 0.999 | 1.061 | 1.084 | 1.103 | 1.157 |
| Largest diff. peak and hole | R1 = 0.0211, wR2 = 0.0507 | R1 = 0.0361, wR2 = 0.0825 | R1 = 0.0283, wR2 = 0.0783 | R1 = 0.0290, wR2 = 0.0716 | R1 = 0.0490, wR2 = 0.1093 | R1 = 0.0294, wR2 = 0.0702 |
| | R1 = 0.0269, wR2 = 0.0520 | R1 = 0.0522, wR2 = 0.0868 | R1 = 0.0314, wR2 = 0.0796 | R1 = 0.0301, wR2 = 0.0724 | R1 = 0.0606, wR2 = 0.1147 | R1 = 0.0307, wR2 = 0.0709 |
| | 0.318 and -0.313 e.Å ⁻³ | 1.159 and -0.618 e.Å ⁻³ | 0.504 and -0.525 e.Å ⁻³ | 0.568 and -0.618 e.Å ⁻³ | 1.296 and -0.823 e.Å ⁻³ | 0.572 and -0.263 e.Å ⁻³ |

$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ para reflexiones con $I > 2\sigma(I)$; $wR2 = \left[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum [w(F_o^2)]^2 \right]^{1/2}$ para todas las reflexiones; $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$, donde $P = (2F_o^2 + F_c^2)/3$ y a y b son constantes establecidas por el programa.

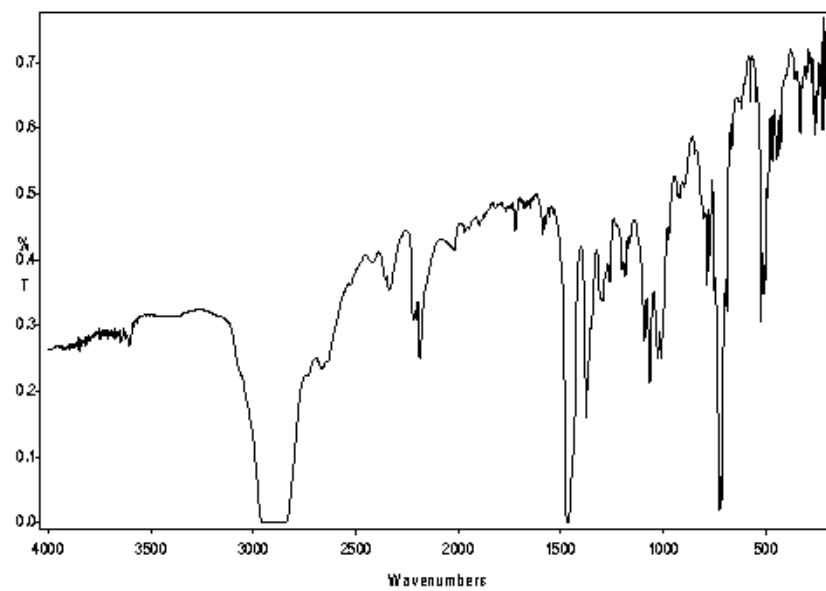
Tabla VI.1: (Continuación).

| | 18a | 20a | 23 | 25 | 29 | 35a |
|---------------------------------|---|---|---|--|--|---|
| Empirical formula | C ₄₁ H ₃₉ F ₃ OP ₃ Rh | C ₃₈ H ₃₃ Cl ₂ F ₃ N ₂ O ₂ PRh | C ₄₈ H ₃₈ Cl ₆ F ₂₄ I ₂ N ₄ Rh ₂ | C ₄₂ H ₄₅ F ₃ I ₂ P ₃ Rh | C ₂₉ H ₃₄ F ₇ INP ₂ Rh | C ₂₆ H ₂₉ D ₆ F ₃ PRh |
| Formula weight | 800.54 | 813.46 | 1799.14 | 1056.40 | 821.32 | 538.42 |
| Temperature | 100(2) K | 100(2) K | 100(2) K | 100(2) K | 100(2) K | 100(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å | 0.71073 Å |
| Crystal system | Orthorhombic | Monoclinic | Monoclinic | Monoclinic | Triclinic | Orthorhombic |
| Space group | Pbca | P2(1)/c | C2/c | P2(1)/n | P-1 | Pbca |
| Unit cell dimensions | a = 19.3065(11) Å b = 10.2522(5) Å c = 37.1457(18) Å α = 90° β = 90° γ = 90° | a = 17.8190(8) Å b = 9.5009(5) Å c = 21.6317(10) Å α = 90° β = 103.8090(10)° γ = 90° | a = 29.9171(14) Å b = 16.2557(7) Å c = 12.9824(6) Å α = 90° β = 95.397(2)° γ = 90° | a = 10.2462(7) Å b = 17.9511(12) Å c = 22.2871(15) Å α = 90° β = 99.995(2)° γ = 90° | a = 11.4084(5) Å b = 11.6334(5) Å c = 13.1497(6) Å α = 88.019(2)° β = 76.668(2)° γ = 69.908(2)° | a = 14.1357(11) Å b = 12.1826(9) Å c = 28.534(2) Å α = 90° β = 90° γ = 90° |
| Volume | 7352.4(7) Å ³ | 3556.3(3) Å ³ | 6285.7(5) Å ³ | 4037.1(5) Å ³ | 1592.92(12) Å ³ | 4913.8(6) Å ³ |
| Z | 8 | 4 | 4 | 4 | 2 | 8 |
| Density (calculated) | 1.446 Mg/m ³ | 1.519 Mg/m ³ | 1.901 Mg/m ³ | 1.738 Mg/m ³ | 1.712 Mg/m ³ | 1.456 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.642 mm ⁻¹ | 0.728 mm ⁻¹ | 1.871 mm ⁻¹ | 2.115 mm ⁻¹ | 1.667 mm ⁻¹ | 0.794 mm ⁻¹ |
| F(000) | 3280 | 1656 | 3472 | 2080 | 812 | 2224 |
| Crystal size | 0.31 x 0.27 x 0.17 mm ³ | 0.19 x 0.16 x 0.10 mm ³ | 0.33 x 0.12 x 0.10 mm ³ | 0.35 x 0.12 x 0.10 mm ³ | 0.26 x 0.15 x 0.15 mm ³ | 0.19 x 0.10 x 0.04 mm ³ |
| Theta range for data collection | 2.32 to 29.09° | 1.94 to 28.17° | 2.08 to 26.37° | 1.86 to 28.22° | 1.59 to 28.18° | 2.03 to 28.21° |
| Index ranges | -26 ≤ h ≤ 26 -13 ≤ k ≤ 13 -50 ≤ l ≤ 50 | -22 ≤ h ≤ 22 -12 ≤ k ≤ 12 -27 ≤ l ≤ 27 | -37 ≤ h ≤ 37 -20 ≤ k ≤ 20 -16 ≤ l ≤ 16 | -13 ≤ h ≤ 13 -22 ≤ k ≤ 23 -29 ≤ l ≤ 29 | -14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 17 | -18 ≤ h ≤ 18 -15 ≤ k ≤ 15 -37 ≤ l ≤ 36 |

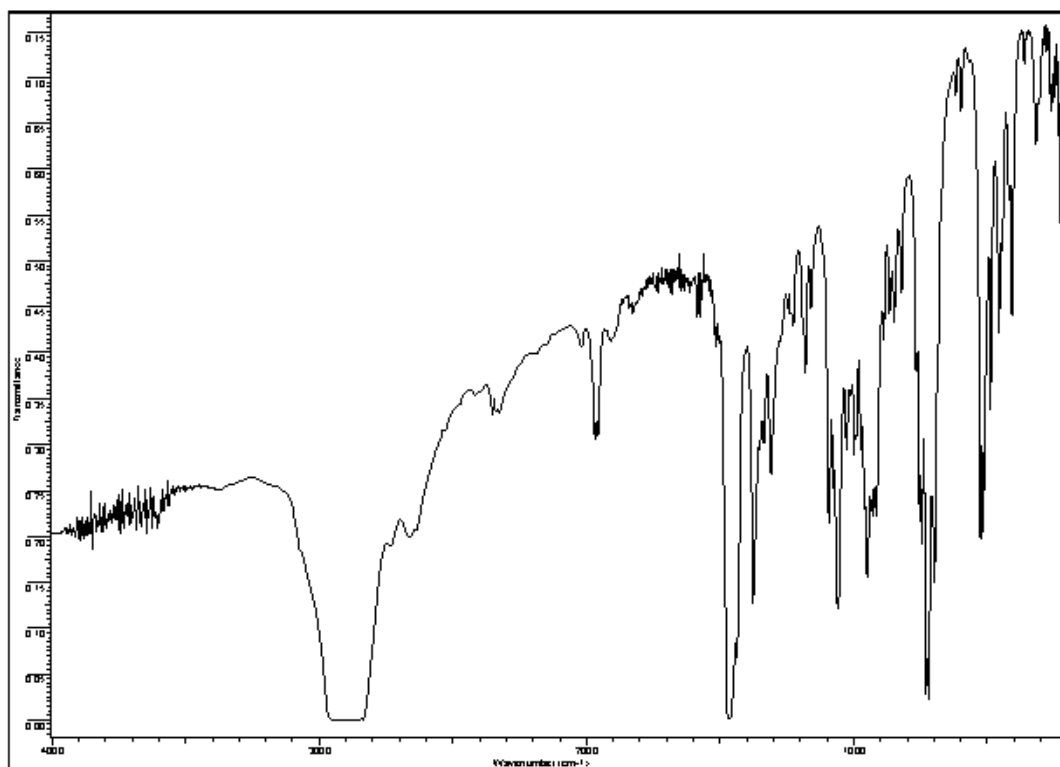
| | | | | | | |
|-----------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Reflections collected | 86841 | 39930 | 34138 | 46031 | 18039 | 53916 |
| Independent reflections | 9488 [R(int) = 0.0396] | 8153 [R(int) = 0.0277] | 6429 [R(int) = 0.0213] | 9381 [R(int) = 0.0219] | 7093 [R(int) = 0.0154] | 5820 [R(int) = 0.0740] |
| Completeness to theta = 26.00° | 99.9 % | 94.6 % | 100.0 % | 100.0 % | 98.2 % | 100.0 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.8987 and 0.8257 | 0.9307 and 0.8741 | 0.8350 and 0.5772 | 0.8163 and 0.5248 | 0.7881 and 0.6711 | 0.9689 and 0.8638 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 9488 / 0 / 445 | 8153 / 40 / 446 | 6429 / 21 / 386 | 9381 / 0 / 491 | 7093 / 0 / 377 | 5820 / 0 / 288 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.113 | 1.214 | 1.030 | 1.153 | 1.066 | 1.327 |
| Final R indices [I > 2sigma(I)] | R1 = 0.0352, wR2 = 0.0821 | R1 = 0.0476, wR2 = 0.1008 | R1 = 0.0443, wR2 = 0.1050 | R1 = 0.0320, wR2 = 0.0742 | R1 = 0.0191, wR2 = 0.0469 | R1 = 0.0618, wR2 = 0.1070 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0416, wR2 = 0.0849 | R1 = 0.0506, wR2 = 0.1023 | R1 = 0.0468, wR2 = 0.1069 | R1 = 0.0335, wR2 = 0.0750 | R1 = 0.0201, wR2 = 0.0474 | R1 = 0.0752, wR2 = 0.1110 |
| Largest diff. peak and hole | 1.289 and -0.354 e.Å ⁻³ | 0.907 and -0.996 e.Å ⁻³ | 2.157 and -2.109 e.Å ⁻³ | 2.457 and -0.433 e.Å ⁻³ | 0.510 and -0.470 e.Å ⁻³ | 0.990 and -1.556 e.Å ⁻³ |

$R1 = \sum \frac{||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ para reflexiones con $I > 2\sigma(I)$; $wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)]^2} \right]^{1/2}$ para todas las reflexiones; $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$, donde $P = (2F_o^2 + F_c^2)/3$ y a y b son constantes establecidas por el programa.

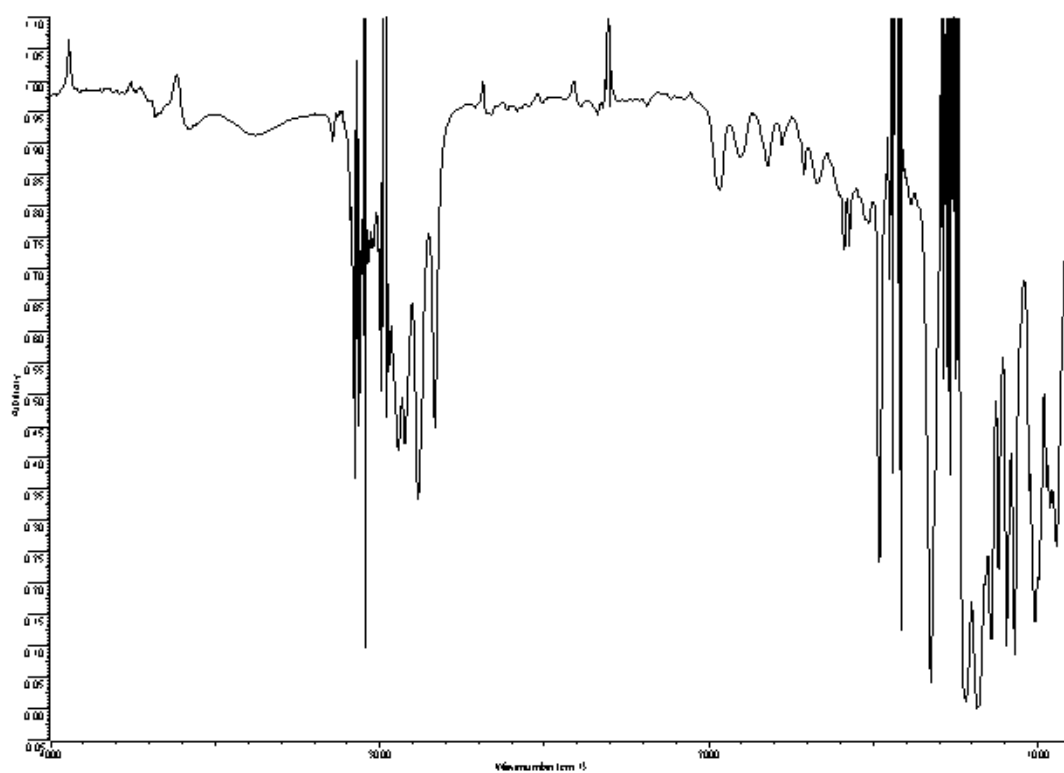
ANEXO II: ESPECTROS DE IR



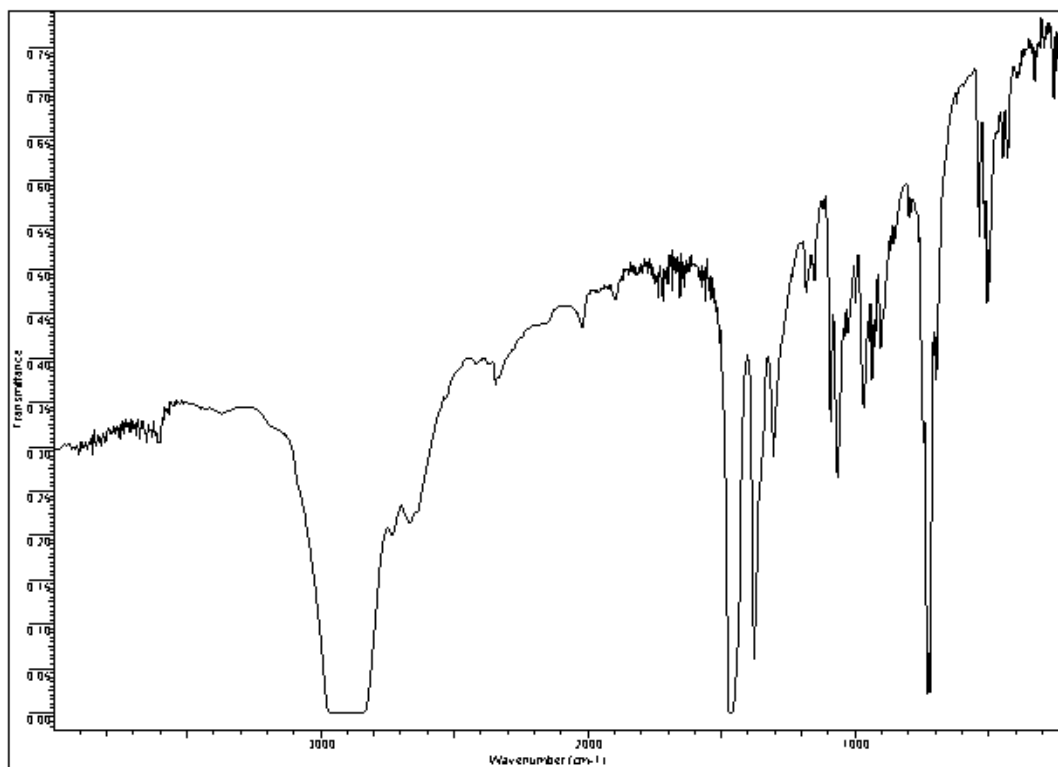
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3a**) (*Nujol*, *PE*)



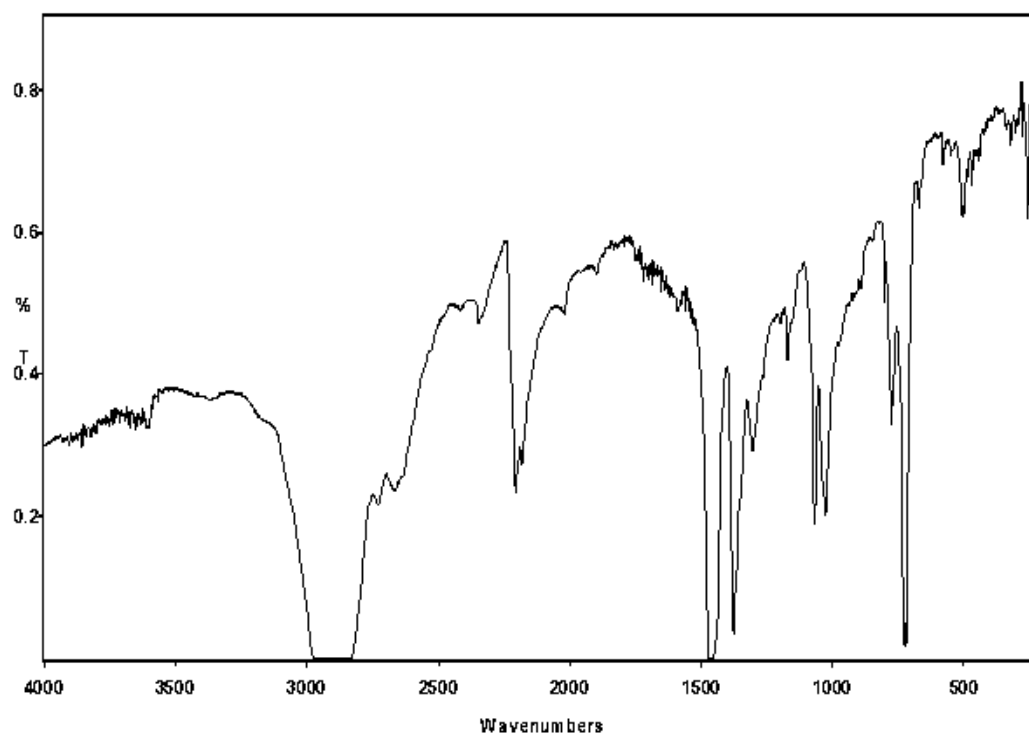
- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3c**) (CH_2Cl_2)



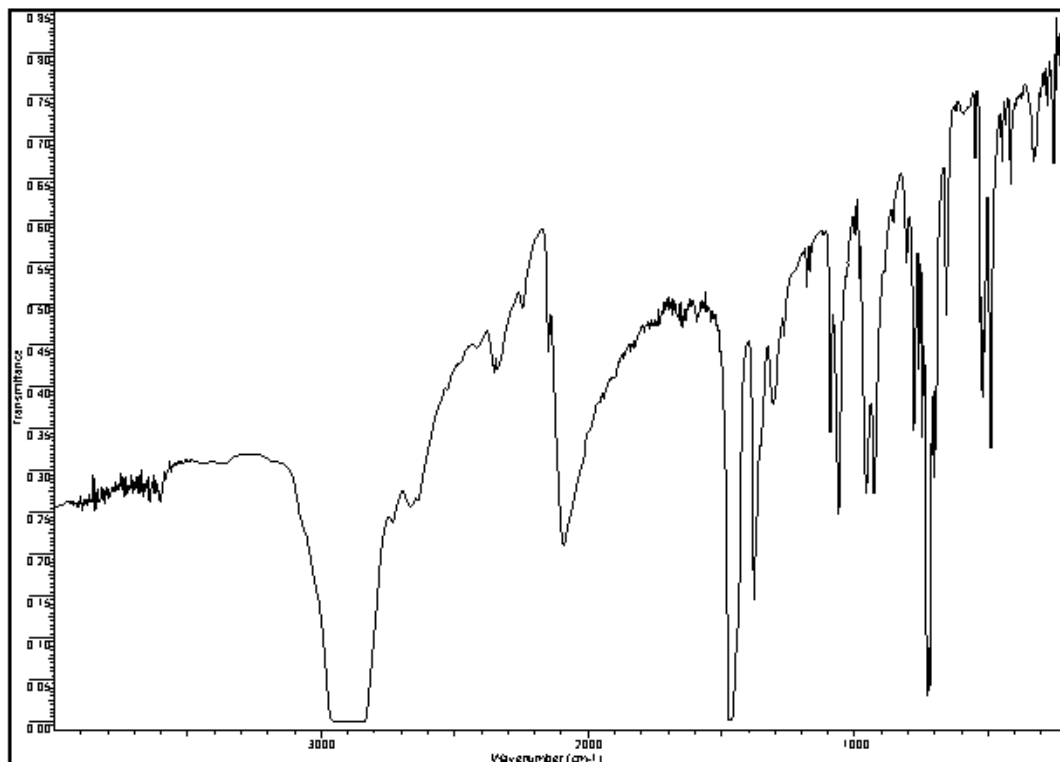
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{NBD})(\text{PPh}_3)]$ (**4**) (*Nujol, PE*)



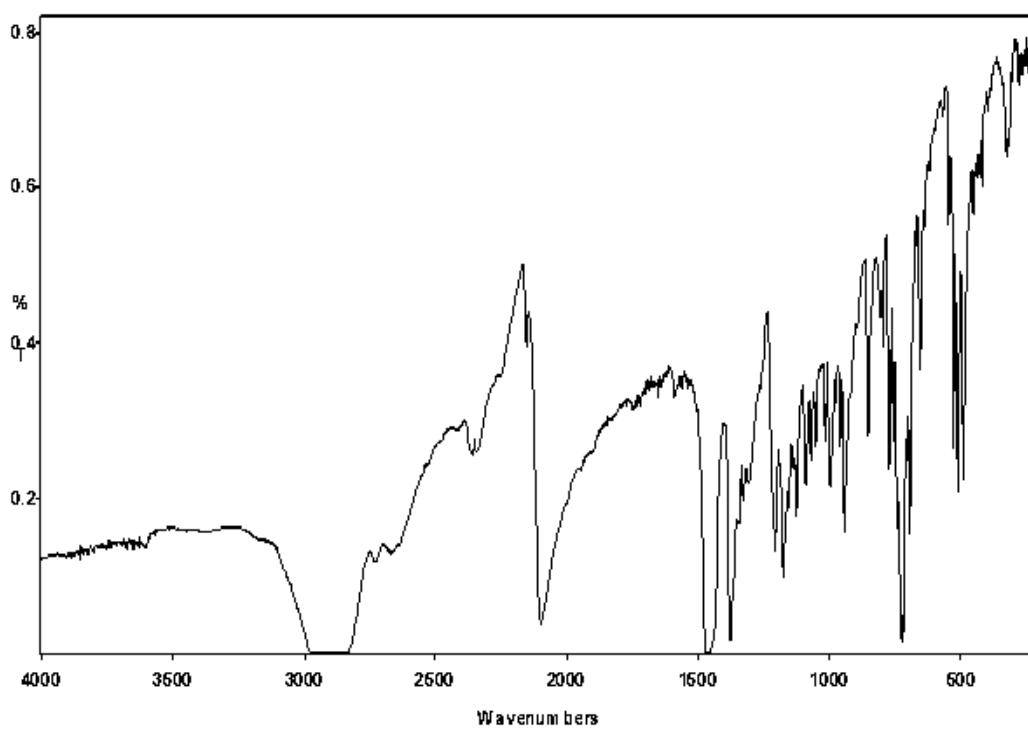
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**) (*Nujol, PE*)



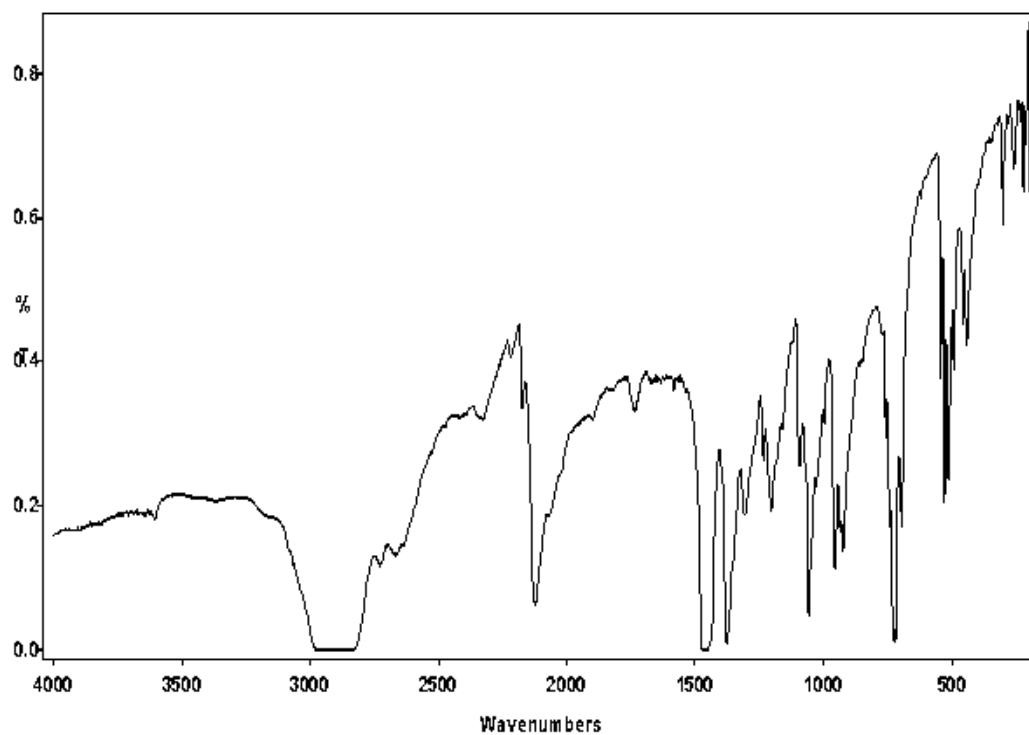
- *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (7a) (Nujol, PE)



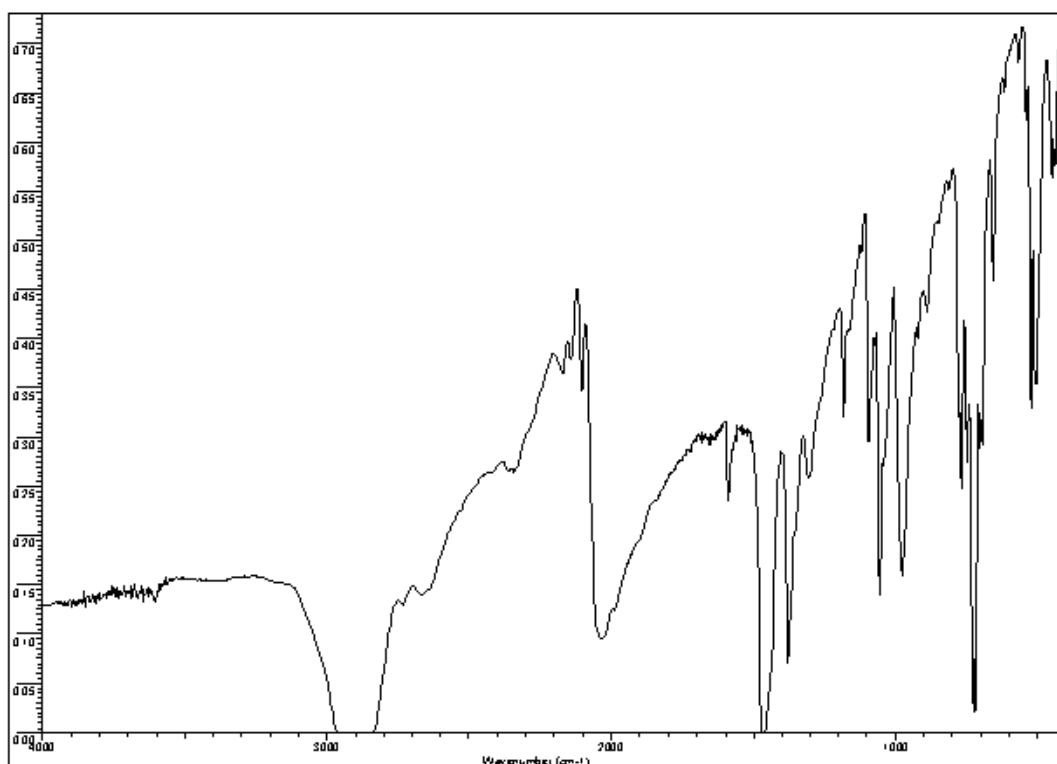
- *trans*-[Rh(*n*-C₃F₇)(CNXy)₂(PPh₃)] (7c) (Nujol, PE)



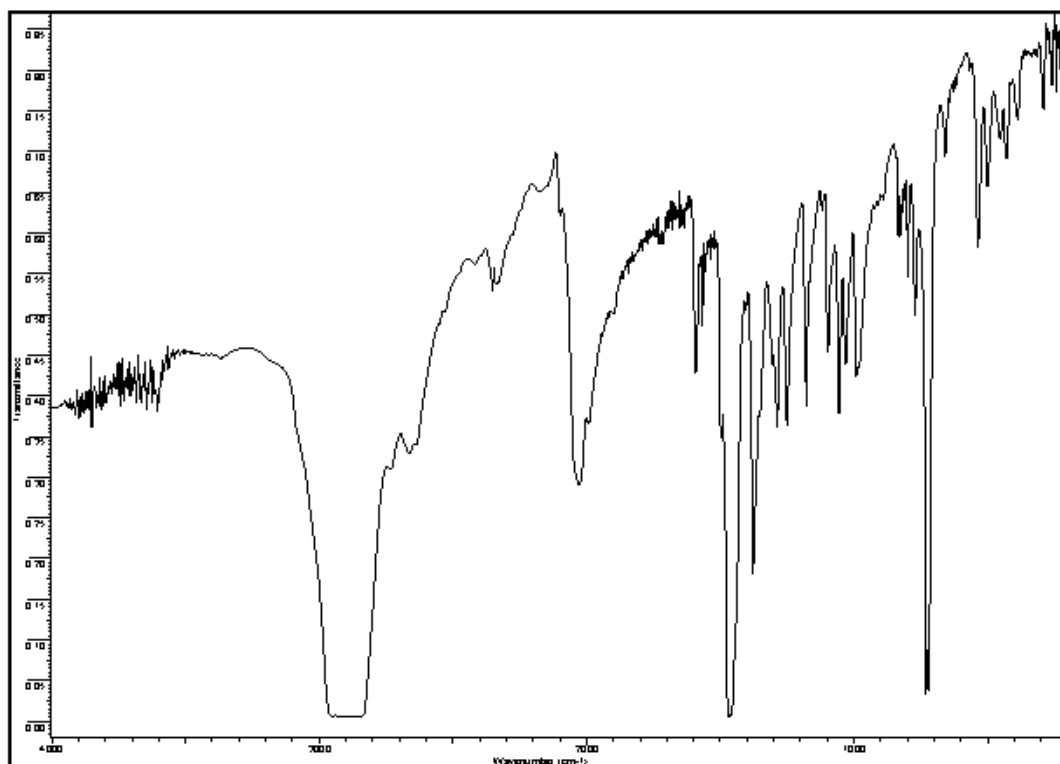
- *trans*-[Rh(CF₃)(CNt-Bu)₂(PPh₃)] (**7d**) (*Nujol, PE*)



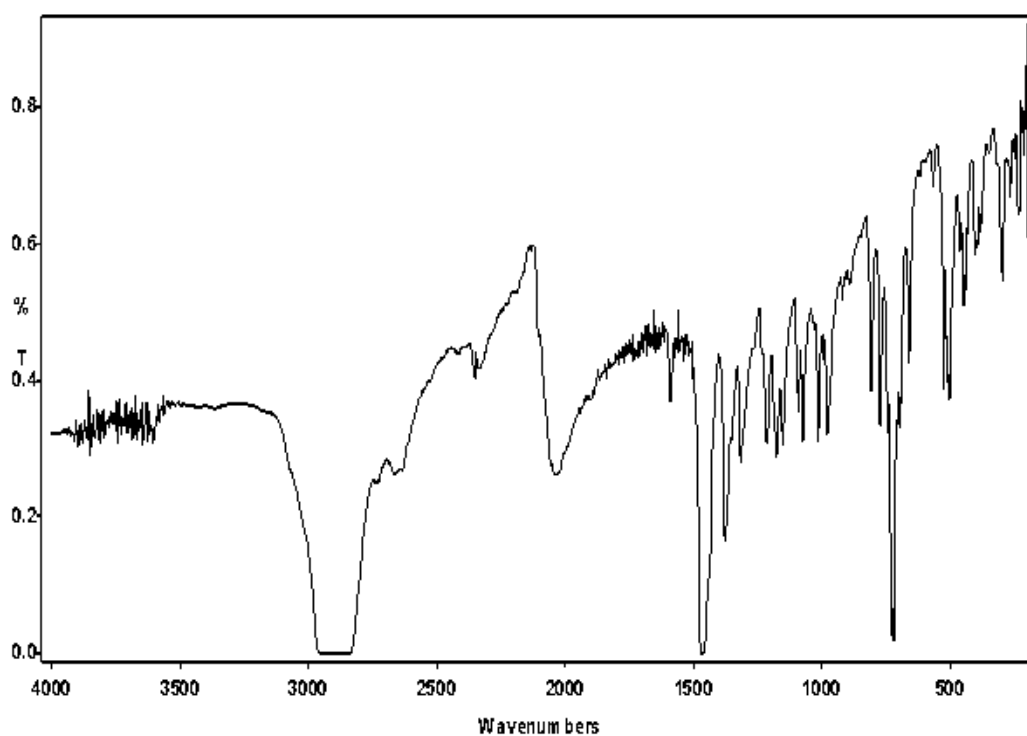
- [Rh(CF₃)(CNXy)₃(PPh₃)] (**9a**) (*Nujol, PE*)



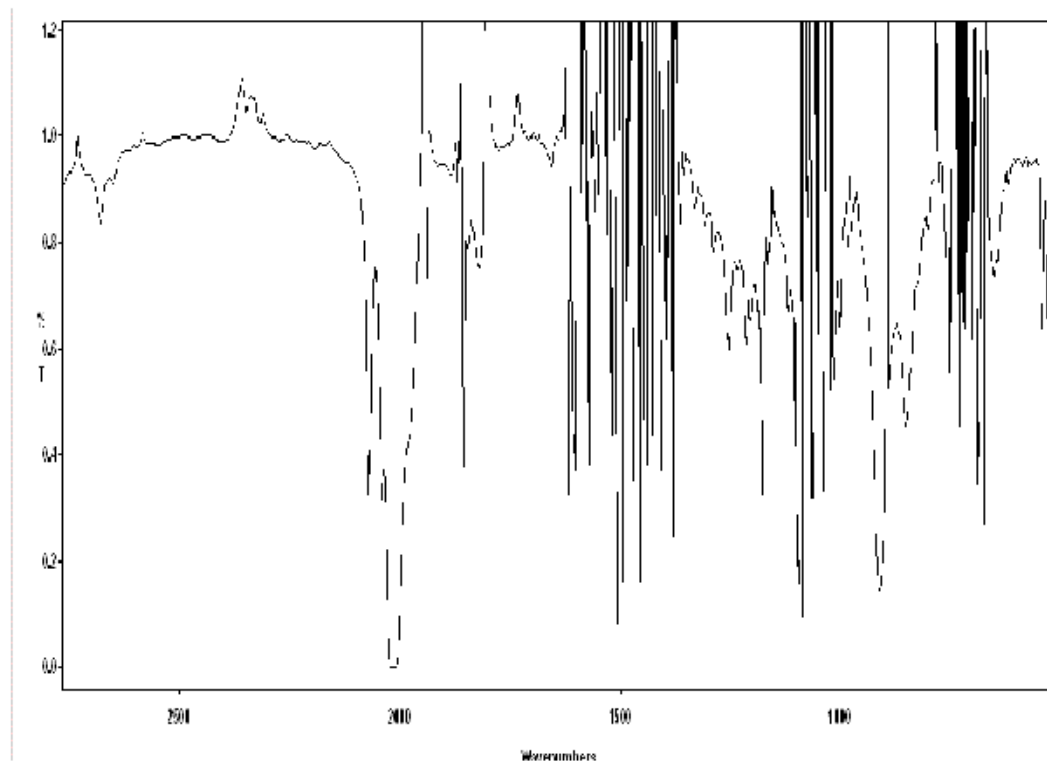
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-4})_3\}]$ (**9b**) (*Nujol, PE*)



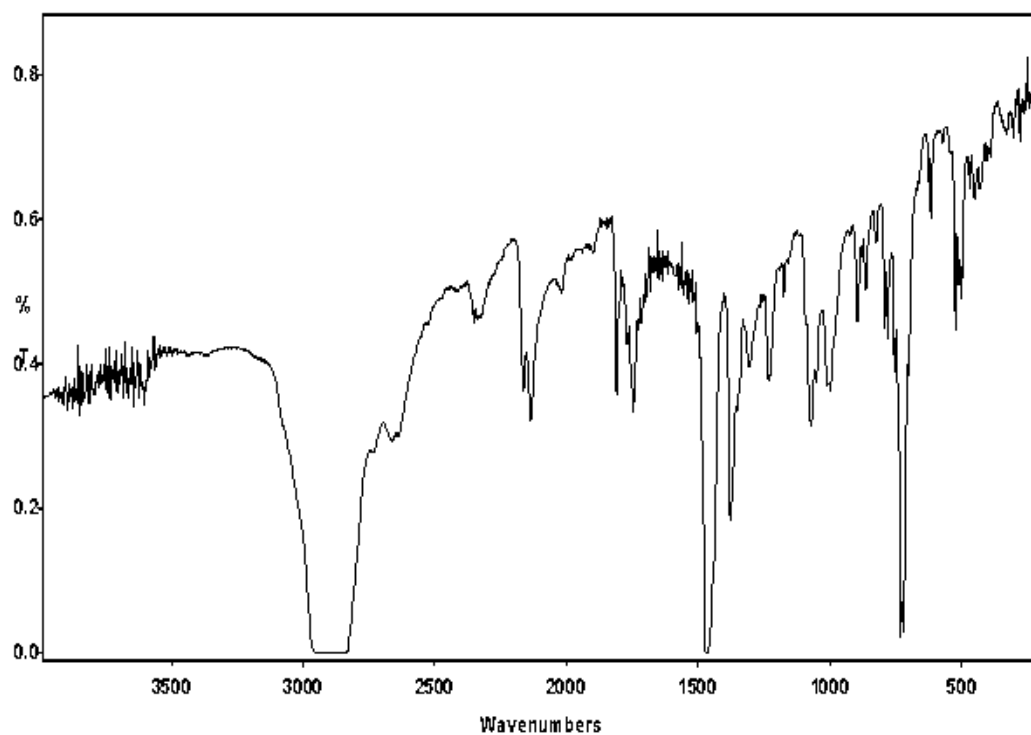
- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9c**) (*Nujol, PE*)



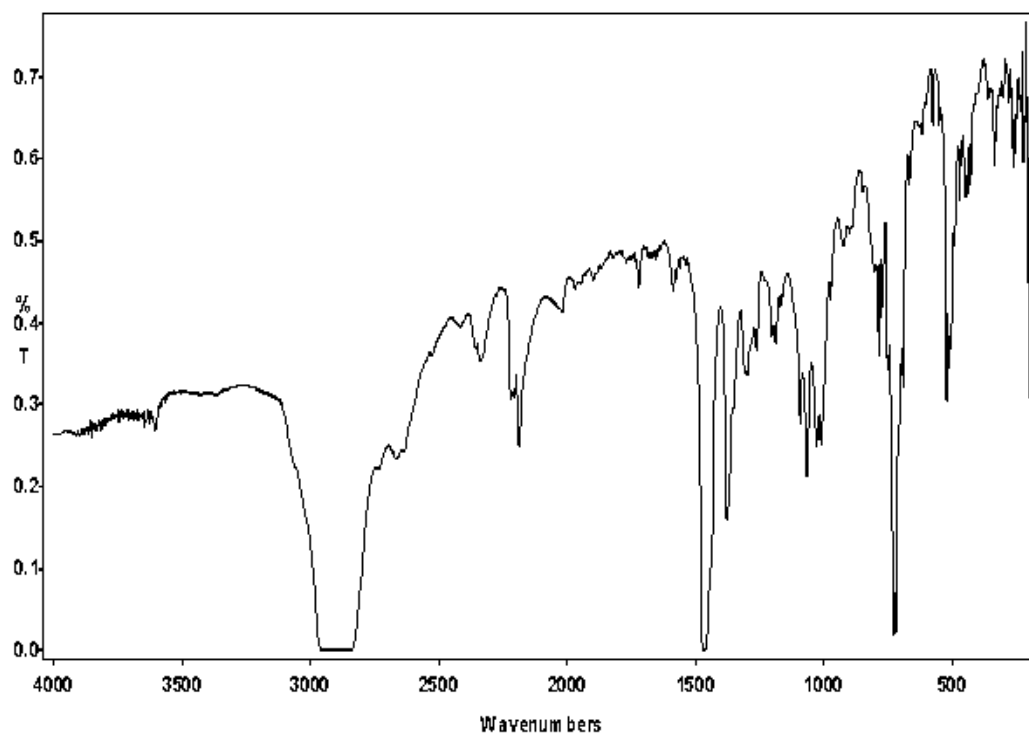
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ (**10**) (*Tolueno*)



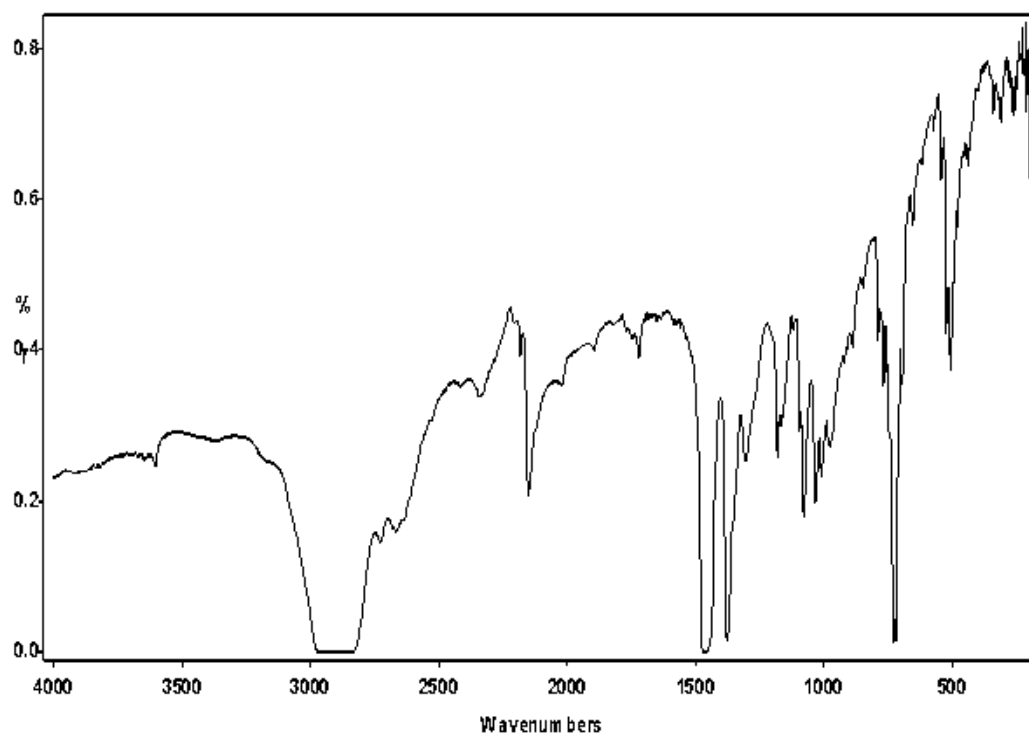
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{MA})]$ (**11**) (*Nujol, PE*)



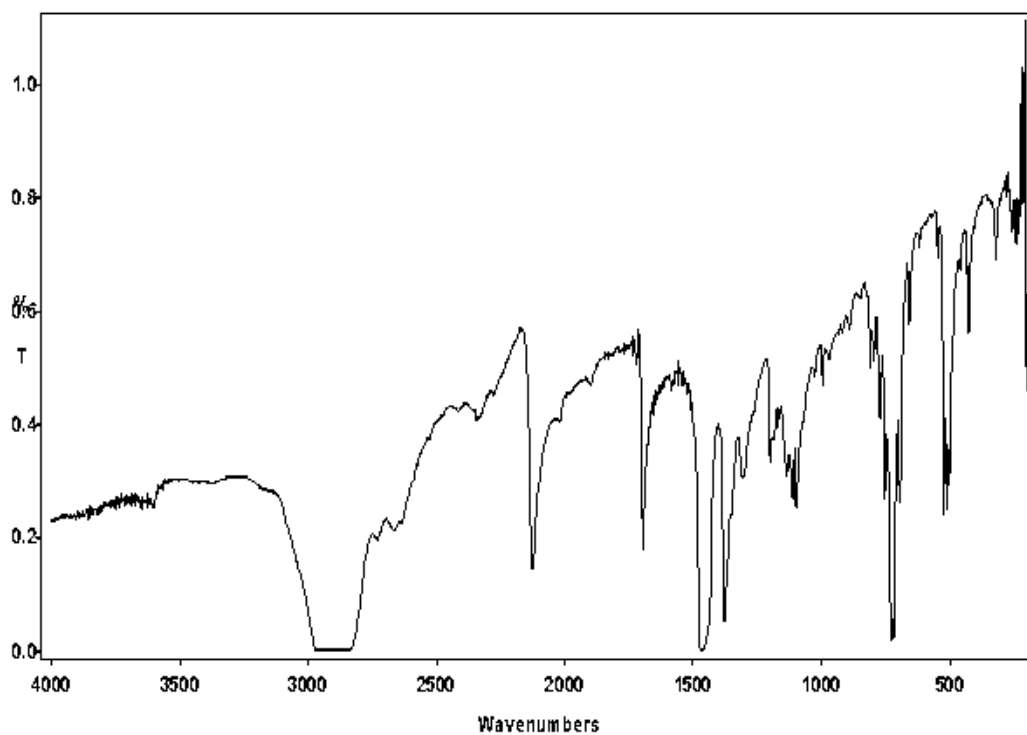
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{TCNE})]$ (**12**) (*Nujol, PE*)



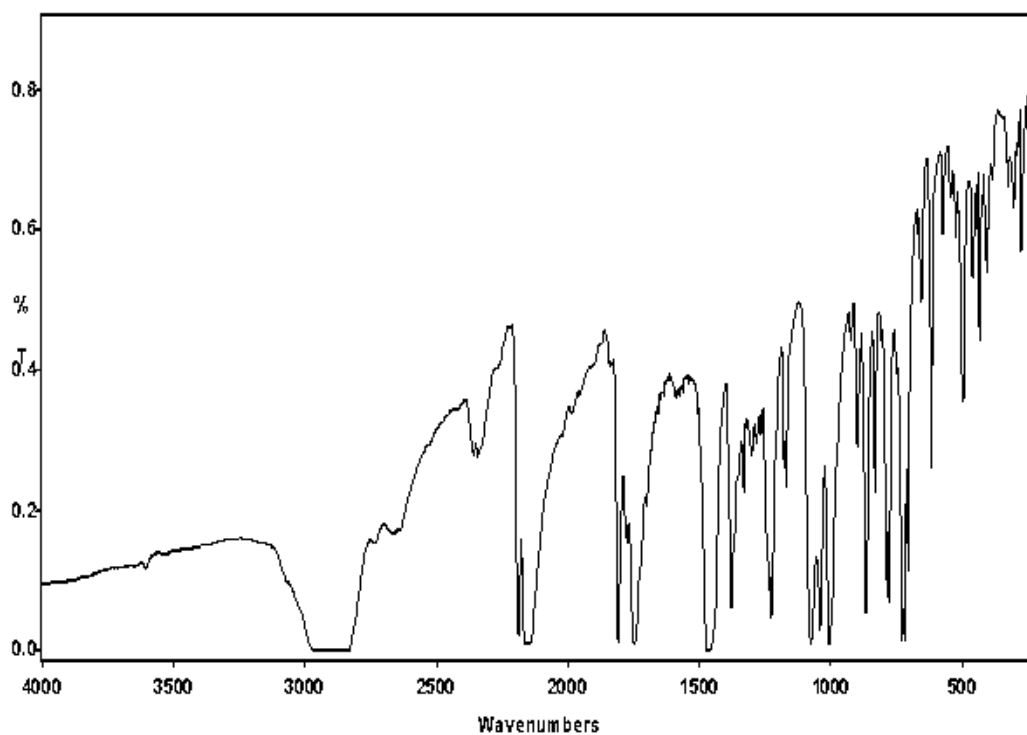
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{SO}_2)]$ (**13**) (*Nujol, PE*)



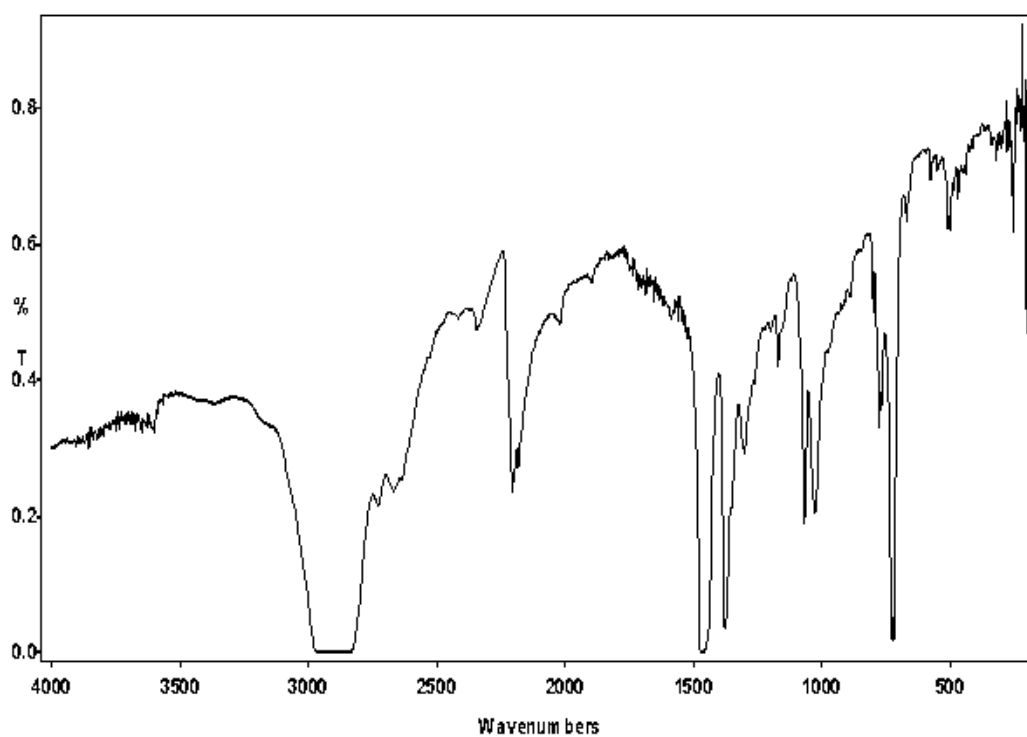
- $[\text{Rh}(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)_2]^+(\text{CF}_3\text{CO}_2)^-$ (**15**) (*Nujol, PE*)



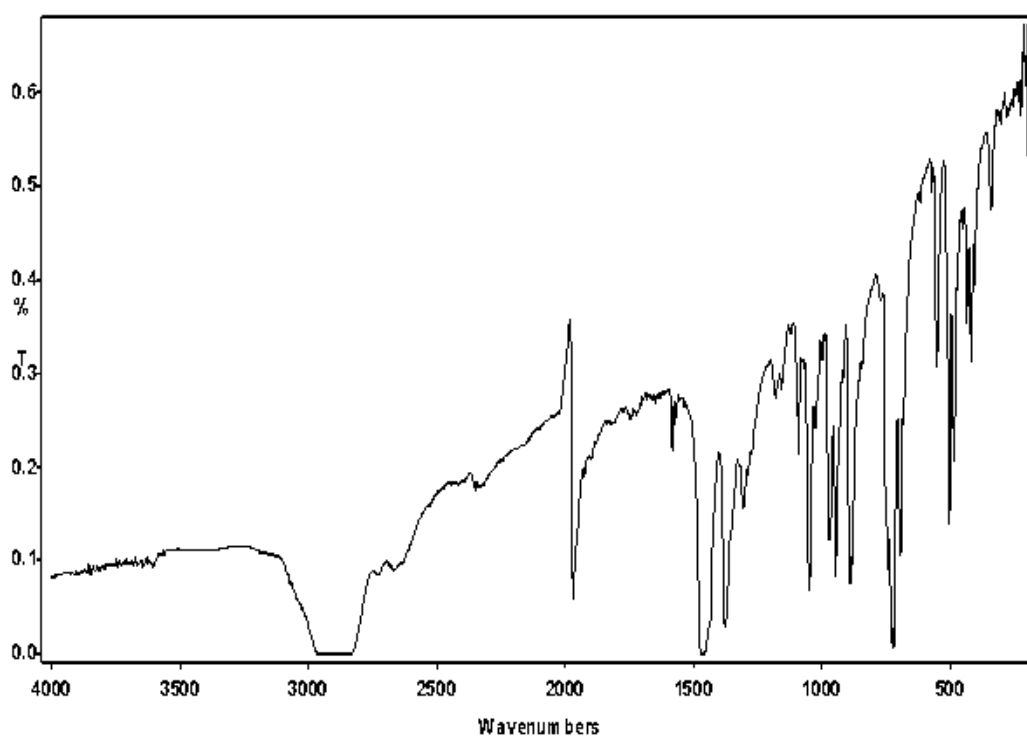
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{MA})]$ (**16**) (*Nujol, PE*)



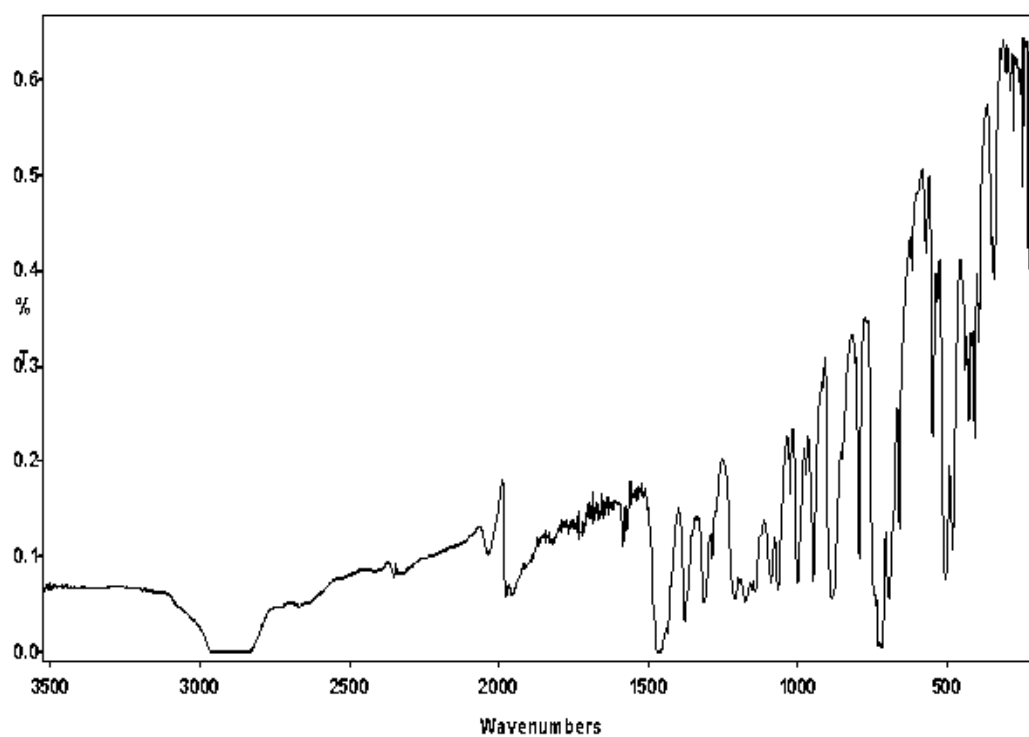
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{TCNE})]$ (**17**) (*Nujol, PE*)



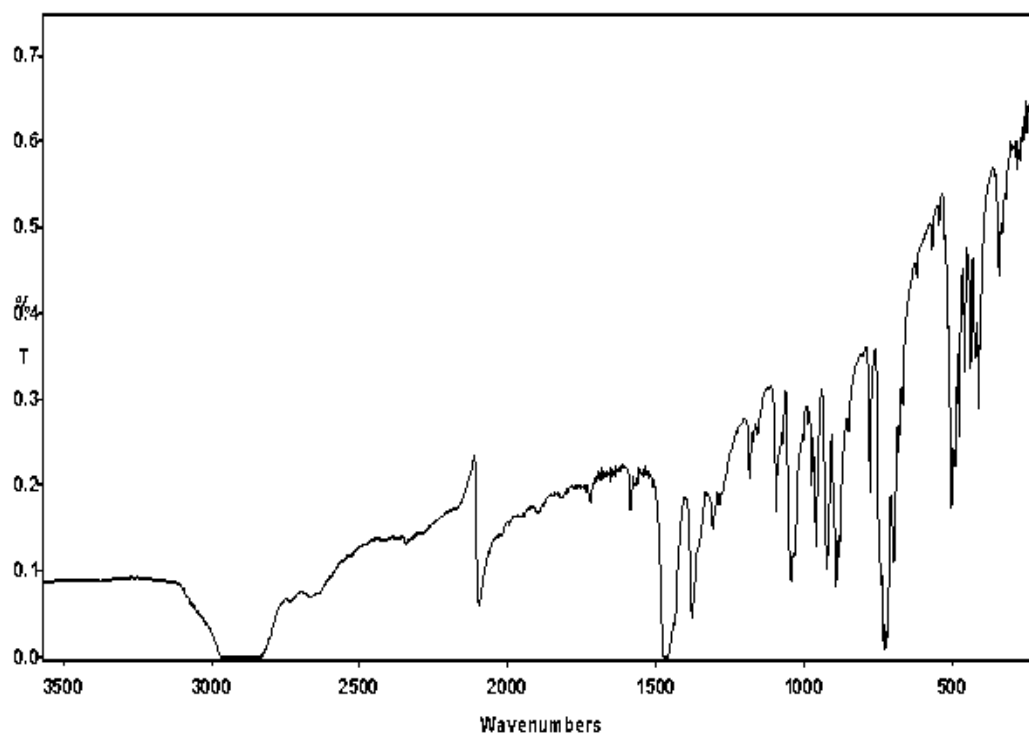
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**18a**) (*Nujol, PE*)



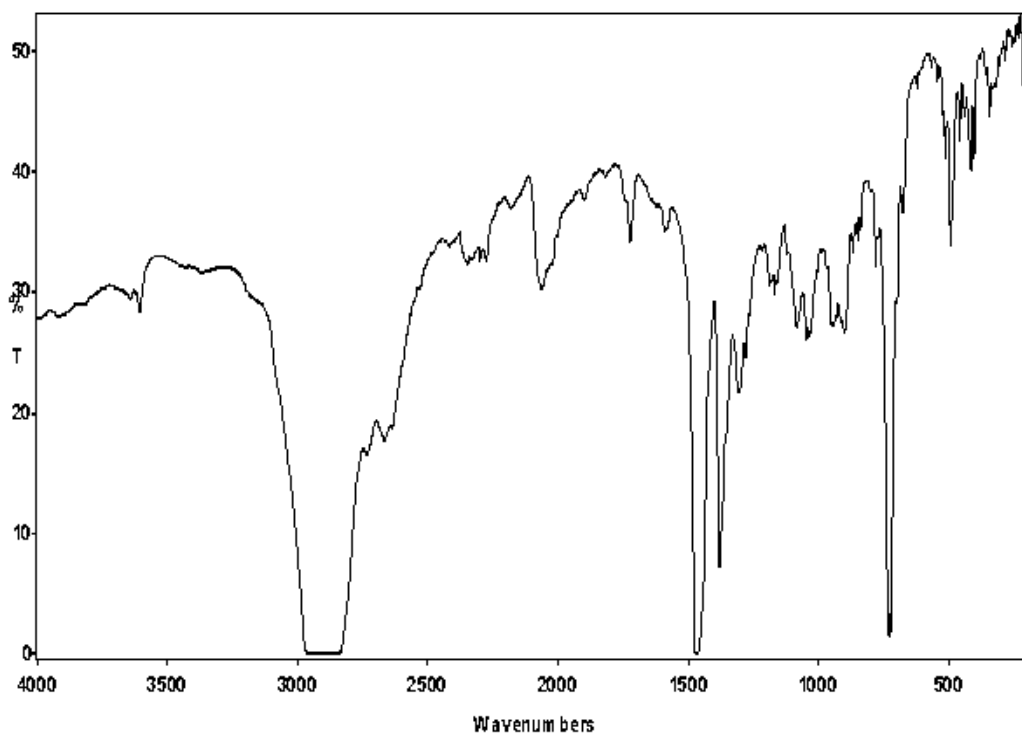
- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**18c**) (*Nujol, PE*)



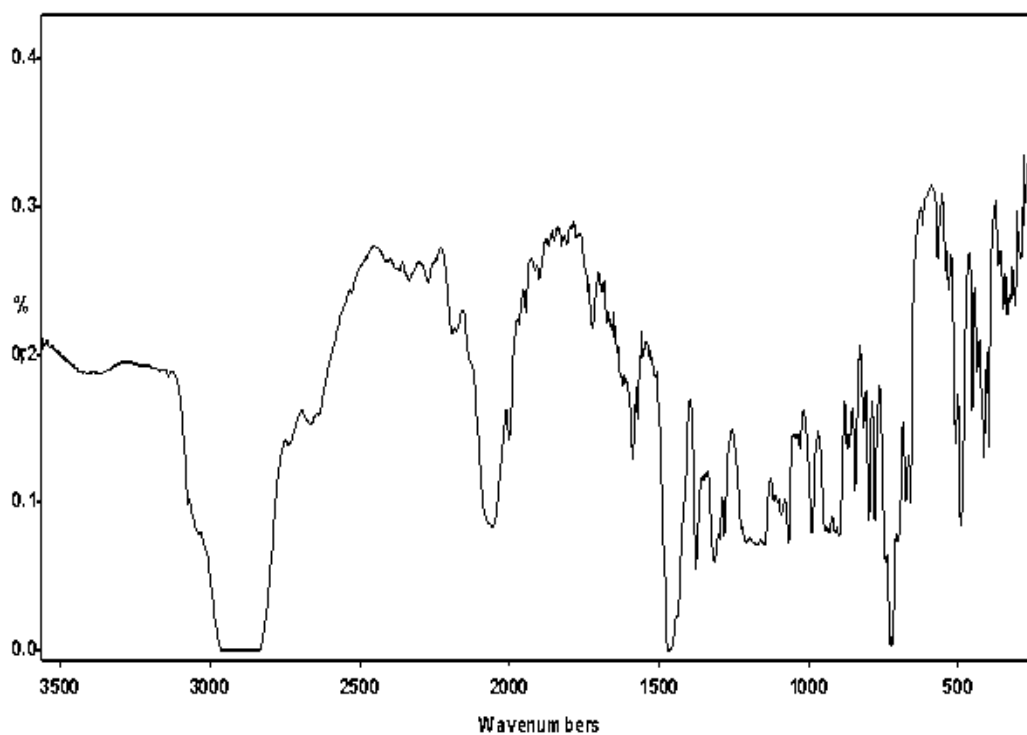
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**19a**) (*Nujol, PE*)



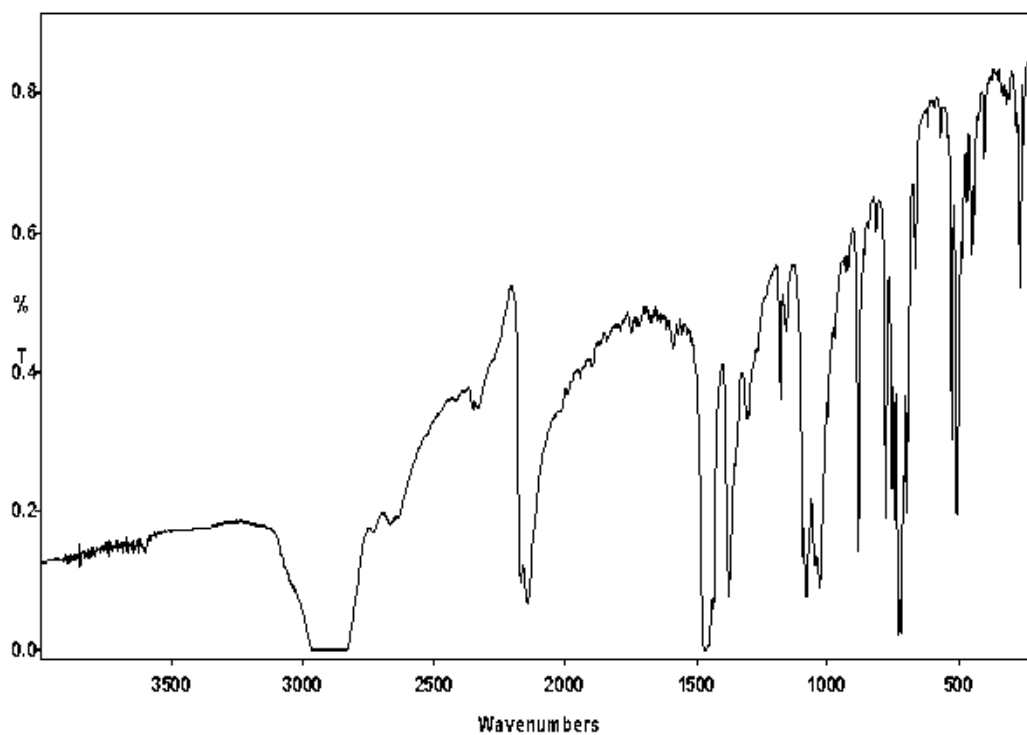
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19b**) (*Nujol, PE*)



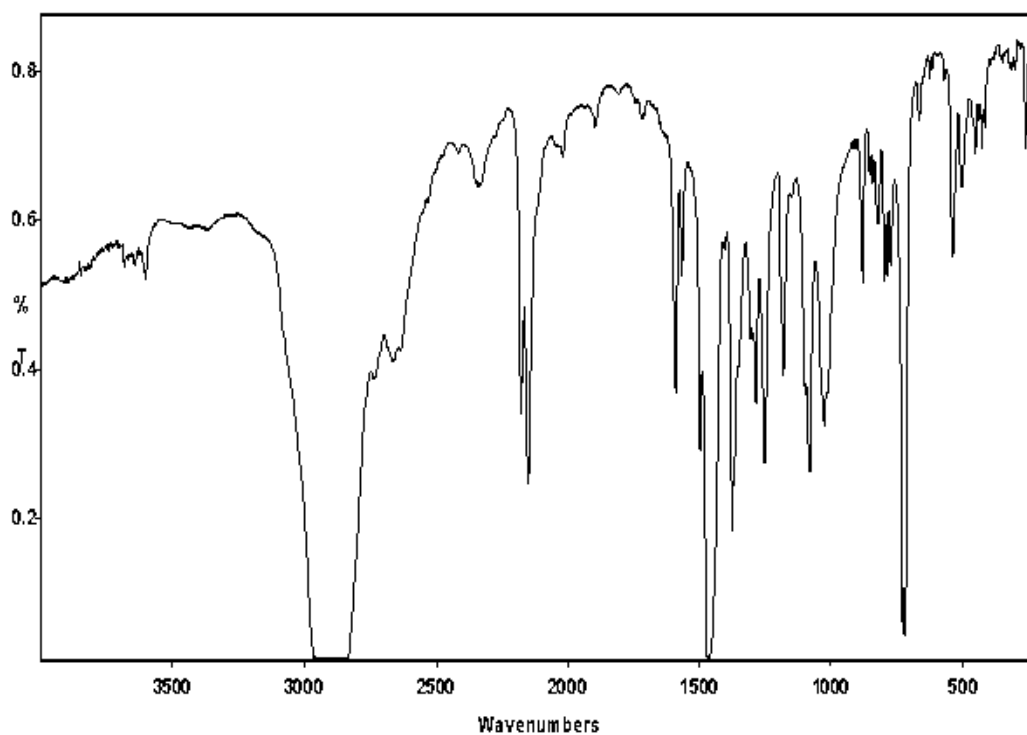
- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19d**) (*Nujol, PE*)



