

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**“SINTESIS Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE AZIDOFOSFINAS COMO LIGANDOS
EN COMPLEJOS DE RODIO”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Meira Janette Ballesteros
García, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Octubre 2012

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: Síntesis y estudio de reactividad de azidofosfinas como ligandos en complejos de rodio. Presentado por la Br. Meira Janette Ballesteros García, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Edgar Ocando

(Director)

Dr. Julio Osuna

(Director)

Dra. Lisette Hernández

(Jurado)

Dr. Edward Ávila

(Jurado)

Yo, Dr. Edgar Ocando, Investigador del Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C) y el Profesor Dr. Julio Osuna, Investigador del Laboratorio de Síntesis Organometálica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“SINTESIS Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE AZIDOFOSFINAS COMO LIGANDOS
EN COMPLEJOS DE RODIO”**

Que presenta la Br. Meira Janette Ballesteros García, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), bajo nuestra dirección, durante los años 2011 y 2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2012.

Dr. Edgar Ocando

(Director)

Dr. Julio Osuna

(Director)



Quino

Have I gone mad?
I'm afraid so. You're entirely bonkers.
But I'll tell you a secret. All the best people are.

Alice In Wonderland

A mis padres, gracias a ustedes soy todo lo que soy.

A Rasec y Cesar David, mi orgullo, mis hermanos.

A Brian, no imagino haber recorrido este camino sin tu apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Aprovechare este espacio para agradecer a aquellas personas que de una u otra manera fueron parte de esta gran etapa de mi vida.

Agradezco a:

Dios, esa fuerza que me mantuvo creyendo, luchando y perseverando cada día, incluso cuando las situaciones se tornaron menos favorable. Dicen que el tiempo de Dios es perfecto y a lo largo de mi carrera he ido creyendo más en ello.

Mi mama y mi papa, a ustedes les debo todo lo que soy, gracias por su apoyo incondicional, por creer en mí en todo momento y motivarme cada día a emprender cada uno de los retos que la vida me ha puesto. Pocas son las palabras que pueden describir mi gratitud eterna hacia ustedes.

A Rasec y a Cesar David, gracias por estar allí siempre para mi. Junto a ustedes aprendo a vivir cada día un poco mejor, sus sonrisas, sus buenos y malos momentos es lo que me han hecho la persona que soy. Siempre estaré orgullosa de todos sus pasos.

A Brian, compartir tantas experiencias juntos ha hecho que, definitivamente, todo este tiempo haya valido mucho la pena, junto a ti los retos imposibles se ven alcanzables, gracias por no dejarme caer por estar siempre para mi y por ser esa fuerza que me ayuda a mantenerme de pie, incluso en los momentos mas duros.

A la Universidad Central de Venezuela y a la Facultad de Ciencias, por darme una excelente educación tanto a nivel intelectual como personal y por enseñarme a vencer las sombras. A todos los profesores que a lo largo de este tiempo han compartido sus conocimientos y experiencias conmigo.

Al Profesor Julio Osuna, desde los primeros semestres has sido una persona que ha influenciado mi educación de una manera positiva, gracias por tus enseñanzas y por apoyarme, además, a lo largo de este trabajo.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y al Dr. Edgar Ocando, por darme la oportunidad de realizar un proyecto con tanto alcance.

Al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear y en especial a la Lic. Liz Cubillan, por su disposición, paciencia y excelente desempeño.

Al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales y a la M.Sc. Teresa González por la toma de data, resolución y refinamiento de tres estructuras cristalinas

A mi Jurados, Prof. Lisette Hernández y Dr. Edward Ávila, por su apoyo, comprensión y por dar aportes necesarios para llevar el trabajo realizado de manera exitosa.

A las personas que han compartido este tiempo conmigo en el Laboratorio de FQO (IVIC), Lisbeth y Yolimar, gracias por sus enseñanzas, paciencia y amistad.

A todos aquellos que me han apoyado incondicionalmente a lo largo de este gran viaje, y han hecho que los días sean mejores: Betza, Lorient, Gabriel, Nicole, han sido ángeles-amigos en mi vida agradezco su apoyo y todas las experiencias que hemos compartido juntos.

A todos los que han estado a lo largo de este tiempo, ustedes saben quienes son, y lo importante que han sido para mí: Mi Bu, Sandy, Luis, María, Vicmary, Prof. Diana, Simón, Anavir.

A todos... Gracias

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron diferentes complejos de rodio, teniendo como ligando principal azidofosfinas. El primer par de compuestos, se sintetizó a partir de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]$ y la azidobis(diisopropilamino)fosfina, obteniendo los complejos esperados con rendimientos de 95%. Además, se pudieron obtener las estructuras correspondientes por difracción de Rayos X de los cristales de los complejos obtenidos. Por otro lado, se realizó la síntesis de los complejos de azidoditertbutilfosfina, empleando una ruta sintética diferente, en la que se sintetizaron los complejos correspondientes a partir de la ditertbutilfosfina y $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]$, obteniendo los complejos esperados con un rendimiento de 98% y luego por medio de una reacción de sustitución en presencia de NaN_3 , se pudieron obtener los complejos esperados. Algunos de los compuestos sintetizados, mostraron cierta inestabilidad en las condiciones experimentales de trabajo. La caracterización de los complejos obtenidos se realizó aplicando técnicas como RMN ^{31}P , ^1H y ^{13}C así como IR-FT. Adicionalmente, gracias a las estructuras obtenidas por difracción de Rayos X fue posible realizar comparaciones del tipo geométrico.

Índice General

Índice de Figuras

Índice de Tablas

Índice de Espectros

CAPITULO 1.....	1
Introducción	
Marco Teórico	
Química del Fósforo.....	3
Fosfinas.....	5
Química de las Azidas.....	8
Química de las Azidofosfinas.....	17
CAPITULO 2.....	20
Antecedentes.....	21
CAPITULO 3.....	25
.... Objetivo general.....	26
.... Objetivos específicos	26
CAPITULO 4.....	27
Material de Laboratorio.....	28
Reactivos.....	29
Determinación de datos espectroscópicos y estructurales.....	30
Síntesis de clorobis(diisopropilamino)fosfina.....	32
Síntesis de azidobis(diisopropilamino)fosfina.....	33

Síntesis de Rh(acac)(CO)(i-Pr ₂ N) ₂ N ₃ P.....	35
Síntesis de Rh(COD)(Cl)(i-Pr ₂ N) ₂ N ₃ P	38
Síntesis de ditert-butilfosfina.....	39
Síntesis de Rh(acac)(CO)(t-Bu ₂ PCl).....	41
Síntesis de Rh(acac)(CO)(t-Bu ₂ PN ₃).....	43
Síntesis de Rh(COD)(Cl)(t-Bu ₂ PCl).....	45
Síntesis de Rh(COD)(Cl)(t-Bu ₂ PN ₃).....	47
Estudio de Reactividad.....	49
CAPITULO 5.....	52
Resultado y discusión de resultados.....	53
CAPITULO 6.....	64
Conclusiones.....	65
Recomendaciones.....	66
Referencias Bibliográficas	67
Anexos.....	73

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades Atómicas del Fósforo.....	3
Tabla 2. Compuestos de Fósforo Trivalente y Pentavalente.....	5
Tabla 3. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 20 en CDCl_3	33
Tabla 4. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 20 en CDCl_3	33
Tabla 5. Espectro de IR para el compuesto 21 en pastilla de KBr	34
Tabla 6. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 21 en CDCl_3	35
Tabla 7. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 21 en CDCl_3	35
Tabla 8. Espectro de IR para el compuesto 22 en pastilla de KBr	36
Tabla 9. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 22 en CDCl_3	36
Tabla 10. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 22 en CDCl_3	37
Tabla 11. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 22 en CDCl_3	37
Tabla 12. Espectro de IR para el compuesto 23 en pastilla de KBr	39
Tabla 13. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 23 en CDCl_3	39
Tabla 14. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 24 en CDCl_3	40
Tabla 15. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 24 en CDCl_3	40
Tabla 16. Espectro de IR para el compuesto 25 en pastilla de KBr	42
Tabla 17. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 25 en CDCl_3	42
Tabla 18. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 25 en CDCl_3	42
Tabla 19. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 25 en CDCl_3	43
Tabla 20. Espectro de IR para el compuesto 26 en sobre un soporte de KBr.....	44
Tabla 21. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 26 en CDCl_3	44
Tabla 22. Espectro de IR para el compuesto 27 en pastilla de KBr	46
Tabla 23. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 27 en CDCl_3	46
Tabla 24. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 27 en CDCl_3	46
Tabla 25. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto 27 en CDCl_3	46
Tabla 26. Espectro de IR para el compuesto 28 en pastilla de KBr	48
Tabla 27. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto 28 en CDCl_3	48

Tabla 28. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 28 en CDCl_3	48
Tabla 29. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 28 en CDCl_3	49
Tabla 30. Valores importantes de RMN ^{31}P e IR-FT.....	54
Tabla 31. Datos de $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) y $^1J_{\text{Rh-P}}$ obtenidos por Chacón y col.	55
Tabla 32. Principales distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto 22 [Rh(acac)(CO)((i-Pr ₂ N) ₂ (N ₃)P)].....	57
Tabla 33. Principales distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto 23 [Rh(COD)(Cl)((i-Pr ₂ N) ₂ (N ₃)P)].....	58
Tabla 34. Principales distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto 27 [Rh(COD)(Cl)(t-Bu ₂ PCI)]	60
Tabla 35. Comparación de distancias de enlace de 22 con otros derivados análogos obtenidos en el laboratorio	61
Tabla 36. Ángulo de enlace para las estructuras de análogas comparadas con las del complejo obtenido.....	62
Tabla 37. Ángulos y distancias de enlace para los compuestos 22 , 23 y 27	62

Abreviaciones:

acac	:	Acetilacetato
AIBN	:	Azobisisobutironitrilo
COD	:	Ciclooctadieno
Et	:	Etil
Ph	:	Fenil
i-Pr	:	Isopropil
Me	:	Metil
Mes	:	Mesitil
Pr	:	Propil
cHex	:	Ciclohexil

CAPITULO I

Introducción

A través de los años, el estudio de nuevos compuestos y la obtención de los mismos por medio de la aplicación de diversas técnicas sintéticas, tales como la fotólisis y la termólisis, ha sido un área de gran interés para los químicos. La utilización de compuestos derivados del fósforo, igualmente ha tenido un auge importante gracias a las diversas propiedades de los mismos, en especial a aquella que les permiten ser empleados como ligandos en compuestos organometálicos.^[1]

Por otro lado el estudio de las propiedades de los compuestos organometálicos, ha ido incrementando, gracias a la posibilidad de utilizarlos en distintas áreas tales como la catálisis, medicina, bioinorgánica, polímeros, entre otras. Además, el estudio de sus propiedades sintéticas y sus características estructurales, permite tener la posibilidad de obtener nuevos compuestos o compuestos ya conocidos en una menor cantidad de pasos, haciendo más eficaces estudios subsiguientes.^[2]

En vista de ello, el trabajo a continuación muestra un gran interés en el estudio de las propiedades sintéticas de complejos organometálicos, empleando como ligandos principales, derivados de fósforo funcionalizados.

Marco Teórico

Química del Fósforo

El Fósforo es un no metal de número atómico 15 y de configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, perteneciente al grupo 15 de la tabla periódica. La primera preparación de una muestra relativamente pura de fósforo fue llevada a cabo por Hennig Brand en 1669 y aunque no se encuentra libre en la naturaleza se puede hallar en minerales en forma de fosfatos, entre los que se encuentran la fosforita y la fluoroapatita.^[3]

Tabla 1. Propiedades Atómicas del Fósforo

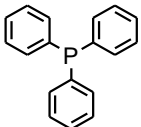
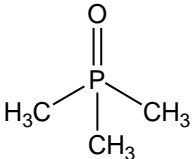
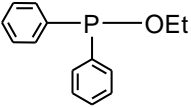
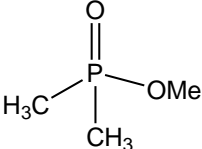
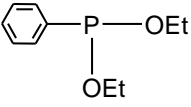
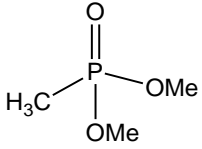
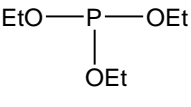
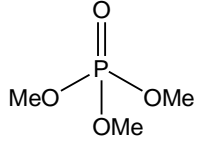
Elemento	Fósforo
Masa Atómica	30,9738 uma
Densidad	1820 kg/m ³
Estados de Oxidación	-3, -2, -1, +1, +2, +3 , +4, +5
1 ^a Energía de Ionización	1011,7 kJ/mol
2 ^a Energía de Ionización	1903,2 kJ/mol
3 ^a Energía de Ionización	2911,9 kJ/mol
Afinidad Electrónica	72 kJ/mol
Electronegatividad (Pauling)	2,19

A principios del siglo XIX comenzaron los estudios iniciales de síntesis de compuestos organofosforados. En 1820, Lassaigne reportó un trabajo de esterificación del ácido fosfórico deshidratado; luego en 1845 Thénard preparó una serie de derivados de fosfinas. Sin embargo, un estudio sistemático de compuestos orgánicos de fósforo

comenzó en 1874 con el trabajo de Michaelis y colaboradores, que durante un largo tiempo fueron los responsables de una gran cantidad de trabajos de síntesis y del desarrollo de los principales métodos de preparación que se aplican en el presente en la química del fósforo. El trabajo de Michaelis dió las bases para la formación de enlaces P-C, P-S, P-Se y P-N. Junto al legado dejado por Michaelis, se pueden encontrar otros grandes avances, esta vez realizados por el investigador ruso Arbuzov, quien determinó las estructuras de los ácidos de fósforo y sus derivados; además contribuyó con las investigaciones en síntesis y formación de enlaces carbono-fósforo. Una vez culminado el periodo de Michaelis y Arbuzov, un tercer periodo de la química del fósforo comenzó alrededor de 1930, donde los compuestos organofosforados fueron utilizados en la fabricación de materiales sintéticos, como agentes de extracción ^[4], inhibidores de oxidación para lubricantes, agentes acomplejantes para metales de transición, además, se observó un interés particular en la toxicidad y propiedades insecticidas de dichos compuestos. Al finalizar la segunda guerra mundial, estos descubrimientos crearon toda una nueva industria.^[5]

Los compuestos de fósforo se pueden clasificar en dos series principales, la primera conformada por compuestos de fósforo trivalente, que poseen un par de electrones libres capaces de contribuir marcadamente en la química de los mismos; dándole cierto carácter nucleofílico y permitiendo entre otros, su uso como ligando en complejos metálicos. La segunda serie de compuestos es aquella en la que el fósforo se encuentra en forma pentavalente y presenta importantes características electrofílicas.^[6] Algunos de los compuestos que se pueden encontrar en cada serie se muestran a continuación (Tabla 2), los sustituyentes llamados R pueden ir desde radicales alquilo, arilo, halogenuro hasta algún otro grupo funcional, en cuanto a los derivados de éster los radicales R' pueden ser grupos alquilo o arilo:

Tabla 2. Compuestos de Fósforo Trivalente y Pentavalente.

Compuestos de Fósforo Trivalente		Compuestos de Fósforo Pentavalente	
Fosfinas	$\text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}-\text{R}$ 	Óxidos de fosfinas	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{R}$ 
Fosfinitos	$\text{R}'\text{O}-\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}-\text{R}$ 	Fosfinatos	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OR}'$ 
Fosfonitos	$\text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}-\text{OR}'$ 	Fosfonatos	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OR}'$ 
Fosfitos	$\text{RO}-\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}-\text{OR}'$ 	Fosfatos	$\text{R}'\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OR}'$ 

Fosfinas

Las fosfinas son derivados orgánicos de fósforo, que poseen características similares a las aminas, en las que se disponen de uno o más enlaces del tipo P-C y un par de electrones libres. Además, son los ligandos más conocidos utilizados en metales de transición por su extrema versatilidad, ya que es posible modular las características de los mismos introduciendo distintos sustituyentes, que les permiten presentar distintos comportamientos o propiedades; tales como efectos estéricos o efectos electrónicos.

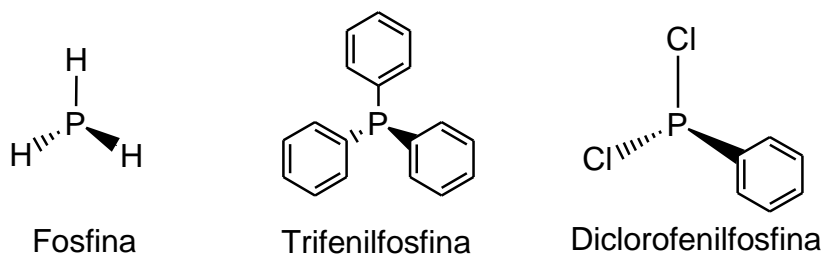


Figura 1. Ejemplo de algunas fosfinas con distintos sustituyentes.

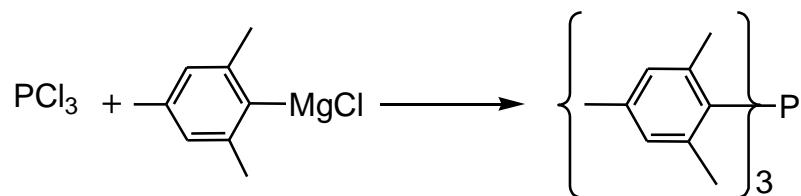
Por una parte, el efecto estérico de una fosfina como ligando está definido por su ángulo cónico, este concepto fue introducido por Tolman^[7] en 1977 y el mismo da una medida de cuanto volumen ocupan los grupos sustituyentes sobre el fósforo. Además, se puede variar el tamaño de este ángulo cambiando los grupos orgánicos, donde los efectos estéricos pueden modificar radicalmente el enlace de una fosfina con un metal y la reactividad del metal.

Por otro lado, el efecto electrónico de las fosfinas depende directamente de las propiedades electrodonantes de sus sustituyentes. Esta propiedad se hace marcada una vez que se toma en cuenta que la habilidad de un ligando de donar o recibir densidad electrónica a un metal es un factor fundamental en la determinación de la estabilidad relativa de los estados de oxidación del metal y de la fuerza de otros enlaces fuera del complejo, además estos factores son primordiales en la reactividad de los metales cuando son empleados como catalizadores homogéneos.^[8]

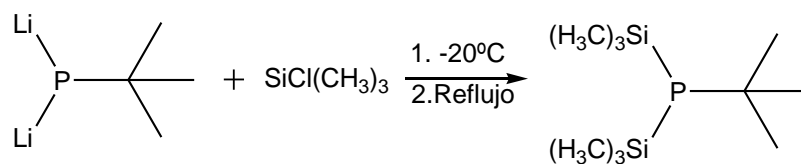
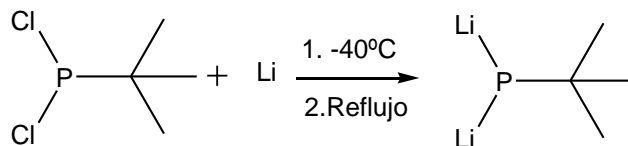
El primer estudio que arrojó información sobre la actividad catalítica que poseían los complejos metálicos fosfino sustituidos fue realizado por Reppe^[9], donde se reportó la actividad catalítica que tenían los complejos de fosfinoníquel en la trimerización y tetramerización de acetileno y sus derivados, de allí el incremento en la utilización de las fosfinas como estabilizadores de los complejos de metales de transición.^[10]

En general, los métodos para la síntesis de fosfinas incluyen distintos procedimientos, entre los que destacan:

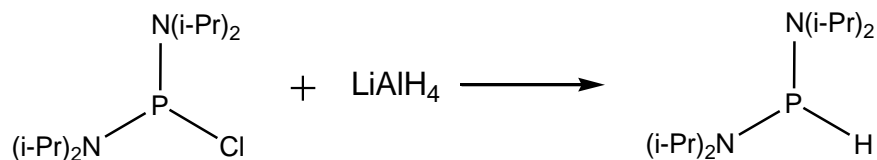
- Reacción de un reactivo organometálico u otro reactivo con propiedades nucleofílicas con un haluro de fósforo (o cualquier fosfina con un buen grupo saliente).



- Reacción de un fosfuro metálico con un electrófilo orgánico.

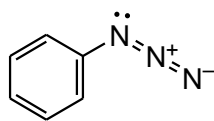


- Reducción de compuestos fosforados. ^[11]



Química de las Azidas

El grupo azido, en su estado fundamental, está caracterizado por tres átomos de nitrógeno unidos de forma lineal por pares de electrones enlazantes. Desde 1864 ha habido conocimiento de la existencia de las azidas orgánicas y distintos investigadores han realizado grandes aportes al estudio de sus reactividades.^[12]

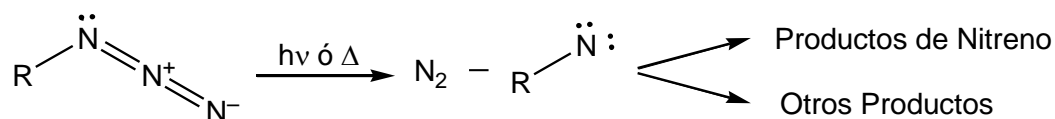


Fenilazida

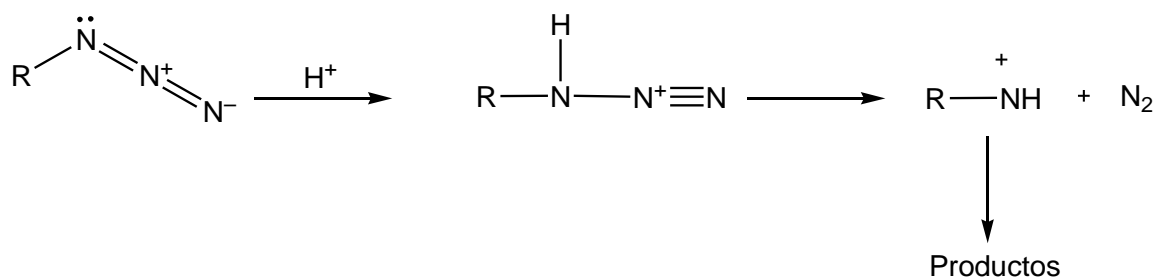
Figura 2. Ejemplo de Azidas Orgánicas.

Las principales reacciones a las que se involucran las azidas orgánicas, se pueden clasificar en dos grandes grupos. En primer lugar aquellas en las que al final de la reacción se mantiene un nitrógeno perteneciente al grupo azido y en segundo lugar, aquellas donde dos o tres de los átomos de nitrógeno perteneciente a las azidas son parte del producto final.^[13]

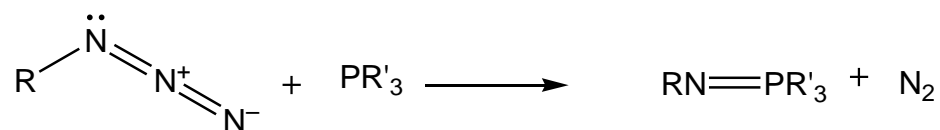
- Reacciones en las que un nitrógeno de la azida se retienen en el producto final:
- Descomposición Unimolecular por luz o calor: Obtención de productos de nitrenos o aquellos que provienen de reacciones en las que ocurre en primer lugar un rearrreglo seguido de un ataque nucleofílico.



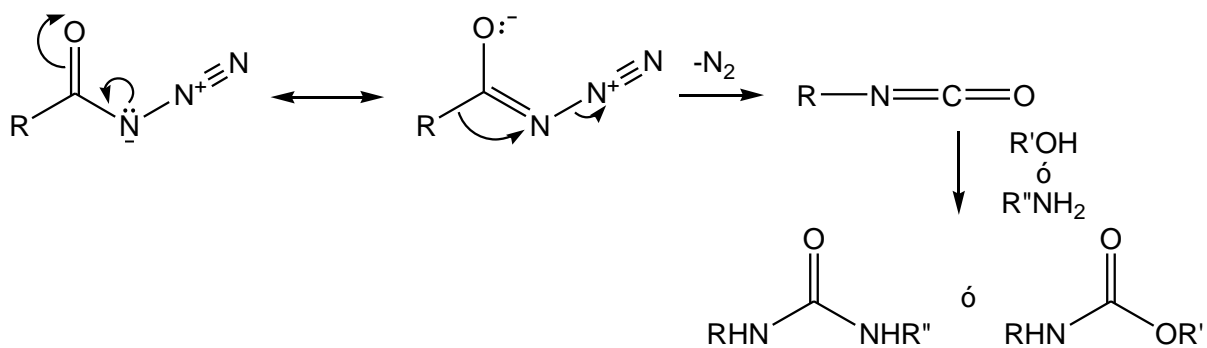
- Descomposición Catalizada por Ácidos: Obtención de un intermediario con características electrofílicas, capaces de generar productos de sustitución.



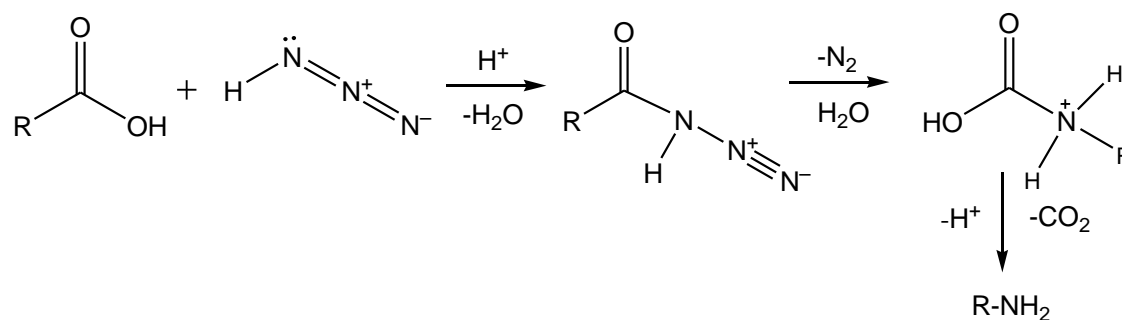
- Reacción de Staudinger: Obtención de Iminofosforanos.



- Rearreglo de Curtius: Obtención de amidas y ésteres.

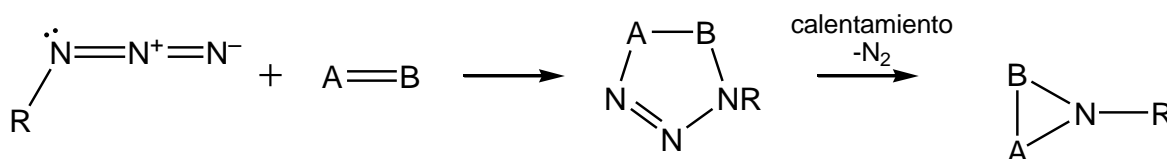


- Rearreglo de Schmidt: Obtención de aminas, amidas, nitrilos o iminas, según sea el reactivos de partida.

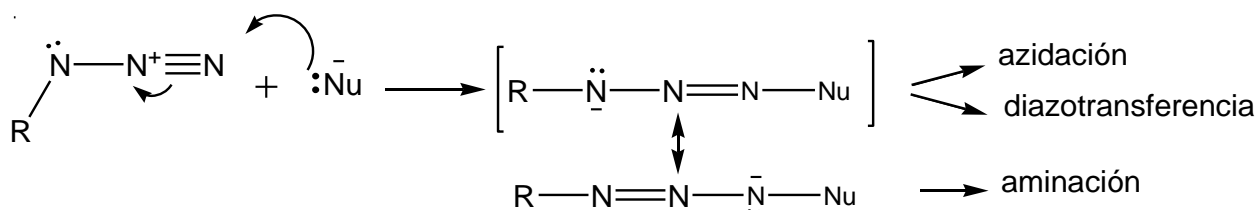


- Reacciones en las que uno, dos o tres nitrógenos de la azida son retenidos en el producto final:

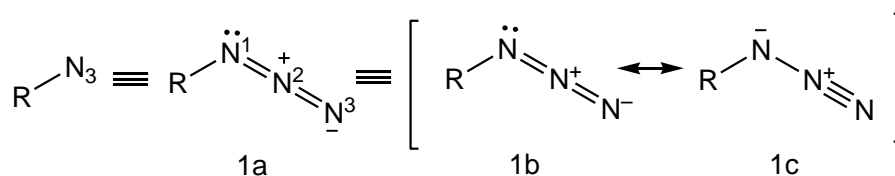
- Cicloadición



- Ataque nucleofílico en el final de la azida

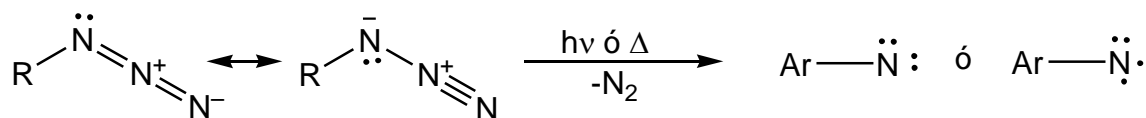


La capacidad que posee el grupo azido de participar en reacciones como las anteriormente nombradas, se debe principalmente a las estructuras polares mesoméricas, que presentan mayor estabilidad en sistemas conjugados como lo son entre otros los sistemas aromáticos. El esquema que se muestra a continuación justifican la fácil descomposición en los correspondientes nitreno y dinitrógeno (1c) así como su reactividad como estructura 1,3-dipolar. Por otro lado, la regioselectividad de sus reacciones con nucleófilos y electrófilos se explica en base a la estructura 1c (el ataque nucleófilico se da en N^3 , y el electrófilico en N^1).^[14]



Como ya fue señalado, la fotólisis o termólisis de las azidas orgánicas da como resultado la disociación de la misma con la formación de nitrógeno molecular y “nitrenos”, esta observación fue señalada por Tiemann en 1891 y desde ese momento el estudio de los nitrenos ha ido avanzando.^[15]

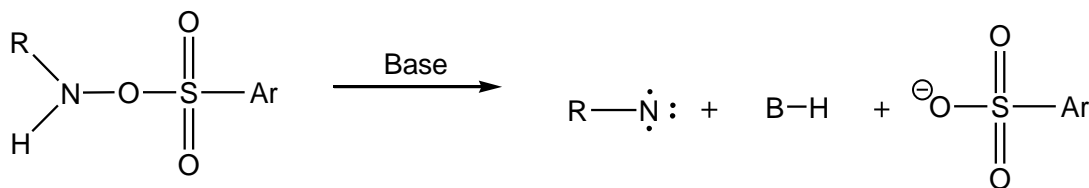
Los nitrenos son los análogos nitrogenados de los carbenos y son especies que se pueden encontrar en forma de triplete o de singlete, se ha determinado que cada una posee características que los hace diferenciables entre sí por su comportamiento y reactividad química.^[16]



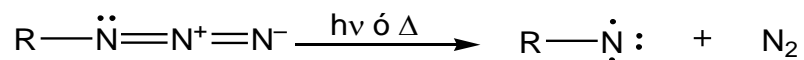
Los nitrenos son especies muy reactivas como para lograr su aislamiento bajo condiciones ordinarias^[17], por ejemplo los alquilnitrenos solo han sido aislados en matrices a 4K^[18] mientras que los arilnitrenos y otros nitrenos aromáticos, menos reactivos, han sido aislados en matrices a 77K.^[19]

En general, hay dos formas para obtener nitrenos y son análogas a las empleadas para obtener carbenos, por ejemplo: ^[20]

- Eliminación:

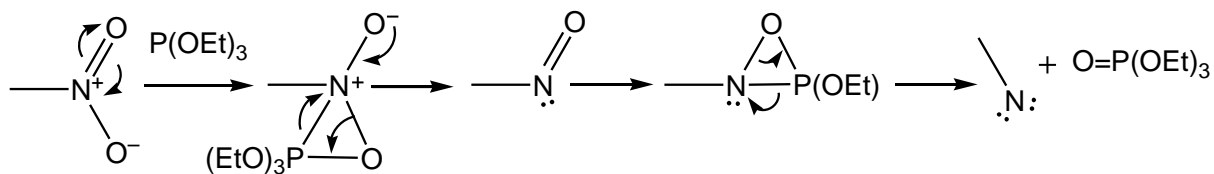


- Rompimiento de compuestos con dobles enlaces: El método más común para generar nitrenos es con la descomposición fotoquímica o térmica de azidas.

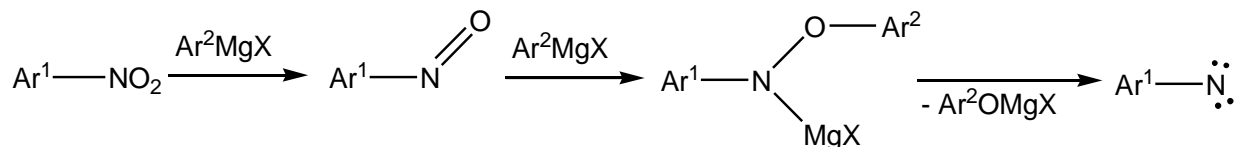


Además, han sido reportados otros métodos para la obtención de nitrenos, entre ellos se encuentran:

- Reducción de nitrocompuestos con fosfatos^[21].



