



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Centro de Química del Instituto de Ciencias

Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias Químicas

Compuestos de coordinación de renio con ligantes triazenuro fluorados

T E S I S

para obtener el título de

**Maestro en Ciencias Químicas
en el área de Química Inorgánica**

P R E S E N T A

Q. Abner Isaías Nicanor Romero

Directora de tesis

Dra. Sandra Luz Maribel Arroyo Carranza

Centro de Química ICUAP

H. Puebla de Zaragoza, Marzo, Puebla, 2021

AGRADECIMIENTOS

A mi directora de tesis Dra. Sandra Luz Maribel Arroyo Carranza, por su tiempo, su determinación, paciencia e ímpetu que me impulsaron el concluir con este trabajo.

Al Dr. Sylvain Bernès por la revisión de los estudios de Difracción de Rayos-X y sus contribuciones para mejorar los resultados de estos estudios.

Al laboratorio de Difracción de Rayos-X a cargo del Dr. Ángel Mendoza, al laboratorio de Espectrometría de Masas a cargo del M.C. Vladimir Carranza y la M.C. Ana Line García.

Mi gratitud al comité que se encargó de la de la revisión de esta tesis: M. C. Lidia Meléndez Balbuena, Dr. Armando Ramírez Monroy, Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama y Dra. Irma Idalia Rangel Salas.

A mis colegas del laboratorio de química organometálica, Ana Paulina Zeleny, Alejandro Yañez, Berenice Sampayo y Gustavo Pesado, por su apoyo, amistad y sinceridad en la construcción de este trabajo.

Tengo que agradecer al CONACYT por la beca otorgada, sin la cual este proyecto difícilmente hubiese visto la luz.

Dedicatoria

A mi padre, madre y hermanos
Por su presencia, apoyo y su fe en mí

Y a quien resonó en mí como fuente de inspiración...

ÍNDICE

Resumen	I
Abstract	III
Lista de nuevos compuestos	V
Abreviaturas	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
3. OBJETIVOS	15
3.1 Objetivo general	16
3.2 Objetivos particulares	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1 Síntesis de triazenos fluorados Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ , C ₆ F ₅ , 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ ; Ar = 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , Ar' = 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ ; y 2-CF ₃ -C ₆ H ₄	18
4.2 Síntesis de complejos a partir de [ReCl(CO) ₅] y los triazenos fluorados Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ , C ₆ F ₅ , 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ ; Ar = 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , Ar' = 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ ; y 2-CF ₃ -C ₆ H ₄	19
4.2.1 Reacciones de [ReCl(CO) ₅] frente a los triazenos Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ , C ₆ F ₅ , 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ y Ar = 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , Ar' = 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃)	19
4.2.2 Reacción de [ReCl(CO) ₅] frente a 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno	20
4.2.3 Obtención del compuesto [Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ² -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ¹ -N3)(CO) ₃] (9)	21
4.3 Síntesis de complejos a través de la reacción de [ReCl(CO) ₅] con AgPF ₆ y subsecuentes reacciones con los triazenos fluorados Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ , C ₆ F ₅ , 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ ; Ar = 3-CF ₃ -C ₆ H ₄ , Ar' = 3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ ; y 2-CF ₃ -C ₆ H ₄	25
4.3.1 Reacción general conduciendo a la formación de 1-6	25
4.3.2 Obtención del compuesto [Et ₃ NH][ReCl(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₃] (8)	27
4.4 Espectroscopía infrarroja de los productos neutros (1-6) y de los productos iónicos (7-9)	31
4.5 Espectrometría de masas-IE de los productos neutros (1-6)	38

4.5.1 Espectrometría de masas-IE de [Re(2,6-F ₂ C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1)	38
4.5.2 Espectrometría de masas-IE de [Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)	40
4.5.3 Espectrometría de masas-IE de [Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] (3)	42
4.5.4 Espectrometría de masas-IE de [Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4)	44
4.5.5 Espectrometría de masas-IE de [Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5)	46
4.5.6. Espectrometría de masas-IE de [Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] (6)	48
4.6 Resonancia Magnética Nuclear de los productos 1-7	51
4.6.1 Estudios de Resonancia Magnética Nuclear del complejo [Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1)	51
4.6.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de [Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)	56
4.6.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de [Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] (3)	60
4.6.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de [Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4)	64
4.6.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de [Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5).	70
4.6.6 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de [Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] (6)	76
4.6.7 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de [Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7)	81
4.7 Estudios de difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos 1, 2, 4, 5, 7 y 9	86
4.7.1 Determinación estructural de los compuestos neutros 1, 2, 4 y 5	86
4.7.2 Determinación estructural del compuesto [Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7)	93
4.7.3 Determinación estructural del compuesto [Re((F ₅ C ₆) ₂ N ₃ -κ ² -N1,N3)((F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)-κ ¹ -N3)(CO) ₃] (9)	97
5. CONCLUSIONES	101
6. PARTE EXPERIMENTAL	108
6.1 Datos de reactivos y productos	110
6.2 Instrumentación	111

6.3 Síntesis de los 1,3-diariltriazenos fluorados de fórmula Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅, 3-CF₃-C₆H₄, 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃; y Ar = Ar' = 2-CF₃-C₆H₄ 112

6.3.1 Síntesis de 1,3-Bis(2,6-difluorofenil)triazeno 112

6.3.2 Síntesis de 1,3-Bis(pentafluorofenil)triazeno 112

6.3.3 Síntesis de 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil)triazeno 113

6.3.4 Síntesis de 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil-4-cloro)triazeno 113

6.3.5 Síntesis de 1-[3-trifluorometil-4-clorofenil]-3-[3-trifluorometilfenil]triazeno 113

6.3.6 Síntesis de 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno 113

6.4 Reacciones de [ReCl(CO)₅] frente a los 1,3-diariltriazenos fluorados ArNNNHAr' donde Ar = Ar' = 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅, 3-CF₃-C₆H₄, 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃; y Ar = Ar' = 2-CF₃-C₆H₄ 114

6.4.1 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1,3-Bis(2,6-difluorofenil)triazeno 114

6.4.2 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1,3-Bis(pentafluorofenil)triazeno 115

6.4.3 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil)triazeno 115

6.4.4 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1,3-Bis(3-trifluorometil-4-clorofenil)triazeno 116

6.4.5 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1-(3-trifluorometil-4-clorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno 116

6.4.6 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno 117

6.4.7 Obtención del compuesto [Et₃NCH₂Cl][Re((F₅C₆NNNC₆F₅)-κ²-N1,N3)((F₅C₆NNNC₆F₅)-κ¹-N3)(CO)₃] (9) 122

6.5 Reacciones de [ReCl(CO)₅] con AgPF₆ y subsecuentes reacciones con los triazenos fluorados Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅, 3-CF₃-C₆H₄, 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃; y Ar = Ar' = 2-CF₃-C₆H₄ 123

6.5.1 Reacción de [Re(CO)₅]⁺ frente a 1,3-Bis(2,6-difluorofenil)triazeno 123

6.5.2 Reacción de [Re(CO)₅]⁺ frente a 1,3-Bis(pentafluorofenil)triazeno 124

6.5.3 Reacción de [Re(CO)₅]⁺ frente a 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil)triazeno 124

6.5.4 Reacción de [Re(CO)₅]⁺ frente a 1,3-Bis(3-trifluorometil-4-clorofenil)triazeno 125

6.5.5 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1-(3-trifluorometil-4-clorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno 126

6.5.6 Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ frente a 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno	126
6.5.7 Obtención del compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ (8)	129
Referencias	135
Apéndices	137

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de tesis fue el de sintetizar compuestos organometálicos a partir de un precursor metálico de renio(I), $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, y los 1,3-diariltriazenos de fórmula $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ donde $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, C_6F_5 , $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$; $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$; y $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, así como caracterizarlos analítica y estructuralmente de manera exhaustiva.

Para las síntesis se emplearon dos metodologías:

En el primer procedimiento se adicionó Et_3N al triazeno neutro para formar el 1,3-diariltriazenuro ($\text{Ar-NNN-Ar}'$)⁻, que es la forma aniónica del 1,3-diariltriazeno, e inmediatamente se puso en contacto con una disolución del compuesto $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$. Se aplicó este proceso a todos los 1,3-diariltriazenos antes mencionados, de estas interacciones se lograron obtener los complejos neutros esperados $[\text{Re}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1**, $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ **2**, $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **3**, $[\text{Re}(4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **4**, $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5**; sólo en la reacción con el triazeno con sustituyentes $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ no se formó un complejo neutro, en su lugar se obtuvo el compuesto iónico $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7**, y además en una reacción prolongada del triazeno con sustituyentes arílicos C_6F_5 se produjo $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}][\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^2\text{-N1,N3})(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^1\text{-N3})(\text{CO})_3]$ **9**. Aunque sólo se aisló un compuesto iónico (**7**), se presume que para todos los casos se formaron compuestos iónicos análogos, pero no pudieron ser aislados.

La segunda metodología tuvo como meta la formación del complejo neutro faltante de la serie, $[\text{Re}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**6**), así como aumentar el rendimiento de los complejos neutros **1-5**, propiciando la descloración en el precursor $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con iones Ag^+ para formar el ion complejo $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ y evitado así la competente reacción de formación de los complejos aniónicos de renio, **7** y análogos, que contienen en su esfera de coordinación al átomo de cloro. Esta técnica consistió en la formación del triazenuro de la misma manera que en el método anterior, añadiéndolo enseguida a una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, que previamente

fue preparado por la descloración de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con AgPF_6 . De este procedimiento: Con el triazeno 2- CF_3 - C_6H_4 NNNH C_6H_4 -2- CF_3 se logró obtener y aislar el compuesto buscado $[\text{Re}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6**, aunque en muy bajo rendimiento y, persistentemente, el complejo clorado de renio **7**. Del resto de las reacciones con los otros triazenos, se purificaron los complejos **1**, **2**, **3**, **4** y **5**, y sus rendimientos se mostraron sin cambios significativos respecto a la primera metodología, excepto en **4** donde hubo una leve mejora del rendimiento. Además, en una reacción con el triazeno de sustituyentes C_6F_5 se aisló el compuesto iónico conteniendo cloro en la esfera de coordinación del renio $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ **8**.

Los complejos neutros de renio(I) **1-6** fueron caracterizados por espectrometría de masas de impacto electrónico, espectroscopías IR y de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, así como HSQC, y cuatro de estos complejos fueron también caracterizados por estudios de difracción de rayos-X de monocristal (**1**, **2**, **4** y **5**). Para la caracterización de los compuestos iónicos **7-9**, que contienen complejos aniónicos de renio(I), se emplearon las técnicas de espectroscopía IR y de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, así como HSQC, y dos de estos compuestos fueron caracterizados por estudios de difracción de rayos-X de monocristal (**7** y **9**).

ABSTRACT

The aim of this thesis work was to synthesize organometallic compounds from a rhenium(I) precursor, $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, and the 1,3-diaryltriazenes $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ where $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, C_6F_5 , $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$; $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$; $\text{y Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, as well as to characterize them analytically and structurally exhaustively.

Two methodologies were used for the syntheses:

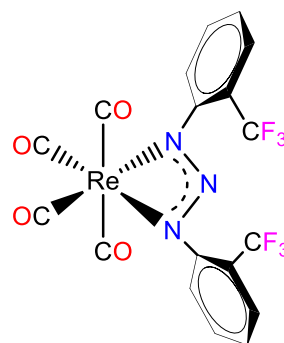
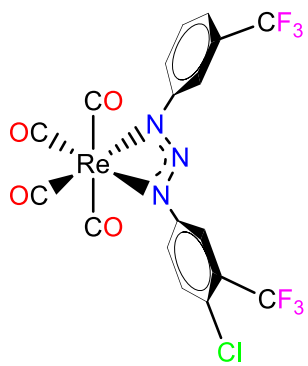
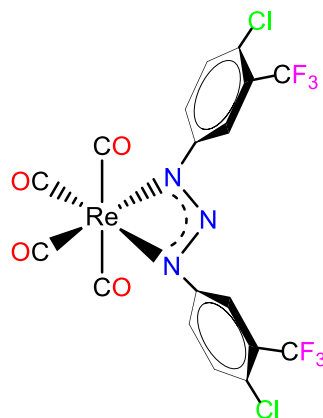
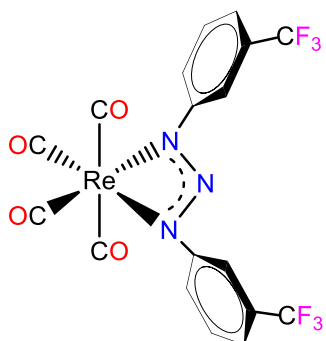
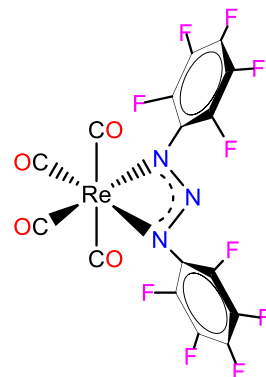
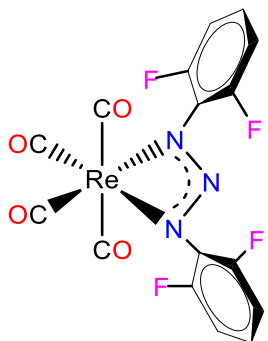
In the first procedure Et_3N was added to neutral triazene to form 1,3-diaryltriazenide ($\text{Ar-NNN-Ar}'$)⁻, which is the anionic form of 1,3-diaryltriene, and immediately it was put in contact with a solution of the compound $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$. This process was applied to all the aforementioned 1,3-diaryltriazenes, and the expected neutral complexes were obtained from these interactions $[\text{Re}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1**, $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ **2**, $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **3**, $[\text{Re}(4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **4**, $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5**; just in the reaction from the triazene with $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ substituents a neutral complex was not formed, instead the ionic compound $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7** was obtained, and furthermore in a prolonged reaction of triazene with C_6F_5 substituents, $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}][\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-K}^2\text{-N1,N3})(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-K}^1\text{-N3})(\text{CO})_3]$ **9** was produced. Although only one ionic compound (**7**) was isolated, it is presumed that for all cases analogous ionic compounds were formed but could not be isolated.

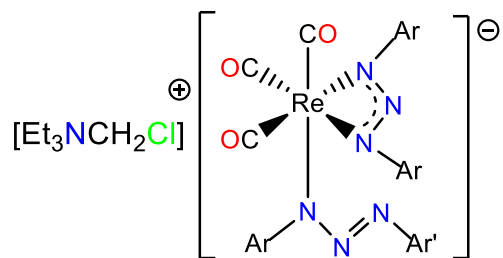
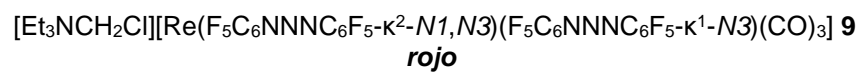
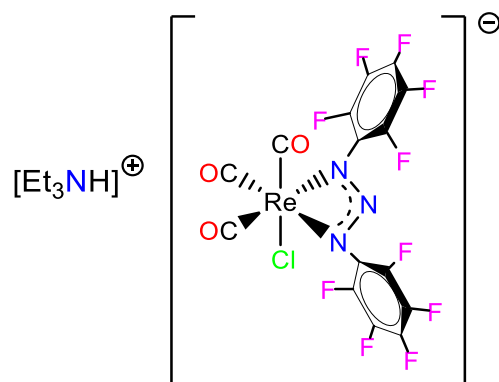
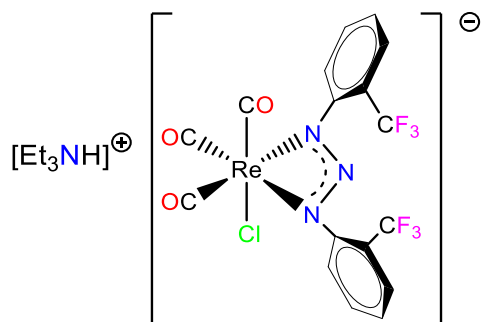
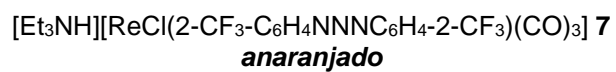
The second methodology had as a goal the formation of the missing neutral complex of the series, $[\text{Re}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**6**), as well as to increase the yield of the neutral complexes **1-5**, favoring the dechlorination in the precursor $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ with Ag^+ ions to form the complex ion $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ and thus avoiding the competent reaction of formation of the anionic rhenium complexes, **7** and analogs, which contain in their coordination sphere the chlorine atom. This technique consisted in the formation of the triazenide in the same way as in the previous method, adding it immediately to a solution of $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, which was previously obtained by dechlorination of $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ with AgPF_6 . From this procedure: With the triazene $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNHC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3$ it was possible to obtain and isolate the desired compound $[\text{Re}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6**, although in very low yield, and persistently the chlorinated rhenium complex **7**. The reactions with the other triazenes, afforded complexes **1**, **2**, **3**, **4** and **5**, and their yields showed no significant change despite the change in procedure, except in **4**

where there was a slight improvement in yield. In addition, in a reaction with the triazene of C₆F₅ substituents, the chlorine-containing ionic compound in the rhenium coordination sphere, [Et₃NH][ReCl(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₃] **8**, was isolated.

The neutral rhenium(I) complexes **1-6** were characterized by electron impact mass spectrometry, IR spectroscopy, ¹H, ¹⁹F, ¹³C{¹H} and HSQC NMR spectroscopies, and four of these complexes were also characterized by single-crystal X-ray diffraction studies (**1**, **2**, **4** and **5**). For the characterization of ionic compounds **7-9**, containing anionic rhenium(I) complexes, IR spectroscopy, ¹H, ¹⁹F, ¹³C{¹H} and HSQC NMR spectroscopies, were employed, and two of these compounds were characterized by single-crystal X-ray diffraction studies (**7** and **9**).