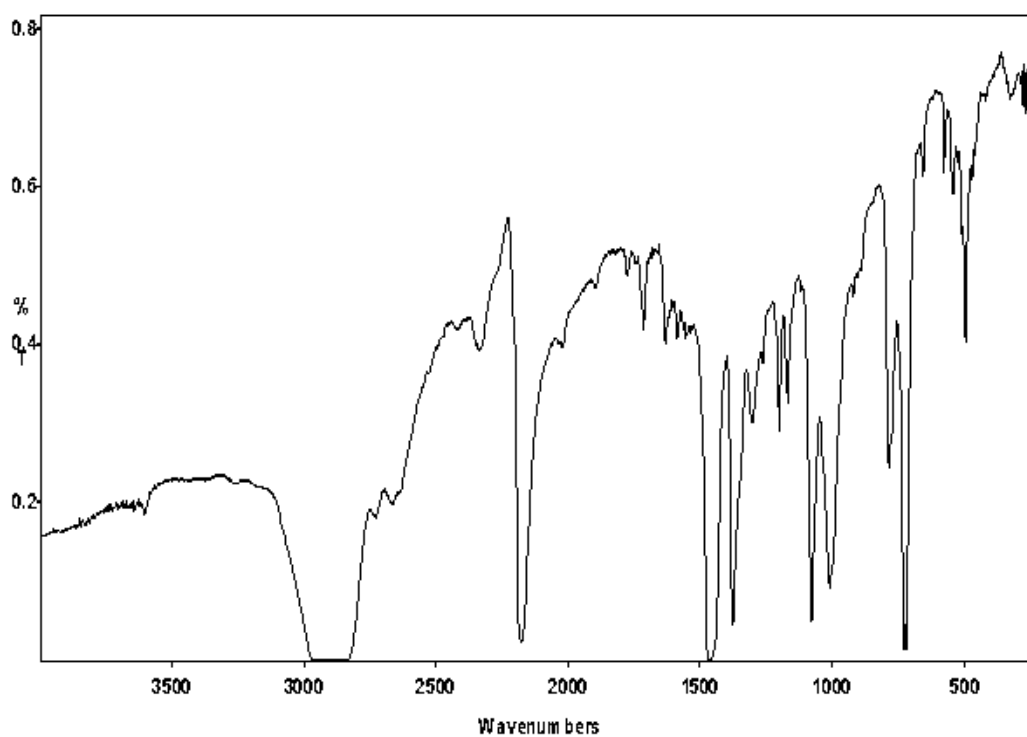
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**20a**) (*Nujol, PE*)



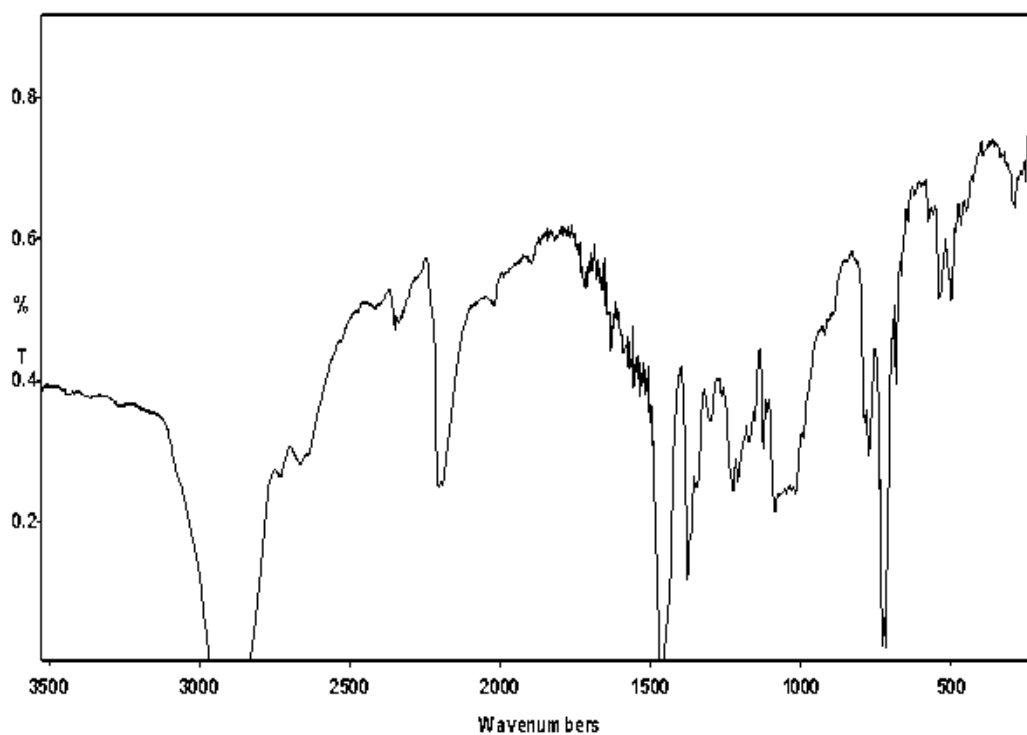
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-4})_3\}]$ (**20b**) (*Nujol, PE*)



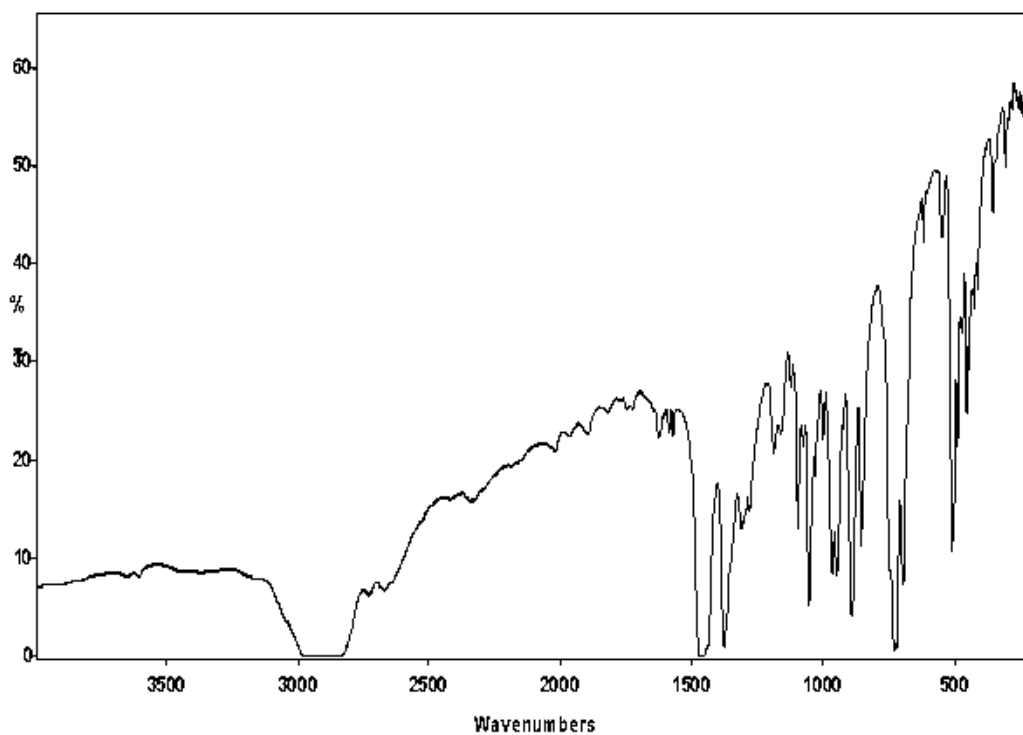
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (**21**) (*Nujol, PE*)



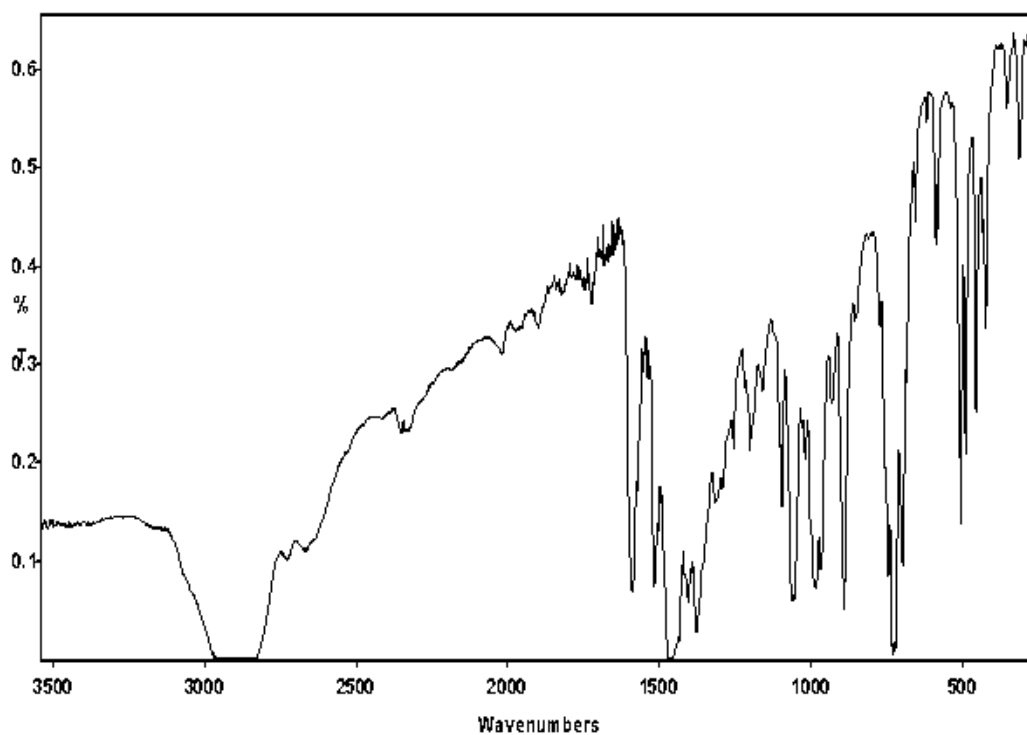
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(n\text{-C}_4\text{F}_9)\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (**22**) (*Nujol, PE*)



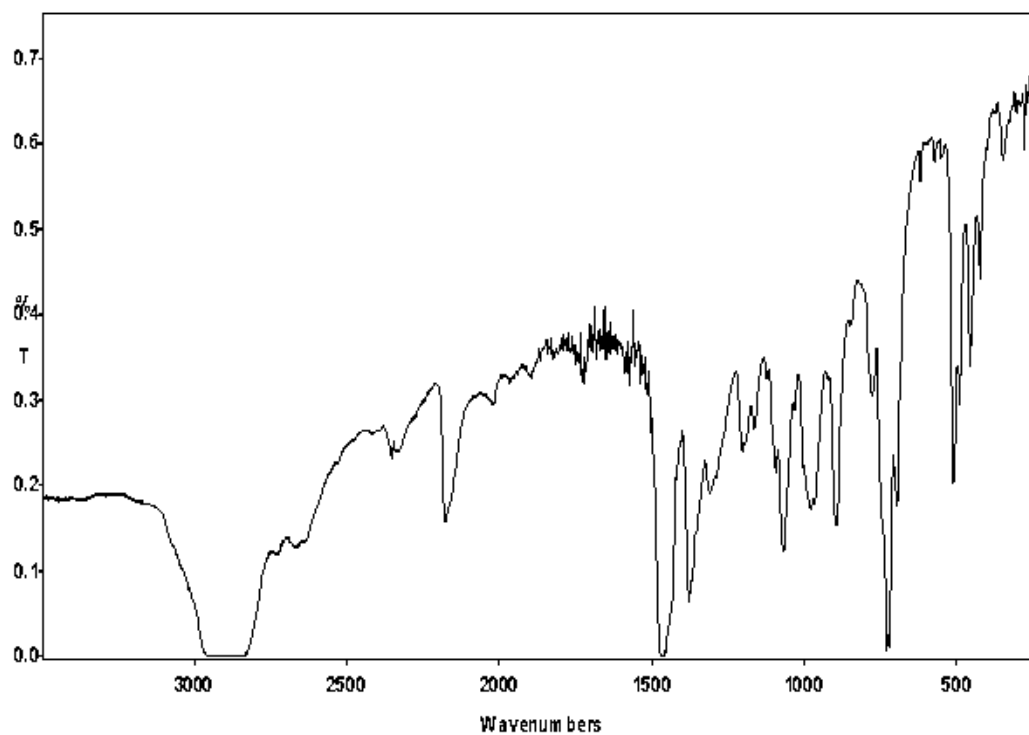
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**24**) (*Nujol, PE*)



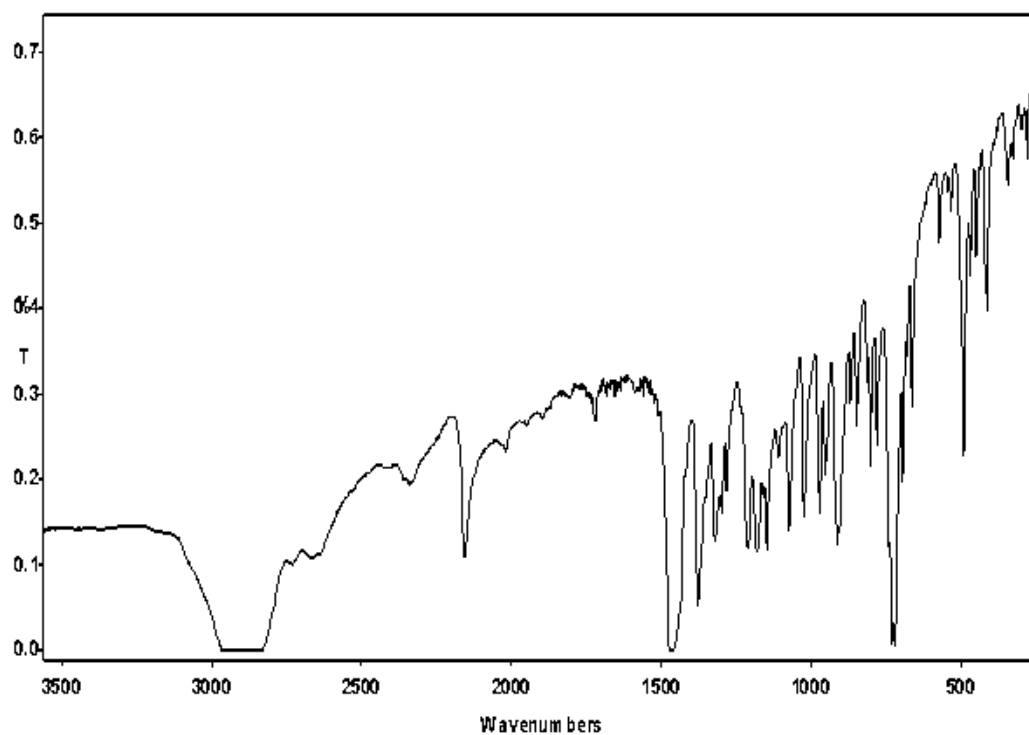
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\text{acac})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**26**) (*Nujol, PE*)



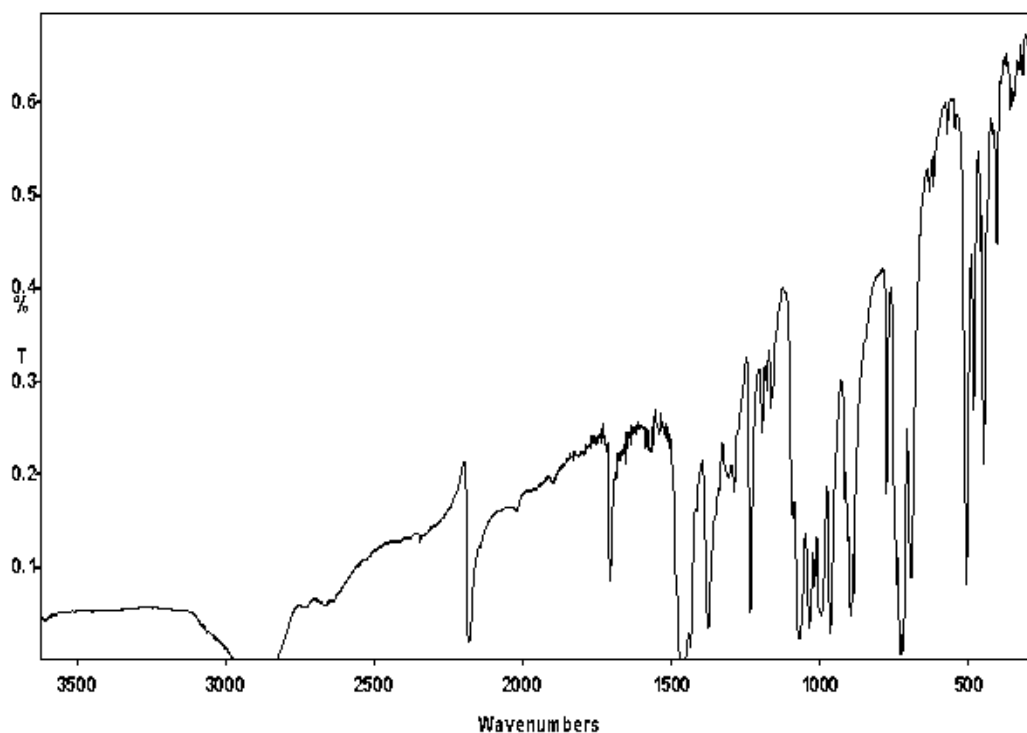
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**28**) (*Nujol, PE*)



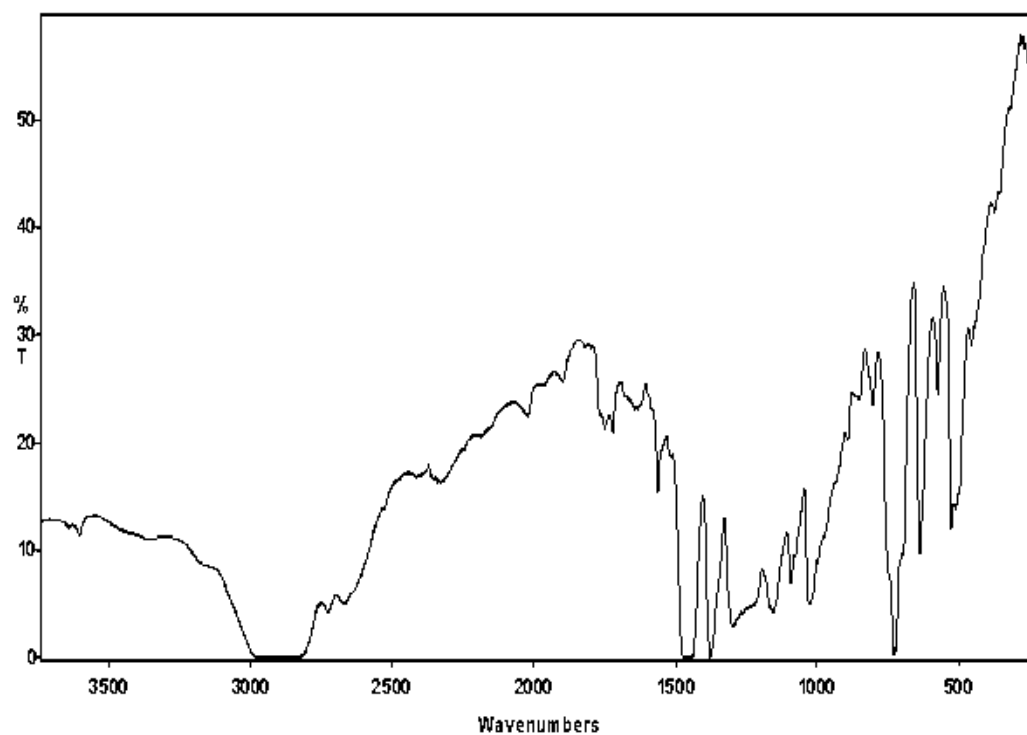
- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**29**) (*Nujol, PE*)



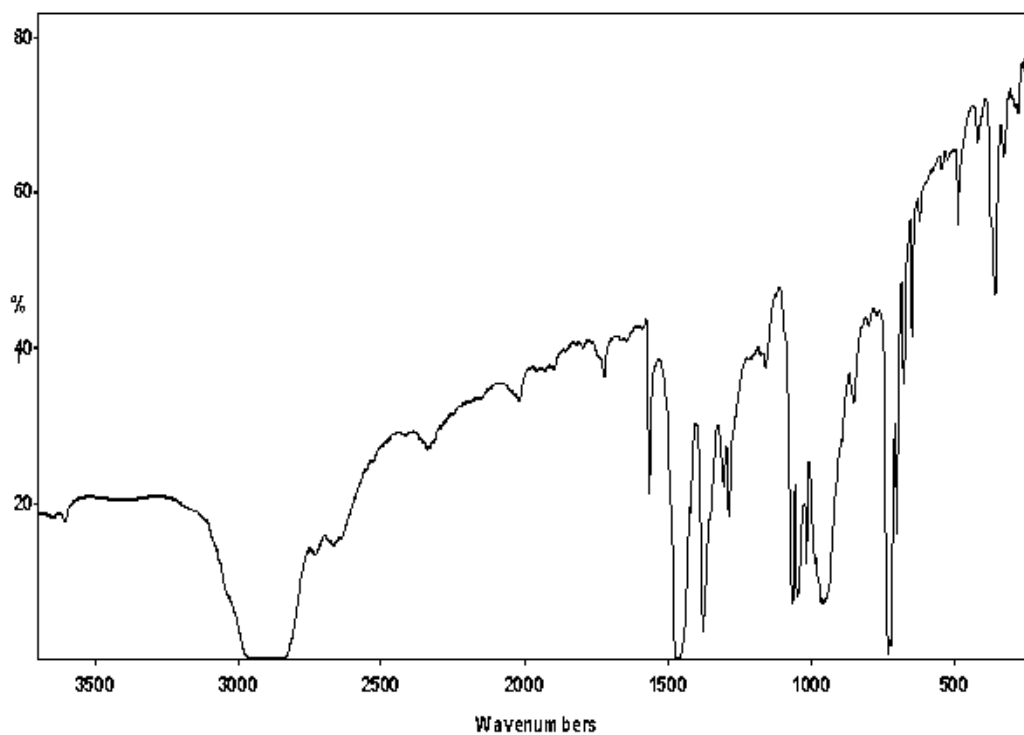
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CF}=\text{CF}_2)\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**30**) (*Nujol, PE*)



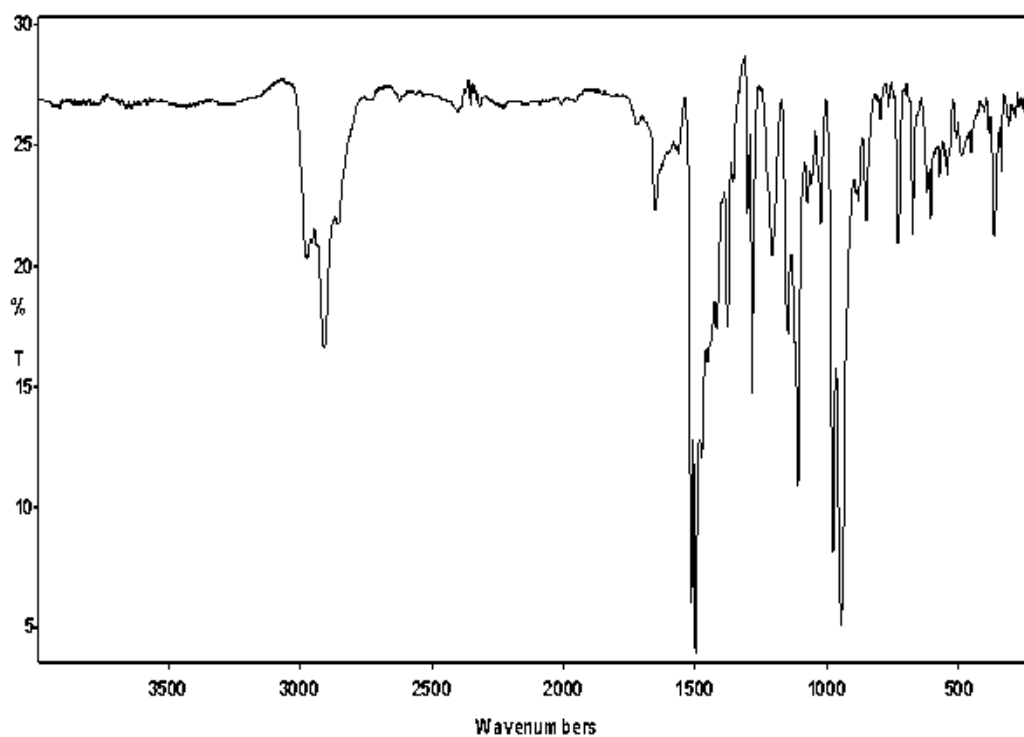
- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**32b**) (*Nujol, PE*)



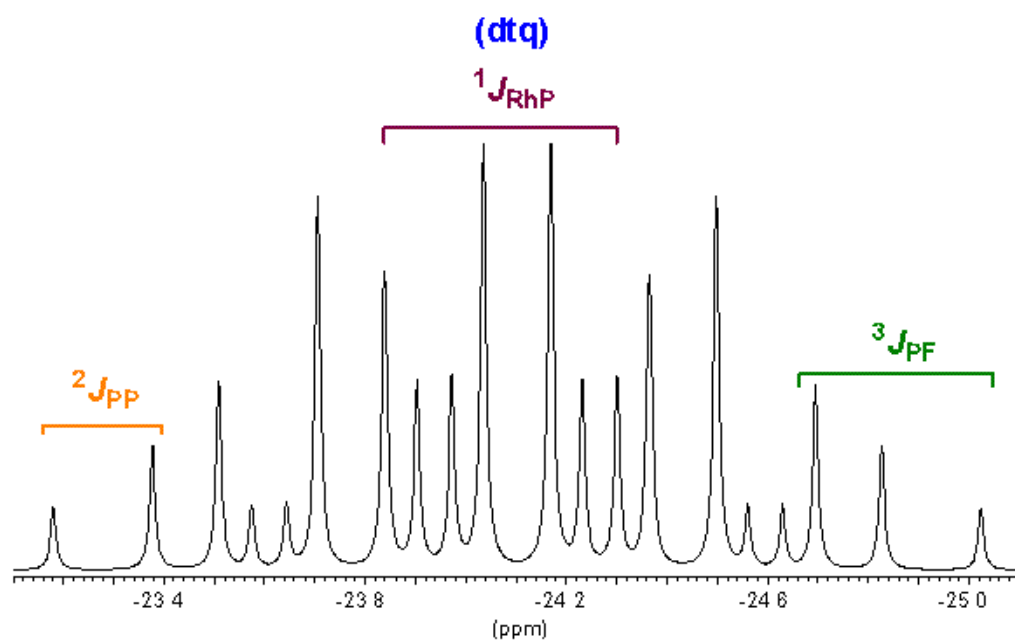
- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**35a**) (*Nujol, PE*)



- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (**36**) (*PTFE*)

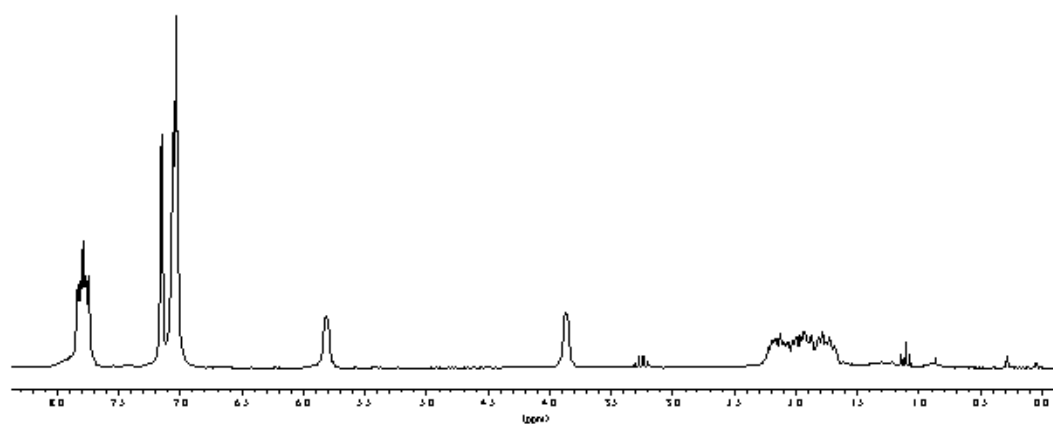


ANEXO III: ESPECTROS DE RMN

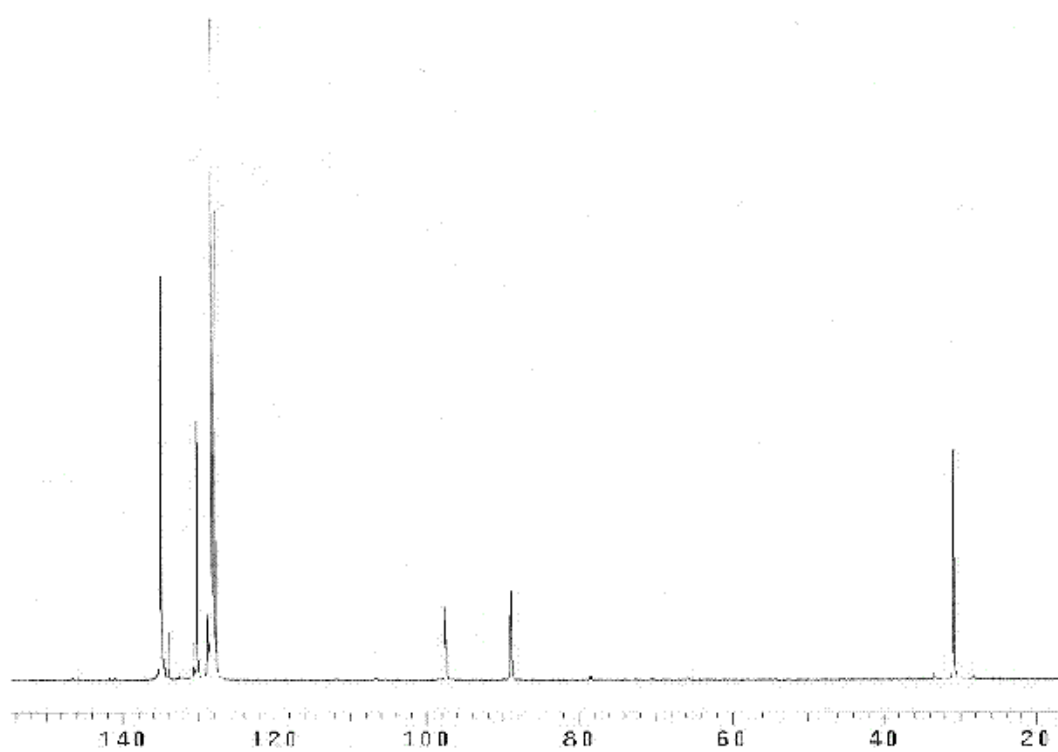


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3a**)

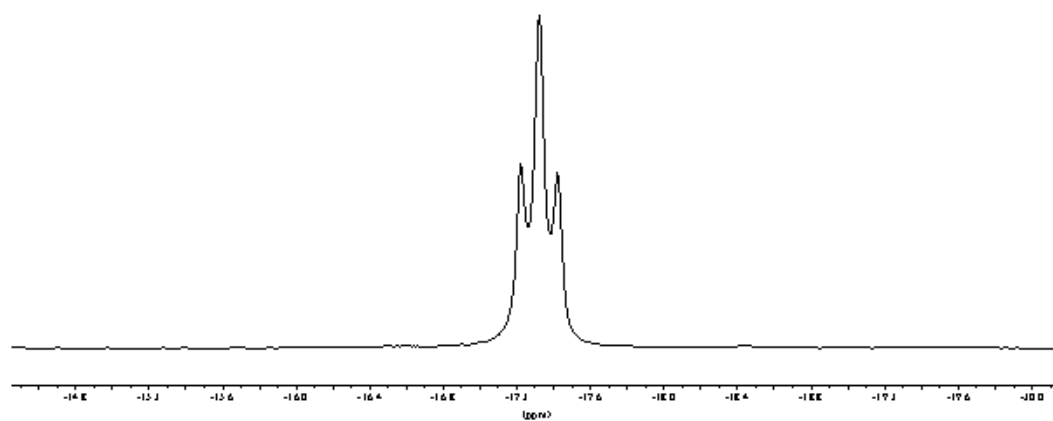
^1H



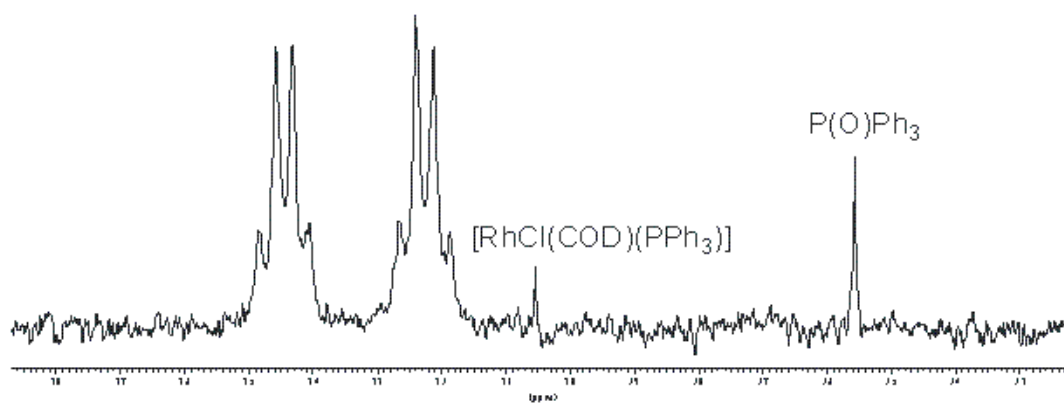
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



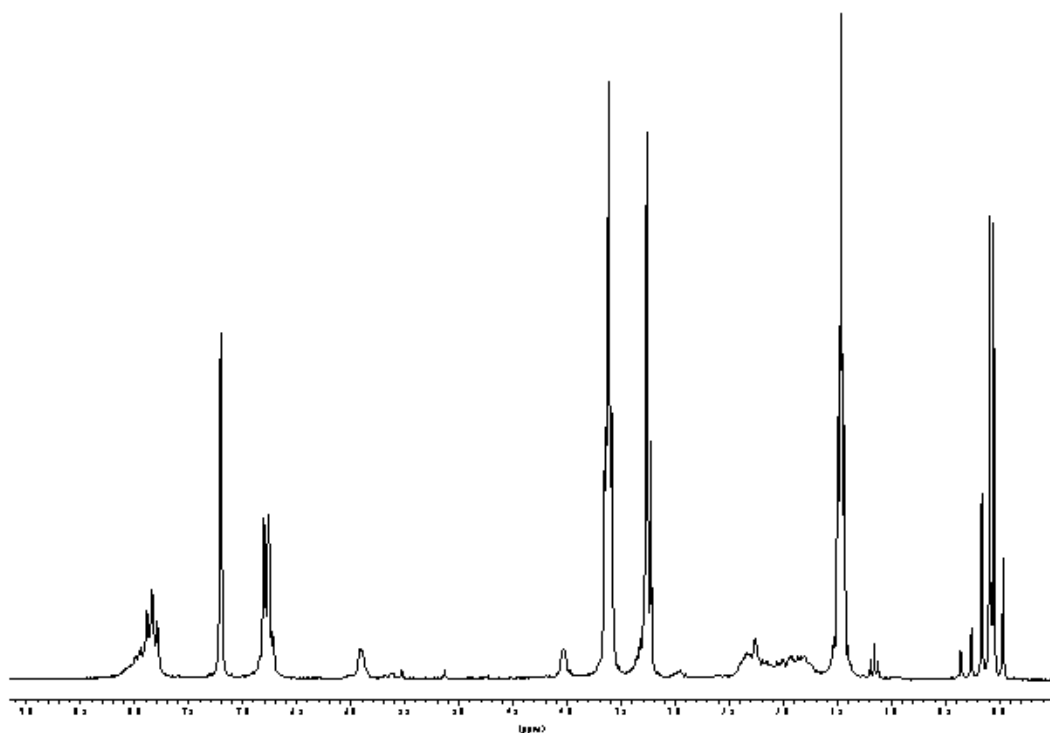
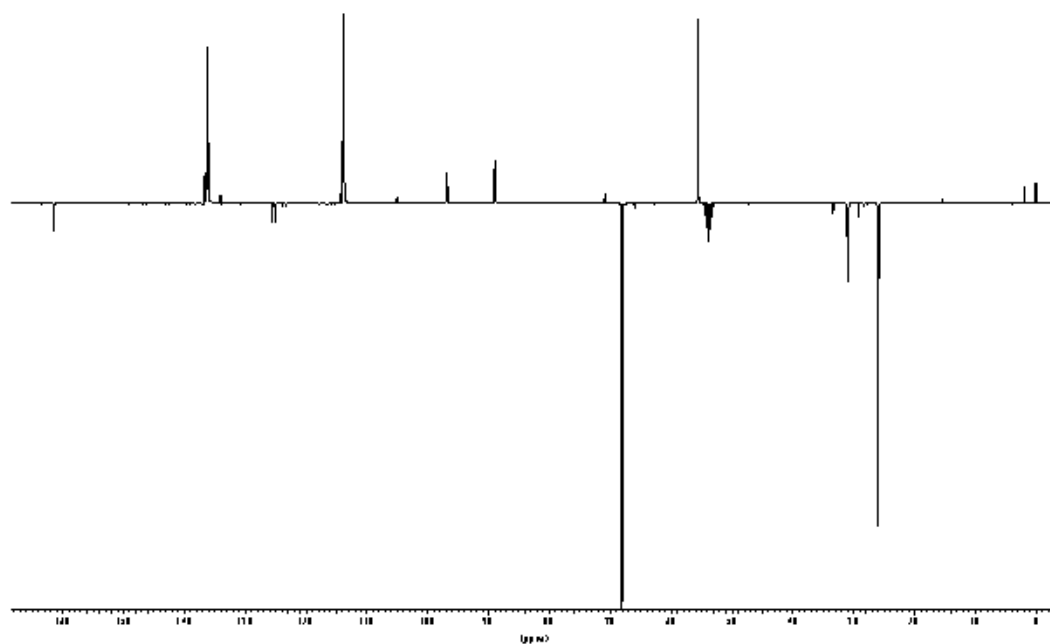
^{19}F



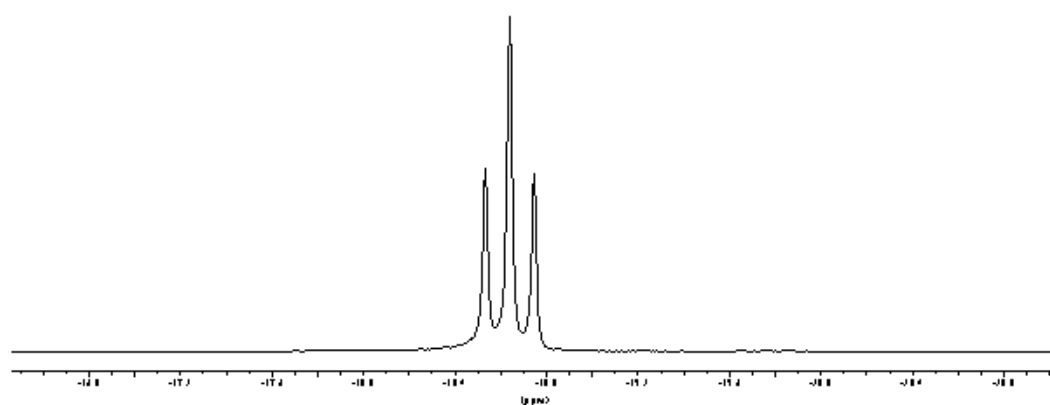
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



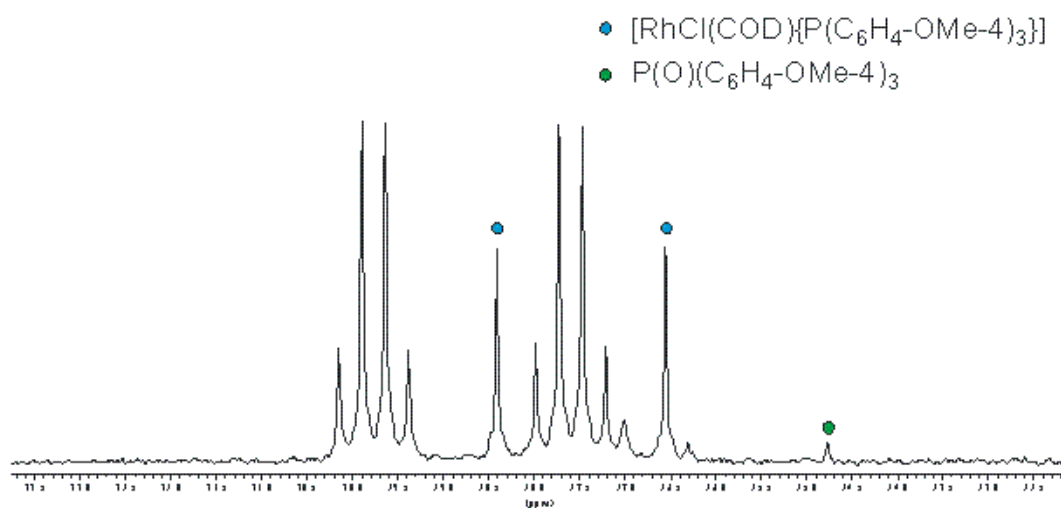
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-4})_3\}]$ (**3b**) generado *in situ* (C_6D_6).

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

^{19}F

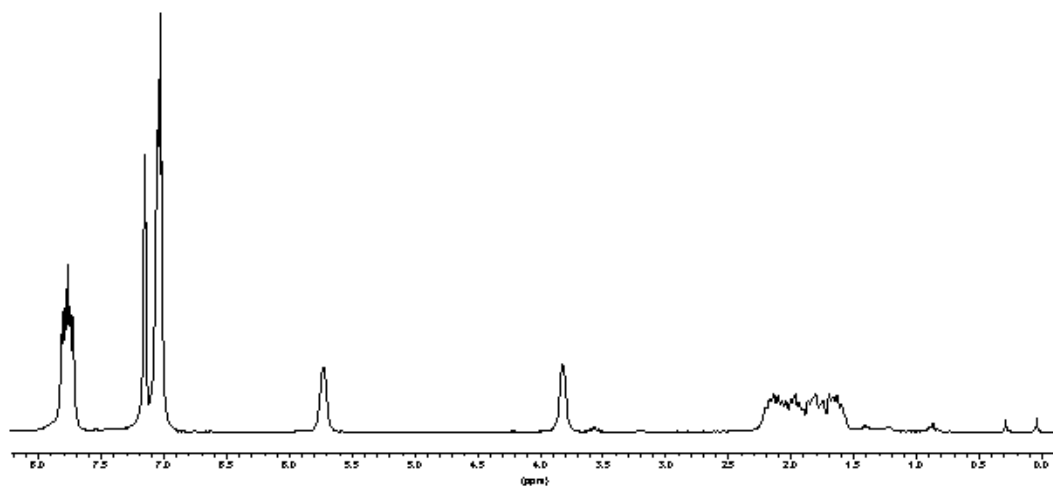


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

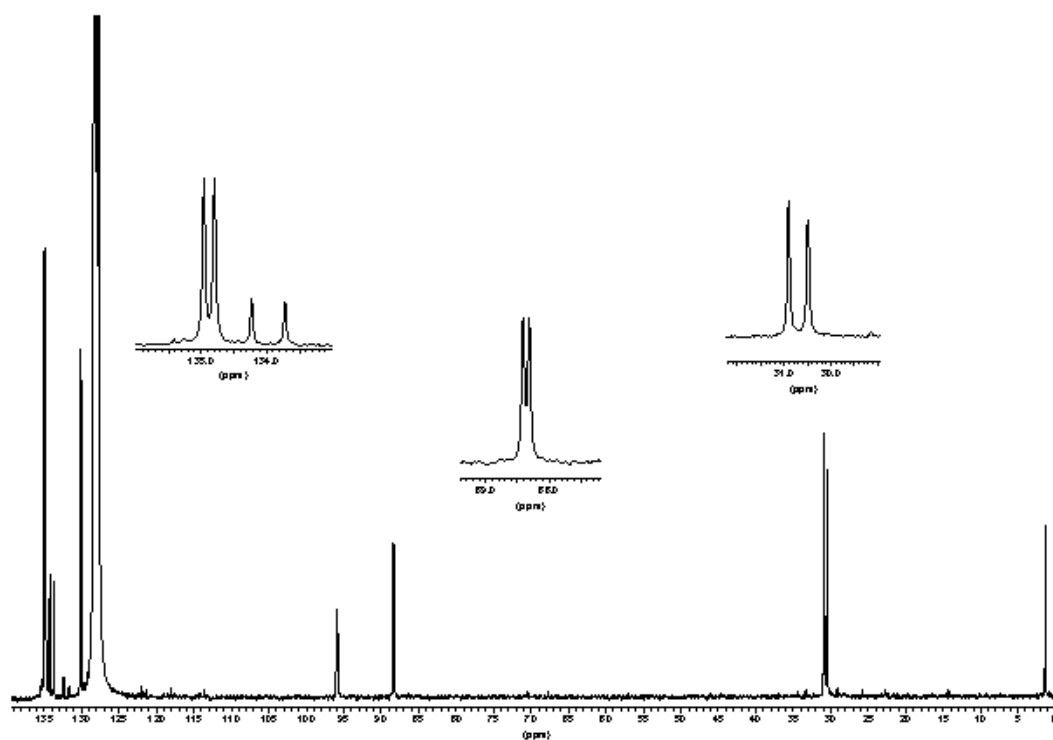


- $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3c**)

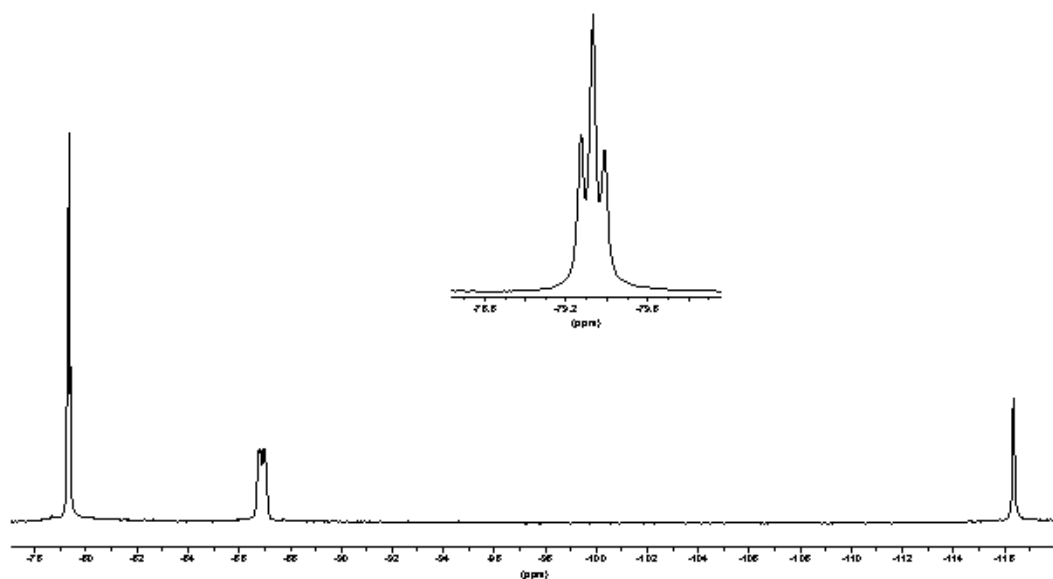
^1H



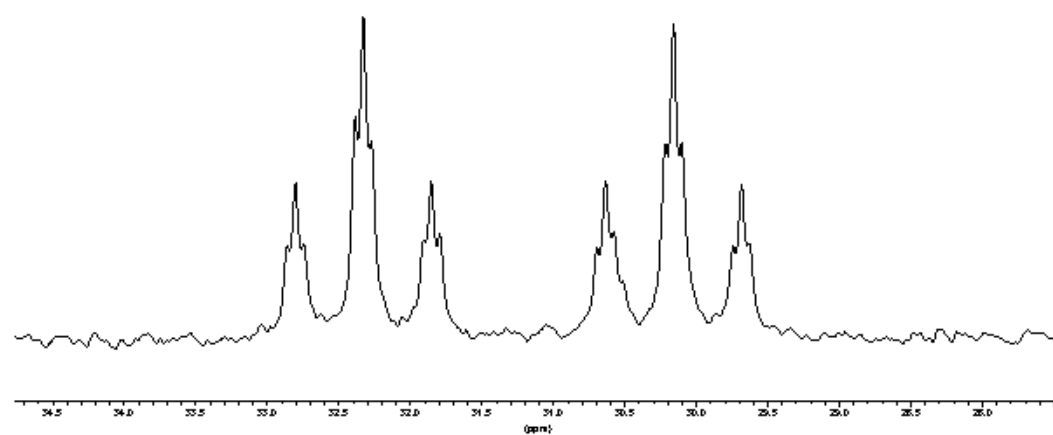
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

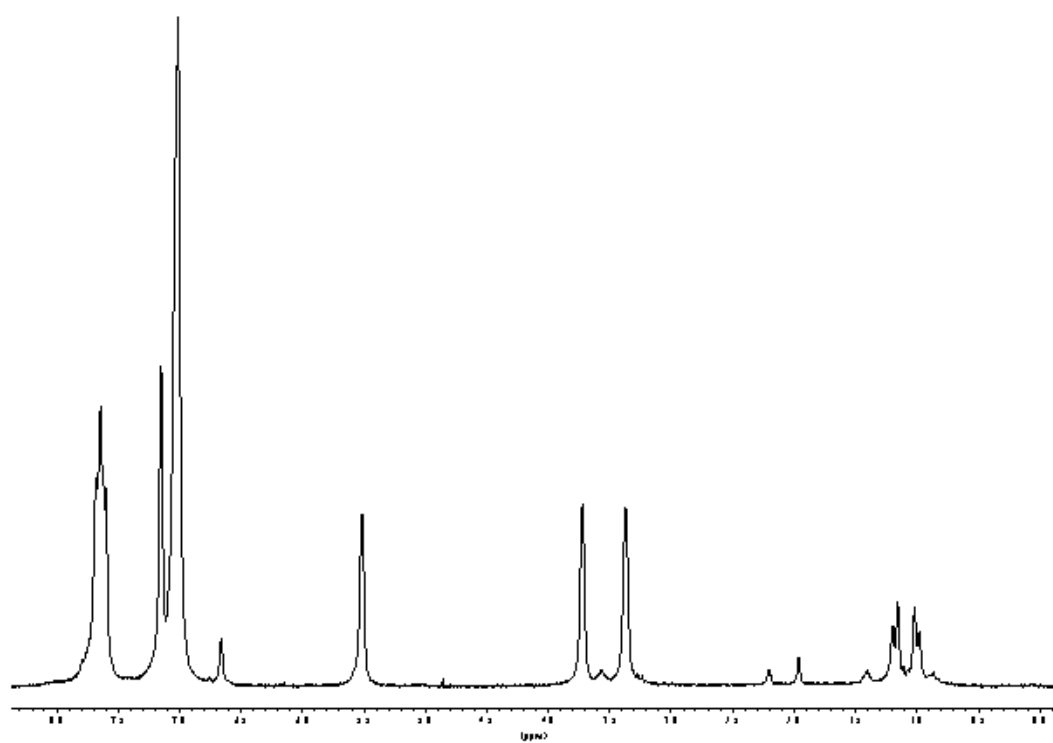


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

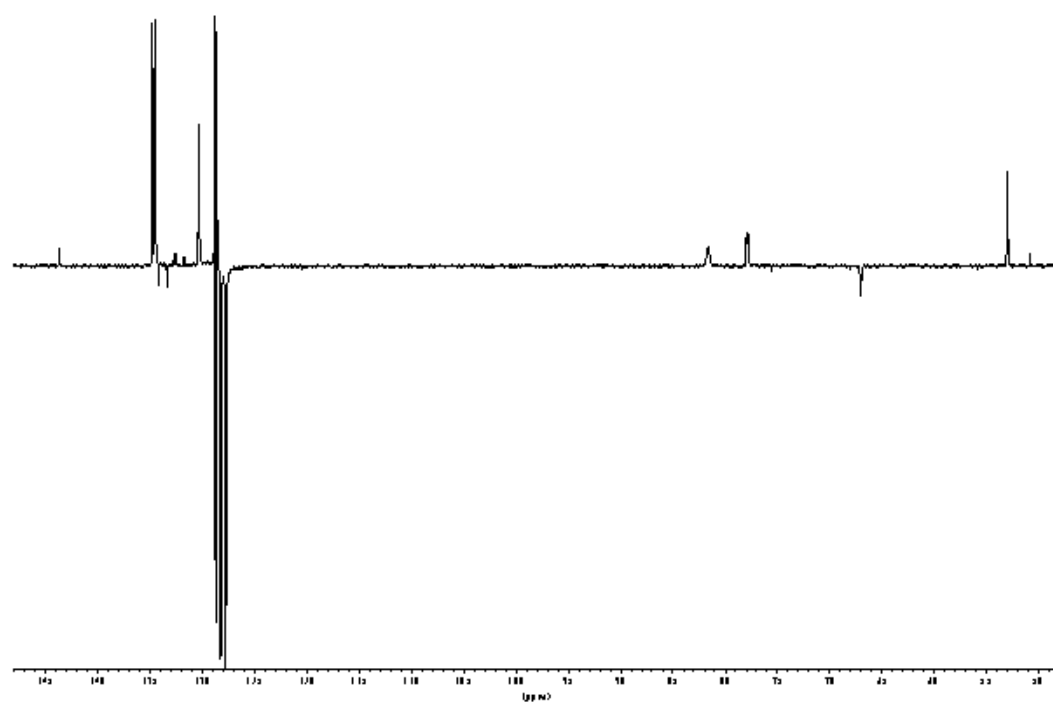


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{NBD})(\text{PPh}_3)]$ (4)

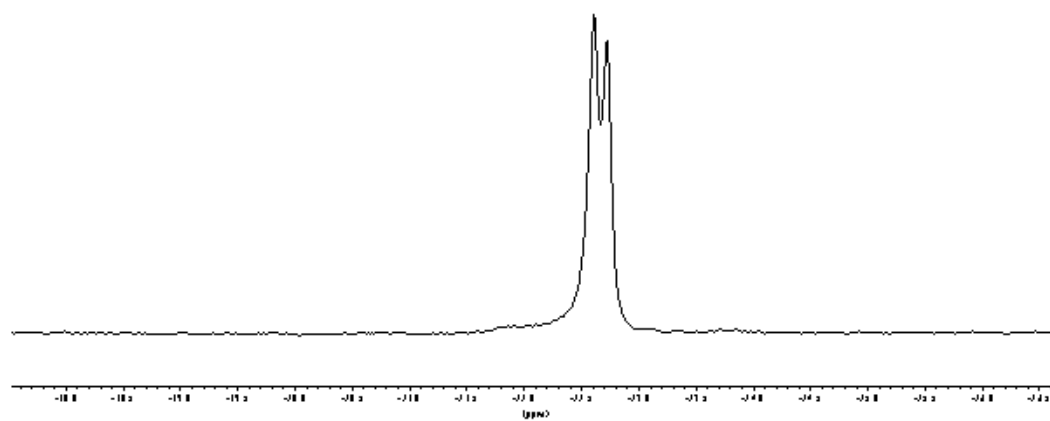
^1H



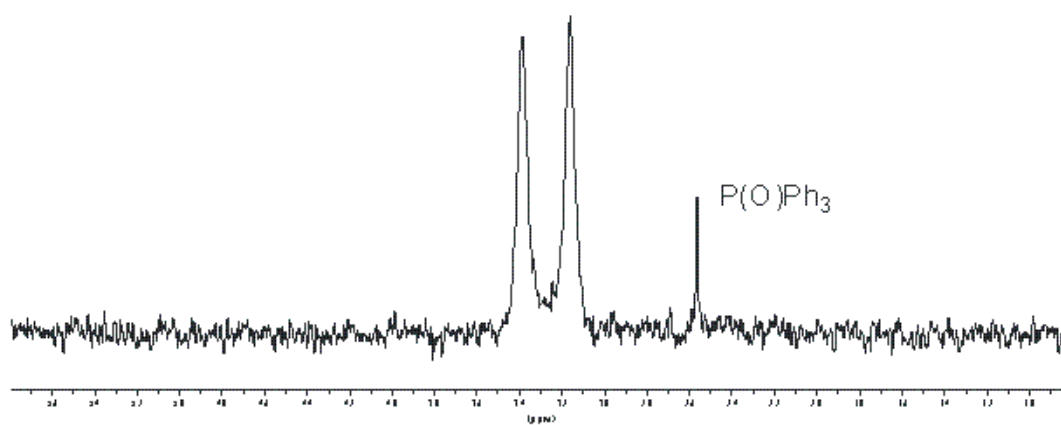
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

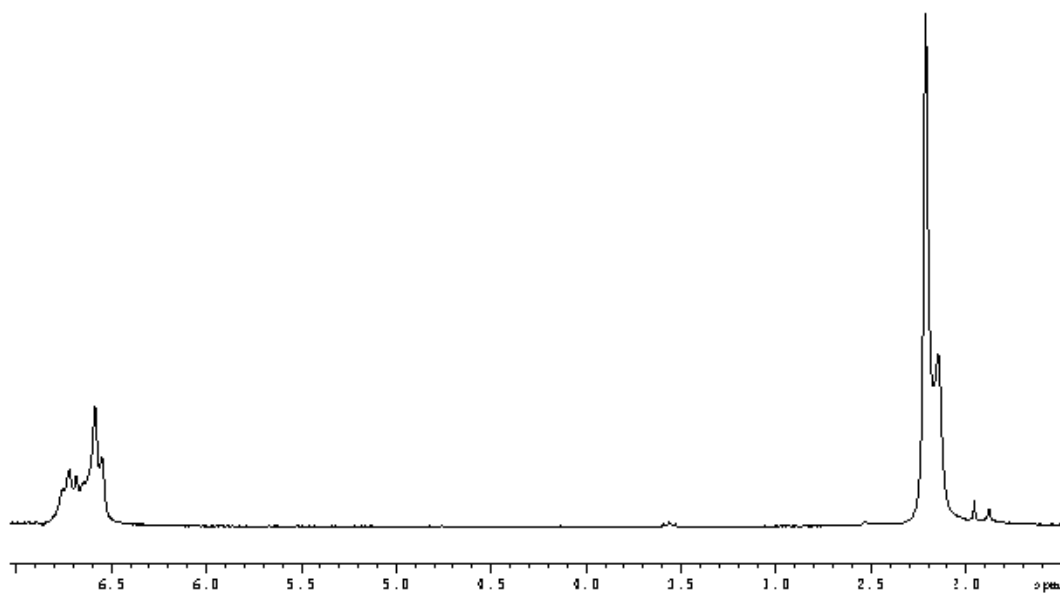


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

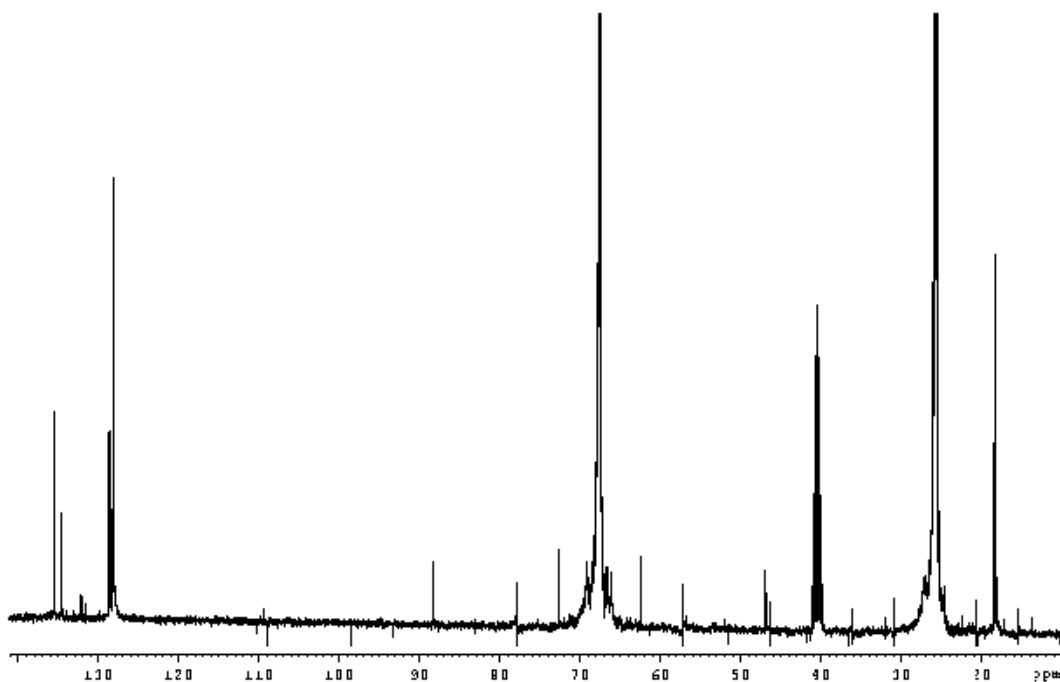


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**)

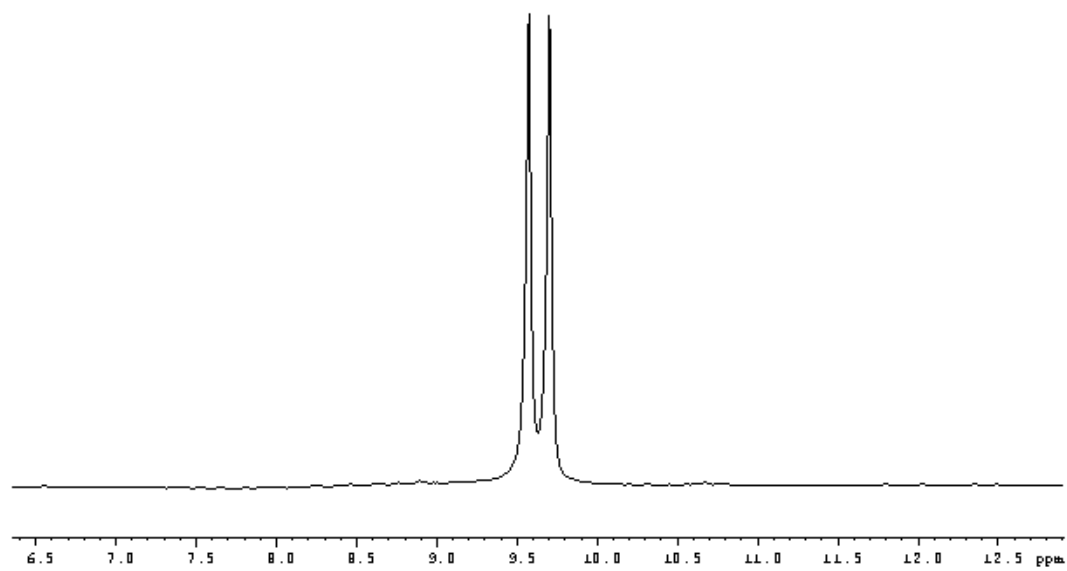
^1H



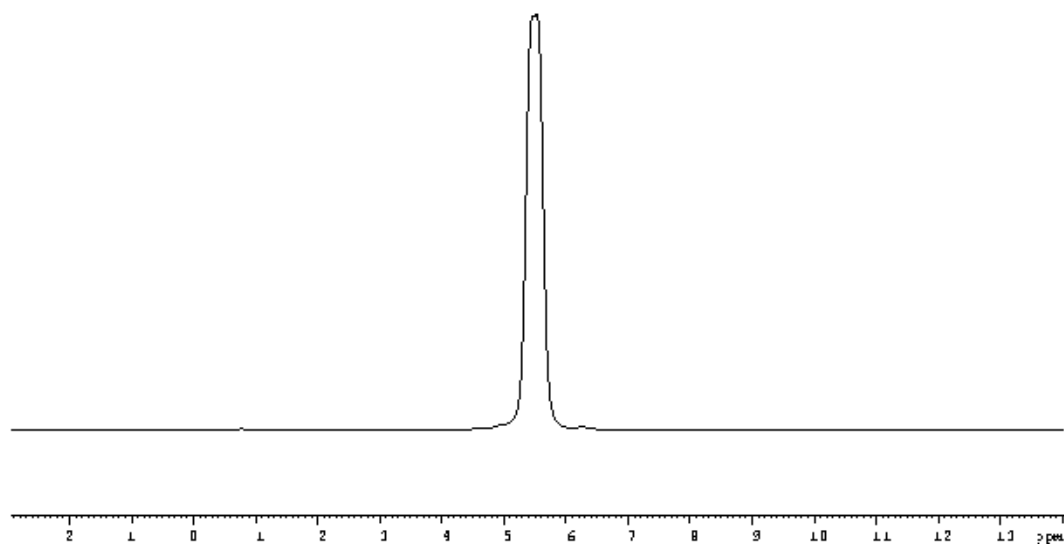
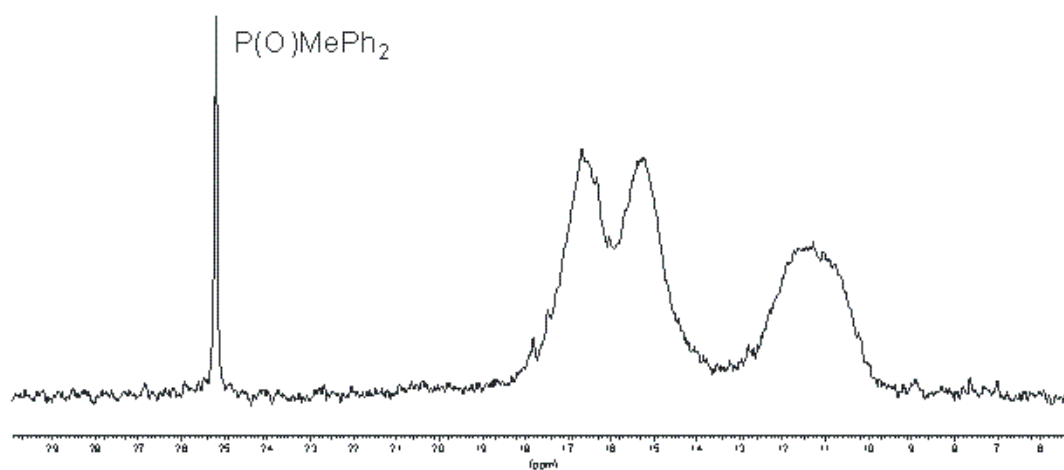
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF/ D_6 -Acetona (ext))



^{19}F

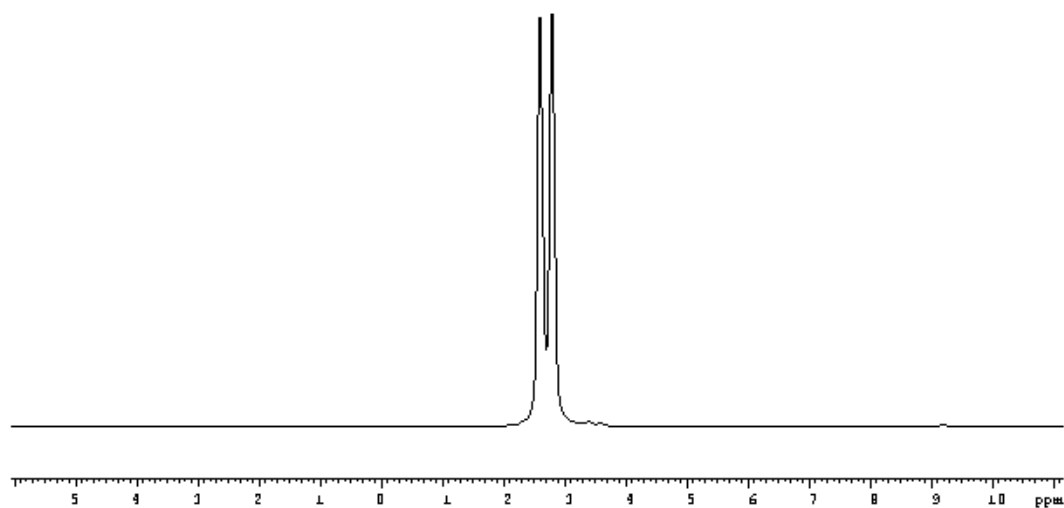


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**6a**) generado *in situ* (C_6D_6).

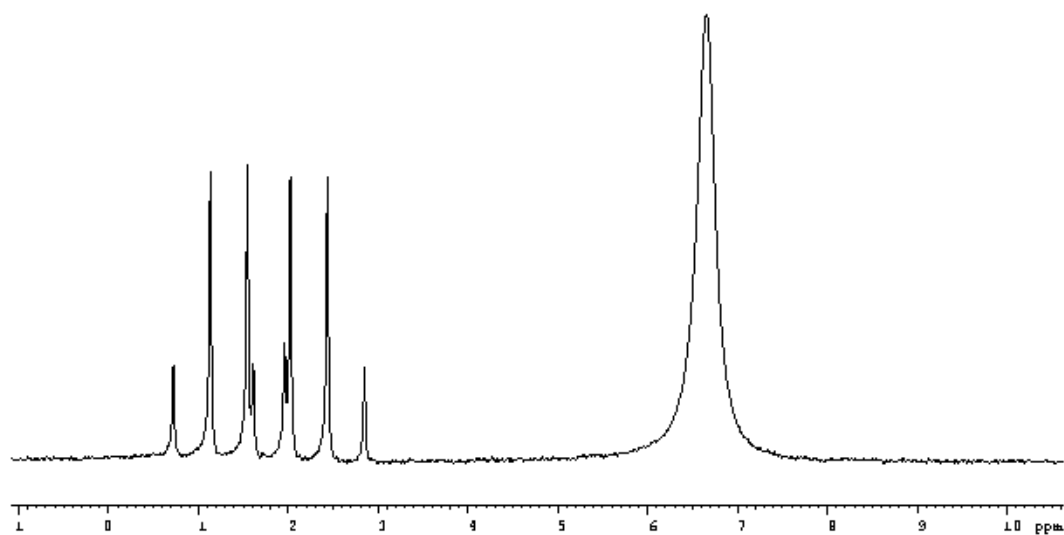
 ^{19}F  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 

- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**6b**) generado *in situ* (C_6D_6).