- Transformación de nitrocompuestos con reactivos de Grignard^[22].

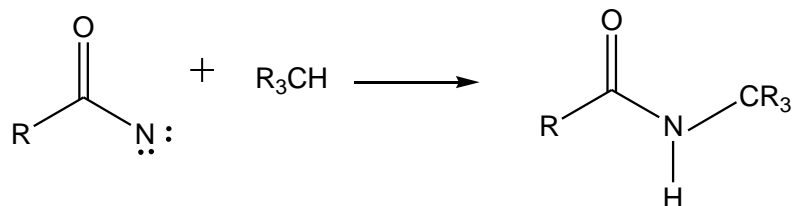


- Oxidación de aminas.
- α -eliminación de hidroxilaminas.

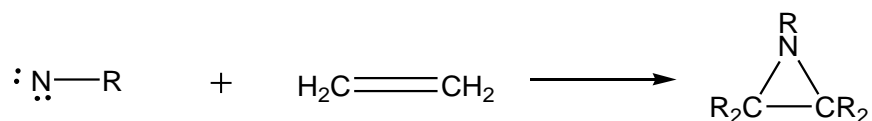
Por otro lado, son de interés particular algunos complejos de metales como wolframio, rodio o rutenio conteniendo nitrenos como ligandos, ya que pueden existir como compuestos estables e incluso en algunos casos de forma cristalina, y luego reaccionar como nitrenos libres.

Los nitrenos poseen una reactividad similar a la de los carbenos, y entre las reacciones a las que generalmente se les ve asociados se encuentran: ^[23]

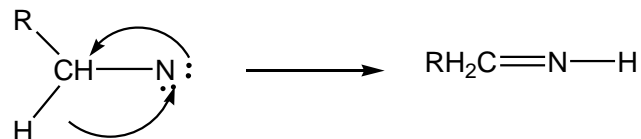
1. Inserción: Los nitrenos, en especial los acilnitrenos y sulfonilnitrenos, pueden ser insertados en un enlace del tipo C-H y otros enlaces como este, por ejemplo:



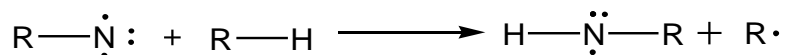
2. Adición a dobles enlaces:



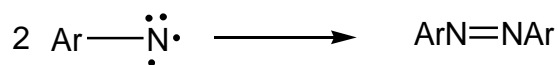
3. Rearreglos: Por ejemplo, los alquilnitrenos no participan en las otras dos reacciones ya mencionadas porque ocurre un rearrreglo de manera más rápida:



4. Abstracción:



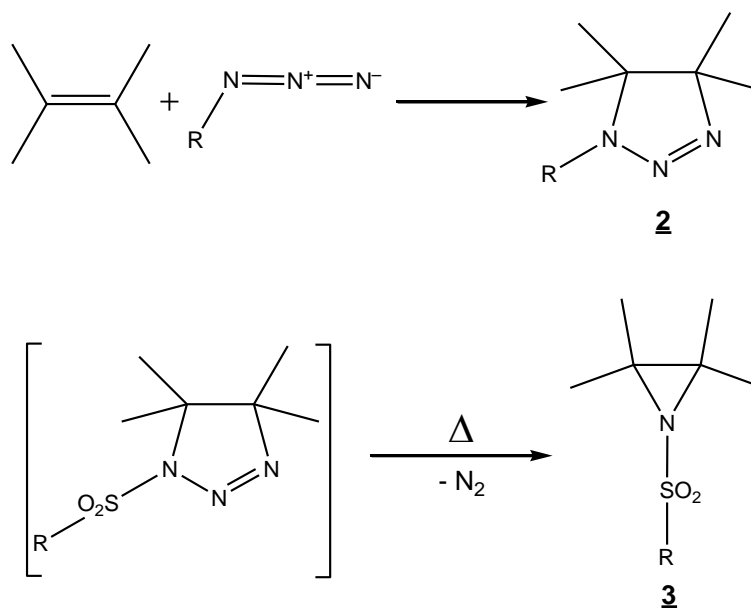
5. Dimerización:



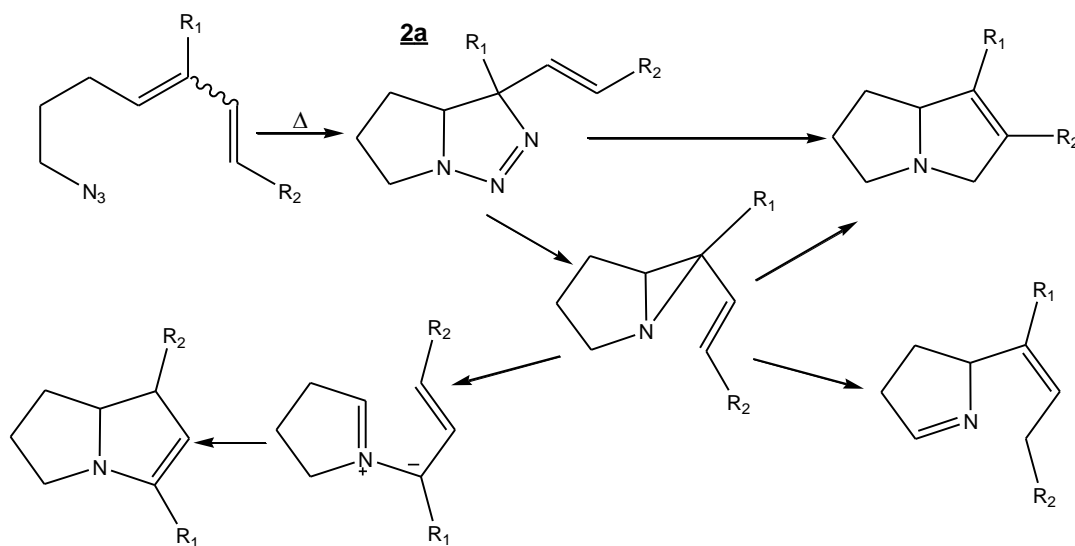
También, se ha observado que a temperaturas por debajo de los 100°C, las reacciones del tipo 1,3-dipolar con dobles enlaces, pueden ocurrir con la formación de un heterociclo 1,2,3- λ^2 -triazolina **2**. Luego, con un aumento en la temperatura, se produce una ruptura en el anillo con desprendimiento de una molécula de nitrógeno y la formación de una aziridina **3** o un rearrreglo dependiendo de la molécula y los grupos

reactivos que se tengan vecinos al sitio reactivos^[24], ejemplos de este tipo de reacción se muestran a continuación:

a)

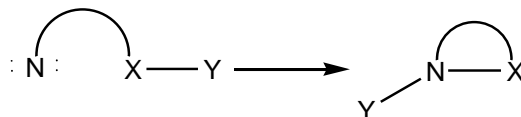


b) La estructura **2a** corresponde a la del tipo 1,2,3- λ^2 -triazolina, mientras que las estructuras subsiguientes corresponden a rearrarglos producidos.^[25]

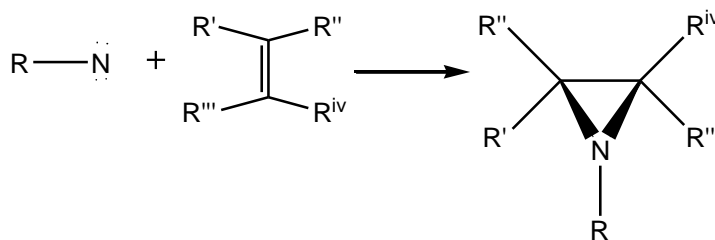


Por otro lado, los nitrenos participan en las reacciones mencionadas con anterioridad pero desde el punto de vista de las ciclaciones ^[26], como señala a continuación:

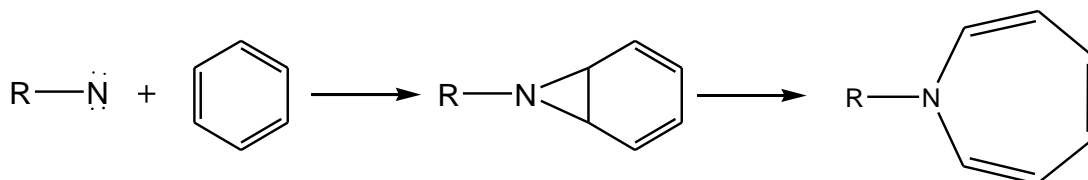
1. Inserciones



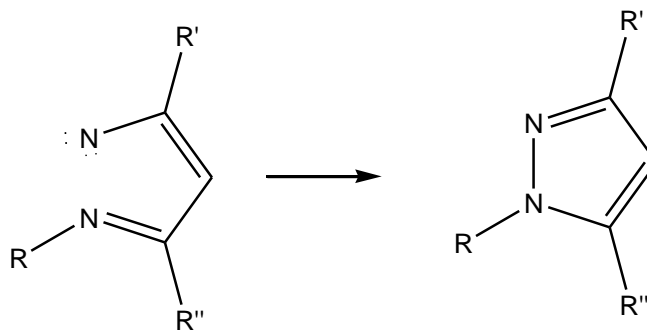
2. Adiciones a doble enlace



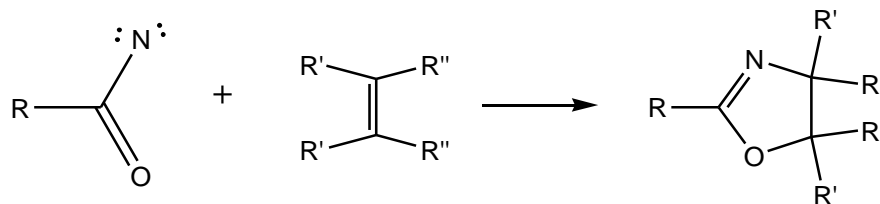
3. Rearreglos



4. Ciclación 1,5-dipolar

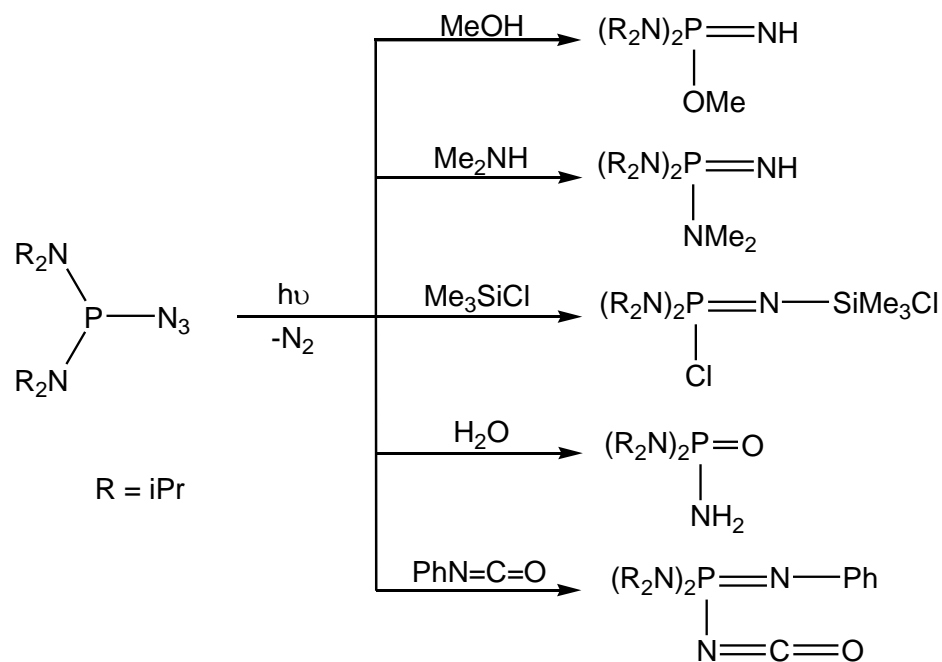


5. Ciclación 1,3-dipolar

**Química de las azidofosfinas**

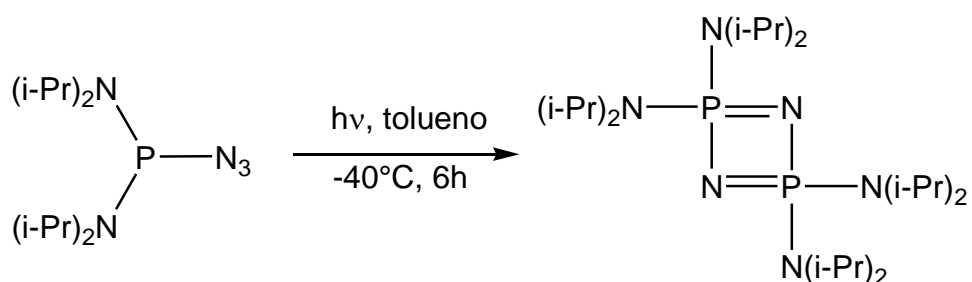
A través de los años han sido diversos los estudios que se han realizado sobre las azidofosfinas y el comportamiento de las mismas frente a reacciones en presencia de calor y luz. En primer lugar, en 1982, Trinquier^[27] realizó cálculos computacionales que sugerían que la estructura del λ^3 -fosfinonitreno singlete, $\text{H}_2\text{P}-\dot{\text{N}}$, de simetría planar, esta mejor formulada como un nitrilo- λ^5 -fosfano, $\text{H}_2\text{P}\equiv\text{N}$, debido a la deslocalización de los pares de electrones libres: $n_\pi(\text{P}) \rightarrow p_\pi(\text{N})$ y $n_\pi(\text{N}) \rightarrow d_\pi(\text{P})$ y por otro lado, el fosfinonitreno triplete muestra una forma del tipo piramidal.

Luego, en 1984 Sicard y col.^[28] dieron la primera evidencia de la existencia de un intermediario nitrilo- λ^5 -fosfina, $\text{>P}\equiv\text{N}$ estudiando el comportamiento fotoquímico de la azidobis(diisopropilamino)fosfina a una $\lambda = 300\text{nm}$ y a temperatura ambiente en presencia de cantidades estequiométricas de agentes secuestrantes, el empleo de esta fosfina les permitía evitar una reacción de Staudinger gracias a los efectos estéricos y la formación de una λ^5 -fosfina tricoordinada del tipo $\text{R}_2\text{N}-\text{P}(=\text{NR})_2$ con el uso de grupos de difícil migración, obtuvieron los siguientes resultados:

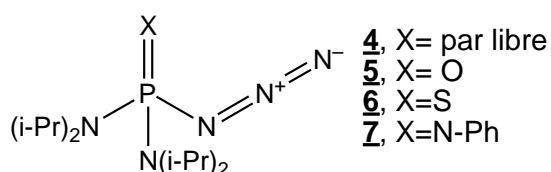


Sin embargo, observaron que no ocurrieron reacciones de atrapamiento en presencia de monoolefinas, dienos conjugados o dimetilsulfuro.

Ese mismo año, Baceiredo y col.^[29] realizaron la fotólisis de la misma fosfina, en tolueno a una $\lambda = 300\text{nm}$ a una temperatura de -40°C , en este caso en ausencia de agente atrapante, dando esto como resultado la obtención del primer ciclodifosfaceno estable:



Más tarde, Baceiredo y col.^[30] reportaron un trabajo en donde se muestra que las azidofosfinas y otros compuestos fosforados tales como fosfonatos y tiofosfonatos pueden ser también un poderoso material de partida para la síntesis de nuevas e inusuales especies, así como también para heterociclos de fósforo. Para ello compararon el comportamiento fotoquímico de la azidobis(diisopropilamino)fosfina **4** y su análogos: oxo **5**, tio **6** y fenilimino **7**. Obteniendo que para **4** se observó la formación de una especie relativamente estable del nitrenofosfinasingleto que reaccionaba como un fosfonitrilo, para **5** se observó la formación de un oxo-iminofosforano a través de un rearreglo tipo Curtius, para **6** además de la formación de un tioiminofosforano que poseía corto tiempo de vida, se obtenía un producto debido a la abstracción de un hidrogeno por parte del intermediario tiofosforilnitreno y por último debido a la inserción C-H del nitreno formado en **7** se obtuvo un ciclofosfaceno.



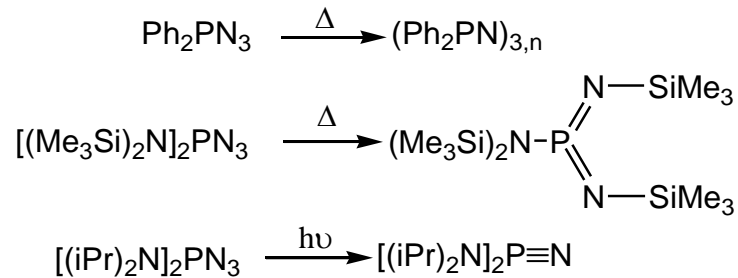
En 1986, Böske y col.^[31] sintetizaron 5 nuevas azidofosfinas con diferentes sustituyentes, a las que se les estudio el comportamiento fotoquímico, obteniendo que en todos los casos se formó la especie fosfonitrilo pudiendo esta ser aislada en presencia de agentes atrapantes. Por otro lado, en algunos casos en ausencia de agentes atrapantes fue posible el aislamiento del dímero, ciclodifosfaceno, trímero, ciclotrifosfaceno, el polímero e incluso ocurrieron rearreglos. Sin embargo, no fue observada en ningún caso una reacción del tipo Staudinger.

CAPITULO II

Antecedentes

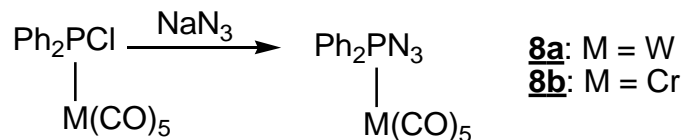
En 1985 Ocando y col.^[32] observaron que bajo condiciones termolíticas y fotolíticas los complejos de azidofosfinas, $\text{Ph}_2\text{PN}_3\text{M}(\text{CO})_5$, ($\text{M}=\text{W}$, Cr) dieron lugar a los complejos de isocianato correspondientes y no a los complejos de iminofosfina esperados.

Con la premisa, que dependiendo de la naturaleza del sustituyente, se habían encontrado tres tipos de reacciones descritas en la literatura:

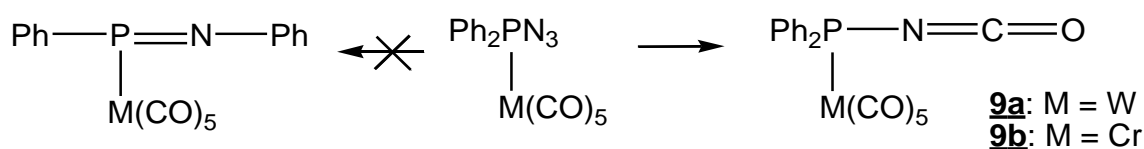


Observaron que todas estas reacciones involucraban el par de electrones libres del fósforo y, como hipótesis, plantearon que la formación de complejos con el átomo de fósforo podría permitir un rearrreglo del tipo Curtius por migración de uno de los sustituyentes del fósforo hacia el nitreno generado y por consiguiente proveer una ruta sencilla para la obtención de complejos de iminofosfanos.

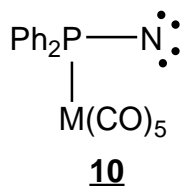
La síntesis de los complejos de azidofosfina siguieron el siguiente esquema, debido a la gran inestabilidad observada en la azidodifenilfosfina, que explota cuando alcanza los -13°C .



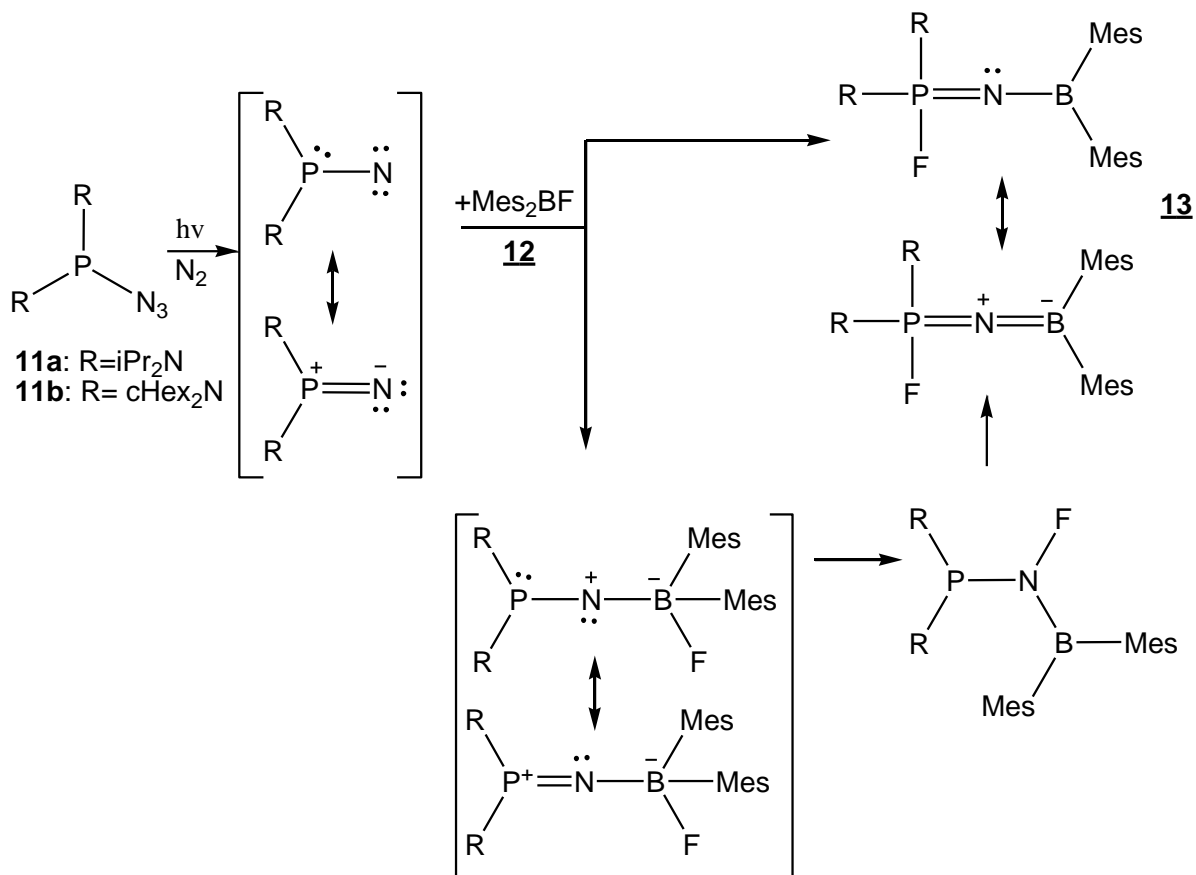
Mediante la irradiación de una solución de los complejos **8a** y **8b** en acetonitrilo o tolueno a 254nm y temperatura ambiente por 9h, con un reactor fotoquímico de Rayoneto y calentamiento a 70°C obtuvieron nuevos complejos, como sólidos de color amarillo pálido, **3a** y **3b**, con desprendimiento de nitrógeno:



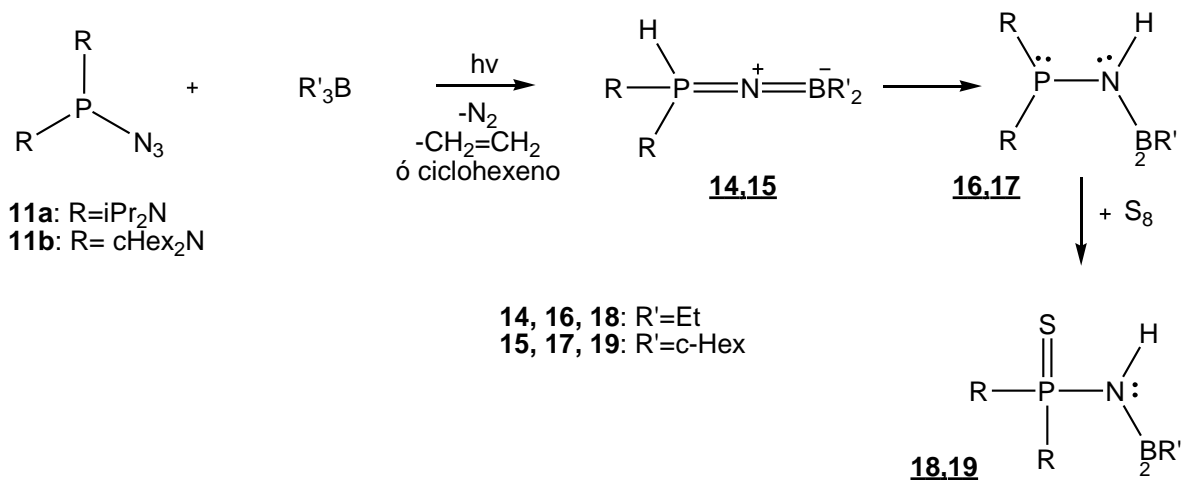
Y aunque no fueron capaces de aislar el intermediario propuesto, (**10**), parecería el adecuado para conducir a **9** por reacción con monóxido de carbono presente en la mezcla de reacción.



En 1994, Alcaraz y col.^[33] llevaron a cabo la fotólisis de la azido(bisdiisopropilamino)fosfina **11a** y la azidobis(diciclohexilamino)fosfina **11b** en presencia de un ácido de Lewis, como lo es el dimesitilénfluoroborano **12**, obteniendo la *P*-fluoro-*N*-boriliminofosforano **13**. Por otro lado, la termólisis de las fosfinas previamente mencionadas en presencia de trietilborano o triciclohexilborano dio como resultado el *P*-hidrogen-*N*-boriliminofosforano **14** correspondiente, mostrando así que no existen interacciones entre las azidas y los boranos utilizados. Los resultados obtenidos tienen como base, la formación del aductofosfinonitreno-borano, que posee un enlace múltiple PN, el cual va a través de una reacción del tipo migración 1,2, del borosustituyente al centro nitreno reactivo o una reacción tipo retro-ene.

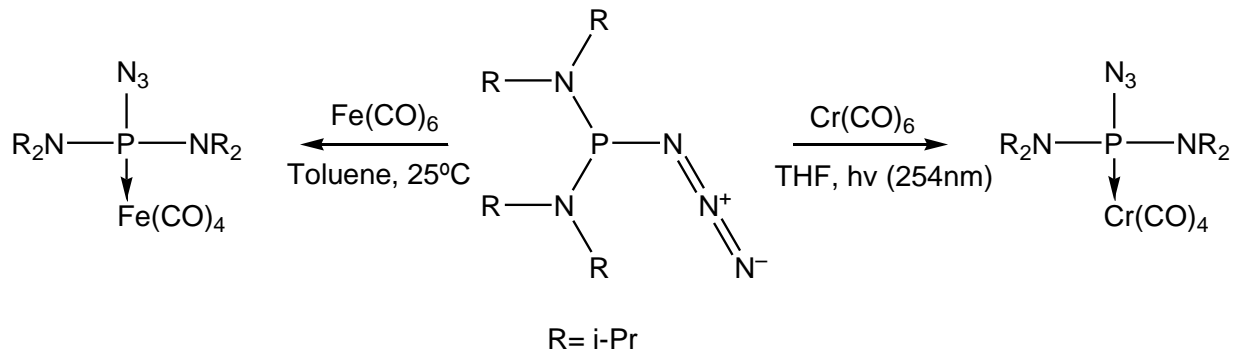


Esquema 1



Esquema 2

Finalmente, en 1995, Cowley y col.^[34] sintetizaron complejos de azidofosfina con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y con $\text{Cr}(\text{CO})_6$, se observó que los complejos formados fueron estables a la radiación UV (254nm) y no hubo evidencia alguna de la descomposición del grupo azido.



CAPITULO III

Objetivos

Objetivo general

Estudiar la reactividad de azidofosfinas como ligandos en complejos de Rodio

Objetivos específicos

- Sintetizar azidofosfinas con distintos sustituyentes.
- Sintetizar complejos de Rodio, empleando las azido fosfinas como ligando.
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas: IR, RMN-¹H, RMN-¹³C, RMN-³¹P, difracción de RX de monocristales.
- Estudiar la reactividad fotoquímica y térmica de las azidofosfinas empleadas en complejos de Rodio, en presencia reactivos que posean dobles y/o triples enlaces.

CAPITULO IV

Metodología Experimental

Por las características, inestabilidad al aire y al agua, característicos de esta familia de compuestos, todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de un gas inerte (Argón de Alta Pureza – AGA), trabajando con líneas de alto vacío y bajo las técnicas de Schlenk.

Material de Laboratorio:

- Línea de alto vacío.
- Balones de distintos volúmenes.
- Schlenks de distintos volúmenes.
- Reactores de alto vacío
- Jeringas
- Cánulas
- Agitadores magnéticos
- Papel de Filtro
- Tubos de RMN
- Tubos de RMN de cuarzo
- Sistemas de Destilación
- Plancha de agitación y calentamiento
- Manta de Calentamiento, Reostato.
- Lámpara de Mercurio(*UVP, Modelo UVGL-58 Handheld UV Lamp254/365nm UV*)
- Lámpara de Mercurio (*UVP, Modelo B-100 A Black-RayLongwave 365nm*)
- Fotoreactor Rayonet 16 Lámparas UVB
- Fotoreactor Rayonet 16 Lámparas UVC

Reactivos

- Solventes:¹Todos los solventes fueron secados y purificados, antes de su utilización de acuerdo a los procedimientos recomendados en la bibliografía ^[35]., en algunos casos fue necesario desgasificarlos.

THF(Sigma-Aldrich)

Éter de petróleo (Riedel de Haën)

Éter dietílico (Merck)

Diclorometano (Sigma-Aldrich)

Tolueno (Riedel de Haën)

Acetonitrilo (Honeywell)

Cloroformo (Aldrich)

Pentano (Sigma – Aldrich)

Hexano (Sigma -Aldrich)

- Tricloruro de Fósforo (PCl_3) (Aldrich)
- Diisopropilamina(Aldrich)
- Cloruro de tert-butilmagnesio(Aldrich)
- Azida Sódica (NaN_3)–(Eastman)
- $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (Strem Chemicals)
- $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (Strem Chemicals)
- Fenilacetileno
- Azobisisobutironitrilo (AIBN)

Determinación de datos espectroscópicos y estructurales.

Los espectro de IR, se registraron en un equipo IR-FT Nicolet IS10 perteneciente al Centro de Química del IVIC, utilizando pastillas de KBr o mediante película líquida sobre un soporte de KBr.

Se utilizan las siguientes abreviaturas para las intensidades de las bandas:

vs : muy fuerte

s: fuerte

m: media

w: débiles

vw : muy débiles

Por su parte los espectros de RMN ^{31}P , ^{13}C y ^1H , se registraron en el equipo BRUKER AVANCE, 300MHz del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del IVIC. Utilizando como referencia interna tetrametilsilano (TMS) y los desplazamientos químicos vienen dados en ppm hacia campos bajos de la señal del TMS. Los solventes vienen especificados en cada espectro.