Lista de Nuevos Compuestos





9

Abreviaturas

n -BuLi = n -butil-litio

°C = grados centígrados

c = cuarteto

CCF = cromatografía en capa fina

d = doblete

d/c = aparente doblete que debe ser cuarteto

dd = doblete de dobletes

dm = doblete de multipletes

DMSO = dimetilsulfóxido

dtm = doblete de triplete de multipletes

dt = doblete de triplete de triplete

fac = facial

F_m = Flúor en posición *meta*

F_o = Flúor en posición *orto*

F_p = Flúor en posición *para*

HSQC = Coherencia Heteronuclear Cuántica Simple

Hz = Hertz

I = Intermediario

IR = Infrarrojo

J = constante de acoplamiento

m = multiplete

MHz = Megahertz

NEt₃ = trietilamina

⁻OAc = acetato

⁻OTf = triflato

⁻OEt = etóxido

pt = pseudotriplete

pK_a = potencial de la constante de acidez

R_f = Relación de frentes

$R_i(I)$ = Relación de frentes del Intermediario

$R_i(P)$ = Relación de frentes del Producto

RMN $^{13}C\{^1H\}$ = Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplado de protón

RMN ^{19}F = Resonancia Magnética Nuclear de Flúor

RMN 1H = Resonancia Magnética Nuclear de Protón

ROMP = polimerización por metátesis de apertura de anillo

s = singulete

sa = singulete ancho

SP = subproducto

t = triplete

T. A. = Temperatura Ambiente

td = triplete de dobletes

THF = tetrahidrofurano

tt = triplete de tripletes

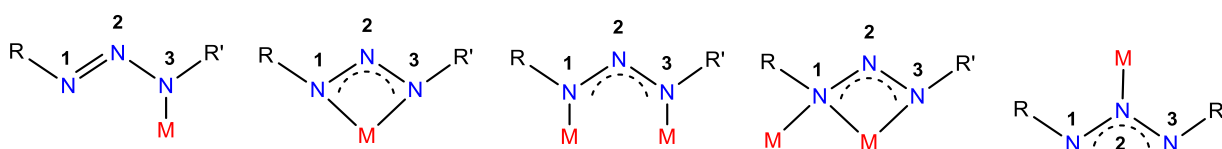
UV = Ultravioleta

μ = coeficiente de absorción [mm^{-1}] (en datos cristalográficos)

ρ = densidad

1. INTRODUCCIÓN

Los 1,3-diariltriazenos $\text{Ar-N=N-NH-Ar}'$ han mostrado aplicaciones en la preparación de polímeros, como grupos protectores en la síntesis de productos naturales y como agentes antibacterianos, antifúngicos y anticancerígenos.^[1,2] Estos compuestos normalmente pierden el protón ácido N-H cuando interaccionan con una base, generando los aniones triazenuro ($\text{Ar-NNN-Ar}'^-$), siendo ésta la forma más común en que se coordinan a metales. Los ligantes aniónicos triazenuros pueden enlazarse a los centros metálicos de modo *unidentado a través del N3*, *bidentado quelato*, *bidentado puente* y, menos comúnmente, *tricoordinado puente* y *unidentado a través del N2*.



Modos de enlace de 1,3-diariltriazenuros a centros metálicos.

La coordinación de los 1,3-diariltriazenos a metales de transición tiene como meta mejorar y potenciar sus aplicaciones anticancerígenas y en este sentido los isótopos de Renio, ^{186}Re y ^{188}Re , son radionúclidos importantes que poseen potenciales diagnósticos y terapéuticos,^[3,4] el decaimiento dual de los isótopos $^{186/188}\text{Re}$ puede ser usado en imágenes y radioterapia. Por otra parte, se tiene interés en utilizar triazenos fluorados debido al impacto del flúor en el desarrollo de nuevas drogas, que se atribuye a las características que el flúor imparte a sus compuestos, como mayor liposolubilidad y estabilidad, manteniendo un efecto estérico muy similar al hidrógeno.^[5] Entre los fármacos que contienen flúor encontramos antineoplásicos, anticoagulantes, antibacterianos, antifúngicos, para desórdenes del sistema nervioso central y metabólicos, así como drogas antivirales y antiparasitarias.^[6] Todo esto nos condujo a investigar la síntesis de nuevos complejos de renio con triazenuros fluorados con potenciales e interesantes actividades biológicas.

2. ANTECEDENTES

Desde su síntesis por Griess^[7] en el año de 1859, el estudio de los triazenos no había sido tan notorio hasta décadas recientes, en que la química de coordinación y la química organometálica se enfocaron en éstos como ligantes^[8] de núcleos metálicos, varios de estos trabajos tienen como fin crear compuestos de coordinación que potencien algunas propiedades de este grupo funcional. En relación con los trabajos de investigación de compuestos de coordinación de metales de transición con ligantes triazenuro, cabe señalar que existen muy contadas investigaciones de compuestos de renio, por lo que antes de tratarlos se describirán algunos compuestos con ligantes triazenuro de otros metales de transición.

Para empezar, Cotton y Matuz^[9] en 1988 sintetizaron un compuesto dinuclear de rutenio(II) a partir del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4]$ y la sal di-*p*-toliltriazenuro de litio, esta sal fue preparada por la neutralización del di-*p*-toliltriazeno con *n*-BuLi, en éter etílico, bajo atmósfera anaerobia y utilizando técnicas Schlenk, formando el compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4]$, en el cual cada átomo de rutenio se encuentra coordinado a cuatro átomos de nitrógeno de cuatro ligantes triazenuro coordinados en forma *bidentada puente*, más un enlace Ru-Ru, esto fue confirmado por estudios de difracción de rayos-X (Figura 2.1).

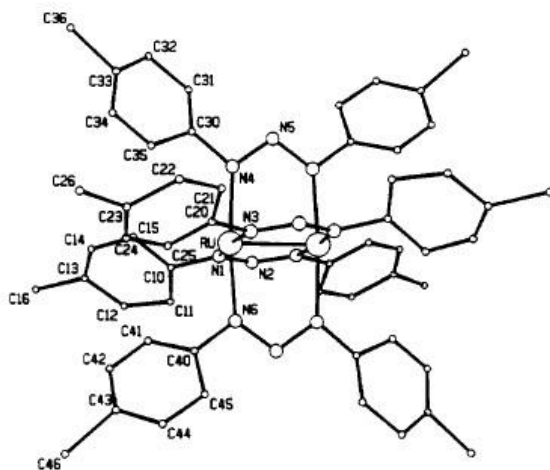


Figura 2.1. Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4]$.

Posteriormente, en 1992, Cotton y colaboradores,^[10] caracterizaron estructuralmente otros tres complejos triazenuro dinucleares de rutenio, $[\text{Ru}_2(p\text{-tolil-NNN-}p\text{-tolil})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$, $[\text{Ru}_2(\text{PhNNNPh})_4]$ y $[\text{Ru}_2(p\text{-tolil-NNN-}p\text{-tolil})_4(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$. El primer compuesto, como se muestra en la Figura 2.2, contiene un ligante acetonitrilo adicional respecto a la molécula

reportada en 1988 que altera la simetría de la molécula. El segundo compuesto (Figura 2.3) mostró una geometría de coordinación análoga a la de su homólogo con sustituyentes *p*-tolilo con la particularidad de que el enlace Ru-Ru es un poco más corto. El tercer compuesto (Figura 2.4) mostró una disminución de la distancia de enlace Ru-Ru, siendo ésta la diferencia más significativa, con respecto a la molécula neutra, esto atribuido a la remoción de un electrón.

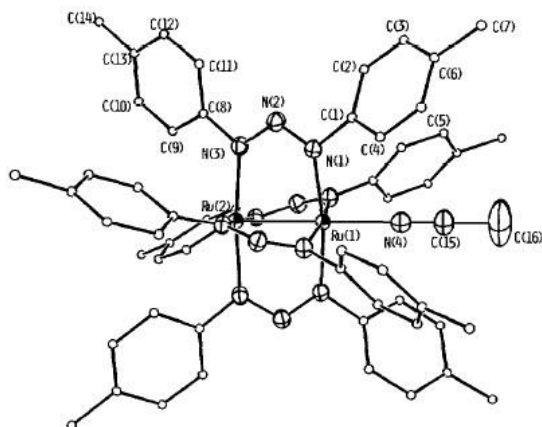


Figura 2.2. Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Ru}_2(p\text{-tolil-NNN-}p\text{-tolil})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$.

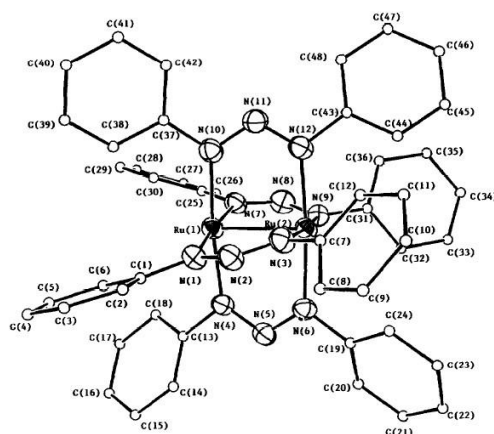


Figura 2.3. Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Ru}_2(\text{PhNNNPh})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$.

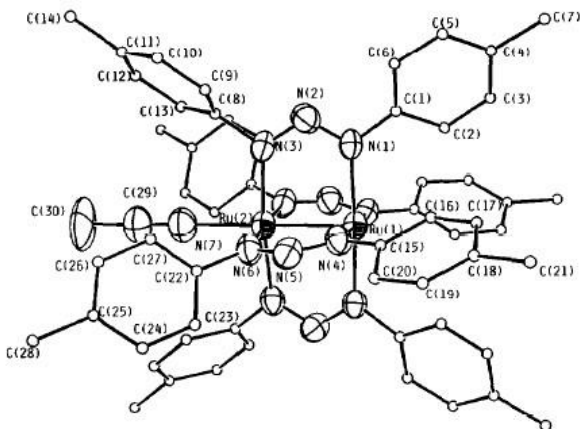


Figura 2.4. Estructura de difracción de rayos-X del catión del compuesto $[\text{Ru}_2(p\text{-tolil-NNN-}p\text{-tolil})_4(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$.

En 1995, Menon y colaboradores^[11] sintetizaron complejos mononucleares de rutenio con triazenuros, a partir de $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ y los 1,3-diariltriazenos $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NNNH-}p\text{-RC}_6\text{H}_4$ (donde $\text{R} = \text{H, Me, OMe, Cl}$), en etanol, calentado a reflujo por 30 minutos, produciendo los compuestos de rutenio(II) $[\text{Ru}(p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NNNH-}p\text{-RC}_6\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]$, los cuales fueron oxidados con cerio(IV) para formar los complejos de rutenio(III) $[\text{Ru}(p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{NNNH-}p\text{-RC}_6\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$. Los estudios de difracción de rayos-X para ambos tipos de compuestos (Figuras 2.5 y 2.6) revelaron una geometría *trans* centrosimétrica de las dos fosfinas y los ligantes triazenuro formando anillos quelatos de cuatro miembros planos casi perfectos, además de una reducción de la distancia de enlace Ru-N en la estructura Ru-N₄ enlazada σ , al pasar del complejo de Ru(II) al de Ru(III) debido a la contracción del radio metálico por el aumento en el estado de oxidación.

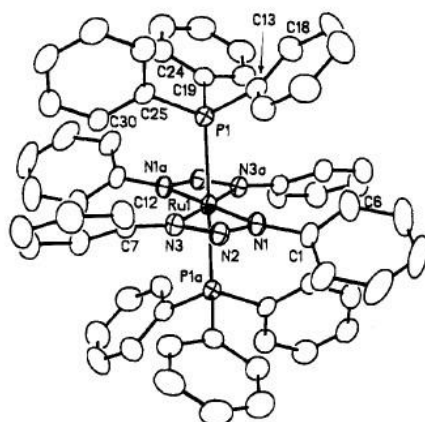


Figura 2.5. Estructura determinada por difracción de rayos-X de $[\text{Ru}(\text{H}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$.

en la esfera de coordinación transformándolo en triazenuro y su nueva κ^2 -coordinación va relacionada con la salida del anión triflato OTf⁻.

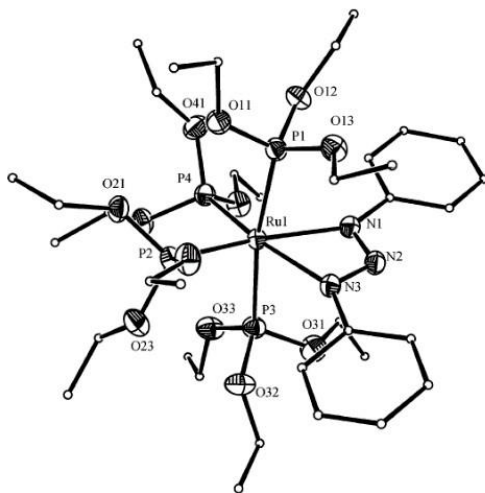


Figura 2.7. Estructura de difracción de rayos-X del catión de $\text{Ru}(\kappa^2\text{-1,3-PhNNNPh})(\text{P}(\text{OEt})_3)_4]\text{BPh}_4$.

Estos mismos investigadores continuaron sus estudios de compuestos de rutenio y osmio y en 2010^[14] publicaron las reacciones de los complejos medio sándwich con *p*-cimeno $[\text{MCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{L}]$, donde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3, \text{PPh}(\text{OEt})_2, (\text{CH}_3)_3\text{CNC}$, con los triazenos 1,3-ArN=NNHAr ($\text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-tolil}$) en exceso de Et_3N , conduciendo a los complejos triazenuro catiónicos $[\text{M}(\kappa^2\text{-1,3-ArNNAr})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{L}]\text{BPh}_4$. Además, a partir del compuesto dinuclear $[\text{MCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ se formaron complejos neutros $[\text{MCl}(\kappa^2\text{-ArNNAr})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Ar} = \text{Ph}, p\text{-tolil}$; $\text{M} = \text{Os}, \text{Ar} = p\text{-tolil}$). Estos compuestos fueron probados catalíticamente en la hidrogenación de 2-ciclohexen-1-ona y cinamaldehído, y los complejos catiónicos resultaron activos, obteniendo mejores resultados a una temperatura de 80 °C, con los complejos de rutenio.

En 2015, en el grupo de investigación de Vajs, J.^[15] aislaron otra serie de compuestos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ArNNAr})]$ a partir de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ y el 1,3-diariltriazeno con diversos arilos fluorados y no fluorados, en metanol, adicionando NEt_3 . Los estudios de citotoxicidad contra varias células de cáncer humano *in vitro*, como se mencionó anteriormente, mostraron que todos los productos presentan una alta actividad anticancerígena.

Las investigaciones de Wang^[16] reportadas en 2013 condujeron a nuevos complejos de rutenio(II) con triazenos, $[\text{RuX}_2(\text{IMesH}_2)(N,N\text{-dialquil-}N'\text{-2-bencilideno)triazeno}]$ donde: $\text{IMesH}_2 = 1,3\text{-dimesitilimidazolin-2-ilideno}$; $\text{X} = \text{Cl}^-$ (Figura

2.8a), CF_3COO^- (Figura 2.8b), $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$ (Figura 2.8c). El análisis estructural de rayos-X de monocristal reveló que el ligante triazeno se encuentra *trans* al carbeno *N*-heterocíclico y que el átomo de nitrógeno conectado al arilo del triazeno está unido al rutenio formando un anillo quelato de cinco miembros. Evidentemente, en estos compuestos el ligante $\text{Et}_2\text{-N-N=N-C}_6\text{H}_4\text{CH}$ es de tipo triazeno neutro. Estos compuestos fueron aplicados a la polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP) inducida por radiación UV de *cis*-cicloocteno y dicitropentadieno, observándose que la actividad foto-ROMP de estos precatalizadores disminuye al incrementar el carácter electro-atractor y al disminuir el pK_a de los grupos X.

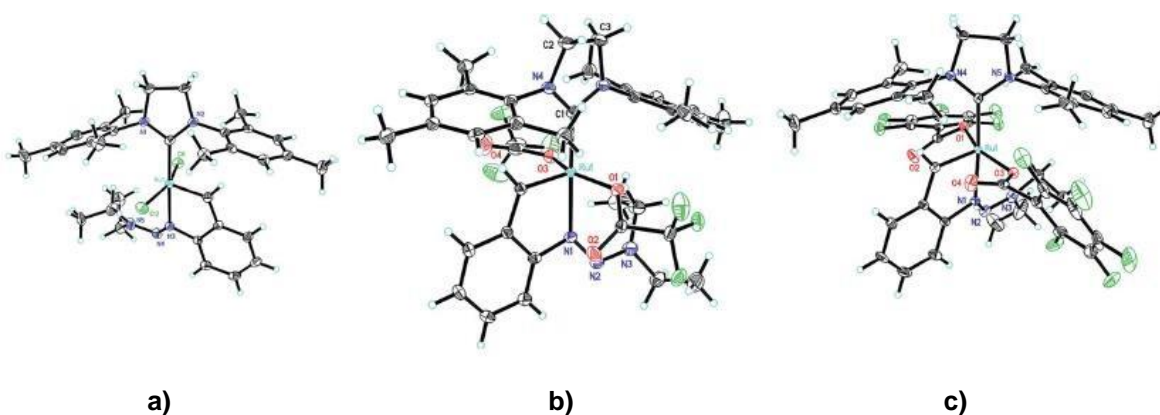


Figura 2.8. Estructuras de difracción de rayos-X de **a)** $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(N,N\text{-dietil-}N'\text{-2-bencilideno})]$, **b)** $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{IMesH}_2)(N,N\text{-dimetil-}N'\text{-2-bencilideno})]$ y **c)** $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2(\text{IMesH}_2)(N,N\text{-dietil-}N'\text{-2-bencilideno})]$.

En 2016 Correa y colaboradores^[17] reportaron como nuevos cuatro complejos de rutenio(II) con la fórmula $[\text{RuCl}(\kappa^2\text{-1,3-ArNNNAr})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ donde los sustituyentes del arilo fueron *o*- COOCH_3 (Figura 2.9), *o*- CH_2OH , *o*- COCH_3 (Figura 2.10) y *p*-tolil, aunque hay que notar que el complejo con sustituyente *p*-tolil ya había sido reportado por Albertin y colaboradores en 2010^[14]. La reacción fue llevada a cabo en disolución de diclorometano a temperatura ambiente y en presencia de NEt_3 . Los compuestos fueron aplicados como catalizadores en una reacción de reducción de acetofenona a 1-feniletanol, donde se observó que la presencia de un sustituyente conteniendo un grupo *orto* con propiedades donadoras, en el ligante triazeno, mejoró la reactividad de los catalizadores.