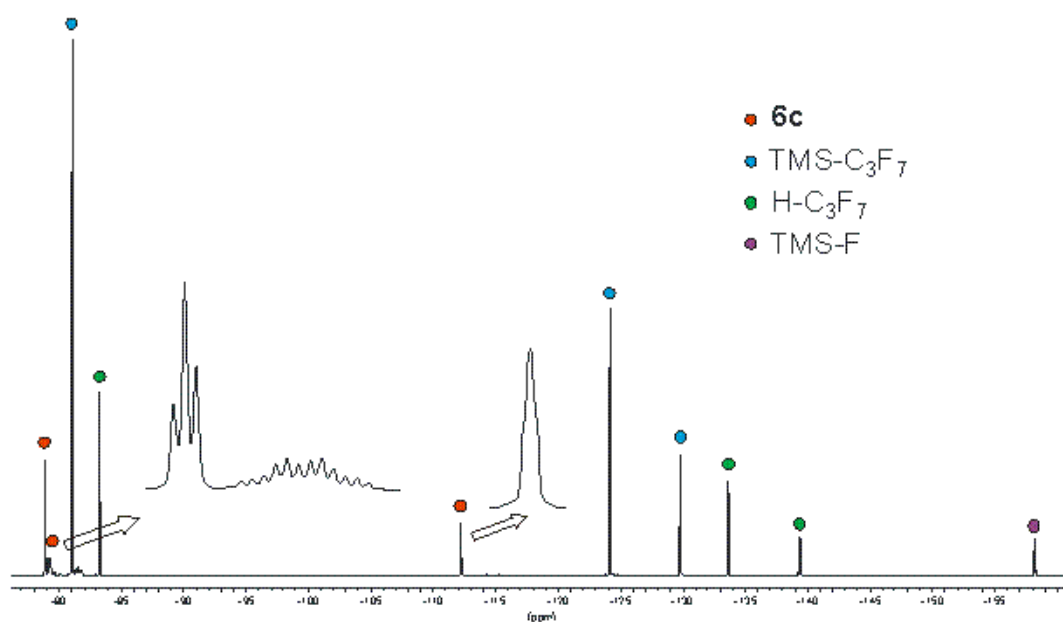
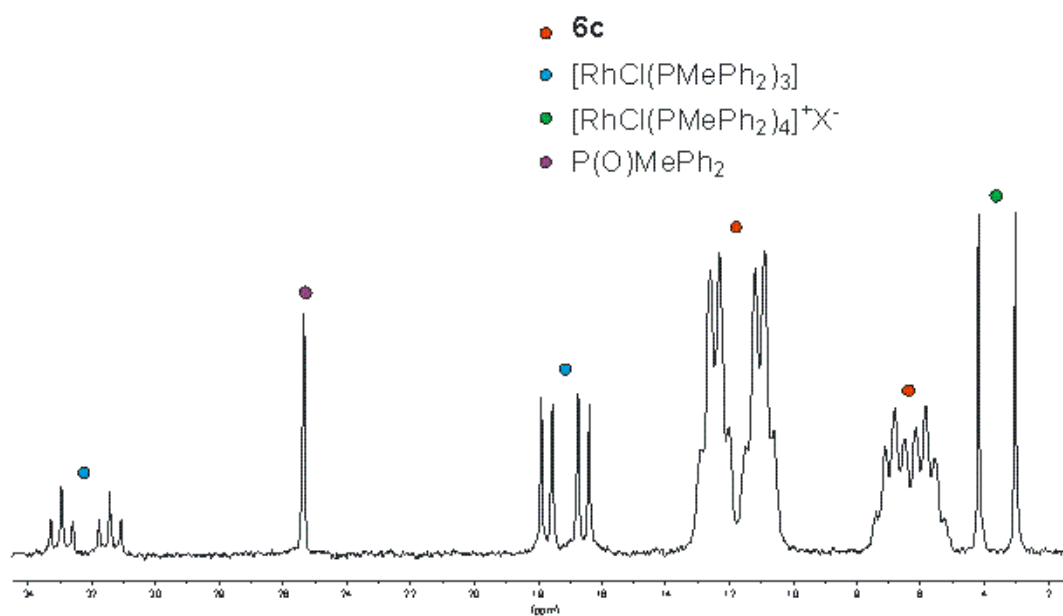
^{19}F



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

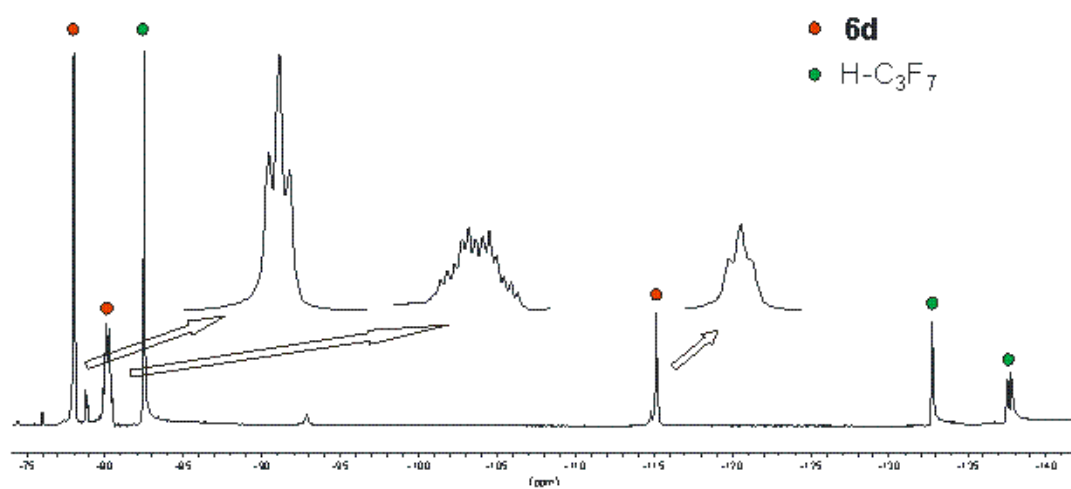


- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**6c**) generado *in situ* (C_6D_6).

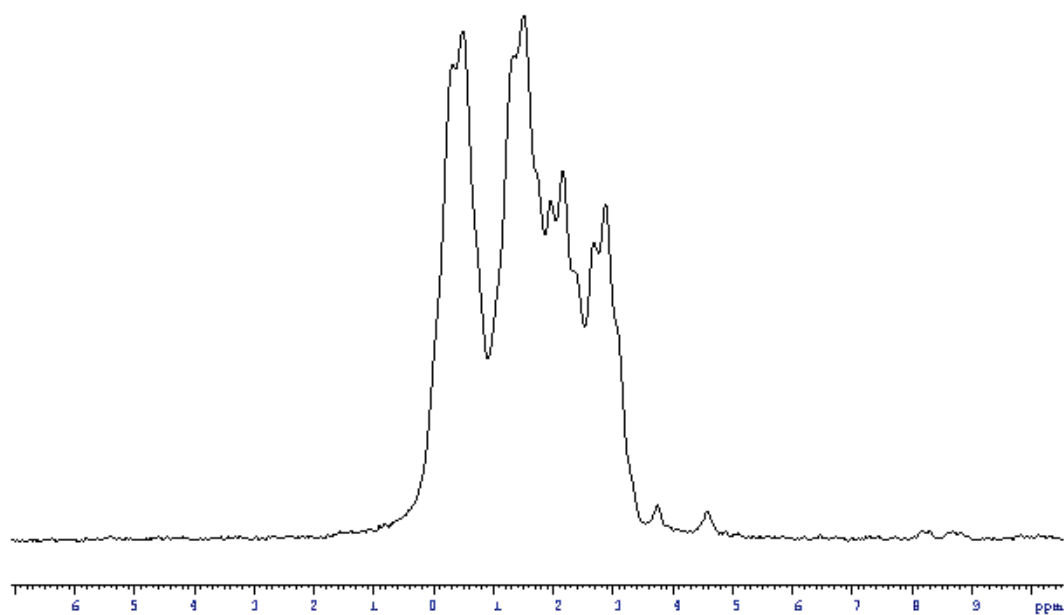
 ^{19}F  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 

- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**6d**) generado *in situ* (C_6D_6).

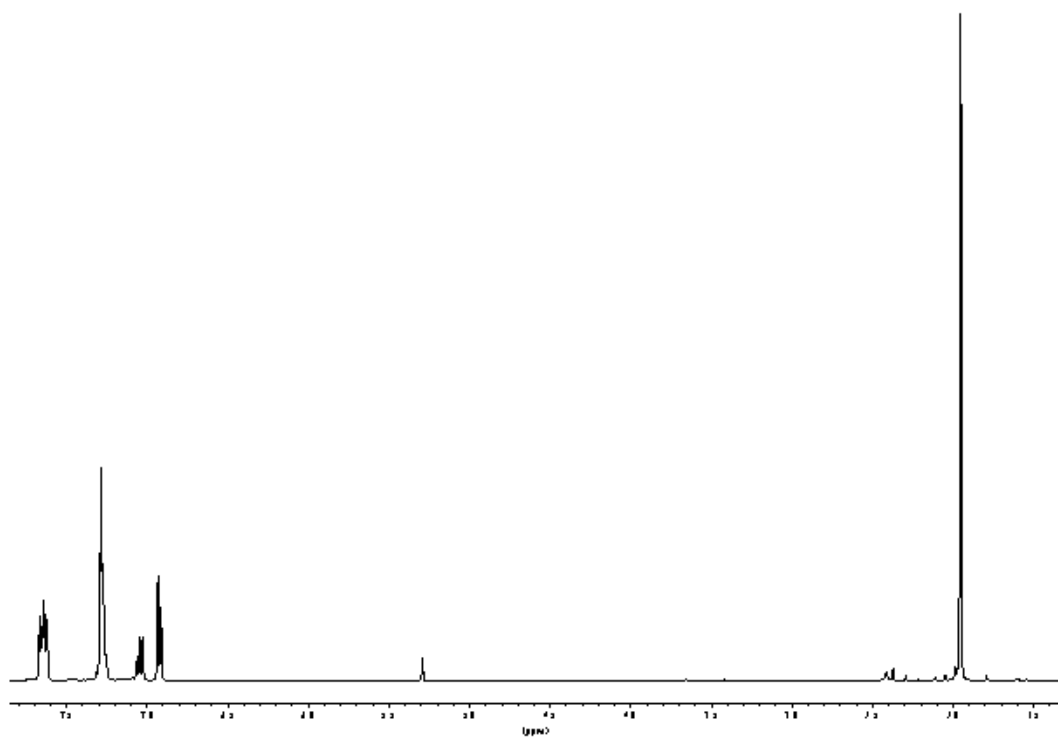
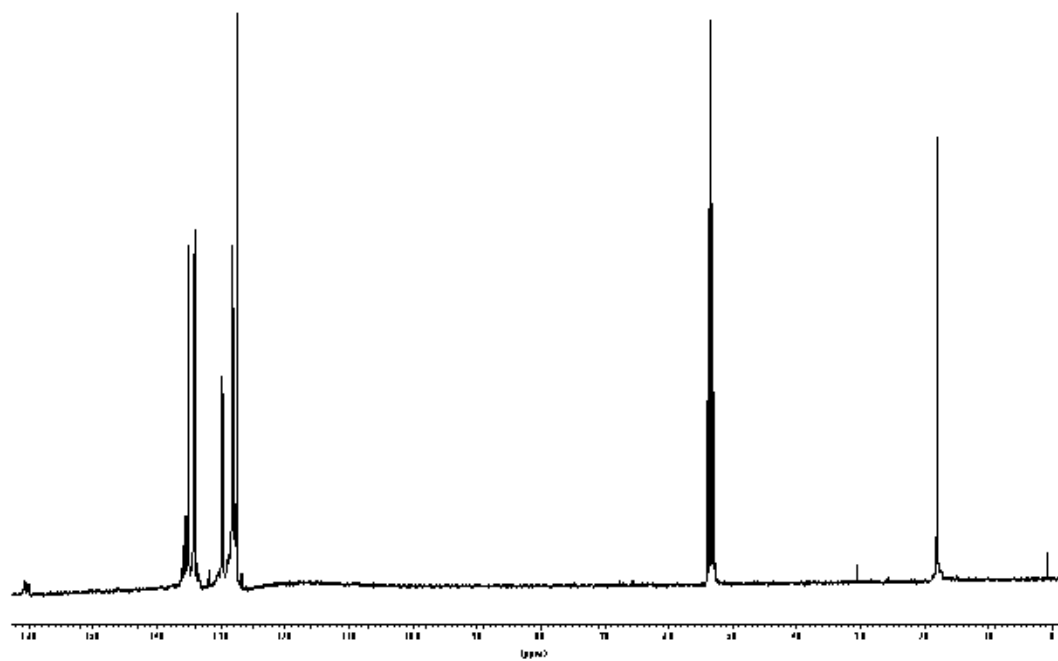
^{19}F



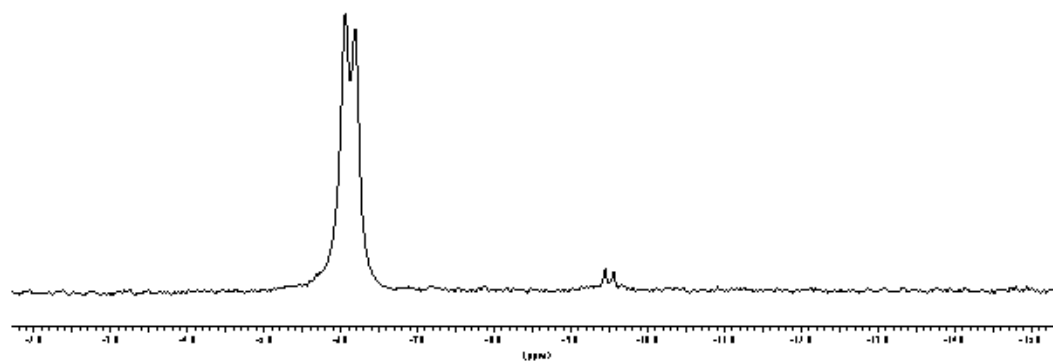
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



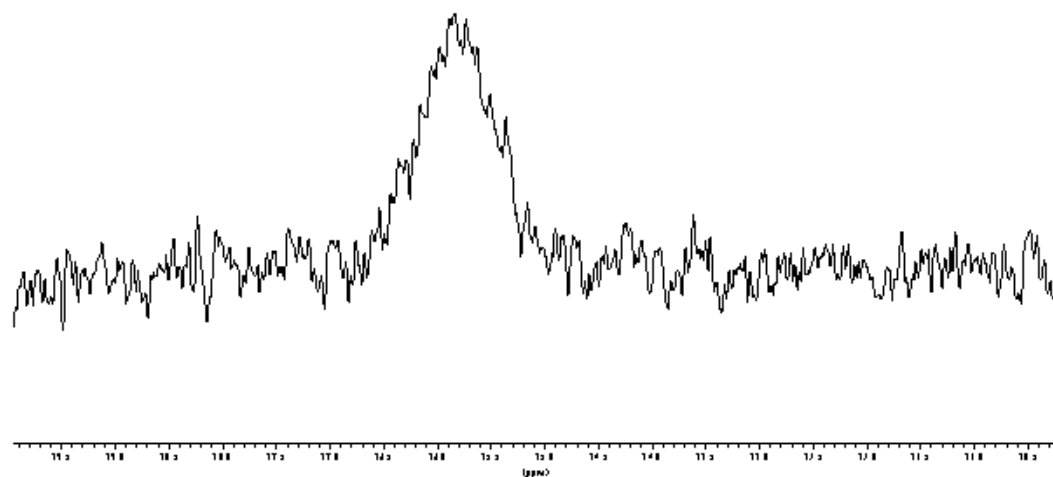
- *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (7a)

¹H¹³C{¹H}

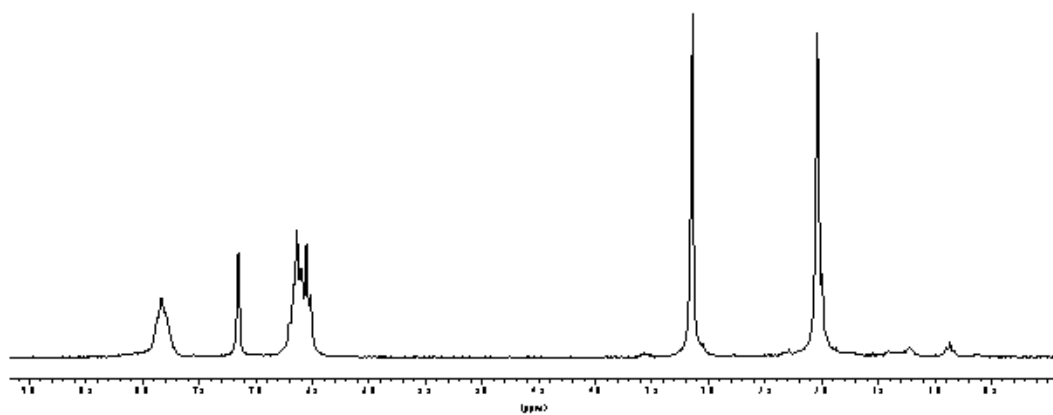
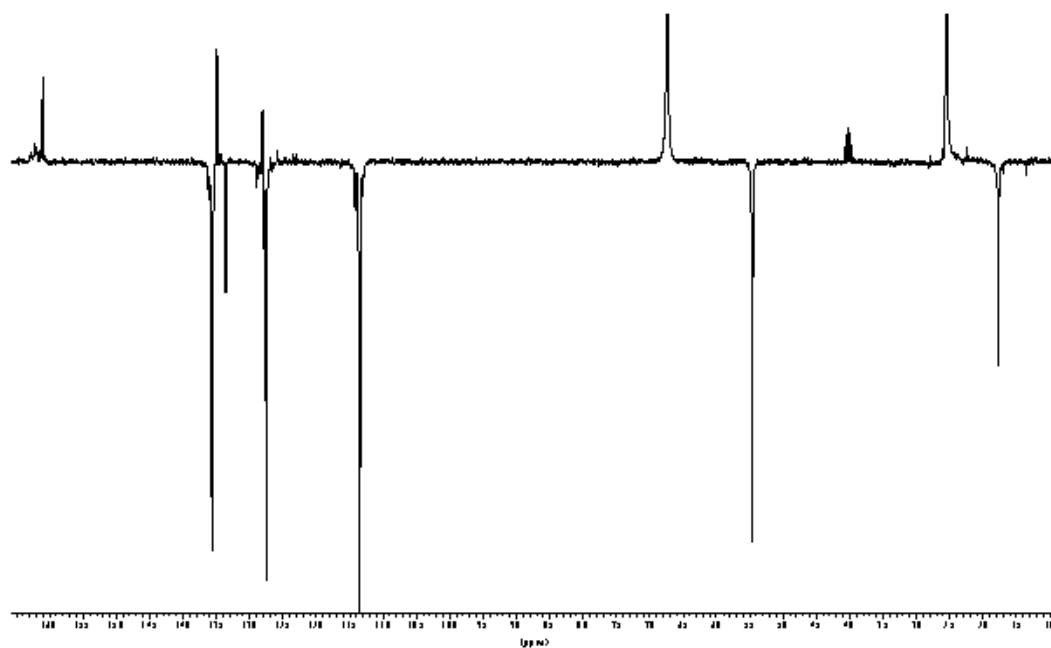
^{19}F



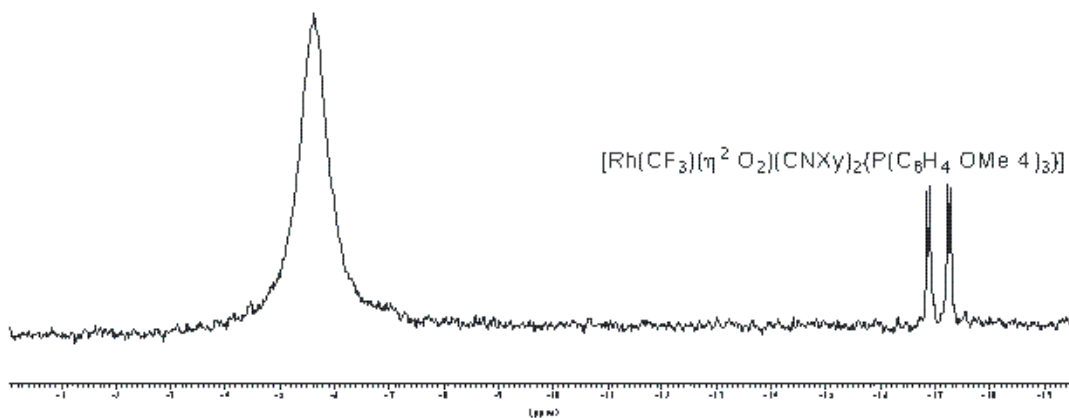
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



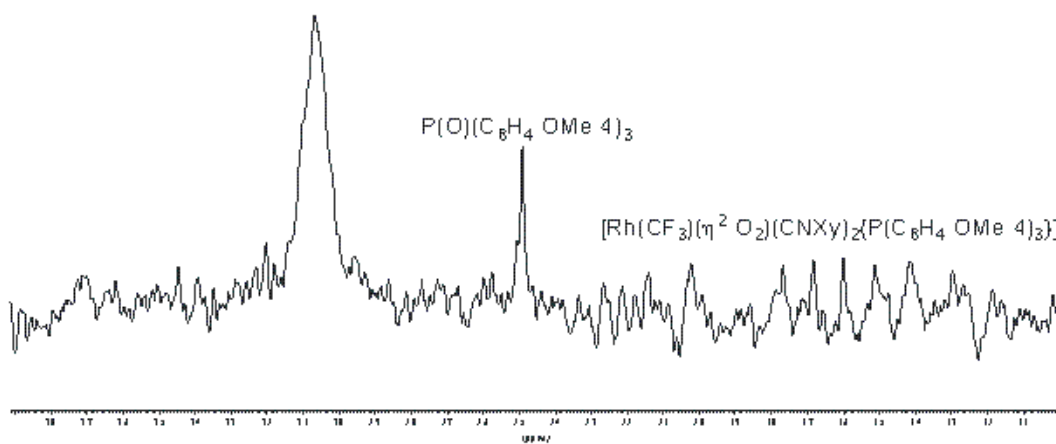
- *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂{P(C₆H₄-OMe-4)₃}] (**7b**)

¹H¹³C{¹H}

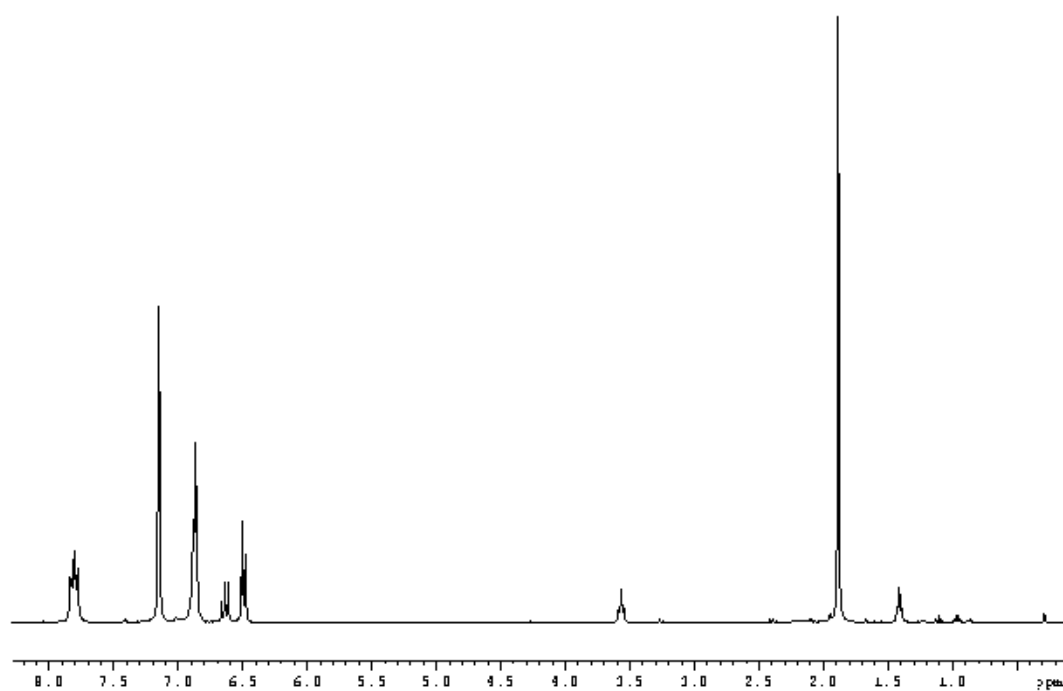
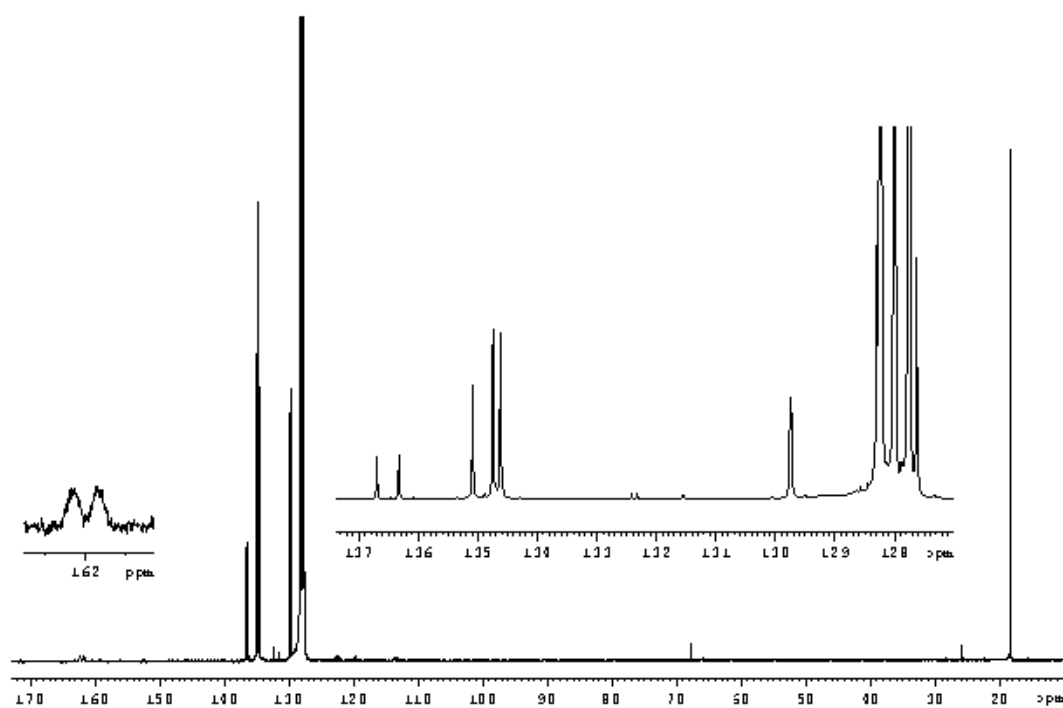
^{19}F



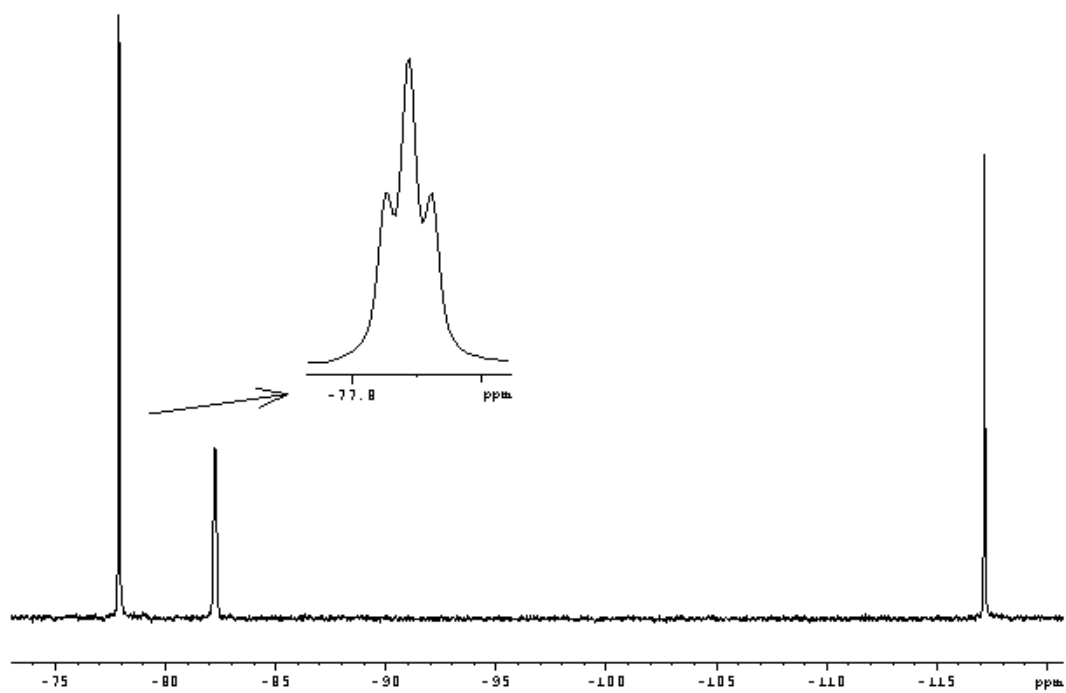
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



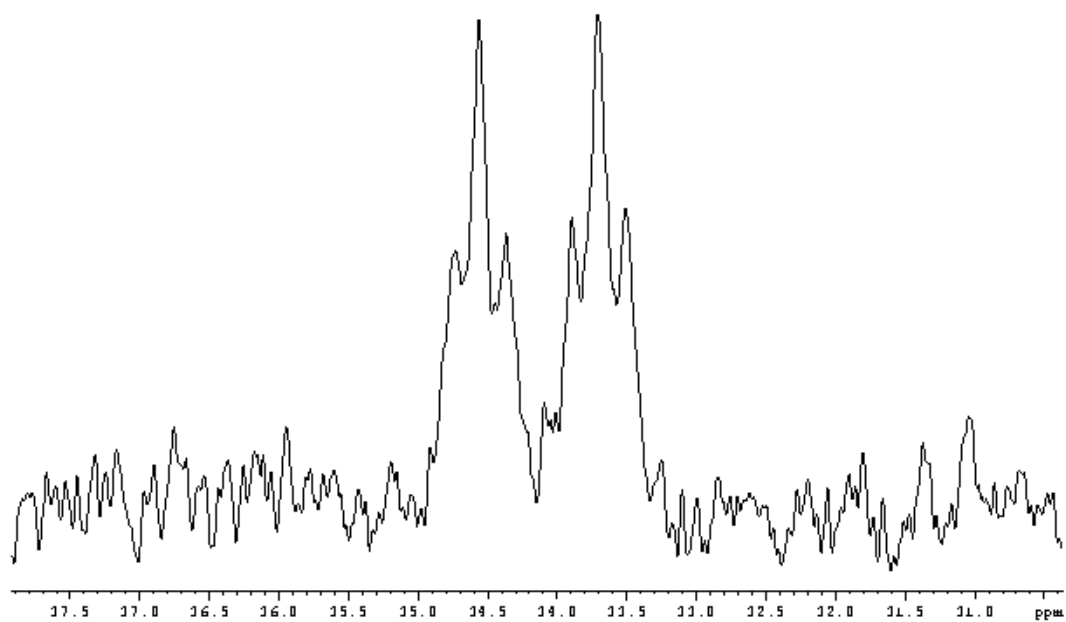
- *trans*-[Rh(*n*-C₃F₇)(CNXy)₂(PPh₃)] (7c)

¹H¹³C{¹H}

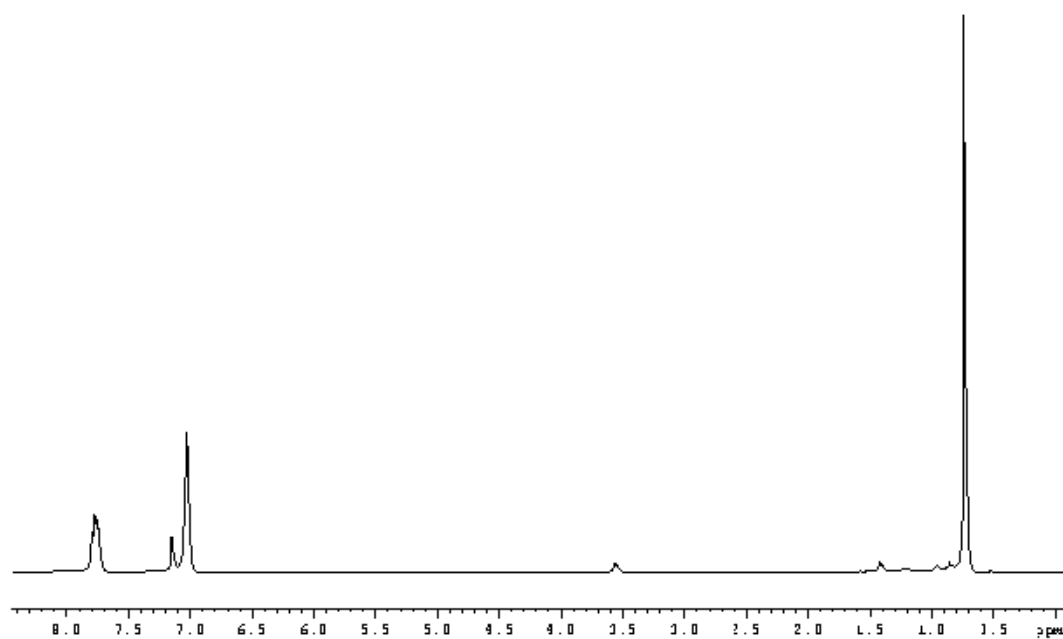
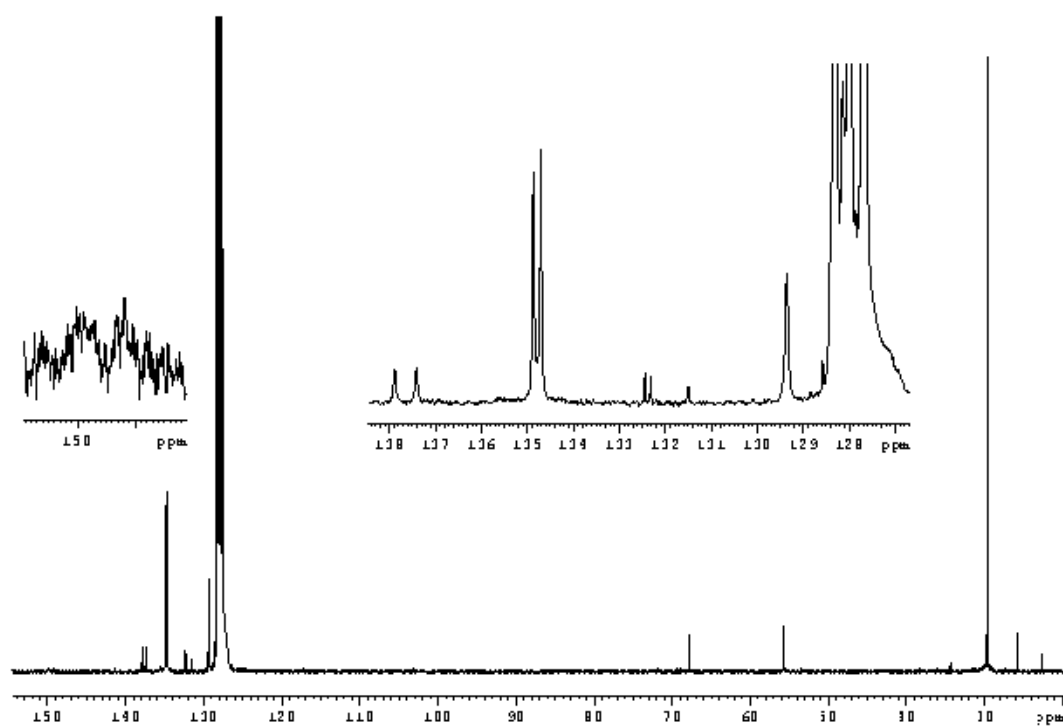
^{19}F



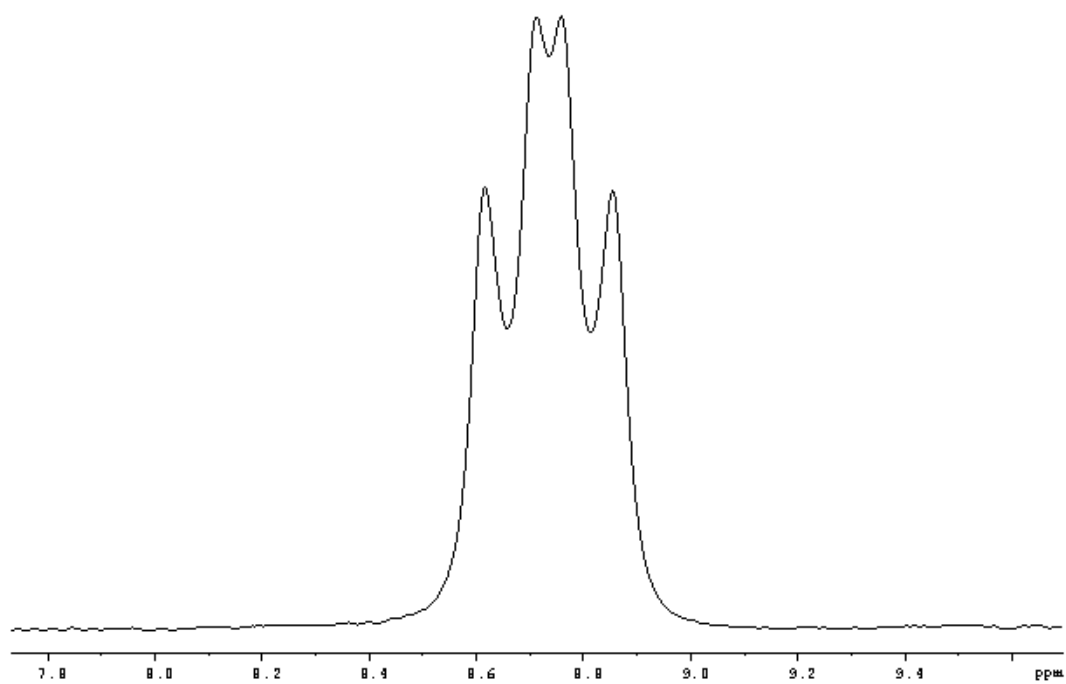
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



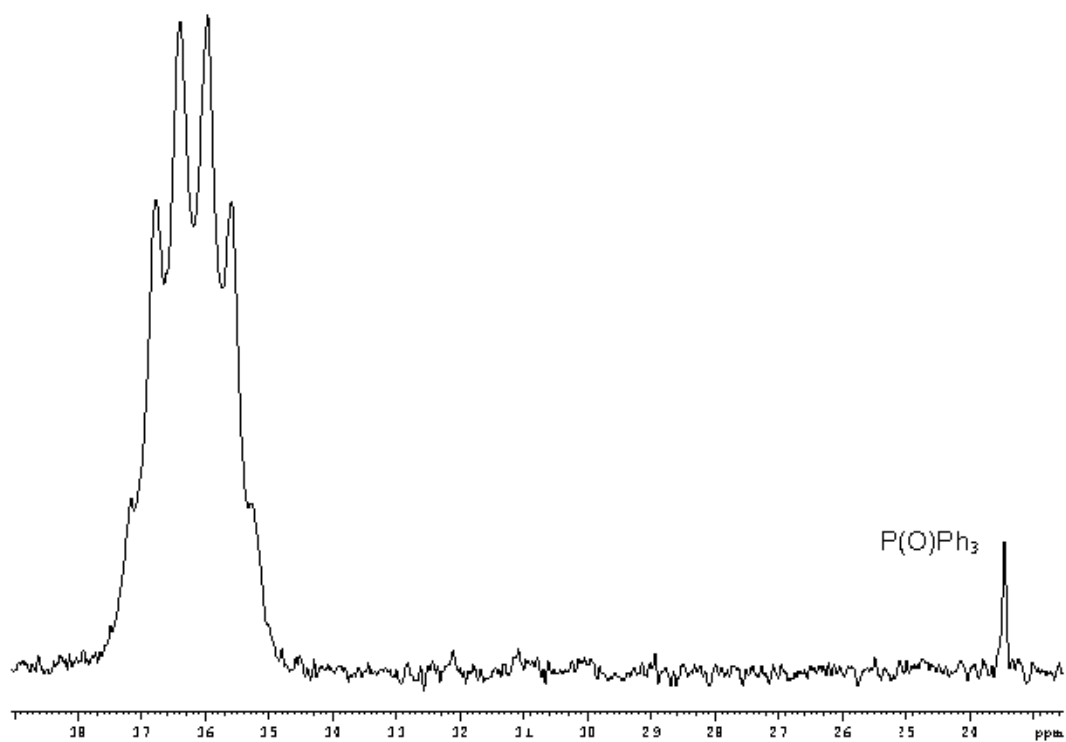
- *trans*-[Rh(CF₃)(CN*t*-Bu)₂(PPh₃)] (**7d**)

¹H¹³C{¹H}

^{19}F

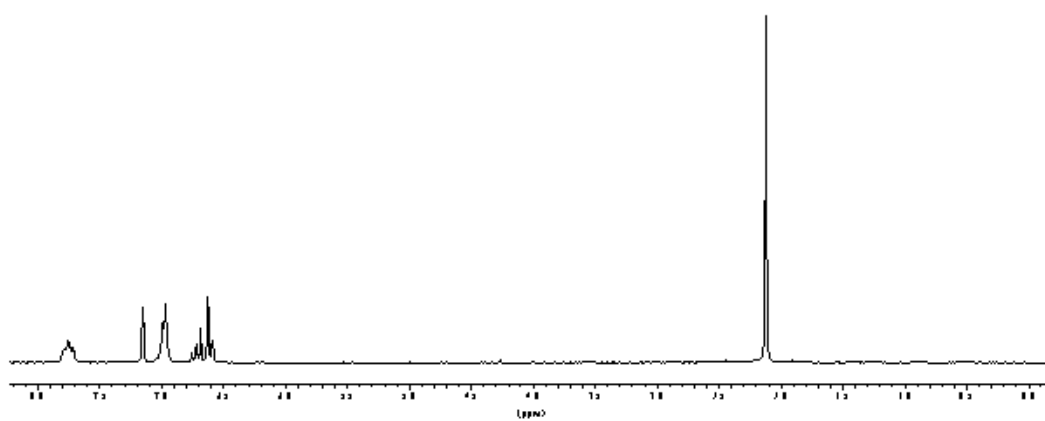


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

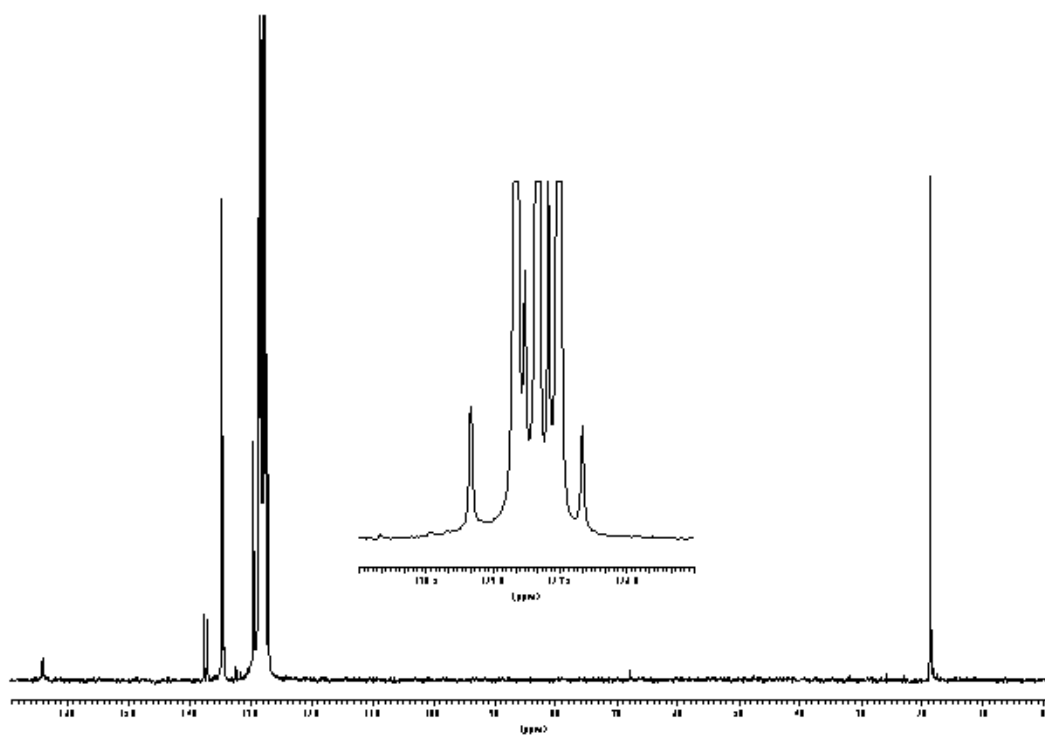


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**)

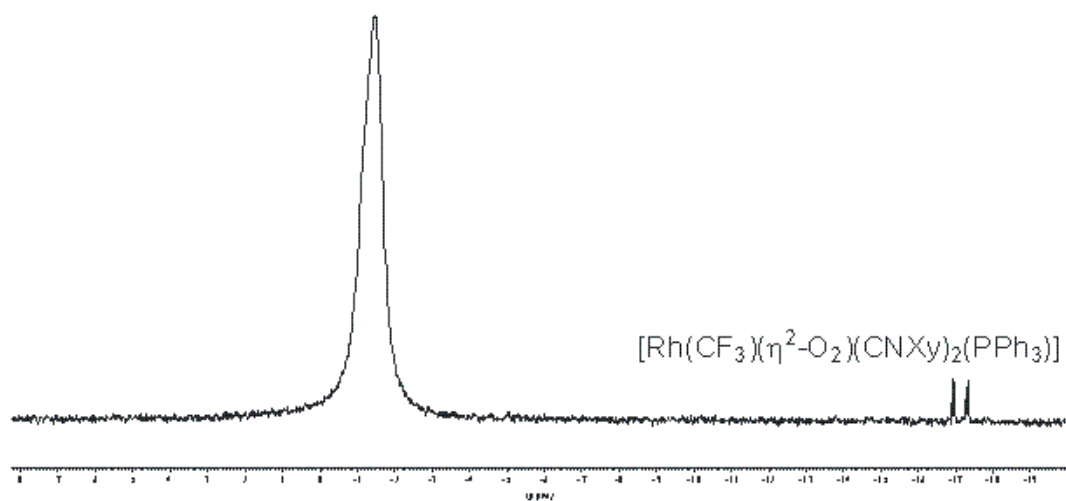
^1H



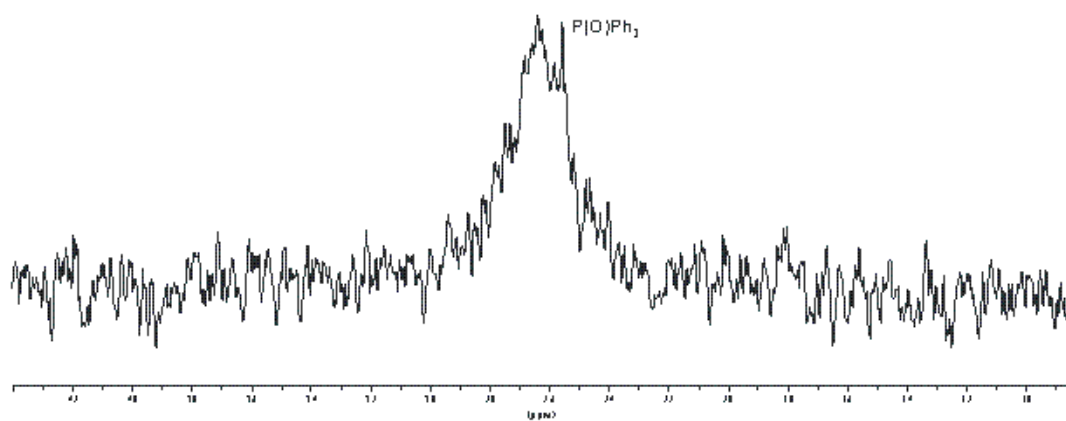
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

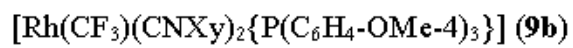


^{19}F

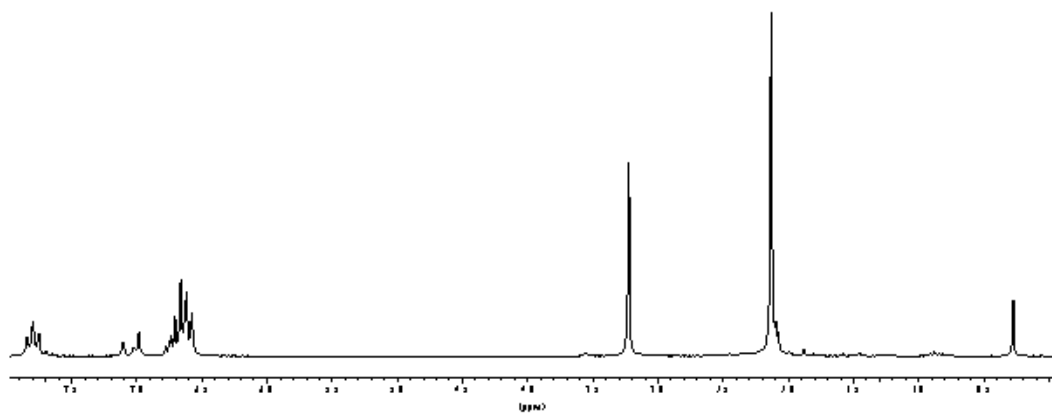


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

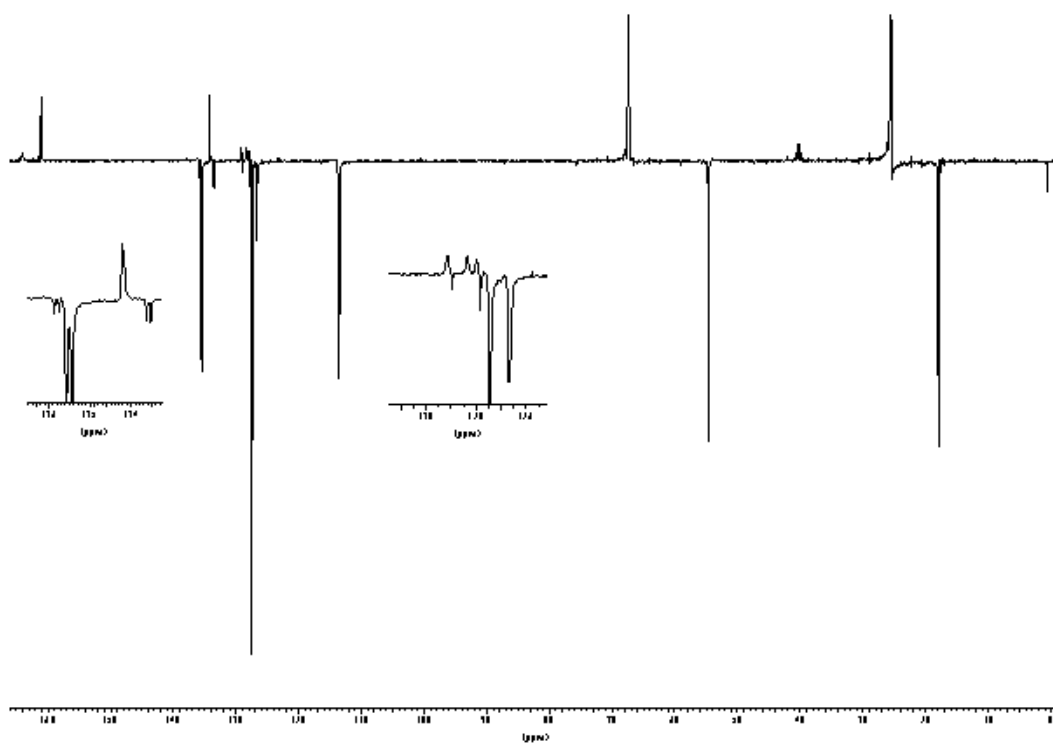




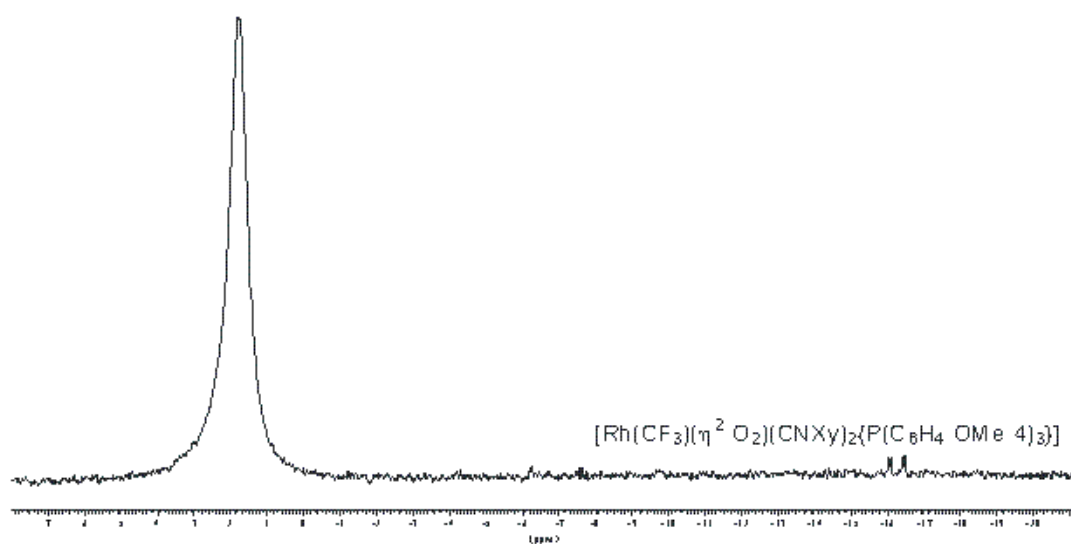
^1H



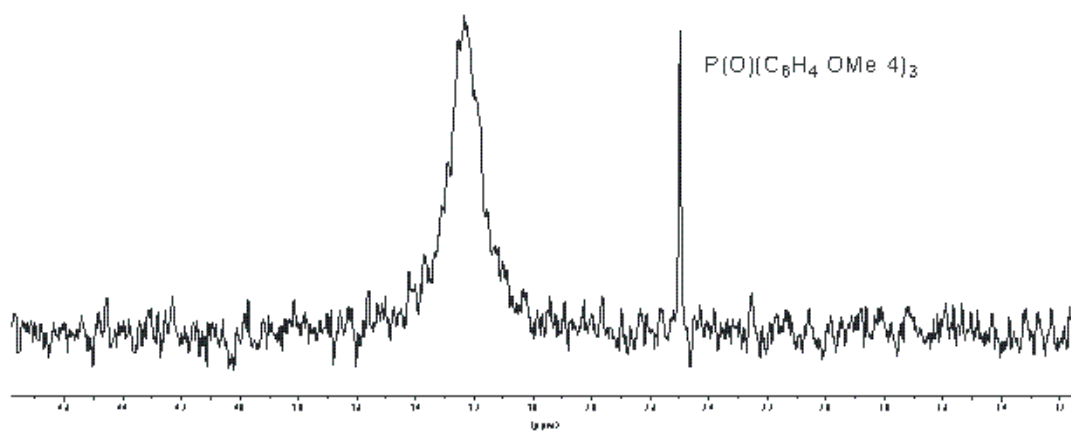
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

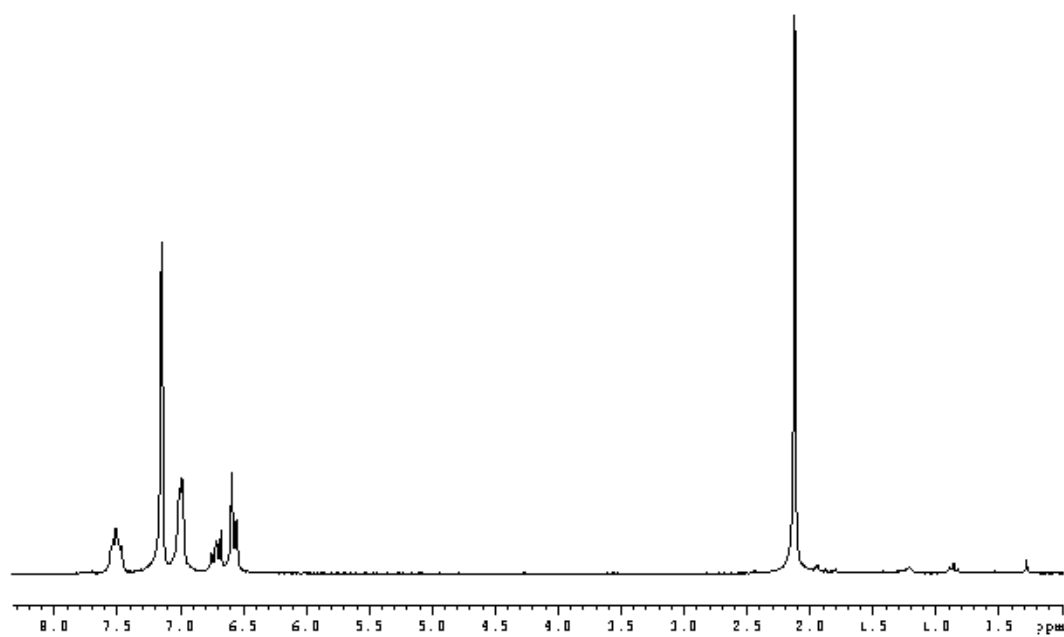


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

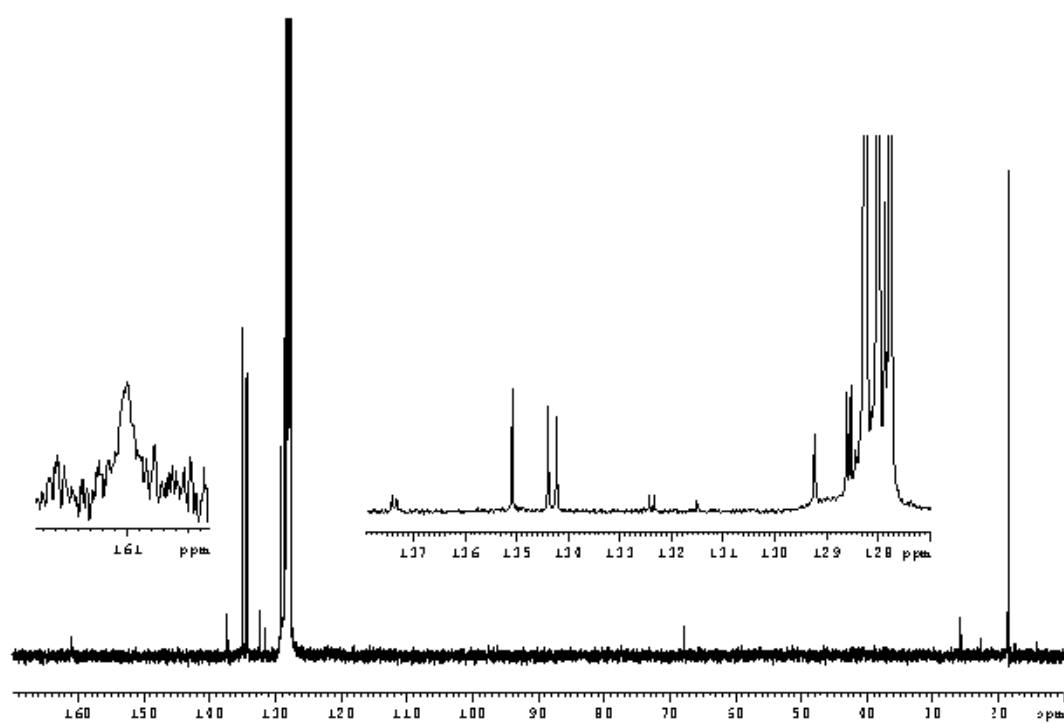


- $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9c**)

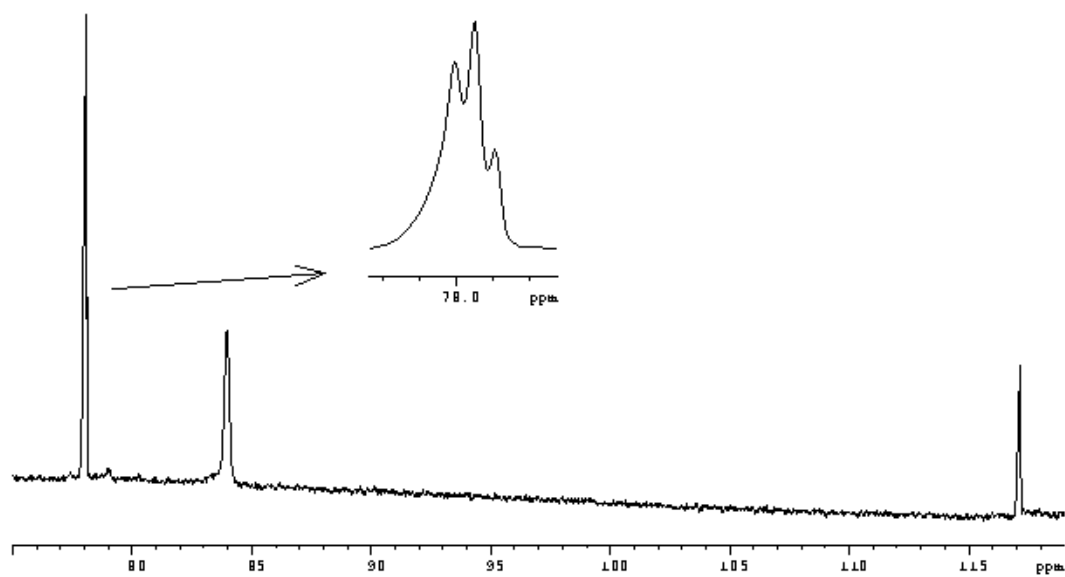
^1H



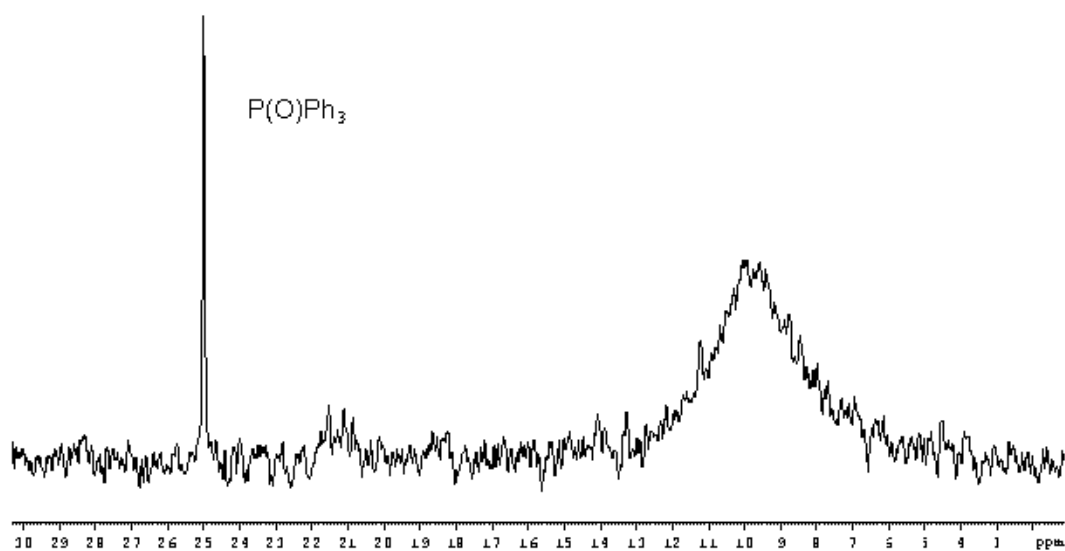
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

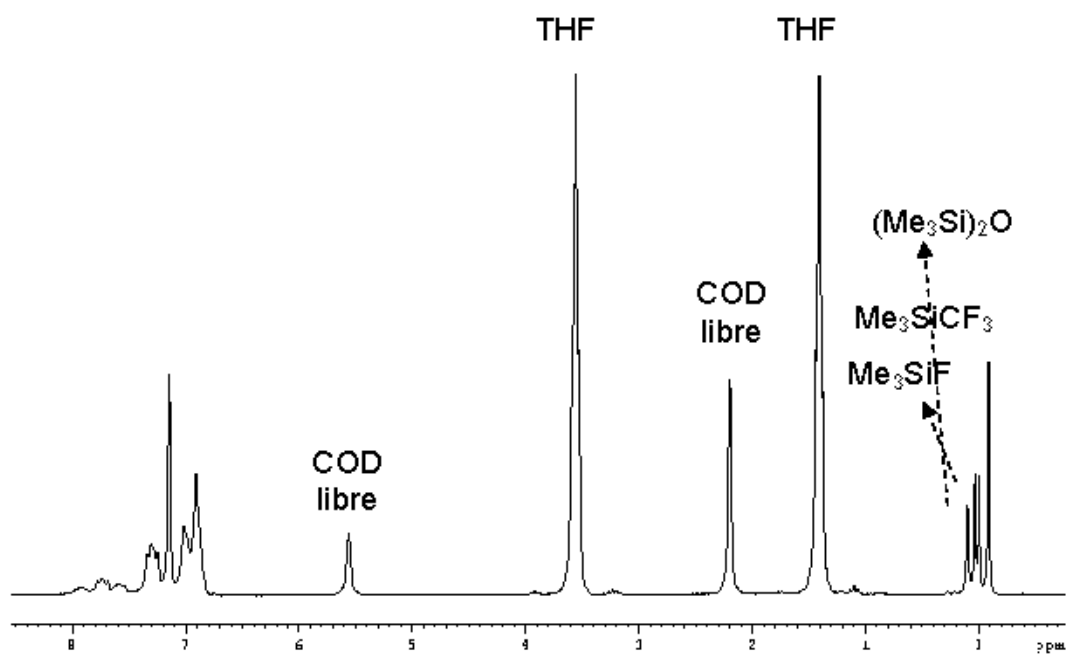


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

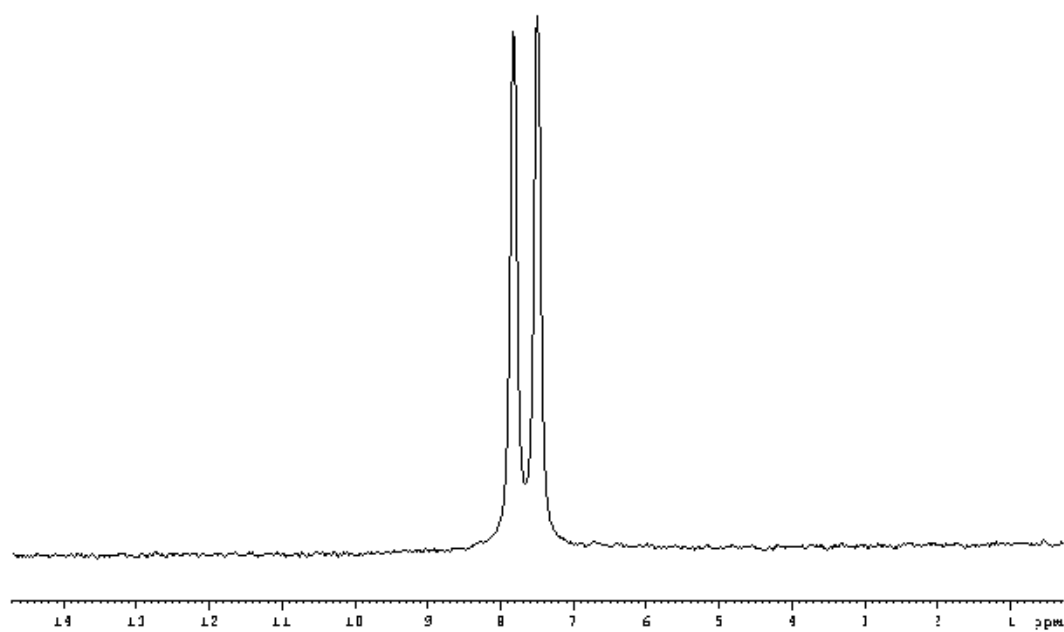


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ (**10**)