Se utilizan las siguientes abreviaturas:

s: singlete

d: doblete

t: triplete

c: cuarteto

q: quinteto

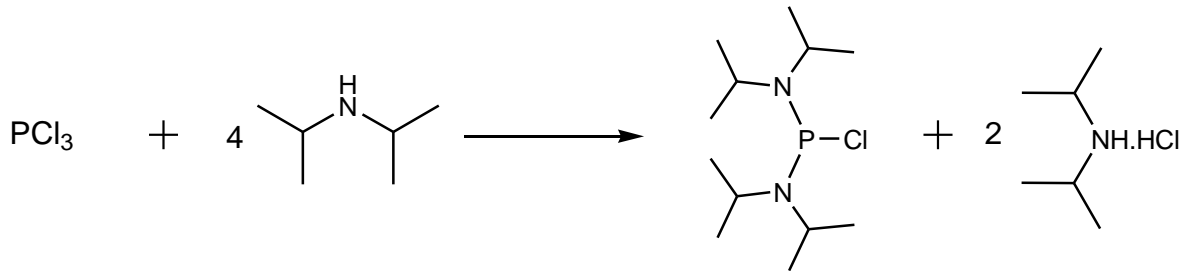
m: multiplete

dd: doblete de doblete

Por su parte las estructuras de difracción de Rayos X de monocristales reportados fueron analizados en Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales del IVIC. Los datos de intensidad se registraron a temperatura ambiente en un difractómetro de cuatro círculos *Rigaku AFC-7S* equipado con un detector de área Mercury-CCD y con radiación de Mo K_{α} ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) monocromatizada por un cristal de grafito. La resolución de los datos se realizó a través del programa *CrystalStructure*, luego de la corrección de las intensidades por factores físicos y geométricos, tales como: factor de Lorentz, polarización, absorción. Luego se procedió al cálculo de los factores de estructura con sus desviaciones estándar y se promediaron las reflexiones equivalentes. Estos datos se utilizan para obtener la solución de la estructura. Para la resolución estructural se utilizaron los programas *SIR-92*³⁶ y *SHELXTL-PLUS*.³⁷ Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinado por completo la matriz de mínimos cuadrados en F^2 . Para determinar los parámetros estructurales importantes tales como distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, planos moleculares, etc. se utilizó el programa *PLATON*.⁵⁷

SINTESIS

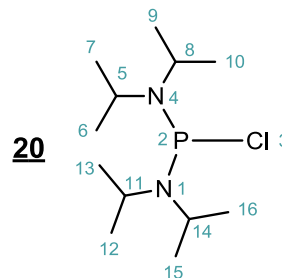
a) Síntesis de clorobis(diisopropilamino)fosfina^[38]



Procedimiento

En primer lugar se purificó diisopropilamina, mediante destilación recogiéndose sobre NaOH, seguidamente se preparó una solución con 151,70g (1,49mol) de diisopropilamina en 250mL de tolueno. Luego en un balón de 2 litros de tres bocas, provisto con una entrada de argón, un embudo de adición con un brazo ecualizador de presión, y un agitador mecánico se colocaron 51,47g (0,37mol) de PCl_3 y 500mL de tolueno. La solución de diisopropilamina en tolueno fue colocada en el embudo de adición, y la misma fue adicionada al PCl_3 durante 60 min en agitación constante y manteniendo una temperatura de 20°C durante la adición y a medida que transcurría la reacción se observó la aparición de un precipitado blanco, después de finalizada la adición se llevó la reacción a reflujo durante 2 horas. La mezcla de reacción fue filtrada y se realizaron lavados con tolueno al sólido blanco formado. Por último se eliminó el solvente por destilación al vacío. El sólido formado fue lavado con acetonitrilo dando como resultado un sólido blanco. Rendimiento: 85%

Datos Espectroscópicos



Los datos espectroscópicos obtenidos corresponden a los reportados en la bibliografía [38]

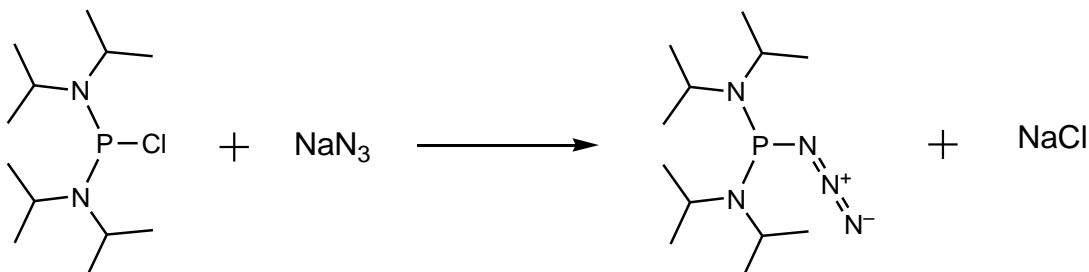
Tabla 3. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto **20** en CDCl_3 .

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	Asignación
139,72	s	P-2

Tabla 4. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **20** en CDCl_3 .

δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	Asignación
1,17	24H	dd	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
3,63	4H	m	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

b) Síntesis de azidobis(diisopropilamino)fosfina



Procedimiento

La síntesis fue realizada bajo una modificación del procedimiento reportado en [31] en el que en un balón de 250mL de una boca provisto de una entrada de argón y previamente secado bajo alto vacío y calentamiento, se pesaron 10,00g (0.037mol) de clorobis(diisopropilamino)fosfina y 2,68g (0.041mol) de azida de sodio (NaN₃), seguidamente se agregó 150mL de una mezcla de tolueno-acetonitrilo (2:1) y se dejó la mezcla en agitación por 24h con un regulador de presión. Una vez finalizada la reacción, la mezcla de reacción fué filtrada y el solvente fue eliminado en vacío. Seguidamente, se agregaron 50mL de acetonitrilo y se guardo el balón en un congelador a -10°C formándose un solido blanco que se filtró y se resguardo bajo argón a baja temperatura. Rendimiento: 68%

Datos Espectroscópicos

Los datos espectroscópicos obtenidos corresponden a los reportados en la bibliografía^[39]

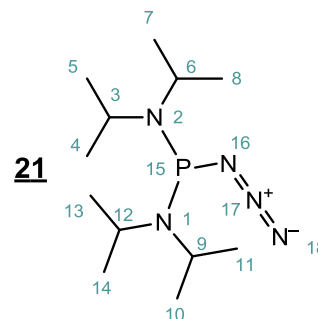


Tabla 5. Espectro de IR para el compuesto **21** en pastilla de KBr

cm ⁻¹	Intensidad	Asignación
2100	vs	-N ₃

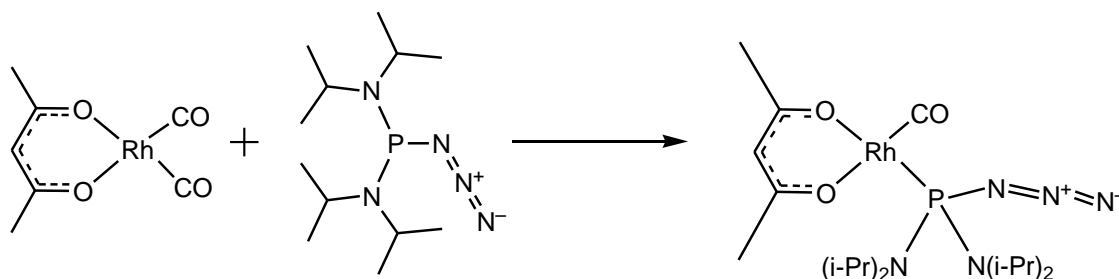
Tabla 6. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto **21** en CDCl_3

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	Asignación
106,72	s	P-15

Tabla 7. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **21** en CDCl_3

δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	Asignación
1,16	24H	dd	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
3,48	4H	m	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

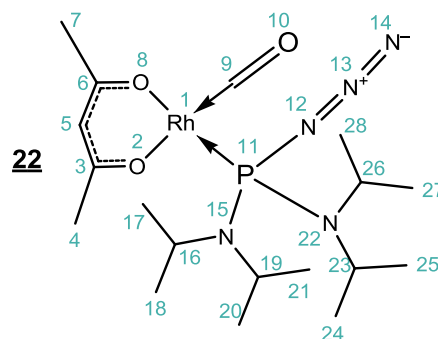
c) Síntesis de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr})_2\text{N}_3\text{P})$



Procedimiento

En un reactor de alto vacío, previamente evacuado y secado por calentamiento en vacío se colocaron en recamaras distintas: 0,500g (1,9mmol) de $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ junto a un agitador magnético y 0,526g (1,9mmol) de azidobis(diisopropilamino)fosfina cada una en 20mL de diclorometano previamente desgasificado. La recamara conteniendo el complejo metálico fue llevada a -78°C y seguidamente se agregó la solución conteniendo la fosfina correspondiente se mantuvo a -78°C por 10min y luego se dejó

llegar a temperatura ambiente (25°C) manteniendo la agitación por 2h. La solución fue concentrada y el producto obtenido cristalizó en 3mL de diclorometano a -20°C. Rendimiento: 92%



Datos Espectroscópicos

Tabla 8. Espectro de IR para el compuesto **22** en pastilla de KBr

cm ⁻¹	Intensidad	Asignación
3000-2850	vs	C _{sp3} -H
2132,29	vs	-N ₃
1973,46	vs	(C=O)
1582,05 y 1517,86	vs	(C=O) β-dicetona

Tabla 9. Espectro de RMN ³¹P para el compuesto **22** en CDCl₃

δ(ppm)	Multiplicidad	J _{Rh-P} (Hz)	Asignación
131,315	d	233,3187	P-11

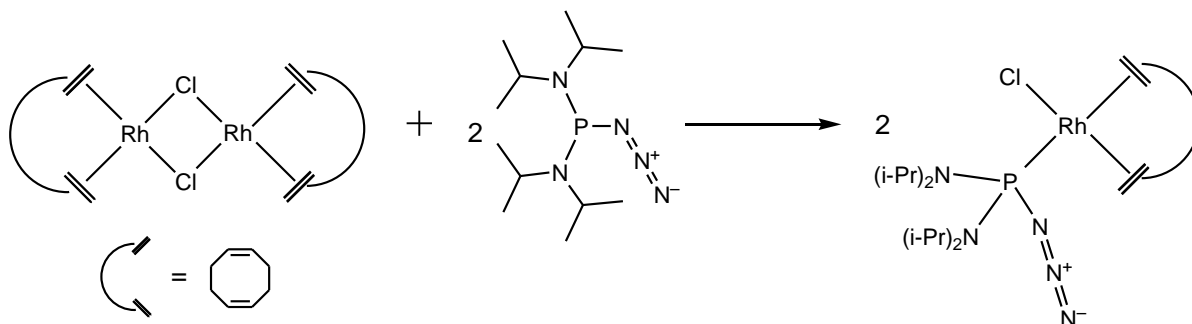
Tabla 10. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **22** en CDCl_3

δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	Asignación
1,34	24H	Dd	$-\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$
1,89	3H	S	$\text{CH}_3\text{-acac}$
2,04	3H	S	$\text{CH}_3\text{-acac}$
4,09	4H	M	$-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$
5,45	1H	S	$(\text{C}=\text{O})\underline{\text{CH}}(\text{C}=\text{O})$

Tabla 11. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **22** en CDCl_3

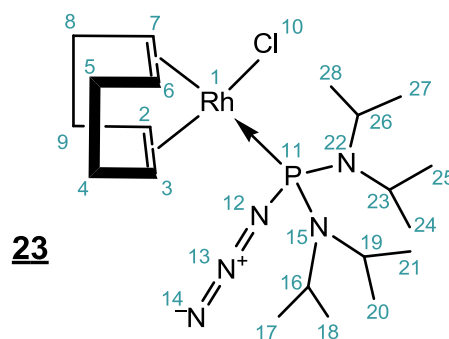
δ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	Asignación
189,13	dd	$^1J_{\text{Rh-C}}=78,12$ $^2J_{\text{P-C}}=27,28$	$(\underline{\text{C}}\text{O})$
188,06	s	-	$(\underline{\text{C}}=\text{O})\text{-acac}$
185,39	s	-	$(\underline{\text{C}}=\text{O})\text{-acac}$
100,89	s	-	$(\text{C}=\text{O})\underline{\text{CH}}(\text{C}=\text{O})$
47,27	d	$^2J_{\text{P-C}}=10,13$	$\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_3$
27,67	d	-	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$
26,40	s	-	$\underline{\text{C}}\text{H}_3$
24,35	d	$^3J_{\text{C-P}}=2,91$	$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
23,63	d	$^3J_{\text{C-P}}=1,58$	$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$

d) Síntesis de Rh(COD)(Cl)((i-Pr)₂N₃P)



Procedimiento

En un reactor de alto vacío, previamente evacuado y secado por calentamiento en vacío se colocaron en recamaras distintas: 0,500g (1,014mmol) de [Rh(μ-Cl)(COD)]₂ junto a un agitador magnético y 0,554g (2,028mmol) de azidobis(diisopropilamino)fosfina cada una en 20mL de diclorometano previamente desgasificado. La recamara conteniendo el complejo metálico fue llevada a -78°C y seguidamente se agregó la solución conteniendo la fosfina correspondiente, se mantuvo a -78°C por 10min y luego se dejó llegar a temperatura ambiente (25°C) manteniendo la agitación por 2h. La solución fue concentrada y el producto obtenido cristalizó por difusión de 10mL de hexano en 3mL de diclorometano a -10°C. Seguidamente se mantuvo la solución a -20°C. Rendimiento: 70%



butilmagnesio (t-BuMgCl). En el embudo de adición se colocó una solución de 50g (0.363mol) de tricloruro de fósforo (PCl_3) en 250mL de éter dietílico. Se enfrió el balón de reacción a -10°C y se inició la adición del PCl_3 (gota a gota) durante 1h. Al culminar la adición la reacción se llevó a reflujo durante 15h. La solución obtenida se filtró del precipitado formado, y se realizaron lavados con éter dietílico. Seguidamente se eliminó el solvente por destilación y el compuesto fue purificado por destilación a presión reducida. Rendimiento: 60%.

Datos Espectroscópicos

Los datos espectroscópicos obtenidos corresponden a los reportados en la bibliografía:

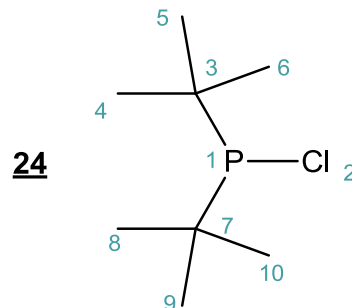


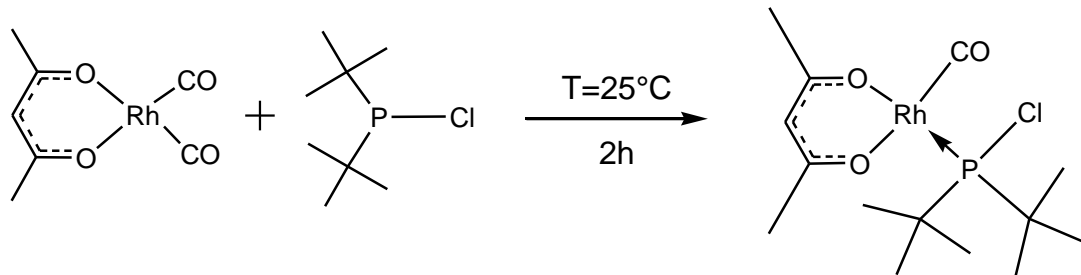
Tabla 14. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto **24** en CDCl_3

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	Asignación
147,51	s	P-1

Tabla 15. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **24** en CDCl_3

δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	J (Hz)	Asignación
1,16	18H	d	$^3J_{\text{H-P}}=12,18$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

f) Síntesis de Rh(acac)(CO)(t-Bu₂PCl)



Procedimiento

En un reactor de alto vacío, previamente evacuado y secado por calentamiento en vacío se colocaron en recamaras distintas: 0,500g (1,9mmol) de Rh(CO)₂(acac) junto a un agitador magnético y 0,347g (1,9mmol) de cloroditert-butilfosfina cada una en 20mL de diclorometano previamente desgasificado. La recámara conteniendo el complejo metálico fue llevada a -78°C y seguidamente se agregó la solución conteniendo la fosfina correspondiente se mantuvo a -78°C por 10min y luego se dejó llegar a temperatura ambiente (25°C) manteniendo la agitación por 2h. La solución fue concentrada y el sólido obtenido se guardó bajo atmosfera de argón. El producto obtenido no es estable en solución de CH₂Cl₂. Rendimiento: 95%

Datos Espectroscópicos

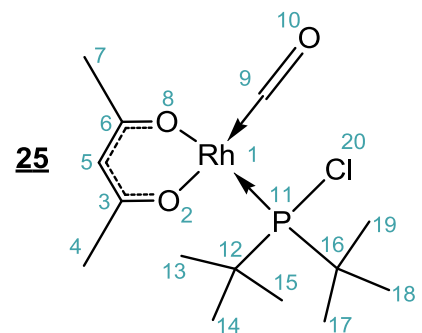


Tabla 16. Espectro de IR para el compuesto **25** en pastilla de KBr

cm^{-1}	Intensidad	Asignación
2948,10-	vs	$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$
1986,42	vs	(C=O)
1584,79 y 1520,96	vs	(C=O) β -dicetona

Tabla 17. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto **25** en CDCl_3

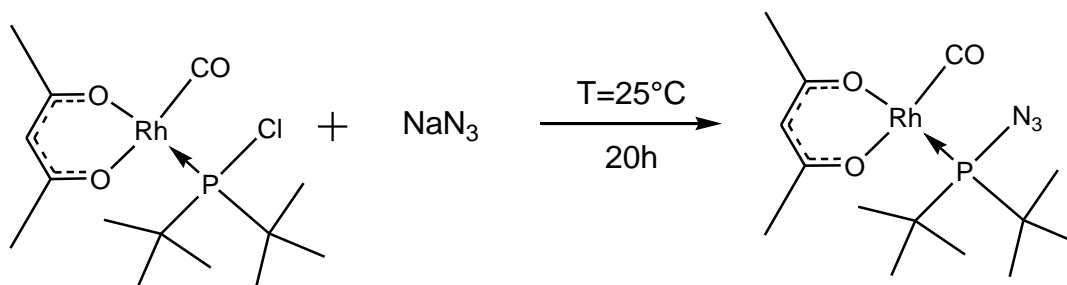
$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	$J_{\text{Rh-P}}(\text{Hz})$	Asignación
185,45	d	198,01	P-11

Tabla 18. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **25** en CDCl_3

δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	Asignación
5,46	1H	s	(C=O) <u>CH</u> (C=O)
2,04	3H	s	<u>CH</u> ₃ -acac
1,88	3H	s	<u>CH</u> ₃ -acac
1,50	9H	s	C(<u>CH</u> ₃) ₃
1,45	9H	s	C(<u>CH</u> ₃) ₃

Tabla 19. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **25** en CDCl_3

δ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	Asignación
189,32	dd	$^1J_{\text{Rh-C}}=76,17$ $^2J_{\text{P-C}}=23,04$	(<u>C</u> O)
187,70	s	-	(<u>C</u> =O) _{-acac}
184,97	s	-	(<u>C</u> =O) _{-acac}
100,79	d	$^3J_{\text{Rh-C}}=2,47$	(C=O) <u>C</u> H(C=O)
42,36	dd	$^1J_{\text{P-C}}=$ $^2J_{\text{Rh-C}}=2,106$	<u>C</u> (CH ₃) ₃
28,78	d	$^2J_{\text{Rh-C}}=6,47$	<u>C</u> (CH ₃) ₃
27,52	d	$^3J_{\text{Rh-C}}=5,41$	CH ₃ -acac
26,87	d	-	CH ₃ -acac

g) Síntesis de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{t-Bu}_2\text{PN}_3)$ *Procedimiento*

En un reactor de alto vacío, previamente evacuado y secado por calentamiento en vacío se colocaron en recamaras distintas: 0,500g (1,215mmol) de

Rh(acac)(CO)(tBu₂PCl) junto a un agitador magnético y 86,9mg (1,336mmol) de azida de sodio (NaN₃) cada una en 20mL de acetonitrilo previamente desgasificado. La recámara conteniendo el complejo metálico fue llevada a -78°C y seguidamente se agregó la solución conteniendo la NaN₃. Se mantuvo a -78°C por 10min y luego se dejó llegar a temperatura ambiente (25°C) manteniendo la agitación por 20h. La solución fue concentrada y se obtuvo un aceite de color oscuro.

Datos Espectroscópicos

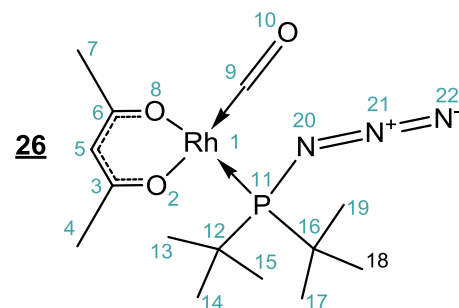


Tabla 20. Espectro de IR para el compuesto 26 en película líquida sobre un soporte de KBr

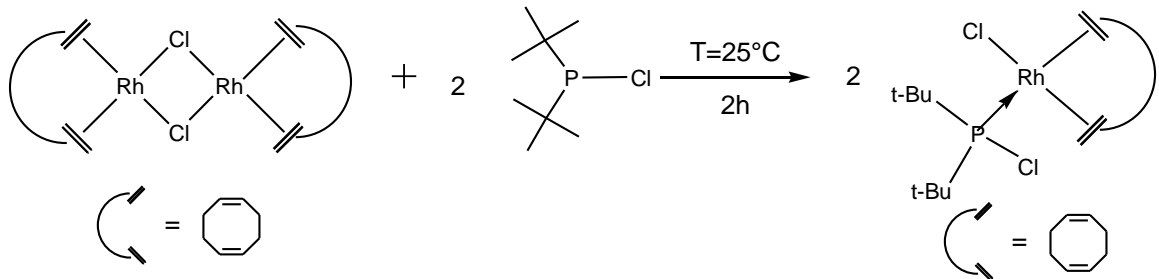
cm ⁻¹	Intensidad	Asignación
2133,78	vs	-N ₃
1974,80	vs	C=O

(Nota: Espectro realizado sobre el crudo de reacción)

Tabla 21. Espectro de RMN ³¹P para el compuesto **26** en CDCl₃

δ(ppm)	Multiplicidad	J _{Rh-P} (Hz)	Asignación
161,65	d	272,7404	P-11

h) Síntesis de Rh(COD)(Cl)(t-Bu₂PCl)



Procedimiento

En un reactor de alto vacío, previamente evacuado y secado por calentamiento en vacío se colocaron en recamaras distintas: 0,500g (1,014mmol) de [Rh(μ-Cl)(COD)]₂ junto a un agitador magnético y 0,366g (2,028mmol) de cloroditert-butilfosfina, cada una en 20mL de diclorometano previamente desgasificado. La recamara conteniendo el complejo metálico fue llevada a -78°C y seguidamente se agregó la solución conteniendo la fosfina correspondiente, se mantuvo a -78°C por 10min y luego se dejó llegar a temperatura ambiente (25°C) manteniendo la agitación por 2h. La solución fue concentrada y el producto obtenido cristalizó por difusión de 10mL de hexano en 3mL de diclorometano a -10°C. Seguidamente se mantuvo la solución a -20°C. Rendimiento: 90%.

Datos Espectroscópicos

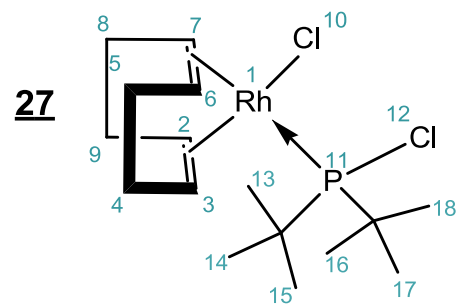


Tabla 22. Espectro de IR para el compuesto **27** en pastila de KBr

cm^{-1}	Intensidad	Asignación
2939,16-2827,55	vs	Csp ³ -H
1625,86	m	(C=C)

Tabla 23. Espectro de RMN ³¹P para el compuesto **27** en CDCl₃

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	$J_{\text{Rh-P}}(\text{Hz})$	Asignación
182,0979	d	167,8573	P-11

Tabla 24. Espectro de RMN ¹H para el compuesto **27** en CDCl₃

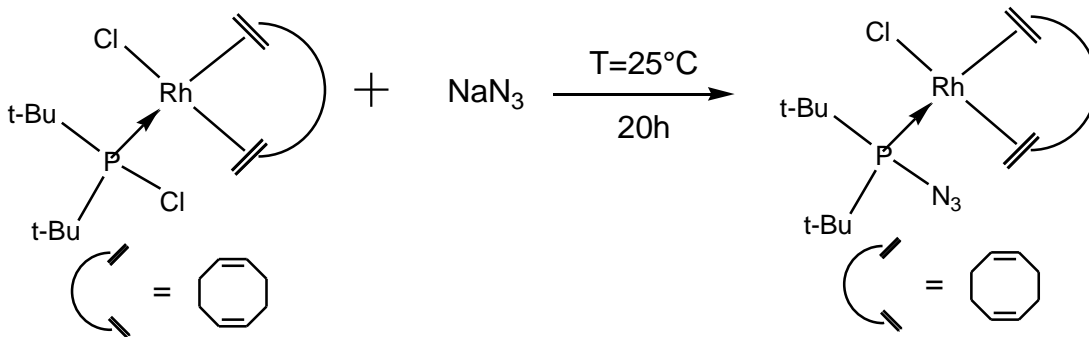
δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	Asignación
5,34	2H	m	CH=CH-COD
3,63	2H	m	CH=CH-COD
2,36	4H	m	CH ₂ -COD
2,02	4H	m	CH ₂ -COD
1,47	18H	dd	C(CH ₃) ₃

Tabla 25. Espectro de RMN ¹³C para el compuesto **27** en CDCl₃

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
106,13	dd	C=C
74,72	d	C=C
43,05	t	<u>C</u> (CH ₃) ₃

32,66	d	-CH ₂ -COD
29,24	d	<u>C(CH₃)₃</u>
28,74	d	-CH ₂ -COD

i) Síntesis de Rh(COD)(Cl)(t-Bu₂N₃P)



Procedimiento

En un reactor de alto vacío, previamente evacuado y secado por calentamiento en vacío se colocaron en recamaras distintas: 0,500g (1,17mmol) de Rh(COD)(Cl)(tBu₂PCl) junto a un agitador magnético y 83,7mg (1,29mmol) de azida de sodio (NaN₃), cada una en 20mL de acetonitrilo previamente desgasificado. La recamara conteniendo el complejo metálico fue llevada a -78°C y seguidamente se agregó la solución conteniendo la NaN₃, se mantuvo a -78°C por 10min y luego se dejó llegar a temperatura ambiente (25°C) manteniendo la agitación por 20h. La solución fue concentrada y el producto obtenido cristalizó en una solución de 5mL de acetonitrilo. Seguidamente se mantuvo la solución a -20°C. Rendimiento: 85%

Datos Espectroscópicos

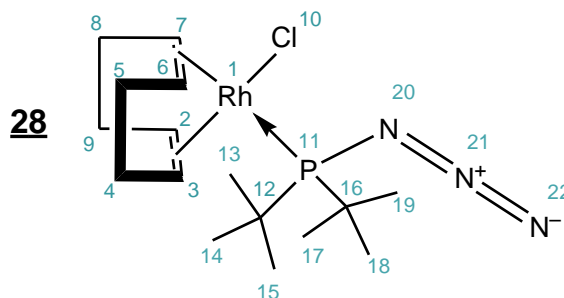


Tabla 26. Espectro de IR para el compuesto **28** en pastilla de KBr

cm^{-1}	Intensidad	Asignación
2119	vs	$-\text{N}_3$

Tabla 27. Espectro de RMN ^{31}P para el compuesto **28** en CDCl_3

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	$J_{\text{Rh-P}}(\text{Hz})$	Asignación
139,53	d	166,9825	P-11

Tabla 28. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **28** en CDCl_3

δ (ppm)	Integral	Multiplicidad	Asignación
5,36	2H	m	$\text{CH}=\text{CH}$
3,93	2H	m	$\text{CH}=\text{CH}$
2,37	4H	m	$\text{CH}_2\text{-COD}$
2,03	4H	m	$\text{CH}_2\text{-COD}$
1,55	9H	s	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

1,50	9H	s	$C(\underline{CH}_3)_3$
------	----	---	-------------------------

Tabla 29 Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **28** en $CDCl_3$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
106,66	dd	C=C
70,75	d	C=C
42,50	d	$\underline{C}(\text{CH}_3)_3$
33,12	d	-CH ₂ -COD
29,47	d	$C(\underline{CH}_3)_3$
28,50	d	-CH ₂ -COD

ESTUDIO DE REACTIVIDAD

Fotólisis y/o termólisis de $[Rh(\text{acac})(CO)(i\text{-Pr}_2N)_2PN_3]$

a) En ausencia de un doble y/o triple enlace

Se pesaron 50mg de $[Rh(\text{acac})(CO)(i\text{-Pr}_2N)_2PN_3]$ en un tubo de RMN de cuarzo, al que se le colocaron 0,50mL de Tolueno- d_8 desgasificado por corriente de argón y se tapó con un septum de tubo de RMN. Seguidamente se adaptó un sistema igualador de presión por medio de una aguja en el septum y se colocó en irradiación la muestra. La reacción se inició con 72horas de irradiación empleando una lámpara de mercurio UVP 254nm. Luego de la reacción se observó la señal correspondiente al reactivo de partida y es un grupo de señales complejas a campos más altos que no fue posible identificar.

A continuación, se empleó otra lámpara de mayor potencia, Lámpara de Mercurio UVP, Modelo B-100 A Blak-Ray Longwave 365nm, tiempo de exposición 8 horas. Obteniendo como resultado nuevamente una mezcla de compuestos en el que el mayoritario sigue siendo el reactante mientras que las señales a campos bajos siguen sin poder ser identificadas

Con el fin de descartar cualquier otro aspecto que pudiese estar ligado a las lámparas, se empleó un Fotoreactor Rayonet 16 Lámparas UVB, y luego Fotoreactor Rayonet 16 Lámparas UVC, ambas con un tiempo de exposición de 8 horas, obteniendo en ambos casos como resultado, en una señal mayoritaria correspondiente al reactivo de partida y la formación de una mayor proporción del compuesto a campos altos

b) En presencia de cantidades estequiométricas de fenilacetileno

Se pesaron 50mg de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3]$ en un tubo de RMN de cuarzo, al que se le colocaron 0,50mL de Tolueno- d_8 desgasificado por corriente de argón y 11,5mg de fenilacetileno, se tapó con un septum de tubo de RMN y seguidamente se adaptó un sistema igualador de presión por medio de una aguja en el septum y se colocó en irradiación la muestra. La reacción se inició con 72 horas de irradiación empleando una en primer lugar una lámpara de mercurio UVP 254nm., luego se empleó otra lámpara de mayor potencia, Lámpara de Mercurio UVP, Modelo B-100 A Blak-Ray Longwave 365nm y en ninguno de los dos casos se observó un resultado distinto a la señal de la fosfina de partida

Finalmente para descartar cualquier otro aspecto que pudiese estar ligado a las lámparas, se empleó un Fotoreactores Rayonet 16 Lámparas UVB, con un tiempo de exposición de 8 horas y sin embargo no se obtuvo algún resultado diferente al antes observado.

c) En presencia de cantidades catalíticas de AIBN

Se pesaron 50mg de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3]$ en un tubo de RMN de cuarzo, al que se le colocaron 0,50mL de Tolueno- d_8 desgasificado por corriente de argón y 15% de AIBN, se tapó con un septum de tubo de RMN y seguidamente se adaptó un sistema igualador de presión por medio de una aguja en el septum y se colocó en irradiación la muestra. El resultado tanto para la reacción de irradiación con una lámpara de mercurio UVP 254nm (72 horas) como para la lámpara de mayor potencia, Lámpara de Mercurio UVP, Modelo B-100 A Blak-RayLongwave 365nm (8 horas), fue la señal del complejo de partida y la aparición de un grupo de señales a campos más altos, de difícil elucidación.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

La obtención de las fosfinas de interés se llevo a cabo sin inconvenientes utilizando procedimientos experimentales previamente reportados en la literatura ^[31] ^[38], exceptuando el correspondiente a la azidobis(diisopropilamino)fosfina en el que se aplicó una modificación del procedimiento reportado ^[31] ya que la destilación a presión reducida recomendada para la purificación de la misma, disminuía en gran proporción el rendimiento.

Debido a la inestabilidad de la azidoditerbutilfosfina a temperatura ambiente, era necesario la preparación de la azida una vez coordinada la clorofosfina, se planteó una nueva ruta sintética de los compuestos **28** y **26** a partir de la clorofosfina correspondiente, con el fin de evitar la descomposición de la azida.

Por otro lado, la síntesis de los complejos metálicos a partir de los precursores $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]$, se realizaron a partir de cantidades estequiométricas del complejo y el ligando de interés, empleando 2 horas de agitación para dar por terminada la reacción. Luego de la evaporación del solvente, la mayoría de los compuestos fueron obtenidos como sólidos que iban de coloración amarilla a anaranjada intensa, correspondientes a la formación cuantitativa de los complejos de monofosfina de Rodio (I). En el caso de las reacciones en las que fue necesaria una sustitución nucleofílica sobre el ligando coordinado, la reacción requirió de un tiempo de reacción mayor (20 horas) posiblemente por efectos estéricos y aspectos de solubilidad de NaN_3 .

Para la síntesis del complejo **23** se pudo observar desde un principio, que la reacción no era completa y que cierta proporción de la fosfina de partida permanecía presente al final de la reacción, independientemente de las condiciones de reacción utilizadas (variación de tiempos y estequiometría de la reacción). De esta mezcla pudieron ser

obtenidos cristales que fueron analizados por difracción de RX para corroborar la estructura propuesta. El espectro de RMN ^{31}P realizado a los cristales obtenidos, empleando como solvente CDCl_3 , presentó nuevamente la señal correspondiente a la fosfina de partida, la cual siguió presentándose en el espectro aun cuando se realizó la recrystalización de los cristales previamente obtenidos y se cambió el solvente de análisis por tolueno- d_8 con un resultado análogo, lo que sugeriría la existencia de un equilibrio entre el complejo formado y la fosfina libre, que sale del alcance del presente trabajo y debería ser estudiado posteriormente.