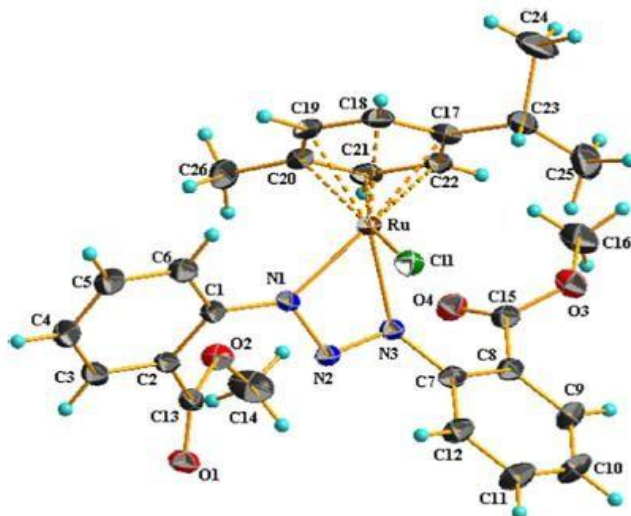


Figura 2.9. Estructura de difracción de rayos-X [RuCl(κ^2 -1,3-ArNNNAr)(η^6 -*p*-cimeno)] (Ar = C₆H₄-*o*-COOCH₃).

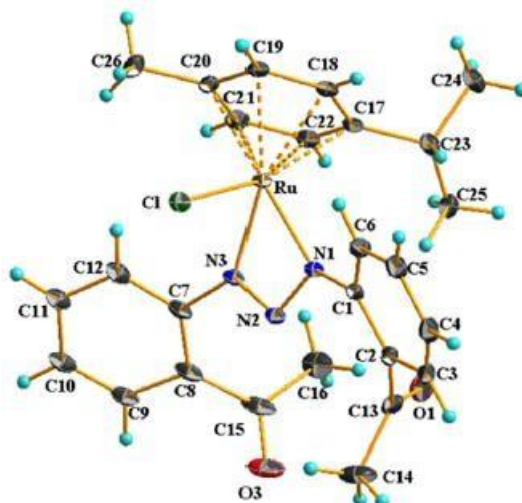


Figura 2.10. Estructura de difracción de rayos-X [RuCl(κ^2 -1,3-ArNNNAr)(η^6 -*p*-cimeno)] (Ar = Ar = C₆H₄-*o*-(CO)CH₃).

En relación con las investigaciones de triazenos con núcleos metálicos del grupo 7, dentro de los cuales se encuentra el renio, también se han realizado estudios de la interacción de estos metales con los 1,3-diariltriazenos. Se puede mencionar el trabajo de Abel y Towle en 1978,^[18] donde se sintetizaron complejos de manganeso(I), [Mn(ArNNNAr)(CO)₄] (Figura 2.11) a través de la reacción del diariltriazeno de trimetilestanilo con bromopentacarbonilmanganeso(I) en alto rendimiento, la estructura se confirmó a partir de análisis de IR y teoría de grupos, donde observaron cuatro modos

activos de vibración en la región de estiramiento de carbonilos. En el espectro de RMN de ^1H , se determinó una equivalencia exacta de las señales de los hidrógenos aromáticos de los dos sustituyentes del triazenuro, concordante con una configuración de simetría C_{2v} .

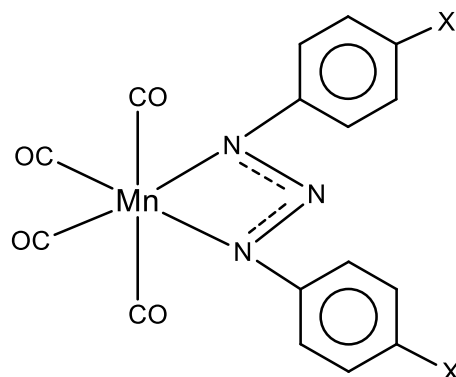


Figura 2.11. Estructura de los compuestos $[\text{Mn}(\text{ArNNNAr})(\text{CO})_4]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$).

Más recientemente en 2013, en los trabajos de Kuzniarska-Biernacka y colaboradores^[19] se preparó el complejo de manganeso(III), $[\text{MnCl}(\textit{p}$ -tolil-NNN- \textit{p} -tolil) $]$ ₂ (Figura 2.12), a partir de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1,3-di(\textit{p} -tolil)triazeno en etanol en presencia de NEt_3 , estos complejos posteriormente fueron encapsulados en zeolita NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en relación = 2.83) para evaluar su comportamiento catalítico en reacciones de oxidación con estireno y ciclohexanol, donde se encontró mayor actividad con *ter*-butil hidroperóxido como fuente de oxígeno. La catálisis además fue quimioselectiva en la oxidación de ciclohexanol formando ciclohexanona, mientras que en la reacción de oxidación del estireno se formó benzaldehído.

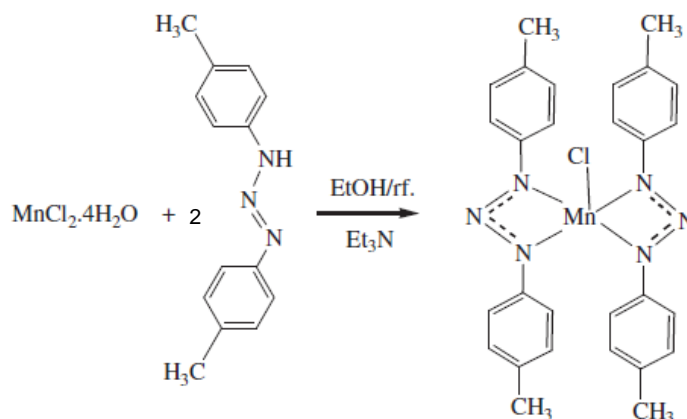


Figura 2.12. Síntesis del complejo libre $[\text{MnCl}(\textit{p}$ -tolil-NNN- \textit{p} -tolil) $]$ ₂ (rf = reflujo).

Sólo se encuentra reportado un estudio de la síntesis de compuestos con 1,3-diariltriazenuros coordinados a tecnecio(I), en 1985 por Marchi, Rossi y colaboradores,^[20] quienes obtuvieron el compuesto $[\text{Tc}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_2(\text{ArNNNAr})]$ (donde $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$) de la reacción entre una disolución de *n*-butil-litio en hexano con ArNNNHAr para después agregar el compuesto *mer*- $[\text{TcCl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ o *trans*- $[\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$. De los cristales obtenidos del producto se obtuvo la estructura de difracción de rayos-X (Figura 2.13), donde se pudo observar la pequeña mordida del ligante bidentado quelato con un ángulo de $59.0 (1)^\circ$, Además de que los nitrógenos se encuentran en un anillo de cuatro miembros en el mismo plano de los anillos aromáticos, lo que indica una completa deslocalización de los sistemas π .

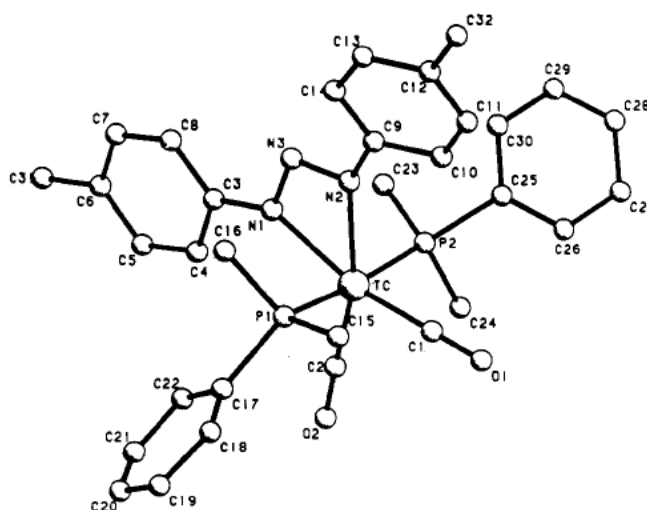


Figura 2.13. Estructura cristalina de $[\text{Tc}(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

Ahora bien, los isótopos de renio 188 y 186 han sido y siguen siendo relevantes en distintos estudios como radiofármacos para el combate de diferentes formas de cáncer sobre todo de hueso, esto debido a su abundante emisión de radiación β y una baja proporción de radiación γ . La emisión de rayos β (2.11 MeV) promueve la muerte de las células cancerosas y la radiación γ (155 keV) permite hacer un seguimiento de la distribución del fármaco.^[21,22,23] Una idea es buscar la manera de obtener compuestos de ^{186}Re y ^{188}Re para mejorar su selectividad y aplicación causando el menor daño a las células sanas del cuerpo,^[24]

En el presente trabajo de tesis no se trabajó con los isótopos 188 y 186 de renio, sin embargo, eventualmente, en el caso de que alguno(s) de los nuevos complejos preparados

con triazenuros fluorados tuviera alguna importante actividad anticancerígena, podría considerarse la posibilidad de prepararlos con los isótopos radiactivos para potenciar sus efectos farmacológicos en terapias anticancerígenas, lo que es una motivación adicional.

Entre los trabajos de triazenuros con renio se encuentran las investigaciones de Rossi y colaboradores^[25], en el año 1981 que sintetizaron complejos triazenuro de renio(I) a partir del compuesto $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ y los triazenuros de litio, $\text{Li}(\text{ArNNNAr})$ donde $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, formándose los complejos $[\text{Re}(\text{ArNNNAr})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ con rendimientos de alrededor del 85%. En la reacción, previamente se desprotonó el triazeno con *n*-butil-litio en hexano/THF para después agregarse *mer*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$, bajo atmósfera inerte.

El mismo año, Graziani, Rossi y colaboradores^[26] publicaron la estructura cristalina del compuesto $[\text{Re}(p\text{-H}_3\text{C-H}_4\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-}p)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (Figura 2.14), la cual muestra que la molécula del complejo contiene un sistema renio-triazenuro-carbonilos casi plano, lo que indica una extensa deslocalización π sobre este sistema, y una coordinación octaédrica distorsionada, con grupos PPh_3 *trans*, dos grupos carbonilos *cis* entre sí y *trans* al triazenuro quelato. El grupo triazenuro forma un ángulo N1-Re-N3 de $57(1)^\circ$.

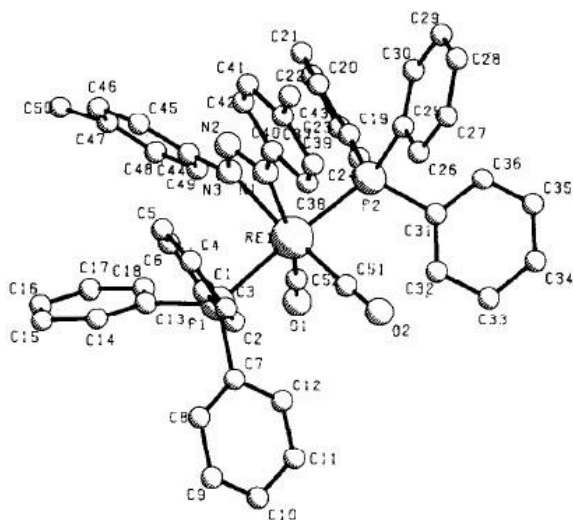


Figura 2.14 Estructura molecular determinada por difracción de rayos-X de $[\text{Re}(p\text{-H}_3\text{C-H}_4\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-}p)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Nuevamente Rossi y su grupo de investigación^[27] en 1982 sintetizaron complejos triazenuro de renio(III), y encontraron la estructura cristalina de $[\text{ReCl}_2(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-Me-}p)(\text{PPh}_3)_2]$ (Figura 2.15). Se sintetizaron a partir del compuesto de renio(V), $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, y el triazenuro correspondiente de litio, más una disolución de PPh_3 , todo en reflujo de THF. Los autores sugieren que la formación de los nuevos complejos obedece a una reducción del compuesto inicial, ya que cuando no se adiciona la disolución de PPh_3 disminuye el rendimiento del producto, debido a que la fosfina reacciona con el enlace $\text{Re}=\text{O}$, lo que mejora el proceso.

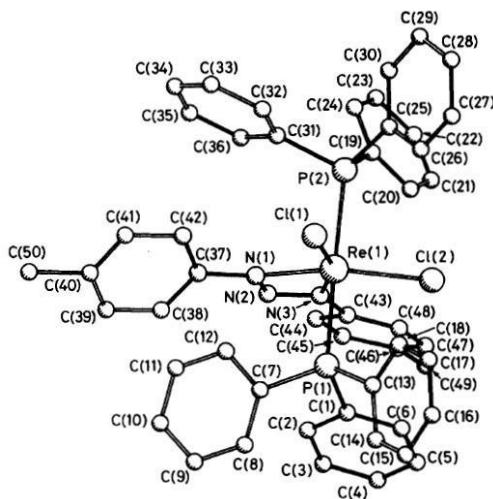


Figura 2.15. Estructura molecular determinada por difracción de rayos-X de $[\text{ReCl}_2(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-Me-}p)(\text{PPh}_3)_2]$.

Finalmente, la utilización de sustituyentes de flúor en la química medicinal y diseño de fármacos ha ido en aumento en los años recientes. El interés emergente en este sustituyente se debe a las varias propiedades que el flúor provee a las moléculas farmacológicas, que generalmente tienen un efecto profundo tanto física como biológicamente, por ejemplo es evidente el aumento del valor del $\text{p}K_a$ de la molécula por el efecto electroattractor del átomo de flúor,^[28] y esto va más allá, ya que al ser uno de los sustituyentes más pequeños, el flúor imita muy bien al hidrógeno en el aspecto estérico, la presencia del flúor frecuentemente lleva al incremento de la liposolubilidad, que mejora la absorción y transporte de fármacos en las células, por último el flúor imparte estabilidad oxidativa y térmica a las moléculas debido a que el enlace C-F es mucho más fuerte que el enlace C-H ^[29]. Por estas razones el usar triazenuros fluorados, podría brindar propiedades convenientes al complejo de renio-triazenuro, como posible fármaco en los tratamientos médicos ya comentados anteriormente.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de renio con ligantes 1,3-diariltriazenuro con sustituyentes fluorados, usando como precursor metálico al complejo de renio(I) $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$.

3.2 Objetivos particulares

- Llevar a cabo las reacciones entre pentacarbonilclororenio(I) y los 1,3-diariltriazenos fluorados.
- Aislar y purificar los compuestos de coordinación obtenidos.
- Analizar y caracterizar estos nuevos compuestos a través de la determinación del punto de fusión, espectroscopía IR, espectrometría de masas, espectrometrías de resonancia magnética nuclear unidimensionales de ^1H , ^{13}C y ^{19}F y bidimensionales.
- En el caso de obtener cristales adecuados de los nuevos compuestos, caracterizarlos por estudios estructurales de difracción de rayos-X de monocristal.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

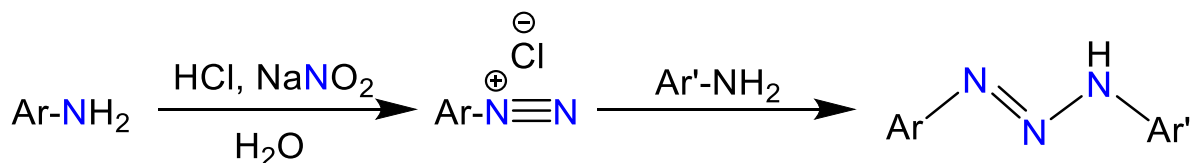
4.1 Síntesis de triazenos fluorados Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅, 3-CF₃-C₆H₄, 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃; y Ar = Ar' = 2-CF₃-C₆H₄

Para la preparación de los triazenos fluorados se emplearon dos técnicas:^[30]

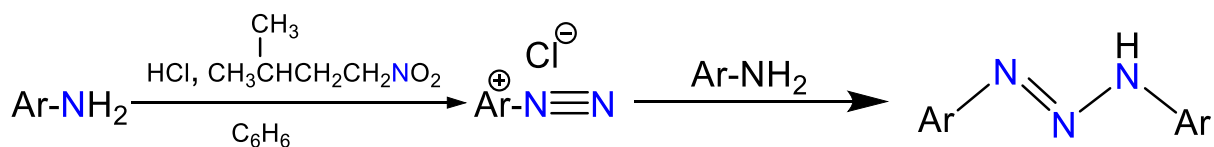
En la primera se adicionó a la amina (ArNH₂) una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) y nitrito de sodio (NaNO₂) para formar la sal de diazonio (RN₂⁺Cl⁻), que reacciona subsecuentemente con otra molécula de la misma amina o con una amina diferente para formar, respectivamente, un triazeno sustituido simétrico o asimétrico (ArNNNHAr') (Esquema 4.1). Con este procedimiento se obtuvieron los triazenos 2,6-F₂-C₆H₃NNNHC₆H₃-2,6-F₂, F₅C₆NNNHC₆F₅, 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃NNNHC₆H₃-3-CF₃-4-Cl y 3-CF₃-C₆H₄NNNHC₆H₃-3-CF₃-4-Cl.

En la otra técnica se utilizó como disolvente benceno y, para formar la sal de diazonio, nitrito de isopentilo (Me₂CHCH₂CH₂NO₂) (también llamado nitrito de isoamilo) (Esquema 4.2). Mediante este procedimiento se obtuvieron los triazenos 3-CF₃-C₆H₄NNNHC₆H₄-3-CF₃ y 2-CF₃-C₆H₄NNNHC₆H₄-2-CF₃.

Las manipulaciones para estas reacciones, mediante las dos técnicas, se llevaron a cabo a temperatura ambiente y bajo atmósfera abierta. Los productos fueron secados a vacío para eliminar el disolvente de reacción remanente. En la Tabla 4.1 se exponen algunos detalles de los resultados.



Esquema 4.1. Reacción de preparación de triazenos (primera técnica).



Esquema 4.2. Reacción de preparación de triazenos (segunda técnica).

Tabla 4.1. Triazenos fluorados sintetizados, con tiempo de reacción, punto de fusión y rendimiento.