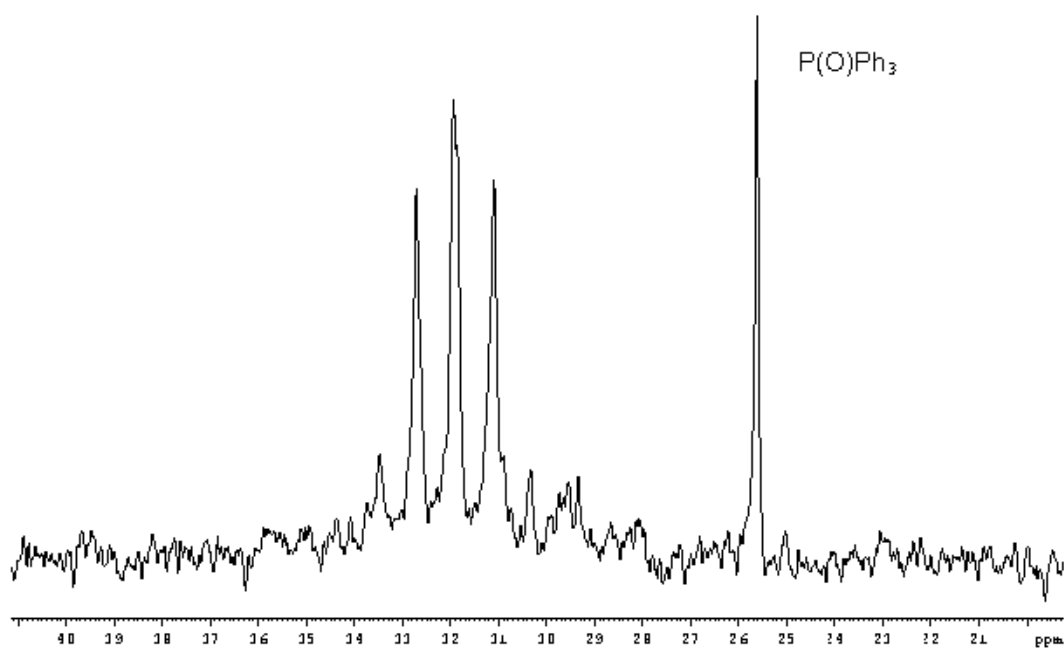
^1H



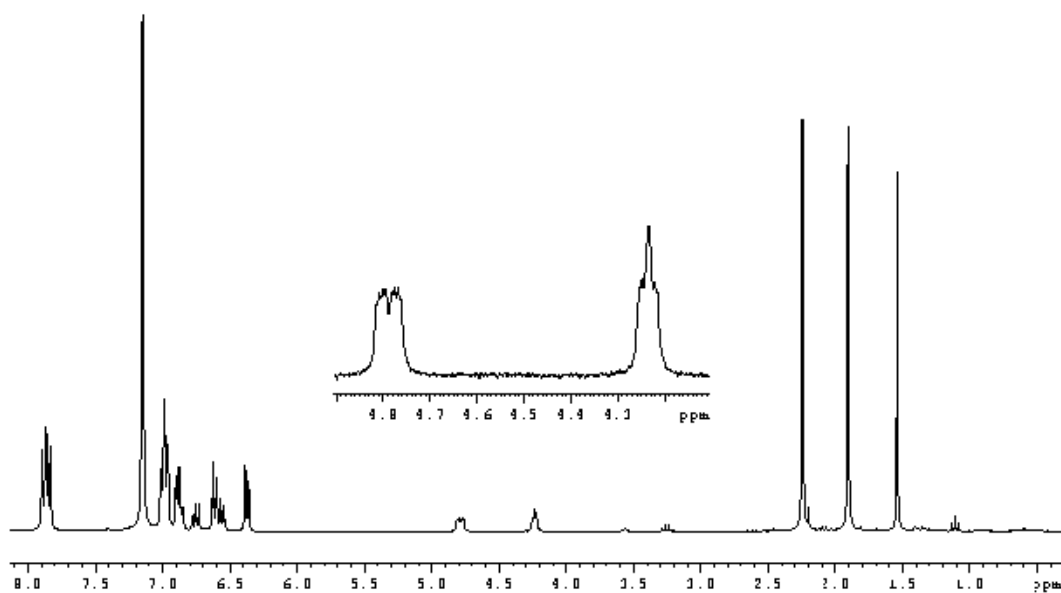
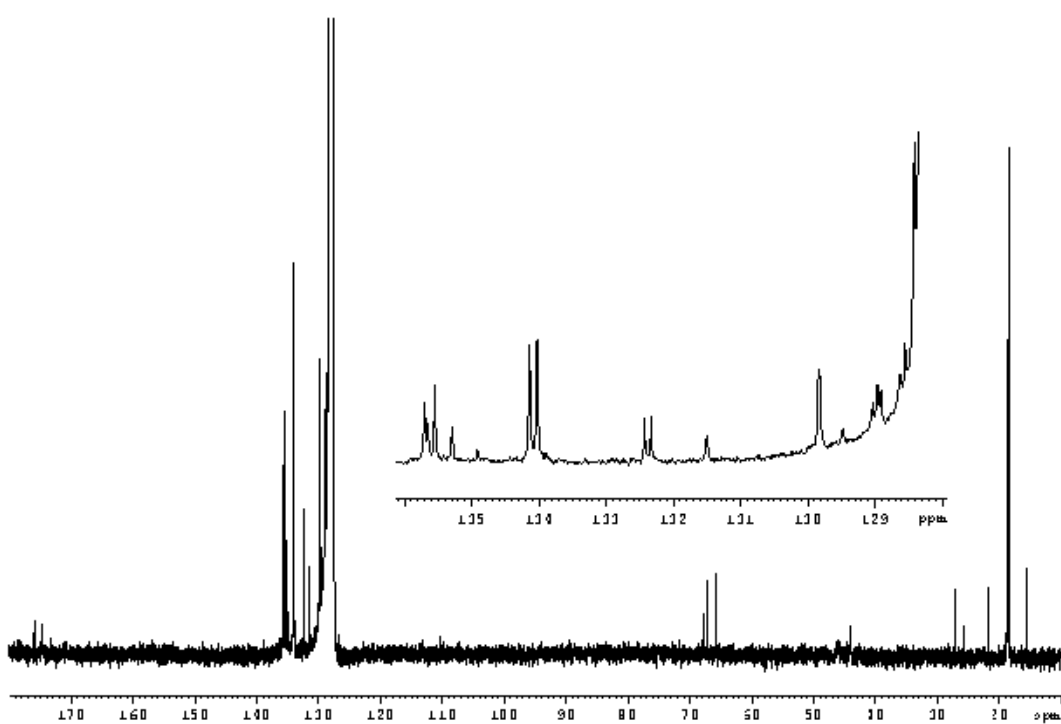
^{19}F



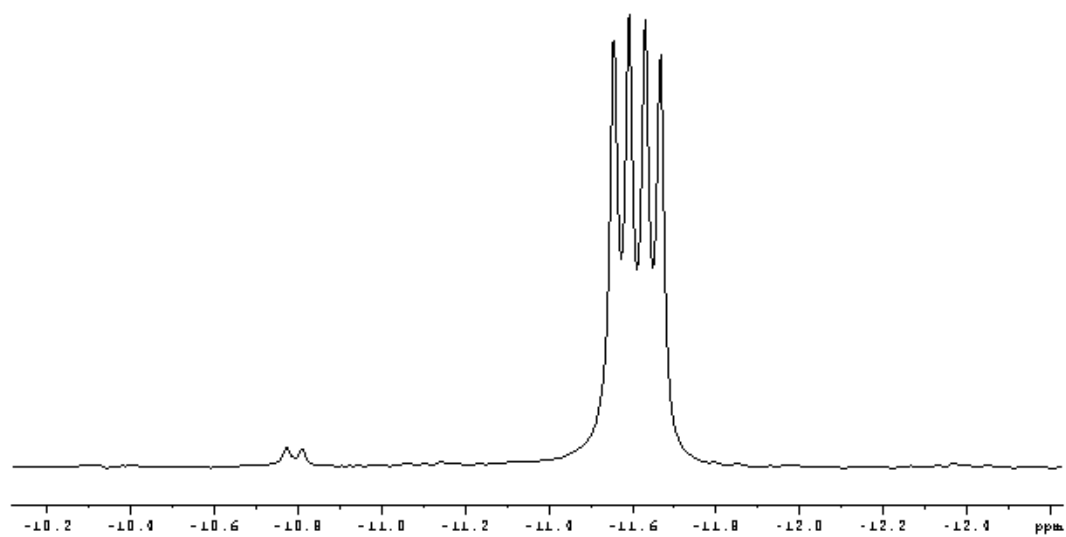
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



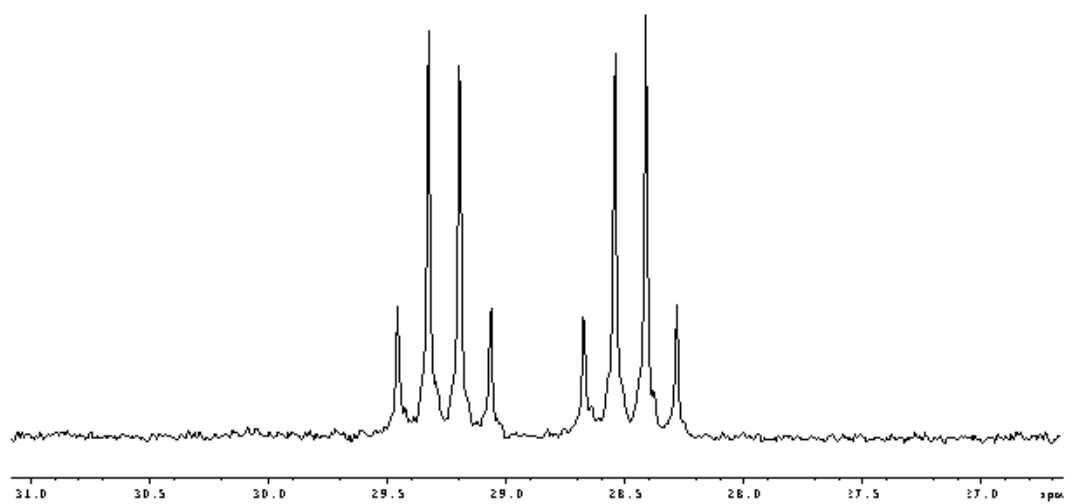
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{MA})]$ (**11**)

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

^{19}F

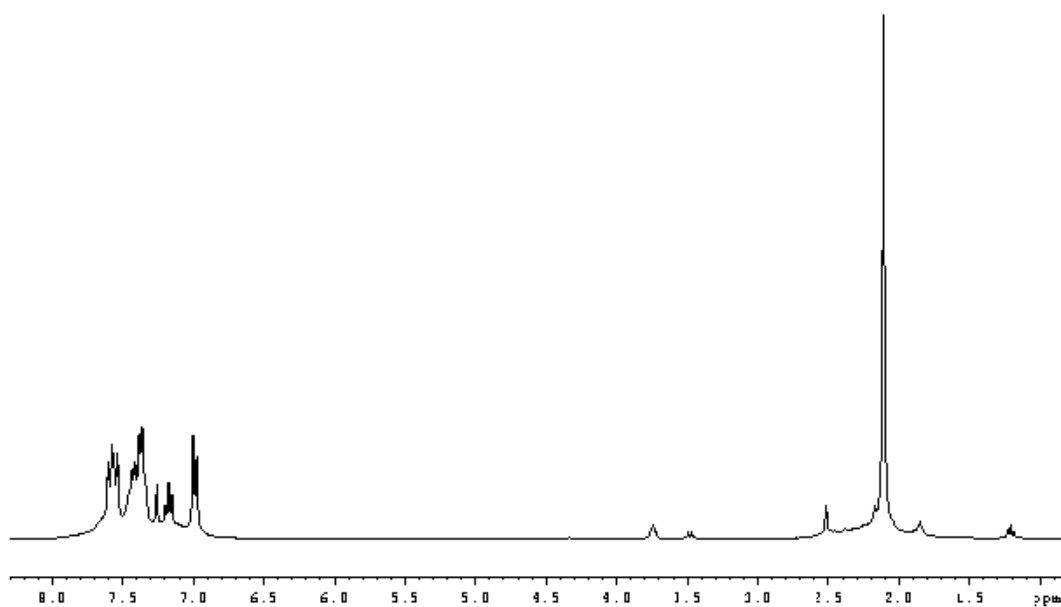


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

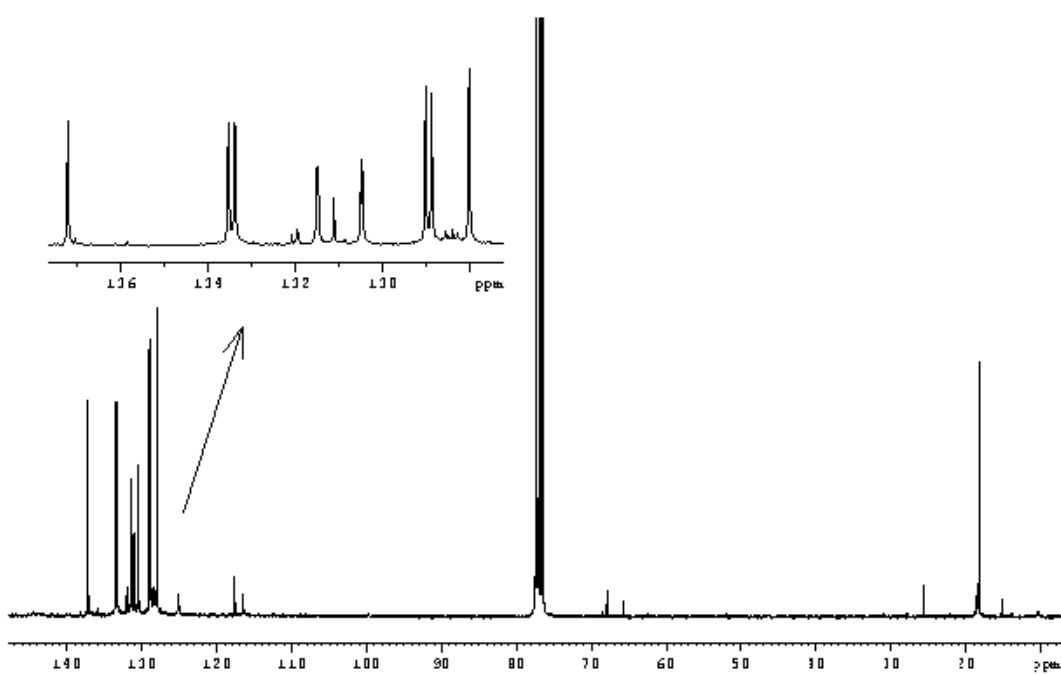


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{TCNE})]$ (**12**)

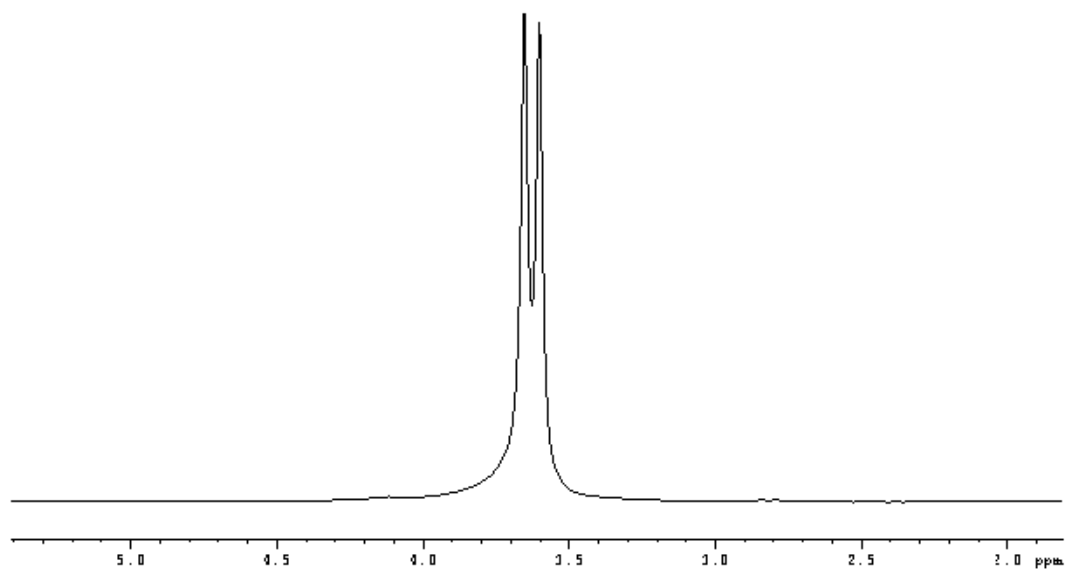
^1H



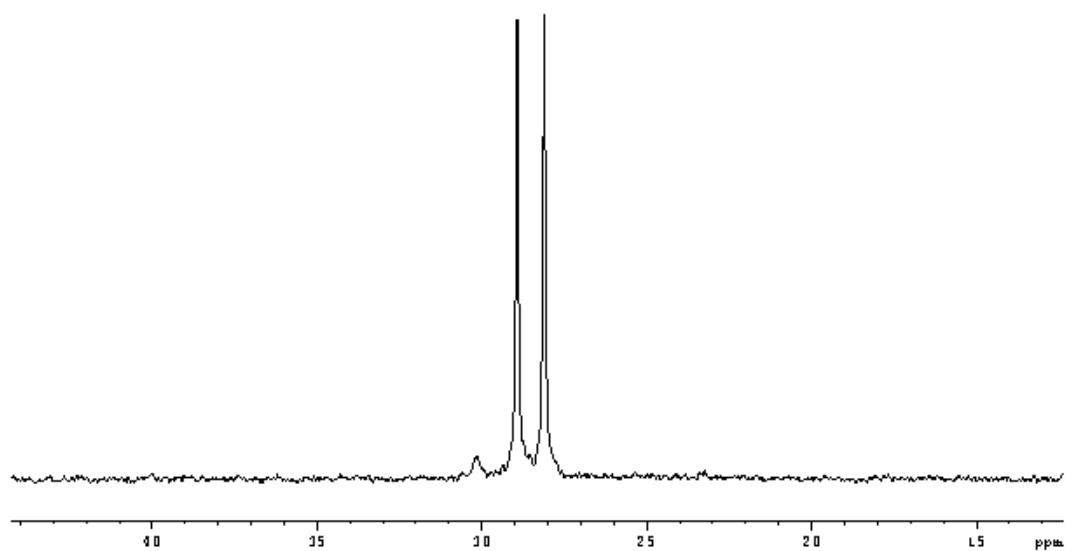
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

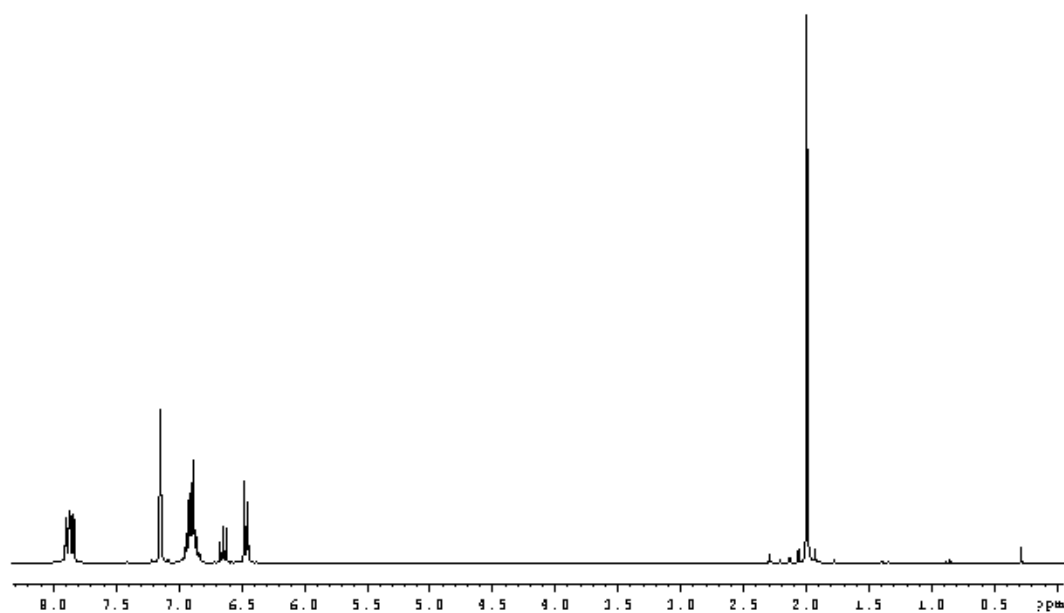


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

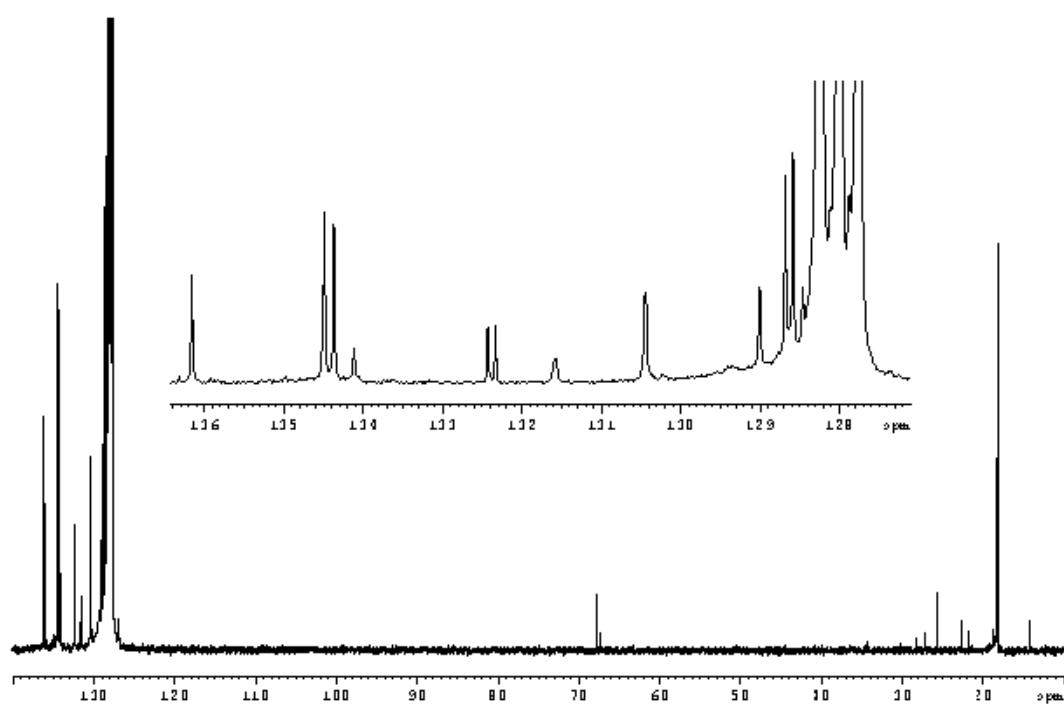


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)(\text{SO}_2)]$ (**13**)

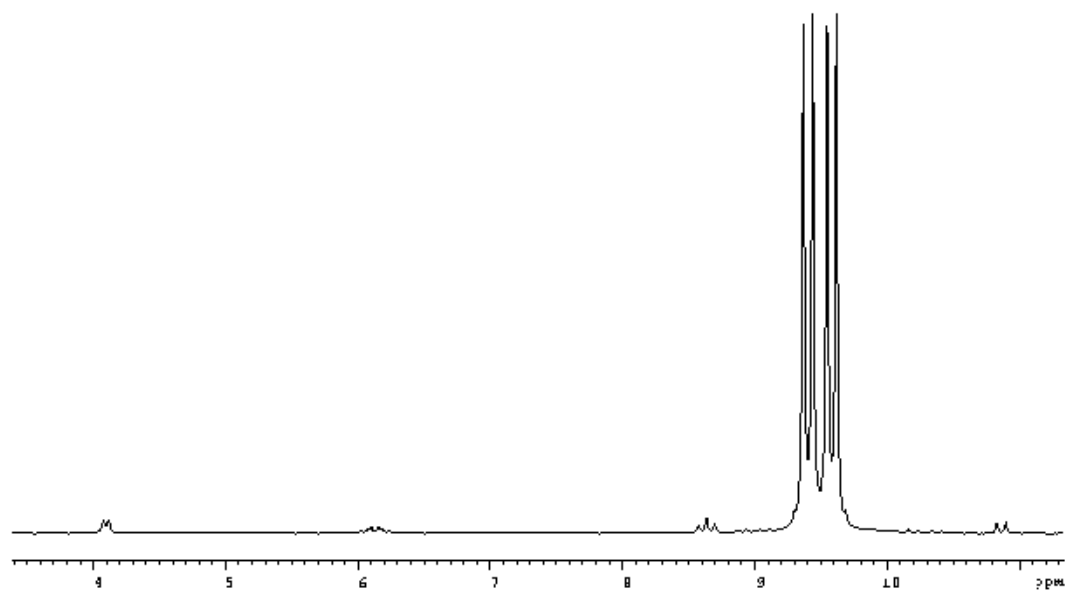
^1H



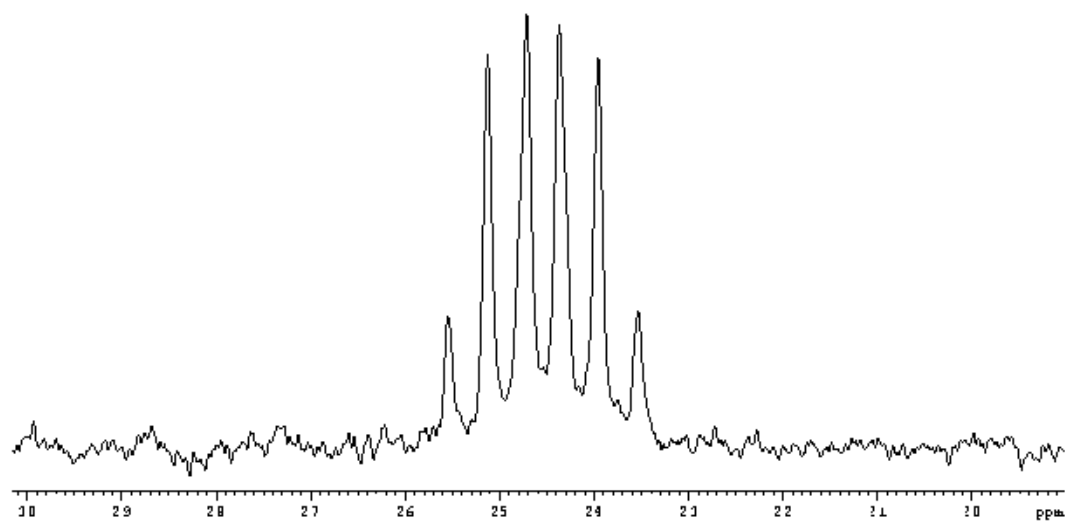
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

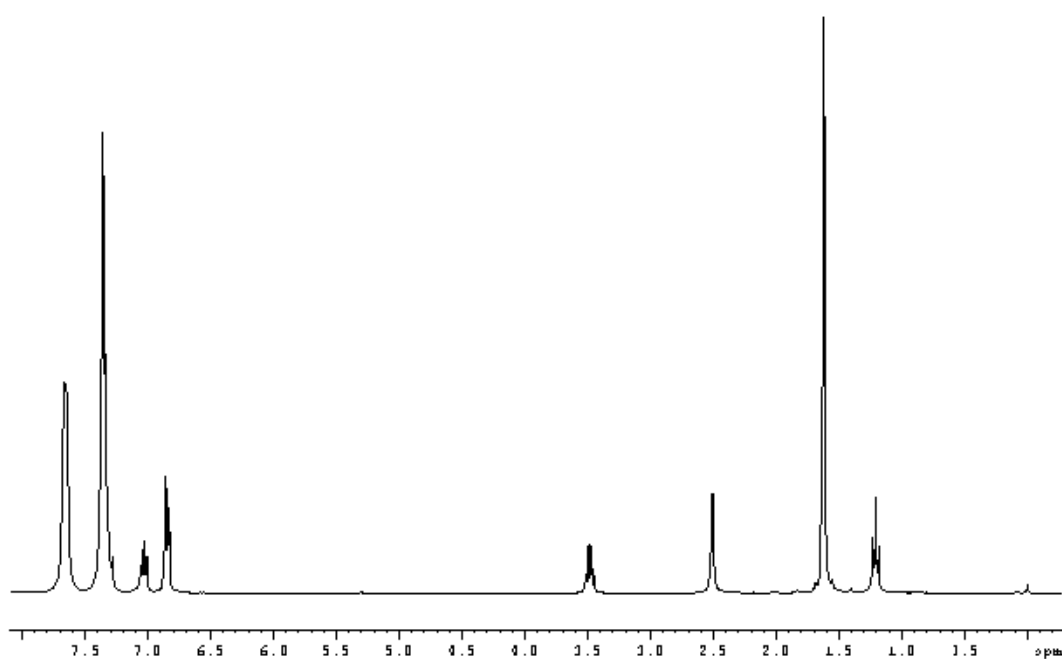


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

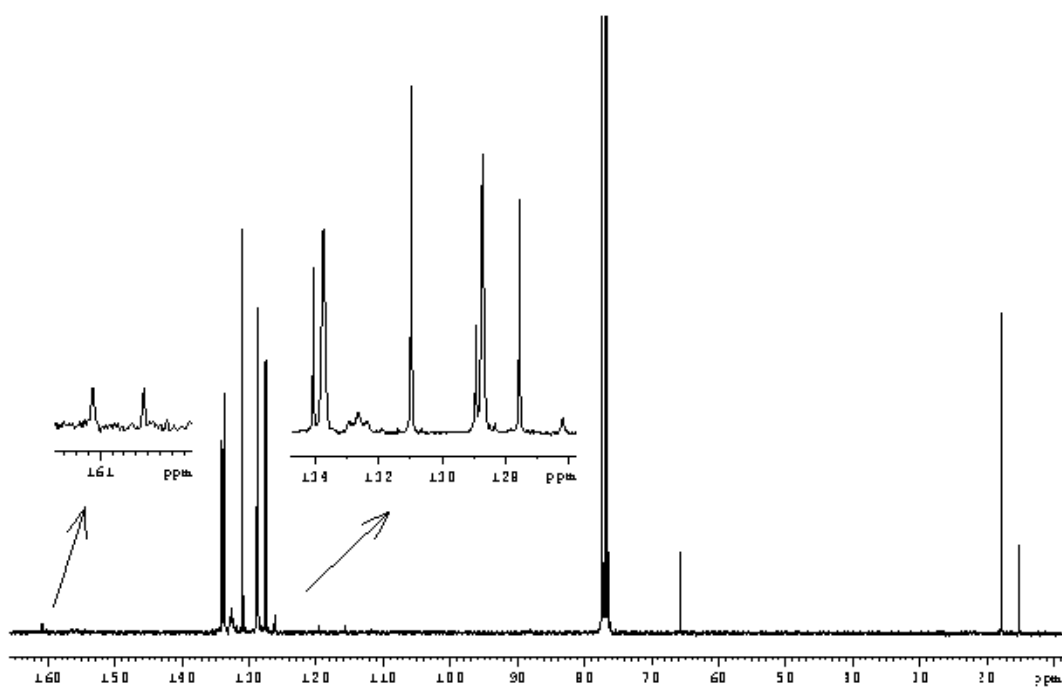


- $[\text{Rh}(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**15**)

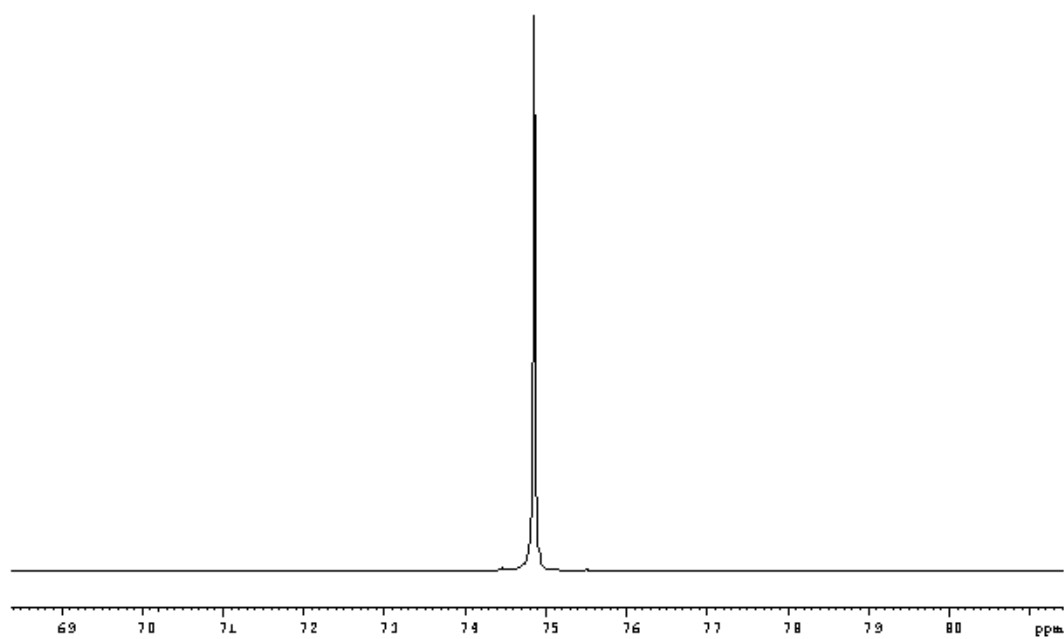
^1H



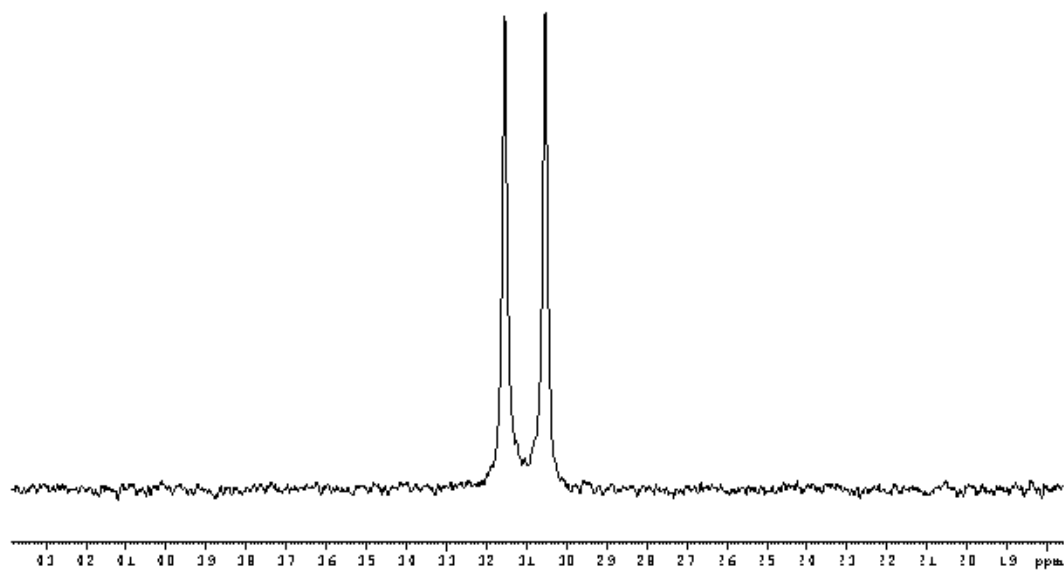
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

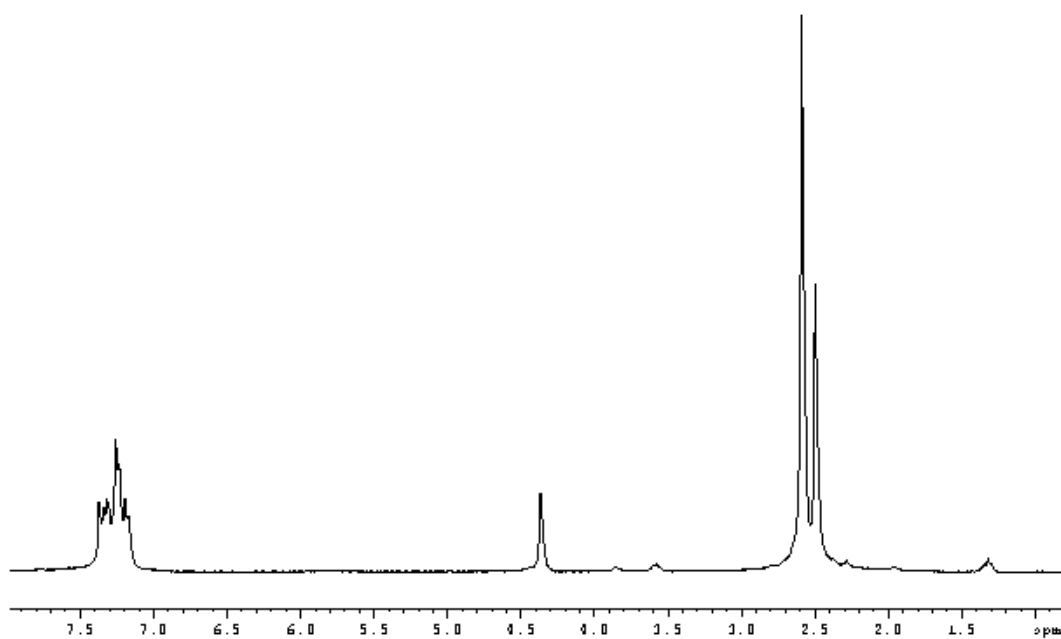


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

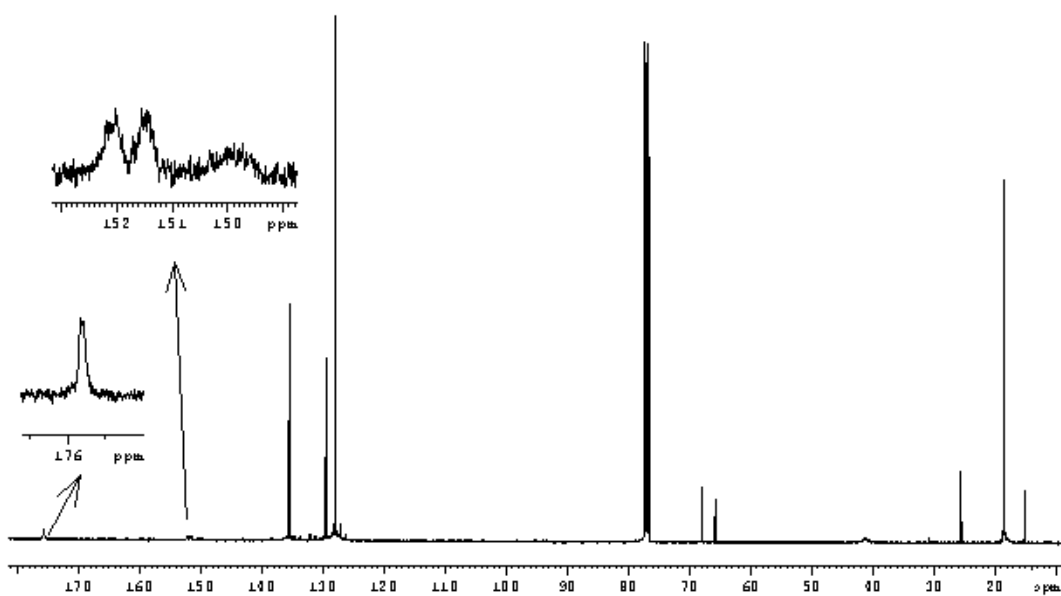


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{MA})]$ (16)

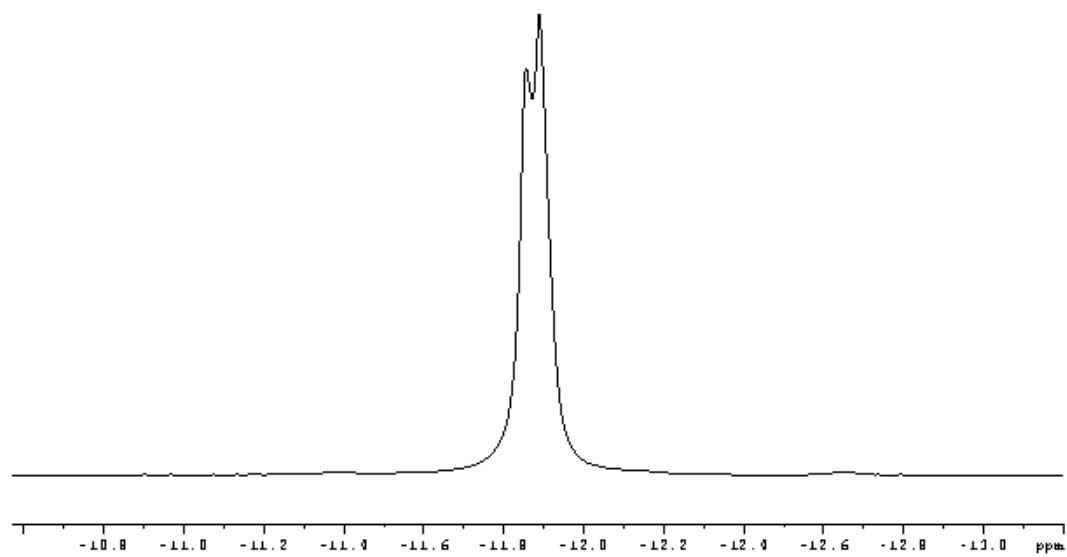
^1H



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

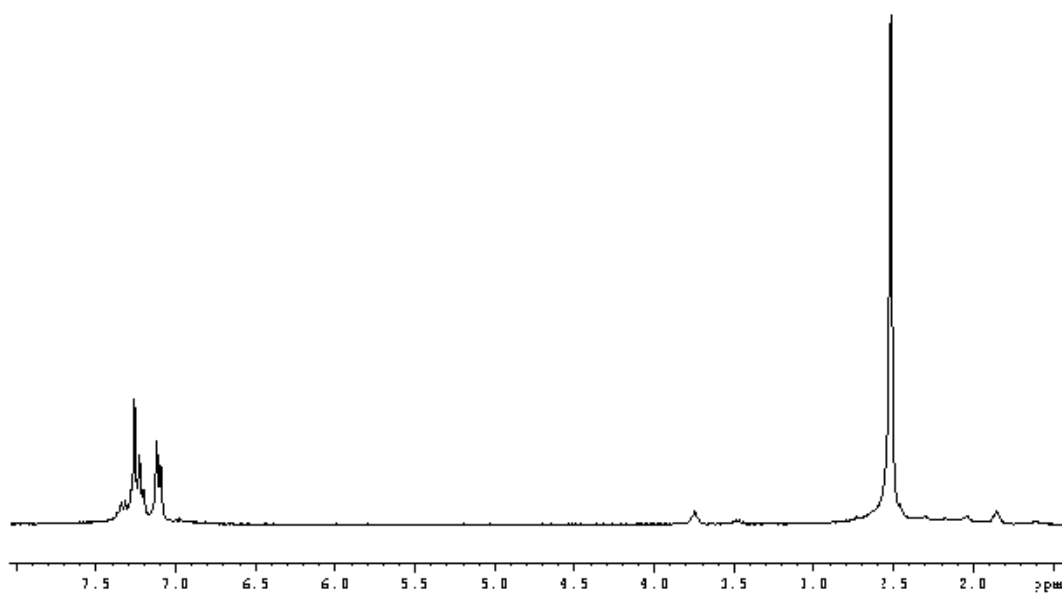


^{19}F

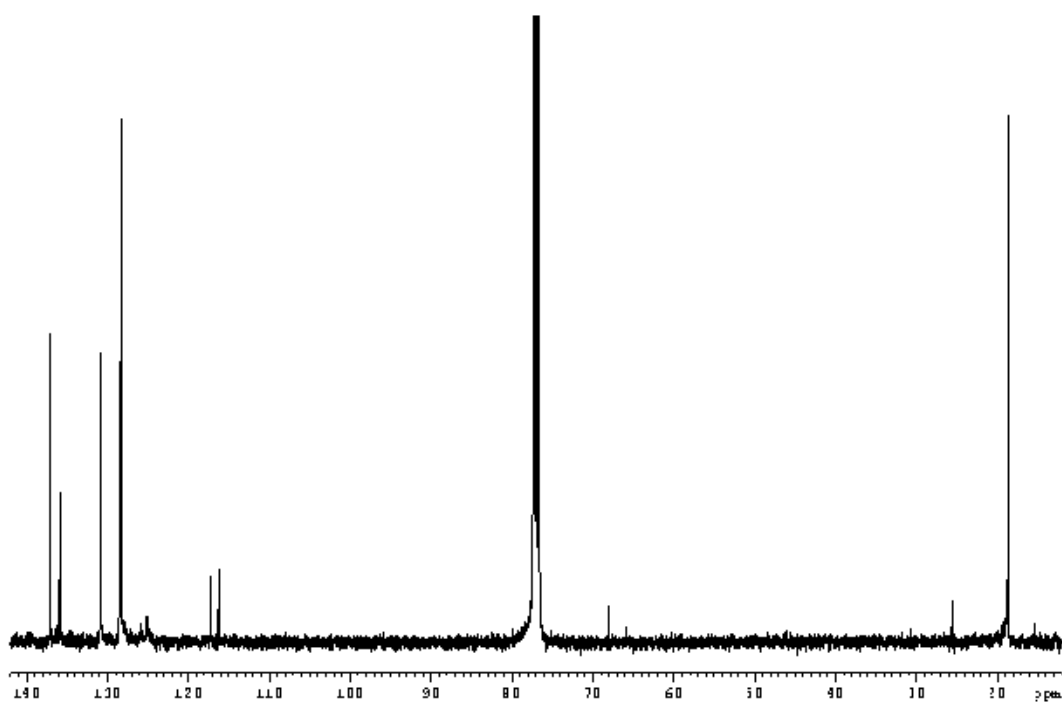


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{TCNE})]$ (17)

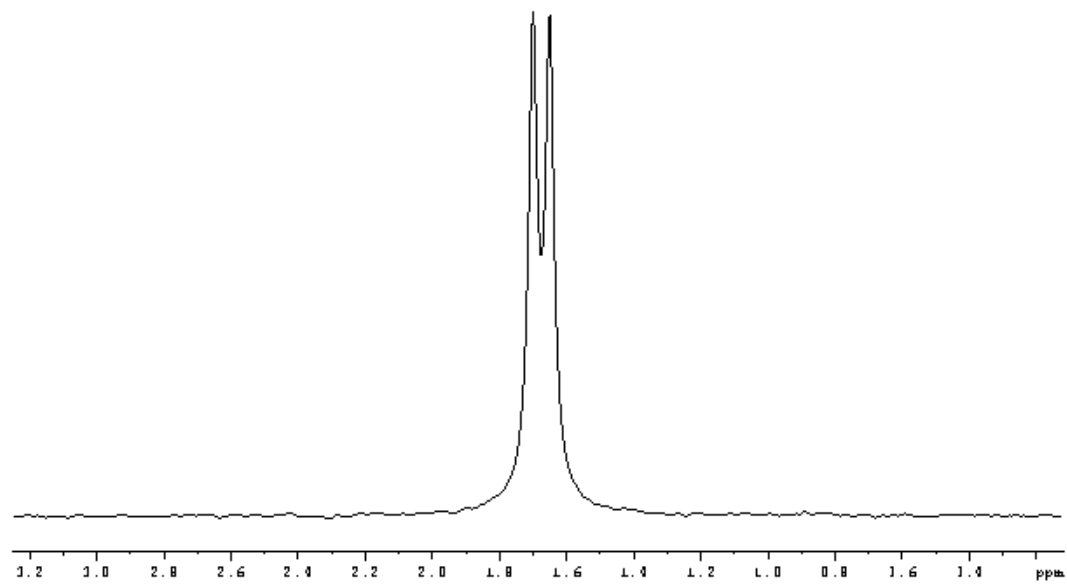
^1H



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

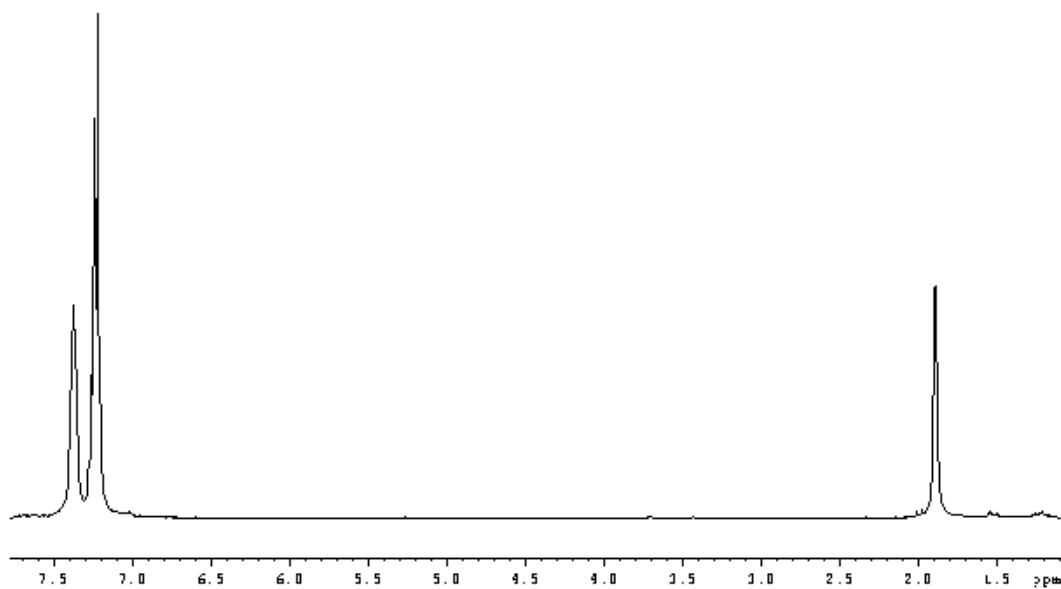


^{19}F

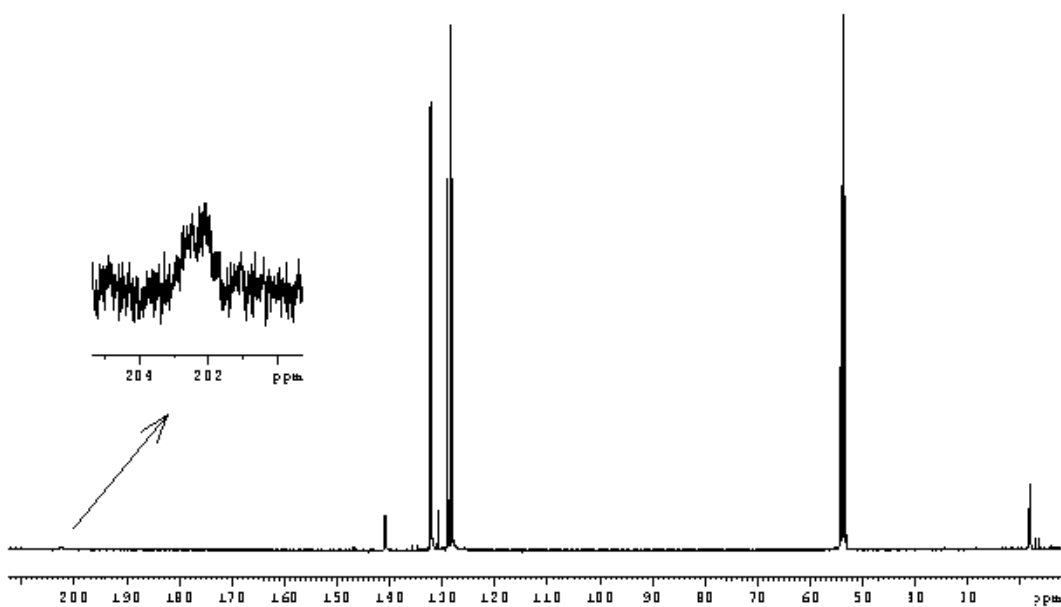


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**18a**)

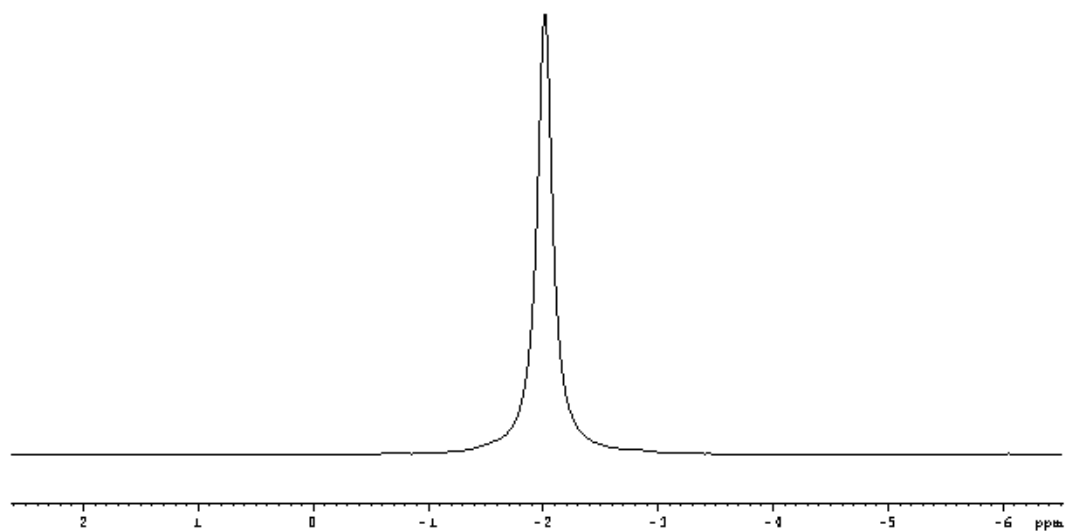
^1H



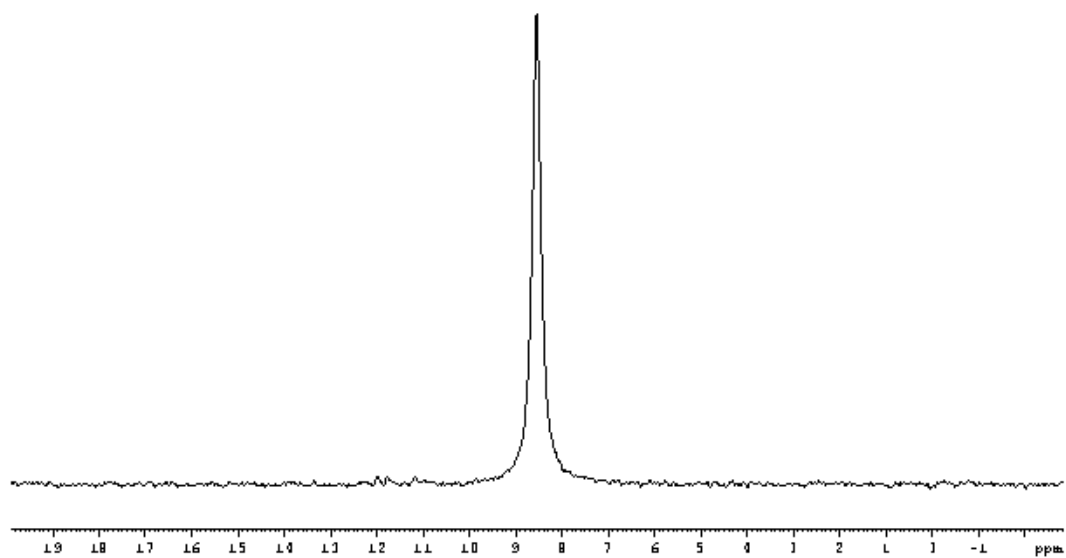
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

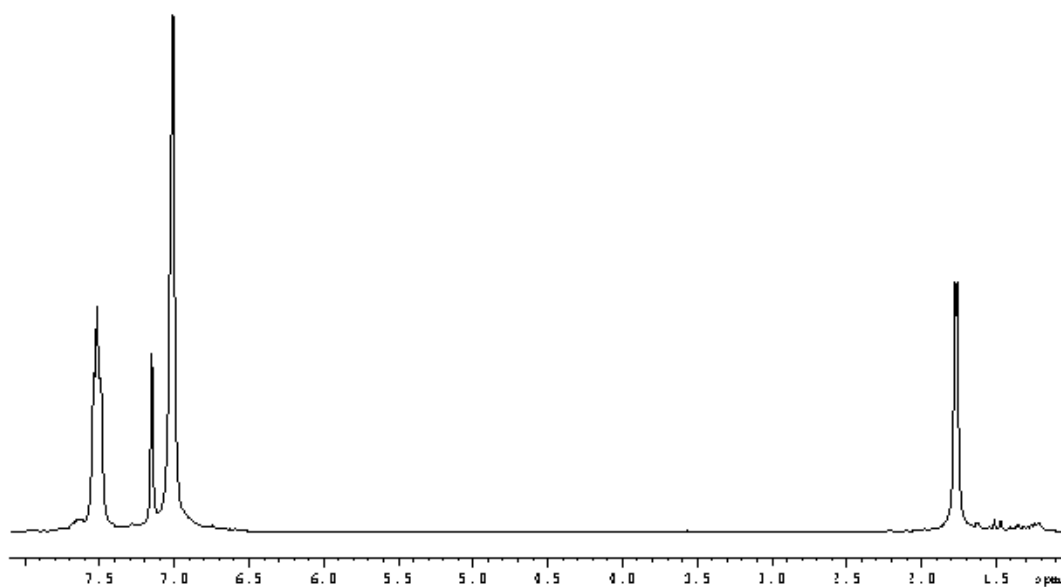


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

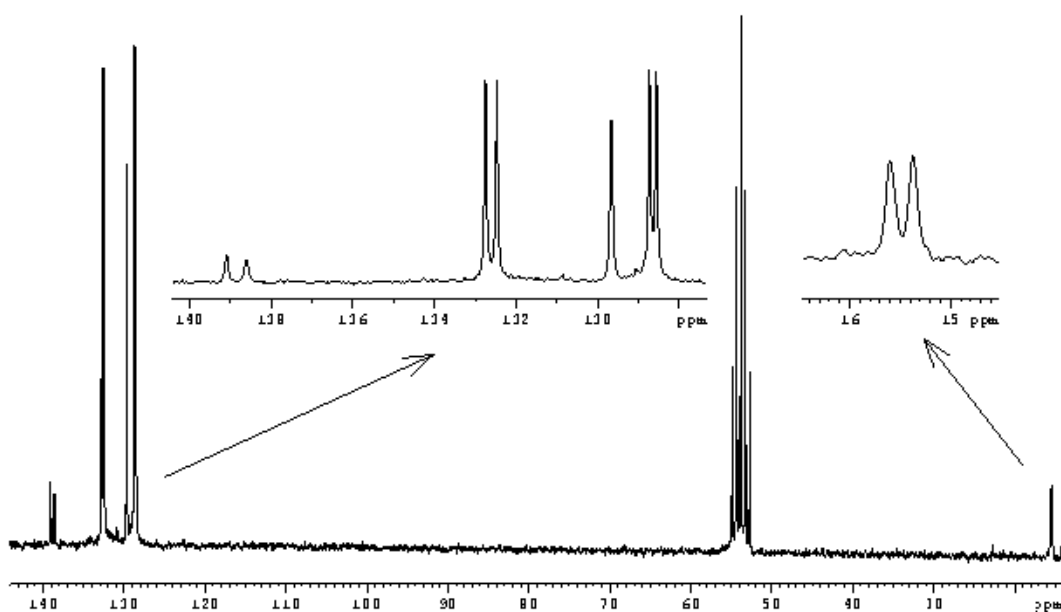


- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CO})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**18c**)

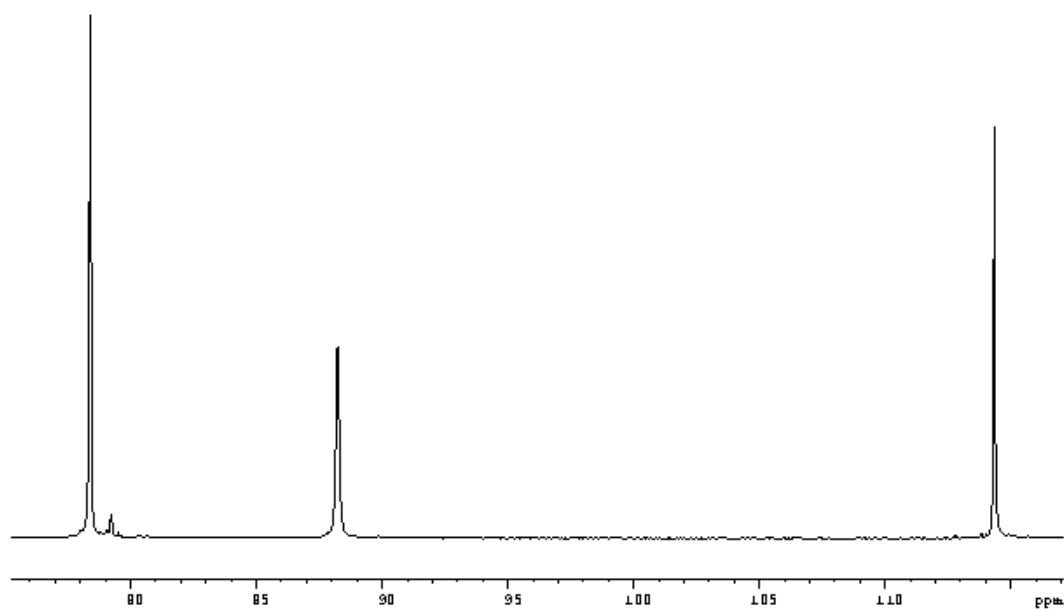
^1H



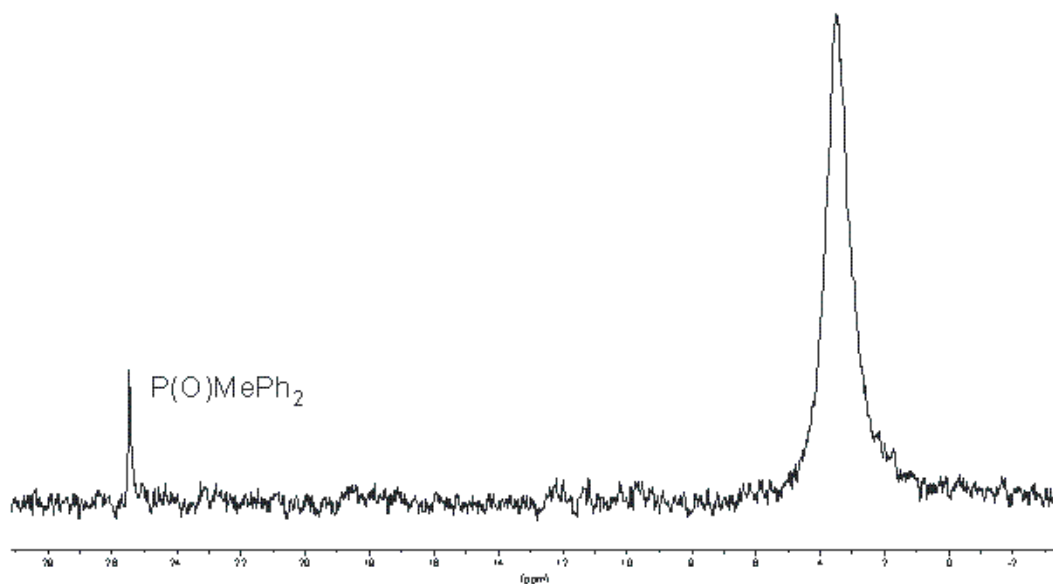
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

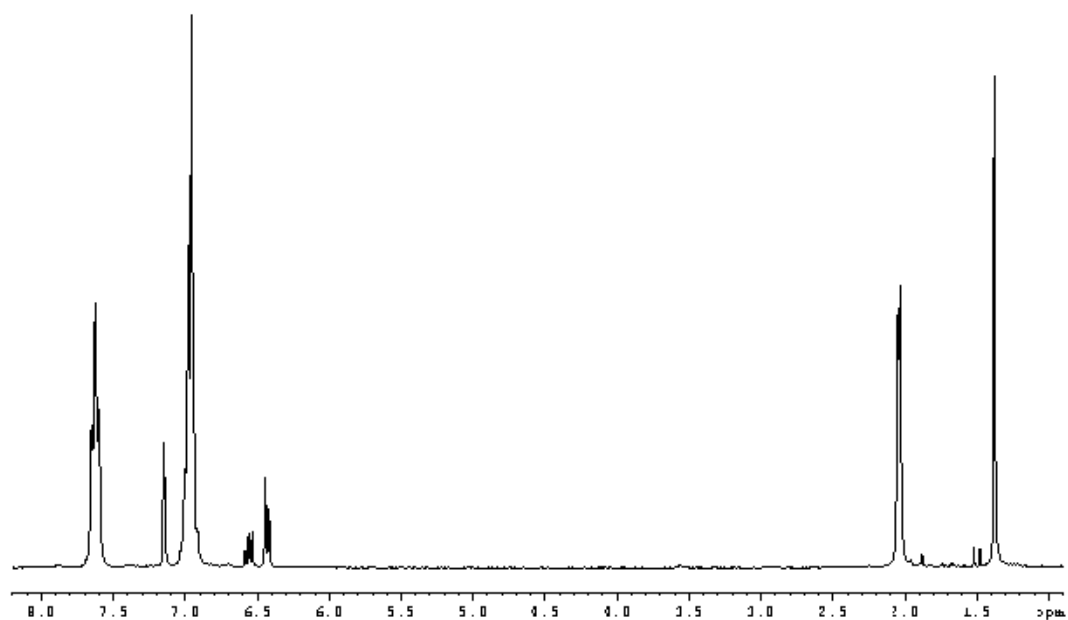


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

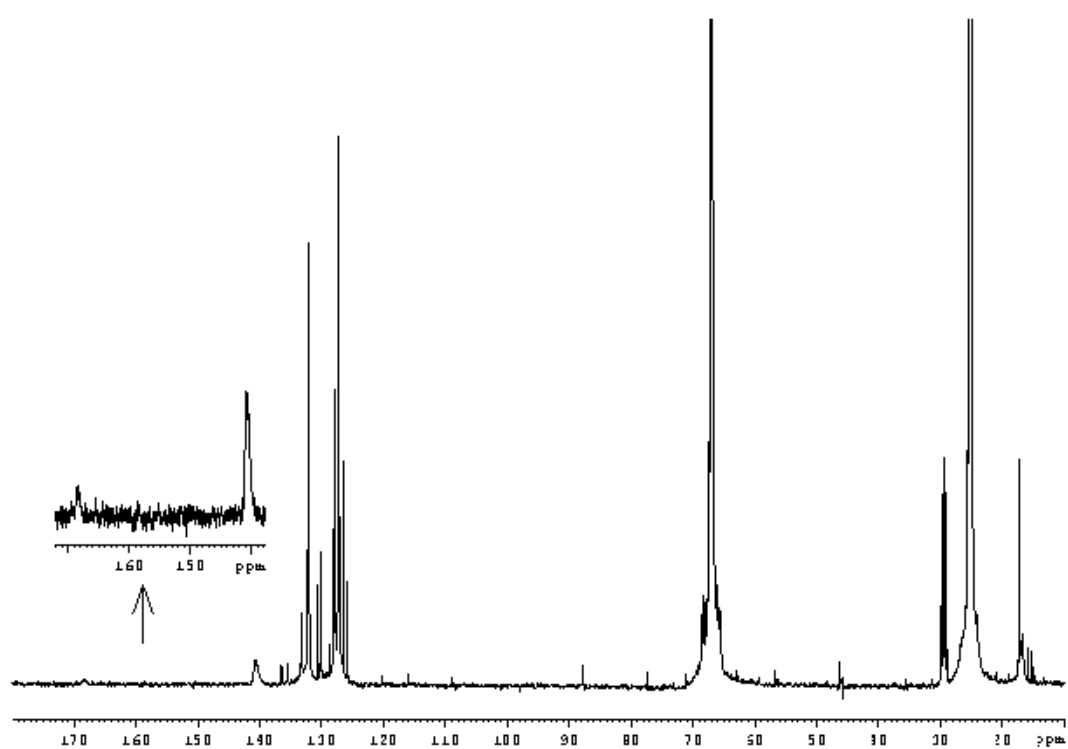


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**19a**)

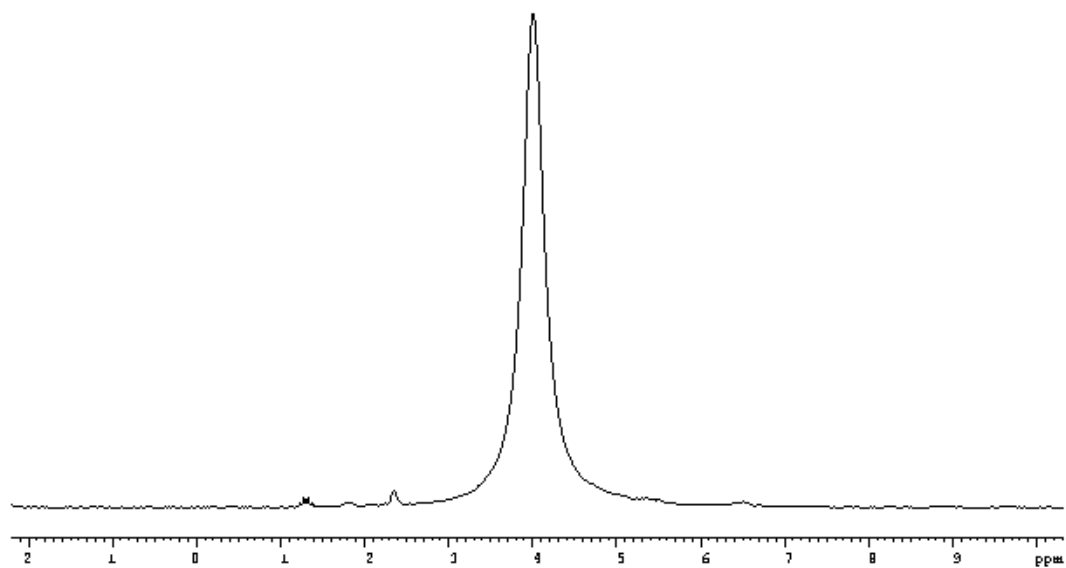
^1H



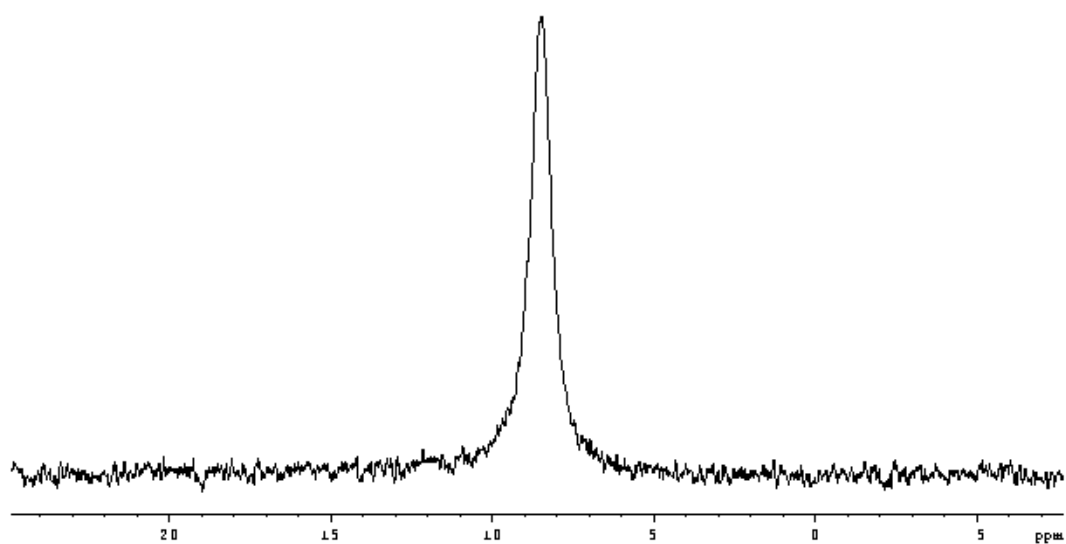
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF/ D_6 -Acetona (ext.))