En la síntesis del complejo **26** se obtuvo un aceite de color pardo, que no fue posible cristalizar en una variedad de solventes que incluye Éter Dietílico, Hexano, Pentano y acetonitrilo incluso a -20°C .

Los complejos obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas tales como IR-FT, RMN ^{31}P , ^1H y ^{13}C . La data compilada a continuación corresponde a algunos de los datos relevantes para los complejos sintetizados y en su mayoría identificados:

Tabla 30. Valores importantes de RMN ^{31}P e IR-FT.

	$\delta^{31}\text{P}(\text{ppm})$	$^1\text{J}_{\text{P-Rh}}(\text{Hz})$	IR(C=O) (cm^{-1})	IR(-N ₃)(cm^{-1})
22	131,32	233,32	1973,46	2132,29
23	124,00	211,86	-	2118,55
25	185,45	198,01	1986,42	-
26	161,65	272,74	1974,80	2133
27	182,098	167,86	-	-
28	139,53	166, 98	-	2119,07

Los datos presentados a continuación, corresponden a una serie de complejos de rodio a partir de fosfinas, sintetizadas en el Laboratorio de Físicoquímica Orgánica de IVIC, por Chacon y col. que permitirán realizar analogías con respecto a este tipo de especies.

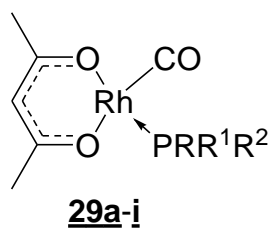


Tabla 31. Datos de $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) y $^1J_{\text{Rh-P}}$ obtenidos por Chacón y col. ⁴¹

29	R	R₁	R₂	$\delta^{31}\text{P}$(ppm)	$^1J_{\text{P-Rh}}$
A	tBu	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	56.3	170.3
B	tBu	CH ₂ CN	CH ₂ CN	61.9	174.5
C	Ph	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	35.82	172.2
D	Ph	CH ₂ CN	CH ₂ CN	39.57	188.1
E	Ph	Ph	CH ₂ CH=CH ₂	43.7	173.2
F	Ph	Ph	CH ₂ CN	45.0	178.6
G	iPr ₂ N	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	73.95	180.7
H	Ph	Ph	CH ₂ CH ₂ CN	46.0	174.0
I	tBu	tBu	CH ₂ CH ₂ CN	83.1	158.0

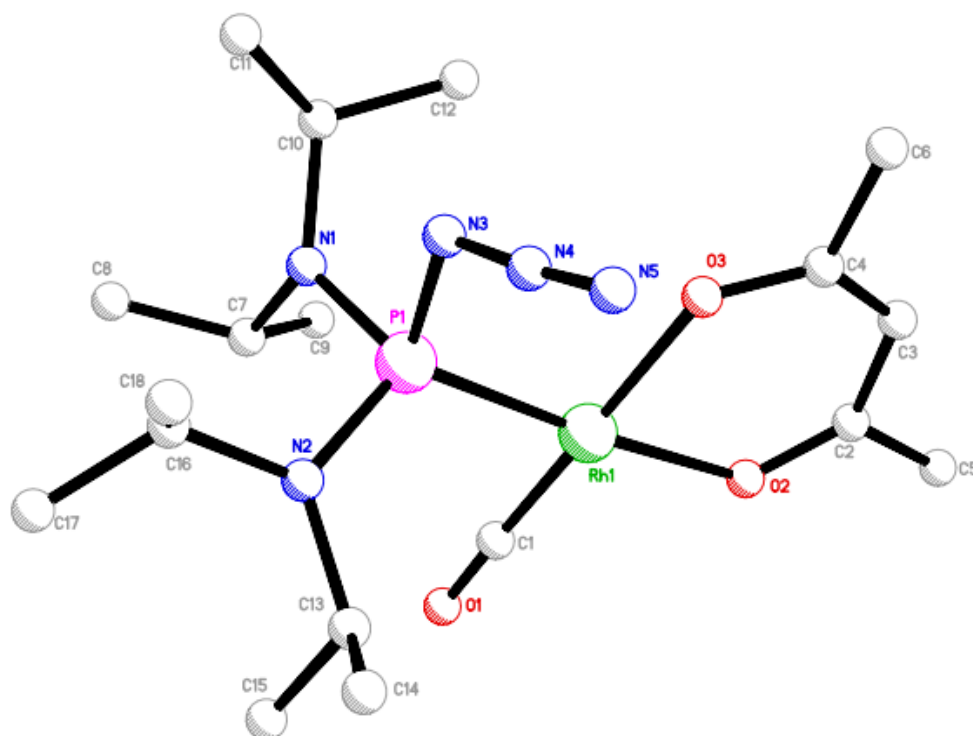
Analizando los desplazamientos químicos observados en RMN ³¹P, podemos observar que los complejos sintetizados presentan desplazamientos que están en acuerdo con lo generalmente observado para este tipo de complejos, es decir desplazamiento de las señales hacia campos bajos con respecto a la fosfina libre correspondiente. Sin embargo, los valores de las constantes de acoplamiento ¹J_{RhP} son bastante altos con

respecto a las comúnmente observadas para alquil fosfinas y se encuentran incluso sobre las obtenidas para derivados análogos de fosfinas con sustituyentes altamente electroattractores. Estas observaciones sugieren comportamientos electrónicos que deberán ser estudiados con mayor profundidad, pero que salen fuera del alcance del presente trabajo de grado.

Para aquellos complejos azidofosfino-sustituidos se observa que la banda correspondiente a N_3 oscila entre dos intervalos principales, 2132cm^{-1} , cuando se trata de complejos de (acac) y 2118cm^{-1} cuando se trata de complejos con 1,5-ciclooctadieno. Por otro lado, se puede observar la variación que ocurre en la frecuencia del (C=O) libre a medida que la sustitución sobre la clorofosfina se realiza, teniendo en cuenta que en el compuesto **25** el (C=O) presenta una mayor frecuencia y luego de la sustitución del Cl por el grupo N_3 , en el compuesto **26**, la frecuencia de vibración del (C=O) disminuye, reflejando esto la alta influencia que tienen los grupos sustituyentes sobre la capacidad de la fosfina de actuar como un grupo aceptor π .

Estructuras de Rayos X para 22, 24 y 27

Se obtuvieron las estructuras correspondientes a los complejos **22**, **24** y **27** por medio del análisis por difracción de Rayos X a los cristales de cada compuesto. Las estructuras obtenidas son mostradas en las figuras 3, 4 y 5, respectivamente. Luego de cada estructura, se tabulan algunos valores correspondientes a distancias de enlace y ángulos de mayor relevancia para la discusión.

Figura 3. Estructura cristalina del compuesto **22** [Rh(acac)(CO)((i-Pr₂N)₂(N₃)P)]Tabla 32. Principales distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto **22** [Rh(acac)(CO)((i-Pr₂N)₂(N₃)P)]

Átomos	Distancias de enlace	Átomos	Ángulos de enlace
Rh1-C1	1,782(11)	C1-Rh1-P1	91,6(3)
Rh1-O2	2,079(6)	C1-Rh1-O2	90,3(4)
Rh1-O3	2,034(6)	O3-Rh1-O2	89,0(3)
Rh1-P1	2,227(2)	O3-Rh1-P1	88,92(18)
P1-N1	1,671(7)	N4-N3-P1	117,7(6)
P1-N2	1,668(8)	N5-N4-N3	175,2(9)

P1-N3	1,729(7)		
N3-N4	1,226(11)		
N4-N5	1,140(12)		

Figura 4. Estructura cristalina del compuesto **23** [Rh(COD)(Cl)((i-Pr₂N)₂(N₃)P)]

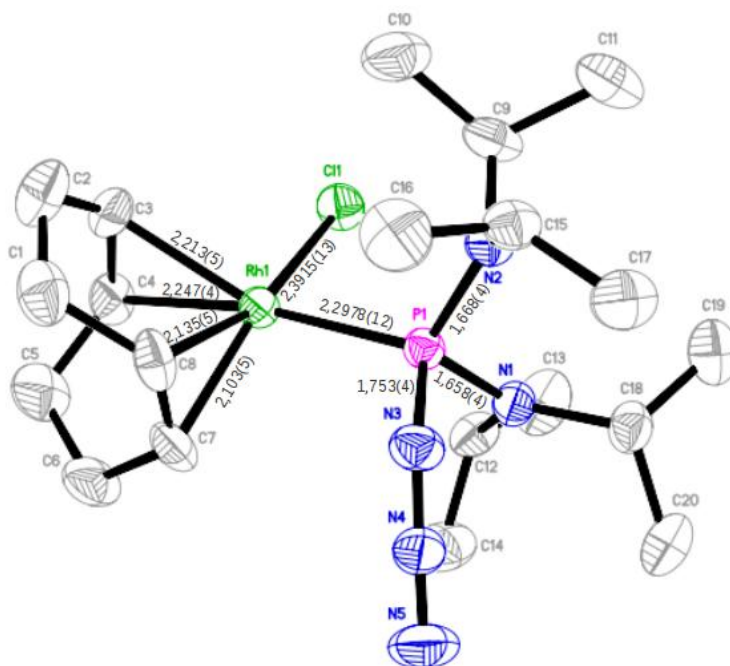


Tabla 33. Principales distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto **23** [Rh(COD)(Cl)((i-Pr₂N)₂(N₃)P)]

Átomos	Distancias de enlace	Átomos	Ángulos de enlace
Rh1-C7	2,103(5)	N4-N3-P1	119.7(4)
Rh1-C8	2,135(5)	N5-N4-N3	175.0(6)
Rh1-C3	2,213(5)	P1-Rh1-Cl1	94.42(4)
Rh1-C4	2,247(4)	C7-Rh1-P1	93.95(15)
Rh1-Cl1	2,3915(13)	C8-Rh1-P1	92.58(15)
Rh1-P1	2,2978(12)	C3-Rh1-P1	154.45(15)

P1-N1	1,658(4)	C4-Rh1-P1	169.49(16)
P1-N2	1,668(4)	C7-Rh1-Cl1	155.18(17)
P1-N3	1,753(4)	C8-Rh1-Cl1	163.02(17)
		C3-Rh1-Cl1	86.99(16)
		C4-Rh1-Cl1	87.37(16)
		C7-Rh1-C8	38.8(2)
		C7-Rh1-C3	95.3(2)
		C8-Rh1-C3	80.1(2)
		C7-Rh1-C4	80.4(2)
		C8-Rh1-C4	88.6(2)
		C3-Rh1-C4	35.9(2)

Se observa que la simetría alrededor del centro metálico es del tipo planar cuadrado distorsionado, debido al efecto que ejerce el grupo 1,5-ciclooctadieno sobre la geometría del mismo.

Figura 4. Estructura cristalina del compuesto **27** [Rh(COD)(Cl)(t-Bu₂PCl)]

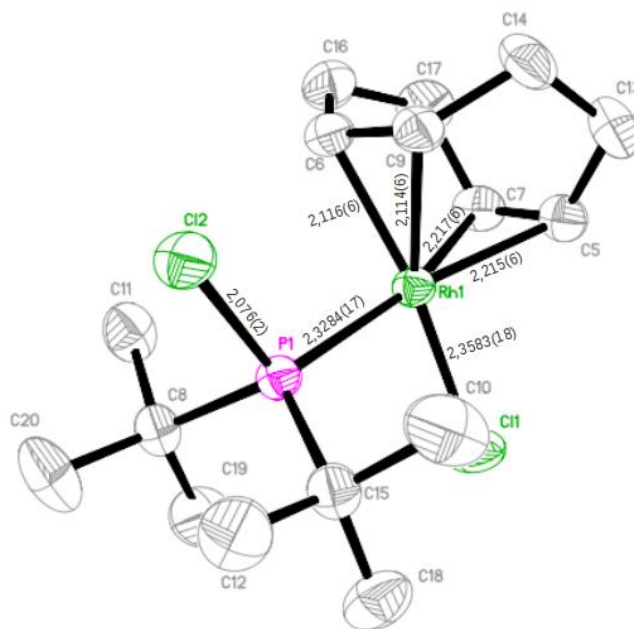


Tabla 34. Principales distancias de enlace y ángulos de enlace del compuesto **27** [Rh(COD)(Cl)(t-Bu₂PCl)]

Átomos	Distancias de enlace	Átomos	Ángulos de enlace
Rh1-C9	2,114(6)	P1-Rh1-Cl1	91,79(6)
Rh1-C6	2,116(6)	Cl2-P1-Rh1	111,77(8)
Rh1-C5	2,215(6)	C9-Rh1-P1	96,67(18)
Rh1-C7	2,217(6)	C6-Rh1-P1	92,18(18)
Rh1-P1	2,3284(17)	C5-Rh1-P1	164,44(18)
Rh1-Cl1	2,3583(18)	C7-Rh1-P1	159,64(19)
P1-Cl2	2,076(2)	C9-Rh1-Cl1	159,33(18)
		C6-Rh1-Cl1	160,54(18)
		C5-Rh1-Cl1	86,18(18)
		C7-Rh1-Cl1	89,42(18)
		C9-Rh1-C6	38,1(2)
		C9-Rh1-C5	80,6(2)
		C6-Rh1-C5	94,9(2)
		C9-Rh1-C7	89,1(3)
		C6-Rh1-C7	80,4(2)
		C5-Rh1-C7	35,9(2)
		C8 P1 C15	113.2(3)
		C8 P1 Cl2	99.8(2)
		C15 P1 Cl2	98.8(2)
		C8 P1 Rh1	113.5(2)
		C15 P1 Rh1	117.2(2)

En la estructura presentada se observa que la simetría alrededor del centro metálico es del tipo planar cuadrado, en la que el ligando 1,5-ciclooctadieno, presenta nuevamente una distorsión que elimina la simetría del ciclo.

Teniendo compuestos análogos a la estructura **22**, es posible realizar una comparación entre las distancias de enlace y los ángulos del complejo obtenido:

Tabla 35. Comparación de distancias de enlace de **22** con otros derivados análogos obtenidos en el laboratorio.

	29b	29a	29h	29i	22
Rh-P	2,2195 (12)	2,2387 (8)	2,2239(10)	2,273(2)	2,227(2)
Rh-O1	2,033 (3)	2,036 (2)	2,046 (2)	2,054(6)	2,034 (6)
Rh-O2	2,057 (3)	2,082 (2)	2,076 (2)	2,081(6)	2,079 (6)
Rh-C6	1,805 (4)	1,797 (4)	1,804 (4)	1,793(11)	1,782(11)

Estudios anteriores describen a una fosfina como buen aceptor π cuando presenta desplazamientos a campos bajos en ^{31}P , altas constantes de acoplamiento y distancias cortas en el enlace Rh-P y distancias mayores en el enlace Rh-CO, que además se refleja también en un incremento en la frecuencia de vibración del enlace C=O.

En la tabla 35 podemos observar que las diferentes distancias de enlace observadas en **22** son comparables a las observadas en otros análogos, sin embargo es necesario entender los efectos del tipo electrónico que están teniendo influencia sobre la constante de acoplamiento P-Rh. Se podría pensar que el efecto principal viene de la presencia del grupo azido, un grupo con características de resonancia marcada. Sin

embargo, es necesaria la comparación con compuestos análogos azidosustituídos para poder realizar un comparación de peso.

Tabla 36. Angulo de enlace para las estructuras análogas comparadas con las del complejo obtenido.

	<u>29b</u>	<u>29a</u>	<u>29h</u>	<u>29i</u>	<u>22</u>
O1-Rh-O2	89.79 (11)	88.03 (10)	89.22 (10)	88.5(3)	89,0(3)
O1-Rh-P	89.18 (9)	88.15 (7)	88.78 (7)	88.42(19)	88.92(18)
O2-Rh-C6	91.75 (16)	94.38 (13)	91.93 (14)	90.5(4)	90.3(4)
P-Rh-C6	89.32 (14)	89.44 (12)	90.00 (12)	92.6(3)	91,6(3)
O1-Rh-C6	177.99 (17)	177.45 (14)	177.18 (14)	177.3(4)	178.2(4)
O2-Rh-P	177.97 (9)	176.15 (7)	177.59 (7)	176.2(2)	175.1(2)

Igualmente, en la tabla 40, donde se reporta la comparación con los mismos análogos, no se observan diferencias significativas de los diferentes ángulos de enlace alrededor del centro metálico y los correspondientes al compuesto **22**.

Finalmente es posible realizar una comparación entre los azido compuestos obtenidos:

Tabla 37. Ángulos y distancias de enlace para los compuestos **22**, **23** y **27**

Ángulo	P1-Rh1-C11	N4-N3-P1	N5-N4-N3	Distancia de enlace Rh-P
<u>22</u>	91,6(3)	117,7(6)	175,2(9)	2,227(2)

<u>23</u>	91,79(6)	119.7(4)	175.0(6)	2,2978(12)
<u>27</u>	94,42(4)			2,3284(17)

Se observa una tendencia en cuanto a los ángulos de enlace con respecto al grupo azido y los ángulos con respecto al centro metálico, por otro lado se observa igualmente una tendencia en la distancia de enlace P-Rh para los complejos presentados, pudiendo notar una pequeña diferencia entre las distancias para los compuestos 23 y 27, en los que existe una diferencia entre los grupos R de la fosfina. Sin embargo, la data presentada no permite realizar conclusiones significativas sobre los efectos electrónicos que puedan justificar otras observaciones como lo son las constantes de acoplamiento.

El complejo **22** luego de ser irradiado bajo distintas condiciones de reacción en las que se variaron, longitud de onda de radiación, potencia de la lámpara y tiempo de exposición, mostró una estabilidad sorprendente, y luego de largos períodos de irradiación solo se observa la formación de un grupo de productos que no pudieron ser identificados pero que parecerían corresponder a productos de descomposición en los cuales se ha perdido el centro metálico.

Esta misma observación fue realizada incluso al irradiar en presencia de un generador de radicales libres como AIBN, lo cual nos lleva a la conclusión muy preliminar de que la presencia del rodio estabiliza el sistema de manera a que no absorbe la irradiación en las condiciones utilizadas en el laboratorio.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- La síntesis de la azidobis(diisopropilamino)fosfina se llevó a cabo con buenos rendimientos(85%).
- Fueron sintetizados los complejos de rodio, $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$ y $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$, a partir de las azidofosfinas obtenidas.
- La modificación de la ruta sintética para la obtención de los complejos con azidoditertbutilfosfina, se realizó de manera exitosa. Pasando por un complejo preliminar de ditertbutilclorofosfina
- Fueron sintetizados los complejos de azidoditertbutilfosfina, presentando cierta inestabilidad en las condiciones experimentales empleadas.
- Durante el trabajo realizado se pudieron obtener cristales correspondientes a los complejos 22, 24 y 27, pudiendo obtener la estructura de los mismos por medio de difracción de rayos X, permitiendo esto realizar comparaciones en cuanto a aspectos geométricos, que demuestran que los mismos a presentan un comportamiento comparable con compuestos análogos.
- El estudio de reactividad fotoquímica del $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$ a 254nm, con distintos tiempos de exposición y con lámparas de media y alta potencia, demostraron que el complejos en cuestión posee una sorprendente estabilidad.

RECOMENDACIONES

- Estudiar diferentes condiciones de reacción para encontrar alguna en la que el compuesto $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$ y sus compuestos análogos sean reactivos.
- Sintetizar nuevos complejos con distintas azidofosfinas, con el fin de observar y poder estudiar aspectos electrónicos y geométricos.
- Estudiar aspectos de estabilidad con respecto al complejo $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$
- Sintetizar complejos con distintos centros metálicos empleando azidofosfinas como ligando principal.

Referencias Bibliográficas

[1] Crabtree R. (2009) "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals".5ta Edición. New Jersey. Jonh Wiley & Sons Inc. Cap. 4. p. 99.

[2] Crabtree R. (2009) "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals".5ta Edición. New Jersey. Jonh Wiley & Sons Inc. Cap. 4. p. 99.

[3] Hartley F.R. (1990) "The Chemistry of Organophosphorus Compounds" Volumen 1. Jonh Wiley & Sons Inc. (1990) Cap. 1. pp. 1-2.

[4] Juang R. S., Lee S. H. (1994) "Extraction equilibrium of lead (II) from nitrate solutions with acidic organophosphorus compounds". Journal of Chemical Technology and Biotechnology.No 60. pp. 61-66.

[5] Kosolapoff G.M., Maier L. (1972) "Organic phosphorus compounds", Volumen 1, New York. Wiley-Interscience.p. ix.

[6] Murphy P. (2004) "Organophosphorus Reagents: A practical approach in chemistry" Oxford University Press. Cap.2. pp. 15.

[7] Tolman C.A. (1977) "Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis". Chemical Reviews. 77 (3) pp. 313-348.

[8] Murphy P. (2004) "Organophosphorus Reagents: A practical approach in chemistry" Oxford University Press. Cap.2. pp. 15.

[9] Reppe W., Sweckendiek W. J. (1948) "Cyclizing polymerization of acetylene. III. Benzene, benzene derivatives, and hydroaromatic compounds" *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. Vol. 560. pp. 104-116.

[10] Kosolapoff G.M., Maier L. (1972) "Organic phosphorus compounds", Volumen 1, New York. Wiley-Interscience. p x.

[11] King R.B., Sundaram P. M. (1984) "(Bisdialkylamino)Phosphines"; *Journal of Organic Chemistry*. 49. pp. 1784-1789.

[12] Tsao M., Platz M. (2003) "Photochemistry of Ortho, Ortho'Dialkyl Phenyl Azides", *Journal Of American Chemical Society*. 125. pp. 12014-12025.

[13] Scriven E.F., Turnbull K. (1988) "Azides: Their Preparation and Synthetic Uses"; *Chemical Reviews*. Vol 88. 2. pp. 298-360.

[14] Bräse S., Gil C., Knepper K., Zimmermann V. (2005) "Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds". *Angewandte Chemie International Edition*. Vol 44. 33. pp. 5188-5240.

[15] Scriven E.F., Turnbull K. (1988) "Azides: Their Preparation and Synthetic Uses"; *Chemical Reviews*. Vol 88. 2. pp. 298-360.

[16] Sigman M.E, Autrey T., Schuster G. B. (1988) "Aroylnitrenes with Singlet Ground States: Photochemistry of Acetyl-Substituted Aroyl and AryloxycarbonylAzides". *Journal of American Chemical Society*. 110. pp. 4297-4305.

-
- [17] McClelland R.A. (1996) "Flash Photolysis Generation and Reactivities of Carbenium Ions and Nitrenium Ions". *Tetrahedron*. Vol. 52.No. 20. pp. 6823-6858.
- [18] Wasserman. E, Smolinsky G., Yager W.A. (1964) "Electron Spin Resonance of Alkyl Nitrenes". *Journal of American Chemical Society*. 86. 3166-3167.
- [19] Budyka, M. F. (2007) "Photochemistry of Aromatic Azides and Nitrenes", *High Energy Chemistry*. Vol. 41.No. 3. pp. 176–187.
- [20] March J., Smith M. B. (2007) "March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure". 6ta Edición. John Wiley & Sons. Cap. 5. pp. 293-294.
- [21] Molinsky G., Feuer B. (1966) "Deoxygenation of Nitro Groups. The Question of Nitrene Formation". *Journal of Organic Chemistry*. Vol. 31. 11. pp. 3882-3884.
- [22] Hajós G., Riedl Z. (2009) "Ring Closures to Heterocycles via Nitrenes". *Current Organic Chemistry*. 13. pp. 791-809.
- [23] March J., Smith M. B. (2007) "March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure". 6ta Edición. John Wiley & Sons. Cap. 5, pp. 294-295
- [24] López, M. A. (1997) "Morfología y Propiedades de Termoplásticos Reforzados con Fibras Orgánicas Cortas. Efecto de la Modificación de la Interfase" (Tesis Doctoral – Universidad Complutense de Madrid), [En línea]. Disponible en: <http://eprints.ucm.es/tesis/19972000/X/0/X0044701.pdf>
- [25] Pearson W.H., Celebuski J. E., Poon Y., Dixon B. R., Glans, J. H. (1986) "Intramolecular Azide-Dienecycloadditions. An Approach to fused bicyclic 3-pyrrolines

based on a one-pot nitrene-dienecycloaddition equivalent". *Tetrahedron Letters*. Vol. 27.No. 52. pp. 6301-6304.

[26] Hajós G., Riedl Z. (2009) "Ring Closures to Heterocycles via Nitrenes". *Current Organic Chemistry*. 13. pp. 791-809.

[27] Trinquier, G. (1982) "Phosphinonitrene, Phosphazene and Aminophosphinidene, Structures and Stabilities". *Journal of American Chemical Society*. 104. pp. 6969-6977.

[28] Sicard G., Baceiredo A., Bertrand G., Majoral J. (1984) "First Evidence for an Intermediate Nitrilo- λ^5 -phosphane $P\equiv N$.". *Angewandte Chemie International Edition*. 23. No. 6. pp. 459-460.

[29] Baceiredo A., Bertrand G., Majoral J., Sicard G., Jaud J., Galy J. (1984) "Synthesis and Structure of the First Cyclodiphosphazene. Dimerization of a Phosponitrile $P\equiv N$ ". *Journal of American Chemical Society*. 106. pp. 6088-6089.

[30] Baceiredo A., Bertrand G., Majoral J., El Anba F., Manuel G. (1985) "Versatile Photochemical Behavior of Phosphorus Azides: Curtius-Type Rearrangement and Diverse Fates of α -Phosphorus Nitrenes". *Journal of American Chemical Society*. 107. pp. 3945-3949.

[31] Böske J., Niecke E., Ocando E., Majoral J., Bertrand G. (1986) "Phosponitriles: Versatile Intermediates" *Inorganic Chemistry*. Vol. 25.No. 16. pp. 2695-2698.

[32] Ocando E., Majid S., Majoral J., Baceiredo A., Bertrand G. (1985) "Azides of Heavier Main Group Elements: The Reluctance of Phosphine Azides to Undergo a Curtius-Type Rearrangement". *Polyhedron*. Vol. 4.No. 9. pp. 1667-1668.

[33] Alcaraz G., Baceiredo A., Dahan F., Bertrand G. (1994) " λ^5 -Phosponitriles- λ^3 -Phosphinonitrenes: Evidence for Nitrene-Lewis Acid Adduct", Journal of American Chemical Society. 116. pp. 1225-1229.

[34] Cowley A.H., Gabbai F.P., Bertrand G., Carrano C.J., Bond M. R. (1995) "Structural investigation into the surprising stability of free and complexed bis(amino)phosphine azides". Journal of Organometallic Chemistry. 493. pp. 95-99

[35] Perrin D. D., Armarego W.L.F. (1988) "Purification of Laboratory Chemicals". 3ra Edición. Pergamon Press.

[36] Altomare, A.; Gasparano, G.; Giacobazzo, C.; Guagliardi, A. *Sir92.J. Appl. Cryst.* (1993), 26, 343-350.

[37] Sheldrick, G. (1990) SHELXTL-PLUS revision 4.11V, SHELXTL-PLUS users manual, Siemens Analytical X-ray Inst. Inc., Madison WI, U.S.A.

[38] King R.B., Sundaram P. M. (1984) "(Bisdialkylamino)Phosphines", Journal of Organic Chemistry. 49, pp. 1784-1789.

[39] Hermann W.A. "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth". Vol. 3. p. 161

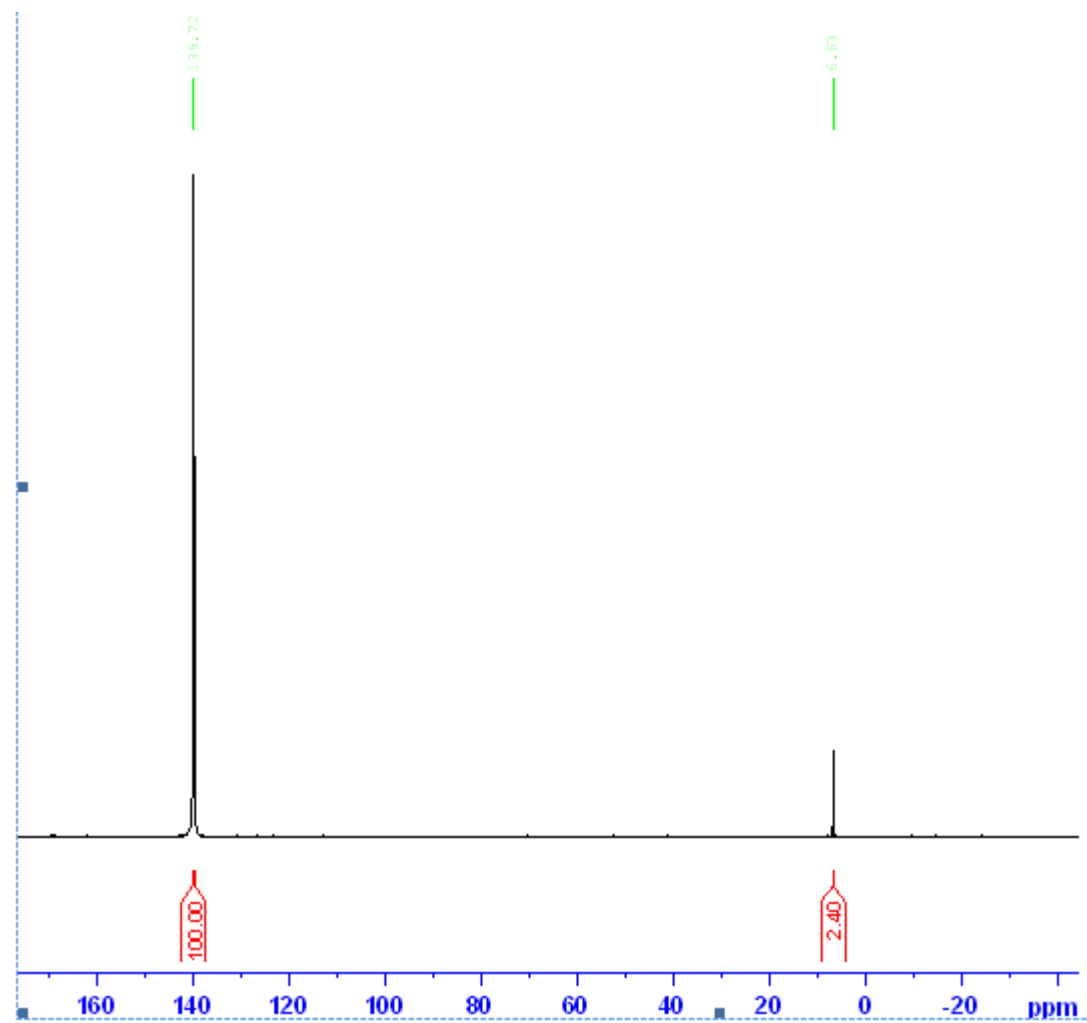
[40] Hermann W.A. "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth". Vol. 3. p. 85

[41] Chacón, G. Chemistry of transition-metal complexes containing functionalized phosphines. Part 3. § Synthesis, structure and catalytic activity of rhodium(I) complexes containing allyl and cyanoalkyl-phosphines. Laboratorio de FisicoQuimica Organica, IVIC.