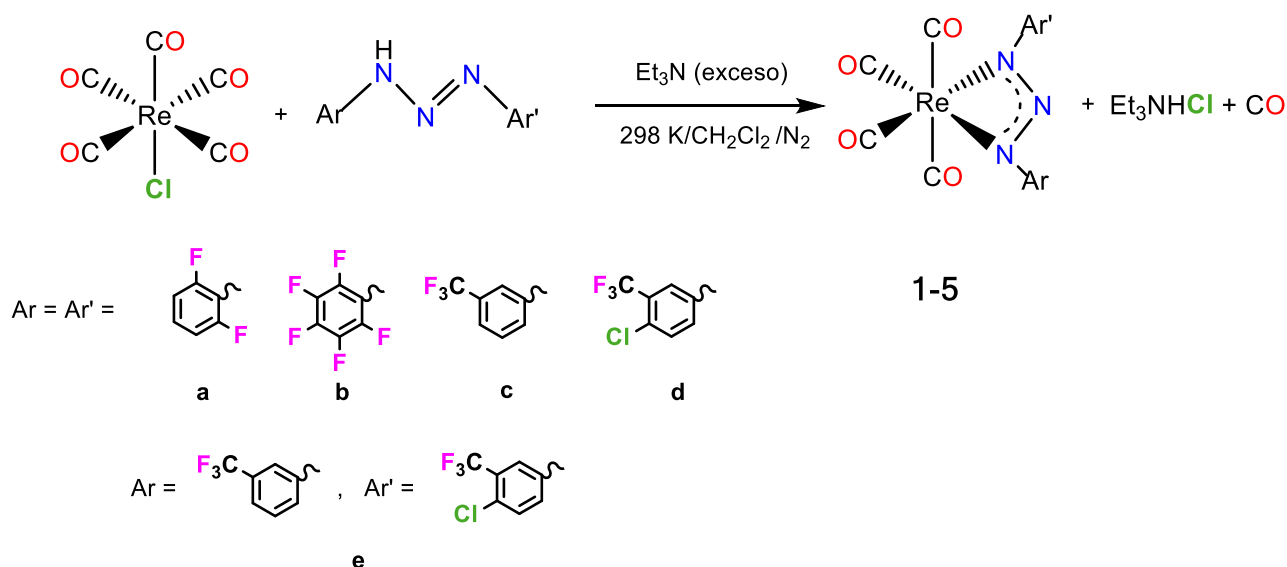
Producto de reacción	Tiempo de reacción	Punto de fusión (°C)	Rendimiento
2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNHCC ₆ H ₃ -2,6-F ₂	1 día	105 (f)	49%
F ₅ C ₆ NNNHCC ₆ F ₅	1 día	133 (f)	54%
3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNHCC ₆ H ₄ -3-CF ₃	1 día	137-140 (f)	89%
4-Cl-3-CF ₃ -C ₆ H ₃ NNNHCC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl	1 día	148-151 (f)	80%
3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNHCC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl	1 día	72 (f)	80%
2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNHCC ₆ H ₄ -2-CF ₃	1 día	173-174 (f)	93%

4.2 Síntesis de complejos a partir de [ReCl(CO)₅] y los triazenos fluorados Ar-NNNH-Ar', donde Ar = Ar' = 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅, 3-CF₃-C₆H₄, 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃; y Ar = Ar' = 2-CF₃-C₆H₄

4.2.1 Reacciones de [ReCl(CO)₅] frente a Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅, 3-CF₃-C₆H₄, 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃ y Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N₂ se colocaron 10 mL de CH₂Cl₂ seco, se adicionaron 0.276 mmol de triazeno y Et₃N previamente secada en exceso, se dejó interaccionar por 20 minutos para extraer el protón del triazeno y generar el ion triazenuro. Enseguida se añadieron 0.276 mmol del complejo [ReCl(CO)₅], en el transcurso de la reacción la mezcla cambió de color amarillo intenso a anaranjado y se dejó reaccionar hasta que no se observaron cambios aparentes en las cantidades relativas de productos y reactivos según la cromatografía en capa fina. Antes de proceder a la separación del crudo de reacción, la CCF mostró un producto amarillo, que al ser colocado bajo luz UV de onda larga presentó fluorescencia amarilla, este producto correspondería a [Re(ArNNNAr')(CO)₄] (1, 2, 3, 4 ó 5), más otro producto amarillo-naranja oscuro (denotado como SP1, SP2, SP3, SP4 ó SP5) que no eluye en la mezcla hexano:diclorometano 4:1 en la que sí eluye 1, 2, 3, 4 ó 5, y todavía parte de las materias primas. Se procedió a la

separación por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (0.063-0.200 mm) eluyendo con una mezcla hexano:diclorometano 4:1, con lo que se aisló en forma pura el compuesto **[Re(ArNNNAr')(CO)₄]** (**1**, **2**, **3**, **4** ó **5**) en un rendimiento que varió entre el 13% y el 24% en función del triazeno. Sin embargo, dado que el producto **SP1**, **SP2**, **SP3**, **SP4** ó **SP5** no eluye con la mezcla originalmente empleada, se intentó separar aumentando gradualmente la polaridad del eluyente utilizando mezclas de hexano:acetona en varias proporciones (5:1, 4:1, 3:1, 2:1 y 1:1), lo que provocó el esparcimiento del producto a lo largo de la fase estacionaria quedando ahí adsorbido y en algunos casos donde logró salir de la columna se comprobó por CCF que se había degradado en el proceso de elución. En la Tabla 4.2 se precisan: el exceso molar de la amina respecto al triazeno, el tiempo de reacción, así como, el rendimiento y punto de fusión del producto aislado (**1-5**) en cada una de estas reacciones (Esquema 4.3).

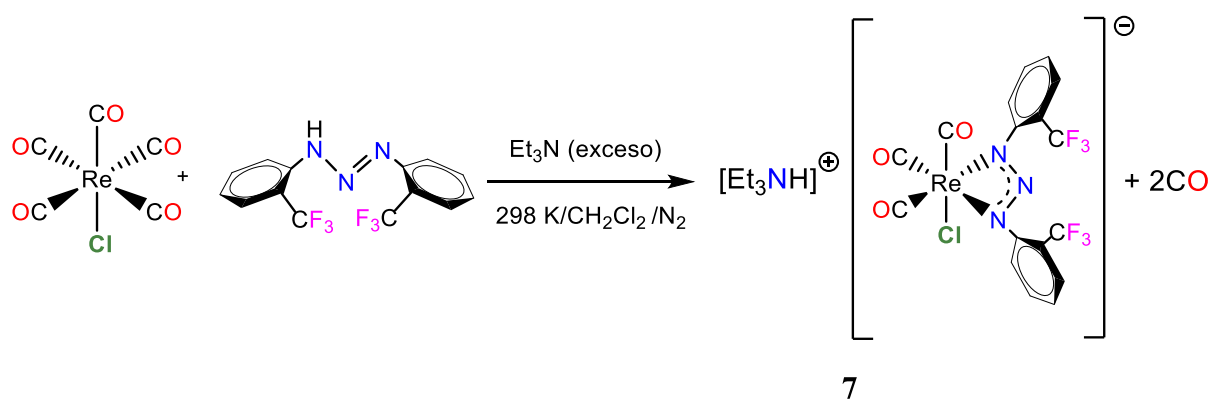


Esquema 4.3. Reacción general entre $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ y los triazenos $\text{ArNNNHAr}'$ donde $\text{Ar} = \text{Ar}'$: **a)** 2,6- $\text{F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, **b)** C_6F_5 , **c)** 3- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, **d)** 3- $\text{CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$ y **e)** donde $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$ para la formación de los compuestos **[Re(ArNNNAr')(CO)₄]** (**1**, **2**, **3**, **4** y **5**, respectivamente).

4.2.2 Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno

En este experimento, de manera análoga a los anteriores, en un matraz Schlenk bajo N_2 se adicionaron 0.276 mmol de 2- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNNH-C}_6\text{H}_3\text{-2-CF}_3$ a 10 mL de CH_2Cl_2 seco, inmediatamente se adicionó Et_3N seca en exceso, dejando reaccionar por 20 minutos, y enseguida 0.276 mmol de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$. Al cuarto día de reacción apareció un polvo amarillo-

naranja el cual fue filtrado con cánula y lavado con CH_2Cl_2 , y una vez seco, a diferencia de los complejos anteriormente obtenidos, presentó una fluorescencia en tonalidad naranja. En la cromatografía en capa fina eluyó con una mezcla hexano:acetona 1:1, finalmente se determinó como el compuesto iónico $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ (**7**) (Esquema 4.4). El filtrado permaneció en agitación bajo atmósfera de nitrógeno otros dos días, pero la cromatografía en capa fina de la mezcla de reacción permaneció sin mostrar el compuesto neutro análogo a **1-5**, se dejó evaporar lentamente la mezcla de reacción en un sistema abierto al aire formándose cristales naranjas de **7**, que se lavaron con CH_2Cl_2 y hexano para eliminar las materias primas remanentes, se observó que estos cristales son estables al aire. El rendimiento de **7** fue del 25%, sumando por supuesto el polvo precipitado y los cristales. En la Tabla 4.2 se especifican: el exceso molar de la amina respecto al triazeno, el tiempo de reacción, el rendimiento y el punto de fusión del producto aislado (**7**) en esta reacción.

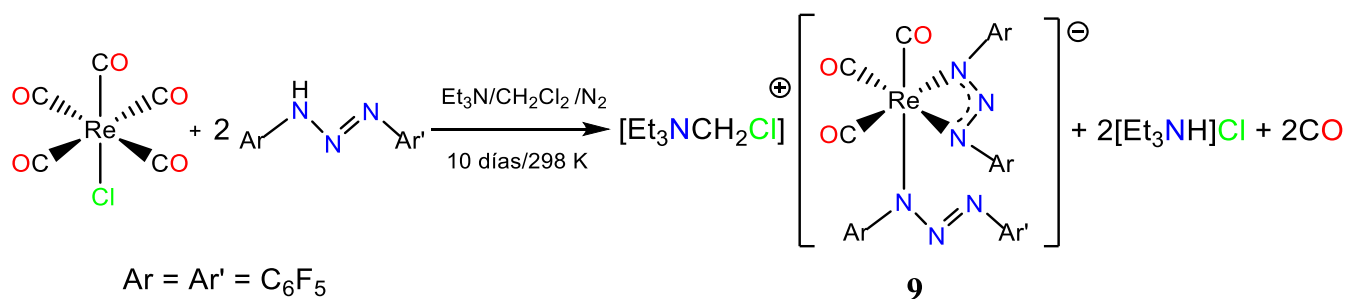


Esquema 4.4 Reacción entre $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ y el triazeno $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNHC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3$, para la formación del compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7**.

4.2.3 Obtención del compuesto $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}][\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^2\text{-N1,N3})(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^1\text{-N3})(\text{CO})_3]$ **9**

En un matraz Schlenk bajo N_2 , se disolvieron 0.276 mmol del compuesto $\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNHC}_6\text{F}_5$ en 10 mL CH_2Cl_2 seco e inmediatamente se añadió Et_3N seca en exceso, dejándose reaccionar por 20 minutos, enseguida se adicionaron 0.276 mmol de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$. Después de 10 días en agitación, se dejó la mezcla de reacción bajo evaporación lenta hasta sequedad en un sistema bajo atmósfera inerte cerrado con un tapón de goma (septum), formándose grandes cristales de color rojo oscuro del compuesto $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}][\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^2\text{-N1,N3})(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^1\text{-N3})(\text{CO})_3]$ (**9**) (Esquema 4.5)

los cuales fueron lavados con una disolución de hexano:diclorometano 4:1, obteniéndose en un rendimiento del 32%. Una muestra de estos cristales se redisolvió en acetona para la cromatografía en capa fina, eluyendo con una mezcla hexano:acetona 1:1, la placa mostró que el producto corría en forma de una estela a lo largo de la placa, lo mismo sucedió empleando como eluyente varias mezclas, tales como, hexano:metanol 1:1, hexano:etanol 1:1 y hexano:éter etílico 1:1. En la Tabla 4.2 se especifican: el exceso molar de la amina respecto al triazeno, el tiempo de reacción, el rendimiento y el punto de fusión del producto aislado (**9**). Evidentemente, en esta reacción interviene el disolvente CH₂Cl₂.



Esquema 4.5. Reacción entre [ReCl(CO)₅] y el triazeno F₅C₆NNNC₆F₅, para formar el compuesto [Et₃NCH₂Cl][Re(F₅C₆NNNC₆F₅-κ²-N1,N3)(F₅C₆NNNC₆F₅-κ¹-N3)(CO)₃] (**9**).

Tabla 4.2. Reacciones de los triazenos con [ReCl(CO)₅].

Producto de reacción Tiempo de reacción, color	[ReCl(CO) ₅] mmol	Triazeno mmol	Et ₃ N mmol	Relación molar Et ₃ N:triazeno	Rendimiento %	Punto de fusión °C
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1) 5 días, amarillo	0.276	0.276	1.09	4:1	13 %	93 (f)
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2) 4 días, amarillo	0.276	0.276	1.09	4:1	19 %	142-143 (f)
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] (3) 6 días, amarillo	0.276	0.276	1.43	5:1	24 %	150 (f)
[Re(4-Cl-3-CF ₃ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4) 6 días, amarillo	0.276	0.276	1.43	5:1	13 %	186-190 (d)
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5) 5 días, amarillo	0.276	0.276	1.09	4:1	14 %	168 (f)
[Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7) 6 días, anaranjado	0.276	0.276	2.86	10:1	25 %	115 (d)
[Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ² -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ¹ -N3)(CO) ₃] (9) 10 días, rojo	0.276	0.276	1.43	5:1	32 %	142-143 (f)

A través de este método general, en el caso de los primeros cinco triazenos, se aislaron cinco nuevos productos neutros análogos **1-5** con la fórmula **[Re(ArNNNAr')(CO)₄]** (Esquema 4.3) y, con el sexto triazeno, un producto iónico, **[Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃]** (**7**) (Esquema 4.4). Una característica de estos seis productos es que presentan fluorescencia bajo la irradiación con luz ultravioleta de onda larga, los cinco complejos neutros en tonalidad amarilla y el complejo aniónico en tonalidad anaranjada. Analizando los datos concentrados en la Tabla 4.2 se puede observar que la principal diferencia entre las reacciones que formaron los complejos neutros **1-5** y la que formó el compuesto iónico (**7**) es que en las primeras la relación molar Et₃N:triazeno varía entre 4:1 y 5:1, en cambio, en la que formó el compuesto iónico **7** fue de 10:1, sin embargo, esto no brinda una explicación de los diferentes resultados. Por otra parte, la reacción que condujo a la formación del compuesto **[Et₃NCH₂Cl][Re(F₅C₆NNNC₆F₅-κ²-N1,N3)(F₅C₆NNNC₆F₅-κ¹-N3)(CO)₃]** (**9**), mantuvo una relación Et₃N:triazeno como en las primeras cinco reacciones y muy cercana a la reacción que produjo el compuesto **[Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄]** (**2**) con el mismo triazeno, aquí la diferencia más grande fue el tiempo de reacción más prolongado para producir (**9**), lo que puede brindar una mayor posibilidad de interacción de las moléculas del triazeno con el centro de renio. Además de que como se mencionó antes, evidentemente, en esta reacción interviene una molécula del disolvente CH₂Cl₂ contribuyendo a la formación del contraión del complejo de renio(I), es decir, a la formación del catión [Et₃NCH₂Cl]⁺, y proporcionando el segundo cloruro para neutralizar uno de los dos iones [Et₃NH]⁺, formados por la desprotonación de dos moléculas de triazeno.

En las reacciones de la primera metodología se observó un bajo rendimiento de los productos neutros **[Re(Ar-NNN-Ar')(CO)₄]**, además al caracterizar el compuesto iónico, **[Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃]** (**7**), se consideró la posibilidad de que los productos que no eluyeron con la mezcla poco polar en las primeras cinco reacciones (**SP1**, **SP2**,..., **SP5**) probablemente sean los compuestos iónicos del tipo **[Et₃NH][ReCl(Ar-NNN-Ar')(CO)₃]** que mantengan como ligante al cloro, por esta razón se buscó aumentar el rendimiento de los complejos neutros, que no contienen cloro, propiciando la descloración en el precursor [ReCl(CO)₅] con iones Ag⁺ para formar el ion complejo [Re(CO)₅]⁺ y evitar así la formación de los complejos aniónicos de renio que contienen en su esfera de coordinación al átomo de cloro. Por tanto, se decidió probar la siguiente metodología.