^{19}F

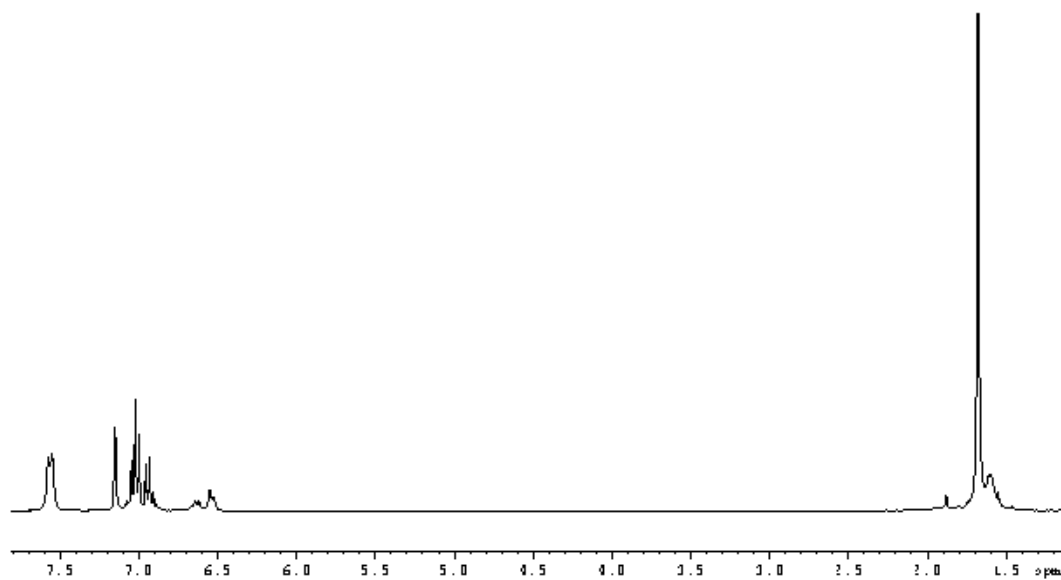


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

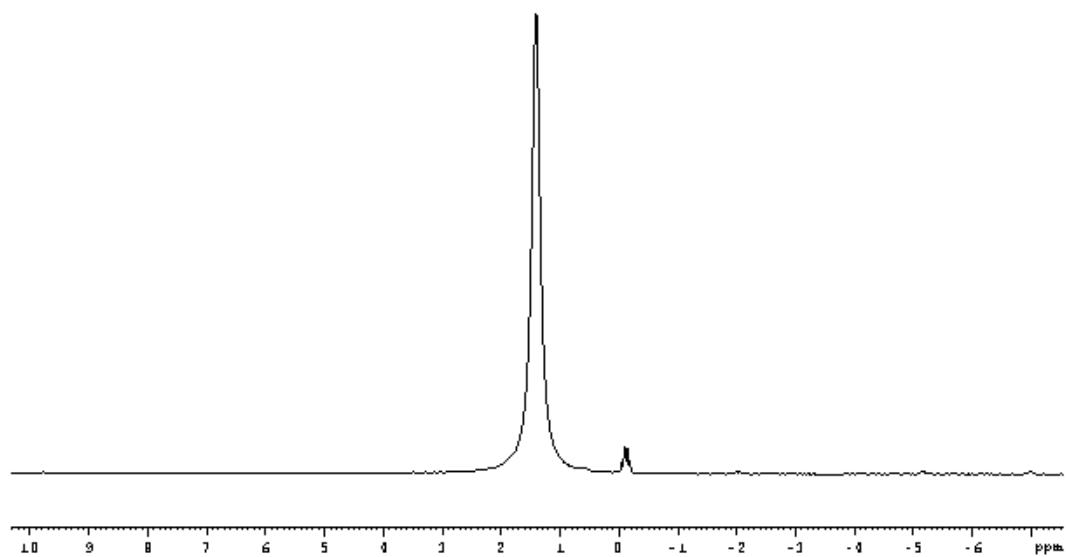


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19b**)

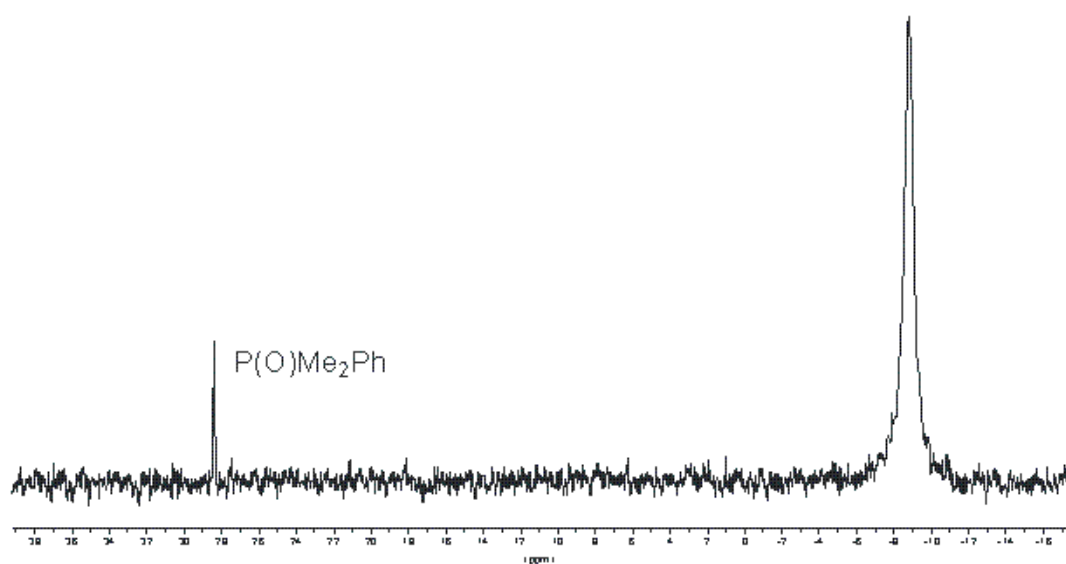
^1H



^{19}F

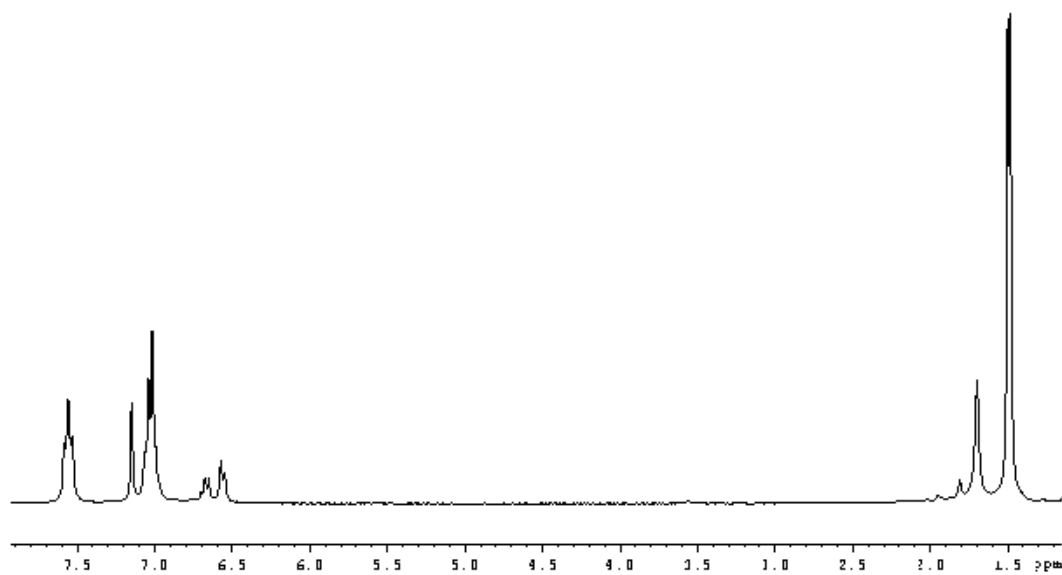


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

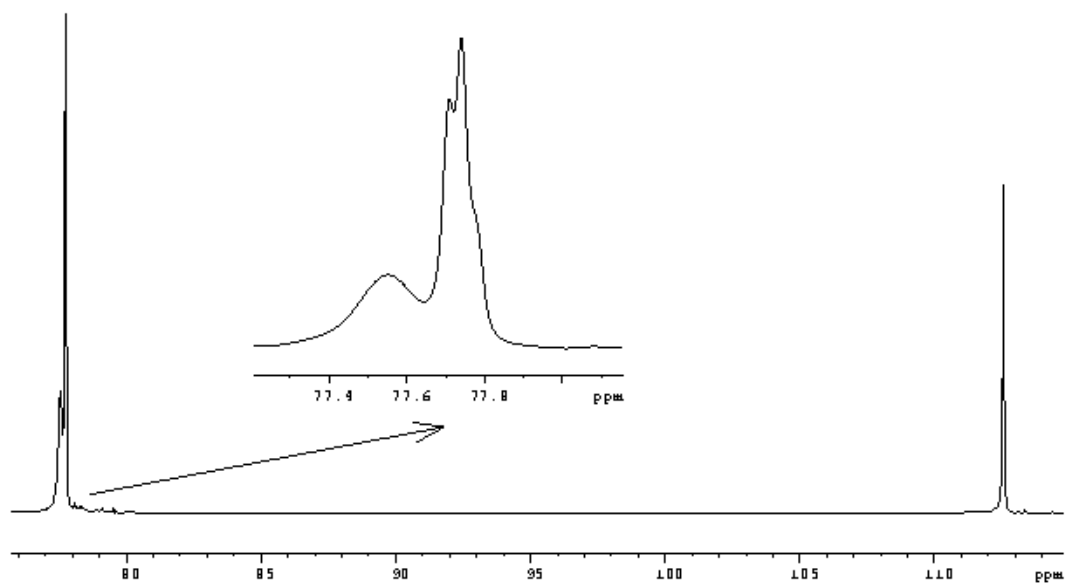


- $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19d**)

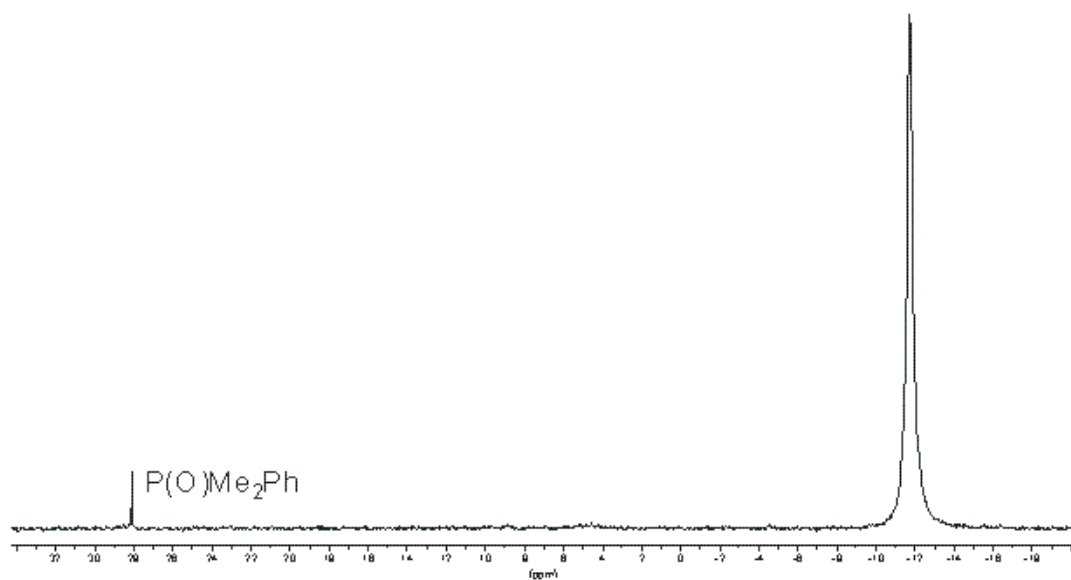
^1H



^{19}F

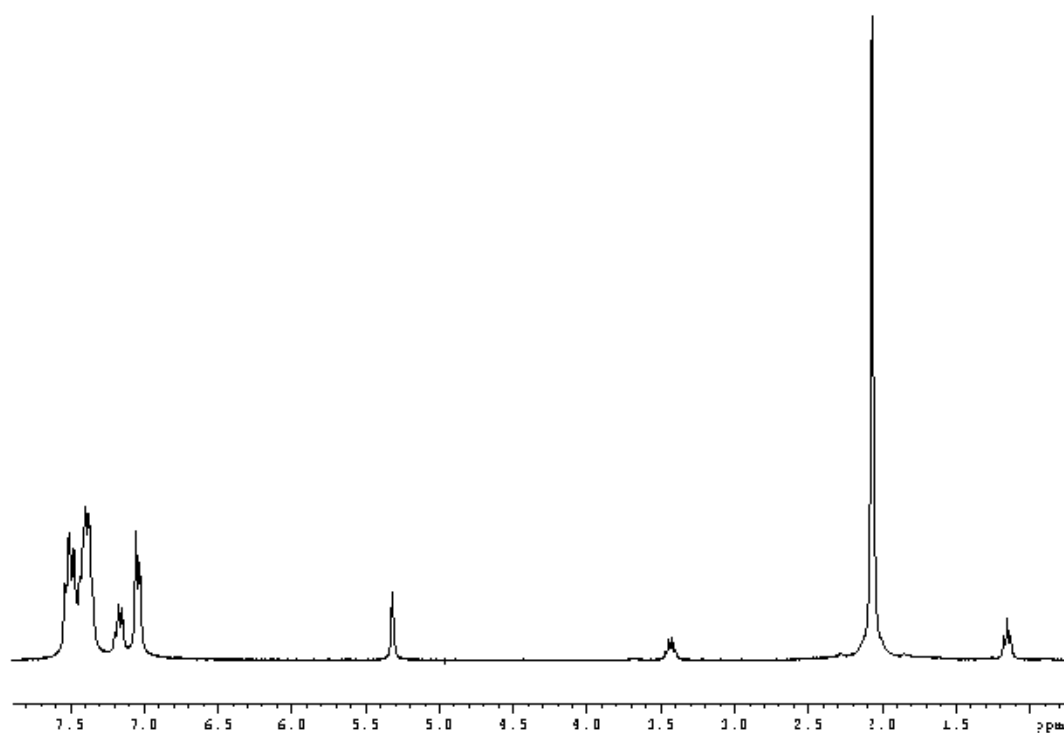


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

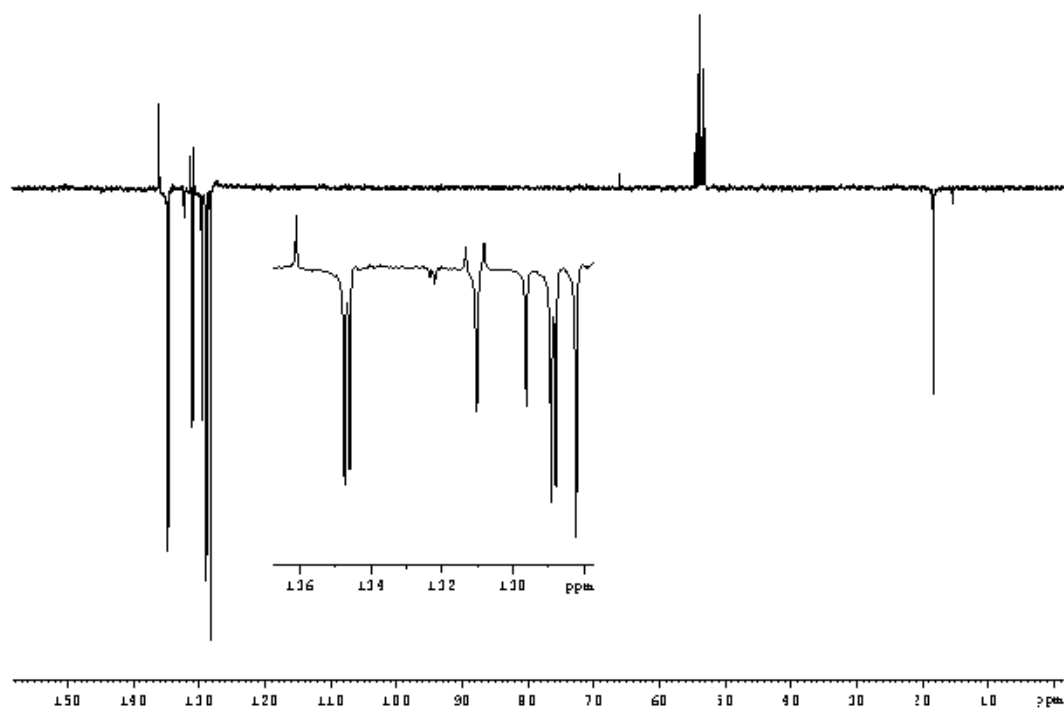


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**20a**)

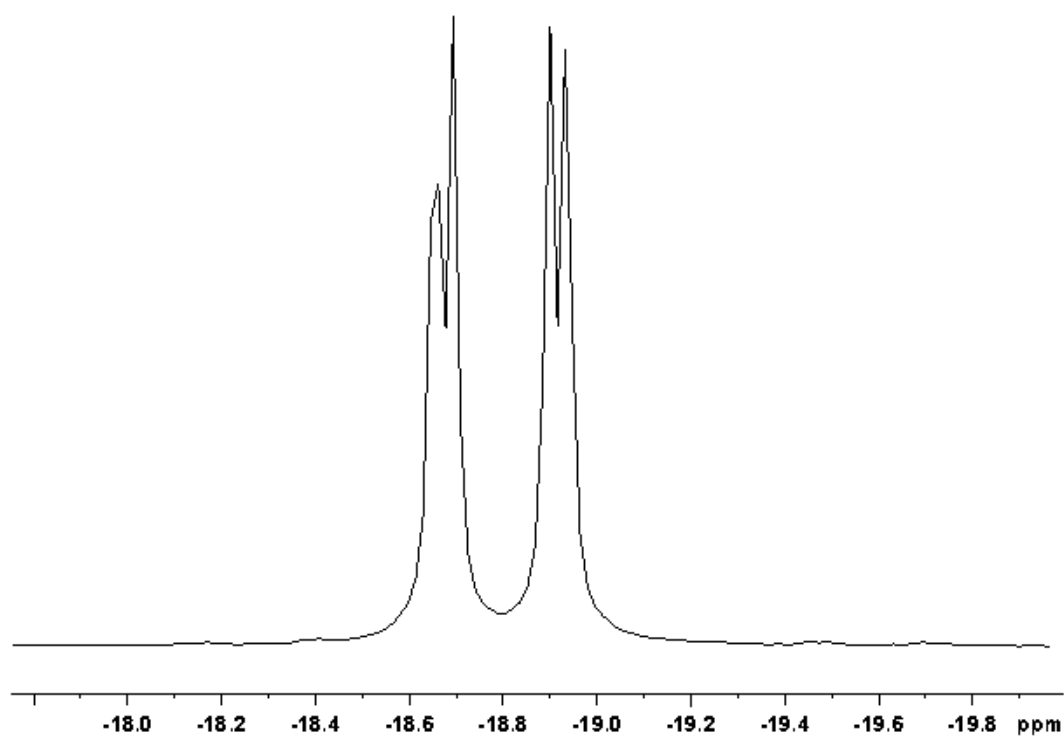
^1H



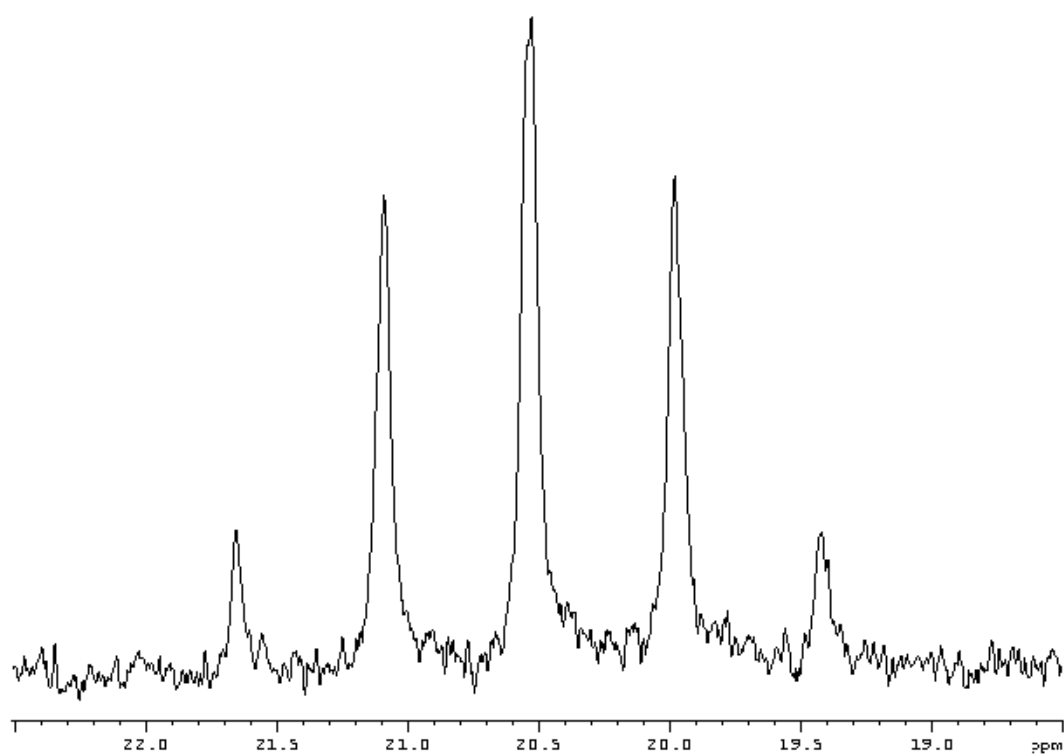
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



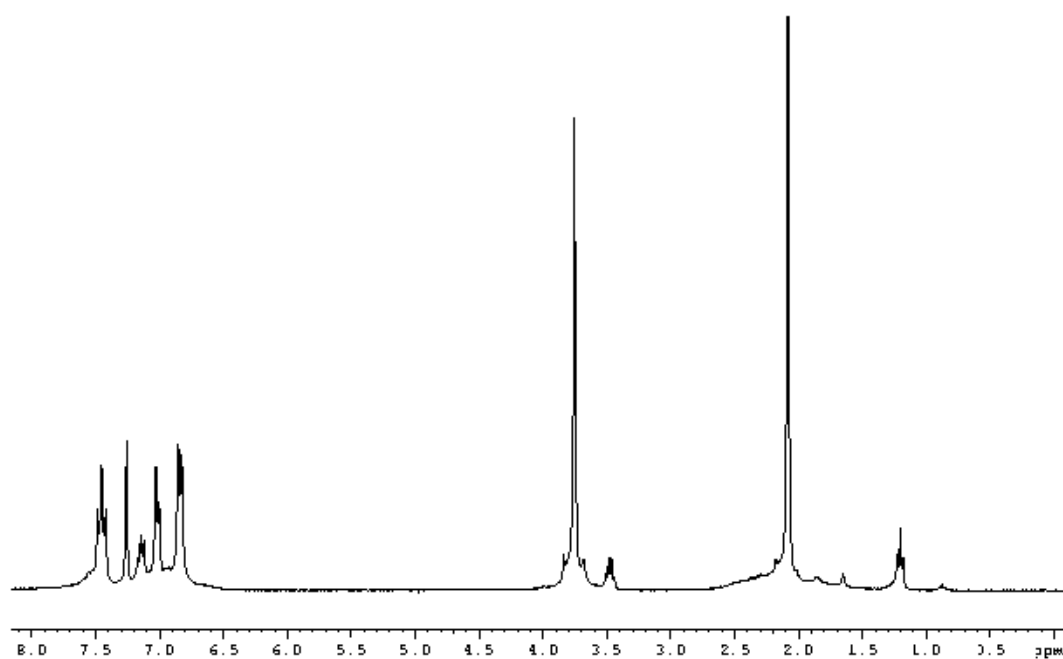
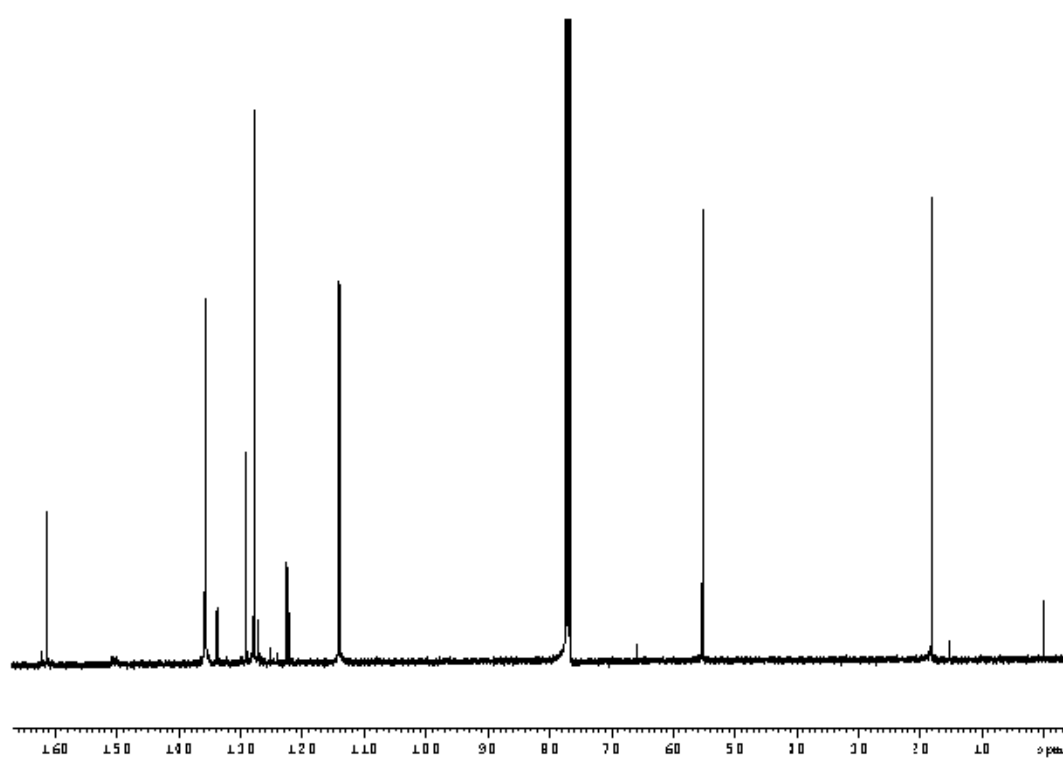
^{19}F



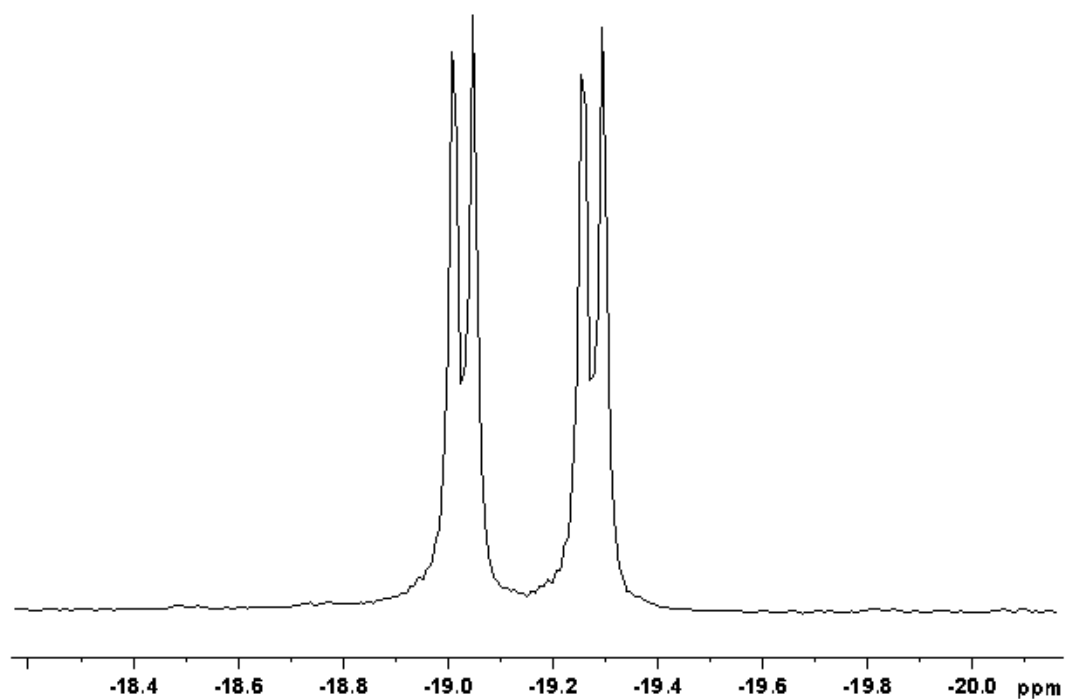
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



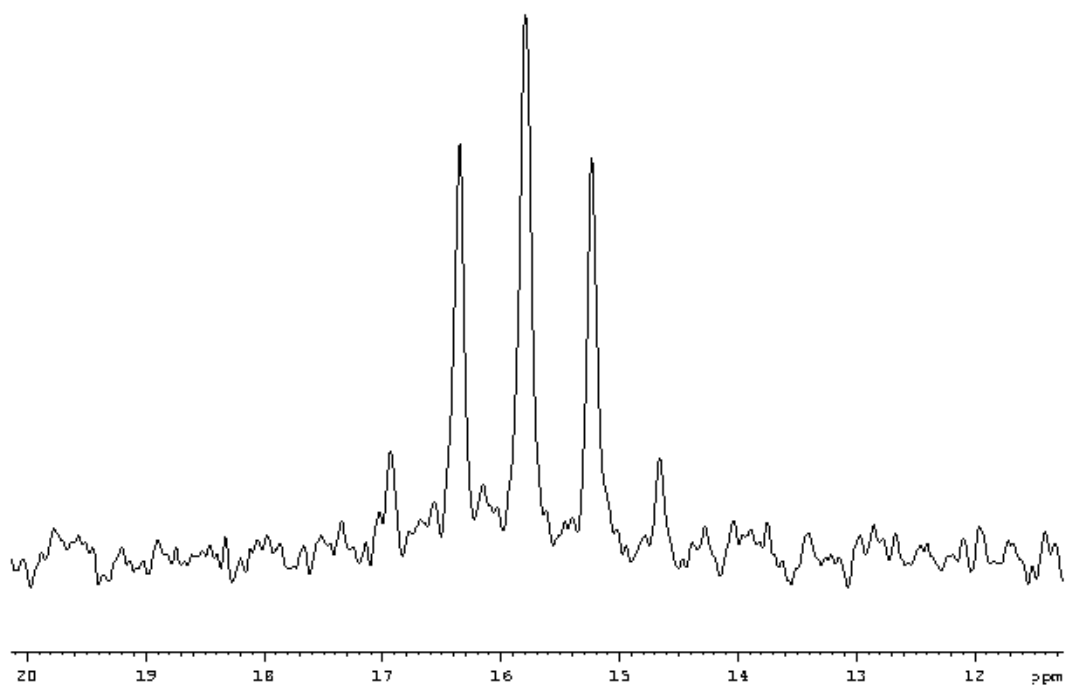
- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OMe-4})_3\}]$ (**20b**)

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

^{19}F

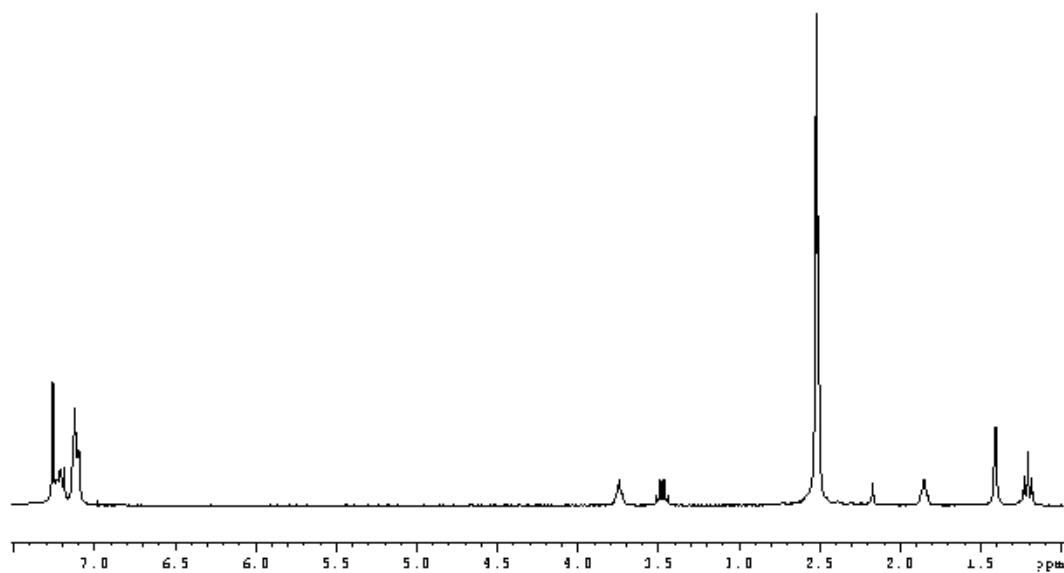


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

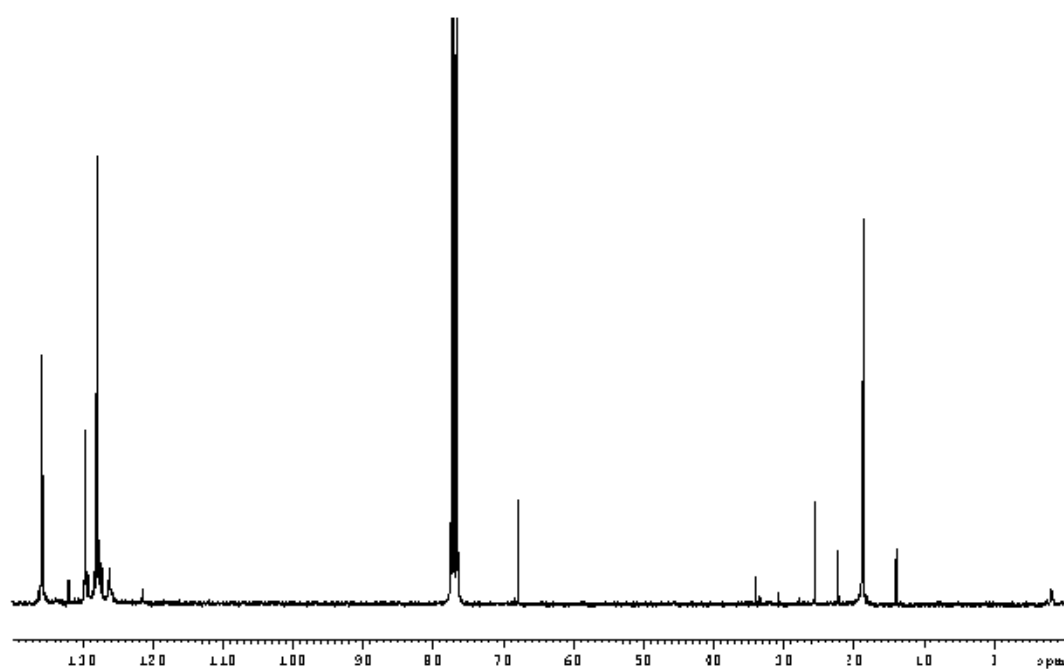


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (**21**)

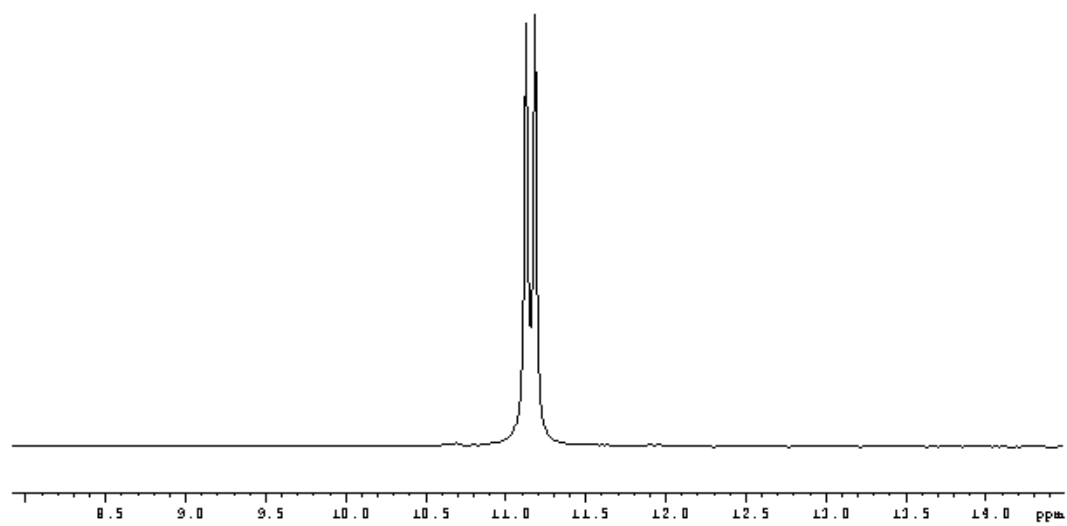
^1H



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

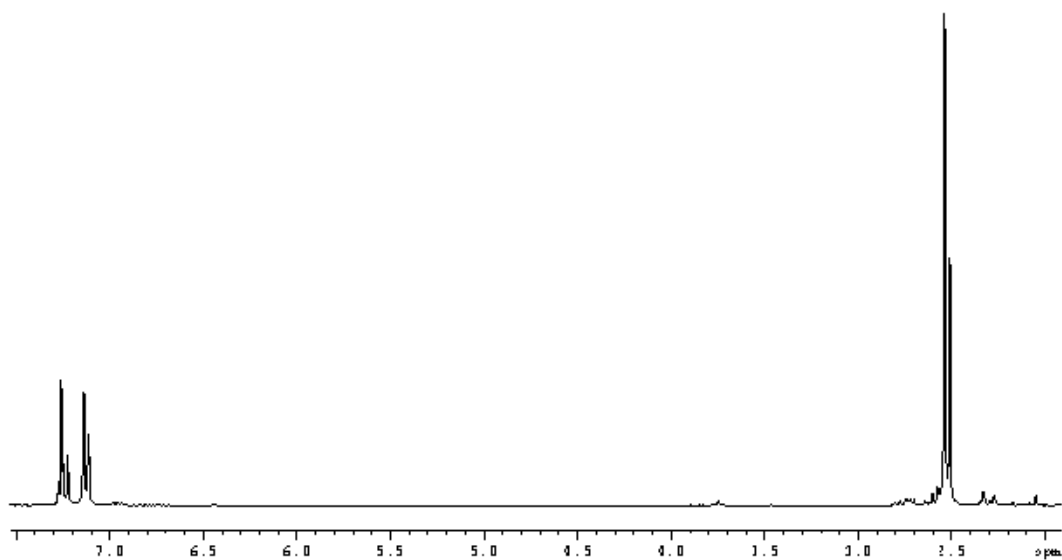


^{19}F

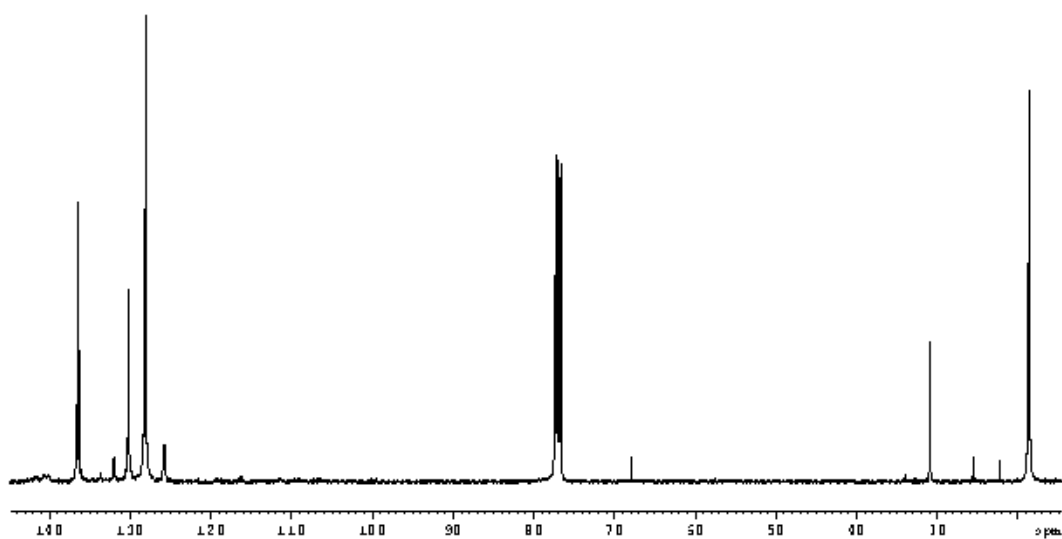


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\textit{m}\text{-C}_4\text{F}_9)\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (**22**)

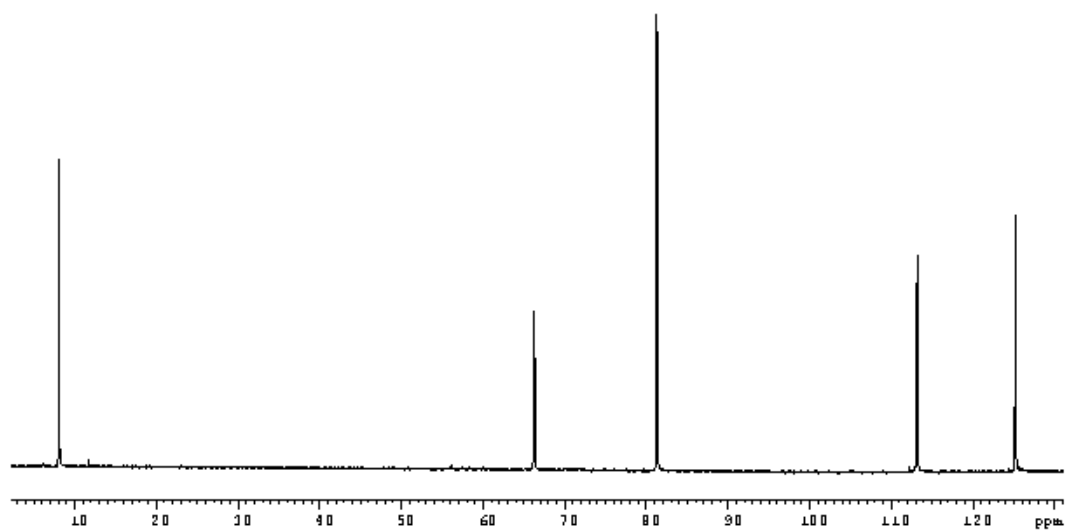
^1H



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

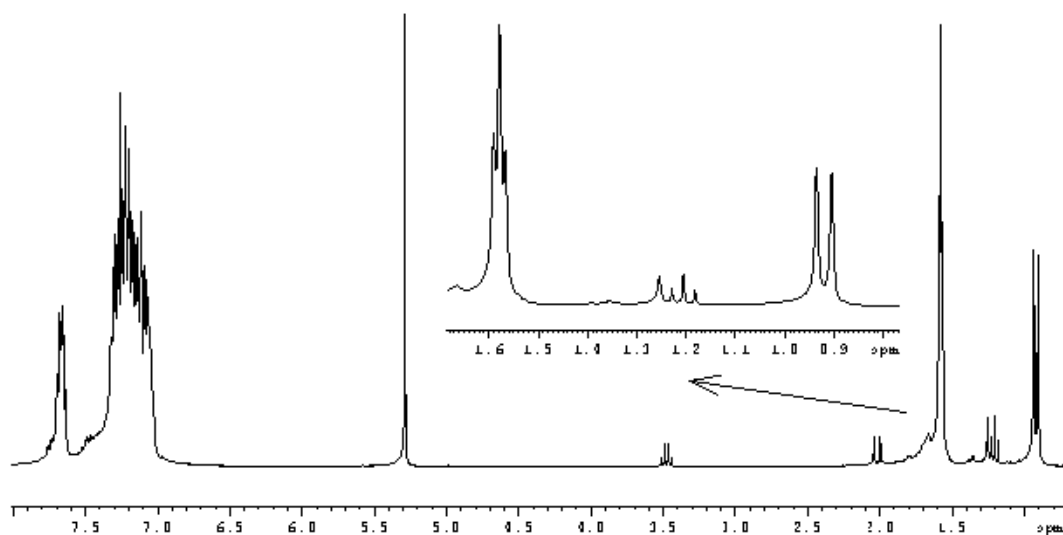


^{19}F

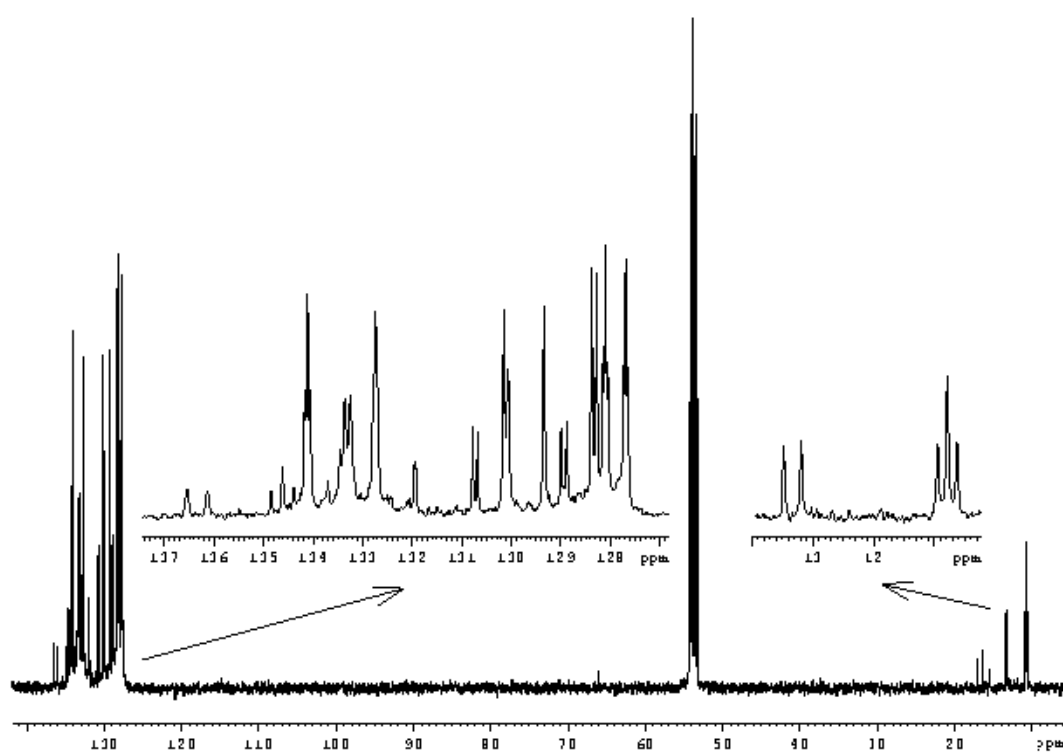


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**24**)

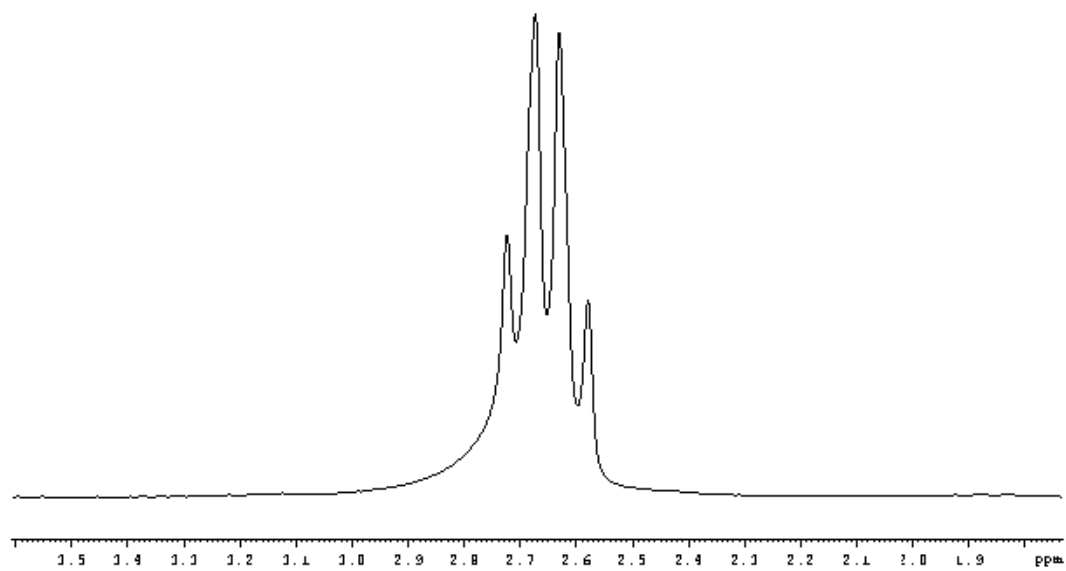
^1H



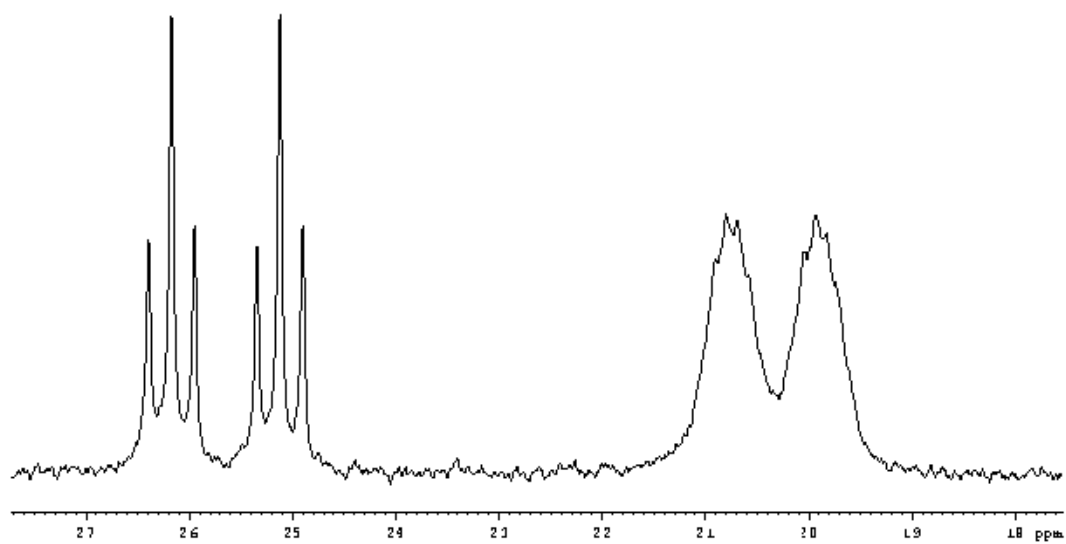
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

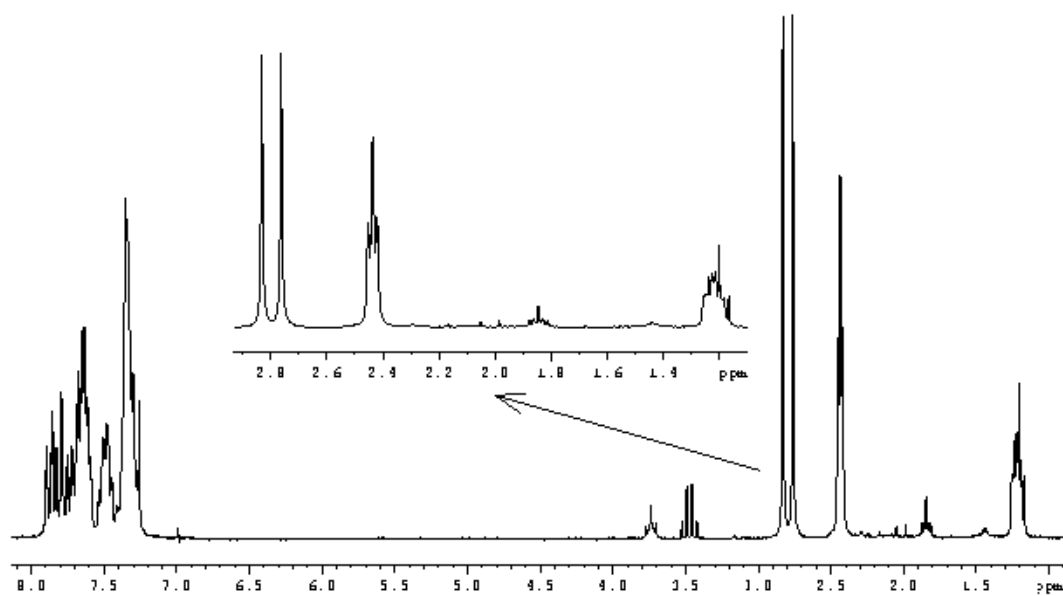


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

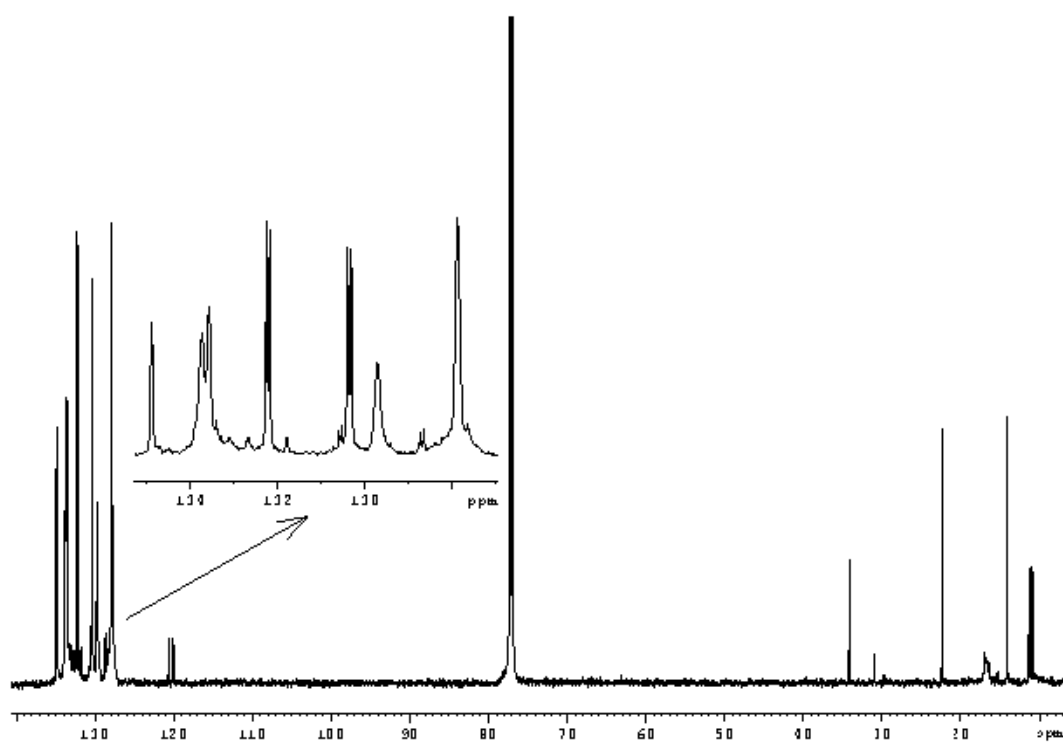


- $(\text{PMe}_2\text{Ph}_2)^+[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{I})_2(\text{Me})(\text{PMePh}_2)_2]^-$ (**25**)

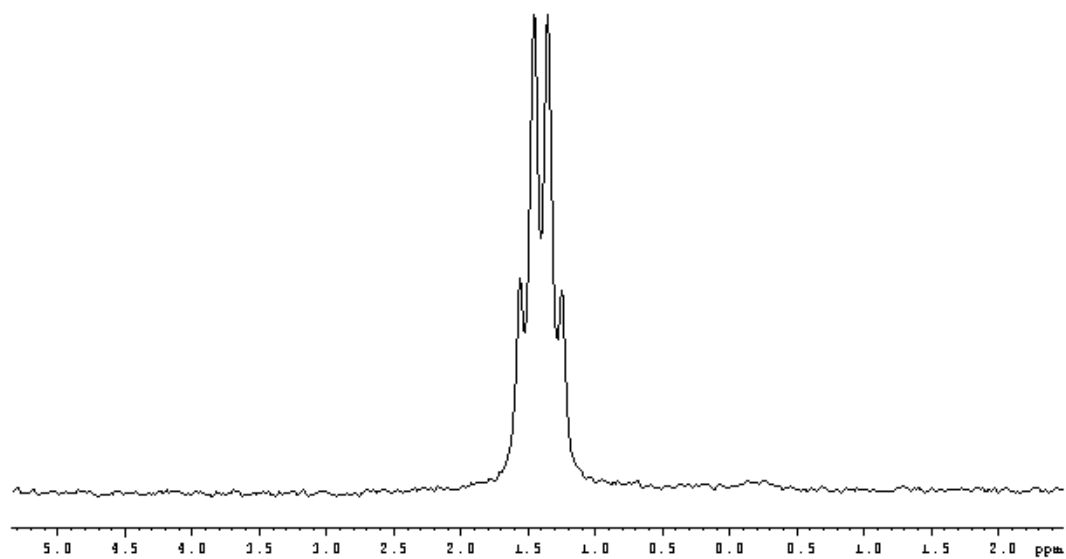
^1H



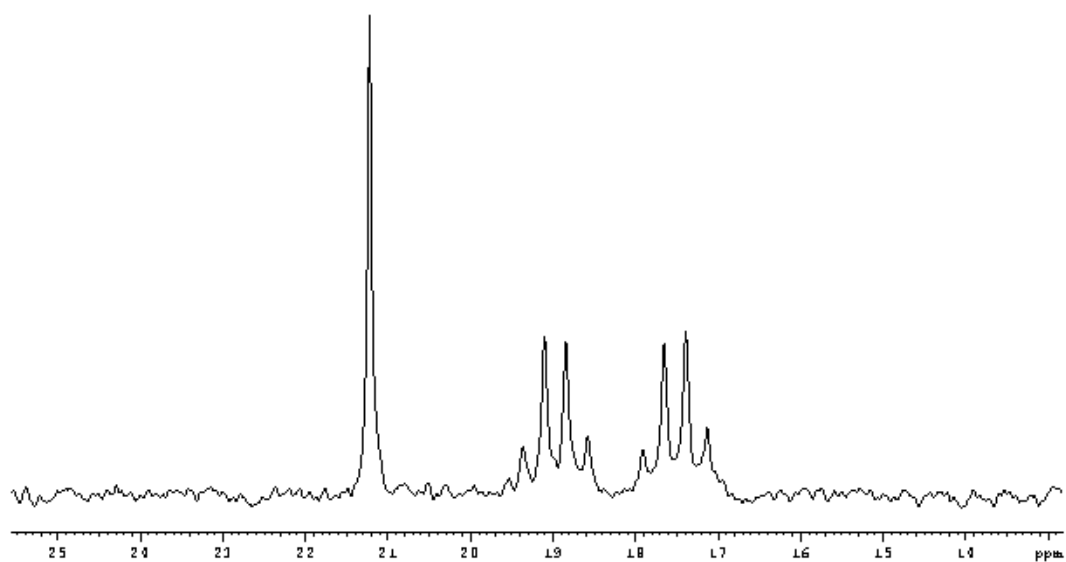
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

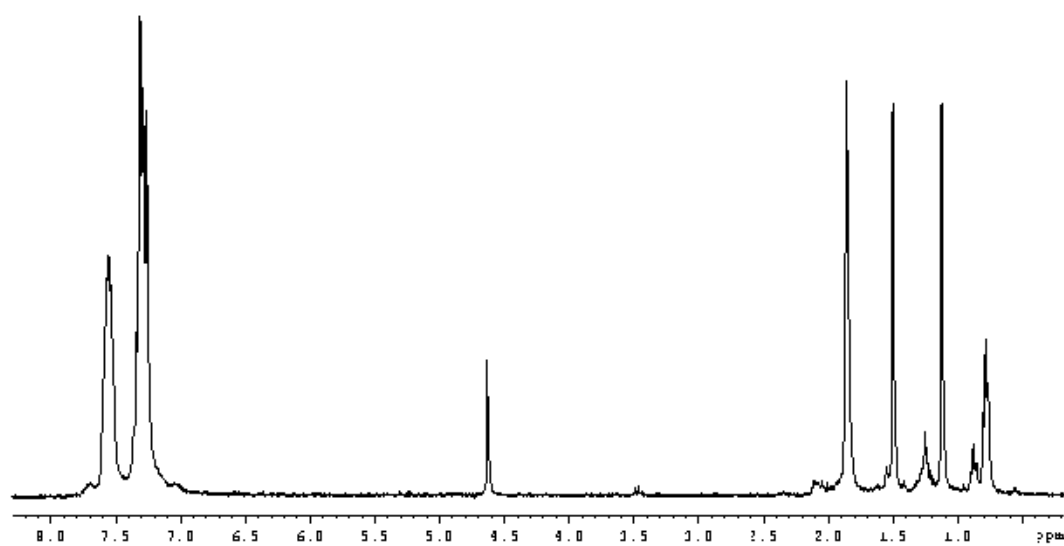


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

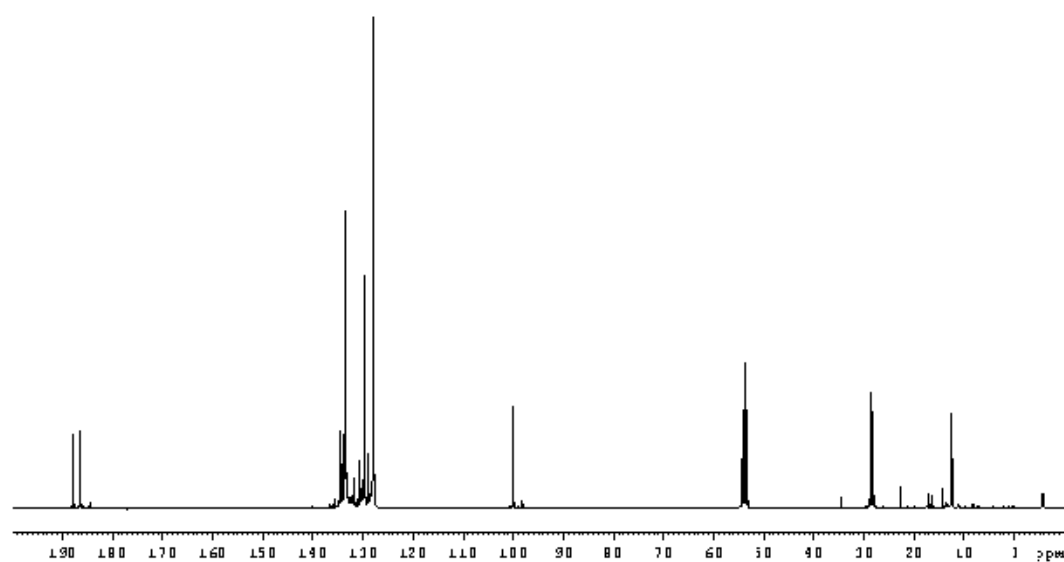


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\text{acac})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**26**)

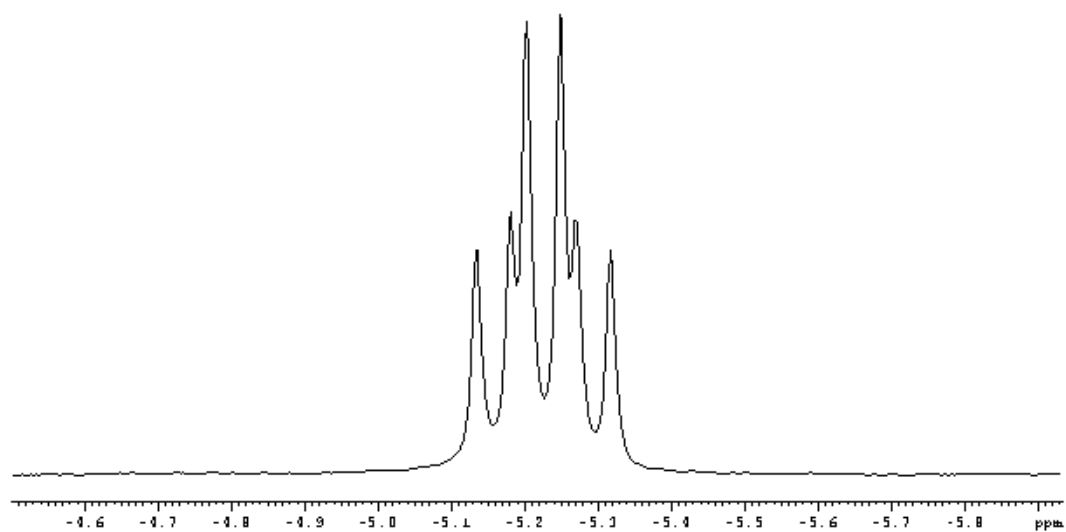
^1H



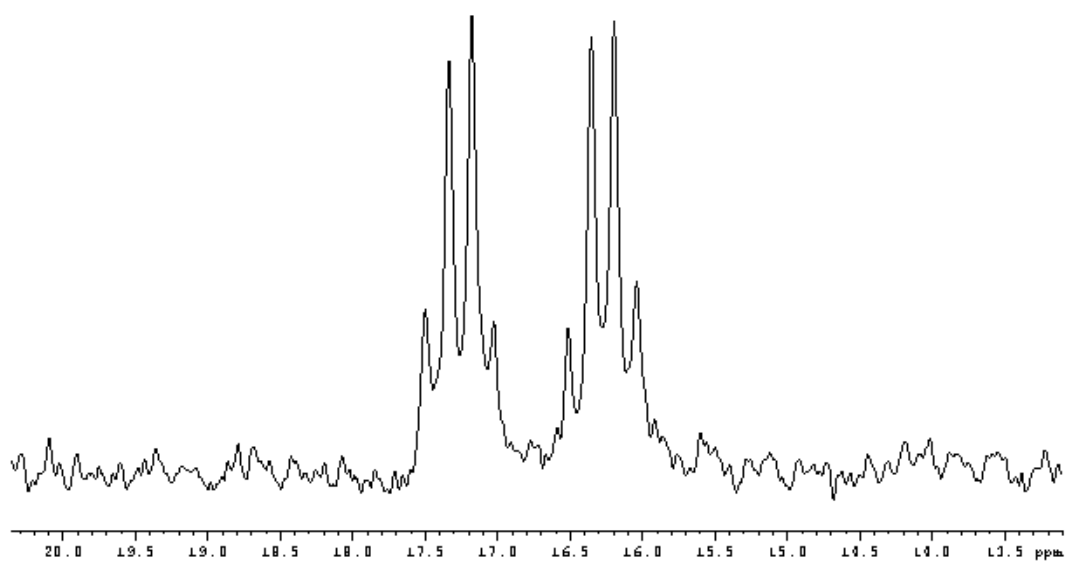
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

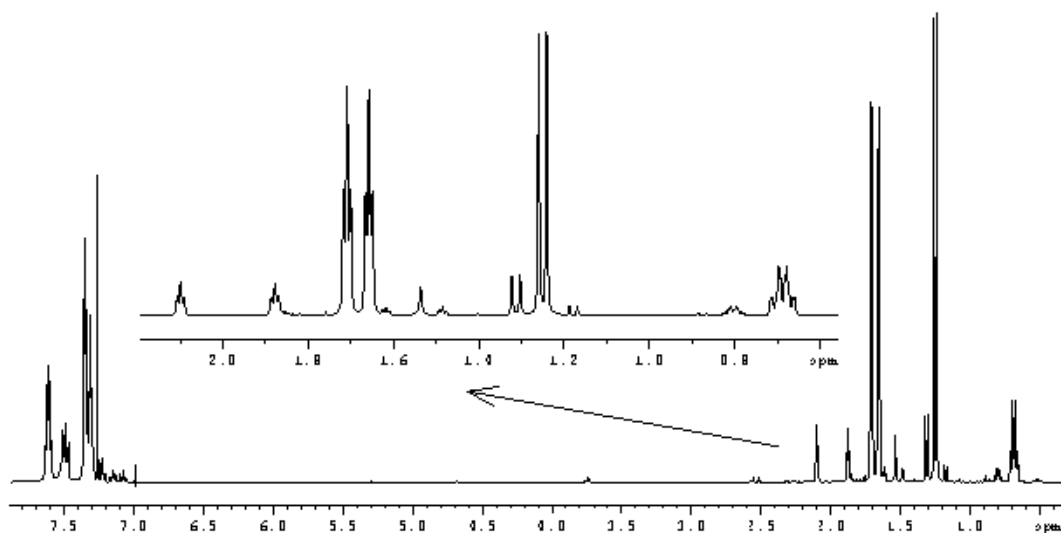


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

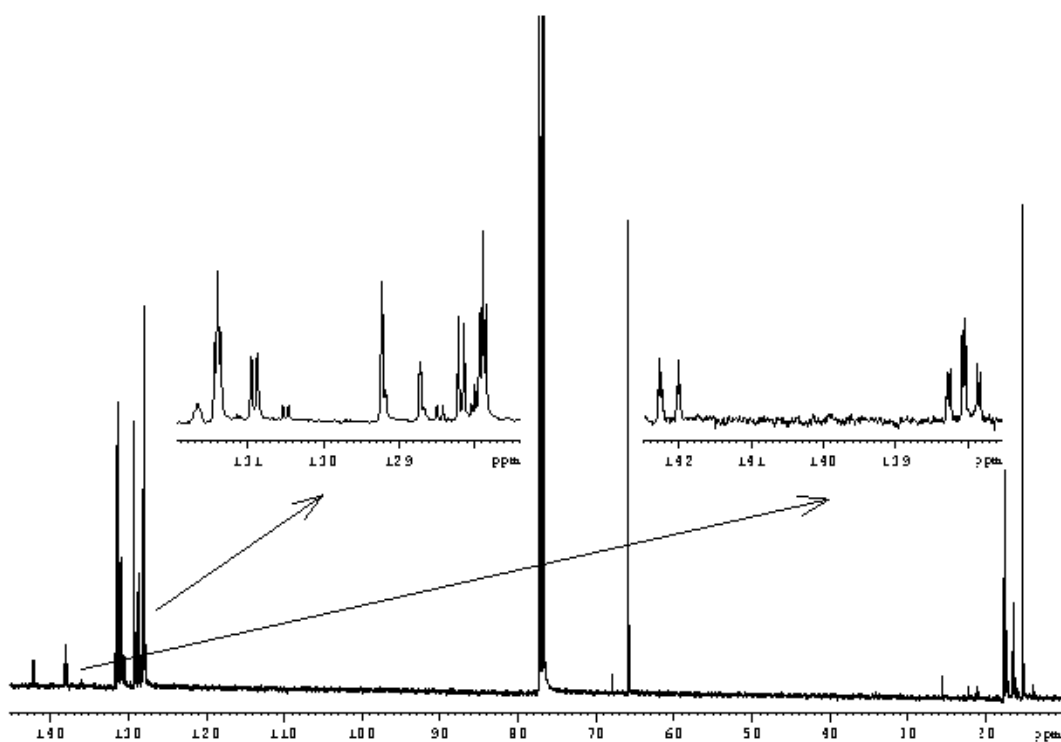


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (27 y 27')

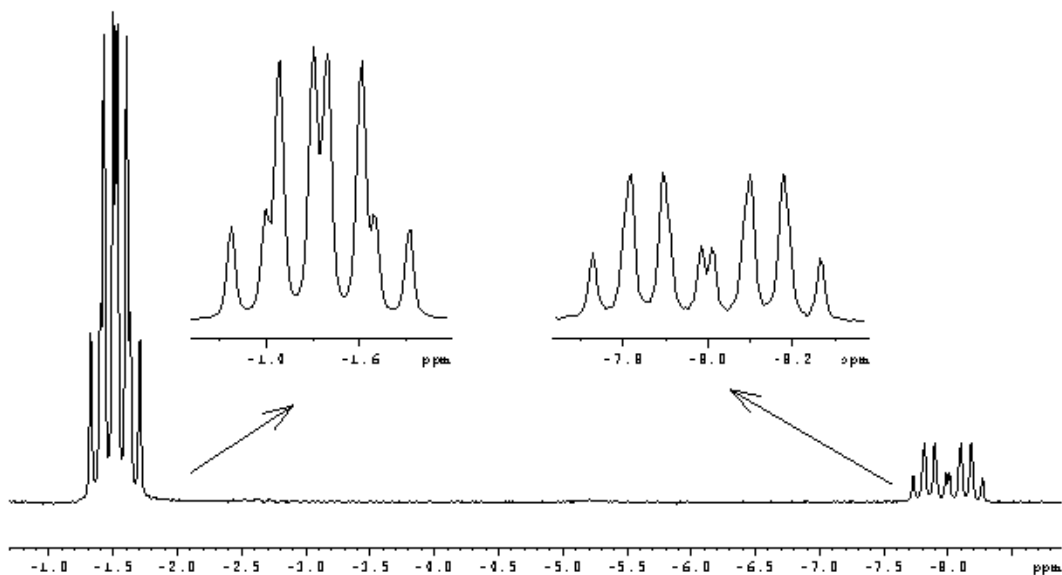
^1H



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

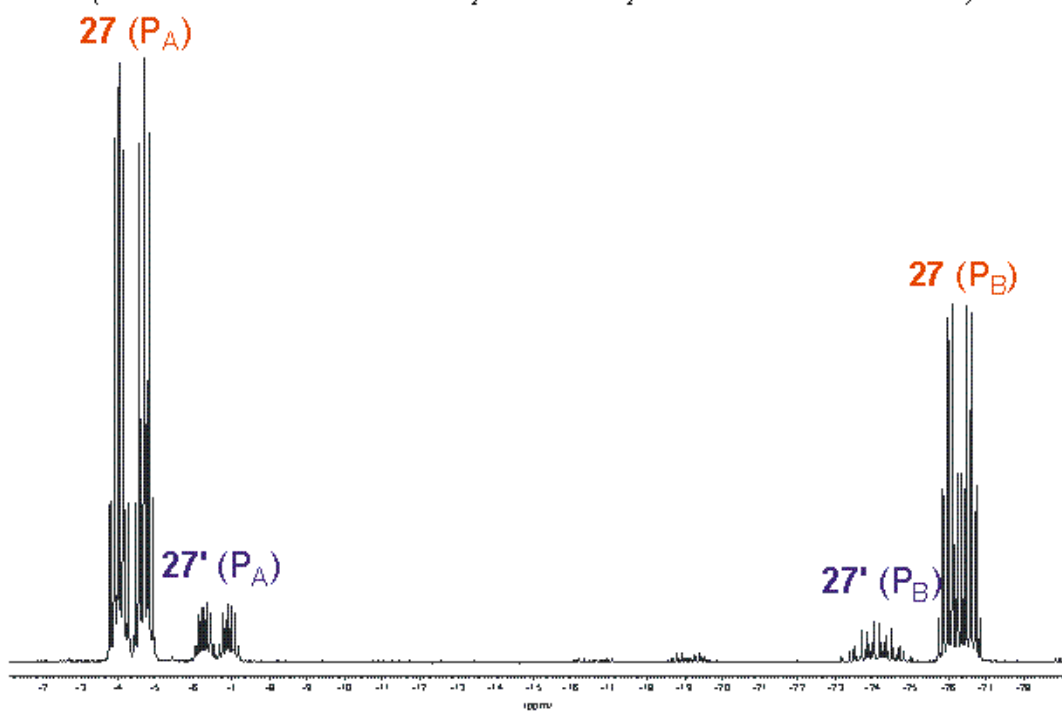


^{19}F



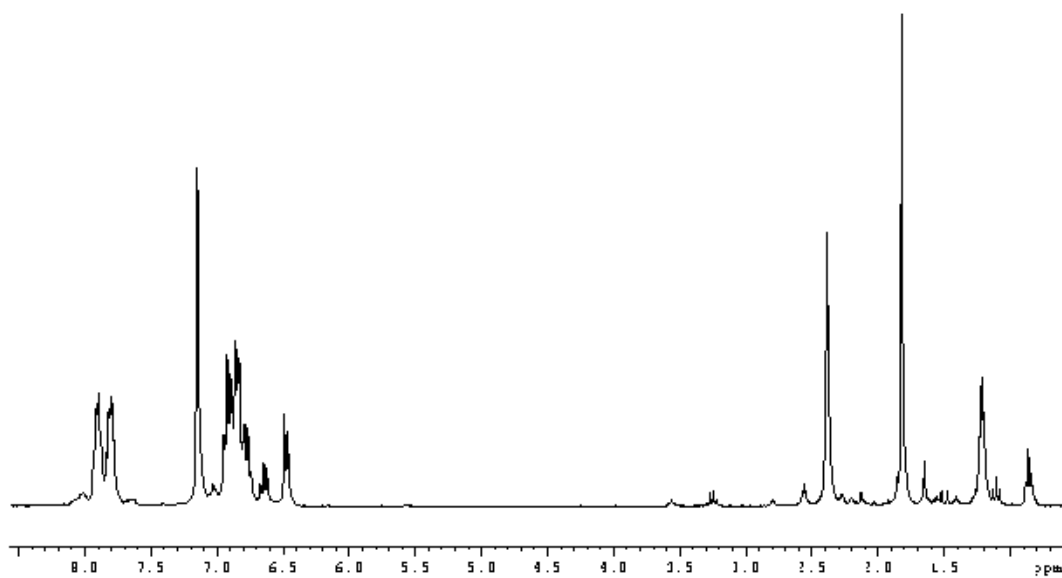
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

(Las cuatro señales se muestran ampliadas en el apartado de Análisis Estructural).