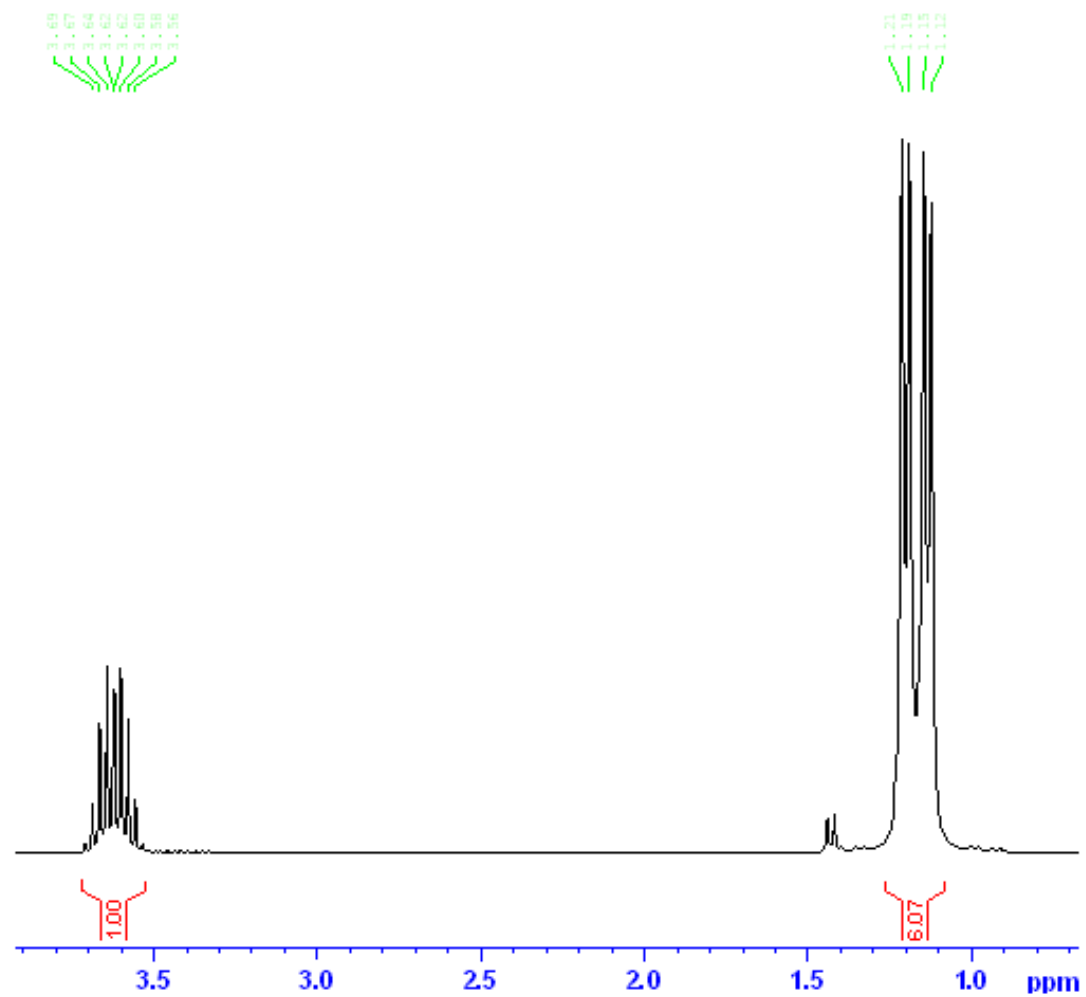


ANEXOS

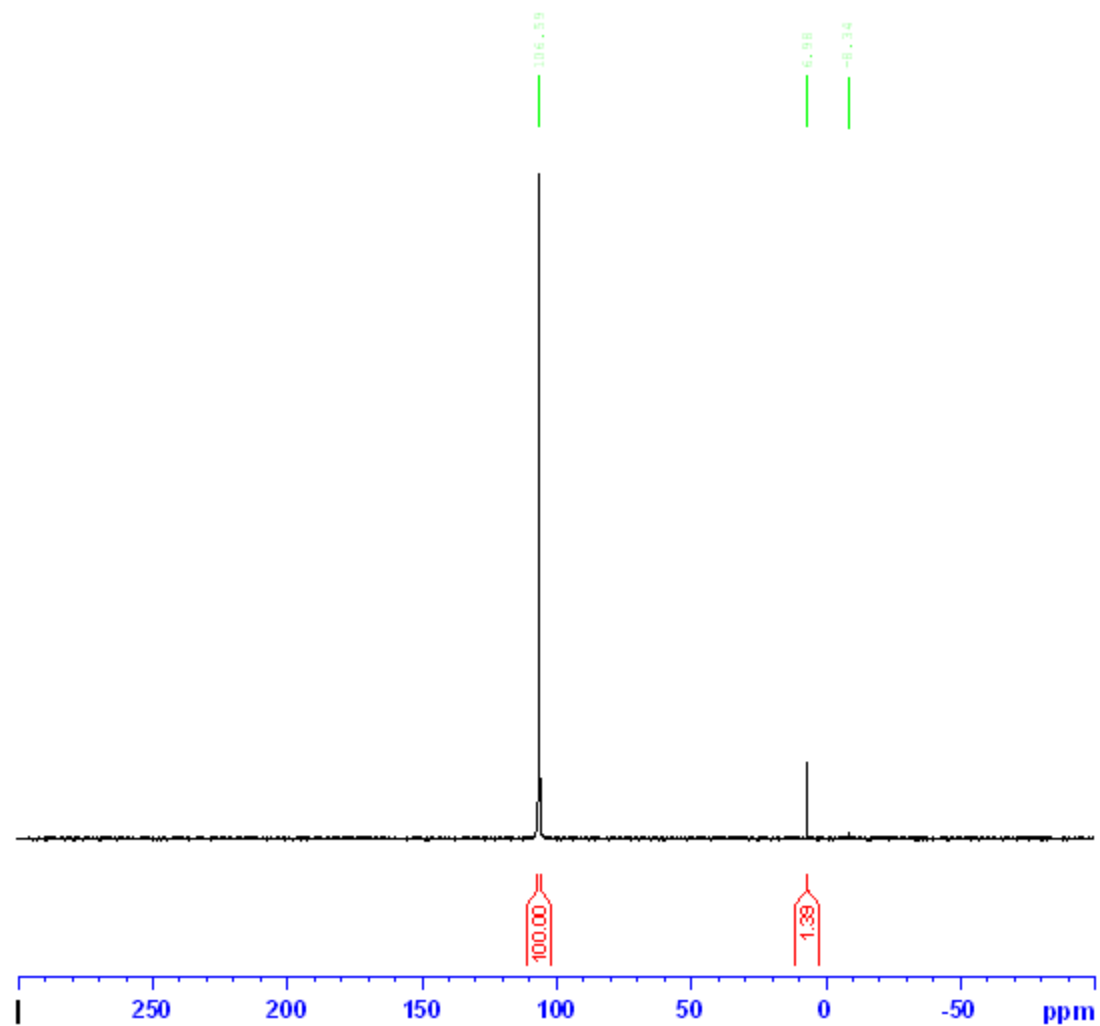
Espectro 1. RMN ^{31}P en CDCl_3 para $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PCl}$ (20)



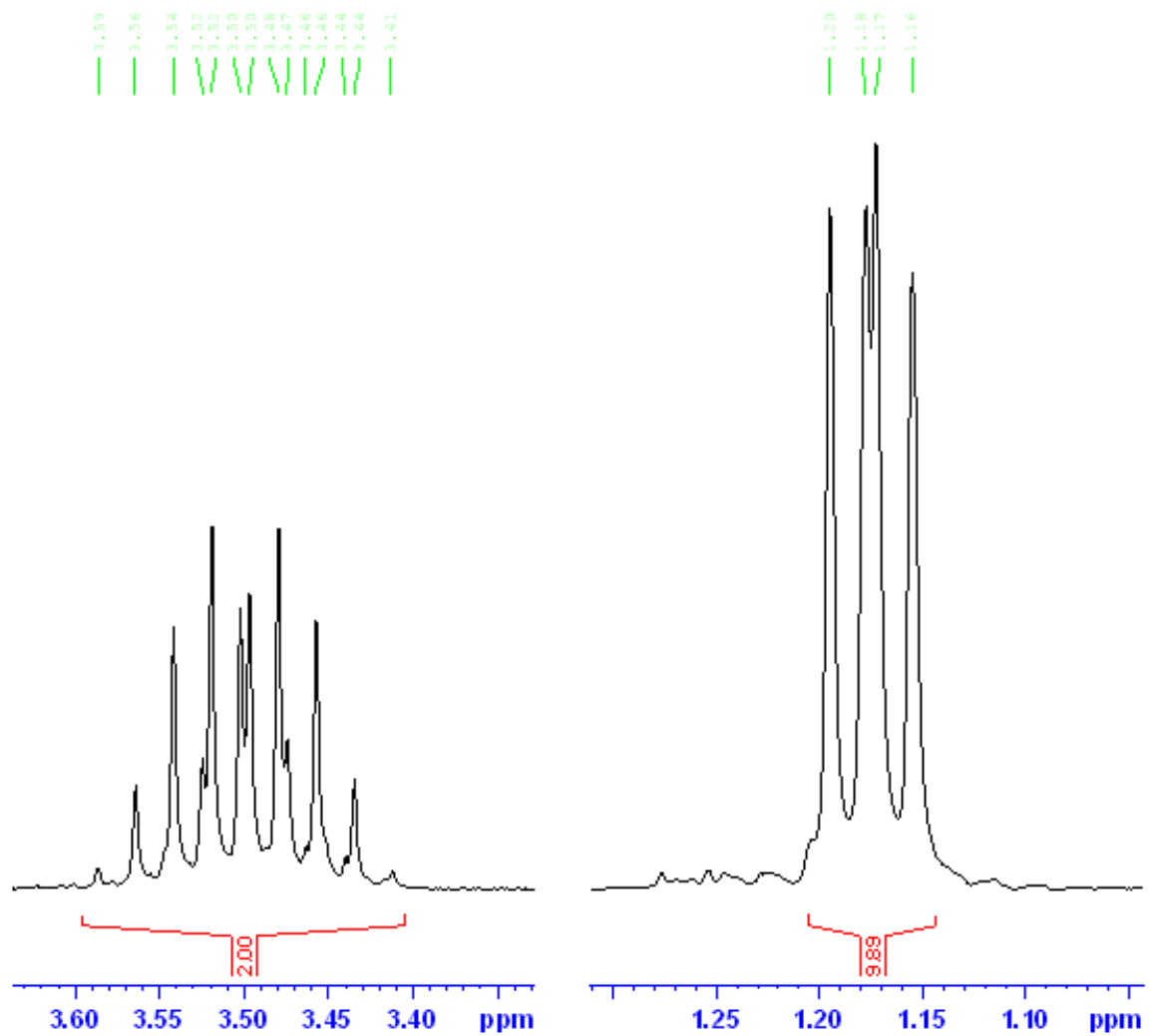
Espectro 2. RMN ^1H en CDCl_3 para $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PCI}$



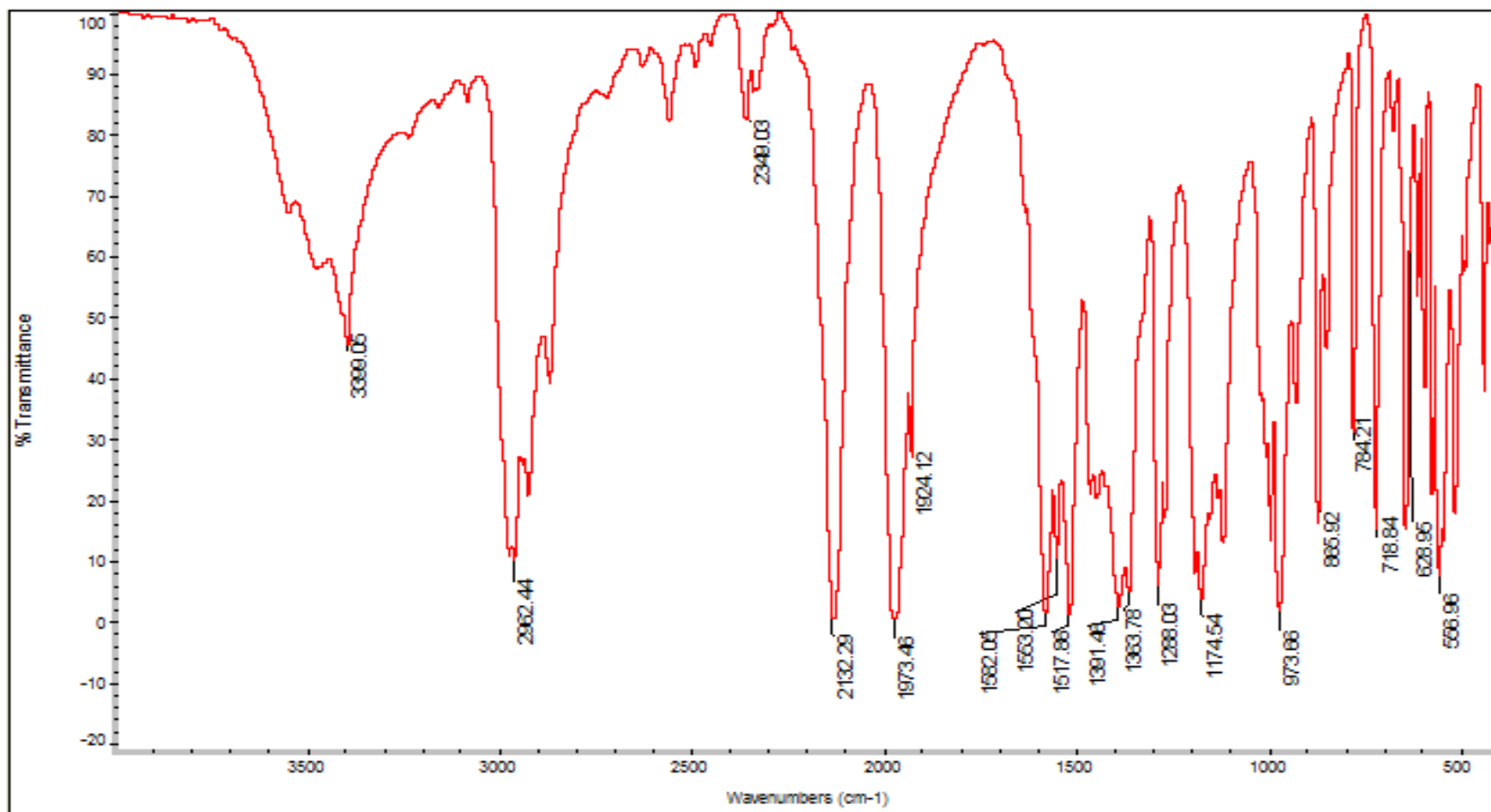
Espectro 3. RMN ^{31}P en CDCl_3 para $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3$



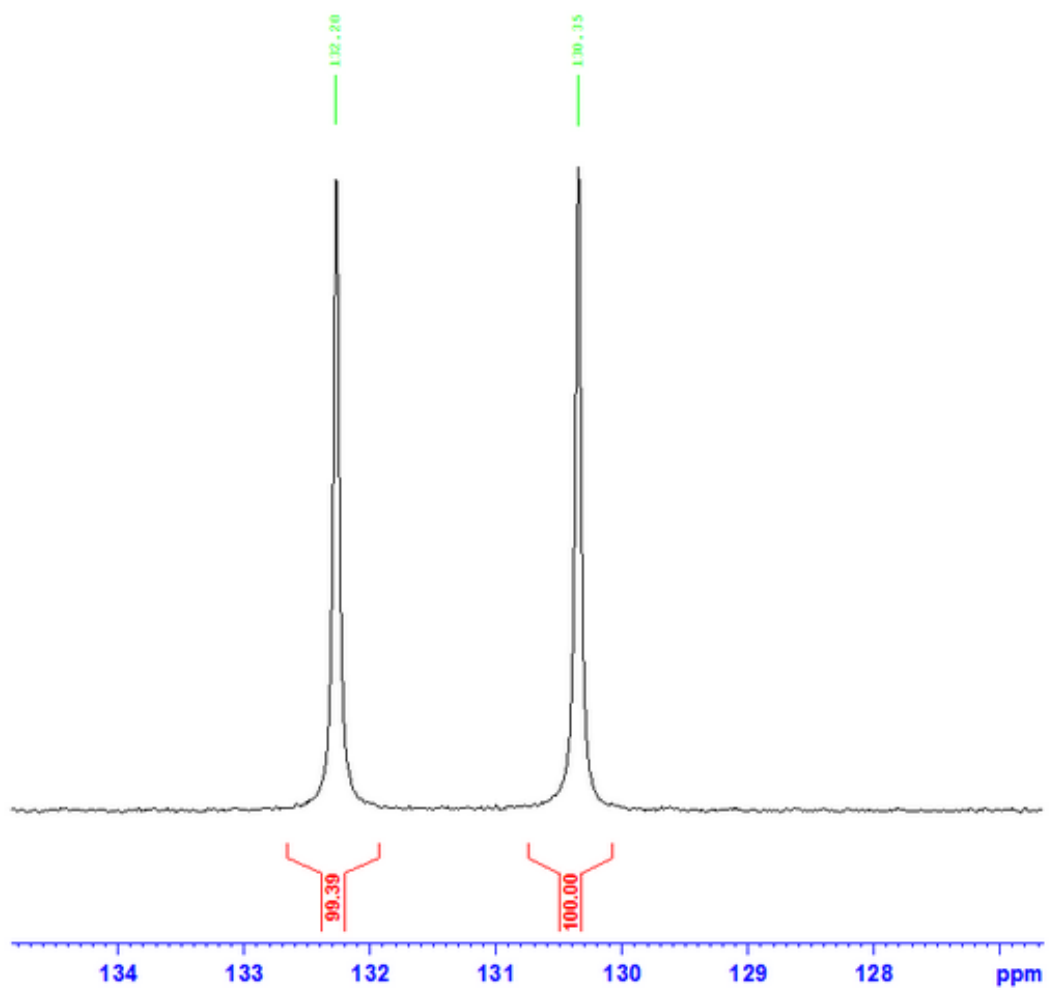
Espectro 4. RMN ^1H en CDCl_3 para $(i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PCI}$



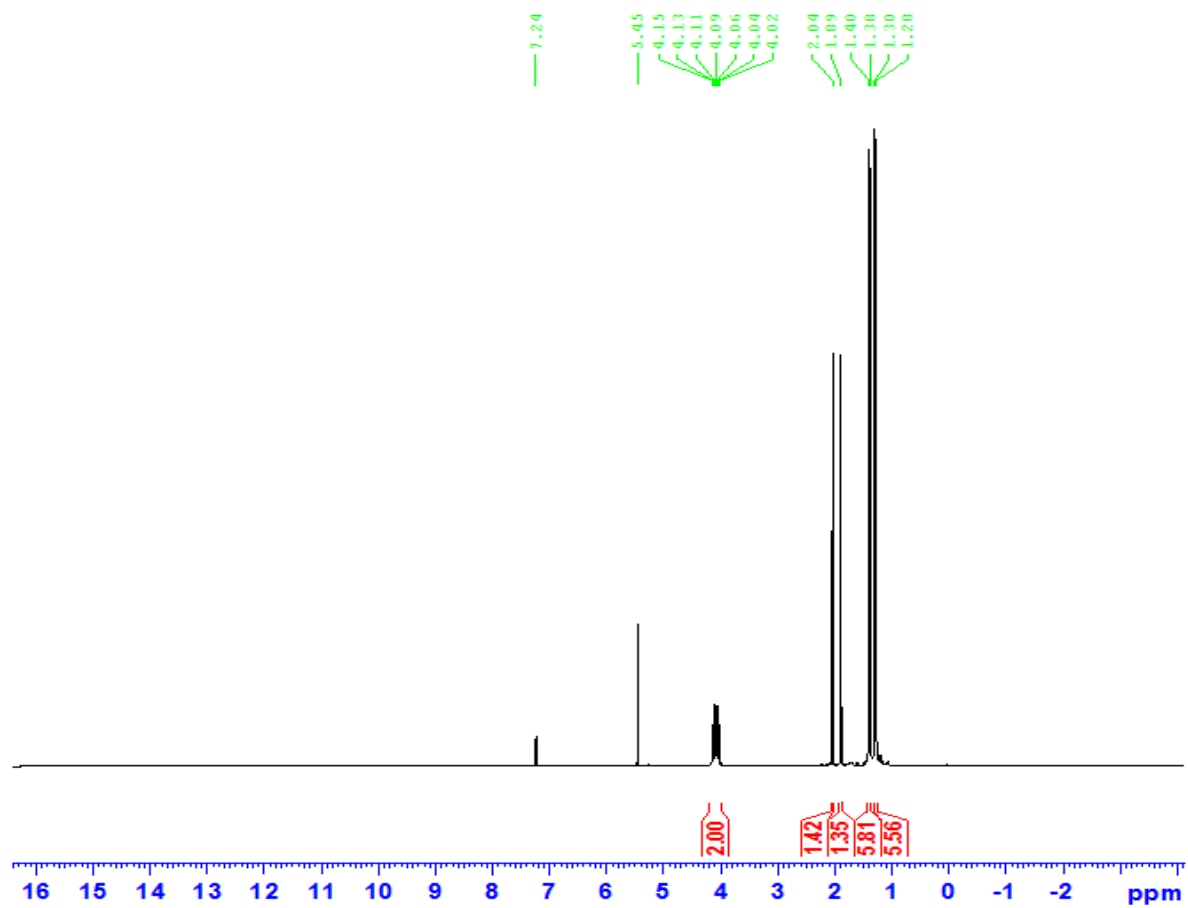
Espectro 5. IR para Rh(acac)(CO)((i-Pr₂N)₂PN₃) en Pastilla de KBr



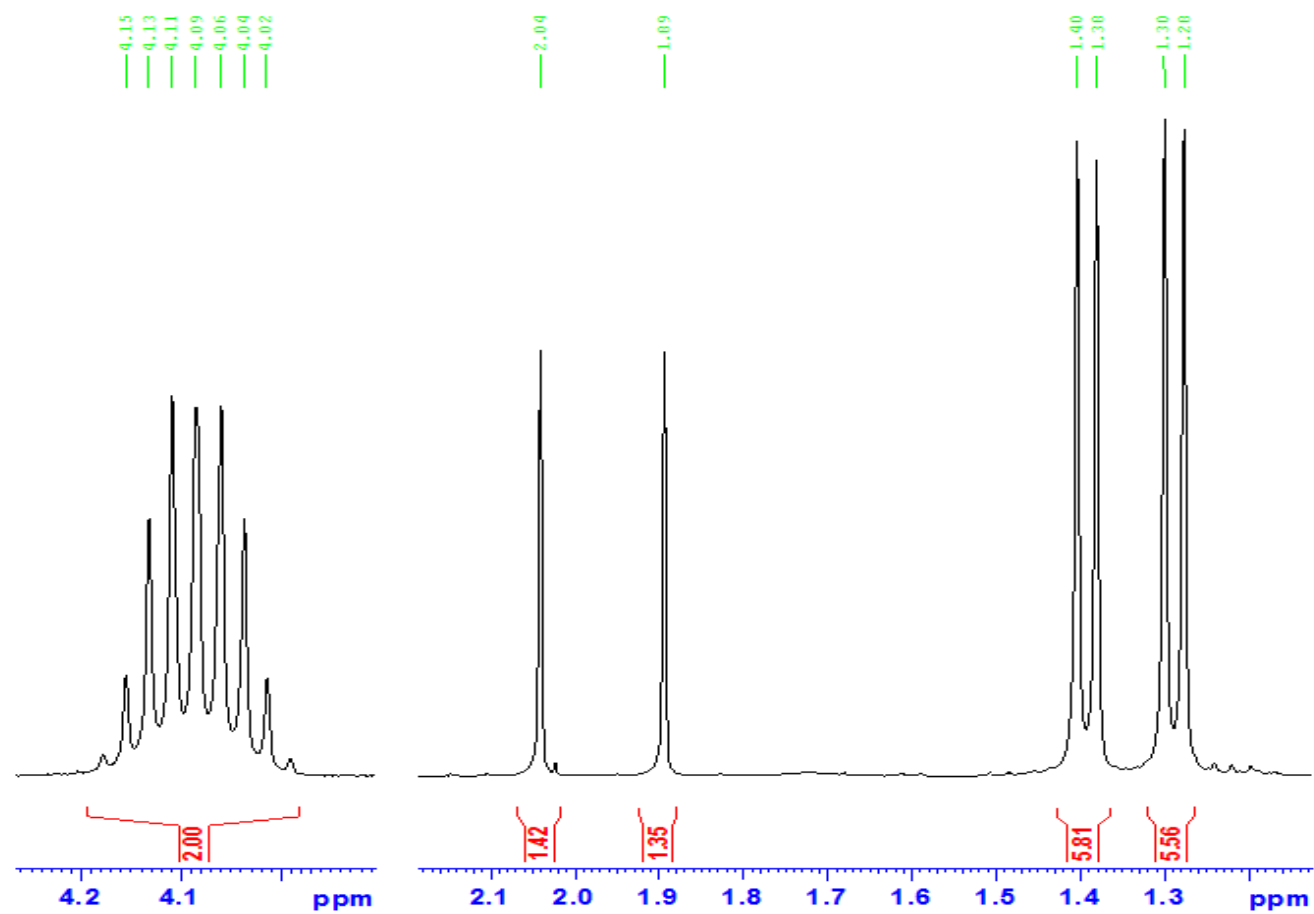
Espectro 6. RMN ^{31}P en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$



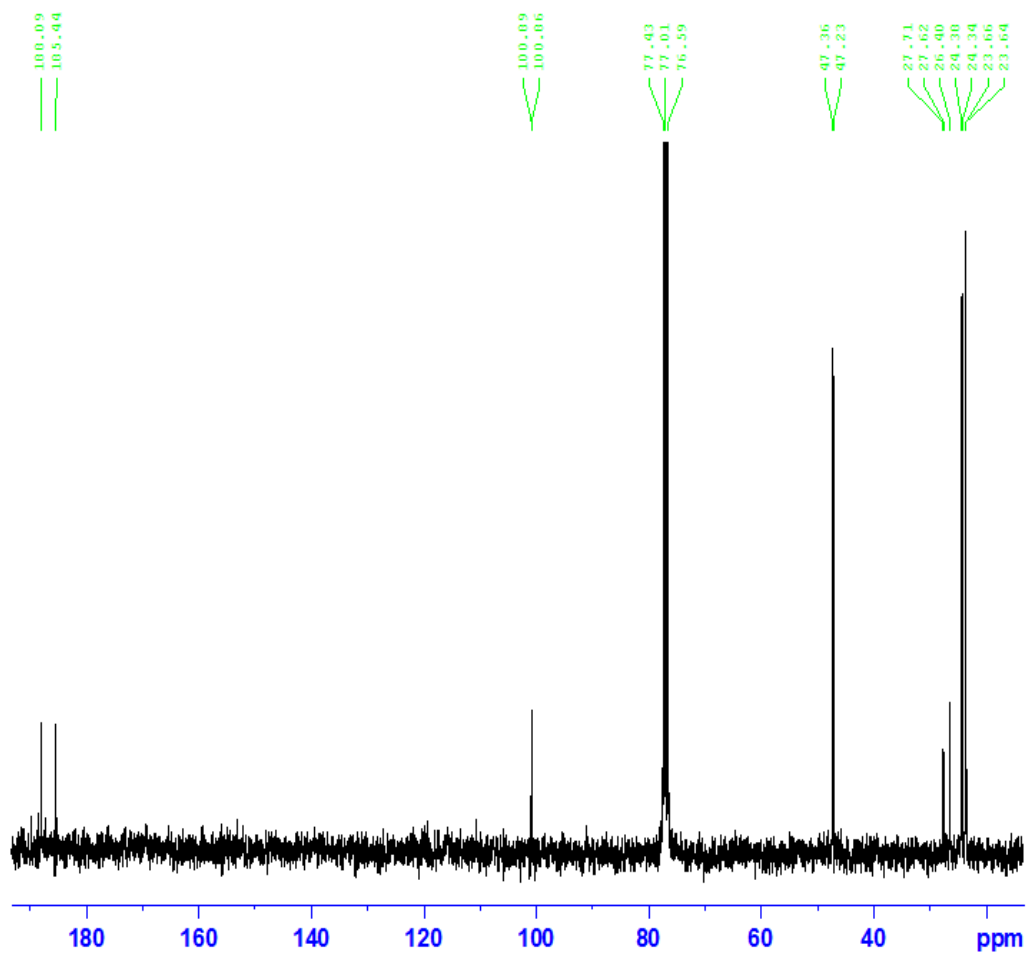
Espectro 7. RMN ^1H en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$



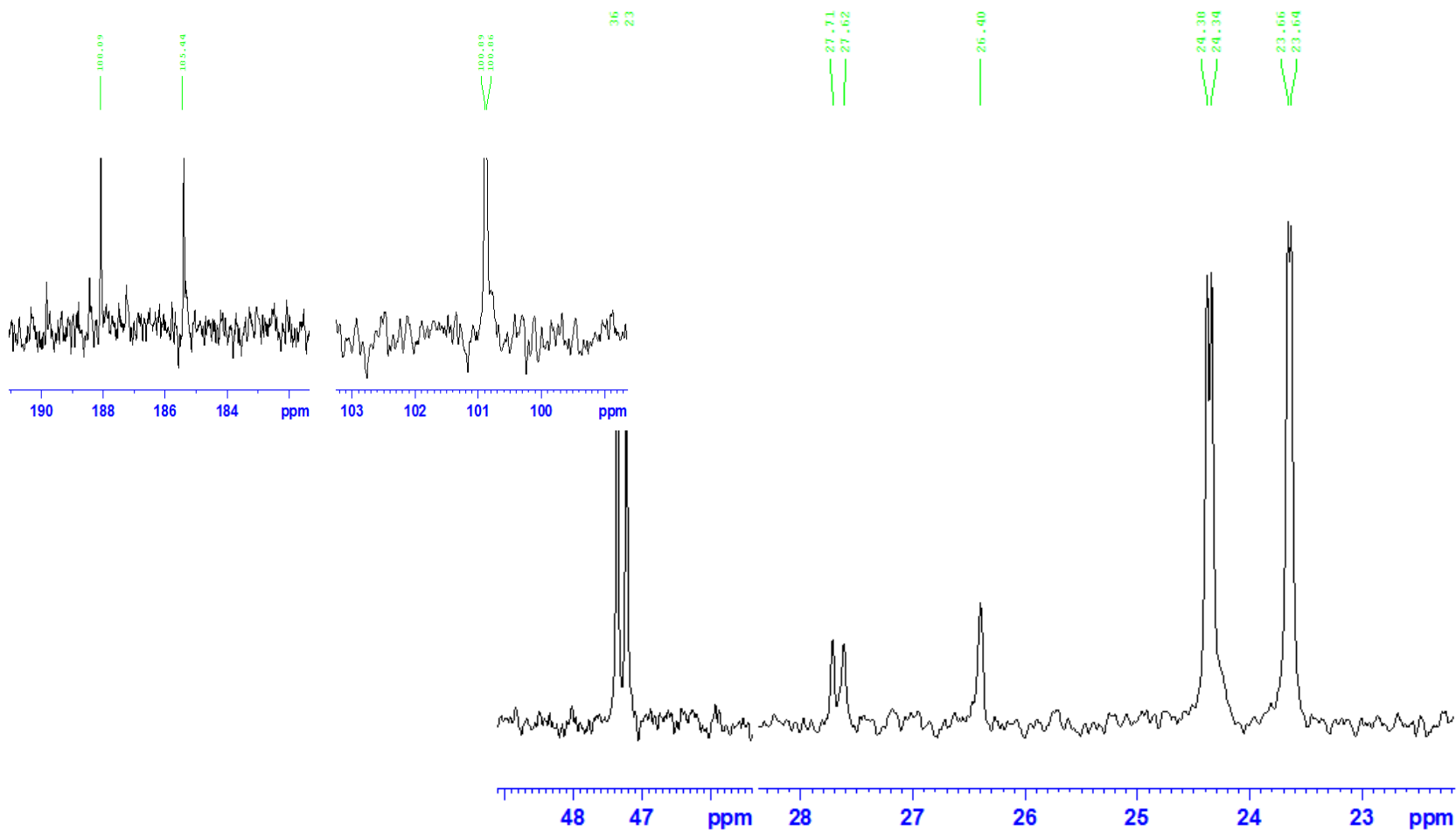
Espectro 7. RMN ^1H en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$