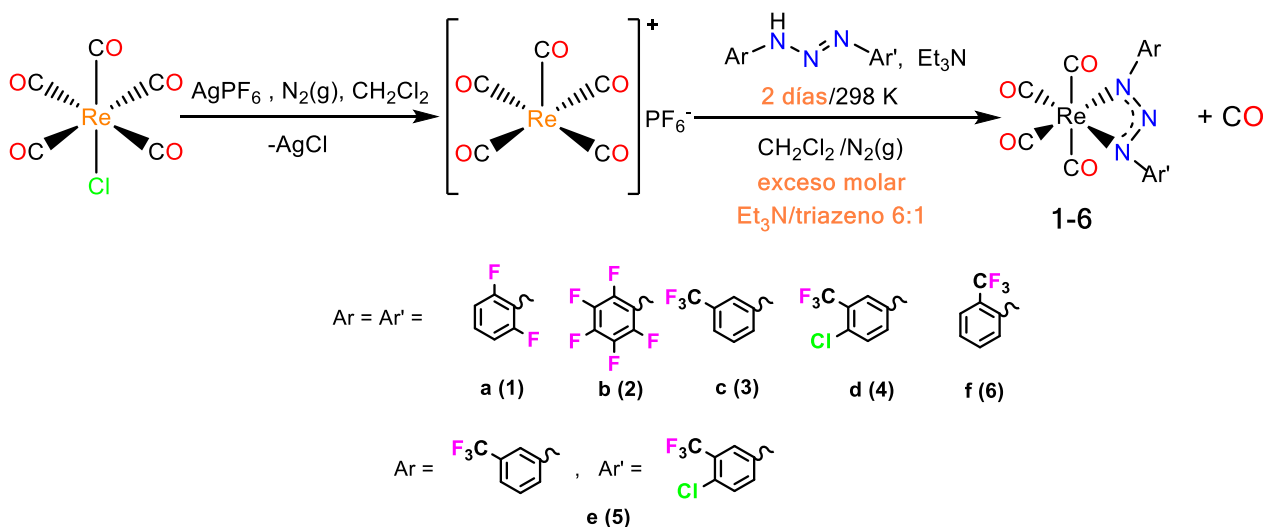
4.3 Síntesis de complejos a través de la reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con AgPF_6 y subsecuentes reacciones con los trizenos fluorados $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ donde $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, C_6F_5 , $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$; $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$; y $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$

4.3.1 Reacción general conduciendo a la formación de 1-6

En un matraz Schlenk seco se agregaron 0.276 mmol de AgPF_6 en la caja de guantes bajo atmósfera de N_2 , posteriormente se conectó el matraz en una línea doble vacío/ N_2 donde se agregó una cantidad equimolar de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, inmediatamente se añadieron 10 mL de CH_2Cl_2 y se colocó en agitación por 20 minutos, al finalizar este tiempo se formó un polvo blanquecino de AgCl que fue retirado con un filtro tipo Fritz conteniendo una capa de 4 cm de celita, el filtrado conteniendo el catión $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ fue transferido a otro matraz Schlenk. En un tercer matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 se hicieron reaccionar 0.276 mmol de trizeno con Et_3N seca en exceso con respecto al trizeno de 4:1 y 6:1, en 10 mL de CH_2Cl_2 , por un tiempo de 10 minutos. Enseguida, se trasvasó el trizenuro generado, por medio de cánula, al matraz conteniendo el complejo catiónico, al agregarlo se observó una reacción exotérmica con desprendimiento de CO gas, se dejó en agitación por 2 días. El monitoreo por cromatografía en capa fina después de una hora de iniciada la reacción, mostró la formación del producto $[\text{Re}(\text{Ar-NNN-Ar}')(\text{CO})_4]$ (1-6), más una mancha incolora (I1-I6) que después de 8 horas de permanecer en la placa expuesta al aire presentó la fluorescencia característica de los productos 1-6, respectivamente, por lo que se identificó como un intermediario en la formación de 1-6. Además, se identificó otro producto (SP1-SP6), en la mayoría de los casos de color anaranjado, en el punto de aplicación. El monitoreo continuó hasta la desaparición de dicho intermediario a las 48 horas de iniciada la reacción, cuando se procedió a la separación de los productos a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 1:1 como eluyente. Así se aislaron los compuestos $[\text{Re}(\text{ArNNNAr}')(\text{CO})_4]$ (1-5) de color amarillo intenso, ya obtenidos con la metodología anterior y el compuesto $[\text{Re}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (6) también de color amarillo intenso, no obtenido a través de la metodología anterior, el cual completa la serie de productos neutros, aunque este último fue obtenido en muy bajo rendimiento. El otro producto en el punto de aplicación de la columna (SP1-SP6)

se intentó obtener aumentando la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1 pero el compuesto sufrió descomposición en el proceso de elución (Esquema 4.6).

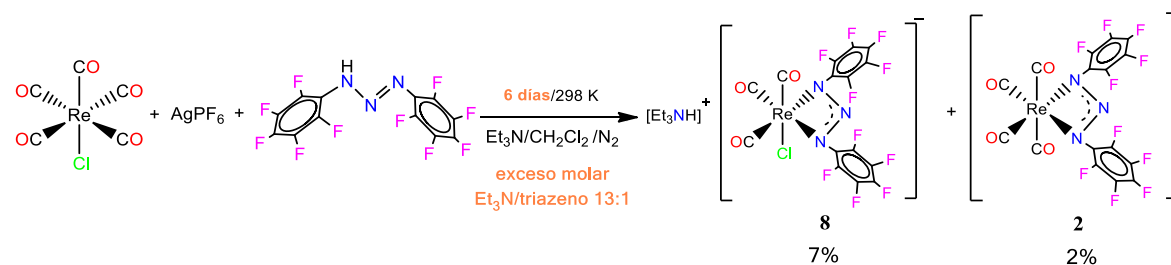
La reacción con el triazeno 2-CF₃-C₆H₄NNNH-C₆H₄-2-CF₃ merece algunos comentarios adicionales, el análisis por CCF a 1 hora de iniciada la reacción mostró la formación del producto [Re(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₄] (**6**), una mancha incolora (**I6**) que al transcurrir 8 horas en la placa de cromatografía presentó la fluorescencia característica del producto **6**, también se identificó un producto (**SP6**) en el punto de aplicación. A las 48 horas de reacción, se realizó nuevamente el análisis por cromatografía en capa fina y se observó la desaparición de **I6**. Hay que comentar la formación de un precipitado del compuesto iónico [Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] (**7**) que fue separado de la mezcla de reacción filtrando la fase líquida con cánula. El producto **6** se aisló a través de cromatografía en columna del filtrado, utilizando gel de sílice como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente, el compuesto [Re(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₄] (**6**) de color amarillo intenso se obtuvo así en un rendimiento de 6%, el resto del compuesto [Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] (**7**) se quedó fijado en la fase estacionaria de la columna, se intentó su elución con una mezcla de disolventes hexano:acetona 1:1 que tiene mayor polaridad, sin embargo, el compuesto sólo recorrió la columna y terminó quedando fijado en el gel de sílice. Del precipitado **7** se cuantificó el 25% de rendimiento.



Esquema 4.6. Reacción general entre [ReCl(CO)₅] y AgPF₆, subsecuentemente, con los triazenos ArNNNHAr' donde Ar = Ar': **a**) 2,6-F₂-C₆H₃, **b**) C₆F₅, **c**) 3-CF₃-C₆H₄, **d**) 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃, **f**) 2-CF₃-C₆H₄ y **e**) donde Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃.

4.3.2 Reacción de obtención del compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ **8**

En esta reacción la formación del catión $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ fue llevada a cabo en las mismas condiciones y disolventes que las reacciones de la sección 4.3.1, esta especie fue puesta a interactuar con el triazenuro $(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)^-$ formado a partir del triazeno correspondiente y Et_3N seca en exceso (Esquema 4.7), en una relación molar 13:1 que fue mayor que la relación 6:1 y 4:1 de los experimentos anteriores por la misma metodología. Al monitorear la reacción se notó una menor cantidad del producto amarillo neutro $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)]$ **2** y la presencia del producto naranja en el punto de aplicación, por lo que se prolongó el tiempo del experimento esperando un aumento en la cantidad del producto neutro, sin embargo, en el sexto día de reacción se observó la precipitación de un producto de color naranja, que se filtró y secó a vacío, para después ser caracterizado e identificado como el compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ **8**, obtenido en un rendimiento del 7%, al irradiar este compuesto con luz UV de onda larga éste fluoresció en una tonalidad anaranjada como su análogo **7**. El resto de la mezcla de reacción (el filtrado) se pasó por columna cromatográfica, obteniéndose solamente el compuesto **2** en un rendimiento del 2%, el resto del compuesto **8** no se recuperó por este método de separación debido a que se fijó en la fase estacionaria de gel de sílice a pesar de utilizar como eluyente una mezcla hexano: acetona 1:1.



Esquema 4.7. Reacción entre $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ y AgPF_6 y, subsecuentemente, con el triazeno $\text{F}_5\text{C}_6\text{NNHC}_6\text{F}_5$, para formar los compuestos **8** y **2**.

En la Tabla 4.3 se especifican: el exceso molar de la amina respecto al triazeno, el tiempo de reacción y el rendimiento de los productos neutros **1-6** aislados a través de esta segunda metodología, así como, el punto de fusión del nuevo producto iónico también obtenido junto con **2** a través de esta metodología, pero con mayor exceso molar de Et_3N y mayor tiempo de reacción, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ (**8**). Cabe enfatizar que no se presentó la precipitación de este producto iónico durante la primera metodología.

En suma, hay que notar que una diferencia de la presente reacción (sección 4.3.2) donde se aislaron tanto el compuesto neutro (**2**) como el iónico (**8**), con respecto a la reacción de esta misma metodología donde sólo se aisló en mayor cantidad el compuesto **2** (sección 4.3.1), es el más prolongado tiempo de reacción (6 días vs 2 días) y la mayor relación Et₃N:triazeno (13:1 vs 6:1) en la reacción de la sección (4.3.2). Por otra parte, a través de la primera metodología (sección 4.2.1 correspondiente), en analogía con la reacción de la segunda metodología (sección 4.3.1), en ambos casos sólo se aisló el compuesto neutro (**2**) en rendimientos similares, en estos dos casos el tiempo de reacción fue de 4 y 2 días, respectivamente, y el exceso Et₃N:triazeno de 4:1 y 6:1, respectivamente. Las solubilidades de los nuevos complejos fueron determinadas cualitativamente en los disolventes disponibles en el laboratorio y se muestran en la Tabla 4.4, así como en la parte experimental.

La Figura 4.1 presenta una fotografía de algunos de los productos mostrando su fluorescencia al ser irradiados con luz UV de longitud de onda larga.

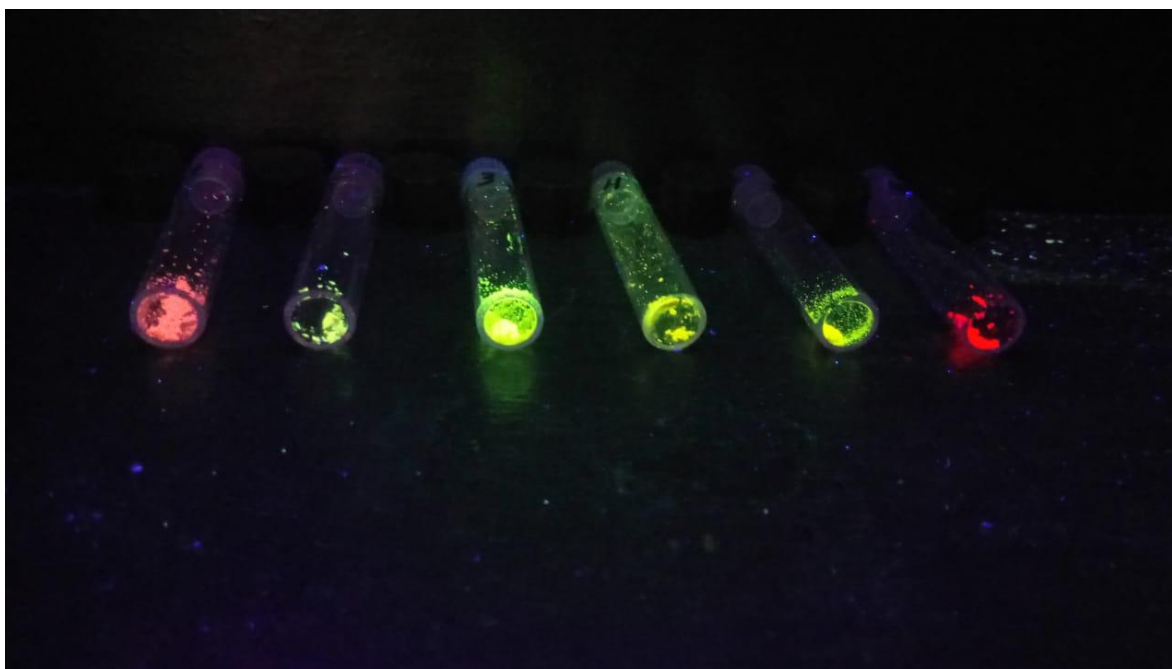


Figura 4.1. Fotografía de los compuestos **8**, **1-3**, **5** y **7** (de izquierda a derecha) exhibiendo fluorescencia bajo la irradiación con luz ultravioleta de longitud de onda larga.

Tabla 4.3. Datos de las reacciones realizadas con AgPF₆ para descloración de [ReCl(CO)₅].

Producto(s) de reacción Tiempo de reacción, color	[ReCl(CO) ₅] y AgPF ₆ mmol	Triazeno mmol	Et ₃ N mmol	Relación molar Et ₃ N:triazeno	Rendimiento	R _f (P) Hexano:CH ₂ Cl ₂ 4:1	R _f (I) Hexano:CH ₂ Cl ₂ 4:1
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1) 2 días, amarillo	0.276	0.276	1.09	4:1	13 %	0.679	0.561
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2) 2 días, amarillo	0.276	0.276	1.78	6:1	20 %	0.587	0.373
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] (3) 2 días, amarillo	0.276	0.276	1.78	6:1	24 %	0.563	0.282
[Re(4-Cl-3-CF ₃ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4) 2 días, amarillo	0.276	0.276	1.78	6:1	20 %	0.510	0.342
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5) 2 días, amarillo	0.276	0.276	1.78	6:1	14 %	0.74	0.601
[Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] (6) más [Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7) 2 días, (6) amarillo, (7) anaranjado	0.276	0.276	1.78	6:1	6 % {más 25 % de 7}	0.764	0.36
[Et ₃ NH][ReCl(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₃] (8) más [Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2) 6 días, (8) anaranjado, 125-130 (d)*, (2) amarillo	0.276	0.276	3.56	13:1	7 % {más 2 % de 2}	0.587 de 2	del I de 2 0.374

R_f(P) = R_f del producto, R_f(I) = R_f del intermediario, *punto de descomposición del compuesto 8.

Tabla 4.4. Solubilidades de los compuestos 1-9.

Compuesto	Hexano	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	Acetona	Etanol	DMSO	Agua
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] 1	I	S	S	MS	PS	S	PS
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] 2	I	S	S	MS	MS	S	PS
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] 3	I	S	S	MS	PS	S	PS
[Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] 4	I	S	S	MS	PS	MS	PS
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] 5	I	S	S	MS	S	S	PS
[Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] 6	I	S	S	MS	PS	MS	PS
[Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] 7	I	PS	PS	S	PS	S	PS
[Et ₃ NH][ReCl(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₃] 8	I	PS	PS	S	PS	S	PS
[Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ² -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNHC ₆ F ₅ -κ ¹ -N3)(CO) ₃] 9	I	PS	PS	S	I	S	PS

MS = Muy Soluble

S = Soluble

PS = Poco Soluble

I = Insoluble

4.4 Espectroscopía infrarroja de los productos neutros (1-6) y de los productos iónicos (7-9)

Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja principalmente con el interés de investigar la zona de los carbonilos metálicos, para que a través de un análisis de teoría de grupos se determinara su simetría, utilizando el patrón de bandas de carbonilos en el espectro infrarrojo.

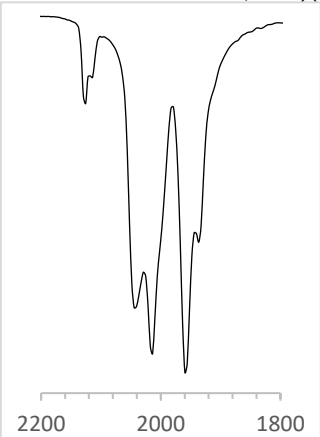
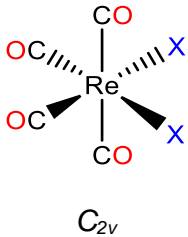
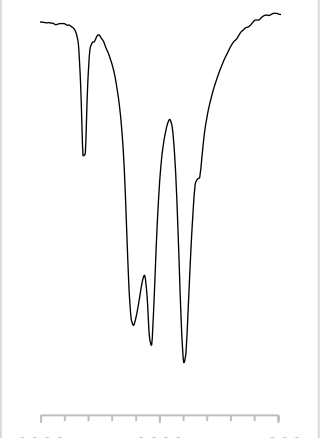
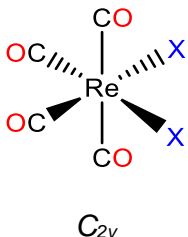
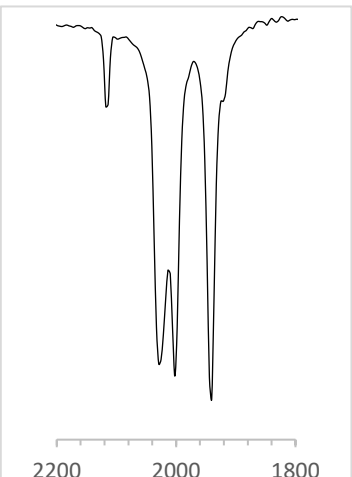
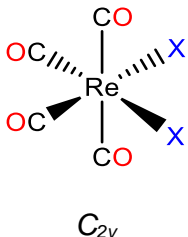
Primero se determinaron los espectros IR en pastilla de KBr, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , aunque en la Tabla 4.5 se muestran sólo las zonas de las bandas de estiramiento de los carbonilos metálicos. Se puede observar un patrón análogo de cuatro bandas para los compuestos neutros **1-6**, aunque en el caso del compuesto **1** dos de las cuatro bandas presentan un claro desdoblamiento. El patrón de cuatro bandas es consistente con un grupo puntual C_{2v} para estos complejos, es decir, estos patrones permiten formular los compuestos **1-6** como moléculas con una geometría de coordinación pseudo-octaédrica con el ligante triazenuro enlazado al metal de modo quelato. En contraste, los compuestos iónicos **7-8** presentan un patrón de tres bandas, el cual corresponde a un grupo puntual C_s de los complejos, lo que permite formularlos con el átomo central de renio en una geometría de coordinación pseudo-octaédrica unido a tres ligantes carbonilos en una distribución facial (*fac*), el triazenuro quelato y el cloro en la restante sexta posición. El claro desdoblamiento de bandas en **1** e incipientes desdoblamientos en otros casos (**2-4**), condujo a llevar a cabo estos análisis de IR en disolución para buscar atribuirlos sólo a interacciones intermoleculares en estado sólido, así estos compuestos fueron analizados por espectroscopía infrarroja en disolución de CH_2Cl_2 (Tabla 4.6) con el fin de eliminar estos desdoblamientos al tener moléculas discretas en esta fase. Estos espectros mostraron limpiamente el patrón de cuatro bandas esperado para los complejos neutros analizados, confirmando su simetría C_{2v} ; sin embargo, en el caso del complejo **7**, de las tres bandas observadas en el estado sólido, en lugar de las dos bandas a frecuencias bajas, en disolución sólo se observa una banda ancha, siendo en este caso más útil el espectro en estado sólido para deducir la simetría del compuesto. En el caso del compuesto **8** no se registró el espectro en disolución.