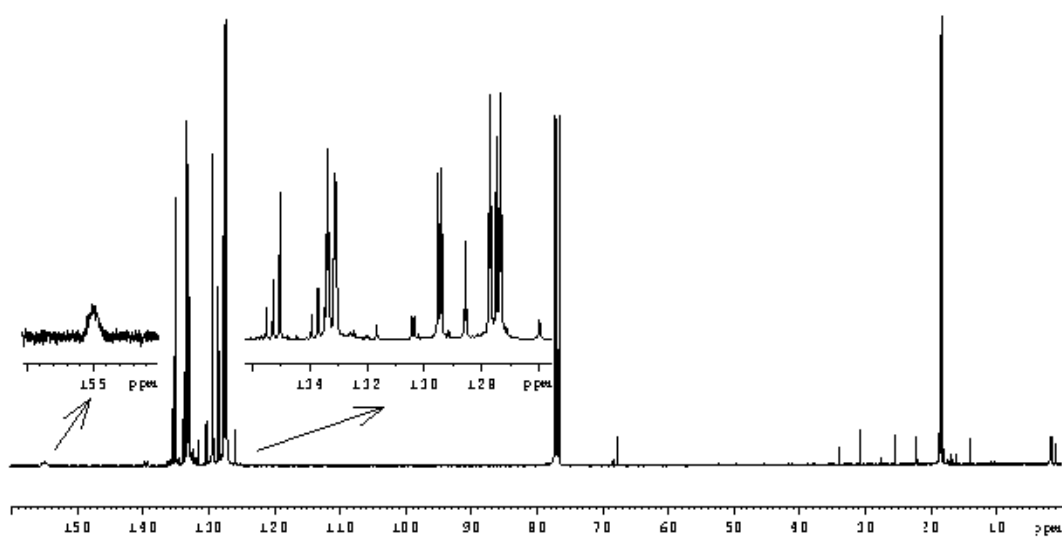


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**28**)

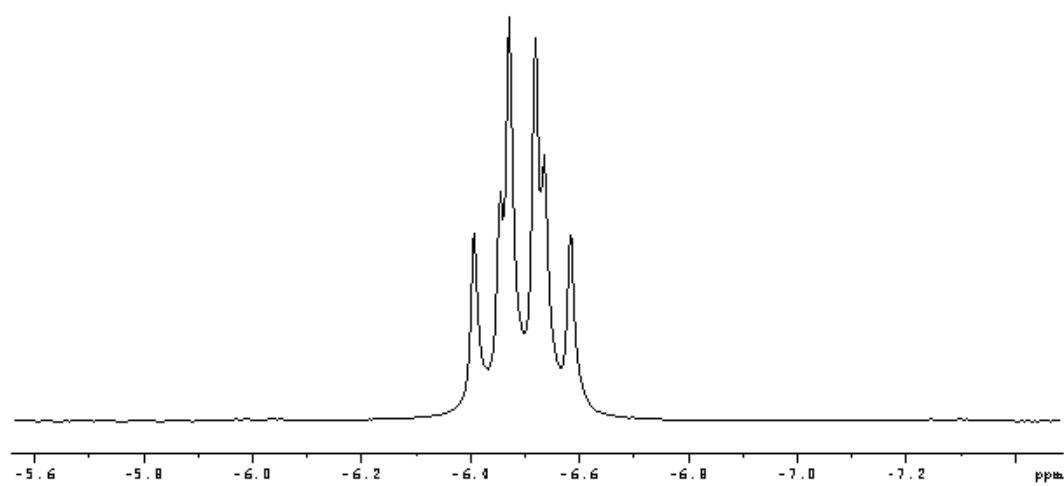
^1H



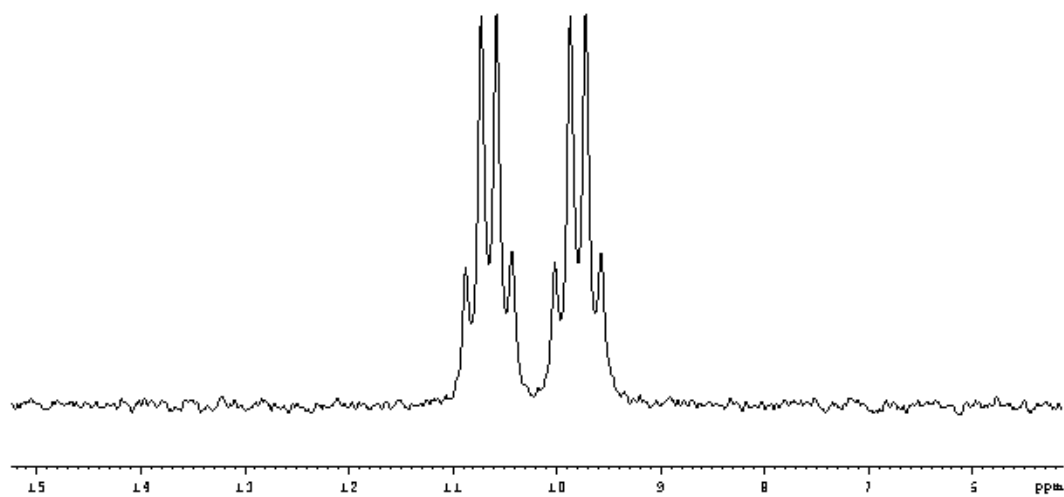
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

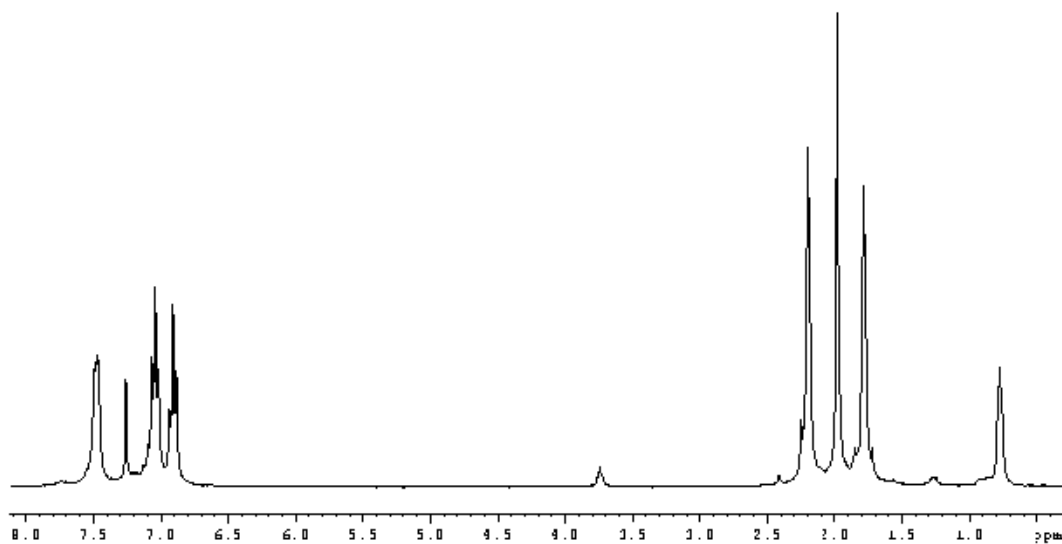


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

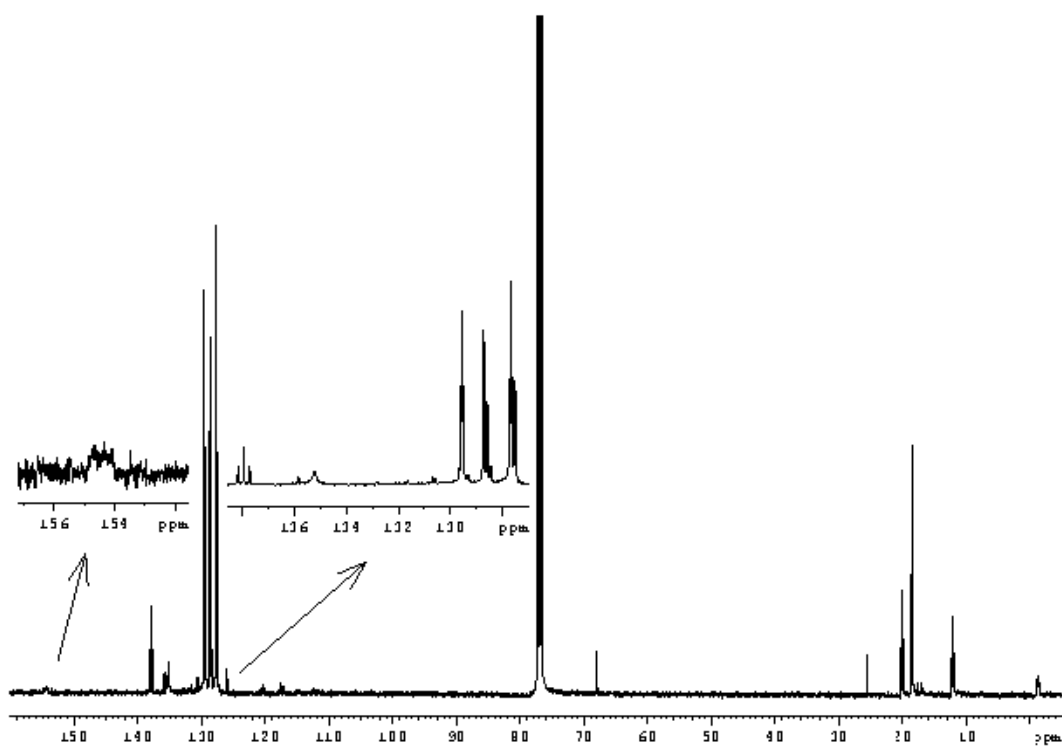


- $[\text{Rh}(n\text{-C}_3\text{F}_7)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**29**)

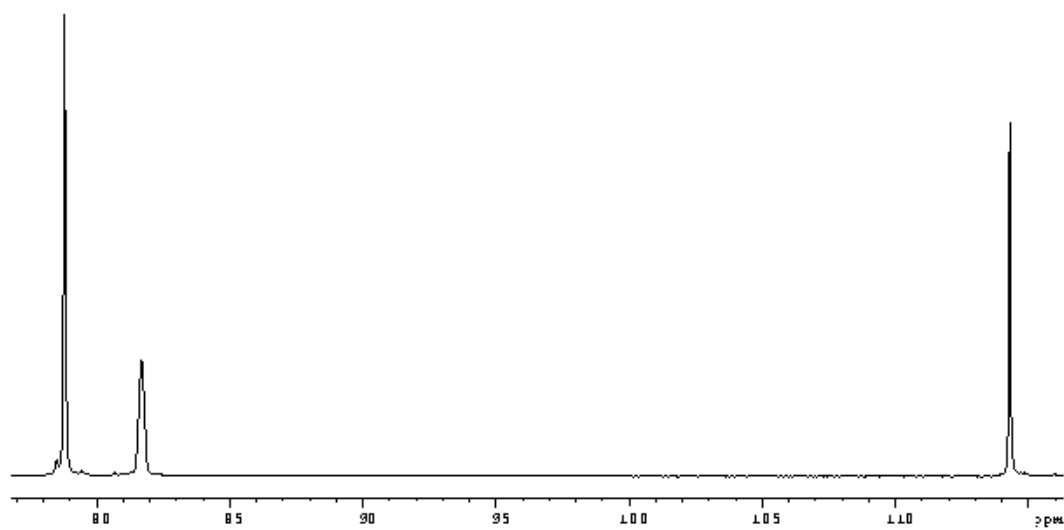
^1H



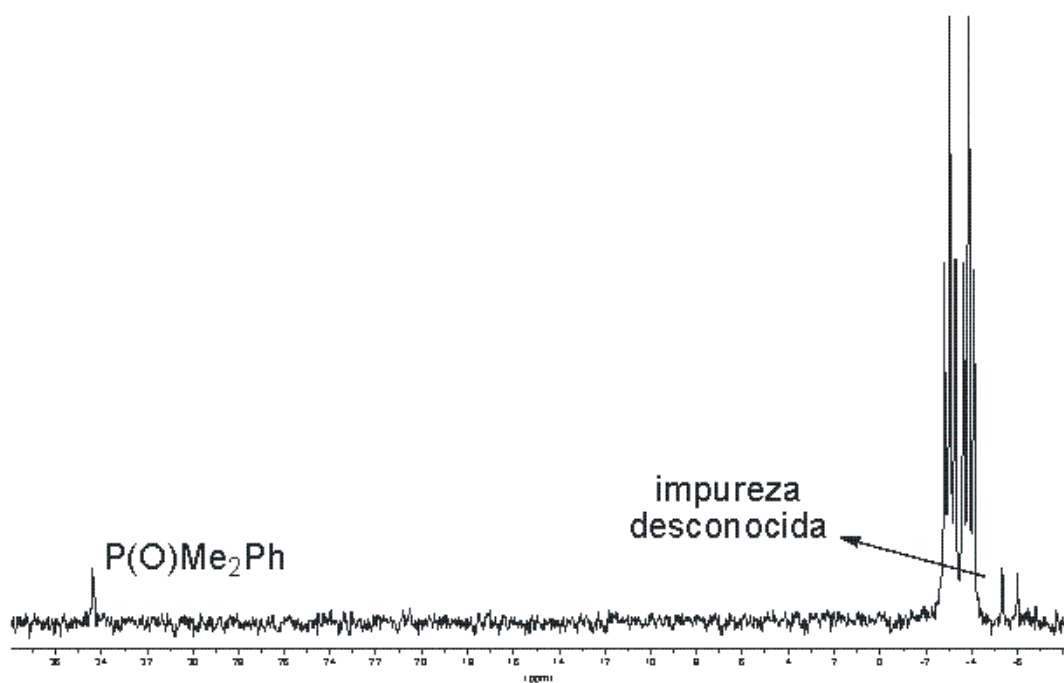
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

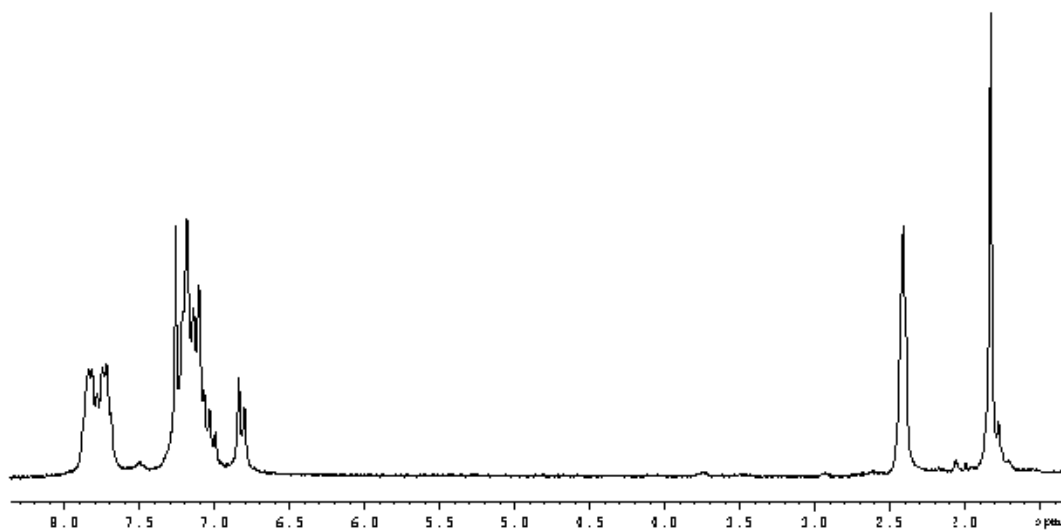


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

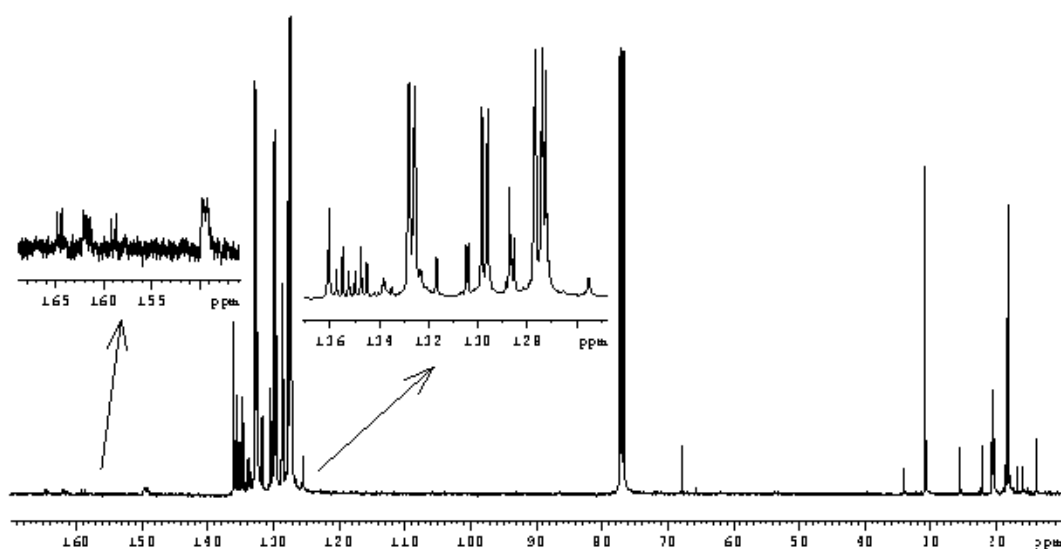


- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CF}=\text{CF}_2)\text{I}(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**30**)

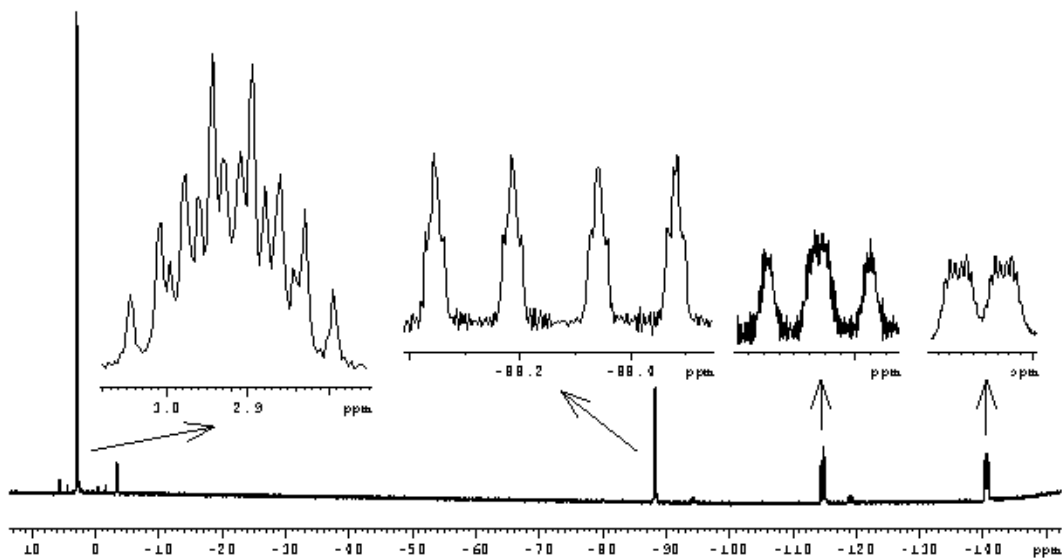
^1H



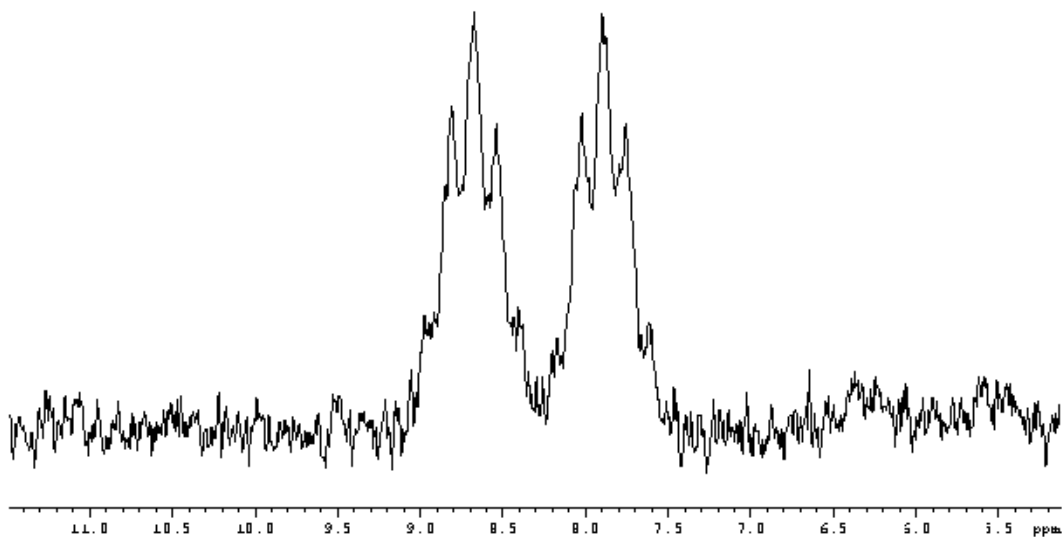
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

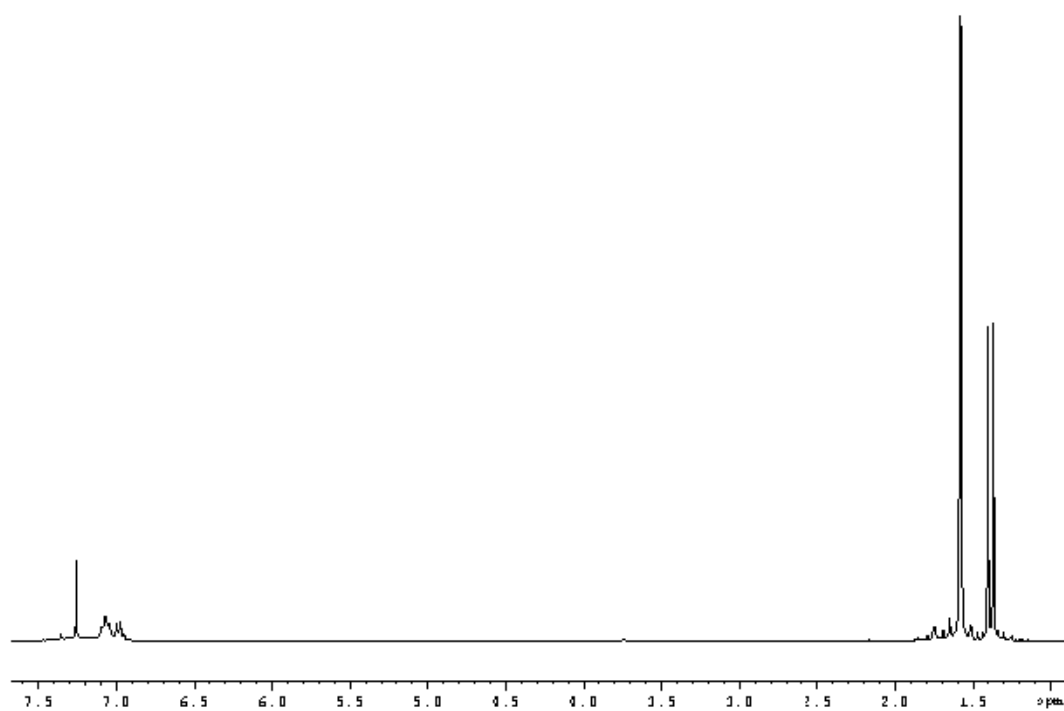


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

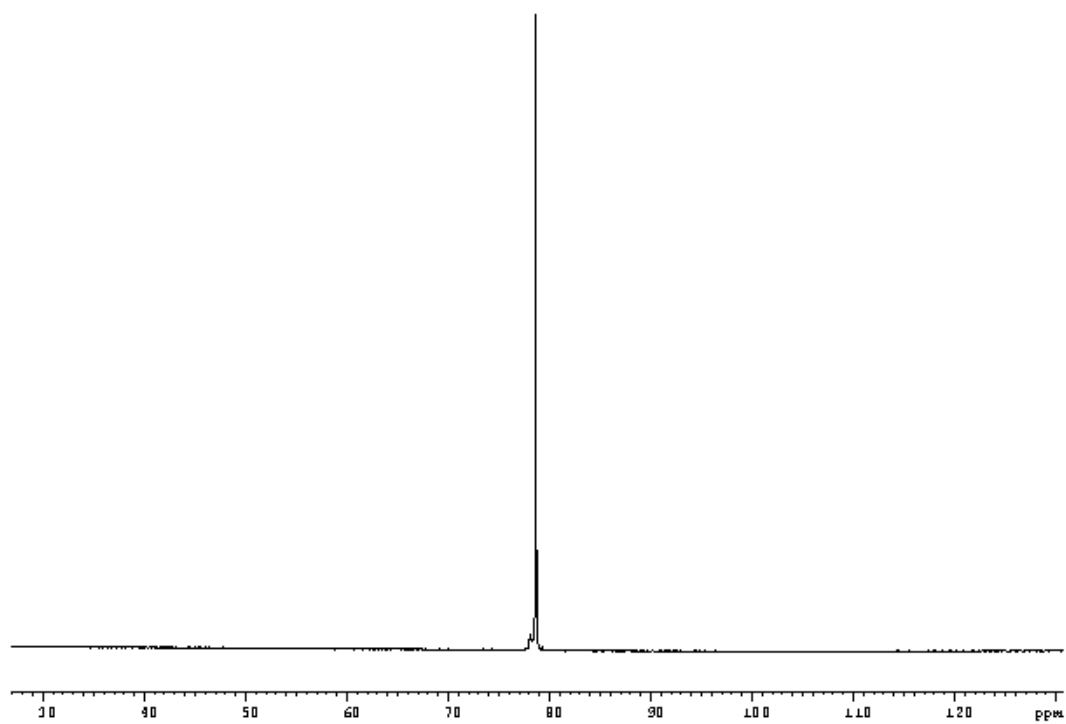


- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**32a**)

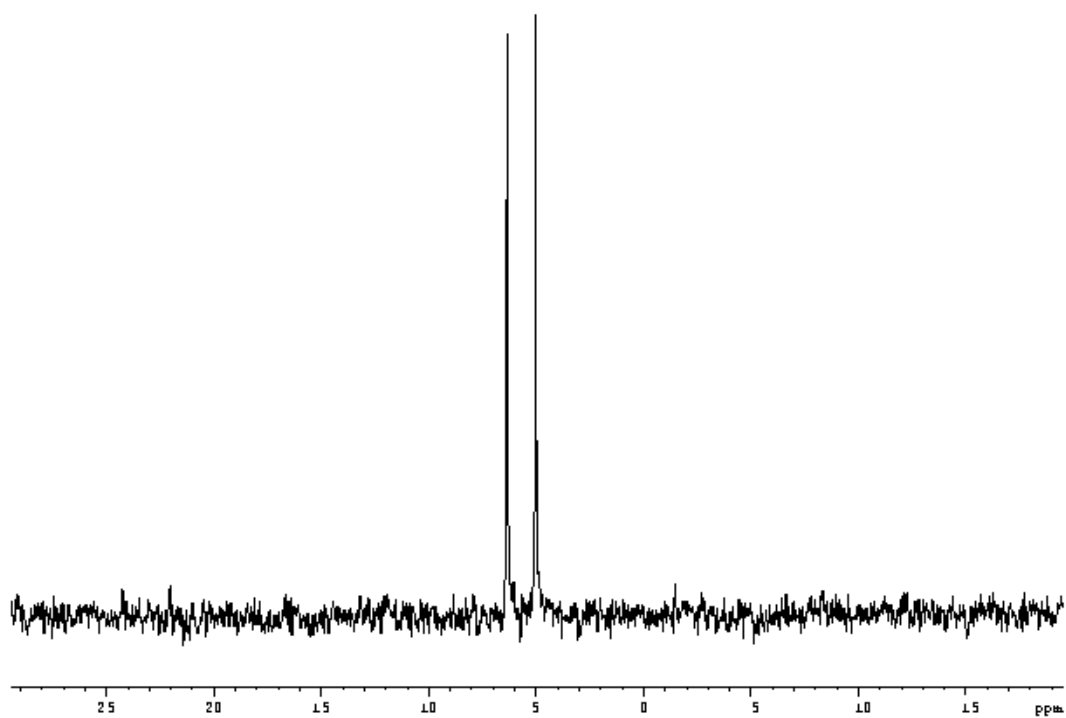
^1H



^{19}F

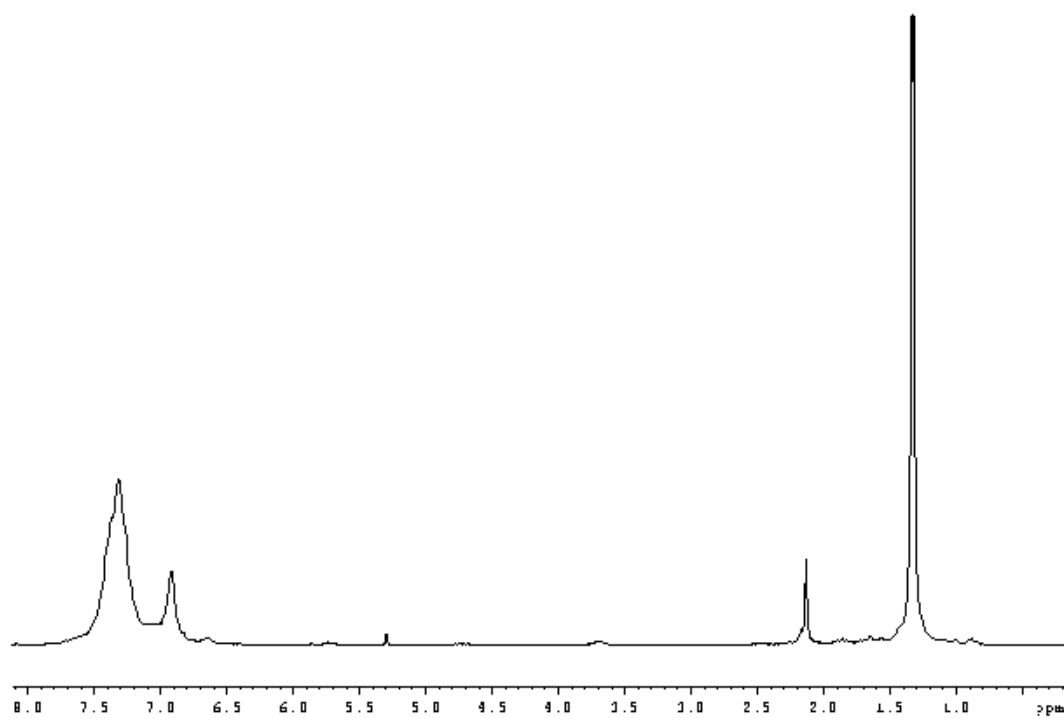


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

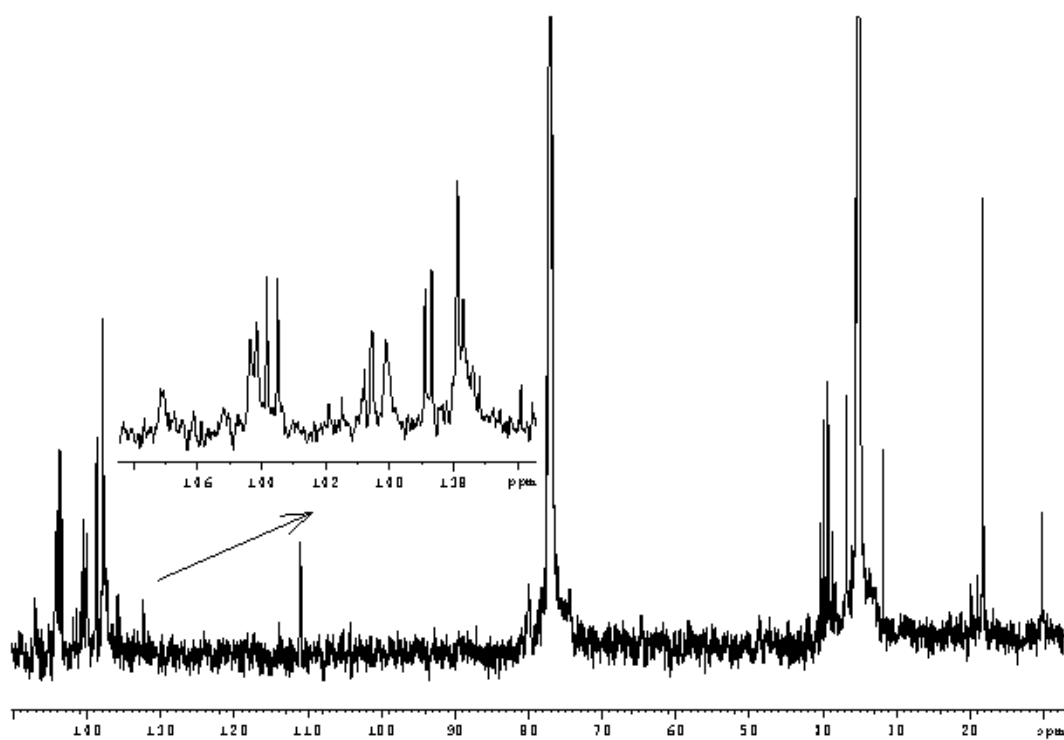


- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OTf})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**32b**)

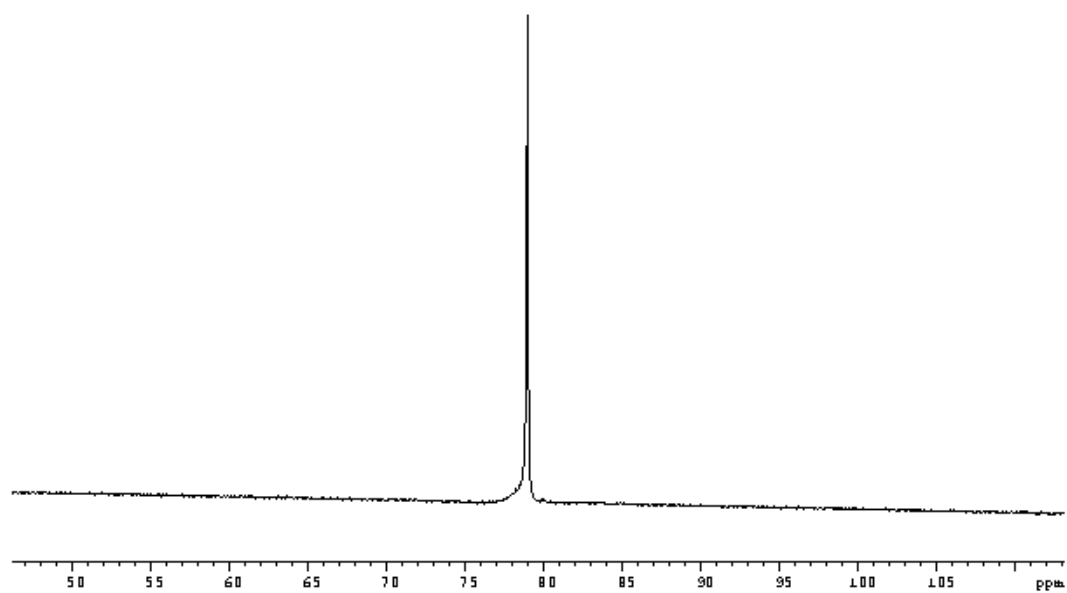
^1H



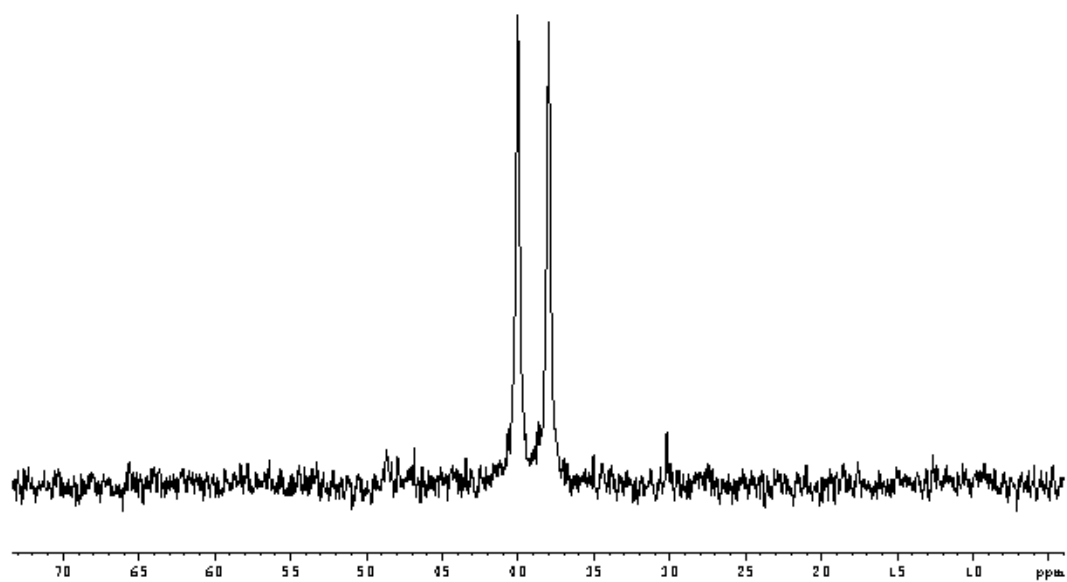
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

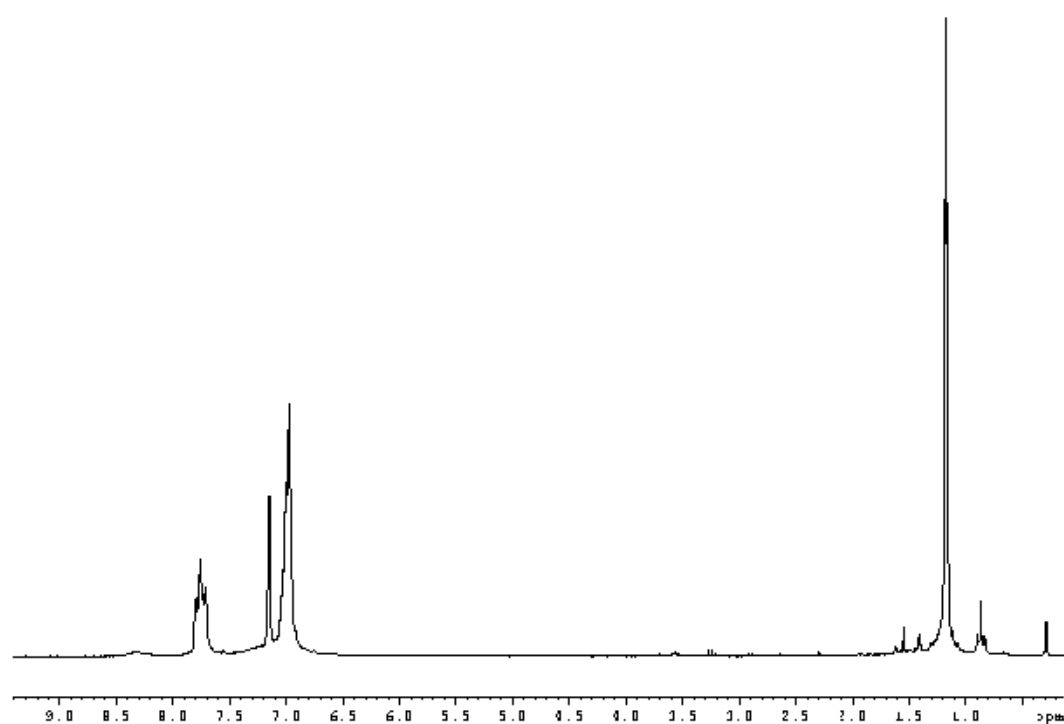


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

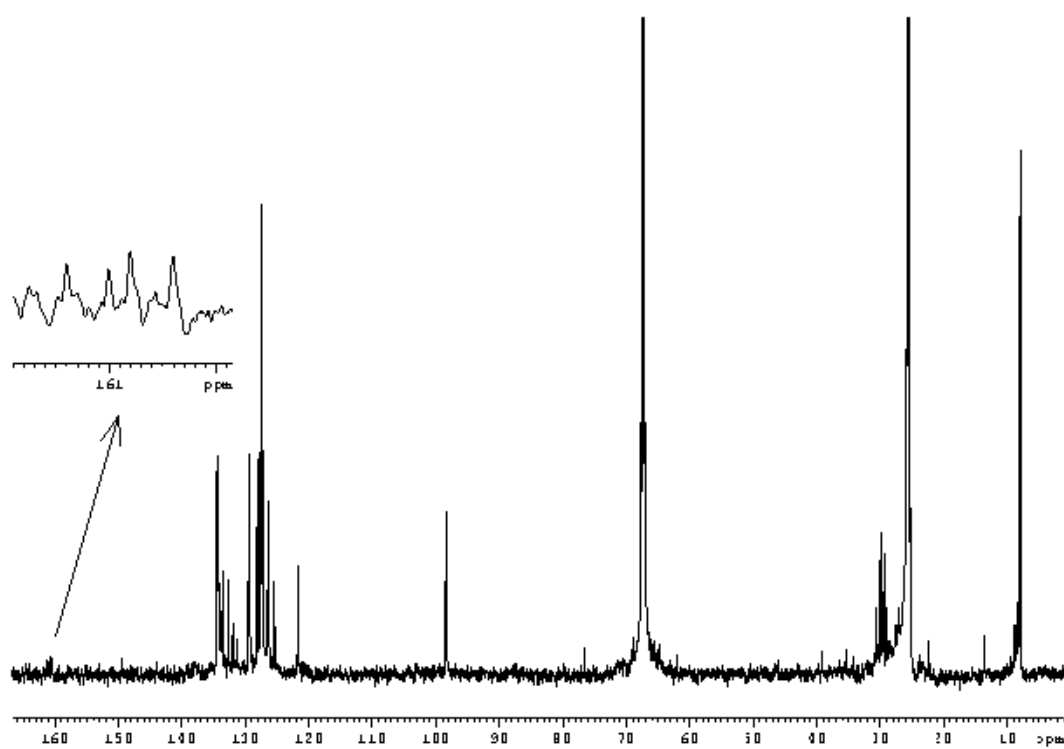


- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{F})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**33b**)

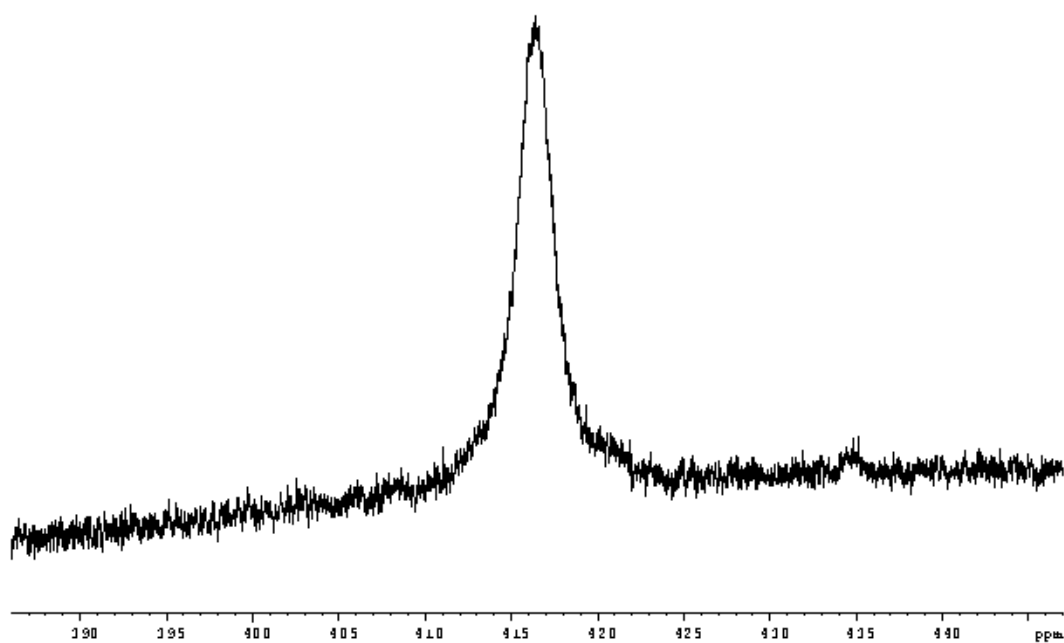
^1H



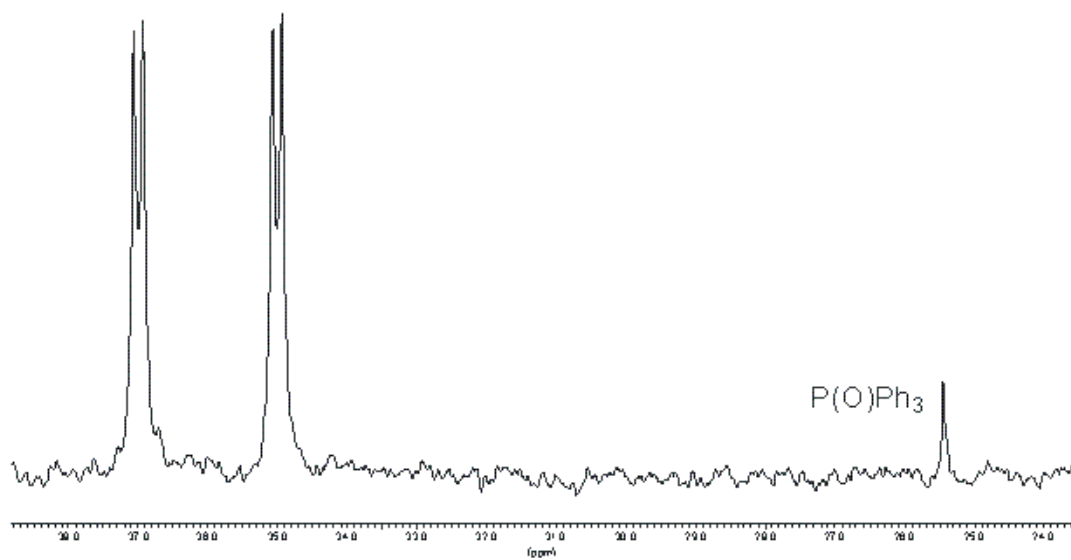
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

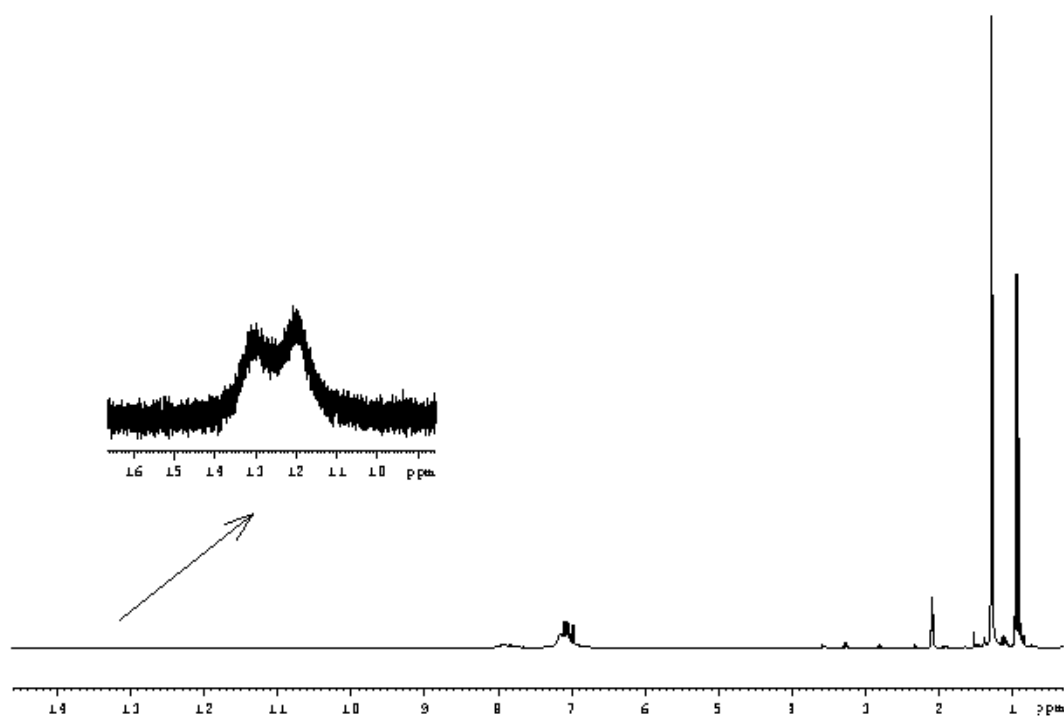


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

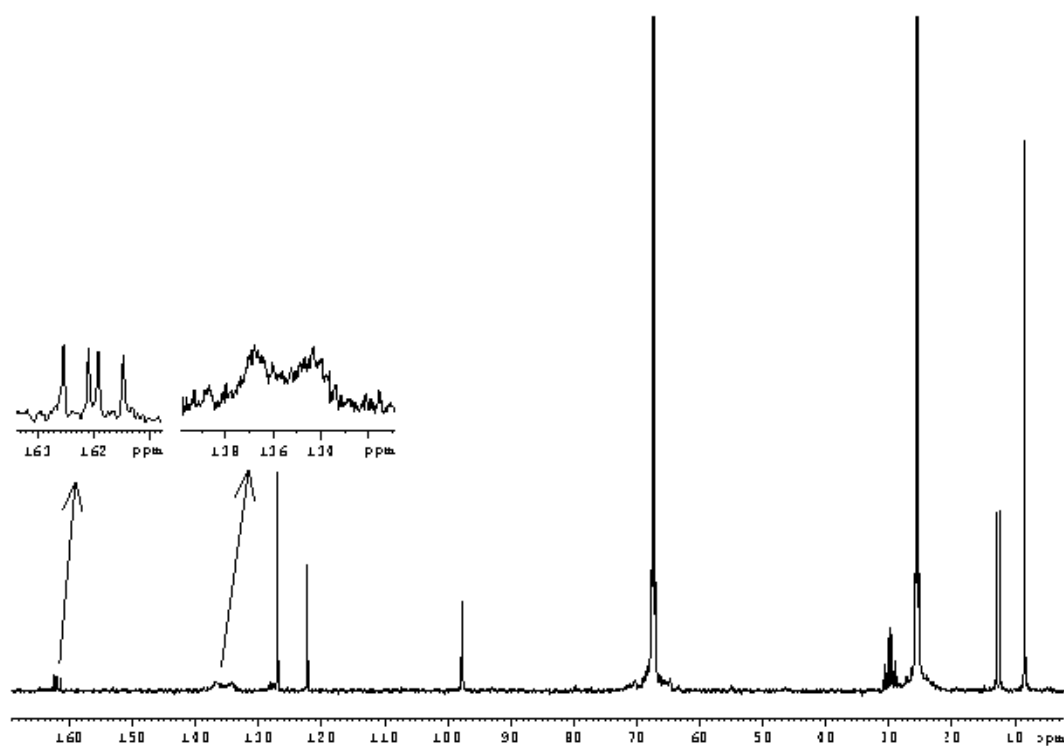


- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{FHF})(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**34a**)

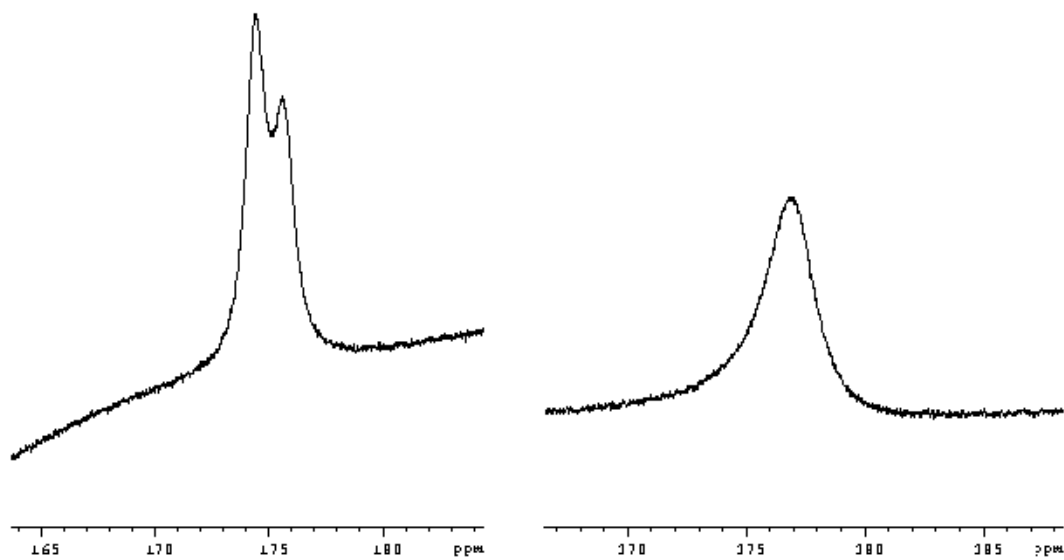
^1H



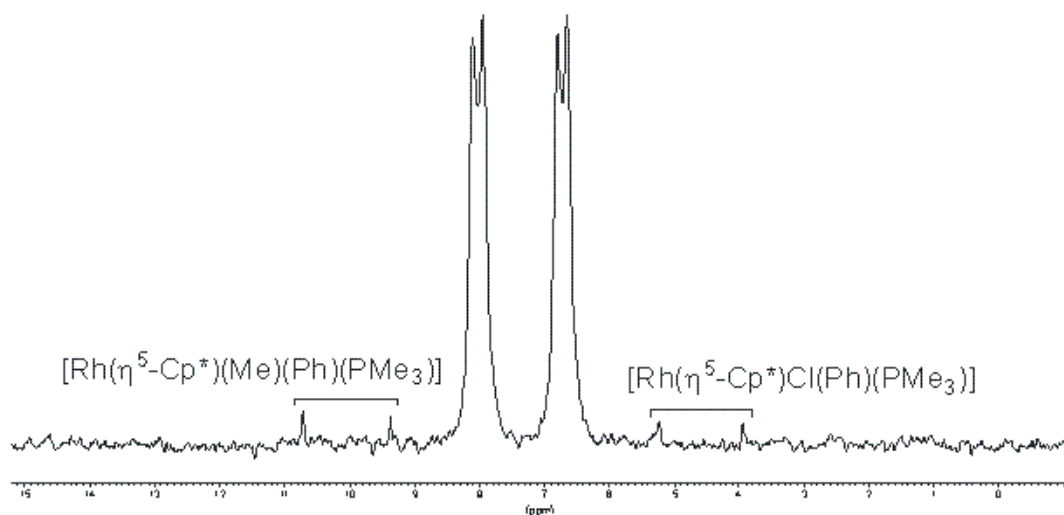
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F

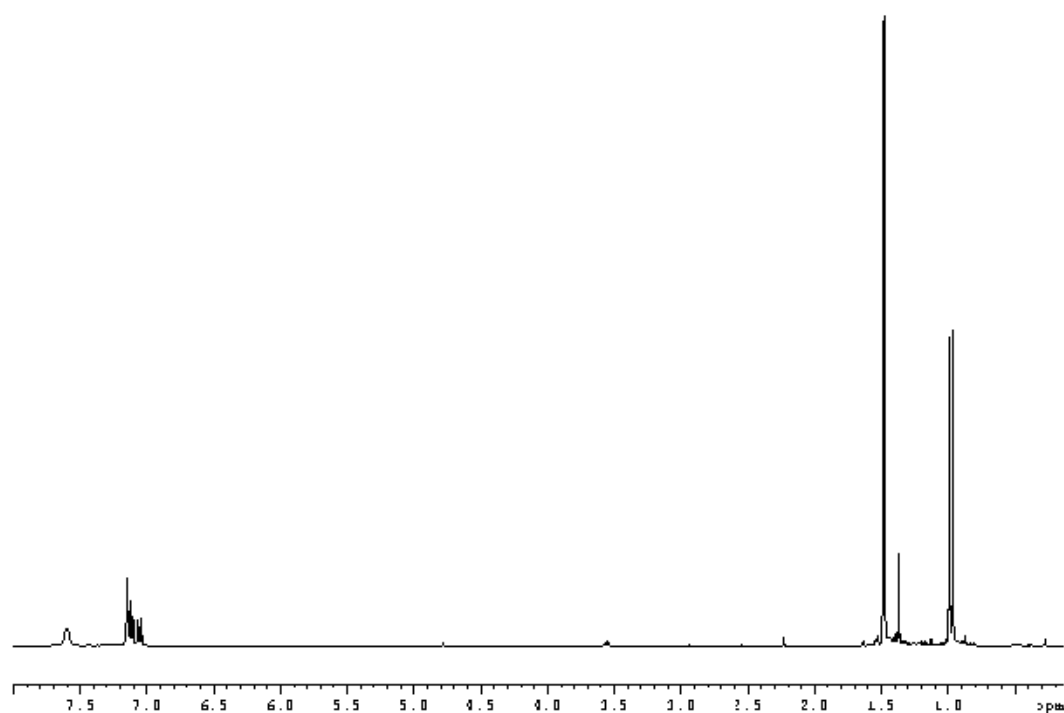


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

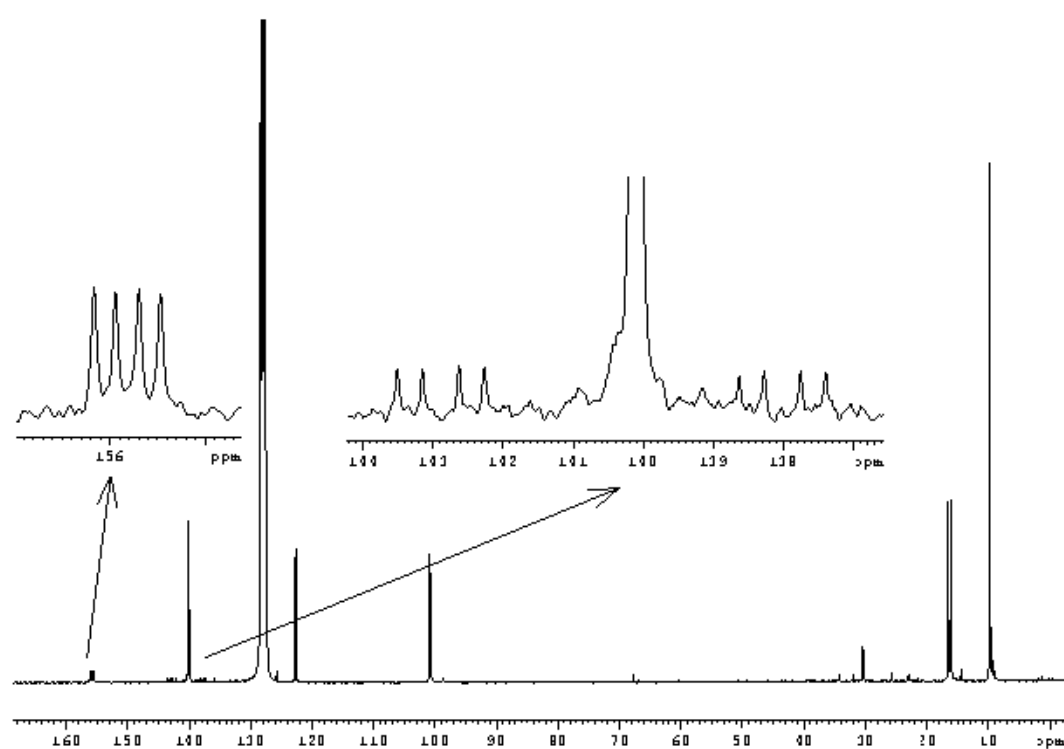


- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ (**35a**)

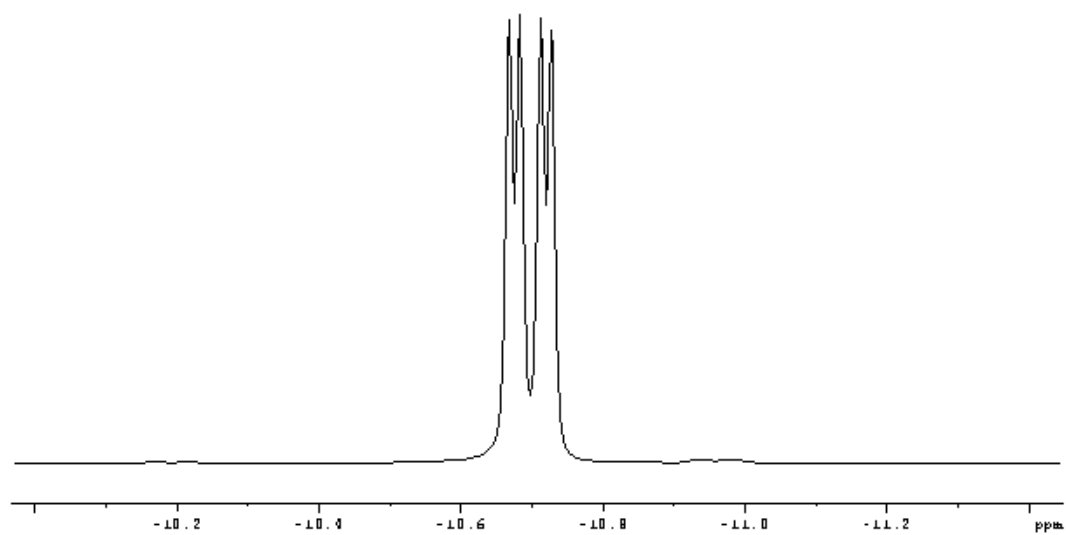
^1H



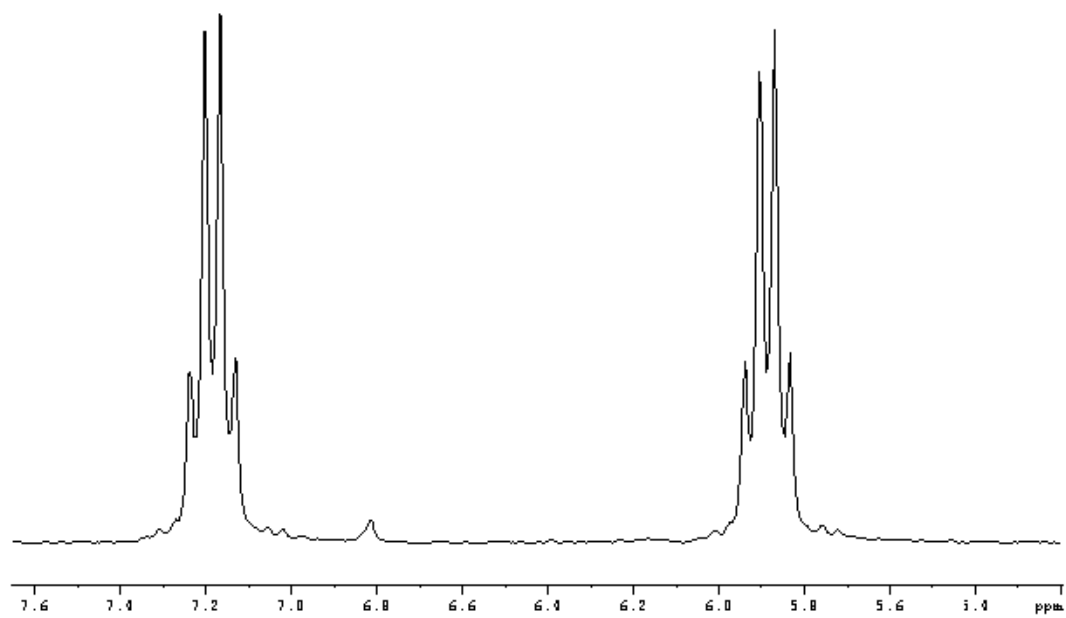
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



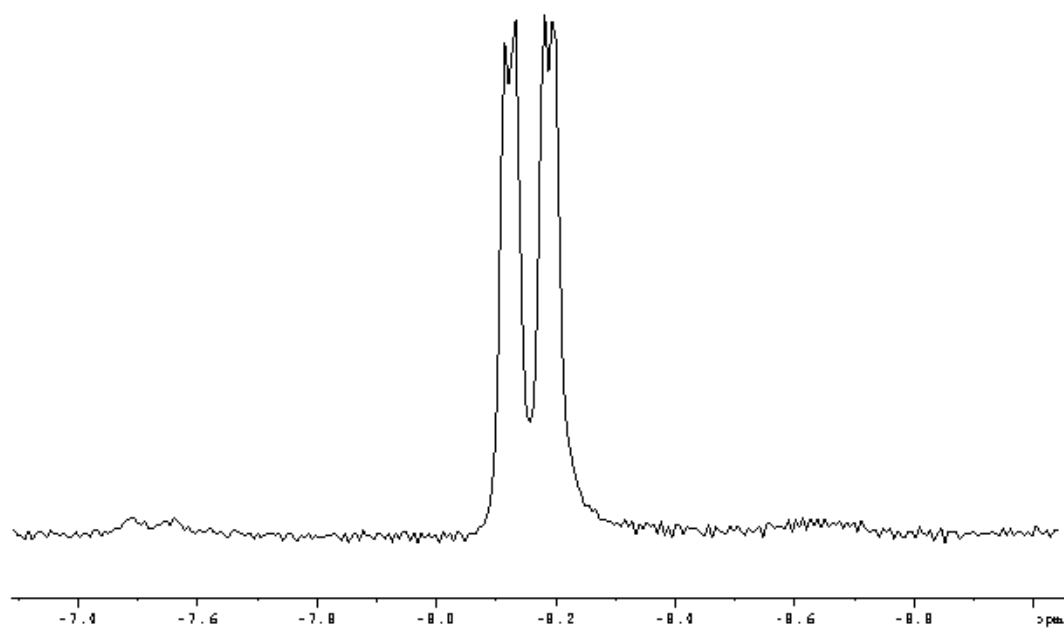
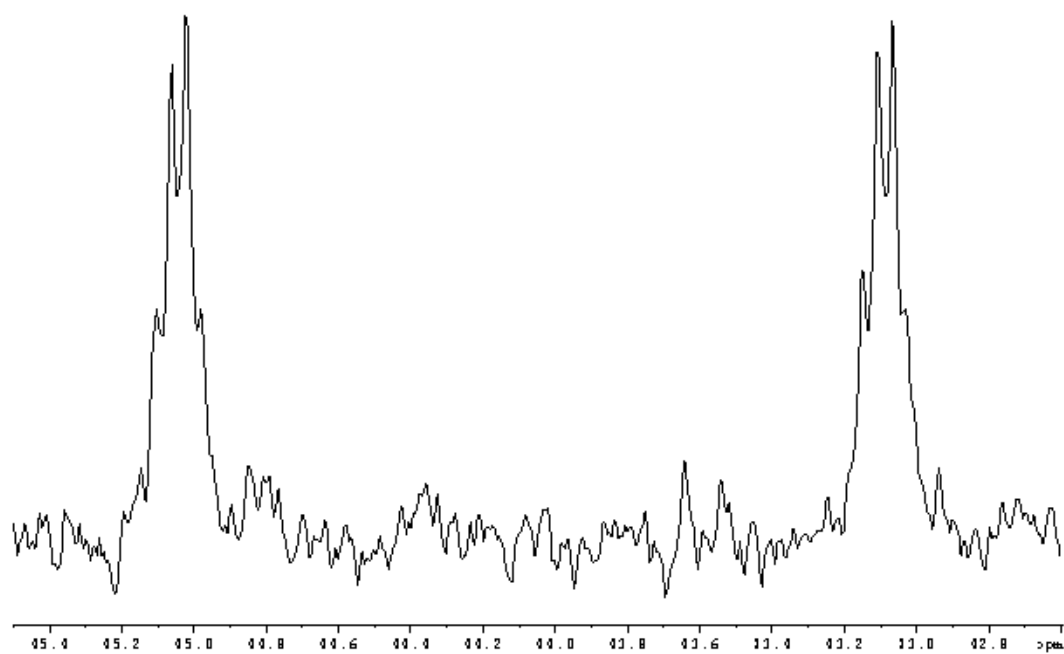
^{19}F



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

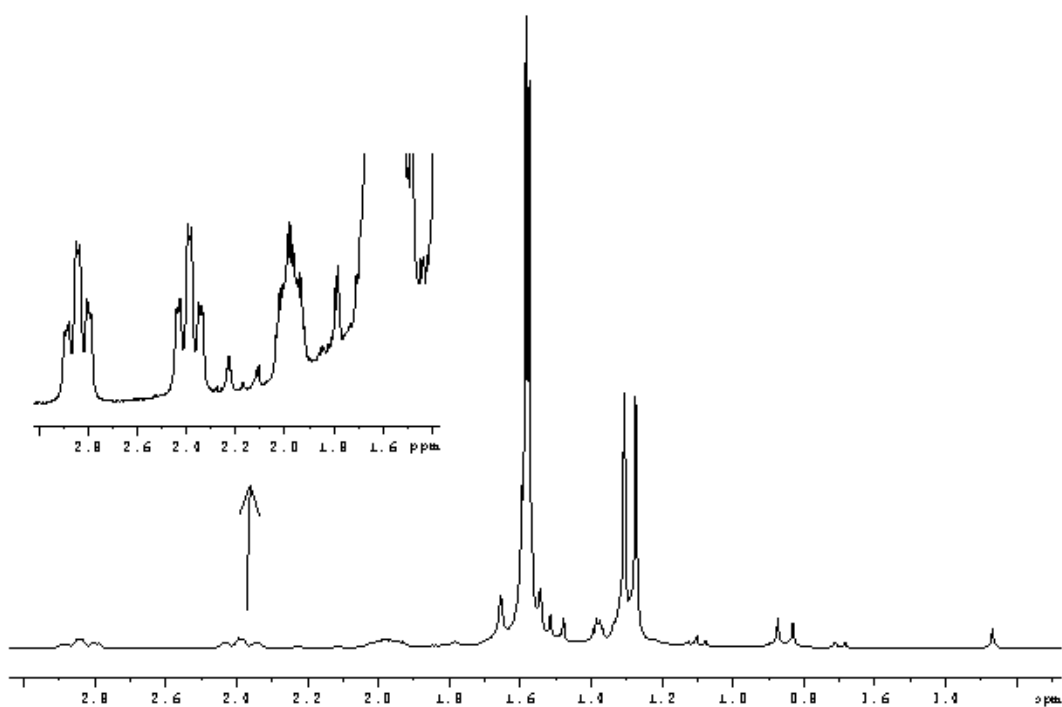


- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**35b**) generado *in situ* (C_6D_6).