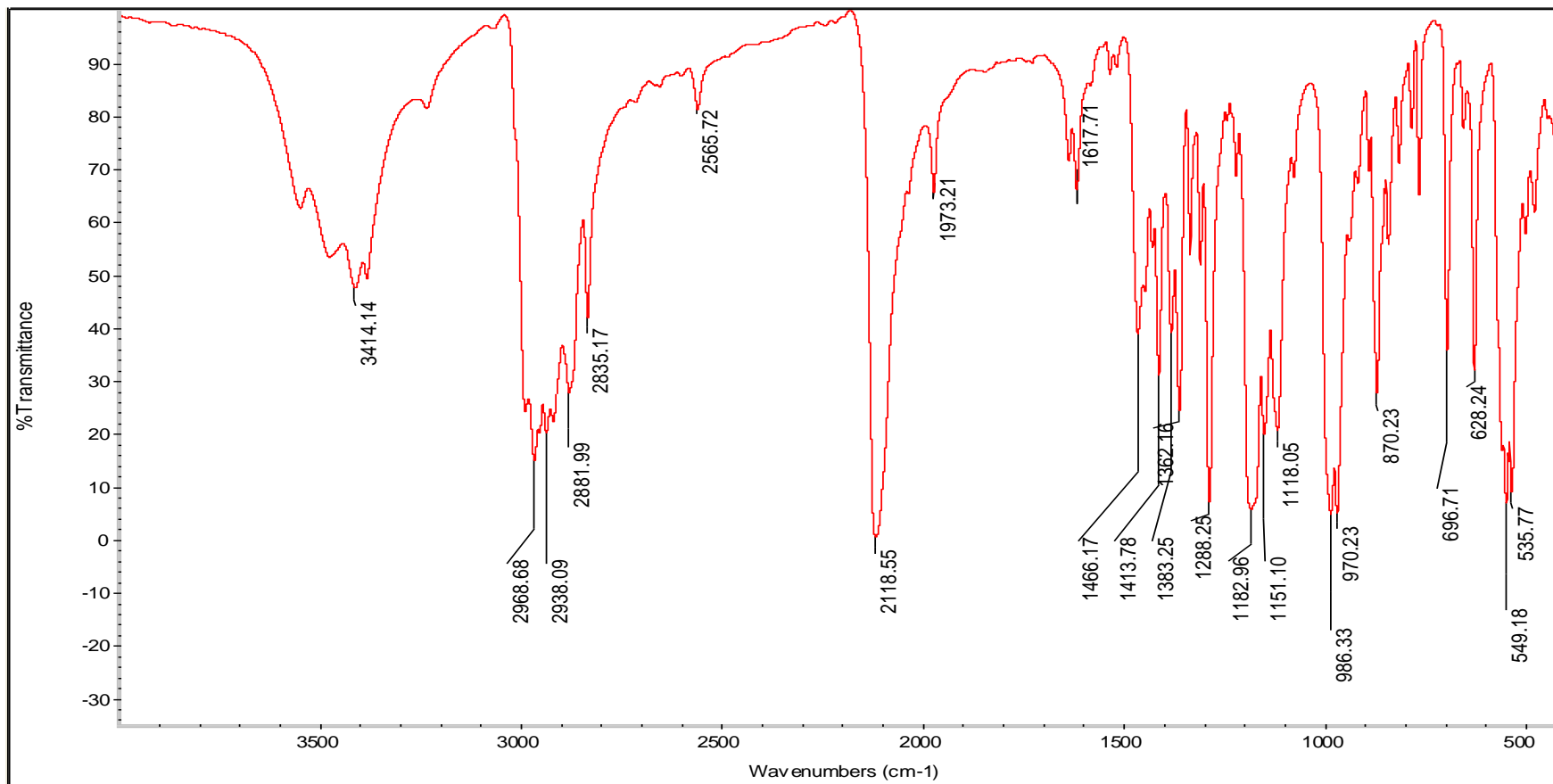
Espectro 8. RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$



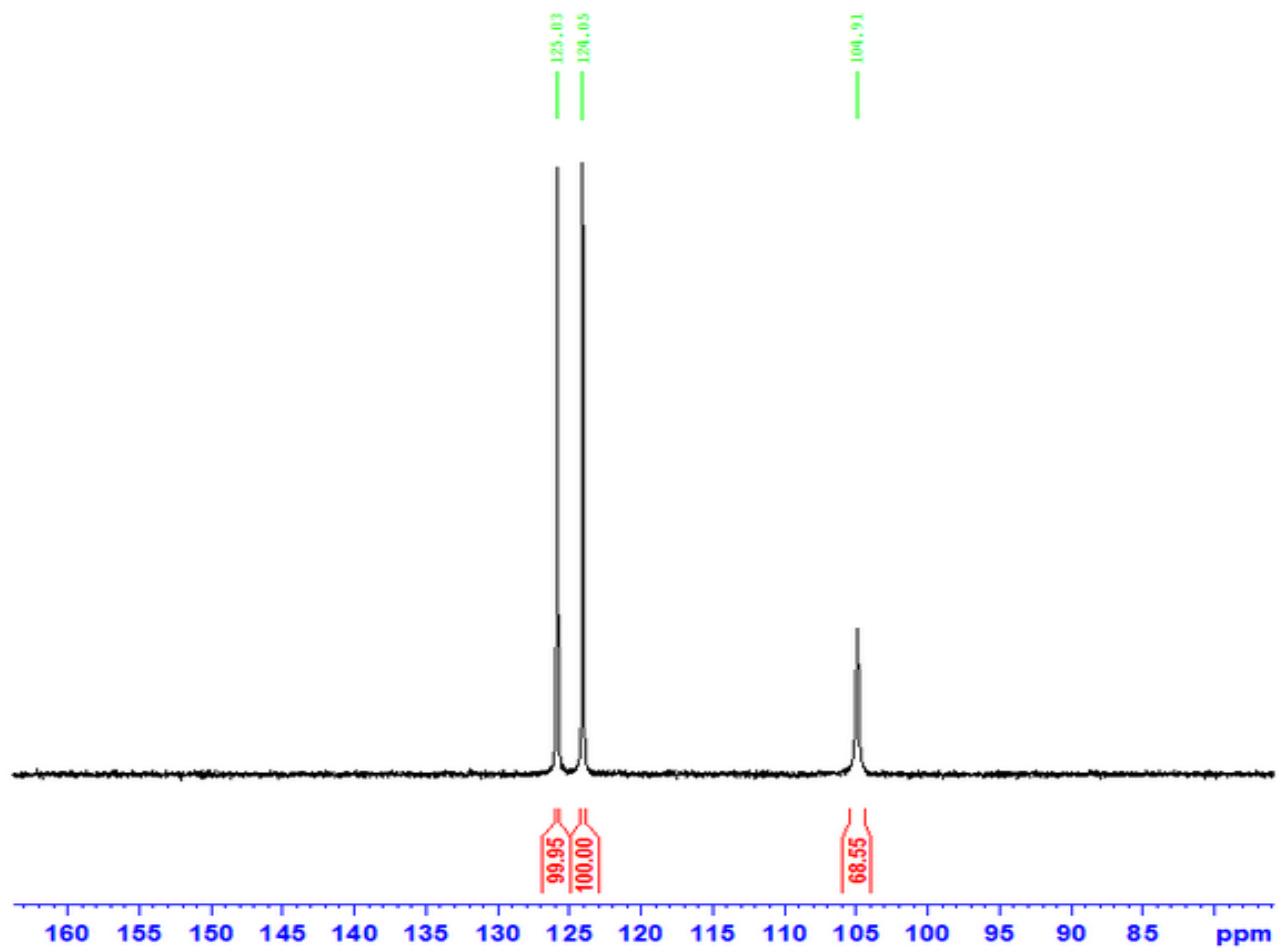
Espectro 8. RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$



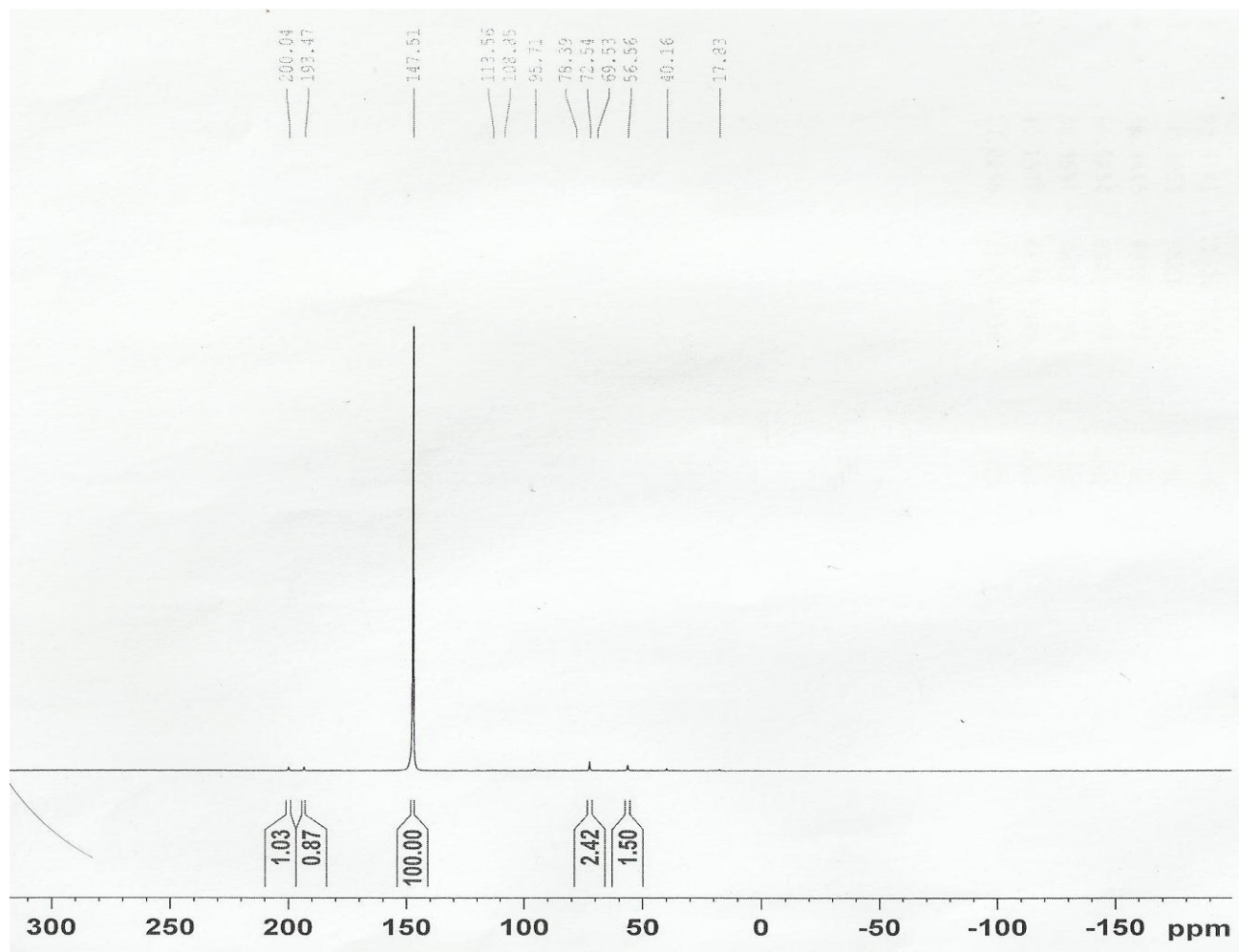
Espectro 9. IR para Rh(COD)(Cl)((i-Pr₂N)₂PN₃) en Pastilla de KBr



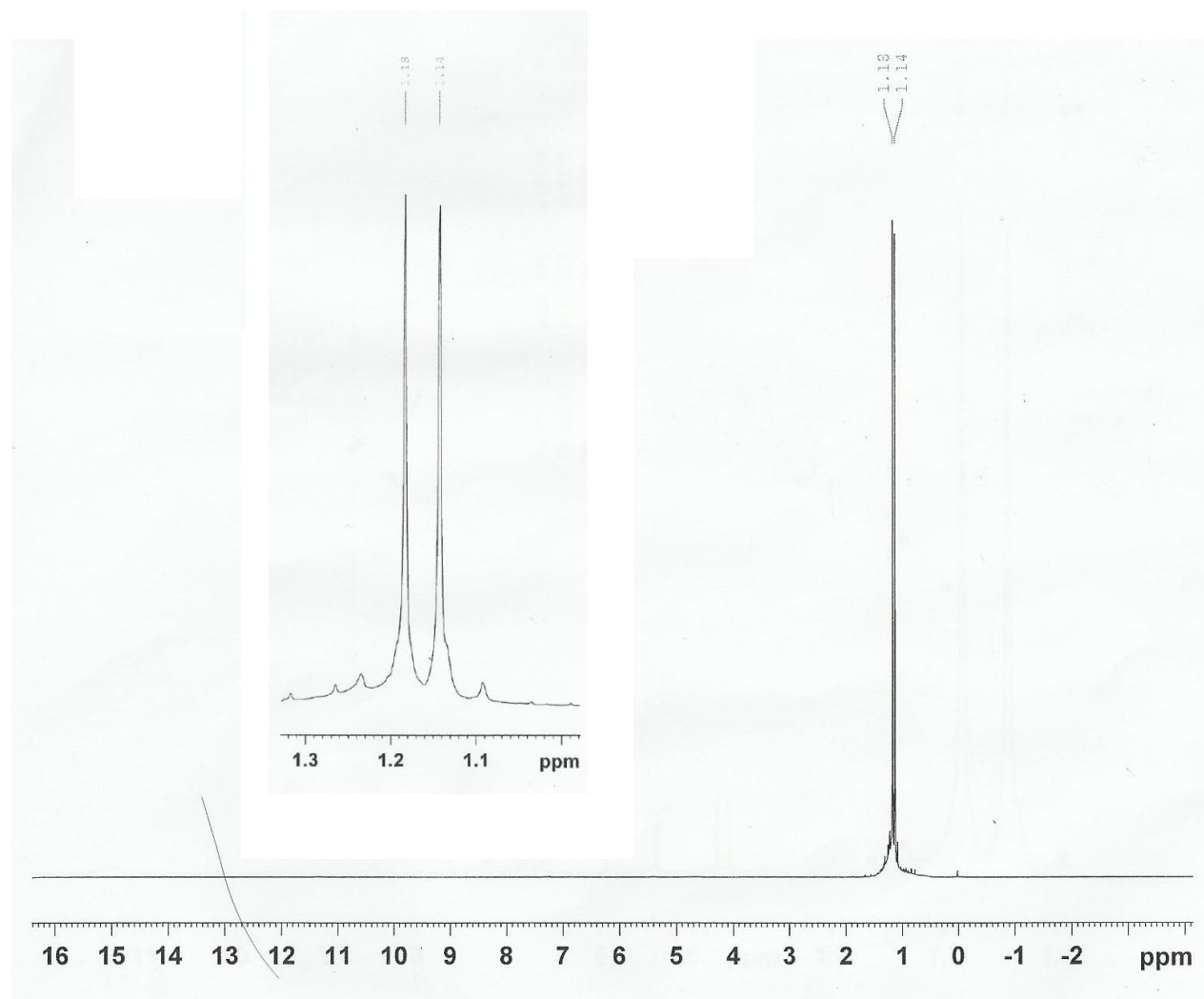
Espectro 10. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$



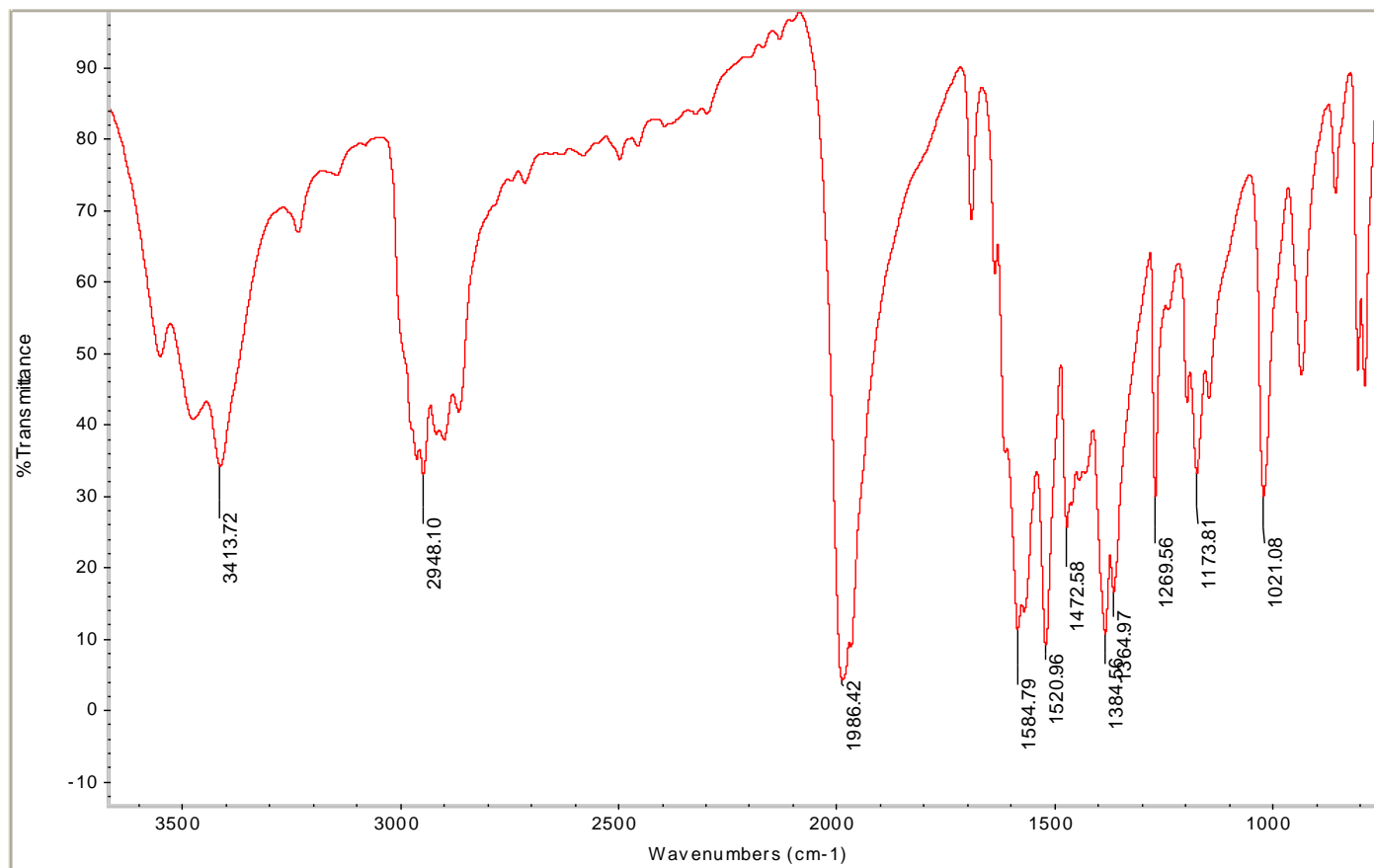
Espectro 11. RMN ^{31}P en CDCl_3 para $t\text{-Bu}_2\text{PCI}$



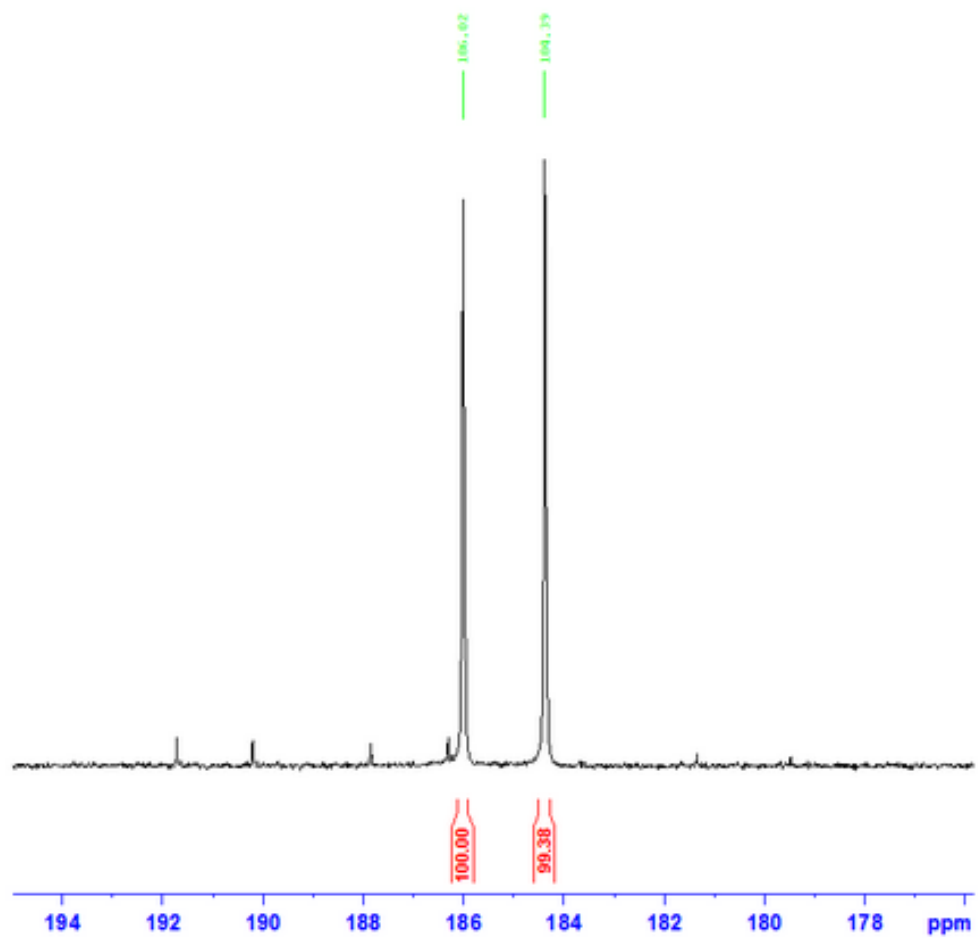
Espectro 12. RMN ^1H en CDCl_3 para $t\text{-Bu}_2\text{PCI}$



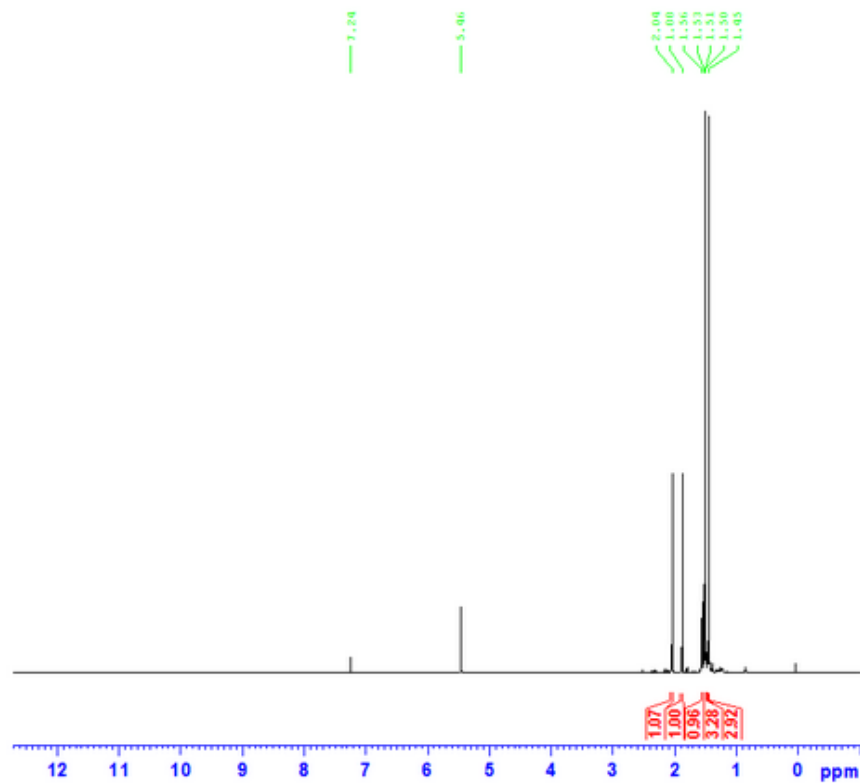
Espectro 13. IR para Rh(acac)(CO)(t-Bu₂PCI) en Pastilla de KBr

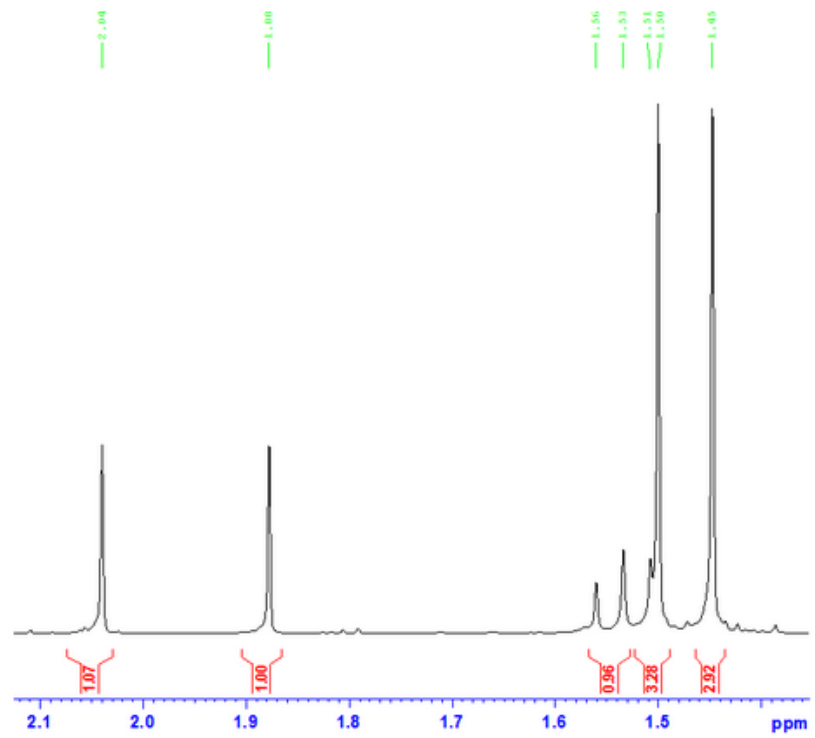


Espectro 14. RMN ^{31}P en CDCl_3 Rh(acac)(CO)(t-Bu $_2$ PCI)

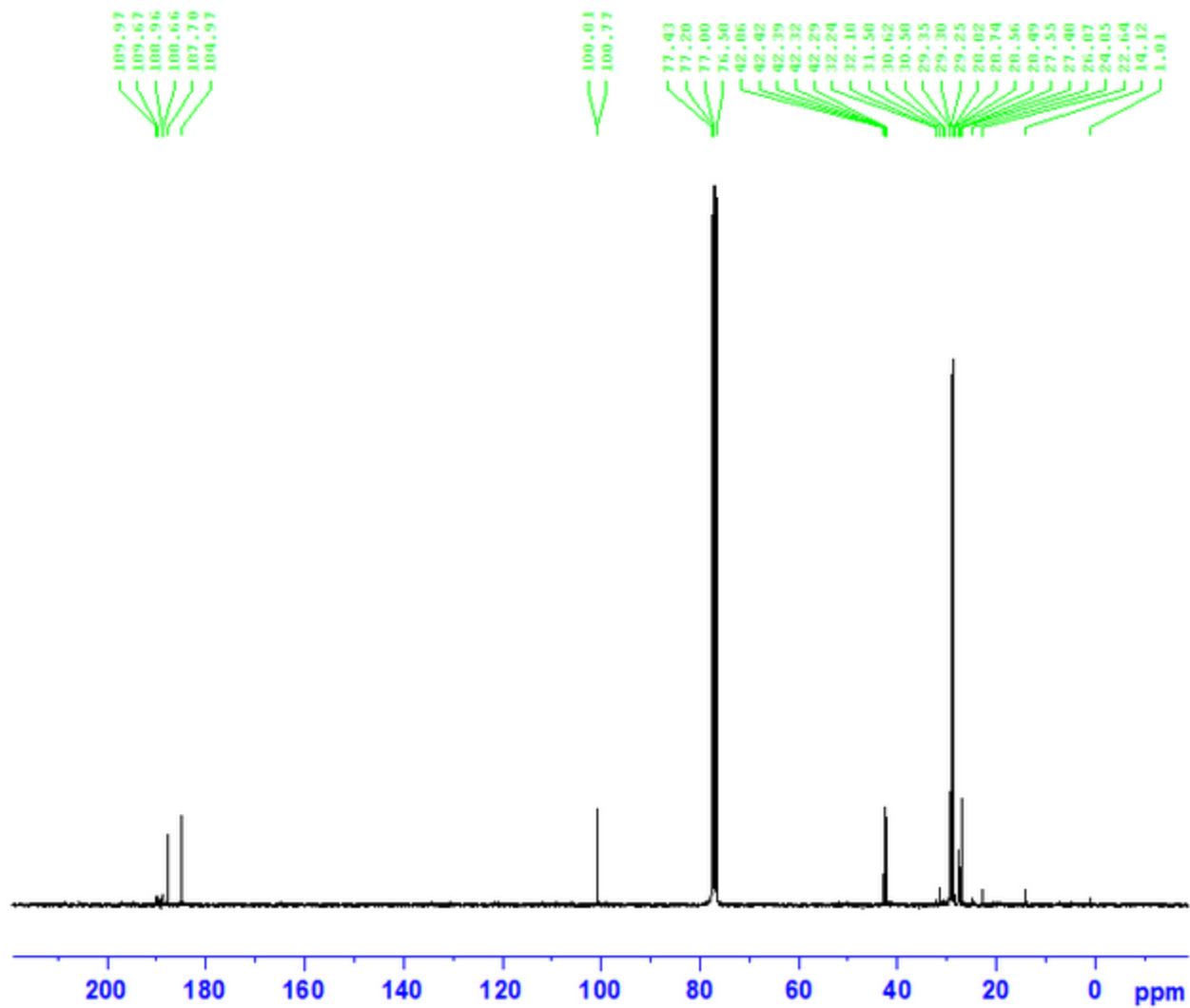


Espectro 15. RMN ^1H en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{t-Bu}_2\text{PCI})$

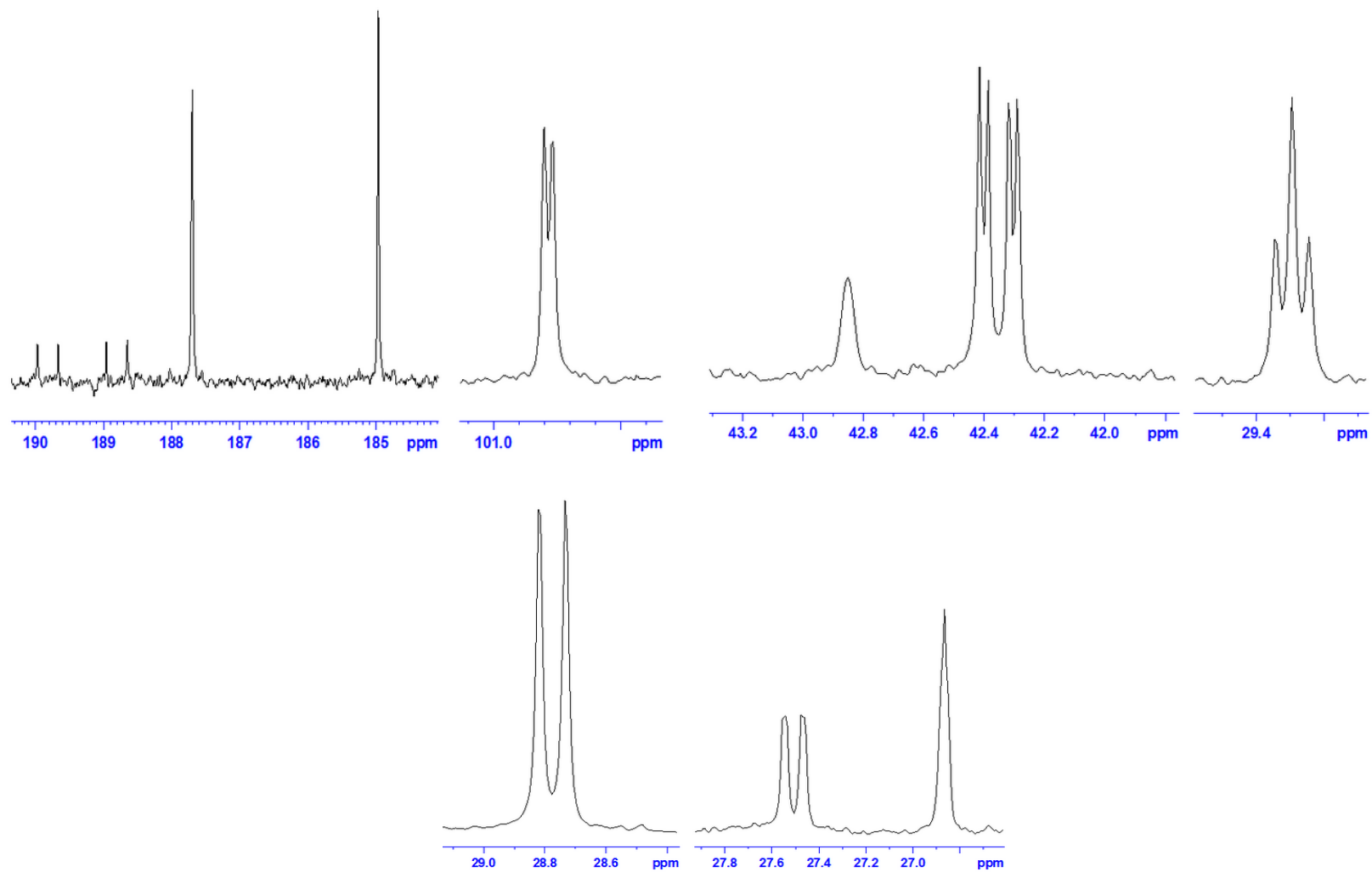




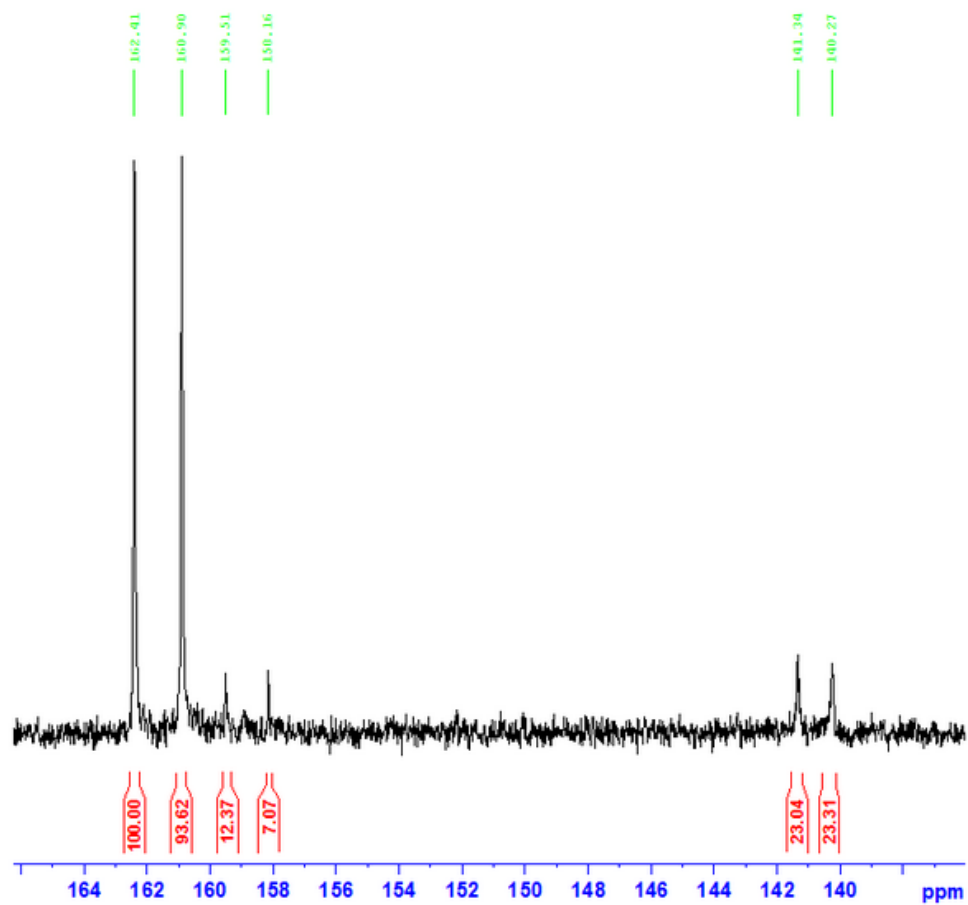
Espectro 16. RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{t-Bu}_2\text{PCI})$