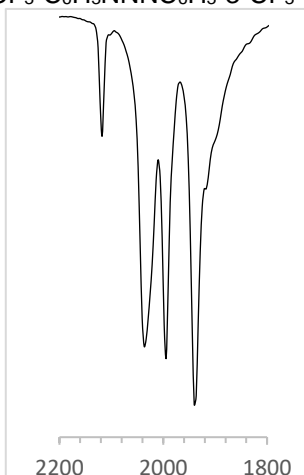
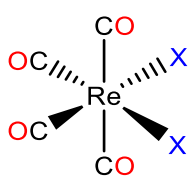
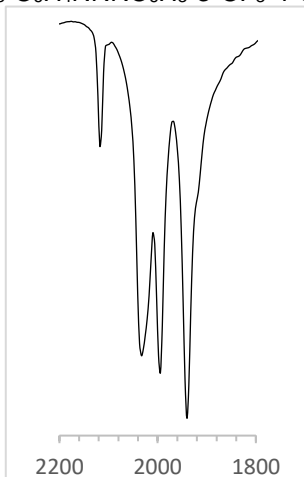
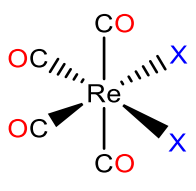

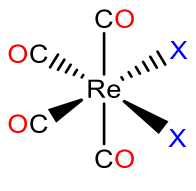
El espectro de IR del compuesto **9**, en pastilla de KBr, muestra tres bandas en la zona de estiramiento CO con un desdoblamiento de las tres, análogo al observado en el caso del

compuesto **1**, desafortunadamente (debido a la contingencia por Covid-19) no fue posible realizar este estudio en disolución para investigar si este desdoblamiento se puede atribuir a interacciones intermoleculares en estado sólido como ocurrió, de hecho, en el compuesto **1**.

Comparando los nueve espectros se puede observar de manera general que las bandas CO para los complejos neutros **1-6** aparecen en el intervalo de números de onda de 2129-1940 cm^{-1} , para los complejos aniónicos **7-8** de 2019-1876 cm^{-1} y para el complejo **9** también aniónico de 2021-1919 cm^{-1} . Esta información refleja de manera general el mayor grado de debilitamiento de los enlaces CO en los complejos aniónicos.

Tabla 4.5. Bandas de absorción en IR en pastilla de KBr, en la zona de los carbonilos metálicos y simetría de la esfera de coordinación correspondiente de los productos 1-9.

Patrón de bandas de los carbonilos metálicos	Posición de bandas de los carbonilos metálicos (cm ⁻¹)	Simetría correspondiente
<p>[Re(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] 1</p> 	<p>2125, 2040, 2013, 1955, (2113, 1936)</p>	 <p>C_{2v}</p>
<p>[Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄] 2</p> 	<p>2129, 2040, 2013, 1959</p>	 <p>C_{2v}</p>
<p>[Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-3-CF₃)(CO)₄] 3</p> 	<p>2117, 2029, 2002, 1940</p>	 <p>C_{2v}</p>

<p>[Re(4-Cl-3-CF₃-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] 4</p> 	<p>2117, 2036, 1994, 1940</p>	 <p>C_{2v}</p>
<p>[Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] 5</p> 	<p>2117, 2032, 1994, 1940</p>	 <p>$\approx C_{2v}$</p> <p><i>Estrictamente C₁ por el triazeno sustituido asimétricamente</i></p>
<p>[Re(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₄] 6</p> 	<p>2117, 2017, 1998, 1955</p>	 <p>C_{2v}</p>

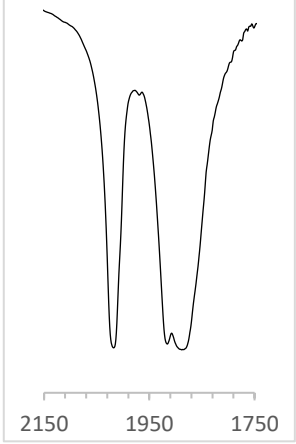
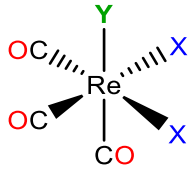
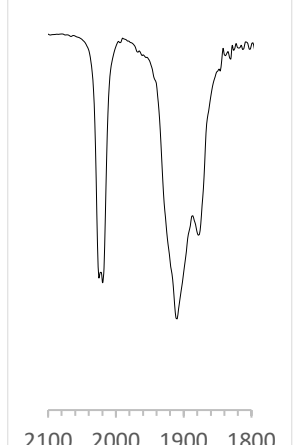
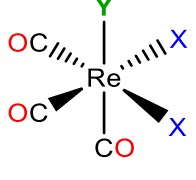
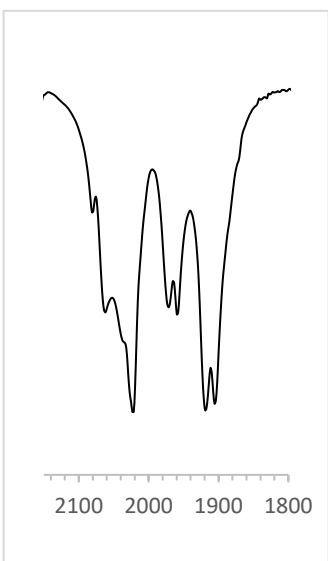
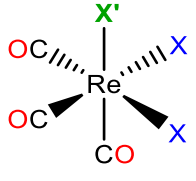

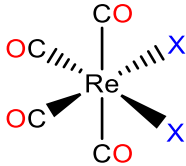

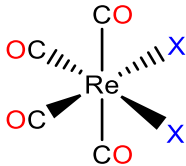
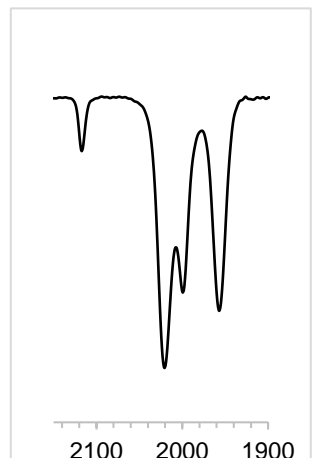
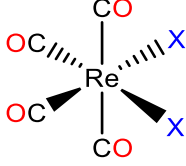

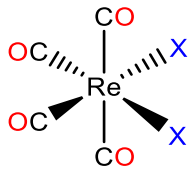

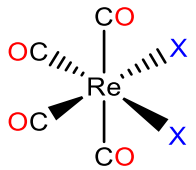
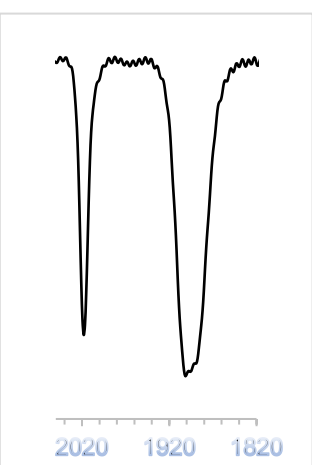
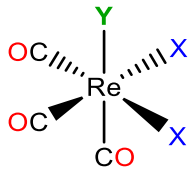
<p>[Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] 7</p> 	<p>2013, 1892, 1876</p>	 <p>C_s</p>
<p>[Et₃NH][ReCl(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₃] 8</p> 	<p>2019, 1909, 1876</p>	 <p>C_s</p>
<p>[Re(F₅C₆NNNC₆F₅-κ²-N1,N3)(F₅C₆NNNC₆F₅-κ²-N3)(CO)₃] 9</p> 	<p>2021, 1957, 1919 (2044, 1959, 1917)</p>	 <p>C_s</p> <p><i>Estrictamente C₁ Según estudios de Rayos-X</i></p>

Tabla 4.6. Bandas de absorción en IR en disolución de CH₂Cl₂, en la zona de los carbonilos metálicos y simetría de la esfera de coordinación correspondiente de los productos **1-5** y **7**.

Patrón de bandas de los carbonilos metálicos	Posición de bandas de los carbonilos metálicos (cm ⁻¹)	Simetría correspondiente
<p>[Re(CO)₄(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)] 1</p> 	<p>2117, 2019, 1996, 1957</p>	 <p>C_{2v}</p>
<p>[Re(CO)₄(F₅C₆NNNC₆F₅)] 2</p> 	<p>2121, 2023, 2006, 1965</p>	 <p>C_{2v}</p>
<p>[Re(CO)₄(3-CF₃C₆H₄NNNC₆H₄-3-CF₃)] 3</p> 	<p>2117, 2020, 1999, 1957</p>	 <p>C_{2v}</p>

<p>[Re(CO)₄(3-CF₃-4-Cl-C₆H₃NNNC₆H₃-4-Cl-3-CF₃)] 4</p> 	<p>2118, 2020, 2002, 1959</p>	 <p>C_{2v}</p>
<p>[Re(CO)₄(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)] 5</p> 	<p>2117, 2020, 1999, 1958</p>	 <p>≈ C_{2v}</p> <p><i>Estrictamente C₁ por el triazeno sustituido asimétricamente</i></p>
<p>[Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] 7</p> 	<p>2018, 1900</p>	 <p>C_s</p>

4.5 Espectrometría de masas-IE de los productos [Re(Ar-NNN-Ar')(CO)₄] (1-6)

En este apartado se analizan los espectros de masas realizados con la técnica de impacto electrónico (IE) que permite deducir la formulación molecular de los nuevos compuestos 1-6 y observar algunos de sus fragmentos. Para los compuestos iónicos 7, 8 y 9 no fue posible analizarlos con esta técnica debido a que, al tener carga negativa, producen una mayor cantidad de fragmentos neutros que catiónicos, la baja cantidad de cationes produce espectros con picos de muy baja intensidad que no permiten su identificación.

4.5.1 Espectrometría de masas-IE de [Re(2,6-F₂C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] (1)

Se obtuvo el espectro de masas-IE del complejo [Re(2,6-F₂C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] (1) (Figura 4.2). En el espectro se observa el pico del ion molecular [M]⁺ (98%), correspondiente a la formulación propuesta, ya con base en el espectro de IR. También se presentan otros picos correspondientes a distintos fragmentos, tales como el [M]⁺- CO (20%) y [M]⁺ - 3CO (87%), que implican la fragmentación de la esfera de coordinación separándose los carbonilos, por otro lado, se observaron fragmentos metálicos donde se desprendieron partes del ligante triazenuro como [Re(CO)₃(N₃C₆H₃F₂)]⁺+H (48%), [Re(CO)₃(NC₆H₃F₂)]⁺ (45%) y [Re(NC₆H₃F₂)]⁺ (100%), así como solo partes libres del triazenuro como (NNC₆H₃F₂)⁺ (87%) y (C₆H₃F₂)⁺ (64%). La Tabla 4.7 condensa esta información.

Tabla 4.7. Iones observados por espectrometría de masas-IE del compuesto 1.

Ion observado	Fórmula	Valor <i>m/z</i> del ion observado	Abundancia del ion observado (%)
[M] ⁺	[Re(F ₂ C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ F ₂)(CO) ₄] ⁺	567	98
[M] ⁺ - CO	[Re(F ₂ C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ F ₂)(CO) ₃] ⁺	539	25
[M] ⁺ - 3CO	[Re(F ₂ C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ F ₂)(CO)] ⁺	483	87
[M] ⁺ - CO - (C ₆ H ₃ F ₂) + H	[Re(CO) ₃ (N ₃ C ₆ H ₃ F ₂)] ⁺ + H	427	48
[M] ⁺ - CO - (N ₂ C ₆ H ₃ F ₂)	[Re(CO) ₃ (NC ₆ H ₃ F ₂)] ⁺	398	45
[M] ⁺ - 4CO - (N ₂ C ₆ H ₃ F ₂)	[Re(NC ₆ H ₃ F ₂)] ⁺	314	100
	(NNC ₆ H ₃ F ₂) ⁺	141	88
	(C ₆ H ₃ F ₂) ⁺	113	64

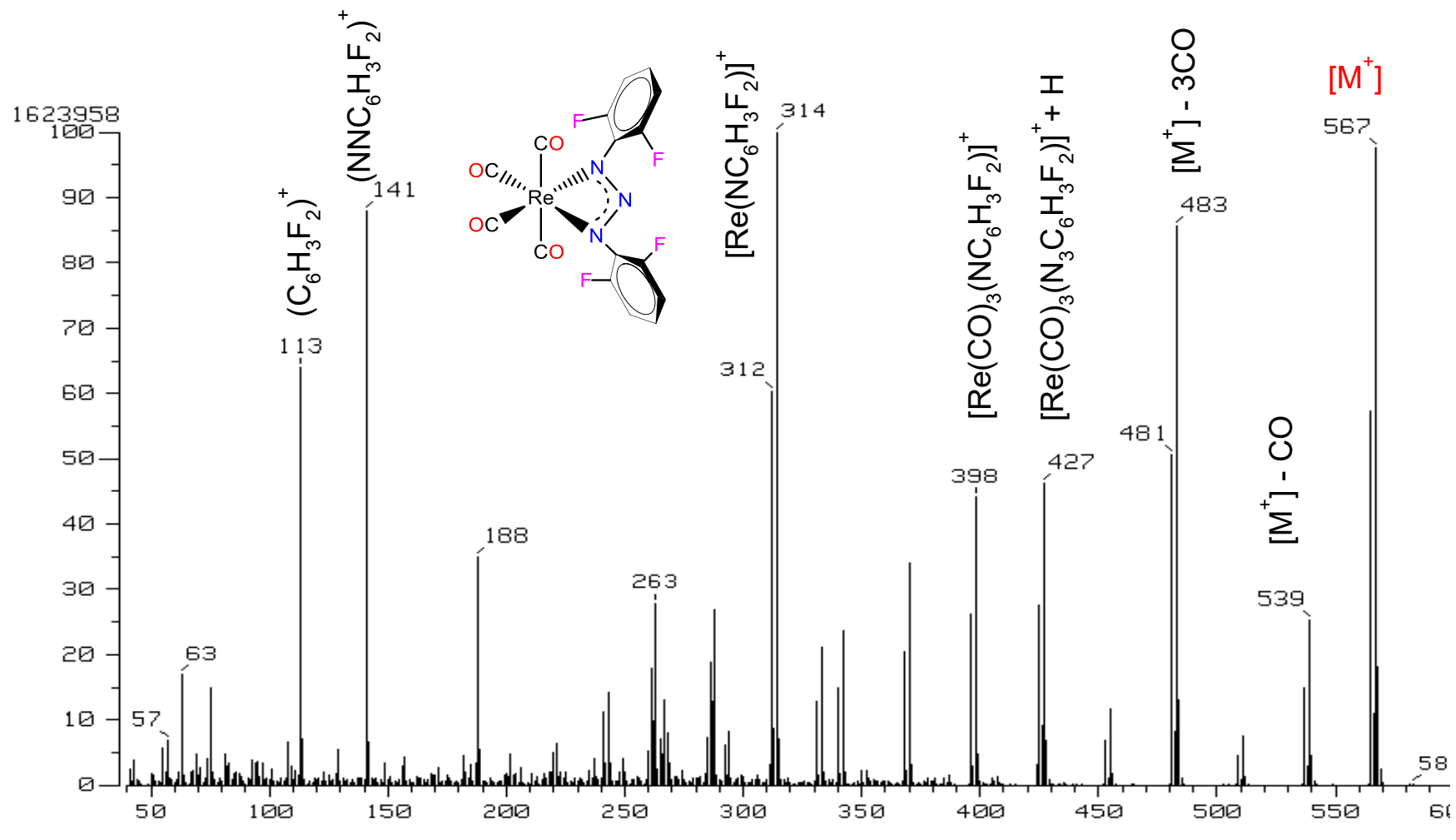


Figura 4.2. Espectro de masas-IE de $[Re(2,6-F_2-C_6H_3N_3N_3C_6H_3-2,6-F_2)(CO)_4]$ (1).

4.5.2 Espectrometría de masas-IE de $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (**2**).

El espectro de masas-IE del complejo $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (**2**) (Figura 4.3) muestra el pico del ion molecular $[\text{M}]^+$ con una intensidad del 87%, correspondiente a la fórmula química propuesta $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$. También se presentan otros picos que corresponden a los fragmentos $[\text{M}]^+ - 3\text{CO}$ (59%) y $[\text{M}]^+ - 4\text{CO}$ (25%) que implican la fragmentación de la esfera de coordinación separándose los carbonilos, por otro lado, se observaron fragmentos que denotan también la fragmentación parcial y eliminación completa del ligante triazenuro como $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NNNC}_6\text{F}_5)]^+$ (43%), $[\text{Re}(\text{CO})(\text{NNNC}_6\text{F}_5)]^+$ (52%), $[\text{ReNC}_6\text{F}_5]^+$ (100%) y $[\text{Re}(\text{CO})_4]^+$ (29%). Adicionalmente, la Tabla 4.8 contiene un condensado de los iones observados con sus intensidades.