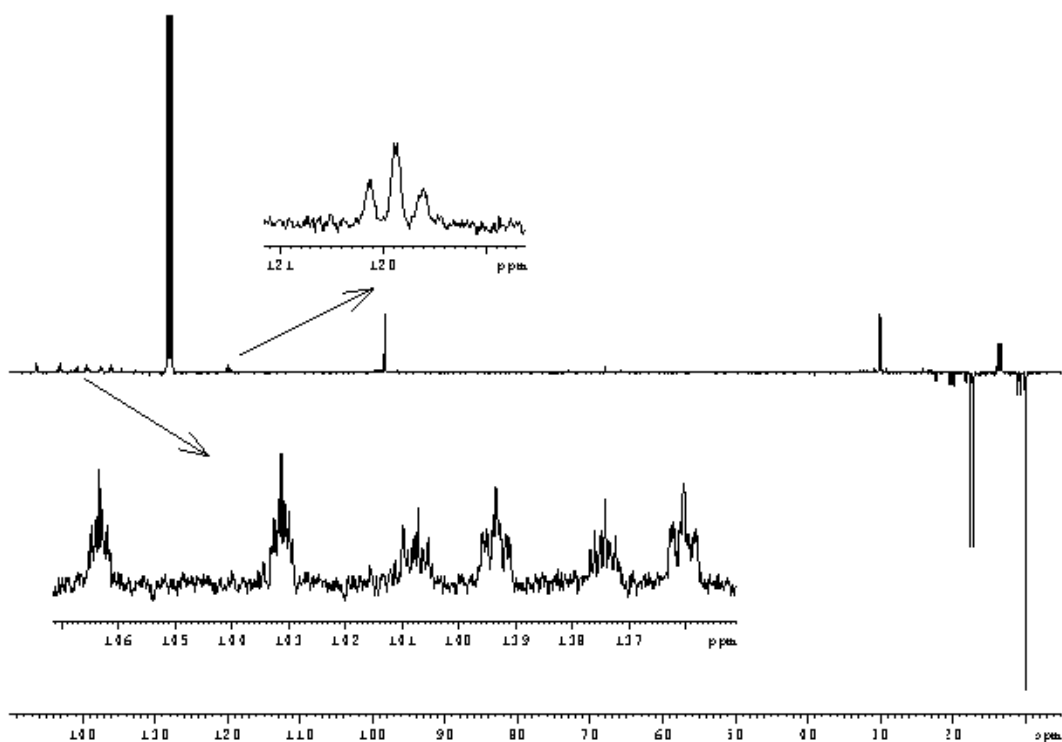
 ^{19}F  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 

- $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (36)

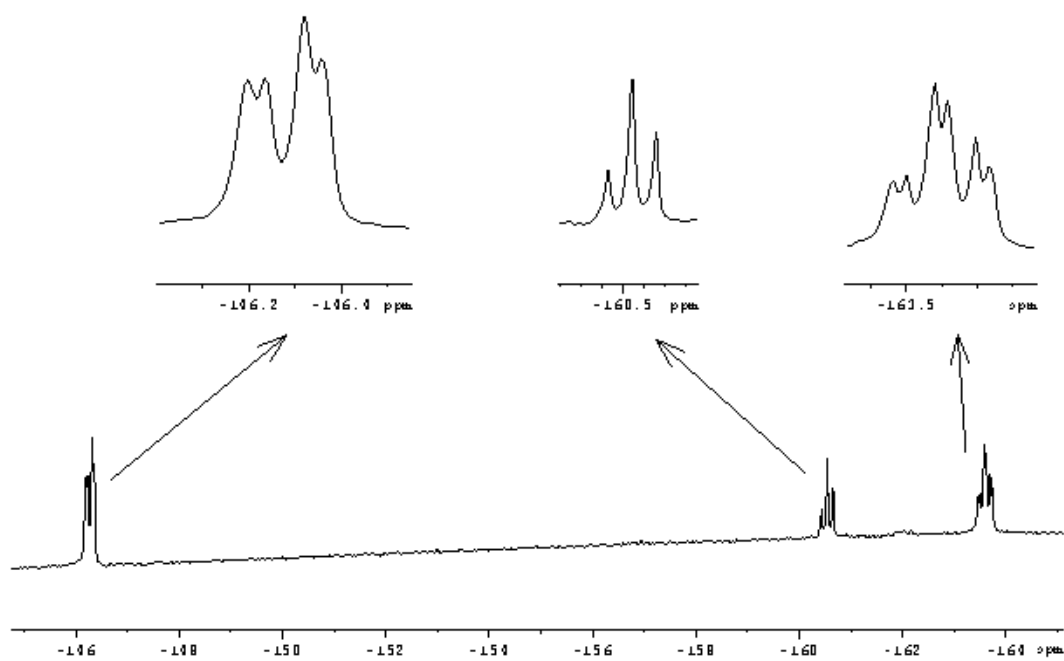
^1H



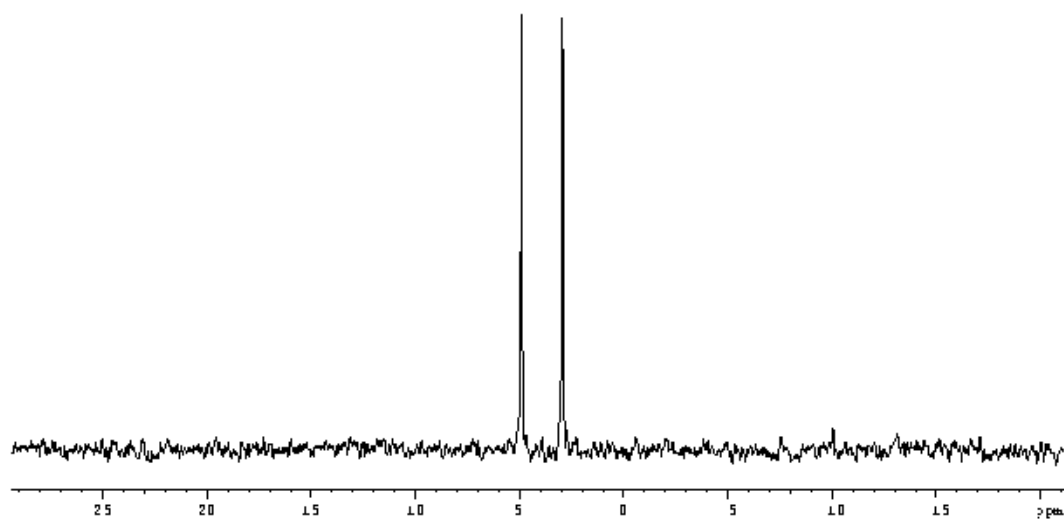
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$



^{19}F




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



UNIVERSIDAD DE MURCIA

Departamento de Química Inorgánica

The seal of the University of Murcia is a circular emblem. It features a central figure, possibly a saint or a historical figure, holding a staff or a book. The figure is surrounded by a decorative border. The Latin text "UNIVERSITAS · STUDIORVM · MVRVM" is inscribed along the top inner edge, and "ANNO · MCCLXXII" is inscribed along the bottom inner edge. The seal is rendered in a light, semi-transparent style, serving as a background for the title text.

Synthesis, Characterization
and Reactivity of New
Rhodium Perfluoroalkyl
Derivatives

DISSERTATION

Submitted in fulfillment of
the requirements for the
European PhD degree

by

JUAN GUERRERO LEAL

SUMMARY

| | | |
|-------------|---|----|
| I. | INTRODUCTION | 1 |
| II. | RESULTS AND DISCUSSION: SYNTHESIS | 4 |
| | II.A. Rh(I) Perfluoroalkyl Complexes | 4 |
| | II.A.1. Reactivity of the Rh(I) perfluoroalkyl complexes..... | 8 |
| | II.A.1.1. Reactions of complexes $[Rh(R_f)(COD)(PR_3)]$ (3a-c) with isonitriles or CO..... | 8 |
| | II.A.1.2. Reactivity of <i>trans</i> - $[Rh(CF_3)(CNXy)_2(PPh_3)]$ (7a) and $[Rh(CF_3)(CNXy)_3]$ (5a)..... | 11 |
| | II.A.1.3. Reactions of complexes $[Rh(R_f)(PMe_2Ph_{3-d})_3]$ (6a-d) with isonitriles or CO..... | 15 |
| | II.B. Perfluoroalkyl Rh(III) complexes | 17 |
| | II.B.1. Peroxo complexes..... | 17 |
| | II.B.2. MeI oxidative-addition reactions to Rh(I) perfluoroalkyl complexes..... | 18 |
| | II.B.3. Reaction of 5a with <i>n</i> -C ₄ F ₉ I..... | 23 |
| | II.B.4. Reaction of 19a with trifluoroiodoethene..... | 24 |
| | II.B.5. Rh(III) trifluoromethyl complexes containing the η^5 -Cp* ligand..... | 26 |
| | II.B.6. Reaction of $[Rh(\eta^5-Cp^*)(C_2H_4)(PMe_3)]$ with C ₆ F ₅ I..... | 28 |
| III. | RESULTS AND DISCUSSION: SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND DYNAMIC BEHAVIOUR | 30 |
| | III.A. IR Spectroscopy | 30 |
| | III.B. Variable-Temperature NMR Spectroscopic Studies | 31 |
| IV. | CONCLUSIONS | 39 |
| V. | BIBLIOGRAPHY | 41 |

I. INTRODUCTION

Highly fluorinated organic compounds present unique properties which give rise to important industrial applications.¹⁻³ The most remarkable characteristic of these compounds is the high energy of the C–F bond, which increases with the number of fluorine substituents bound to the same carbon, as it is reflected in Table I.1:⁴

Table I.1. C–X bond energies.⁴

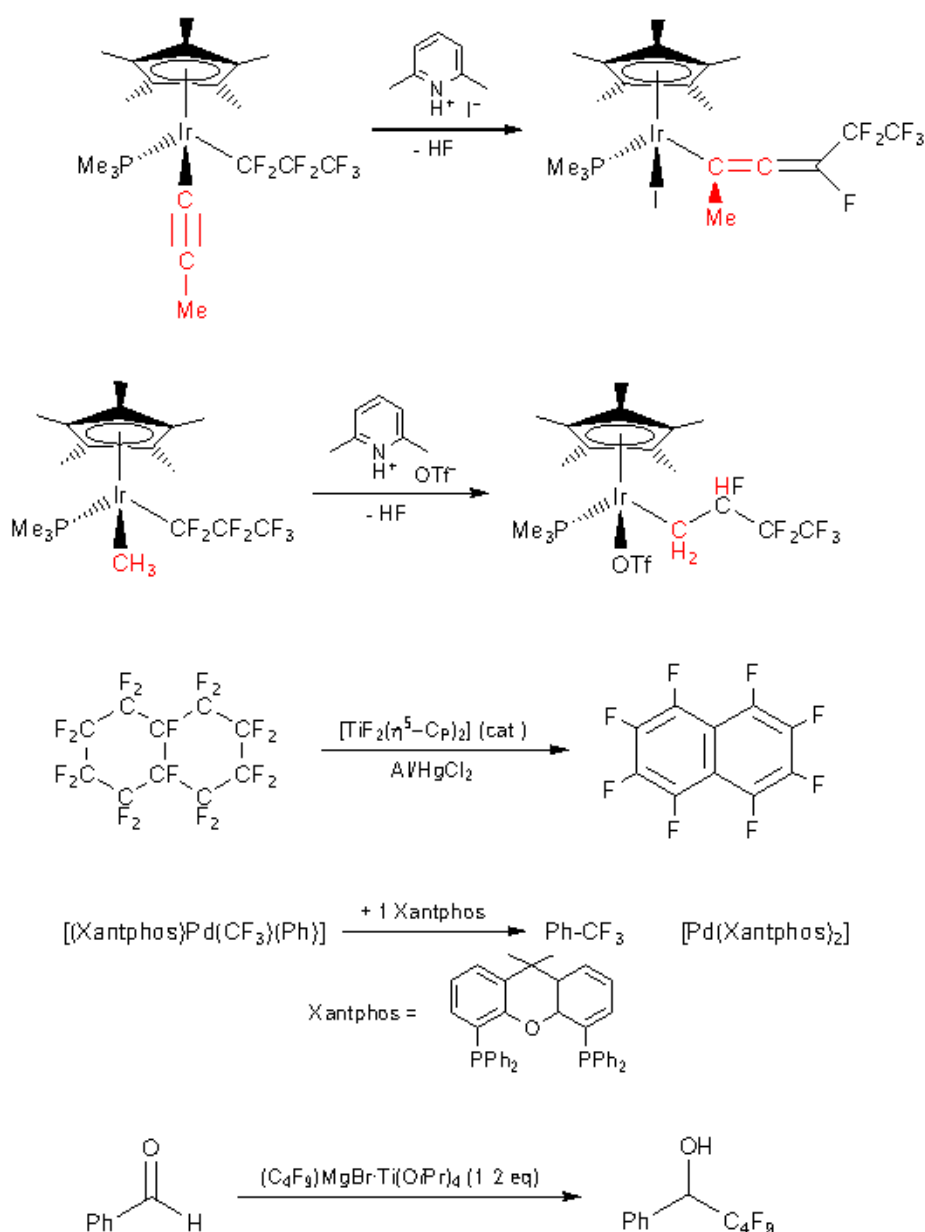
| Bond | H ₃ C–H | H ₃ C–F | F ₃ C–F | H ₃ C–Cl | Cl ₃ C–Cl | H ₃ C–NH ₂ | H ₃ C–OH |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|
| D ^o ₂₉₈ (Kcal·mol ⁻¹) | 105 | 108 | 131 | 85 | 73 | 85 | 92 |

This thermodynamic stabilization, in addition to their kinetic stability,³ is responsible for the chemical inertness of perfluorocarbons, which is beneficial for some applications, but it is an important drawback for the synthesis of new compounds and for its chemical transformation.

In this context, there is current interest for the study of transition-metal perfluoroalkyl complexes, because they can activate the C–F bonds of the metal-bound carbon, and facilitate C–C bond formation reactions involving highly fluorinated substrates under mild conditions (Scheme 1).^{5,6}

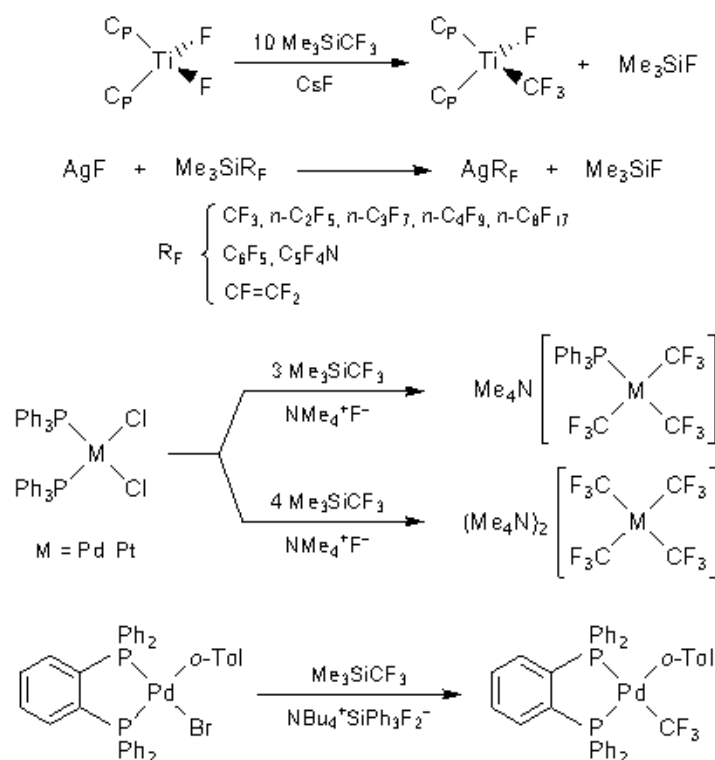
Despite transition-metal perfluoroalkyl complexes are known since the early times of Organometallic Chemistry,^{7,8} the synthesis of new families of complexes is still challenging, because the general methods to prepare them (decarbonylation of perfluoroacyl complexes, transmetalation and oxidative addition reactions) present important limitations, in particular when the complexes are unstable or the metal centre is in a low oxidation state.

Thus, decarbonylation reactions are quite specific and frequently require heating at high temperatures or irradiation.^{8,9} The use of perfluoroalkyl lithium and magnesium reagents is limited by their instability, especially for the trifluoromethyl derivatives.¹ Stable M(CF₃)₂ complexes (M = Cd or Hg) have been also used as trifluoromethyl-transfer reagents,^{1,10} but they are disliked because of their toxicity. Finally, the oxidative addition reaction of R_F–I to a metal complex can not be used to obtain metal perfluoroalkyls in low oxidation states.



Scheme 1. Examples of C–F bond activation and C–C bond formation reactions mediated or catalyzed by transition-metal perfluoroalkyl complexes.

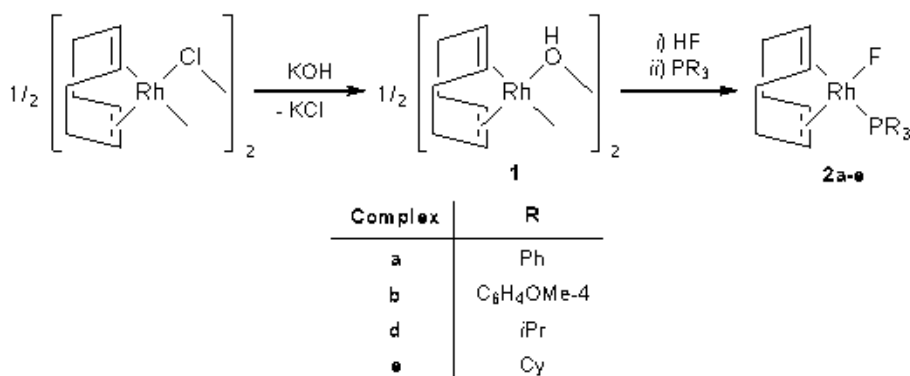
Perfluoroalkyl trimethylsilanes (Me_3SiR_F) have been frequently used in organic synthesis as nucleophilic perfluoroalkyl-transfer agents. This reaction requires activation of the silane by addition of fluoride.¹¹ In the last years, the reaction of transition-metal fluoro complexes with Me_3SiCF_3 has been successfully used to prepare trifluoromethyl complexes of Ag,¹² Ru,¹³ and Ti¹⁴ under very mild conditions. In addition, Pd and Pt trifluoromethyl complexes have been prepared by reaction of chloro- or bromo complexes with Me_3SiCF_3 in the presence of F^- (Scheme 2).^{6,15}



Scheme 2. Syntheses of perfluoro organometallic complexes from Me₃SiR_f.

Despite numerous reported examples of Rh(III) perfluoroalkyl complexes,¹⁶⁻¹⁸ the chemistry of Rh(I) perfluoroalkyls is virtually unexplored. To the best of our knowledge, the only reported example is *trans*-[Rh(CF₃)(CO)(PPh₃)₂], which was prepared by Roper and co-workers by reaction of [RhH(CO)(PPh₃)₃] with Hg(CF₃)₂.¹⁶ Related complexes are *trans*-[Rh(CF₂CF₂H)L(PPh₃)₂] (L = CO¹⁹ or PF₃²⁰) which were obtained by reaction of [RhH(L)(PPh₃)₃] with tetrafluoroethylene.

In this context, our first goal was to develop a new method for the synthesis of Rh(I) perfluoroalkyl complexes using Me₃SiR_f as perfluoroalkyl-donor agents. Our synthetic approach consisted firstly in the reaction of fluoro complexes of general composition [RhF(COD)(PR₃)₃] (COD = 1,5-cyclooctadiene; R = Ph, C₆H₄OMe-4, *i*-Pr, Cy) with Me₃SiR_f (Scheme 3). A limitation of this method is that the desired fluoro complexes are not always available and sometimes are difficult to prepare.²¹ To overcome this limitation, we tried to find alternative starting complexes. Then, we have found that easily available Rh(I) hydroxo complexes behave similarly to the fluoro complexes and, in this way, we have increased the types of Rh(I) perfluoroalkyl complexes which can be prepared.



Scheme 3. Syntheses of the fluoro complexes used as starting materials.

There have been described very few examples of oxidative additions to Rh(I) perfluoroalkyl complexes. We are only aware of reactions of *trans*-[Rh(CF₃)(CO)(PPh₃)₂] with X₂ (X = Cl, Br and I), HCl and MeI. The latter gave [Rh(CF₃){C(O)Me}I(PPh₃)₂] instead of the methyl complex.¹⁶ Moreover, the synthesis of mixed alkyl perfluoroalkyl or bis(perfluoroalkyl) complexes of Rh(III) is of interest, because no examples of such compounds have been described and they are potential candidates for the observation of C–C bond formation and C–F bond activation processes.

In the last part of this work, we attempted to prepare complexes of general composition [Rh(η⁵-Cp*)(R_F)(R)L] (R_F = perfluoroalkyl; R = alkyl, alkynyl or aryl; L = PMe₃ or PPh₃) by reaction of fluoro complexes [Rh(η⁵-Cp*)F(R)L] with Me₃SiR_F. No examples of this type of complexes have been described in contrast to the analogous Ir(III) ones, which show an interesting reactivity (Scheme 1).

Finally, we report the unexpected result of the reaction between [Rh(η⁵-Cp*)(C₂H₄)(PMe₃)] and C₆F₅I, which, instead of the oxidative addition product, gave a Rh(III) complex resulting of the attack of C₆F₅I over the coordinated ethylene, as it will be described later.

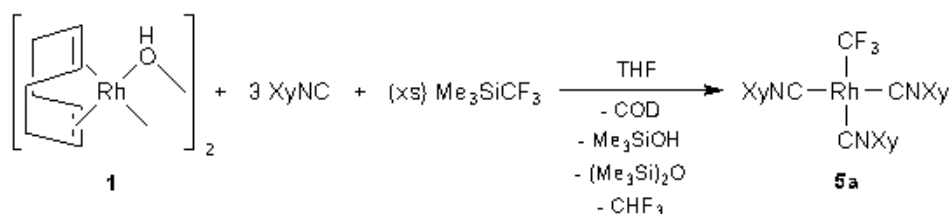
II. RESULTS AND DISCUSSION: SYNTHESSES

II.A. Rh(I) Perfluoroalkyl Complexes

Complexes [RhF(COD)(PR₃)],²² where R = Ph (**2a**), C₆H₄OMe-4 (**2b**), *i*-Pr (**2d**) or Cy (**2e**) react at room temperature with Me₃SiR_F to give the

Complex **3b** could be characterized only by NMR spectroscopy in solution because it was always isolated along with tris(4-methoxyphenyl)phosphine oxide. Nevertheless, *in situ* prepared solutions of **3b** as well as of **3a,c** were used successfully in further reactions (*vide post*).

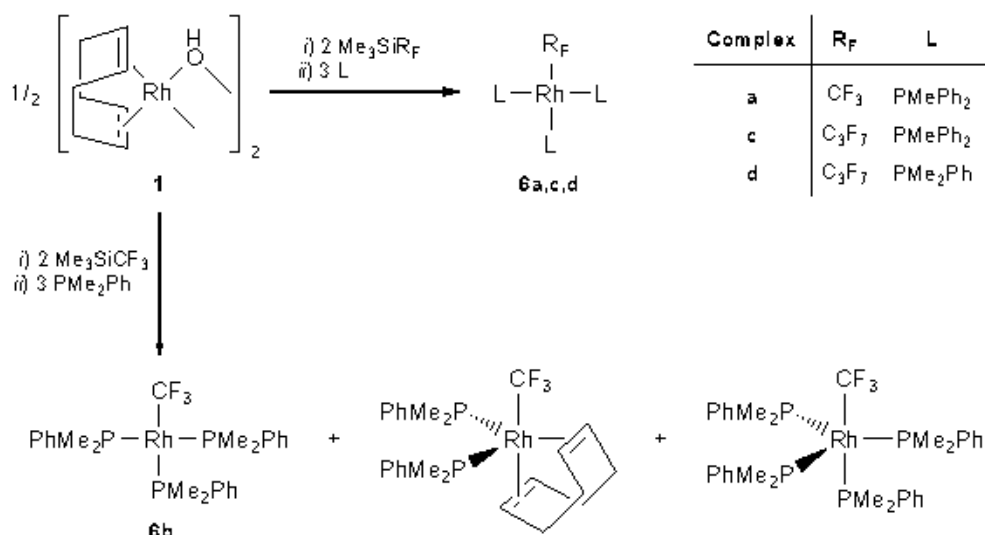
The use of easily available hydroxo complexes instead of fluoro complexes as starting materials was investigated. Thus, the reaction of $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$ with XyNC and Me_3SiCF_3 afforded $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**) as the main product (Scheme 5), together with small amounts of other unidentified isocyanide-containing products which could be separated by crystallization, to give pure **5a** in moderate yields. The formation of COD, Me_3SiOH and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ was detected by NMR spectroscopy as well as by GC-MS analysis of the reaction mixture. It is noteworthy that this is the first synthesis of a trifluoromethyl complex by using Me_3SiCF_3 in the absence of fluoride.



Scheme 5. Synthesis of complex 5a.

The stability of complex **5a** is remarkable, because it is not significantly affected by the presence of H_2O , O_2 or H_2O_2 , in contrast to the Rh(I) trifluoromethyl complexes containing phosphine ligands (*e.g.* complexes **6** and **7**), which are easily oxidized to Rh(III) peroxo complexes and/or phosphine oxide in contact with air.

The reaction of $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$ (**1**) with Me_3SiR_F and PMePh_2 or PMe_2Ph , in a 1:4:6 molar ratio, gave rise to the formation of $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$, $x = 1$ (**6a**), $x = 2$ (**6b**); $\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $x = 1$ (**6c**), $x = 2$ (**6d**)) (Scheme 6). In addition, COD, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ and CHF_3 (or $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) were detected the reaction mixtures by NMR spectroscopy and GC-MS analysis. No reaction was observed when **1** was treated with Me_3SiCF_3 in C_6D_6 , which suggests that the formation of **6a-d** should proceed by perfluoroalkylation of intermediate phosphino hydroxo complexes.



Scheme 6. Synthesis of complexes 6.

Complexes **6** were characterized by ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. The ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra of **6a**, **6c** and **6d** show that the Wilkinson-type complexes are virtually the only Rh complexes present in the solutions. However, in the case of **6b**, significant amounts of $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ and $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ were formed too. Both pentacoordinate complexes have trigonal-bipyramidal geometries with the CF_3 group in axial position, and, for the former, both phosphine ligands are disposed in the equatorial plane. The main component of the mixture depended on the initial Rh: PMe_2Ph ratio. Thus, when the ratio was:

- 1:2, the main component was $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. In addition, small amounts of **6b** and of the square-planar complex $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ were also detected.
- 1:3, the major component was **6b**.
- 1:4 the main component was $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$.

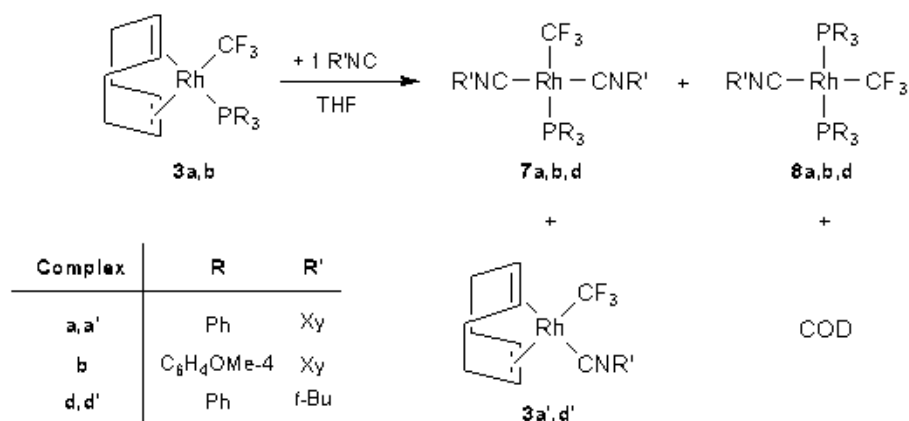
The attempts to isolate $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**6a**) by removal of the volatiles in vacuo and precipitation with Et_2O led to a mixture of **6a**, phosphine oxide and $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**24**) (*vide post*). Analogous results were obtained for **6b-d**, although in these cases other unidentified impurities were also obtained. In view of the difficulties to isolate complexes **6a-d**, we decided to study their reactivity using *in situ* generated solutions.

II.A.1. Reactivity of the Rh(I) perfluoroalkyl complexes.

We have used the prepared complexes as starting materials for the synthesis of new Rh(I) and Rh(III) perfluoroalkyl complexes. In addition, it was of interest to study the reactivity of the Rh–R_F bond in the new complexes, in particular, the reactions toward unsaturated organic molecules which could lead to formation of C–C bonds or breaking of C–F bonds involving the R_F group.

II.A.1.1. Reactions of complexes [Rh(R_F)(COD)(PR₃)] (3a-c) with isocyanides or CO.

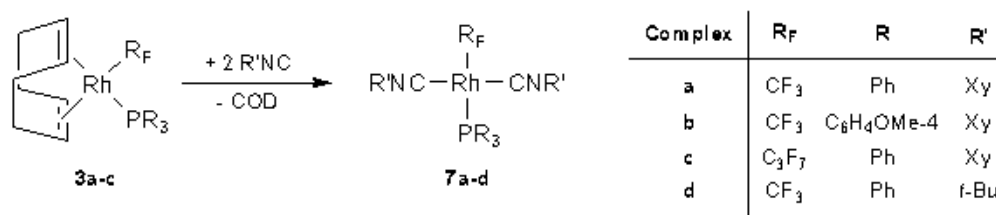
The products of the reactions with 2,6-dimethylphenylisocyanide (XyNC) were dependent on the isocyanide/Rh-complex molar ratio used. Thus, when complexes 3a-c were treated with an equimolar amount of XyNC (Scheme 7) the NMR analysis of the reaction mixtures showed that the main reaction products were *trans*-[Rh(R_F)(CNXy)₂(PR₃)] (R_F = CF₃, R = Ph (7a), C₆H₄OMe-4 (7b); R_F = *n*-C₃F₇, R = Ph (7c)), together with unreacted starting complexes. In addition, in the reactions with 3a or 3b, complexes [Rh(CF₃)(CNXy)(COD)] (3a') and *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)(PR₃)₂] (R = Ph (8a) or C₆H₄OMe-4 (8b), respectively), were detected in minor amounts. These mixtures could not be separated.



Scheme 7. Reactions of complexes 3a,b with an equimolar amount of isocyanide.

The reactions of [Rh(R_F)(COD)(PR₃)] (3a-c) with XyNC or *t*-BuNC in a 1:2 molar ratio, gave compounds *trans*-[Rh(R_F)(CNR')₂(PR₃)] (R_F = CF₃, R' = Xy, R = Ph (7a), C₆H₄OMe-4 (7b); R' = *t*-Bu, R = Ph (7d). R_F = *n*-C₃F₇, R' = Xy, R =

Ph (7c)), which were the result of the substitution of the COD ligand by two XyNC ligands (Scheme 8).



Scheme 8 Reactivity of complexes **3a,b** with isocyanide in a 1:2 molar ratio.

Complexes **7a,c,d** were isolated in good yields and characterized by analytical and spectroscopical means. In addition, the structure of compound **7a** was established by a single crystal X-ray diffraction study (Figure 2).

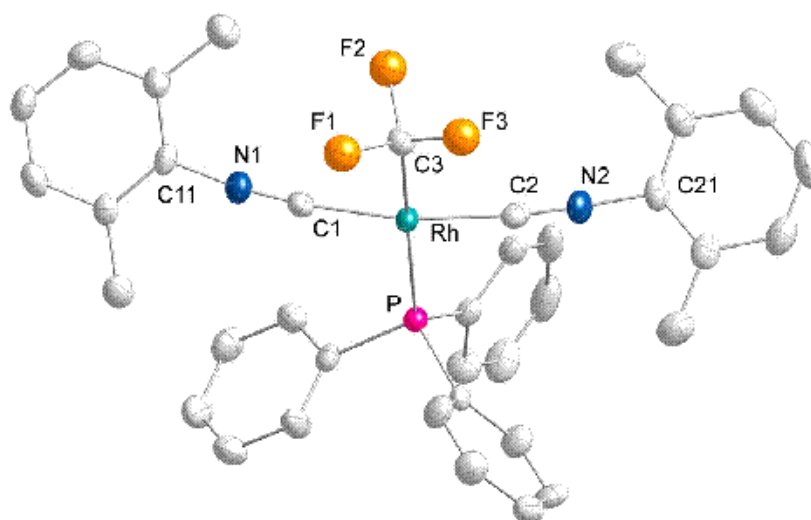
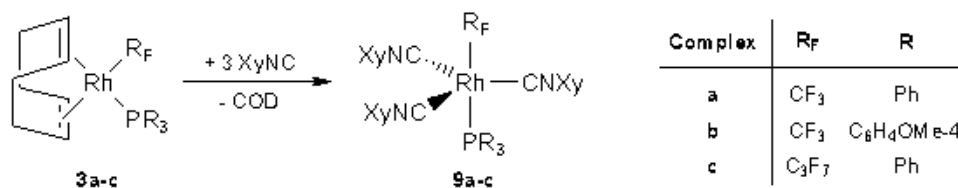


Figure 2. Molecular Structure of **7a** determined by single crystal X-ray diffraction.

Owing to the elevated oxygen sensitivity of complex *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂{P(C₆H₄OMe-4)₃}] (**7b**), it could be characterized only by NMR spectroscopy. Thus, despite the NMR spectra of the reaction mixture showed that the reaction of [Rh(CF₃)(COD){P(C₆H₄OMe-4)₃}] (**3b**) with XyNC to give **7b** is nearly quantitative, the isolated solid after concentrating and adding *n*-pentane contained always considerable amounts of P(O)(C₆H₄OMe-4)₃ and the peroxy complex [Rh(CF₃)(η²-O₂)(CNXy)₂{P(C₆H₄OMe-4)₃}] (**20b**), both impurities arising from the reaction of **7b** with residual oxygen during its isolation. Complex **20b** and the analogous triphenylphosphine containing complex **20a**, were isolated by exposing THF solutions of **7b** and **7a**, respectively to air (*vide post*).

When compounds $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{COD})(\text{PR}_3)]$ (**3a-c**) were treated with XyNC using a **3a-c**/isocyanide molar ratio of 1:3, complexes $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CNXy})_3(\text{PR}_3)]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**9a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**9b**); $\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $\text{R} = \text{Ph}$ (**9c**)) were obtained.



Scheme 9. Synthesis of complexes 9a-c

Formation of $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**) was also observed by NMR when a C_6D_6 solution of complex *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) was treated with one equivalent of XyNC . Compounds **9** were isolated in good yields and characterized by spectroscopical and analytical means and, in the case of **9a**, by a single crystal X-ray diffraction study as well (Figure 3). No further reactions were observed on treatment of **9a** with one equivalent of XyNC or when complex **3a** was treated with 4 equivalents of XyNC .

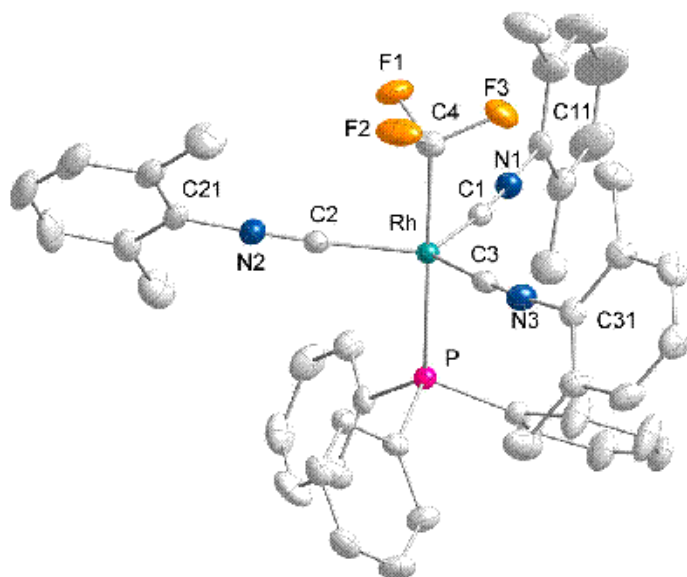
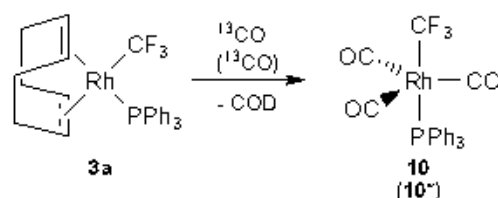


Figure 3. Molecular Structure of 9a determined by single crystal X-ray diffraction.

In the reaction of complex $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ (**3a**) with three equivalents of *t*-BuNC, the room temperature ^1H , ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the reaction mixture were consistent with the formation of $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CN}t\text{-Bu})_3]$ (**5b**). Unfortunately, the attempts to isolate this complex gave an oily impure

material that could not be characterized because its ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra showed broad signals even at low temperatures.

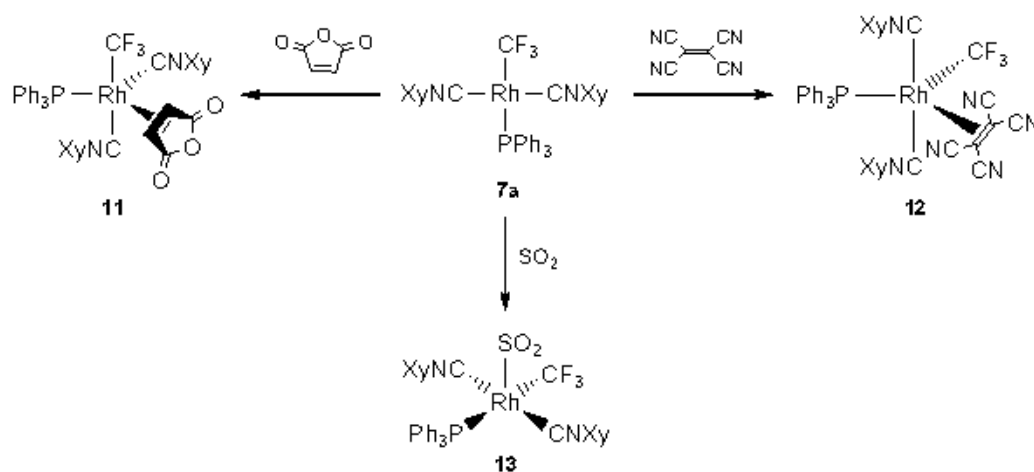
Clean formation of $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]$ (**10**) and COD in the reaction of complex **3a** with CO in C_6D_6 was observed by ^1H , ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and IR spectroscopies (Scheme 10). However, the attempts to isolate compound **10** led to mixtures of products that could not be separated nor identified. The presence of three equivalent CO ligands in **10** was confirmed by the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of its ^{13}C O-containing analogue **10***.



Scheme 10. Reaction of **3a** with CO (and ^{13}C O).

II.A.1.2. Reactivity of *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7a**) and $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ (**5a**).

Complex **7a** did not react with ethylene and norbornene at room temperature, but it did with olefins containing electron withdrawing groups such as maleic anhydride (MA) and tetracyanoethylene (TCNE) to give the pentacoordinate complexes $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ (L = MA (**11**), TCNE (**12**)) (Scheme 11), which were isolated in good yields and characterized by single-crystal X-ray diffraction analyses (Figure 4).



Scheme 11. Reaction of **7a** with MA, TCNE and SO_2 .

Both complexes present distorted trigonal-bipyramidal structures and the strongly π -accepting olefin ligands are disposed in such a way that the interaction with filled π orbitals of the metal fragment is optimal,²³ that is, with the C=C bond contained in the equatorial plane and the olefin plane parallel to the main axis.

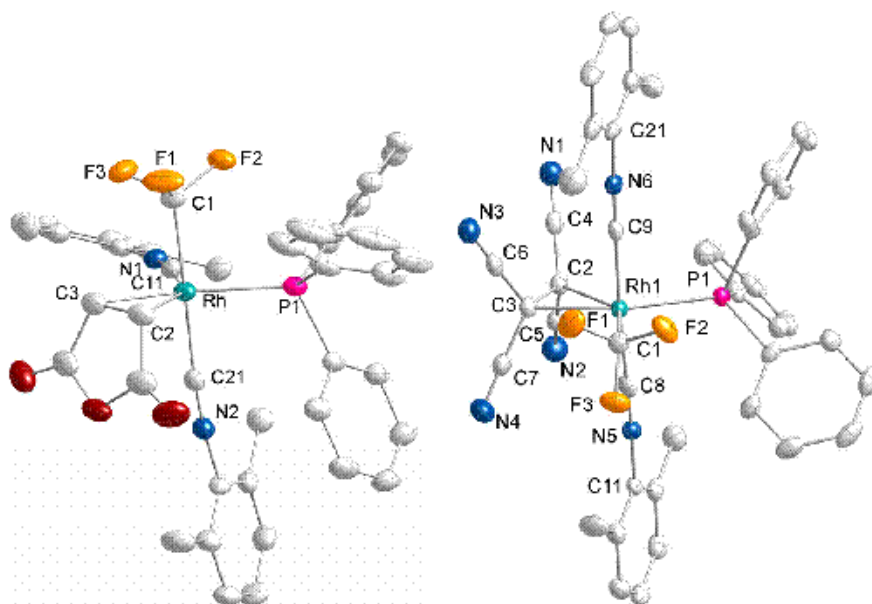


Figure 4. Molecular Structures of 11 and 12 determined by single crystal X-ray diffraction.

Complexes **11** and **12** were not affected by the presence of excess of olefin or by heating at 70 °C overnight. No significant reaction took place when complex **7a** was treated with phenylacetylene or bis(trimethylsilyl)acetylene at room temperature. The reactions of **7a** with alkynes containing electron withdrawing groups, such as dimethyl acetylenedicarboxylate, methyl propiolate or methyl phenylpropiolate gave mixtures which could not be characterized.

The reaction of **7a** with excess SO₂ gave [Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)(SO₂)] (**13**) as the main reaction product, which was isolated in a high yield (Scheme 11). A single-crystal X-ray diffraction analysis showed that the SO₂ ligand is placed at the apical site of a slightly distorted squared pyramid and it is coordinated by the S atom (Figure 5).

Complexes [Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)L] (L = TCNE (**12**), SO₂ (**13**)) show in their ¹H NMR spectra a singlet corresponding to the Me groups of the equivalent XyNC ligands while **11** (L = MA) showed two singlets corresponding to the axial and equatorial XyNC ligands. This is in agreement with its crystal structure and suggests that the crystal structure is not altered in solution.

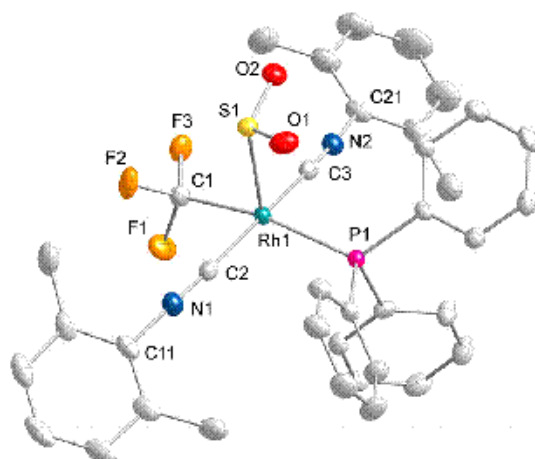
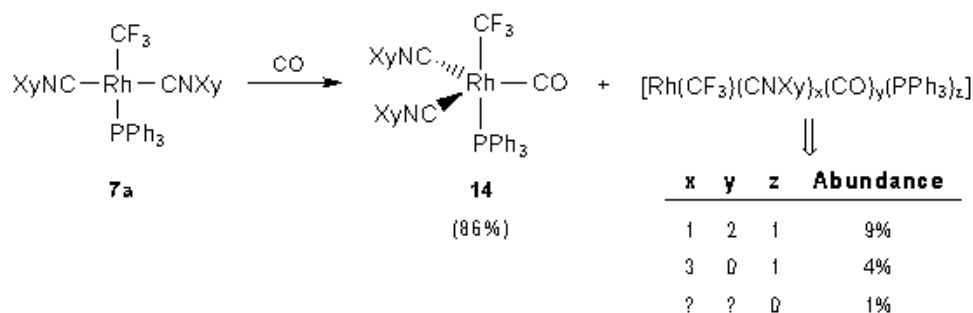


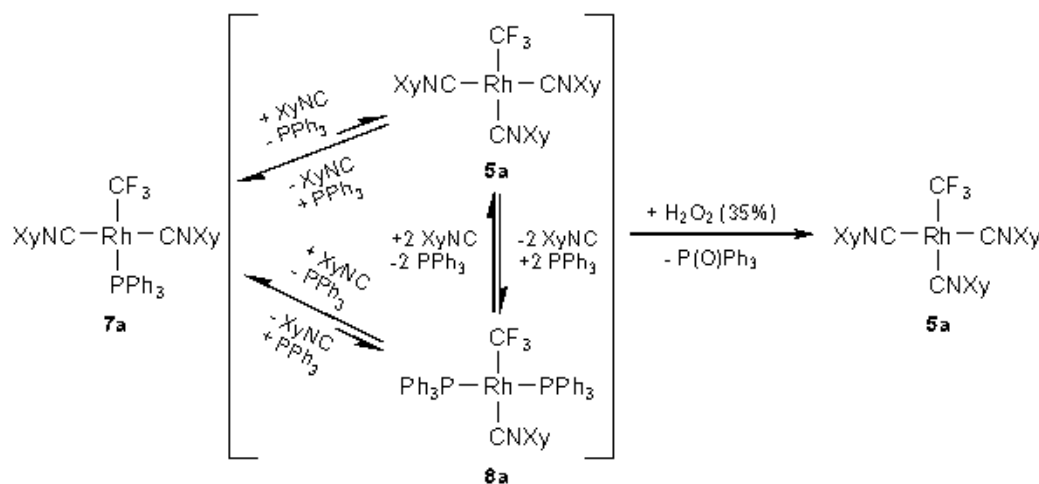
Figure 5. Molecular Structure of **13** determined by single crystal X-ray diffraction.

When the reaction of complex *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (**7a**) with CO was carried out in a NMR tube, a single set of broad signals was observed in the ¹⁹F and ³¹P{¹H} NMR spectra at 25 °C. On cooling to -60 °C, the signals became sharp and the ¹⁹F NMR spectrum revealed the presence of four signals in the range where Rh-CF₃ groups usually appear, suggesting the presence of a mixture of four trifluoromethyl complexes which are in fast exchange at room temperature on the NMR time scale. These complexes could not be isolated because they easily lost CO when the solvent was removed under vacuum. The components of the mixture were identified according to the ¹⁹F and ³¹P{¹H} NMR spectra of the mixture. The major component (its abundance was 86%) was [Rh(CF₃)(CNXy)₂(CO)(PPh₃)] (**14**), and the minor components of the mixture were complexes of the type [Rh(CF₃)(CNXy)_x(CO)_y(PPh₃)_z] (Scheme 12). In addition, the IR spectra of the mixture showed in the region where the ν(C≡N) and ν(CO) modes appear, three strong bands which were assigned to **14**, together with weaker bands which could correspond to the minor components.



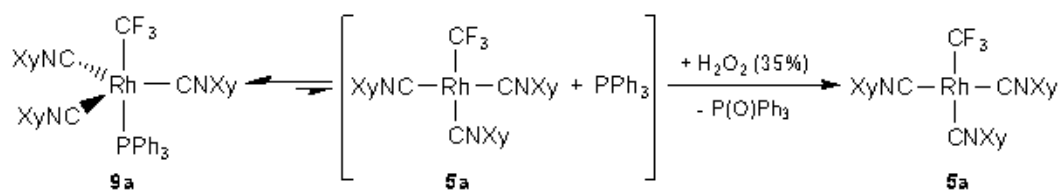
Scheme 12. Reaction of **7a** with CO.

When complex *trans*-[Rh(CF₃)(CNXy)₂(PPh₃)] (**7a**) was treated with H₂O₂ (35%), the main reaction products were P(O)Ph₃ and [Rh(CF₃)(CNXy)₃] (**5a**) (Scheme 13), together with **7a** and other unidentified products. Formation of **5a** can be understood by considering the equilibria displayed in Scheme 13, which have been studied by variable-temperature NMR spectroscopy (*vide post*). The presence of H₂O₂ would inhibit the formation of **8a** because the dissociated PPh₃ transforms into P(O)Ph₃, and contributes to the formation of **5a**.



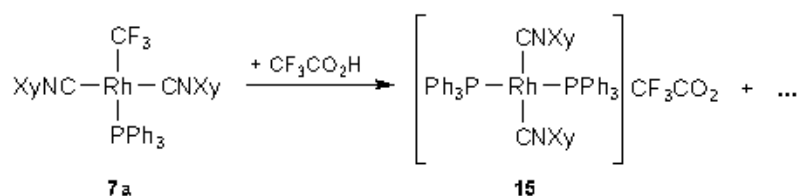
Scheme 13. Formation of **5a** from **7a**

The reaction of **9a** with H₂O₂ gave also **5a** and P(O)Ph₃, but the yields were moderate to low and sometimes not reproducible.



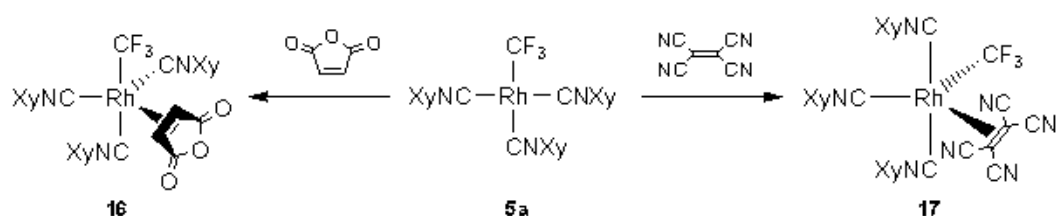
Scheme 14. Formation of **5a** from **9a**

Complex **7a** was reacted with CF₃CO₂H in order to test if protonolysis of the C–F bonds would take place. The reaction gave a complex mixture of products, from which we could only isolate and characterize [Rh(CNXy)₂(PPh₃)₂](CF₃CO₂) (**15**). Evidences of the formation of HF were obtained, which suggests that C–F protonolysis could take place, although, given the complexity of the reaction, its mechanism was not further investigated.

Scheme 15. Reaction of 7a with CF₃CO₂H.

The reactions of 7a with NOBF₄ or Diazald (N-methyl-N-nitroso-*p*-toluenesulfonamide) gave complex mixtures which could not be characterized. Also, the treatment of 7a with bases such as NH₃, pyridine or NaOMe did not produce any significant reaction at room temperature.

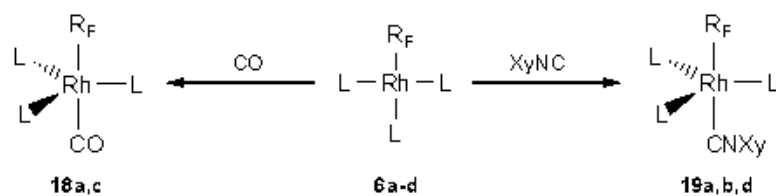
The reactions of 5a with MA or TCNE gave the pentacoordinate complexes [Rh(CF₃)(CNXy)₃L] (L = MA (16) and TCNE (17)) (Scheme 16). Although we could not obtain suitable single crystals to determine the geometry of these complexes, their NMR spectra are compatible with structures resulting from substitution of PPh₃ by XyNC in complexes 11 and 12, respectively. The reaction of 5a with SO₂ or dimethyl acetylenedicarboxylate gave mixtures of products which could not be characterized.



Scheme 16. Reaction of 5a with MA and TCNE.

II.A.1.3. Reactions of complexes [Rh(R_F)(PMe_xPh_{3-x})₃] (6a-d) with isonitriles or CO.

The reactions of complexes 6 with CO or XyNC afforded the pentacoordinate complexes [Rh(R_F)L(PMe_xPh_{3-x})₃] (L = CO, *x* = 1, R_F = CF₃ (18a), R_F = *n*-C₃F₇ (18c); L = XyNC, R_F = CF₃, *x* = 1 (19a), *x* = 2 (19b), R_F = *n*-C₃F₇, *x* = 2 (19d)), which were obtained via sequential treatment of [Rh(μ-OH)(COD)₂] (1) with Me₃SiR_F, phosphine and CO or XyNC. While 18a,c and 19a,b,d were virtually the unique reaction products, other combinations of R_F, L and phosphine ligands gave mixtures which could not be characterized.



| Complex | R _F | L |
|---------|-------------------------------|---------------------|
| a | CF ₃ | PMePh ₂ |
| b | CF ₃ | PMe ₂ Ph |
| c | C ₃ F ₇ | PMePh ₂ |
| d | C ₃ F ₇ | PMe ₂ Ph |

Scheme 17. Syntheses of complexes 18 and 19.

The analytical and spectroscopic data of **18** and **19** support the proposed compositions. A single-crystal X-ray diffraction study was carried out for **18a** (Figure 6), which shows a slightly distorted bipyramidal trigonal structure with the three phosphine ligands in the equatorial position. The CF₃ group is in a staggered conformation respect to the P atoms. The Rh–CF₃ and C–F bond distances, as well as the Rh–C–F and the F–C–F angles are similar to the other Rh(I) trifluoromethyl complexes described in this memory.

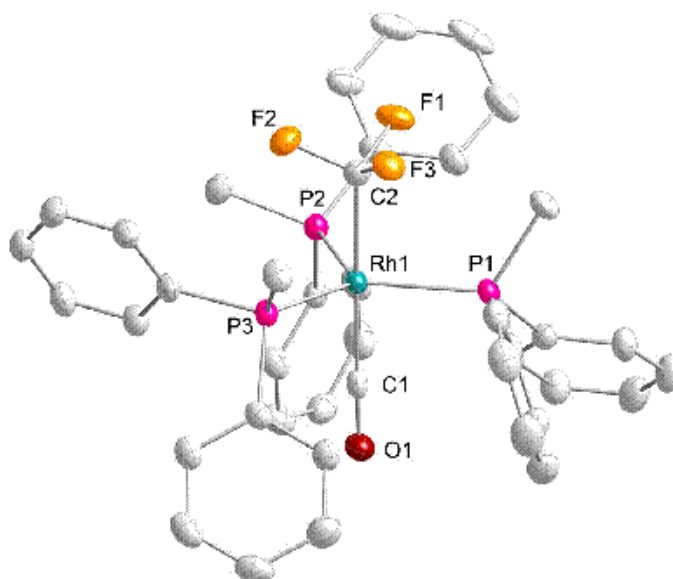


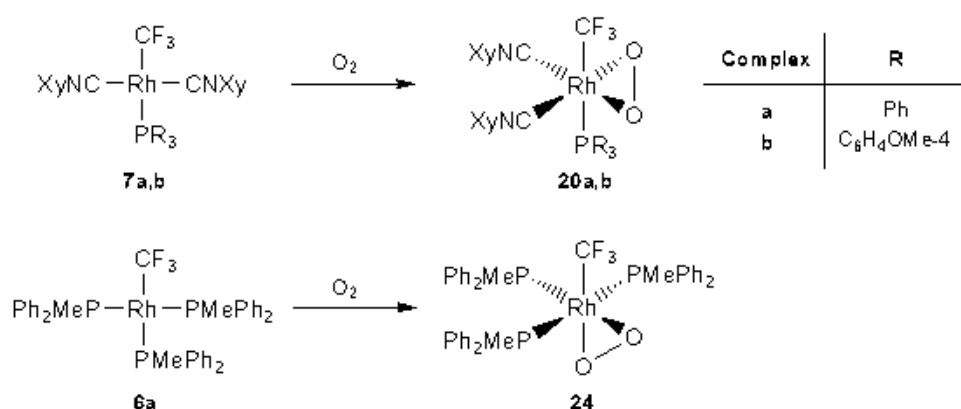
Figure 6. Molecular Structure of 18a determined by single crystal X-ray diffraction.

The NMR spectroscopic data of **18c** and **19a,b,d** (*vide post*) suggest that they have bipyramidal structures similar to that of **18a**, *i.e.*, with three equatorial phosphine ligands.

II.B. Perfluoroalkyl Rh(III) complexes

II.B.1. Peroxo complexes.

The peroxo complexes $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{CNXy})_2(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (**20a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ (**20b**)) and $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**24**) were isolated by bubbling air through THF solutions of **7a**, **7b**, and **6a** respectively, and were characterized by spectroscopic and analytical means (Scheme 18). A single crystal X-ray diffraction analysis of complex **20a** (Figure 7) revealed unambiguously the presence of the peroxo ligand. The O–O stretching bands in the IR spectra of **20a**, **20b** and **24** were observed at 882, 881 and 854 cm^{-1} , respectively.²⁴



Scheme 18. Formation of peroxo complexes **20a**, **20b** and **24**.

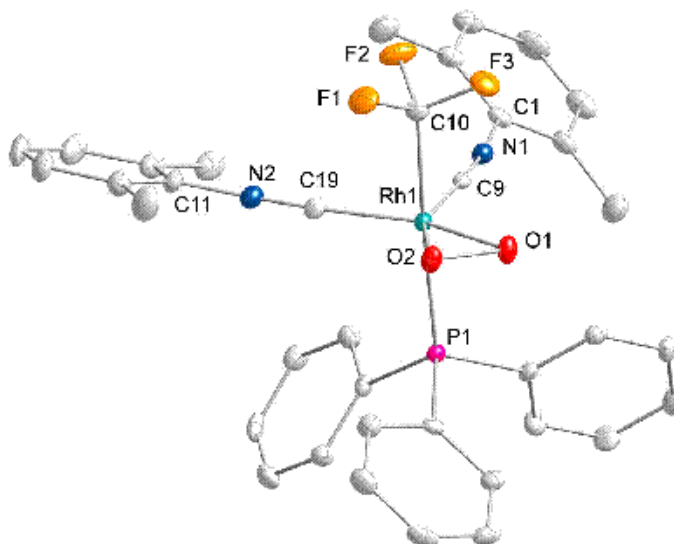
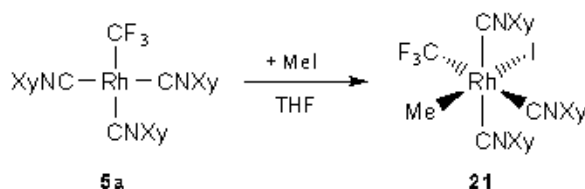


Figure 7. Molecular Structure of **20a** determined by single crystal X-ray diffraction.

II.B.2. MeI oxidative-addition reactions to Rh(I) perfluoroalkyl complexes.

The reactions of **5a**, **6a-c**, **7a**, **18a,c** and **19a,b,d** with MeI have been studied. Complexes **6c**, **7a**, **18a,c** and **19b** gave intractable mixtures. In contrast, **5a**, **6a,b** and **19a,d** gave virtually only the corresponding oxidative addition products, which were isolated and characterized.

Compound **5a** reacted with MeI to afford $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CNXy})_3]$ (**21**) (Scheme 19), which was characterized spectroscopically as well as by elemental analysis. In addition, an X-ray diffraction analysis was carried out on single crystals of **21**. Despite the structural model could be crudely refined and its qualitative nature unambiguously established, iodine atom disorder over the two mutually *trans* sites precluded satisfactory refinement. The observed arrangement of the ligands around the metal is as shown in Scheme 19, with the XyNC ligands in a *mer* disposition and the Me and I ligands placed mutually in *trans*.



Scheme 19. Oxidative addition of MeI to **5a**.

The result of the reaction of complexes **6** with MeI differs from the analogous reaction of *trans*- $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, which gives rise to complex $[\text{Rh}(\text{CF}_3)\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$. This acyl complex results from oxidative addition of MeI followed by CO insertion into the Rh–Me bond.¹⁶ In contrast, the reaction of *trans*- $[\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ with MeI affords $[\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.²⁵ In our case, the insertion of XyNC to give an iminoacyl complex did not occur.

In the reaction of $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**6a**) with MeI in THF precipitation of $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$ took place, and $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}_2(\text{PMePh}_2)_2]$ (**25**) was isolated from the solution (Scheme 20). The crystal structure of **25** (Figure 8) shows that the phosphine ligands are *trans* to each other and the Me and CF_3 ligands are disposed in *cis*. In addition, the room temperature NMR spectra show a single set of resonances which agree with its crystal structure and the ESI-MS spectra show the peaks corresponding to the cation and the anion in the positive

and negative modes. However, the ^{19}F and the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ signals split into several broad signals at low temperature, and the (-)-ESI-MS spectrum shows a peak corresponding to the dimeric anion $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3)_2(\text{Me})_2\text{I}_3(\text{PMePh}_2)_2]^-$ (m/z 1155) with a significant abundance. These observations suggest that several species are in equilibrium and the exchange between them is fast in the NMR time scale at room temperature. Unfortunately, we could not identify any of these species due to the broadness of the NMR signals at low temperature.

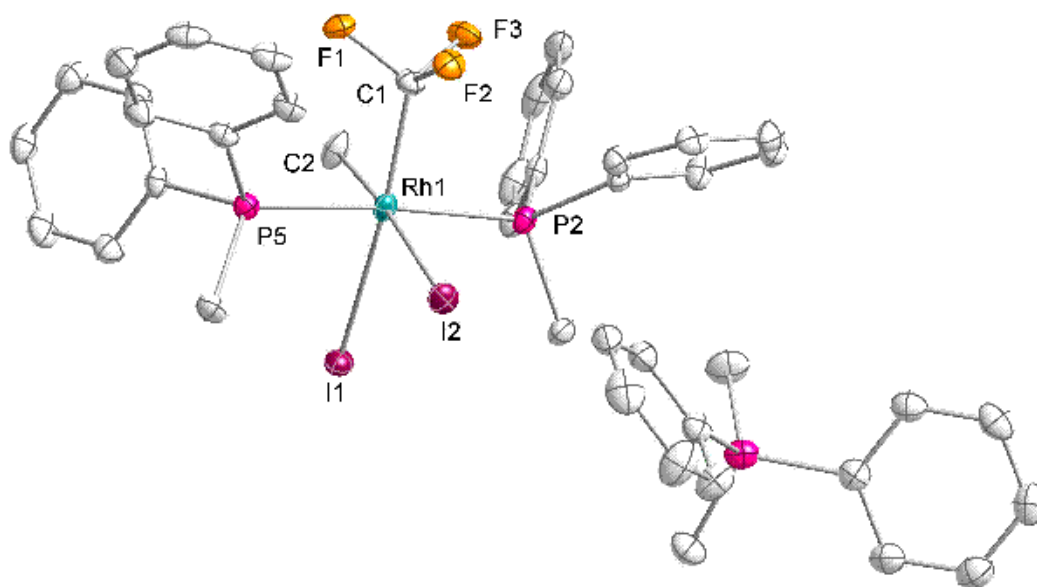
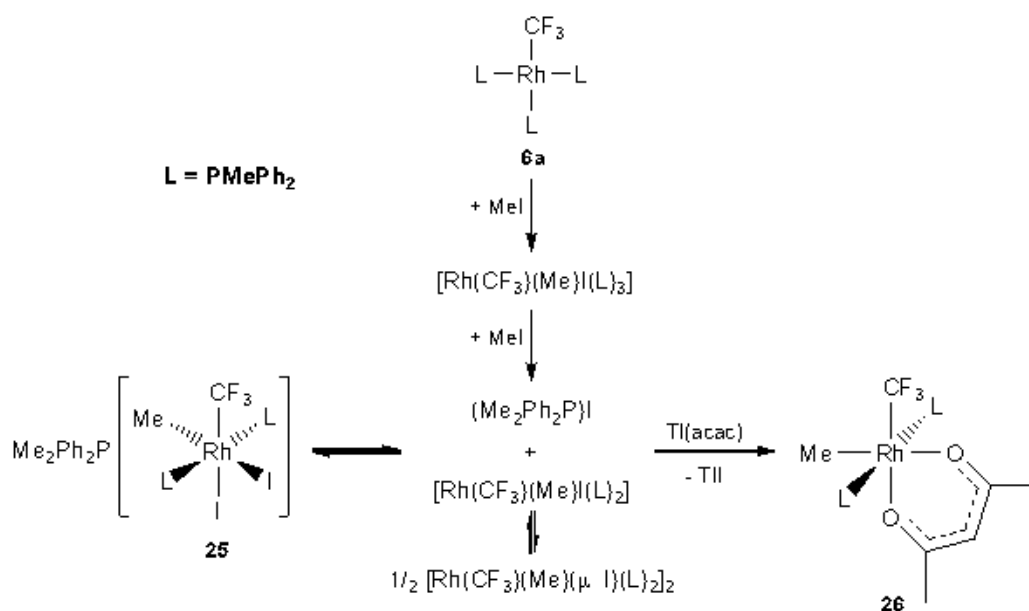


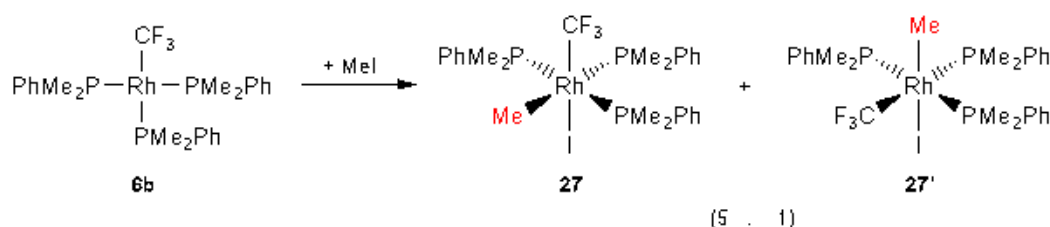
Figure 8. Molecular Structure of **25** determined by single crystal X-ray diffraction.