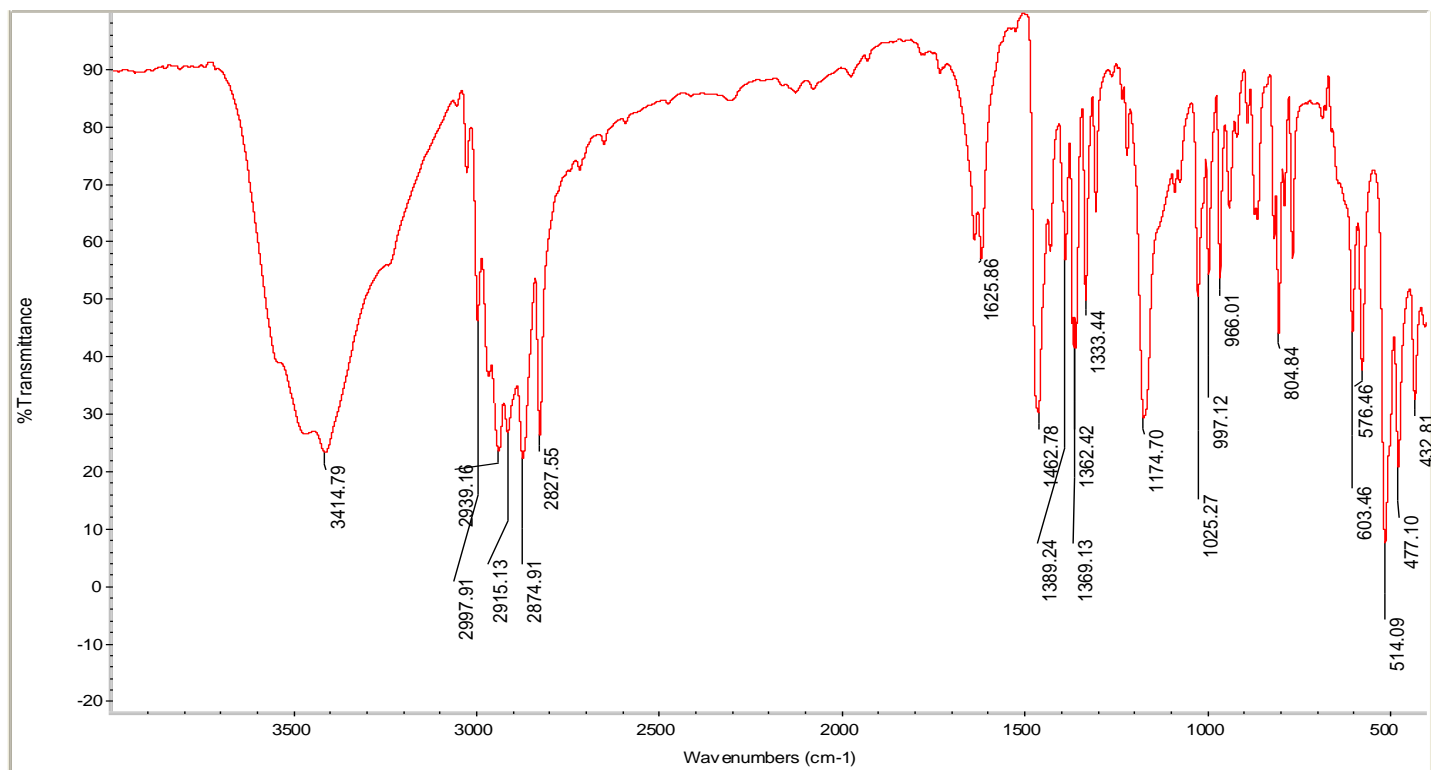
Espectro 16. RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{t-Bu}_2\text{PCI})$



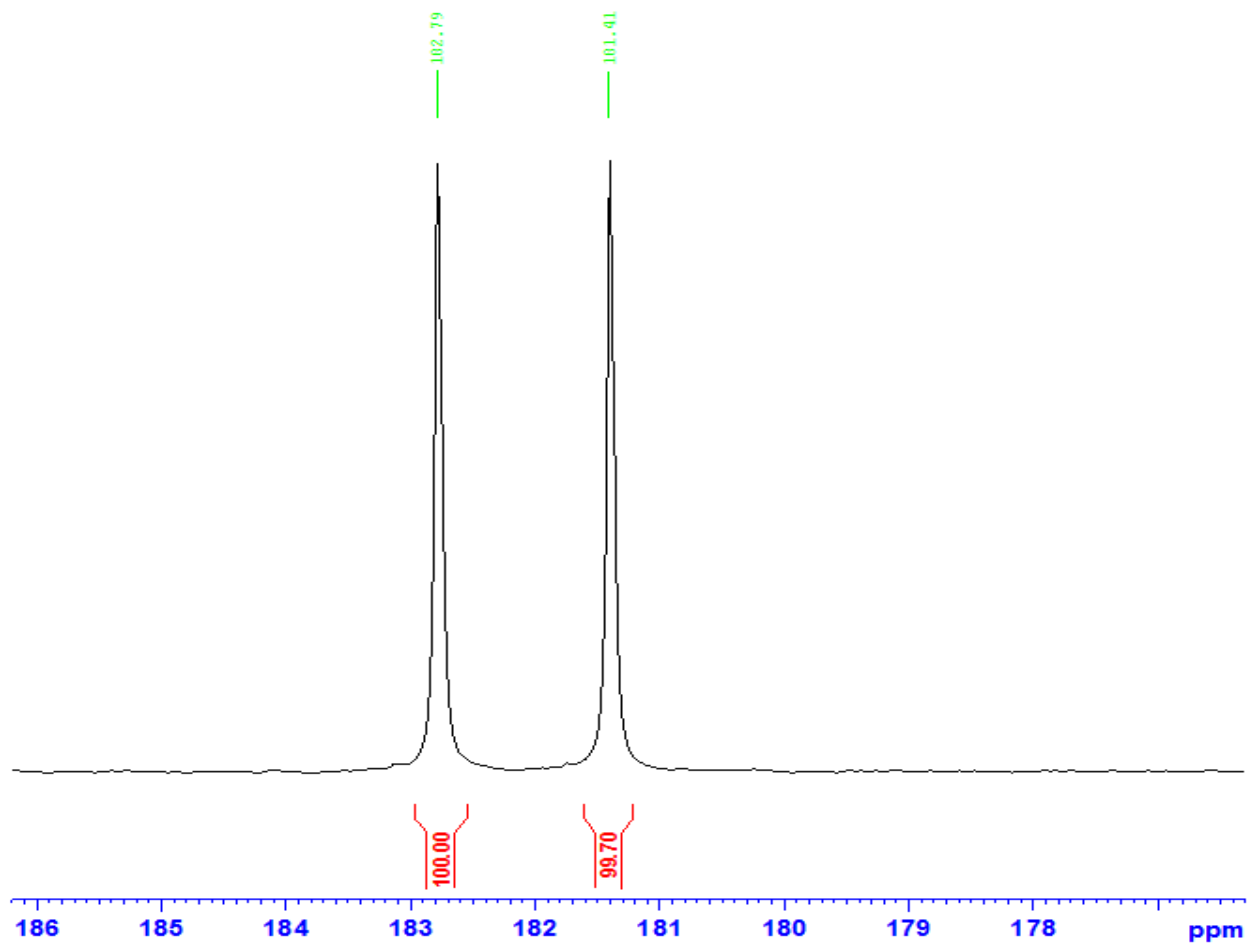
Espectro 17. RMN ^{31}P en CDCl_3 Rh(acac)(CO)(t-Bu $_2$ PN $_3$)



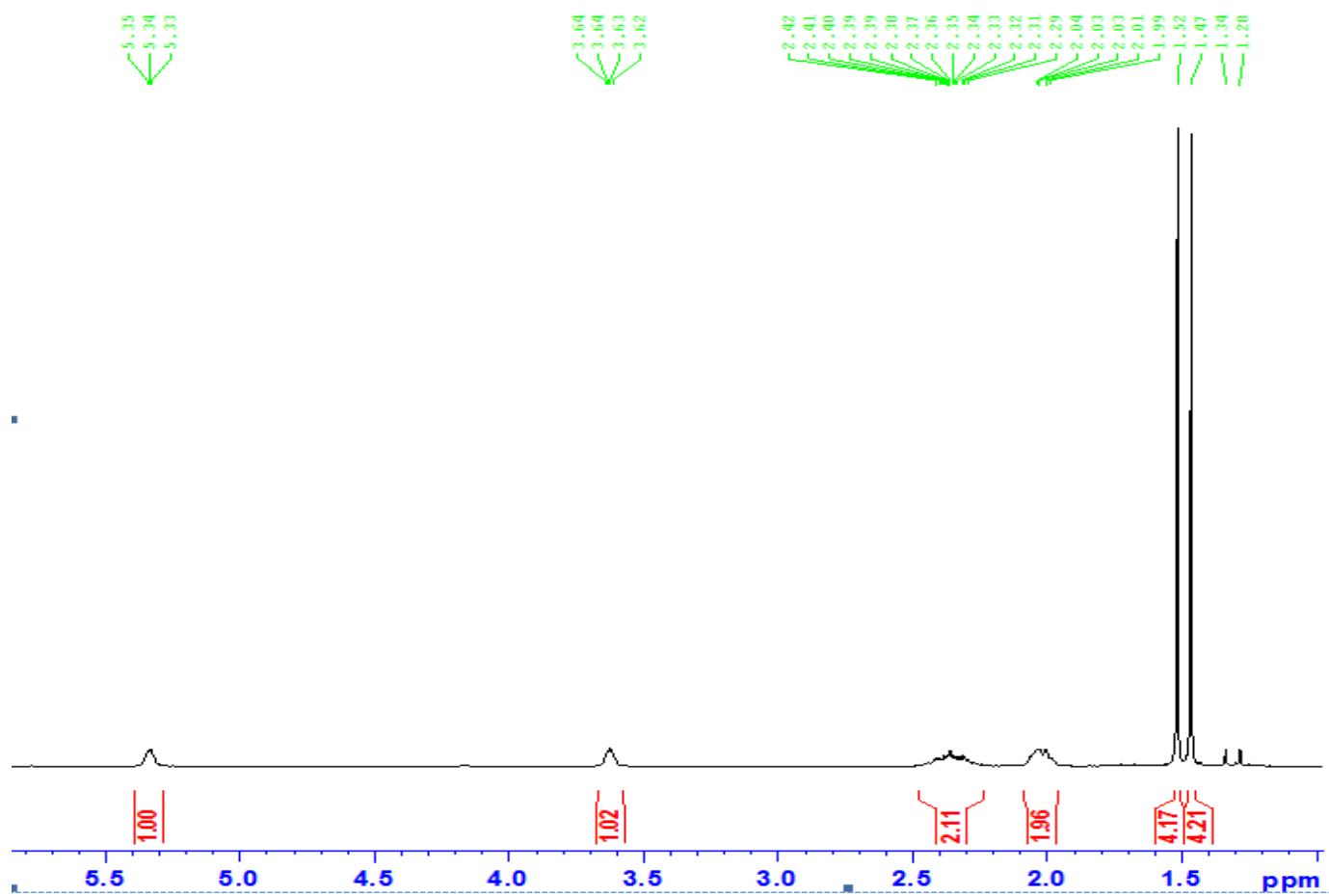
Espectro 18. IR para Rh(COD)(Cl)(t-Bu₂PCI) en Pastilla de KBr



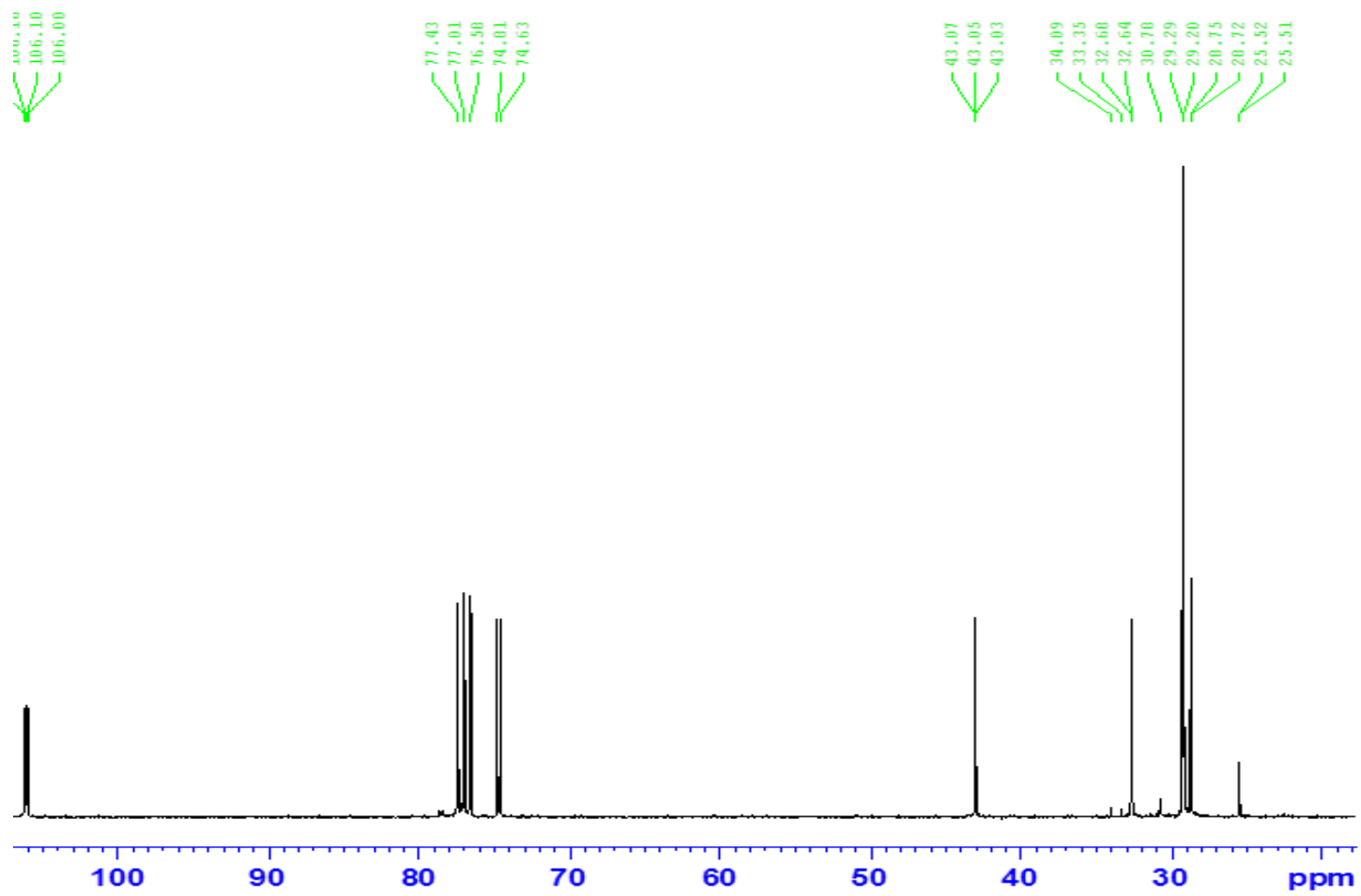
Espectros19. RMN ^{31}P en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})(t\text{-Bu}_2\text{PCI})$



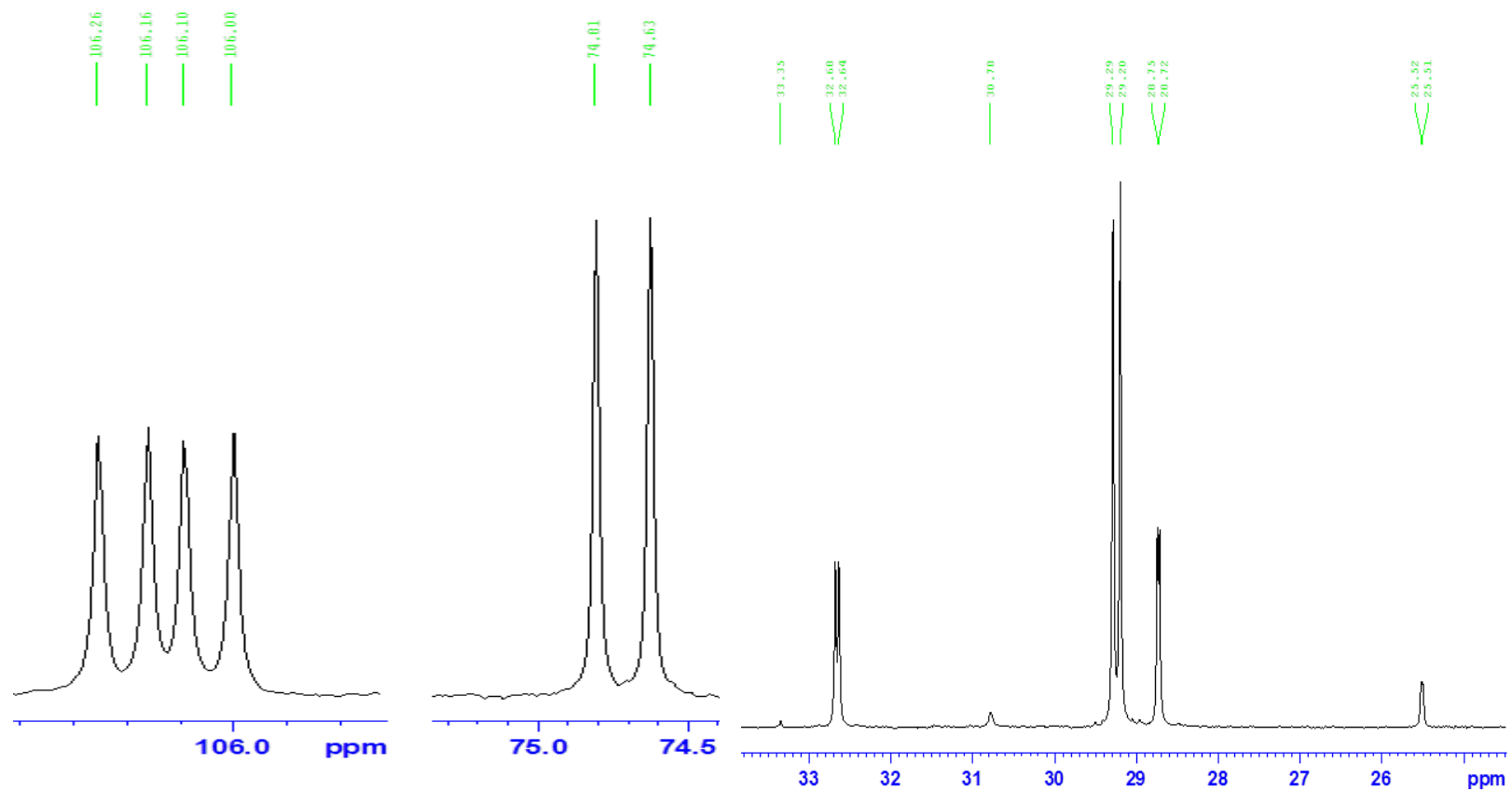
Espectro 20. RMN ^1H en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})(t\text{-Bu}_2\text{PCI})$



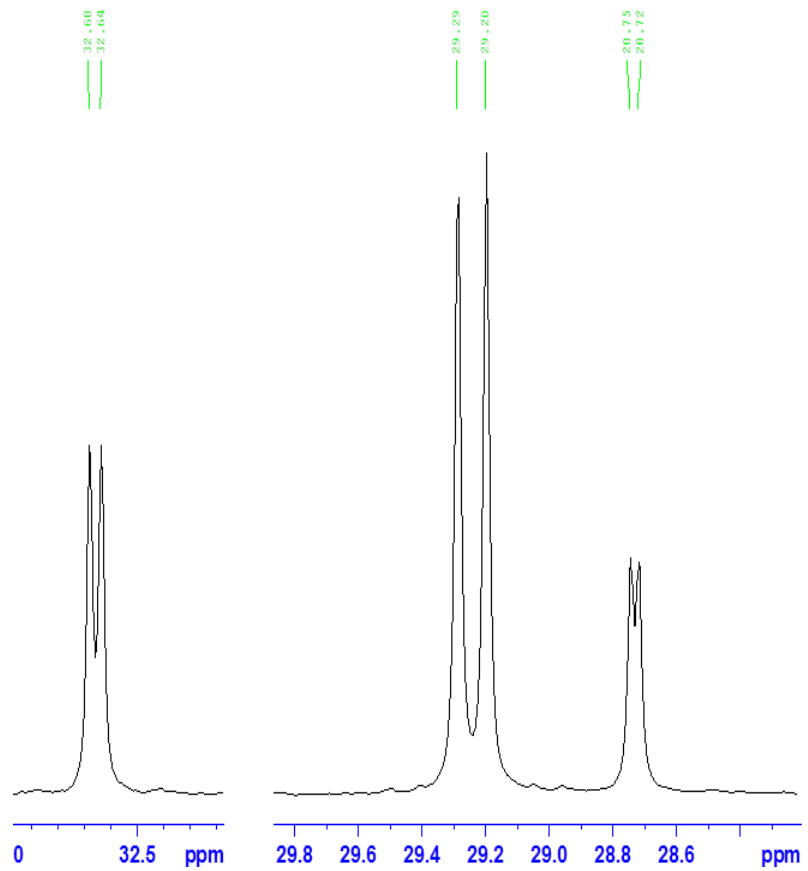
Espectro 21. RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})(\text{t-Bu}_2\text{PCI})$



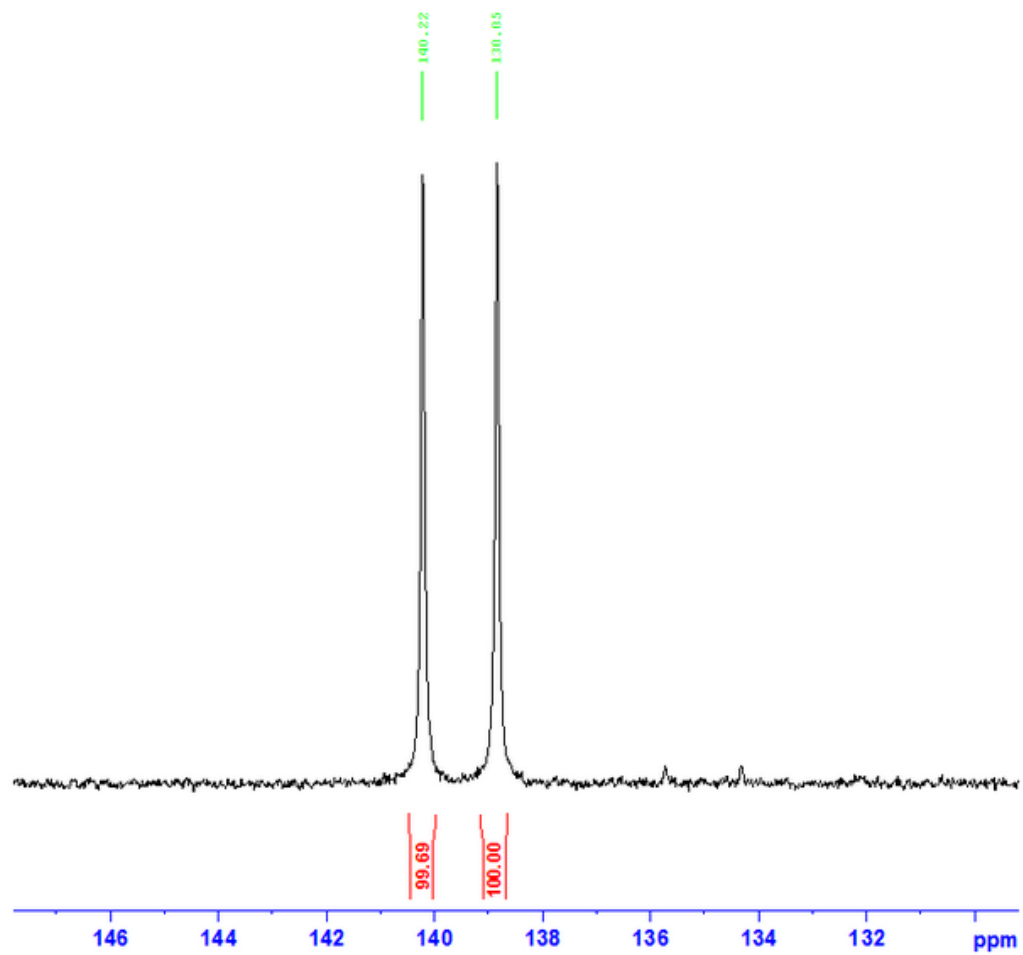
Espectro 21. RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})(\text{t-Bu}_2\text{PCI})$



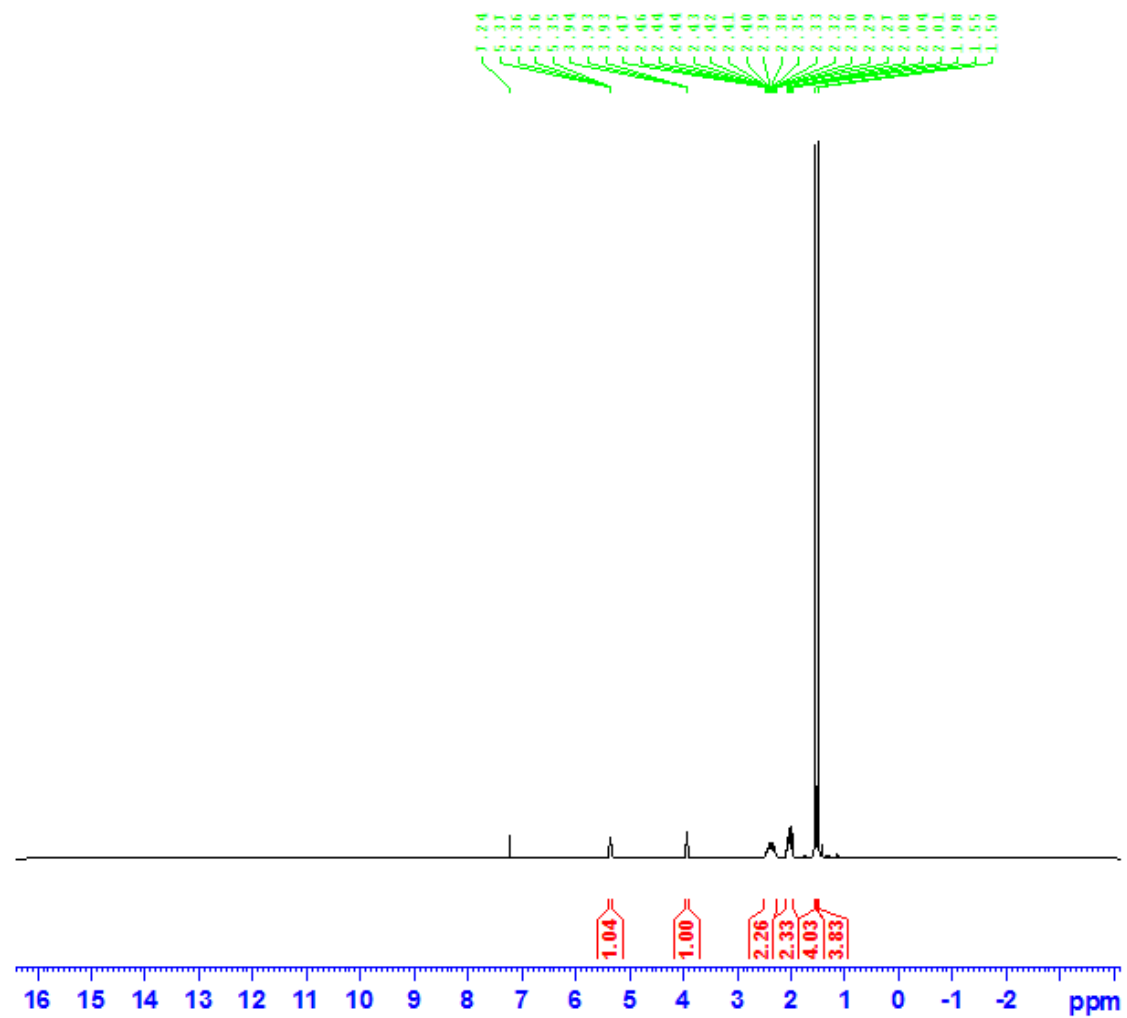
Espectro 21 RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})(\text{t-Bu}_2\text{PCI})$



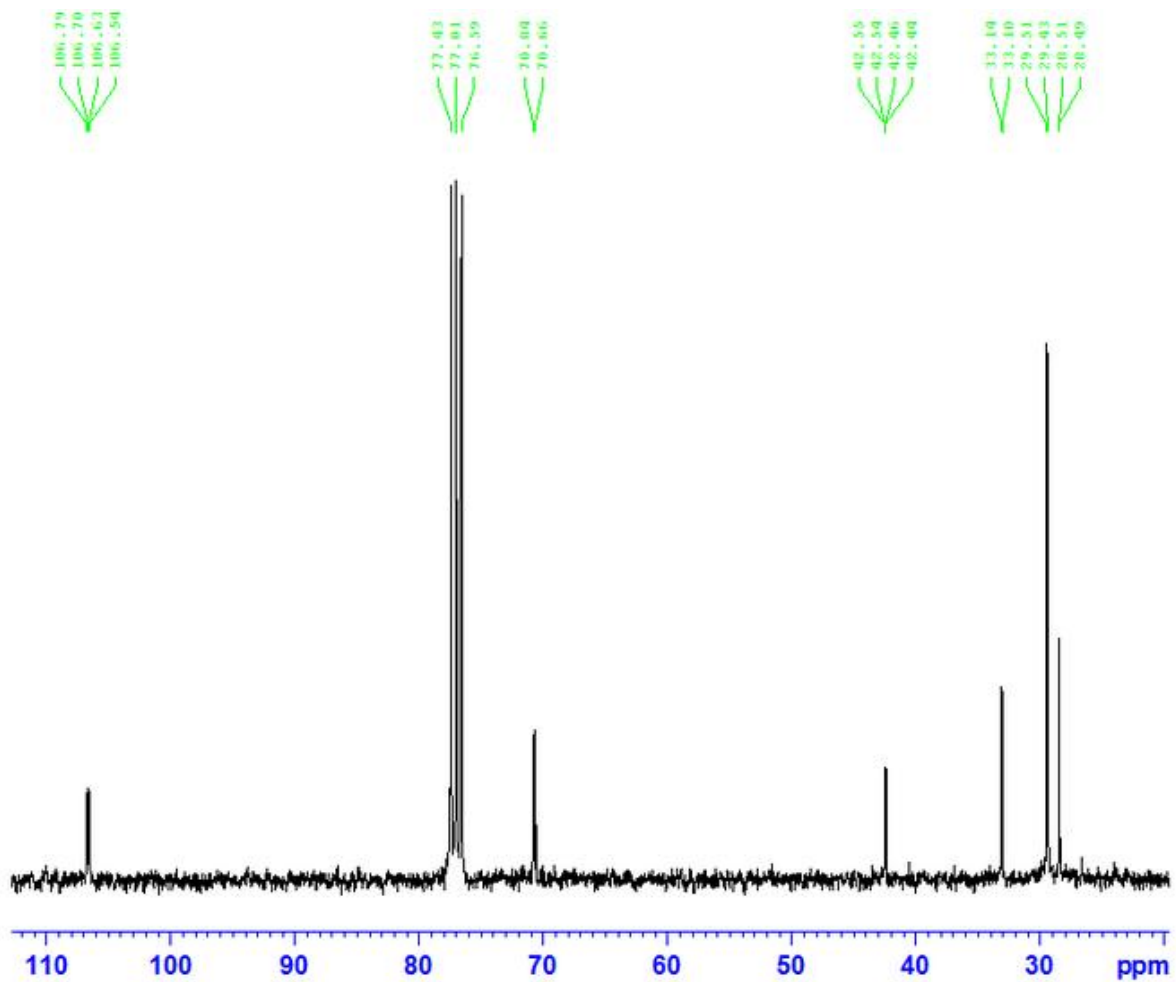
Espectro 22. RMN ^{31}P en CDCl_3 Rh(COD)(Cl)(t-BuPN $_3$)