Tabla 4.8. Iones observados por espectrometría de masas-IE de $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ **2**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z del ion observado	Abundancia del ion observado (%)
$[\text{M}]^+$	$[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]^+$	675	87
$[\text{M}]^+ - 3\text{CO}$	$[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})]^+$	591	59
$[\text{M}]^+ - 4\text{CO}$	$[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)]^+$	563	25
$[\text{M}]^+ - 2\text{CO} - \text{C}_6\text{F}_5$	$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NNNC}_6\text{F}_5)]^+$	452	43
$[\text{M}]^+ - 3\text{CO} - \text{C}_6\text{F}_5$	$[\text{Re}(\text{CO})(\text{NNNC}_6\text{F}_5)]^+$	424	52
$[\text{M}]^+ - 4\text{CO} - \text{N}_2\text{C}_6\text{F}_5$	$[\text{ReNC}_6\text{F}_5]^+$	368	100
$[\text{M}]^+ - \text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5$	$[\text{Re}(\text{CO})_4]^+$	299	29
	$(\text{N}_2\text{C}_6\text{F}_5)^+$	195	56
	$(\text{C}_6\text{F}_5)^+$	167	72

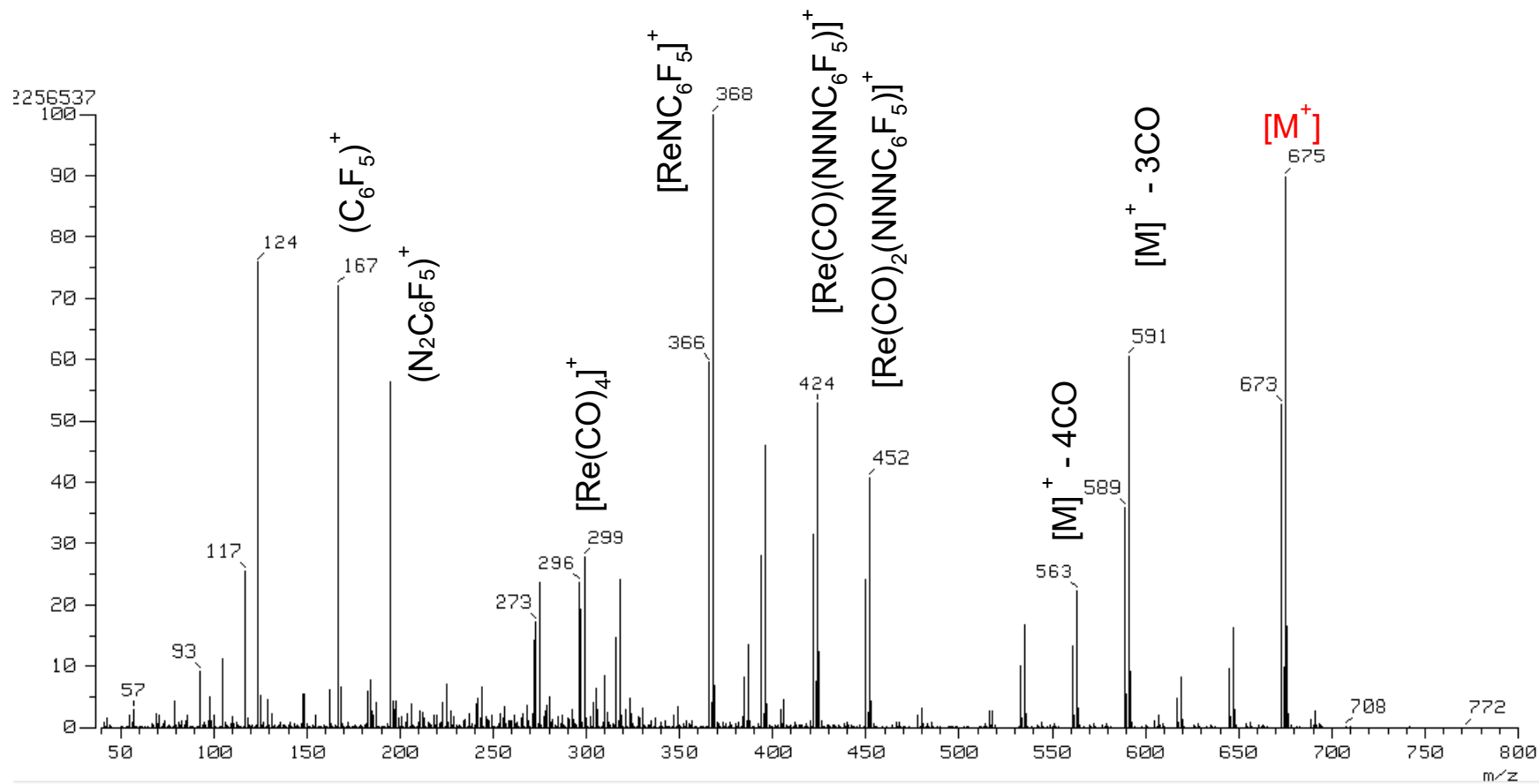


Figura 4.3. Espectro de masas-IE de $[Re(F_5C_6NNC_6F_5)(CO)_4]$ (2).

4.5.3 Espectrometría de masas-IE de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**)

El espectro de masas-IE del complejo **3** (Figura 4.4) exhibe el pico del ion molecular $[\text{M}]^+$ (48%), correspondiente a la fórmula química propuesta, $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$. También se muestran otros picos que implican pérdidas de carbonilos correspondientes a los fragmentos $[\text{M}]^+ - \text{CO}$ (20%) y $[\text{M}]^+ - 3\text{CO}$ (27%), los fragmentos que denotan la fragmentación del ligante triazenuro todavía enlazado al renio, $[\text{Re}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2)]^+$ (50%), $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]^+$ (15%), $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3)]^+$ (65%), y $[\text{Re}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]^+$ (38%), y $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$ como pico base. La Tabla 4.9 muestra un condensado de los iones observados con sus intensidades.

Tabla 4.9. Iones observados por espectrometría de masas-IE de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **3**.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z del ion observado	Abundancia del ion observado (%)
$[\text{M}]^+$	$[\text{Re}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)(\text{CO})_4]^+$	631	48
$[\text{M}]^+ - \text{CO}$	$[\text{Re}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)(\text{CO})_3]^+$	603	20
$[\text{M}]^+ - 3\text{CO}$	$[\text{Re}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)(\text{CO})]^+$	547	27
$[\text{M}]^+ - 4\text{CO} - \text{N}_2$	$[\text{Re}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2)]^+$	491	50
$[\text{M}]^+ - 2\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]^+$	430	15
$[\text{M}]^+ - 4\text{CO} - \text{HCF}_3 - \text{CF}_3$	$[\text{Re}(\text{H}_4\text{C}_6\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_3)]^+$	380	65
$[\text{M}]^+ - 4\text{CO} - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	$[\text{Re}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)]^+$	346	38
	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$	145	100

En relación al espectro de masas de alta resolución del compuesto **3**, HRMS (EI): m/z $[\text{M}]^+$ calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{Re}_1$: 630.9977; encontrado: 630.9973 (error = -0.6 ppm).

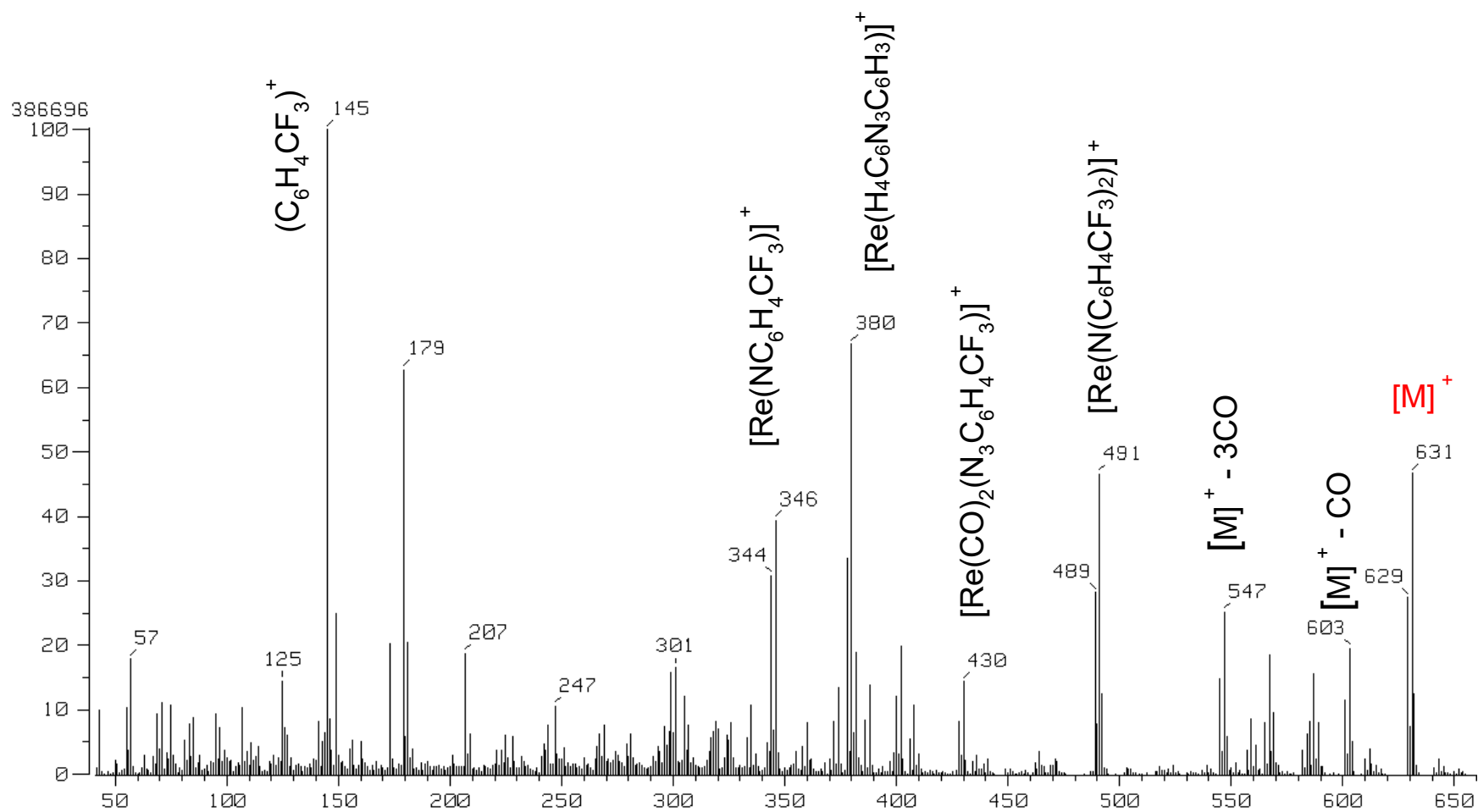


Figura 4.4. Espectro de masas-IE de $[Re(3-CF_3-C_6H_4NNC_6H_4-3-CF_3)(CO)_4]$ (3).

4.5.4 Espectrometría de masas-IE de [Re(3-CF₃-4-Cl-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (4)

En el espectro (Figura 4.5) se observa el pico del ion molecular [M]⁺ (45%), correspondiente a la fórmula química propuesta [Re(4-Cl-3-CF₃-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄]. También se presentan otros picos que corresponden a los fragmentos [M]⁺ - CO (40%) y [M]⁺ - 3CO (30%), los fragmentos [Re(CIC₆H₂NNNC₆H₂Cl)(CO)₄]⁺ (41%), [Re(CO)₂(N₃C₆H₃CF₃Cl)]⁺ (10%), [Re(CO)(N₃C₆H₃CF₃Cl)]⁺ (14%), [Re(N₃C₆H₃CF₃)]⁺ (38%) y (C₆H₃CF₃Cl)⁺ como pico base. Adicionalmente, la Tabla 4.10 presenta un condensado de los iones observados con sus intensidades.

Tabla 4.10. Iones observados por espectrometría de masas-IE de [Re(3-CF₃-4-Cl-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] 4.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z del ion observado	Abundancia del ion observado (%)
[M] ⁺	[Re(CF ₃ CIC ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ CF ₃ Cl)(CO) ₄] ⁺	699	45
[M] ⁺ - CO	[Re(CF ₃ CIC ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ CICF ₃)(CO) ₃] ⁺	671	40
[M] ⁺ - 3CO	[Re(CF ₃ CIC ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ CICF ₃)(CO)] ⁺	615	30
[M] ⁺ - 2HCF ₃	[Re(CIC ₆ H ₂ NNNC ₆ H ₂ Cl)(CO) ₄] ⁺	559	41
[M] ⁺ - 2CO - C ₆ H ₃ CF ₃ Cl	[Re(CO) ₂ (N ₃ C ₆ H ₃ CF ₃ Cl)] ⁺	464	10
[M] ⁺ - 3CO - C ₆ H ₃ CF ₃ Cl	[Re(CO)(N ₃ C ₆ H ₃ CF ₃ Cl)] ⁺	436	14
[M] ⁺ - 4CO - C ₆ H ₃ CF ₃ Cl - Cl	[Re(N ₃ C ₆ H ₃ CF ₃)] ⁺	373	38
	(C ₆ H ₃ CF ₃ Cl) ⁺	179	100

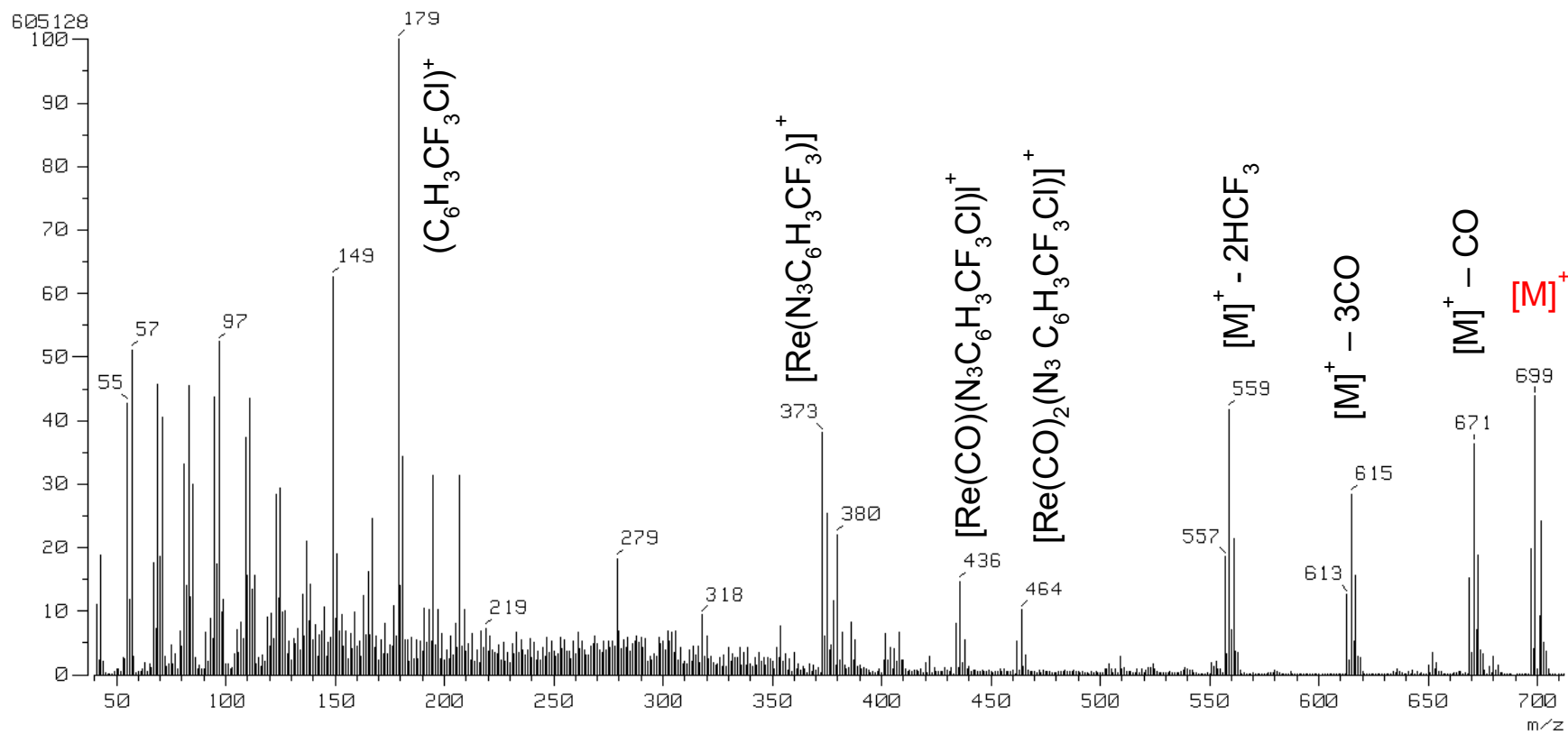


Figura 4.5. Espectro de masas-IE de $[Re(3-CF_3-4-Cl-C_6H_3N_3C_6H_3-3-CF_3-4-Cl)(CO)_4]$ (4).

4.5.5 Espectrometría de masas-IE de [Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (5)

El espectro de masas-IE del complejo (5) (Figura 4.6) presenta el pico correspondiente al ion molecular [M]⁺, que también es el pico base, que corresponde a la fórmula química propuesta [Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄]. Se presentan los picos que corresponden a los fragmentos (Tabla 4.11) [M]⁺ - CO (56%) y [M]⁺ - 3CO (57%) que indican la pérdida de carbonilos de la esfera de coordinación, también se observan los fragmentos [M]⁺ - 2HCF₃ (95%), [Re(N₃C₆H₂ClCF₃)(CO)₃]⁺ (24%), [Re(N₂C₆H₃)(CO)₂]⁺ (44%), (C₆H₃ClCF₃)⁺ (44%) y (C₆H₄CF₃)⁺ (81%), varios de los cuales implican la fragmentación del ligante triazeno conservando enlace con el núcleo metálico.

Tabla 4.11. Iones observados por espectrometría de masas-IE de [Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] 5.

Ion observado	Fórmula	Valor <i>m/z</i> del ion observado	Abundancia del ion observado (%)
[M] ⁺	[Re(CF ₃ C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ CF ₃ Cl)(CO) ₄] ⁺	665	100
[M] ⁺ - CO	[Re(CF ₃ C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ CF ₃ Cl)(CO) ₃] ⁺	637	56
[M] ⁺ - 3CO	[Re(CF ₃ C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ CF ₃ Cl)(CO)] ⁺	581	57
[M] ⁺ - 2HCF ₃	[Re(C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₂ Cl)(CO) ₄] ⁺	525	95
[M] ⁺ -CO - C ₆ H ₄ CF ₃ - H	[Re(N ₃ C ₆ H ₂ ClCF ₃)(CO) ₃] ⁺	491	24
[M] ⁺ - 2CO - NC ₆ H ₄ CF ₃ - ClCF ₃	[Re(N ₂ C ₆ H ₃)(CO) ₂] ⁺	346	44
	(C ₆ H ₃ ClCF ₃) ⁺	179	44
	(C ₆ H ₄ CF ₃) ⁺	145	81

En relación al espectro de masas de alta resolución del compuesto 5, HRMS (EI): *m/z* [M]⁺ calculado para C₁₈H₇Cl₁F₆N₃O₄Re₁: 664.9587; encontrado: 664.9578 (error = -1.3 ppm).