The formation of **25** can be explained by attack of MeI to **6a** to generate the intermediate $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMePh}_2)_3]$, from which a molecule of PMePh_2 could dissociate and react with MeI to give $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$. In this conditions, the attack of I^- to any of these species could take place to give the salt **25**. The resulting 16-e^- species could dimerise to give $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\mu\text{-I})(\text{PMePh}_2)_2]_2$. The low-temperature NMR spectra and the observation of a dimeric species in the ESI-MS of **25** suggest that it would be in equilibrium with the complex $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMePh}_2)_2]$, the dimer $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\mu\text{-I})(\text{PMePh}_2)_2]_2$ and the salt $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$ (Scheme 20), which would also explain the formation of significant amounts of $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})\text{I}$ in the reaction mixture and the low yield of **25** (47%).

Addition of $\text{Tl}(\text{acac})$ to the mixture of the reaction between **6a** and MeI led to the precipitation of TlI and the isolation of $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})(\text{acac})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**26**) (Scheme 20), which was characterized by analytical and spectroscopic means.

Scheme 20. Formation of **25** and **26**.

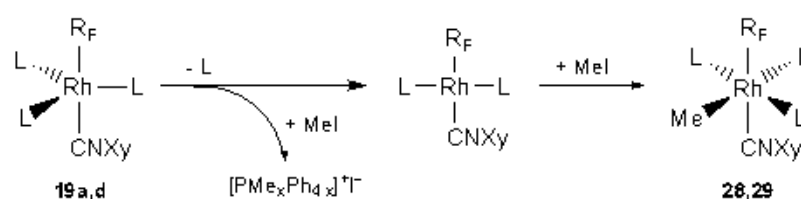
The outcome of the reaction of $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**6b**) with MeI was different than that of **6a**. In this case, $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ was the main reaction product, which was isolated in high yield as a 5:1 mixture of the isomers **27** and **27'** (Scheme 21). The mixture could not be separated by recrystallization. This difference could be explained by the higher steric hindrance of PMePh_2 with respect to PMe_2Ph , which would destabilize the oxidative addition product $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMePh}_2)_3]$.

Scheme 21. Oxidative addition of MeI to **6b**.

The mixture of isomers was characterized by analytical and spectroscopic means, and with the use of $^{13}\text{CH}_3$ labelled complexes, which were obtained using $^{13}\text{CH}_3\text{I}$. The $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of isomers $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{Me})\text{I}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**27** and **27'**) suggest that in both the PMe_2Ph ligands are in a *mer* disposition. The values of $^3J_{\text{PF}}$ in **27'** agree with the presence of two *cis* and one *trans* phosphine respect to the CF_3 ligand, while in **27** the similar $^3J_{\text{PF}}$ values suggest a *cis* disposition of

both types of phosphine ligand and the CF_3 ligand. Similarly, the $^2J_{\text{PC}}$ values of the Rh-bound Me group suggest that in **27** there are two *cis* and one *trans* phosphine ligand with respect to the methyl ligand and in **27'** both types of phosphine ligand are disposed in *cis* respect to the methyl ligand.

Oxidative addition of MeI to complexes $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CNXY})(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_3]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$, $x = 1$ (**19a**); $\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $x = 2$ (**19d**)) (Scheme 22) led to the salts $(\text{Me}_x\text{Ph}_{4-x}\text{P})\text{I}$ ($x = 2$ or 3) and the complexes $[\text{Rh}(\text{R}_F)\text{I}(\text{Me})(\text{CNXY})(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_2]$ ($\text{R}_F = \text{CF}_3$, $x = 1$ (**28**); $\text{R}_F = n\text{-C}_3\text{F}_7$, $x = 2$ (**29**)), which were isolated in high yields and characterized by analytical and spectroscopic means.



| Complex | R_F | L | x |
|---------------|------------------------|-------------------------|---|
| 19a,28 | CF_3 | PMePh_2 | 2 |
| 19d,29 | C_3F_7 | PMe_2Ph | 3 |

Scheme 22. Oxidative addition of MeI to **19a** and **19d**.

The crystal structure of **29** was determined by single crystal X-ray diffraction and showed that the Me and I ligands are disposed mutually in *trans* (Figure 9).

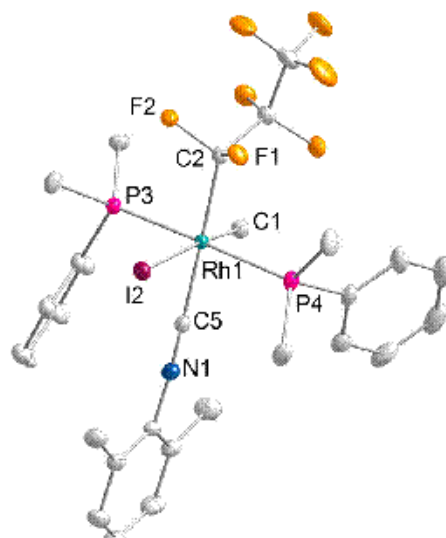


Figure 9. Molecular Structure of **29** determined by single crystal X-ray diffraction.

For **28**, the NMR spectra showed that PMePh_2 ligands are placed mutually in *trans*, but the relative disposition of the other ligands could not be unambiguously established. By analogy with **29** and considering that the $^1J_{\text{RhC}}$ and $^3J_{\text{FC}}$ values for the Rh-bound Me group are very similar to those of **27'** – where there is a Me ligand *trans* to I and *cis* to CF_3 – we tentatively assign to **28** the same configuration as **29**.

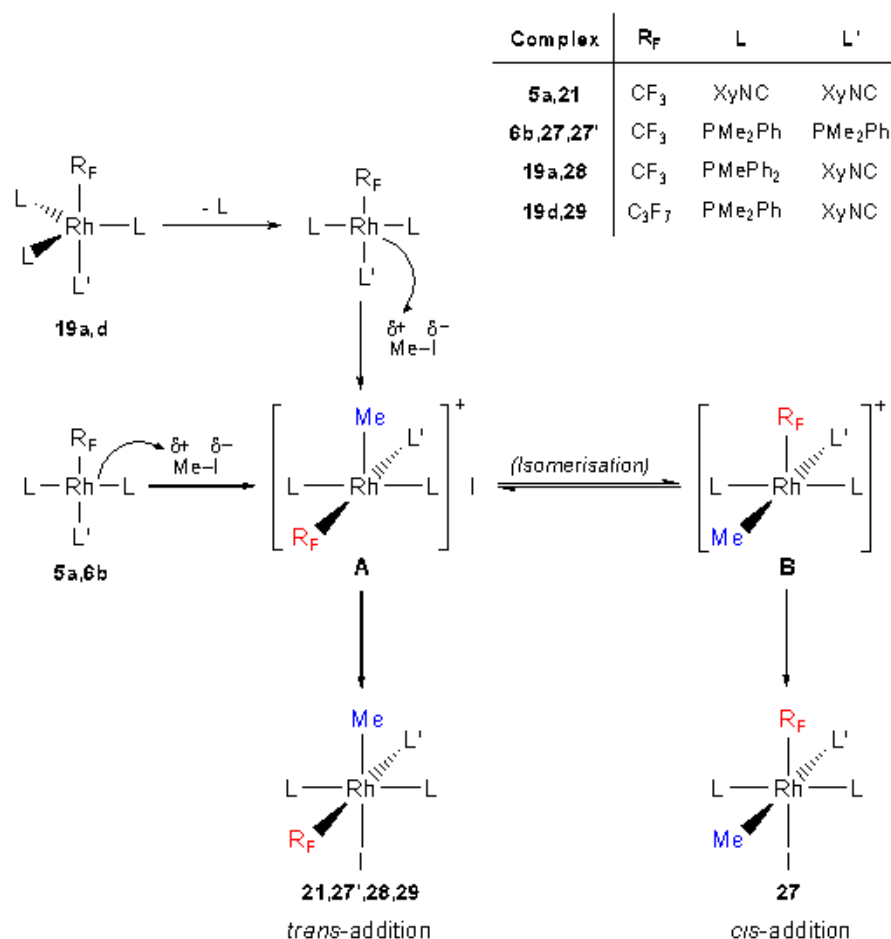
Mechanistic studies about oxidative addition of MeI to square-planar Rh(I) complexes²⁶ suggest that this reaction follows a $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanism, with an initial attack of the metal to the methylic carbon to generate intermediate **A** (Scheme 23), and subsequent attack of the iodide to the metal centre to give an octahedral complex with the Me and I ligands disposed mutually in *trans*. In agreement with this, in the reactions of **5a**, **19a**, and **19d** with MeI, only the *trans*-addition product was formed. However, in the case of **6b**, a 5:1 mixture of *cis*- and *trans*-addition products was observed (Scheme 21).

In order to explain the preferential formation of the *cis*-addition product from **6b**, we propose that intermediate **A** is in equilibrium with its isomer **B** (Scheme 23). Attack of iodide to **A** would generate the *trans*-addition product, while the attack to **B** would give the *cis* one. The dominant configuration of the final product will depend on:

- i) the rate of isomerisation between **A** and **B**,
- ii) the rate of iodide attack to **A** or **B**.

For complexes **5a**, **19a** and **19d** only the *trans*-addition products **21**, **28** and **29** are formed, respectively (Scheme 23), suggesting that iodide attack to the metal centre would be faster than isomerisation.

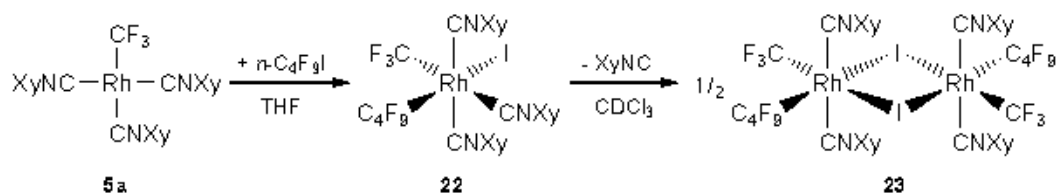
For **6b**, both *cis* and *trans* products are formed, which means that iodide attack occurs on both intermediates, but mainly on **B**. In this case, the steric crowding produced by the presence of three phosphine ligands would make the attack slow enough so that the isomerization of **A** to **B** could take place. The attack to **A** would be more difficult than to **B**, because, in the face where iodide should attack, there is a CF_3 group, which is bulkier than the Me group of **B** and posses a high negative charge density on the fluorine atoms. Thus, iodide would attack mainly to **B**, giving rise to a mixture where the major product would be the *cis*-addition one.



Scheme 23. Mechanism of the MeI oxidative addition to complexes 5a, 6b, 19a and 19d.

II.B.3. Reaction of 5a with *n*-C₄F₉I.

Compound **5a** reacts with *n*-C₄F₉I to afford [Rh(CF₃)(*n*-C₄F₉)I(CNXy)₃] (**22**) (Scheme 24) in good yield. The ¹⁹F NMR spectrum of **22** showed that the CF₃ and the α-CF₂ fluorines were coupled with ¹⁰³Rh and between each other. The attempts to grow single crystals of **22** by liquid diffusion were unsuccessful, however, by slow evaporation of a CDCl₃ solution of **22** in an NMR tube, single crystals grew after several days which were used for an X-ray diffraction analysis. Surprisingly, the determined structure was that of the dinuclear complex [$\{\text{Rh}(\text{CF}_3)(n\text{-C}_4\text{F}_9)(\text{CNXy})_2\}_2(\mu\text{-I})_2$] (**23**) (Figure 10 and Scheme 24) instead of that of complex **22**. The formation of **23** from **22** may be explained by dissociation of one XyNC ligand followed by dimerisation through iodo bridging. However, all our attempts to synthesize **23** were unsuccessful.



Scheme 24. Oxidative addition of *n*-C₄F₉I to **5a**.

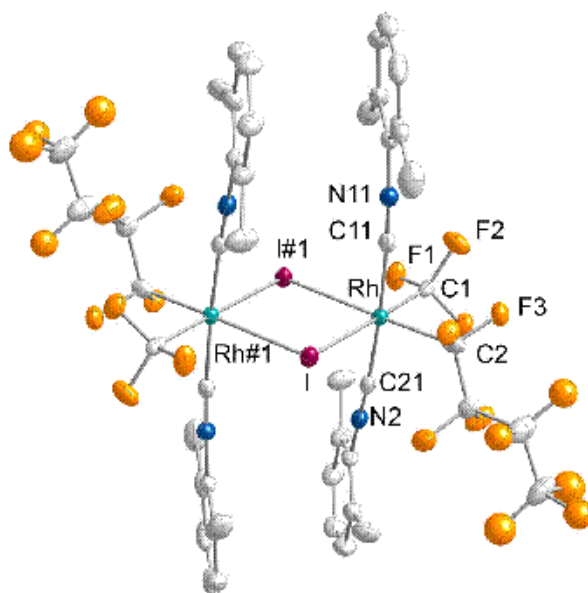


Figure 10. Molecular Structure of **23** obtained by single crystal X-ray diffraction.

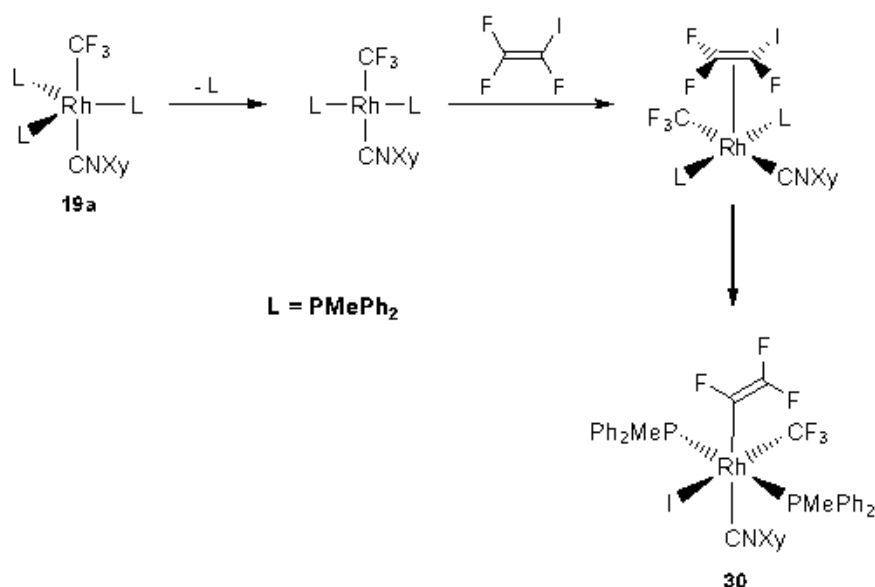
II.B.4. Reaction of **19a** with trifluoroiodoethene.

Oxidative addition of trifluoroiodoethene to the Rh(I) perfluoroalkyl complexes could give a new type of Rh(III) complexes containing a trifluorovinyl and a perfluoroalkyl group bonded to the same metal. Complexes [Rh(R_F)(CO)(PMePh₂)₃] (R_F = CF₃ (**18a**); R_F = *n*-C₃F₇ (**18c**)) did not appreciably react with CF=CF₂I at room temperature, while [Rh(R_F)(CNXy)(PMe₂Ph)₃] (R_F = CF₃ (**19b**); R_F = *n*-C₃F₇ (**19d**)) gave complex mixtures which could not be resolved. However, the reaction of [Rh(CF₃)(CNXy)(PMePh₂)₃] (**19a**) with CF=CF₂I gave complex [Rh(CF₃)(CF=CF₂)I(CNXy)(PMePh₂)₃] (**30**) in high yield (Scheme 25).

The configuration assignment of **30** was supported by a single-crystal X-ray diffraction analysis. Despite a full refinement of the structure was not possible due to unresolvable disorder between the CF₃ and I positions, it showed unambiguously that the CF₂=CF and I ligands are disposed in *cis*. The NMR data

are in agreement with this structure. The δ and J_{FF} values of the vinylic fluorines are typical for trifluorovinyl compounds.^{27,28} Interestingly, the β -fluorine disposed *cis* to Rh is coupled with the CF_3 fluorine nuclei, while the other β -fluorine is not. This five-bond coupling could be due to the mutual *cis* disposition of the CF_3 and $\text{CF}=\text{CF}_2$ ligands, which favours the through-space coupling between them. In the IR spectrum, the $\nu(\text{CF}_2=\text{CF})$ band was observed at 1706 cm^{-1} .²⁸ The formation of a *cis*-addition product contrast to the reaction of **19a** with MeI, which gave the *trans*-addition product.

In addition, PMePh_2 was detected as secondary product instead of the salt $\{(\text{CF}=\text{CF}_2)\text{MePh}_2\text{P}\}\text{I}$. Thus, the reaction between **19a** and trifluoroiodoethene could proceed by phosphine dissociation from **19a** followed by coordination of the alkene. Subsequent intramolecular oxidative addition would give complex **30**.



Scheme 25. Formation of 30.

Literature search revealed that previously, only one Rh trifluorovinyl complex has been reported. This is $[\text{Rh}(\text{CF}=\text{CF}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, which was prepared by reaction between $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^-$ and $\text{CF}_2=\text{CFCl}$.²⁹ Interestingly, despite several Rh(I) complexes containing π -bound $\text{CF}_2=\text{CFX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) are known,³⁰ no oxidative addition of the halotrifluoro ethene was reported. In addition, **30** is the first transition-metal complex containing both a trifluoromethyl and a trifluorovinyl ligand bonded to the same metal centre.

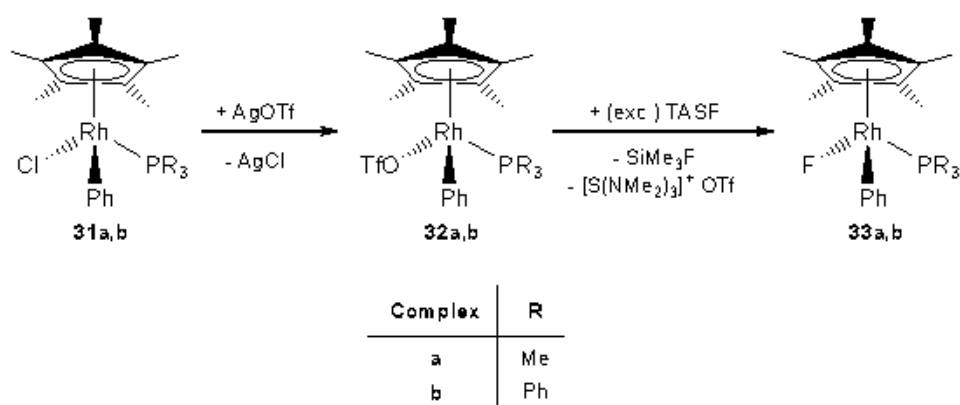
Heating of **30** for 6 h at 60 °C did not give significant amounts of organic products containing the CF=CF₂ group.

II.B.5. Rh(III) trifluoromethyl complexes containing the η⁵-Cp* ligand.

The goal of this section was the synthesis of complexes of general composition [Rh(η⁵-Cp*)(R_F)(R)L] (R_F = perfluoroalkyl, R = alkyl or aryl and L = PMe₃ or PPh₃). As synthetic method, we have chosen the reaction between fluoro complexes [Rh(η⁵-Cp*)F(R)L] and Me₃SiR_F.

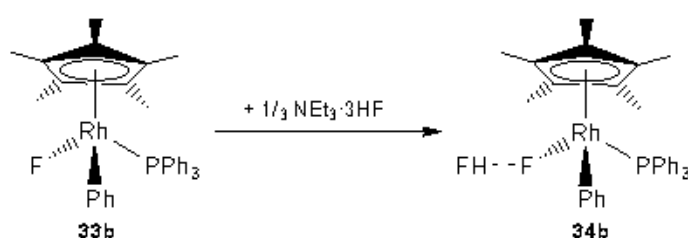
Thus, our first objective was the synthesis of the desired fluoro complexes. The synthesis of Rh(III) pentamethylcyclopentadienyl fluoro complexes constitutes a challenging objective, because Rh(III) fluoro complexes are rare^{31,32} and only one example containing a cyclopentadienyl-type ligand has been reported, [Rh(η⁵-Cp*)F(C₆F₅)(PMe₃)], which was detected by NMR spectroscopy, but was not isolated.³² Since the substitution reactions of the coordinated triflate anion by the fluoride anion has been successfully used to prepare the analogous Ir complex [Ir(η⁵-Cp*)F(Ph)(PMe₃)]³³, we tried to obtain complexes [Rh(η⁵-Cp*)F(R)(PR'₃)] by F⁻/TfO⁻ ligand substitution reactions from the analogous triflate complexes.

The triflate complexes [Rh(η⁵-Cp*)(OTf)(Ph)(PR₃)] (R = Me (**32a**), Ph (**32b**)) were obtained by reaction of [Rh(η⁵-Cp*)Cl(Ph)(PR₃)] (**31a,b**)³⁴ with AgOTf (Scheme 26). **32b** was isolated as a dark moderately air-stable red solid, and was fully characterized, but **32a** could not be isolated pure because it is very sensitive to air and light. Nevertheless, solutions of *in situ* obtained **32a,b** could be employed to synthesize the desired fluoro complexes.



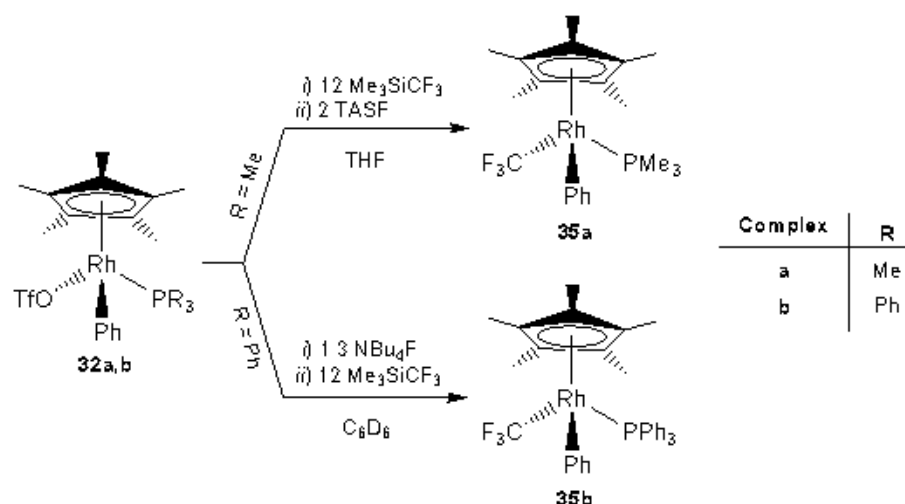
Scheme 26. Formation of fluoro complexes 33.

When C_6D_6 solutions of complexes **32** are treated with fluoride-donor agents such as NBu_4F or TASF ($[S(NMe_2)_3](SiMe_3F_2)$), formation of fluoro-derivatives $[Rh(\eta^5-Cp^*)F(Ph)(PR_3)]$ ($R = Me$ (**33a**), Ph (**33b**)) was observed by NMR spectroscopy. Complexes **33** could not be isolated as pure solids because they are soluble in most of organic solvents, they are very air-sensitive and present a marked tendency to form bifluoride complexes. In fact, the bifluoride complex $[Rh(\eta^5-Cp^*)(FHF)(Ph)(PMe_3)]$ (**34a**) was the only isolated product when we attempted to isolate **33a**, and $[Rh(\eta^5-Cp^*)(FHF)(Ph)(PPh_3)]$ (**34b**) was always present in detectable amounts in samples of **33b**. Accordingly, formation of **34b** by reaction of **33b** with $NEt_3 \cdot 3HF$ in a NMR tube (C_6D_6) was observed (Scheme 27).



Scheme 27. Formation of bifluoride complex **34b**.

Surprisingly, the isolated fluoro complex **33b** or the bifluoride complex **34a** did not appreciably react with Me_3SiCF_3 at room temperature. However, when fluoro complexes **33** were generated *in situ* by reaction of the triflate derivatives **32** with TASF, and the resulting solution was treated with an excess of Me_3SiCF_3 , trifluoromethyl complexes $[Rh(\eta^5-Cp^*)(CF_3)(Ph)(PR_3)]$ ($R = Me$ (**35a**), Ph (**35b**)) were obtained (Scheme 28).



Scheme 28. Formation of trifluoromethyl complexes **35**.

These are the first examples of piano-stool Rh(III) complexes with both perfluoroalkyl and aryl ligands bonded to the same metal centre. Complex **35a**, isolated as a yellow air-stable solid, was characterized by spectroscopic and analytical means and its molecular structure was determined by single crystal X-ray diffraction. Unfortunately, **35b** was not obtained pure, because it decomposed in the isolation steps, and it could be only identified by NMR spectroscopy.

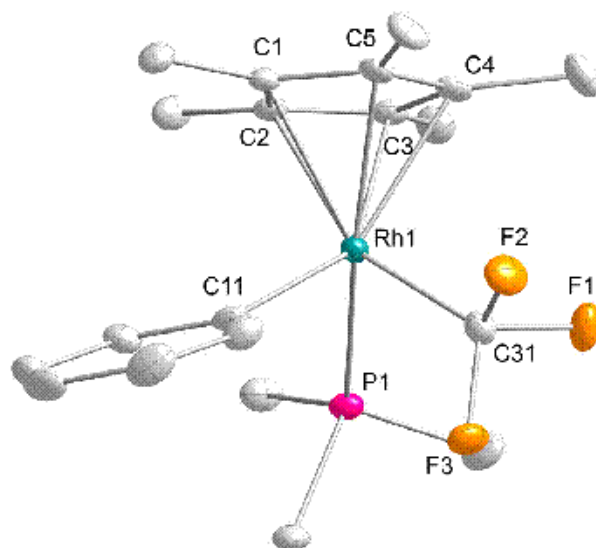
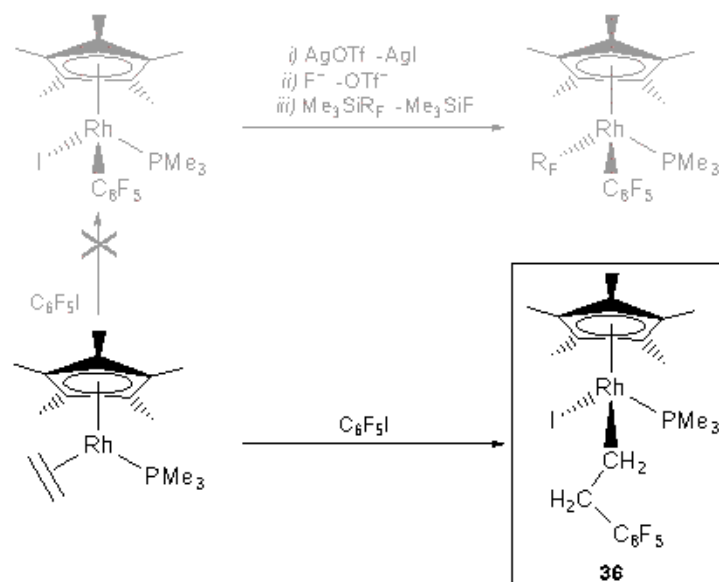


Figure 11. Molecular Structure of 35a determined by single crystal X-ray diffraction.

Reaction of *in situ* generated $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{F}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ (**33b**) with $\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{F}_7$ gave a complicated mixture. When **33b** was treated with $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ no reaction was observed.

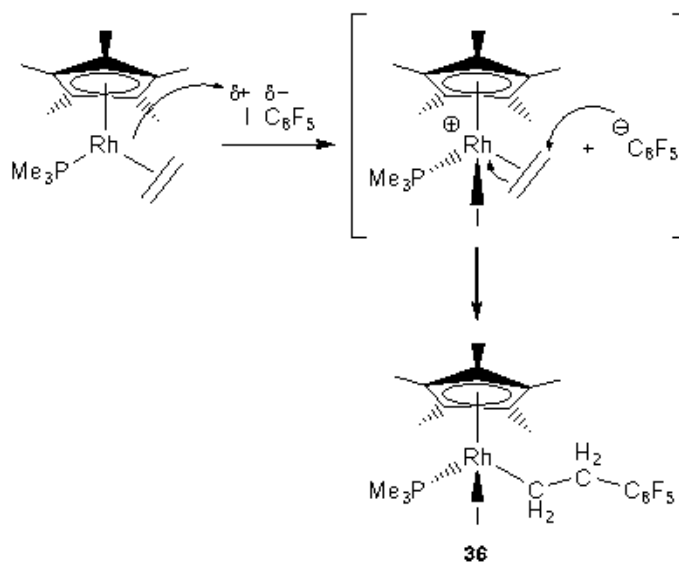
II.B.6. Reaction of $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ with $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$.

We tried to obtain complex $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ with the aim of exchanging the iodo ligand by a fluoro ligand, and subsequently introducing perfluoroalkyl ligands by reaction of the resulting fluoro complexes with Me_3SiR_F (Scheme 29). However, the reaction between $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$,³⁵ and $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ did not give the expected complex (Scheme 29), but instead $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (**36**) was formed. Complex **36** was isolated by column chromatography in variable yields as an orange air-stable solid and was fully characterized by analytical and spectroscopical means.



Scheme 29. Proposed strategy for the synthesis of $[Rh(\eta^3-Cp^*)(R_F)(C_6F_5)(PMe_3)]$ complexes, and formation of **36**.

On the basis of recent studies on the mechanism of addition of perfluoroalkyl iodides to tungsten ethylene complexes³⁶ we propose that formation of **36** could take place by initial nucleophilic attack of the metallic centre to the iodine atom of $I-C_6F_5$. The resulting cationic complex will suffer the nucleophilic attack of the $C_6F_5^-$ anion on the coordinated ethylene to give the final product, **36** (Scheme 30). It is noteworthy that in $R_F I$ (R_F = perfluoroalkyl, perfluoroaryl), the polarity of the carbon–iodine bond is inverted ($\delta^+ I-C^{\delta-}$), due to the high electronegativity of fluorine.³⁷ Nevertheless, we have not carried out further studies that allow us to propose other possible mechanisms.



Scheme 30. Mechanistic pathway for the formation of **36**.

III. RESULTS AND DISCUSSION: SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND DYNAMIC BEHAVIOUR

III.A. IR Spectroscopy

The IR spectra of the isolated complexes show strong bands in the region where $\nu(\text{C-F})$ bands in perfluoroalkyl transition metal complexes usually appear ($900\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$).^{17,38} However, unambiguous assignment of these bands for the described complexes was not possible, except for diene complexes $[\text{Rh}(\text{R}_\text{F})(\text{COD})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$ (**3a**), $n\text{-C}_3\text{F}_7$ (**3c**)), due to the presence in the same region of bands corresponding to other ligands.

All the complexes containing isocyanide ligands give strong bands in the range $2028\text{--}2204\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ mode. The frequencies of these bands are related to the strength of the two components of the metal–isocyanide bond. Owing to the antibonding character of the nonbonding pair of the isocyanide, σ -donation of this pair to the metal will increase the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ frequency. On the other hand, π -backbonding into empty $\pi^*(\text{CN})$ orbitals will decrease the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ frequency. With this model in mind, we can classify the complexes in three groups (Figure 12, red, blue and green frames):

- i) *Square-planar Rh(I) complexes (blue frame)*. They present lower or similar $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ frequencies than the free isocyanides,³⁹ except in the case of $[\text{Rh}(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (**15**), where the π -backbonding will be reduced due to the positive charge of the complex.
- ii) *Pentacoordinated Rh(I) complexes of $[\text{Rh}(\text{R}_\text{F})(\text{XyNC})_3(\text{phosphine})]$ (**9**) and $[\text{Rh}(\text{R}_\text{F})(\text{XyNC})(\text{phosphine})_3]$ (**19**) types (red frame)*. They present lower $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ frequencies than the square-planar complexes, which suggests that in these complexes the π -backbonding to the isocyanide is stronger than in the square-planar complexes.
- iii) *Pentacoordinated Rh(I) complexes containing strong π -accepting ligands and Rh(III) complexes (green frame)*. They appear at frequencies higher than free XyNC . Complexes $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)\text{L}]$ ($\text{L} = \text{MA}$ (**11**), TCNE (**12**), SO_2 (**13**)) and $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3\text{L}]$ ($\text{L} = \text{MA}$ (**16**), TCNE (**17**)) contain

strong π -accepting ligands, which will compete with the isocyanides for the π -backbonding. In addition, increasing the oxidation state of the metal will produce a decrease of the π -backbonding to the $\pi^*(\text{CN})$ orbitals and an increase of the σ -donation of the isocyanides, which will lead to an increase of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ frequency.

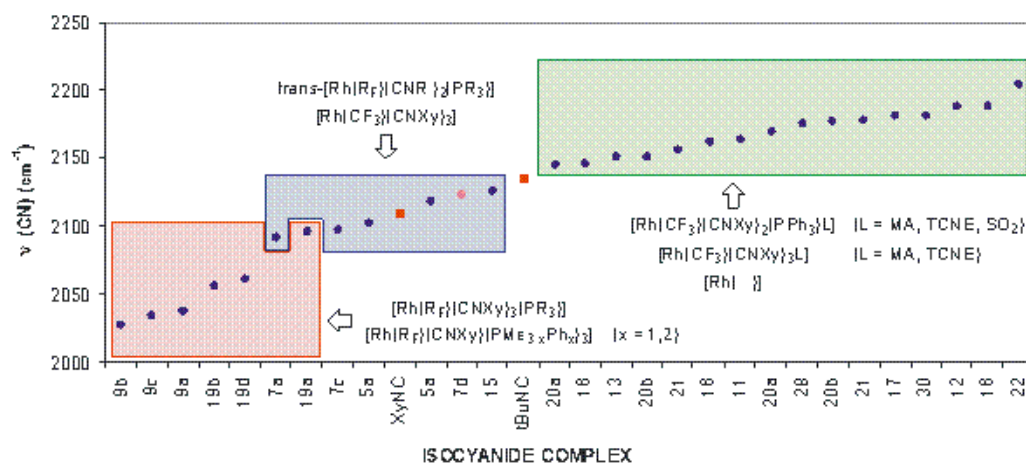


Figure 12. Wavenumber (cm^{-1}) of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ bands in the coordinated (\bullet ($XyNC$) and \bullet ($t\text{-BuNC}$)) and free isocyanides (\blacklozenge). Complexes giving more than one band appear as many times as bands they give.

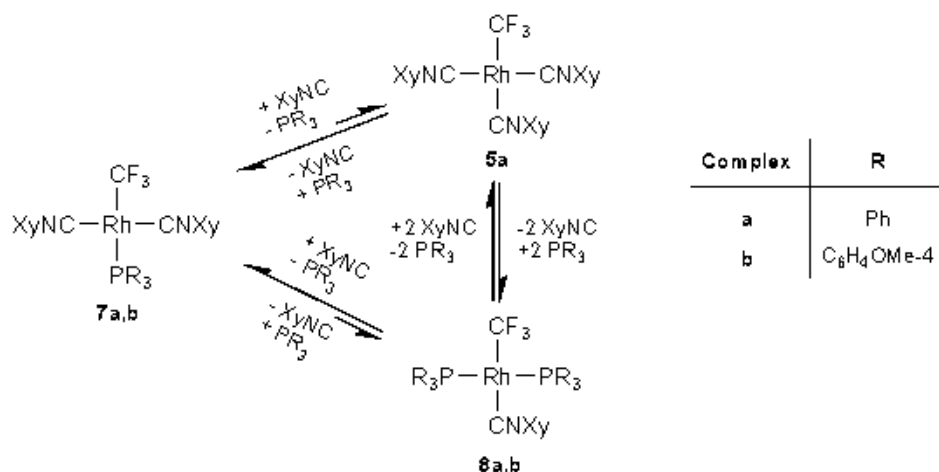
By comparing complexes $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3(\text{PPh}_3)]$ (**9a**) with $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3\}]$ (**9b**), and $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMePh}_2)_3]$ (**19a**) with $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**19b**), we have also observed that the higher basicity of the phosphine lowers the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ frequency.

III.B. Variable-Temperature NMR Spectroscopic Studies

Specially useful for the characterization of the complexes in solution were the ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. In general, couplings between ^{19}F , ^{31}P , and ^{103}Rh were observed and used as a structural diagnostic tool. In many cases, the expected couplings were not observed at room temperature due to exchange processes which are fast in the NMR time scale, and variable-temperature NMR studies were carried out.

The variable-temperature NMR spectra of compounds **7a** and **7b** suggest that the exchange processes represented in Scheme 31 take place. The variable-temperature ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ of **7a** are displayed (Figures 13 and 14). At room

temperature the signals are broad, and the ^{19}F - ^{31}P and ^{103}Rh - ^{31}P coupling are lost, which suggests that phosphine dissociation take place. At low temperatures, the expected couplings were observed, and signals for the exchange products **5a** and **8a** were observed.



Scheme 31. Ligand exchange process in complexes **7a,b**.

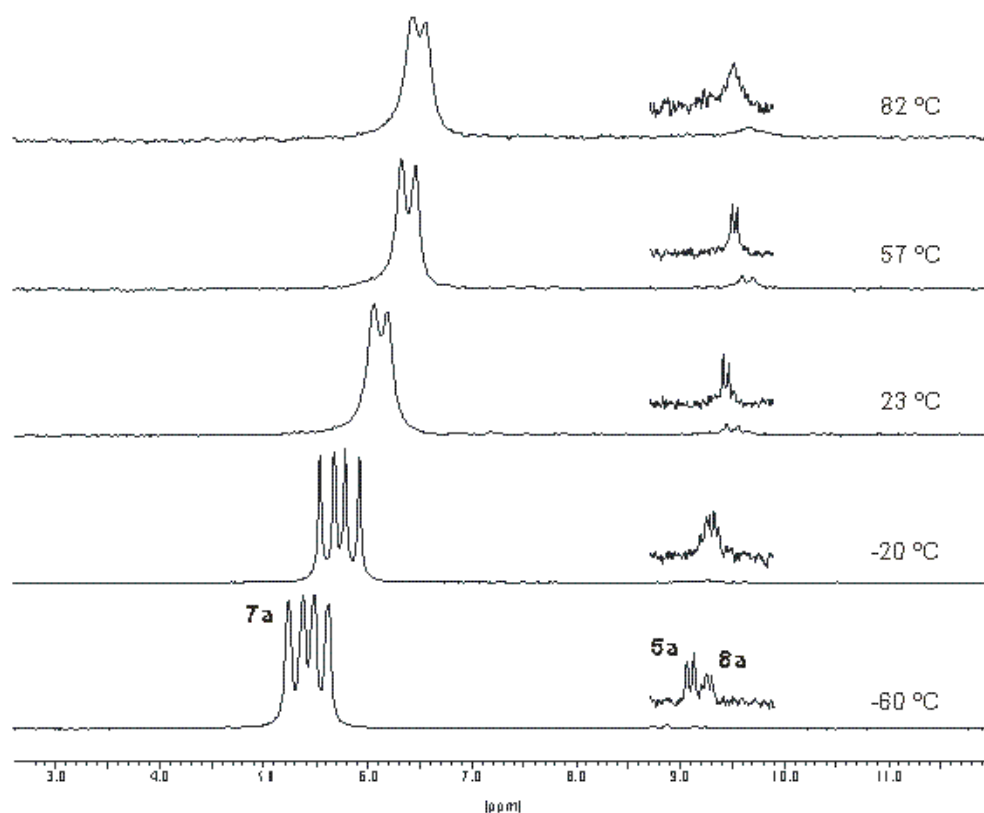


Figure 13. ^{19}F NMR spectra (D_5 -toluene) at different temperatures of **7a** (the region around -9 ppm is amplified).

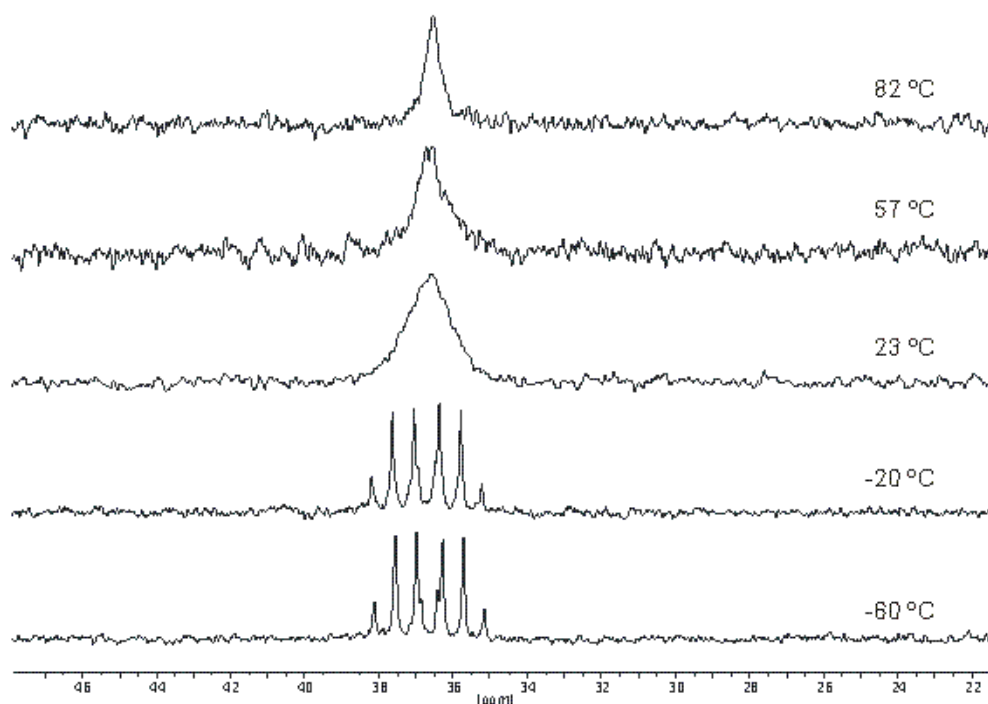


Figure 14. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra (D_8 -toluene) at different temperatures of **7a**.

Exchange processes between square-planar and bipyramidal-trigonal complexes were observed in several cases:

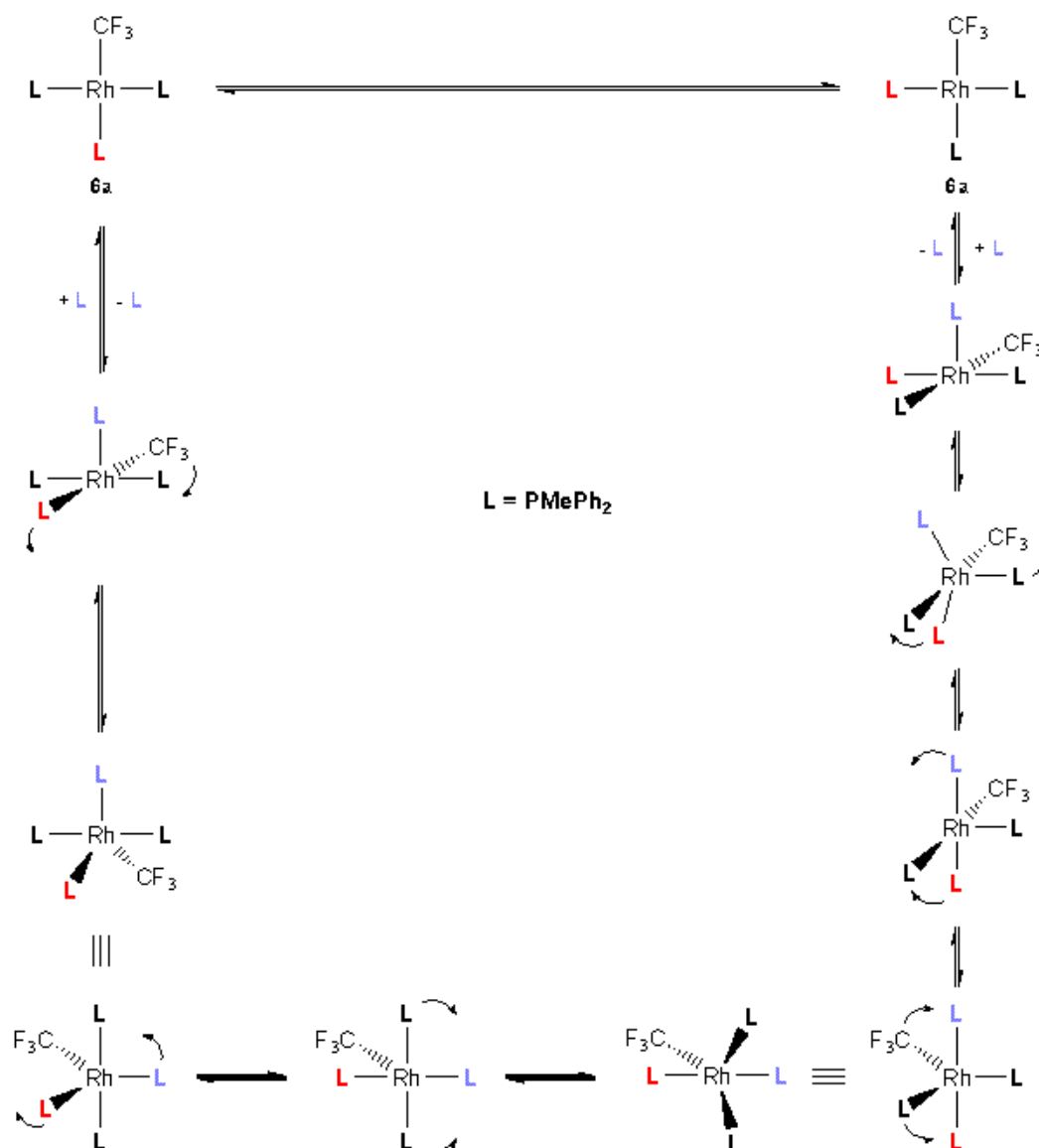
i) **Complex 6a**. The expected signals for the Wilkinson-type complex **6a** were observed only at low temperature. On increasing the temperature, the signals become broad, the $^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}$, $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ and $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$ coupling disappear and, finally, both types of phosphine ligands become equivalents.

This behaviour can be explained by the phosphine-catalyzed *cis-trans* isomerisation[†] process shown in Scheme 32. This process involves:

- Phosphine coordination to give a pentacoordinate intermediate, in which the ligands could exchange their position through Berry pseudo-rotation.
- Subsequent phosphine dissociation to generate a square-planar complex where the phosphine ligands would have exchanged their positions with respect to **6a**.

[†] Note:

Owing to the fact that complex **6a** is obtained *in situ*, it is likely that a small excess of phosphine is present in the reaction mixture.



Scheme 32. Phosphine exchange process in complex 6a.

ii) Reaction of **1** with PMe_2Ph and Me_3SiCF_3 . In contrast to the analogous reaction using PMePh_2 instead PMe_2Ph , which gave virtually only complex **6a**, this reaction gave a mixture of **6b**, $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ and $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$. The major component of the mixture depends on the initial $\text{Rh}:\text{PMe}_2\text{Ph}$ molar ratio. Thus, when the ratio was 1:2, 1:3 or 1:4, the main component of the mixture was $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, **6b** or $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$, respectively. In addition, when the molar ratio was 1:2, complex $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{COD})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ was also observed in small proportion.

The ^1H , ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectra of the mixture are broad at temperatures equal or higher than $-40\text{ }^\circ\text{C}$, but at $-60\text{ }^\circ\text{C}$, the expected signals for each component of the mixture were observed (Figure 15).

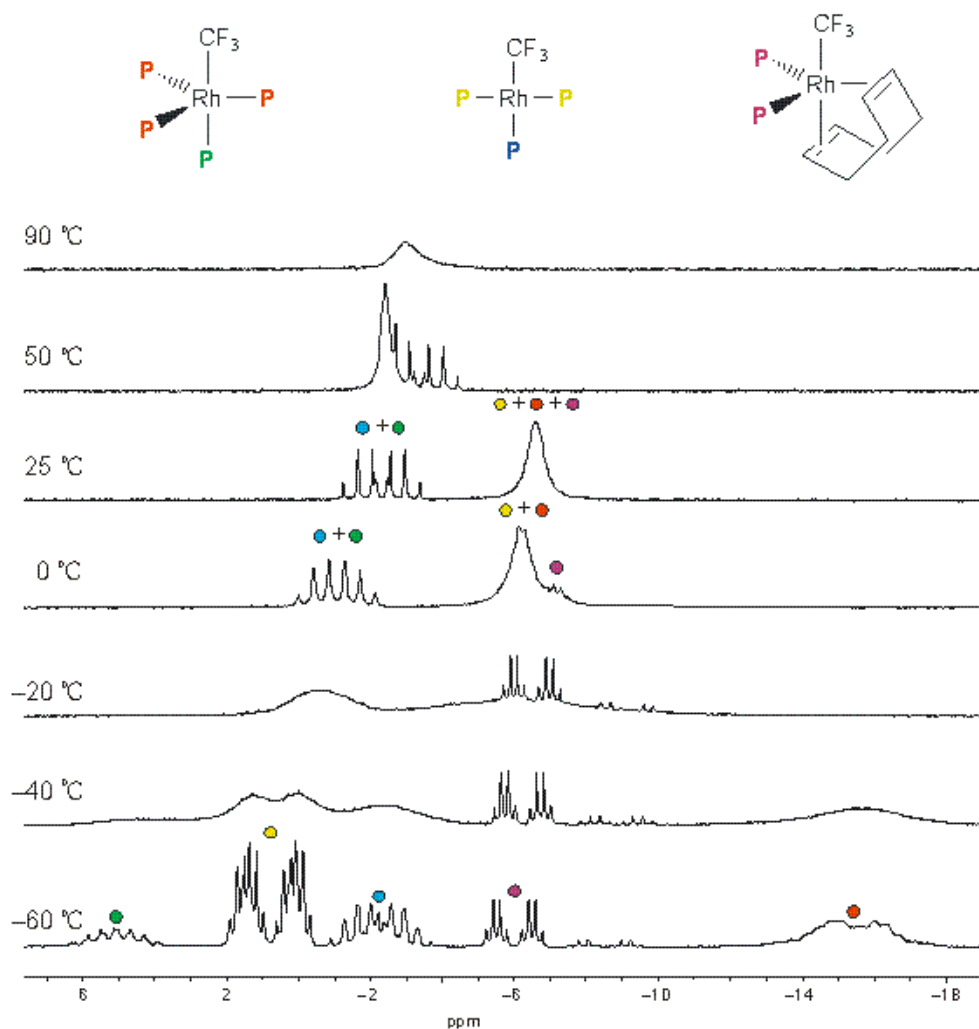
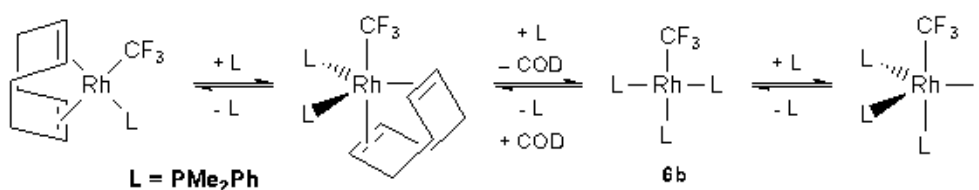


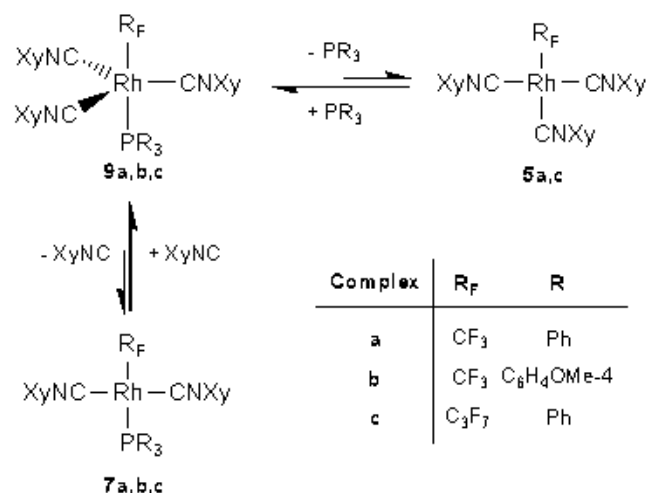
Figure 15. Variable-temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra (D_8 -toluene) of **6b**.

On increasing the temperature to 90 °C, both the ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra display a broad singlet, which suggests that the complexes are in fast exchange in the NMR time scale (Scheme 33).



Scheme 33. Phosphine exchange process involving complex **6b**.

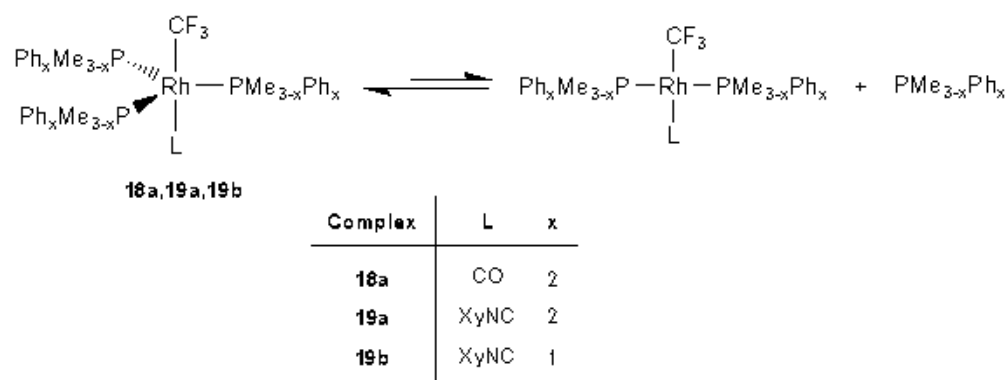
iii) Complexes $[\text{Rh}(\text{R}_F)(\text{CNXy})_3(\text{PR}_3)]$ (**9**). They show broad singlets in their ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. Variable temperature NMR studies have been carried out in all cases, which agree with the presence of both phosphine and XyNC ligand-dissociation equilibria (Scheme 34).



Scheme 34. Phosphine (above) and XyNC (below) ligand-dissociation equilibria in complexes **9**.

iv) $[Rh(CF_3)(^{13}CO)_3(PPh_3)]$ (**10***). Fast ^{13}CO ligand dissociation was observed in the variable-temperature NMR spectra of **10***, in a similar way that isocyanide dissociation takes place in **9**, but, since the $^{103}Rh-^{31}P$ and $^{31}P-^{19}F$ couplings in **10*** were observed at all temperatures, dissociation of the PPh_3 ligand should be negligible.

v) Complexes $[Rh(CF_3)L(PMe_xPh_{3-x})_3]$ ($L = CO$, $x = 1$ (**18a**); $L = XyNC$, $x = 1$ (**19a**), $x = 2$ (**19b**)). The low temperature ^{19}F and $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra of these complexes are in agreement with their bipyramidal trigonal structures, where the three phosphine ligands are placed in equatorial position. However, at room temperature, their ^{19}F and $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra gave broad singlets. This behaviour is explained by fast phosphine-dissociation equilibrium to give the square-planar complexes $trans-[Rh(CF_3)L(PMe_xPh_{3-x})_2]$, which were detected at low temperature (Scheme 35).



Scheme 35. Phosphine-dissociation equilibria in complexes **18a** and **19a,b**.

Finally, in the bifluoride complexes $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{FHF})(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**34a**), Ph (**34b**)), the signals of the FHF ligand appear very broad in their ^1H and ^{19}F spectra at room temperature (Figures 16 y 17).

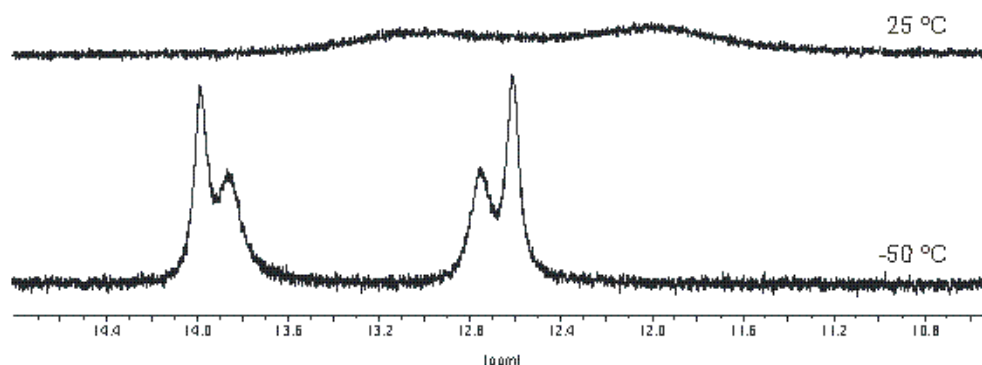


Figure 16. FHF signal in the ^1H NMR spectra (D_5 -toluene) of **34a** at different temperatures.

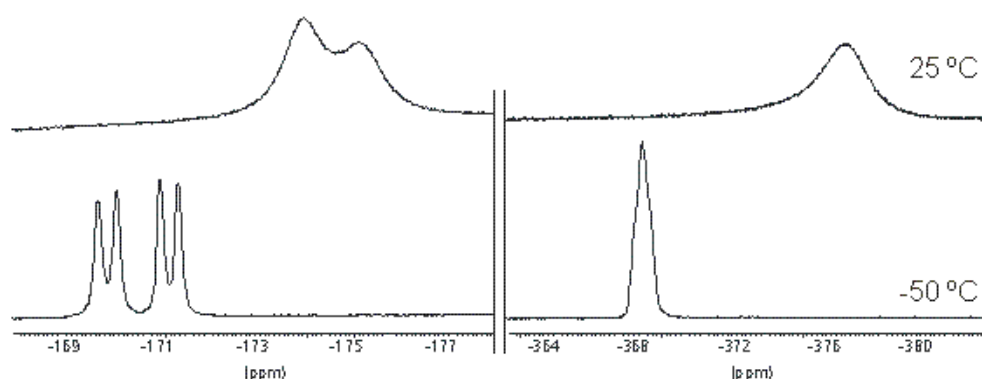


Figure 17. ^{19}F NMR spectra (D_5 -toluene) of **34a** at different temperatures.

Thus, the room temperature ^1H NMR of **34a** (Figure 18) and **34b** show a broad doublet, corresponding to bifluoride proton, that becomes a doublet of doublets on lowering the temperature, due to coupling with both fluorines. The room temperature ^{19}F spectra (Figure 17) of both complexes show a broad doublet corresponding to the terminal ^{19}F , and a broad singlet, corresponding to the Rh-bonded fluorine. While the latter almost do not change on decreasing the temperature, the former splits into a doublet of doublets. The $^1J_{\text{FH}}$ and $^2J_{\text{FF}}$ values fall within the range observed for other transition-metal bifluoride complexes previously described,⁴⁰ and suggest an asymmetric bonding situation for the bifluoride ligand, which could be better described as an HF molecule bonded to a fluoro complex by hydrogen-bonding, $\text{F-H}\cdots\text{F}[\text{Rh}]$. The dynamic behaviour observed in the variable-temperature NMR spectra could be explained by a dissociation equilibrium of the $\text{FH}\cdots\text{FRh}$ bond to give free HF and the corresponding fluoro complex.

IV. CONCLUSIONS

1.- We have synthesised the first family of perfluoroalkyl Rh(I) complexes by using the following methods:

- a) By reaction of the fluoro complexes $[\text{RhF}(\text{COD})(\text{PAR}_3)]$ with perfluoroalkyl (trimethyl)silanes to give perfluoroalkyl complexes of the type $[\text{Rh}(\text{R}_f)(\text{COD})(\text{PAR}_3)]$ in high yields.
- b) By reaction of the hydroxo complex $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{COD})]_2$ with L (L = XyNC , PMePh_2 or PMe_2Ph), in the presence of the corresponding perfluoroalkyl (trimethyl)silane, to give complexes of the type $[\text{Rh}(\text{R}_f)\text{L}_3]$.
- c) By ligand-addition and -substitution reactions to the perfluoroalkyl Rh(I) complexes prepared by methods a) and b).

2.- The oxidative addition reactions of MeI or $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ to some of the Rh(I) complexes gave the first Rh(III) complexes containing a CH_3 and a CF_3 ligand, or two perfluoroalkyl ligands. The oxidative addition of $\text{CF}_2=\text{CFI}$ to complex $[\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CNXy})_3]$ gave the first transition metal complex containing a CF_3 and a $\text{CF}=\text{CF}_2$ ligand.

3.- We have synthesised $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CF}_3)(\text{Ph})(\text{PR}_3)]$ (R = Me, Ph) complexes, which are the first piano-stool type Rh(III) complexes reported containing a perfluoroalkyl and an aryl ligand.

4.- We have not observed insertion reactions of CO, isocyanides, olefins or alkynes into the Rh-R_f bond. This behaviour agrees with the observed low reactivity of the perfluoroalkyl transition-metal bond, that has been attributed to kinetic and thermodynamic factors.

V. BIBLIOGRAPHY

- [1] Chambers, R. C., *Fluorine in Organic Chemistry*. Blackwell: Oxford, UK, 2004.
- [2] Hiyama, T., *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*. Berlin, Heidelberg, 2000.
- [3] Kirsch, P., *Modern Fluoroorganic Chemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2004.
- [4] In *Handbook of Chemistry and Physics, 70th Ed.*, Weast, R. C., Ed. CRC Press: 1989; p F213.
- [5] Hughes, R. P.; Zhang, D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, *21*, 4902. Hughes, R. P.; Larichev, R. B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6325. Hughes, R. P.; Larichev, R. B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 3943. Mikami, K.; Murase, T.; Itoh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11686. Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1805.
- [6] Grushin, V. V.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12644.
- [7] Treichel, P. M.; Stone, F. G. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 143.
- [8] Bruce, M. I.; Stone, F. G., Fluorocarbon Complexes of Transition Metals. In *Preparative Inorganic Reactions*, Jolly, W. L., Ed. Interscience Publishers: Bristol, 1968; Vol. 4, pp 177.
- [9] Brothers, P. J.; Roper, W. R. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1293.
- [10] Morrison, J. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 211.
- [11] Maggiorosa, N.; Tyrra, W.; Naumann, D.; Kirij, N. V.; Yagupolskii, Y. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2252. Prakash, G. K. S.; Yudin, A. K. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 757.
- [12] Tyrra, W.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 823.
- [13] Huang, D.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3185. Huang, D.; Koren, P. R.; Foltling, K.; Davidson, E. R.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8916.
- [14] Taw, F. L.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14712.
- [15] Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 3398. Grushin, V. V.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4632. Naumann, D.; Kirij, N. V.; Maggiorosa, N.; Tyrra, W.; Yagupolskii, Y. L.; Wickleder, M. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 746.
- [16] Burrell, A. K.; Clark, G. R.; Jeffrey, J. G.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 391.
- [17] Clark, H. C.; Reimer, K. J. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2077. Dart, J. W.; Lloyd, M. K.; Mason, R.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2039.
- [18] Hughes, R. P.; Le Husebo, T. *Organometallics* **1997**, *16*, 5. Hughes, R. P.; Lindner, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11544. Hyde, E. M.; Kennedy, J. D.; Shaw, B. L.; McFarlane, W. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1571. McCleverty, J. A.; Williams, J. *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 205. Van der Boom, M. E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **1998**, 917.
- [19] Yagupsky, G.; Brown, C. K.; Wilkinson, G. *Chem. Commun.* **1969**, 1244. Yagupsky, G.; Brown, C. K.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1970**, *9*, 1392.
- [20] Nixon, J. F.; Swain, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *72*, C15.
- [21] Doherty, N. M.; Hoffman, N. W. *Chem. Rev.* **1991**, *1991*, 553.
- [22] Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Bautista, D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2636.
- [23] Rossi, A. R.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.
- [24] Bennet, M. J.; Donaldson, P. B. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1581. Harris, R. O.; Powell, J.; Walker, A.; Yanoff, P. V. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 217. Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Organometallics* **1998**, *17*, 3152. Nakamura, A.; Tatsuno, Y.; Otsuka, S. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2058. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Cingolani, A.; Bianchini, G.; Drozdov, A.; Vertlib, V.; Troyanov, S. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 5. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Pettinari, R.; Pizzabiocca, A.; Drozdov, A.; Troyanov, S. I.; Vertlib, V. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 216. Takahashi, Y.; Hashimoto, M.; Hikichi, S.; Akita, M.; Moro-ora, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3074. Takahashi, Y.; Hashimoto, M.; Hikichi, S.; Moro-ora, Y.; Akita, M. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1711. Valentine, J. S. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 235. Vaska, L. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175.
- [25] Brothers, P. J.; Burrell, A. K.; Clark, G. R.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 615.

- [26] Griffin, T. R.; Cook, D. B.; Haynes, A.; Pearson, J. M.; Monti, D.; Morris, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3029. Feliz, M.; Freixa, Z.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Bo, C. *Organometallics* **2005**, 24, 5718.
- [27] Anderson, D. J.; McDonald, R.; Cowie, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 3741. Berger, S.; Braun, S.; Kalinowski, H.-O., *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen.* ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 1994; Vol. 4. Ristic-Petrovic, D.; Wang, M.; McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **2002**, 21, 5172.
- [28] Jolly, P. W.; Bruce, M. I.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc.* **1965**, 5830.
- [29] Booth, B. L.; Haszeldine, R. N.; Perkins, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1847.
- [30] Jarvis, A. C.; Kemmit, R. D. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 81, 415. Mays, M. J.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6629. Mukhedkar, A. J.; Mukhedkar, V. A.; Green, M.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 3166.
- [31] Meiswinkel, A.; Werner, H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2855. Noveski, D.; Braun, T.; Krückemeier, S. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 959. Cockman, R. W.; Ebsworth, E. A. V.; Holloway, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2194. Motoyama, Y.; Y., K.; Nishiyama, H. *Tetrahedron* **2001**, 53, 853. Grosse, L.; Hoppe, R. *J. Fluorine Chem.* **1986**, 32, 319. Ehrenkaufner, R. E.; MacGregor, R. R.; Wolf, A. P. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2489. May, S.; Reinsalu, P.; Powell, J. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1582. Sunder, W. A.; Wayda, A. L.; Distefano, D.; Falconer, W. E.; Griffiths, J. E. *J. Fluorine Chem.* **1979**, 14, 299. Burgess, C.; Hartley, F. R.; Rogers, D. E. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 13, 35. Zuber, M. *Polish Journal of Chemistry* **1992**, 66, 433. Kirakosyan, G. A.; Tarasov, V. P. *Koordinatsionnaya Khimiya* **1992**, 18, 86. Afanas'ev, M. L.; Falaleev, O. V.; Men'shikov, V. V.; Zeer, E. P. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1988**, 303, 1396. Grosse, L.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 552, 123. Domesle, R.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 501, 102. Shipachev, V. A.; Zemskov, S. V.; Tkachev, S. V. *Koordinatsionnaya Khimiya* **1980**, 6, 1237. Neokladnova, L. N.; Il'yukevich, L. A. *Khimiya Vysokikh Energii* **1978**, 12, 507. Wilhelm, V.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 91. Singh, M. M.; Varshavskii, Y. S. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1969**, 14, 2434. Bartlett, N.; Jha, N. K. *Noble-Gas Compds.* **1963**, 23. Schmidtke, H. H. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* **1964**, 40, 96.
- [32] Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *Chem. Commun.* **1991**, 264. Belt, S. T.; Helliwell, M.; Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1429.
- [33] Veltheer, J. E.; Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12478.
- [34] Jones, W. D.; Kuykendall, V. L. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2615.
- [35] Klingert, B.; Werner, H. *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1450.
- [36] Hughes, R. P.; Maddock, S. M.; Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3279. Hughes, R. P.; Maddock, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5988.
- [37] Wakselman, C. *J. Fluorine Chem.* **1992**, 59, 367.
- [38] Burrell, A. K.; Clark, G. R.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 261. Rosevear, D. T.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 164.
- [39] Vicente, J.; Arcas, A.; Fernández-Hernández, J. M.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Organometallics* **2005**, 24, 2516.
- [40] Archibald, S. J.; Braun, T.; Gaunt, J. A.; Hobson, J. E.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2013. Roe, D. C.; Marshall, W. J.; Davidson, F.; Soper, P. D.; Grushin, V. V. *Organometallics* **2000**, 19, 45. Jasim, N. A.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8685. Vicente, J.; Gil-Rubio, J.; Bautista, D. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5665. Jasim, N. A.; Perutz, R. N.; Foxon, S. P.; Walton, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1676.