Espectro 23. RMN ^1H en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})(\text{t-BuPN}_3)$

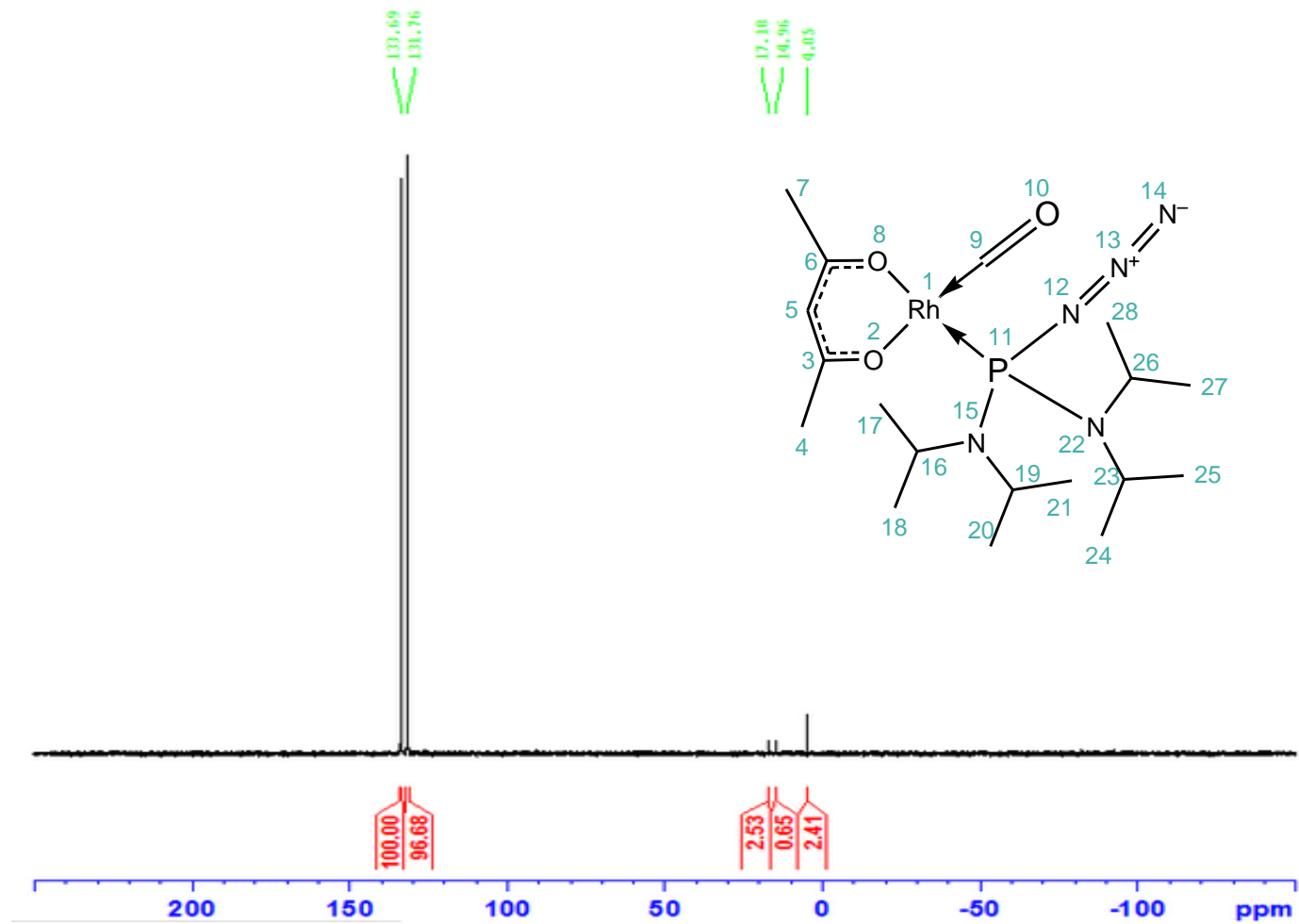


Espectro 24. RMN ^{13}C en CDCl_3 para $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})(\text{t-BuPN}_3)$



Espectro 25. RMN ³¹P en Tolueno-d₈ para Rh(acac)(CO)((i-Pr₂N)₂PN₃)

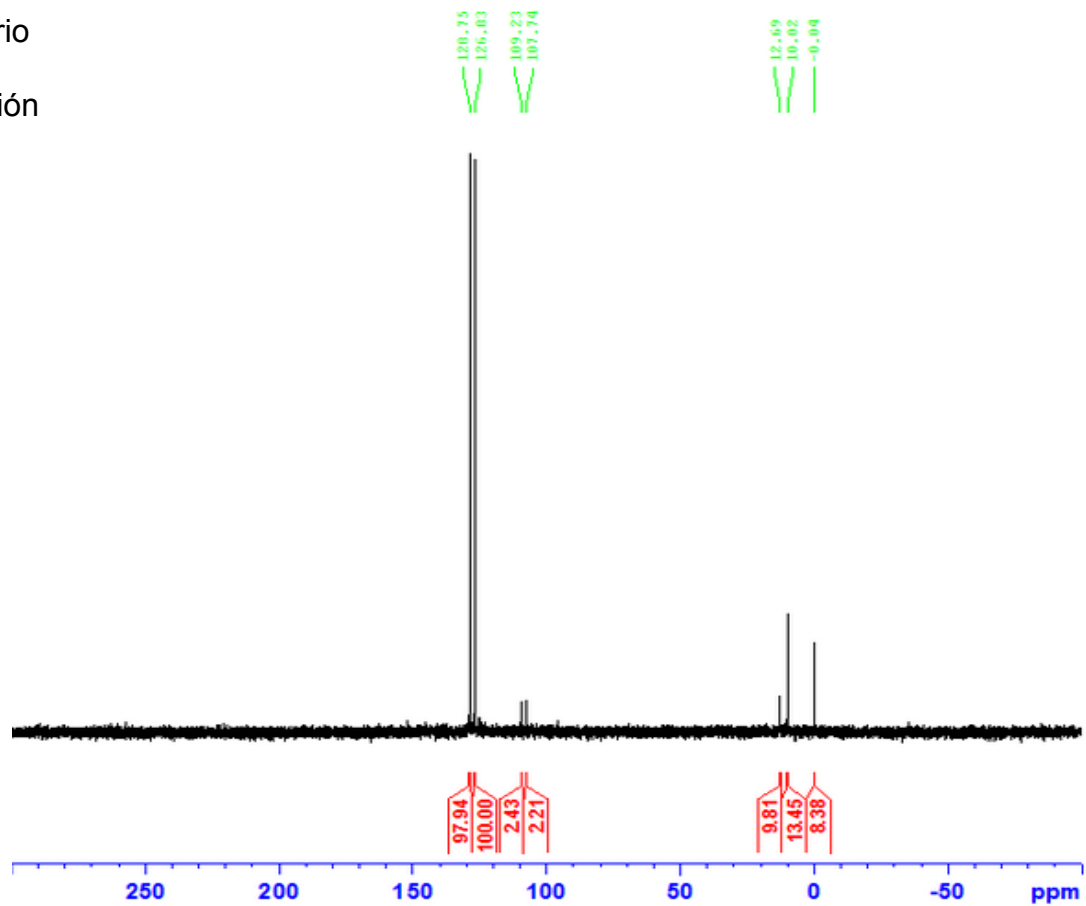
Tiempo de Irradiación t=0



Espectro 25. RMN ³¹P en Tolueno-d₈ para Rh(acac)(CO)((i-Pr₂N)₂PN₃)

Espectro Fotolisis en ausencia de doble/triple enlace

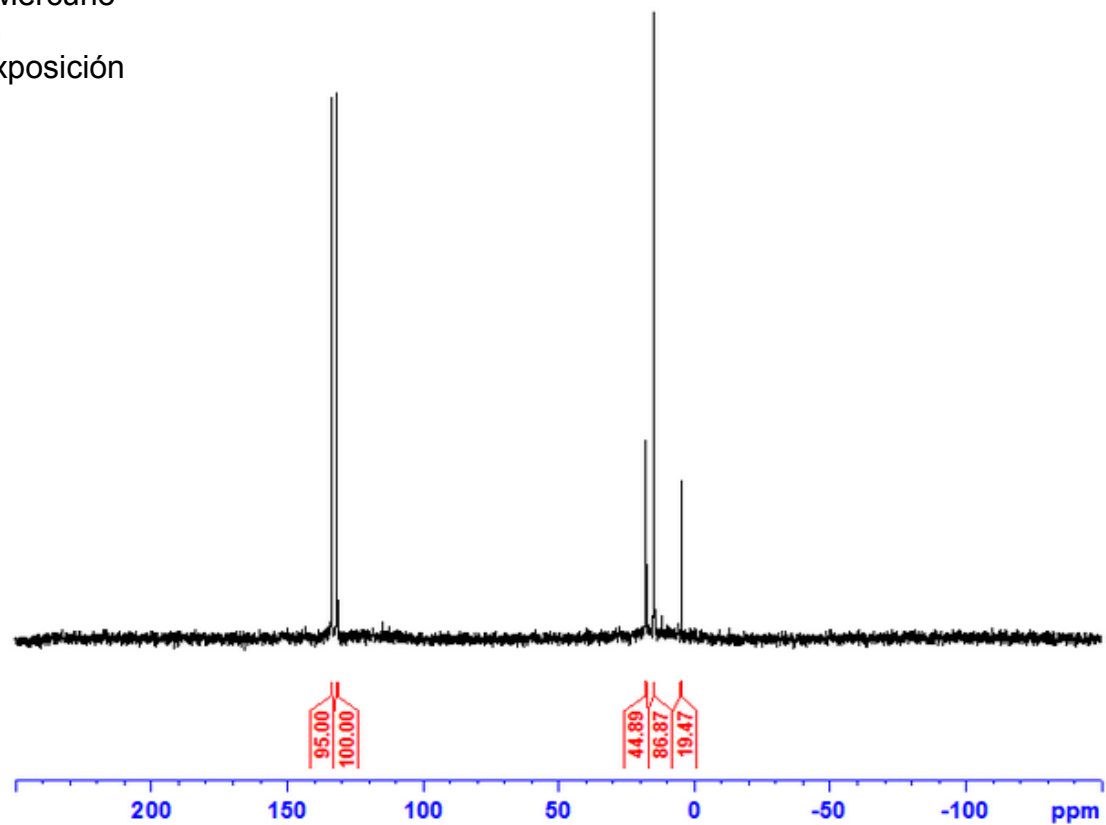
Lámpara de Mercurio
UVP 254nm
Tiempo de Exposición
72horas



Espectro 25. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$

Espectro Fotolisis en ausencia de doble/triple enlace

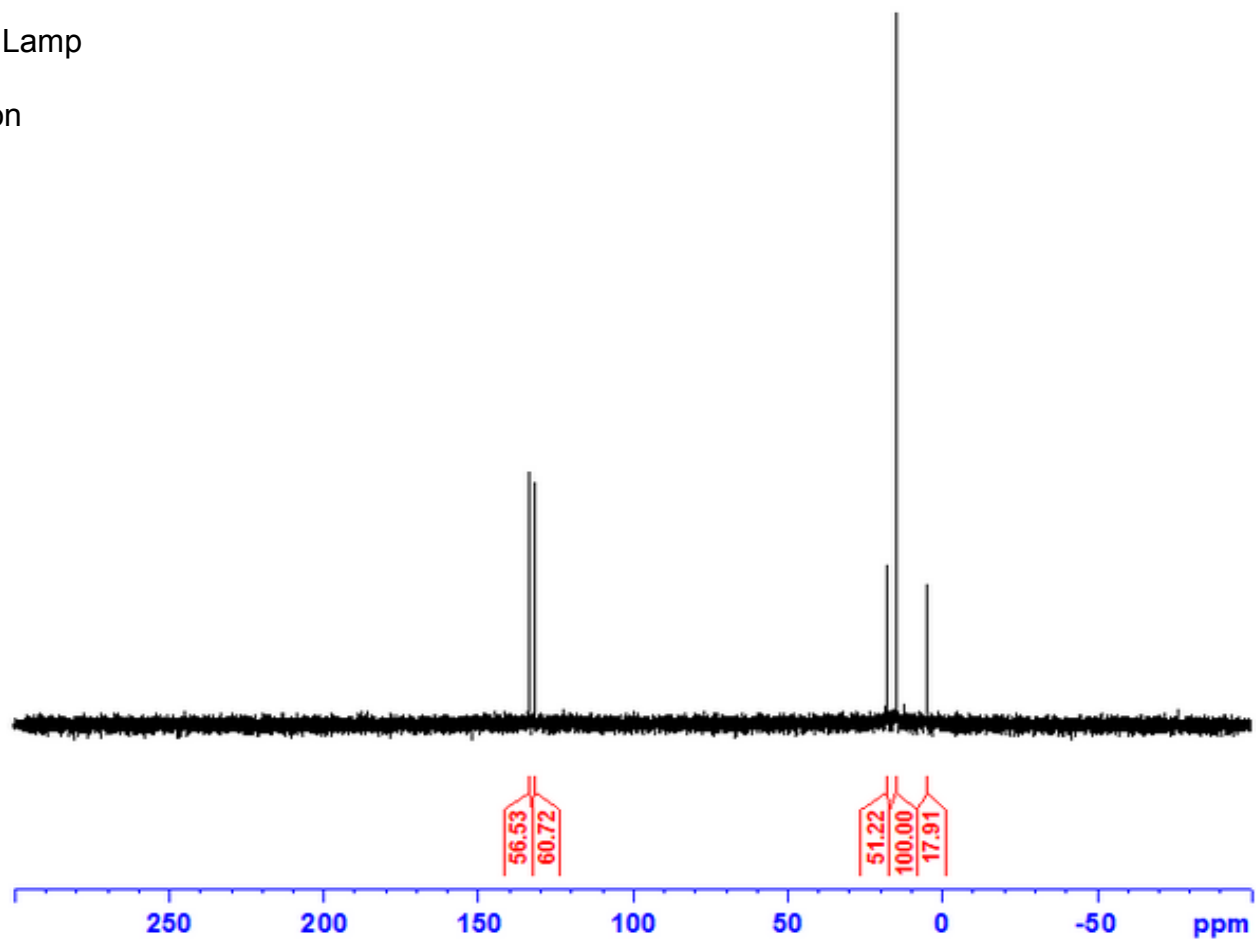
Lampara de Mercurio
100W 254nm
Tiempo de Exposición
8horas



Espectro 25. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$

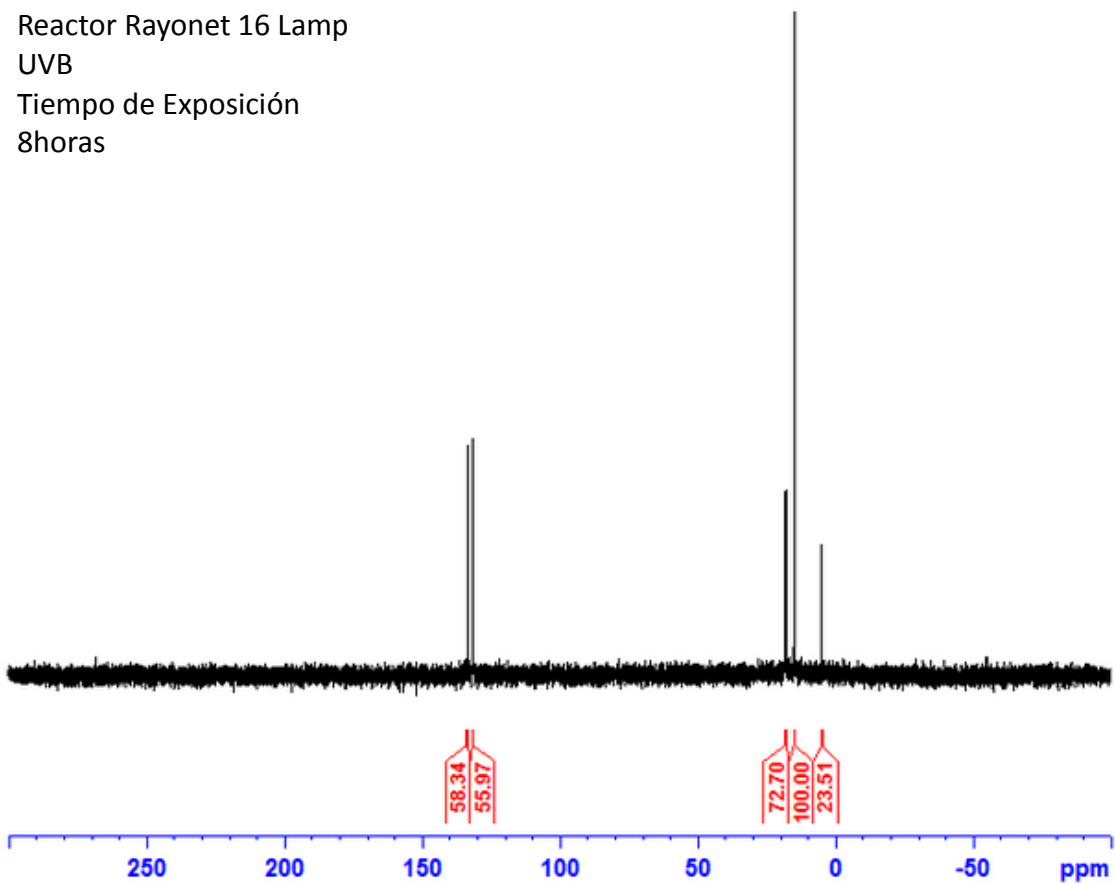
Espectro de Fotolisis en ausencia de doble/triple enlace

Reactor Rayonet 16 Lamp
UVC
Tiempo de Exposición
8horas



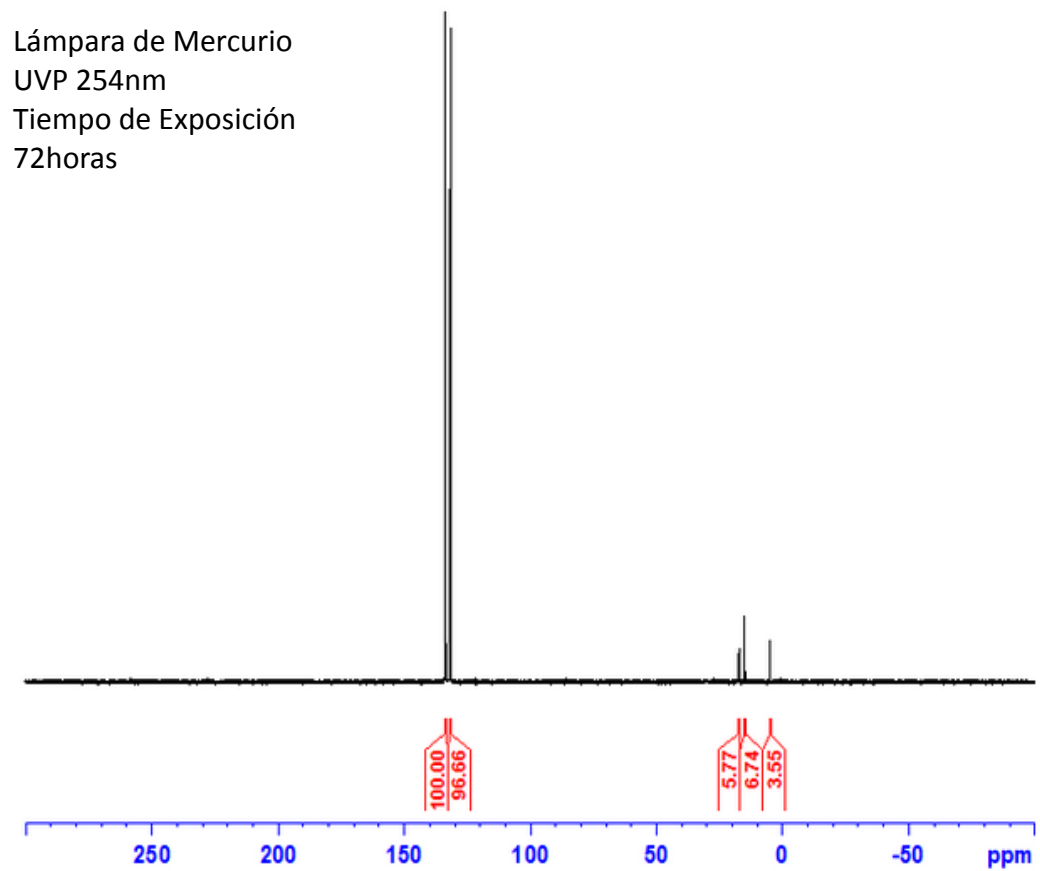
Espectro 25. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$

Espectro de Fotolisis en ausencia de doble/triple enlace



Espectro 26. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$

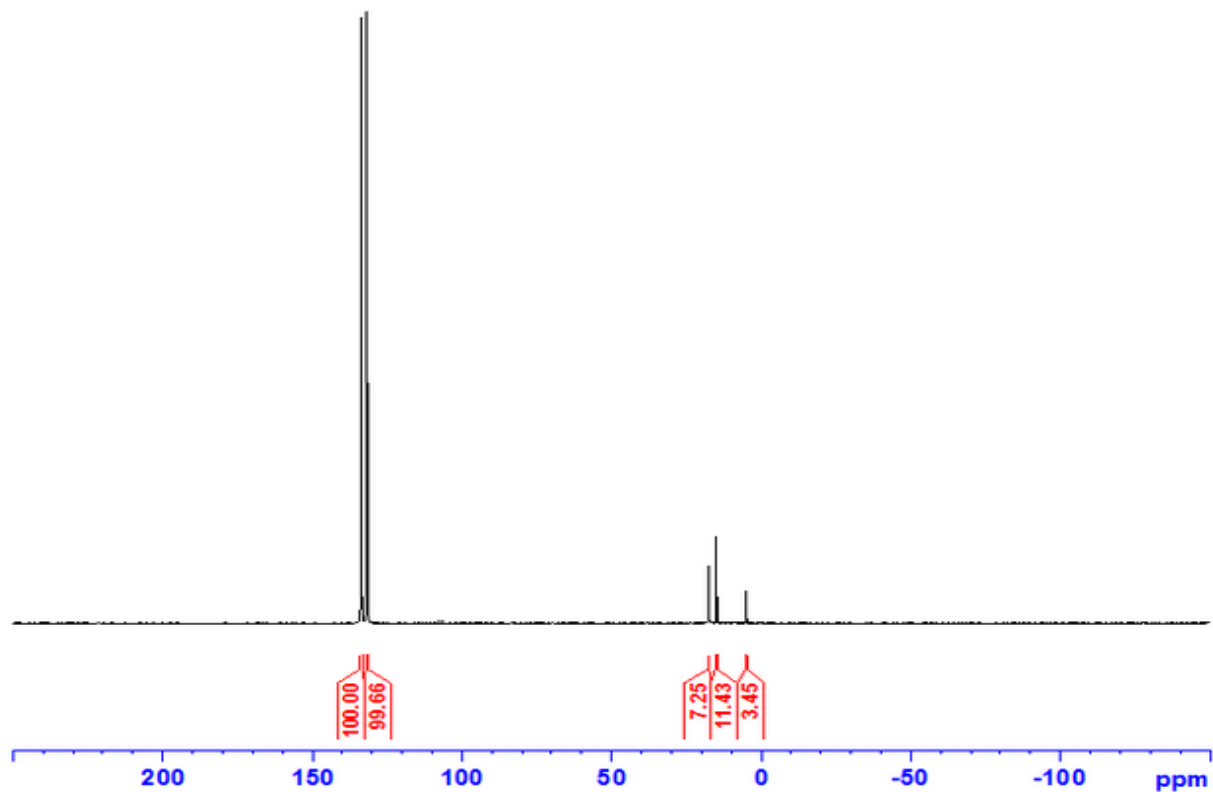
Espectro de Fitolisis en presencia de cantidades estequiométricas de fenilacetileno



Espectro 26. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$

Espectro de Fotólisis en presencia de cantidades estequiométricas de fenilacetileno

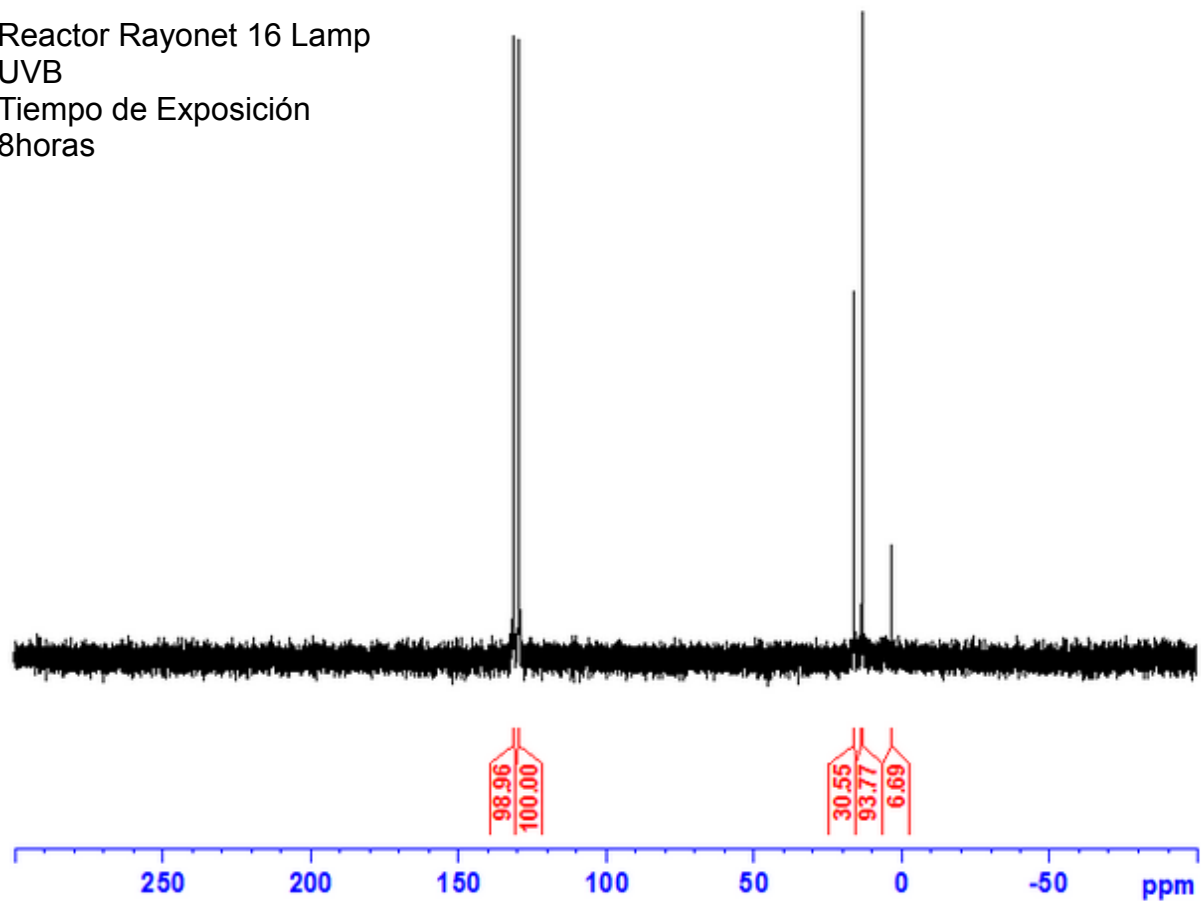
Lámpara de Mercurio
100W 254nm
Tiempo de Exposición
8 horas
T=50°C



Espectro 26. RMN ³¹P en Tolueno-d₈ para Rh(acac)(CO)((i-Pr₂N)₂PN₃)

Espectro de .Fotolisis en presencia de cantidades estequiométricas de fenilacetileno

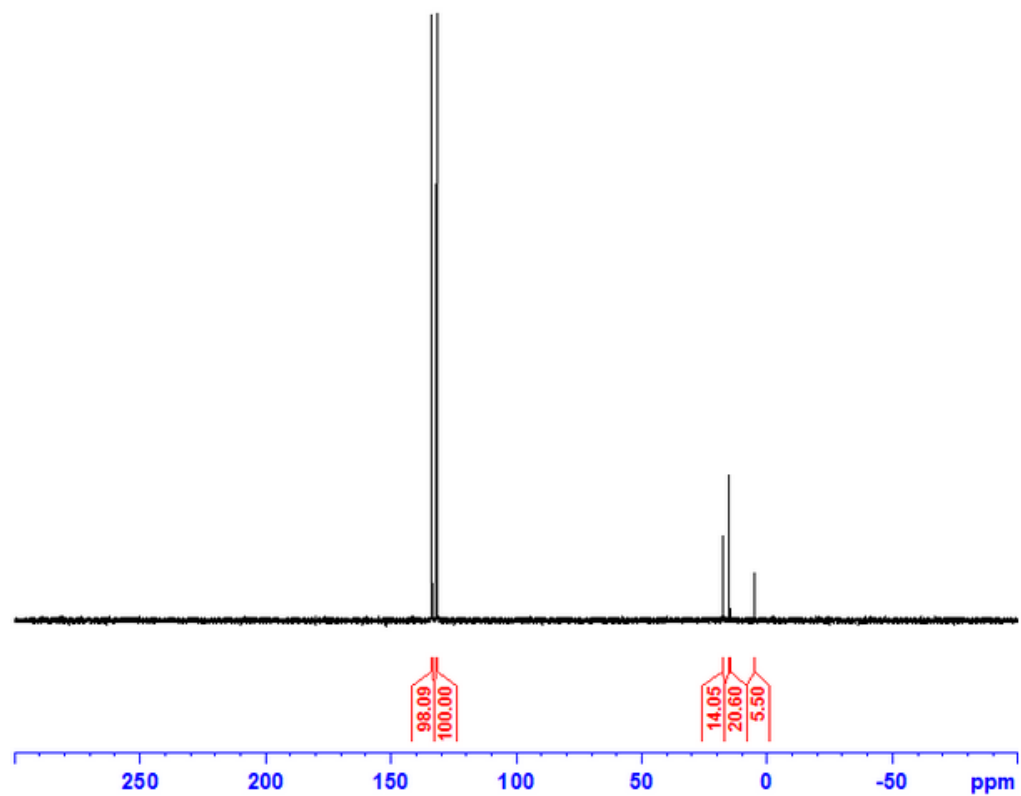
Reactor Rayonet 16 Lamp
UVB
Tiempo de Exposición
8horas



Espectro 26. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$

Espectro de Fotólisis en presencia de cantidades estequiométricas de fenilacetileno

Lámpara de Mercurio
UVP 254nm
Tiempo de Exposición
72horas



Espectro 27. RMN ^{31}P en Tolueno- d_8 para $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})((i\text{-Pr}_2\text{N})_2\text{PN}_3)$

Espectro de Fotólisis en presencia de cantidades catalíticas de AIBN

Lámpara de Mercurio
100W 254nm
Tiempo de Exposición
8horas