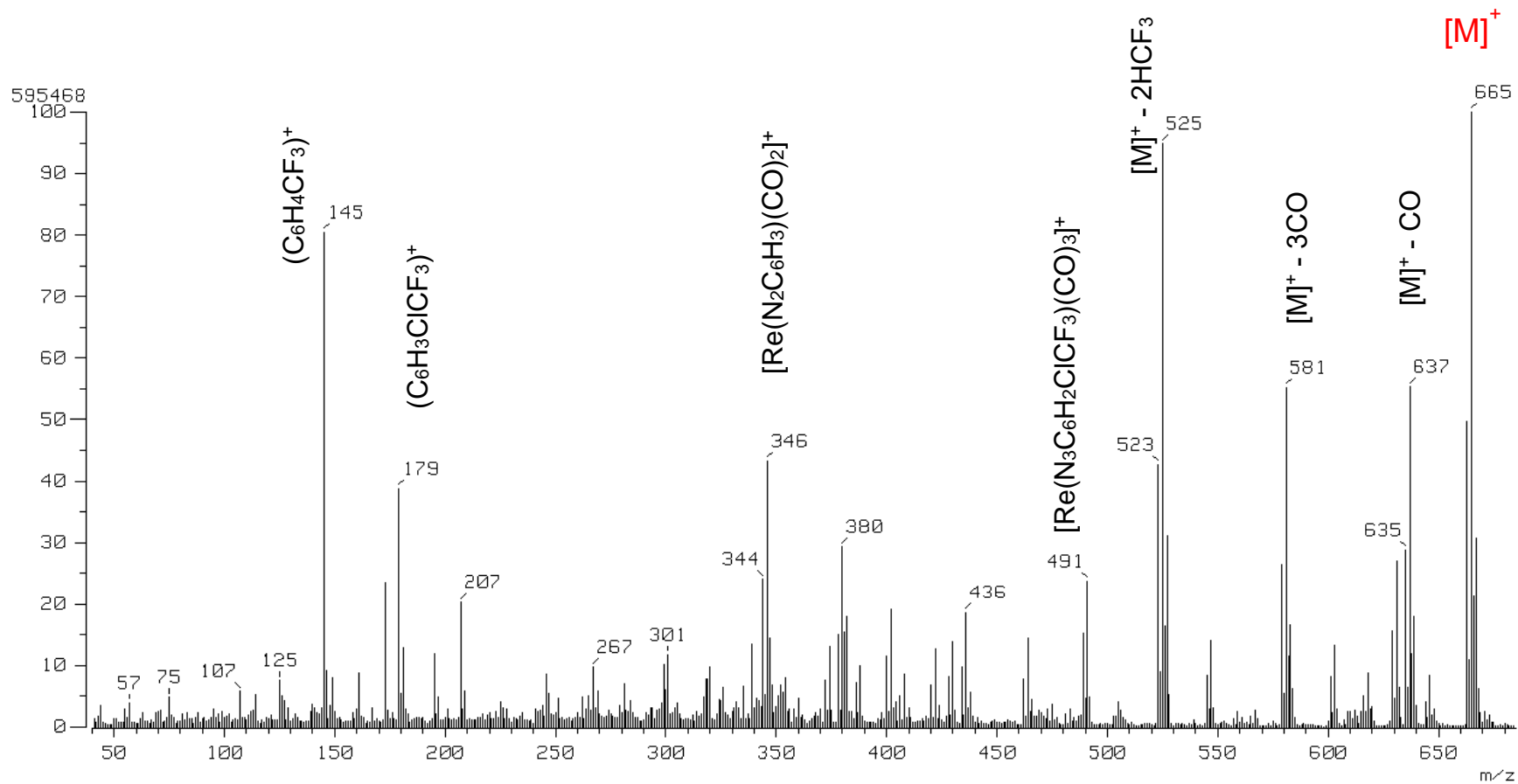


Figura 4.6. Espectro de masas-IE de $[Re(3-CF_3-C_6H_4NNNC_6H_3-3-CF_3-4-Cl)(CO)_4]$ (5).

4.5.6. Espectrometría de masas-IE de $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (6)

El espectro de masas-IE del complejo (6) (Figura 4.7) muestra la señal que corresponde al ion molecular con una intensidad muy pequeña $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]^+$ (2%), que corresponde a la masa molecular del compuesto 6. Se presentan picos (Tabla 4.12) que representan parte del ligante triazenuro separado del metal $(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNHC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$ (20%), $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$ (90%) y $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$ como el pico base.

Tabla 4.12. Iones observados por espectrometría de masas-IE de $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ 6.

Ion observado	Fórmula	Valor m/z del ion observado	Abundancia del ion observado (%)
$[\text{M}]^+$	$[\text{Re}(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)(\text{CO})_4]^+$	631	2
	$(\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNHC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$	333	20
	$(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$	173	90
	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)^+$	145	100

Finalmente, en la Tabla 4.13 se presentan expansiones del pico del ion molecular de los compuestos 1-5, así como los picos correspondientes calculados con el programa MASS_WIN, para corroborar que la distribución isotópica calculada corresponde a la experimental.

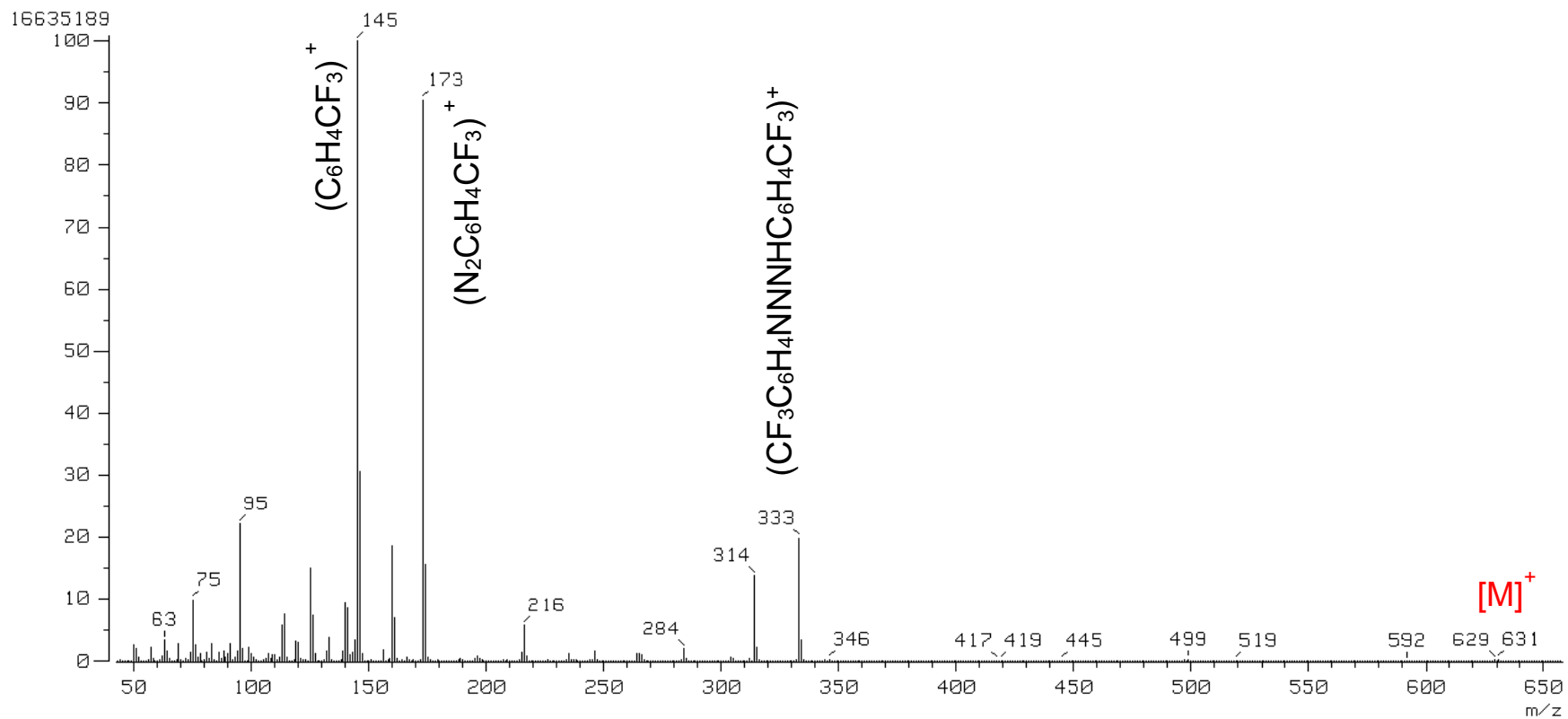
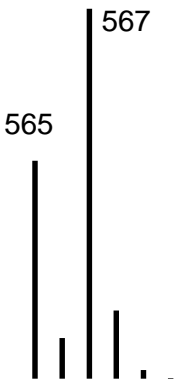
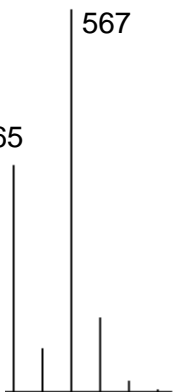
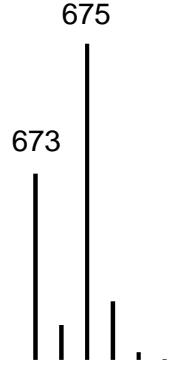
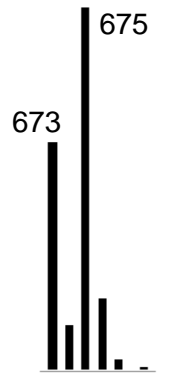
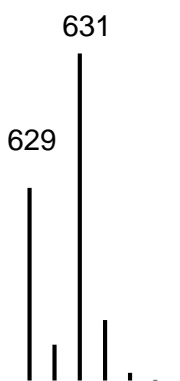
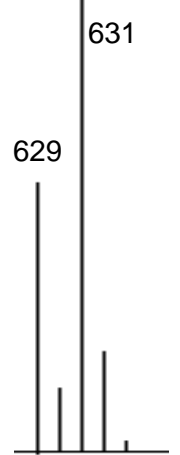
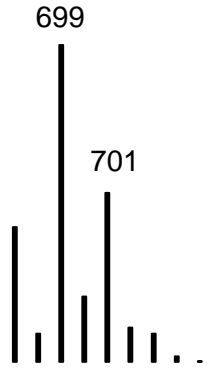
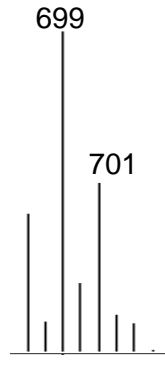
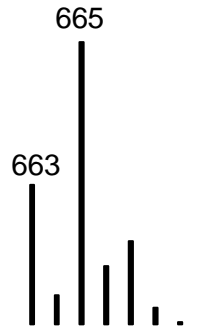
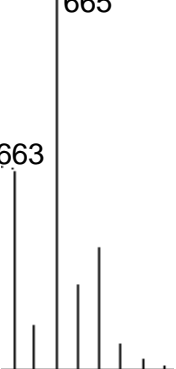


Figura 4.7. Espectro de masas-IE de $[Re(2-CF_3-C_6H_4NNNC_6H_4-2-CF_3)(CO)_4]$ (6).

Tabla 4.13. Comparación de patrones de distribución isotópica calculados y experimentales de los iones M^+ de los compuestos **1-5**.

Compuesto Ion m/z	Patrón calculado	Expansión de patrón experimental
<p>[Re(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] 1 $[M^+]$ m/z = 567</p>	 <p>Calculated isotopic pattern for compound 1. The base peak is at m/z 567. A significant peak is also observed at m/z 565. Smaller peaks are visible at m/z 566 and 568.</p>	 <p>Experimental isotopic pattern for compound 1. The base peak is at m/z 567. A significant peak is also observed at m/z 565. Smaller peaks are visible at m/z 566 and 568.</p>
<p>[Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄] 2 $[M^+]$ m/z = 675</p>	 <p>Calculated isotopic pattern for compound 2. The base peak is at m/z 675. A significant peak is also observed at m/z 673. Smaller peaks are visible at m/z 674 and 676.</p>	 <p>Experimental isotopic pattern for compound 2. The base peak is at m/z 675. A significant peak is also observed at m/z 673. Smaller peaks are visible at m/z 674 and 676.</p>
<p>[Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-3-CF₃)(CO)₄] 3 $[M^+]$ m/z = 631</p>	 <p>Calculated isotopic pattern for compound 3. The base peak is at m/z 631. A significant peak is also observed at m/z 629. Smaller peaks are visible at m/z 630 and 632.</p>	 <p>Experimental isotopic pattern for compound 3. The base peak is at m/z 631. A significant peak is also observed at m/z 629. Smaller peaks are visible at m/z 630 and 632.</p>

<p>[Re(4-Cl-3-CF₃-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] 4 [M⁺] m/z = 699</p>	 <p>Mass spectrum of complex 4. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 699. Other significant peaks are labeled at m/z 701. There are several smaller peaks at lower m/z values.</p>	 <p>Reference mass spectrum for complex 4. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 699. Other significant peaks are labeled at m/z 701. The pattern matches the experimental spectrum.</p>
<p>[Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] 5 [M⁺] m/z = 665</p>	 <p>Mass spectrum of complex 5. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 665. Other significant peaks are labeled at m/z 663. There are several smaller peaks at lower m/z values.</p>	 <p>Reference mass spectrum for complex 5. The x-axis represents m/z and the y-axis represents relative intensity. The base peak is at m/z 665. Other significant peaks are labeled at m/z 663. The pattern matches the experimental spectrum.</p>

4.6 Resonancia Magnética Nuclear de los productos 1-7

4.6.1 Estudios de Resonancia Magnética Nuclear del complejo [Re(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] **1**

En el espectro de RMN de ¹H (Figura 4.8 y Tabla 4.14) se observan dos señales, una a 7.12 y otra en 6.97 ppm, las cuales integran en una relación 1:2, respectivamente. Estas señales corresponden a los hidrógenos de dos arilos equivalentes del triazenuro en el complejo, siendo la señal a campo bajo la de los dos hidrógenos en las posiciones 6 de los anillos aromáticos y la señal a campo más alto la de los cuatro hidrógenos de las posiciones 5. Hay que agregar que en estas señales se pueden observar multiplicidades que implican el acoplamiento de estos hidrógenos tanto con flúores como con hidrógenos. Así, la señal del

H6 a campo bajo es prácticamente un triplete de tripletes debido al acoplamiento a tres enlaces con los dos hidrógenos H5 y a cuatro enlaces con los dos átomos de flúor, por otra parte, la señal de H5 a campo más alto es prácticamente un triplete que se puede explicar por el acoplamiento de estos hidrógenos a tres enlaces tanto con un átomo de flúor como con un átomo de hidrógeno, es decir, esto debe generar un doblete de dobletes que por tener ambos acoplamientos a tres enlaces de magnitudes muy semejantes luce como un triplete.

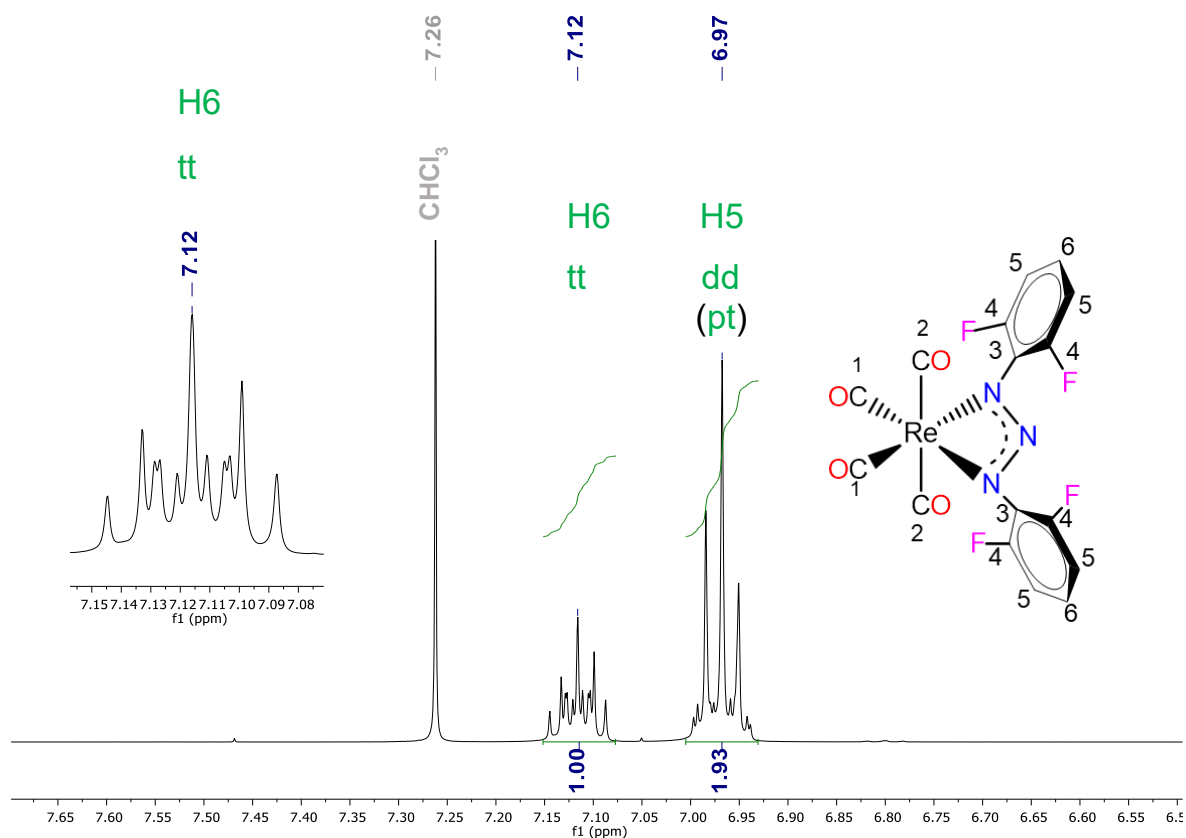


Figura 4.8. Espectro RMN de ^1H en CDCl_3 de $[\text{Re}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1** a 500 MHz.

Tabla 4.14. Señales del espectro de RMN de ^1H de $[\text{Re}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1**.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
7.12 (tt)	$^3J_{\text{H6-H5}} = 8.4$, $^4J_{\text{H6-F}} = 6.1$	H6
6.97 (dd)	$^3J_{\text{H5-H6}} \approx ^3J_{\text{H5-F}} = 8.5$	H5

tt = triplete de tripletes; dd = doblete de dobletes.

En el espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.9 y Tabla 4.15) se observa la señal a -122.055 ppm con multiplicidad doble de dobles (dd) que manifiesta la equivalencia de los cuatro flúores unidos a los arilos. Las constantes de acoplamiento de estos núcleos de flúor con los hidrógenos en la posición 5 ($^3J_{\text{F-H5}} = 8.43 \text{ Hz}$) y 6 ($^4J_{\text{F-H6}} = 6.10 \text{ Hz}$) son muy similares a las constantes de los mismos acoplamientos encontradas en el espectro de RMN de ^1H .

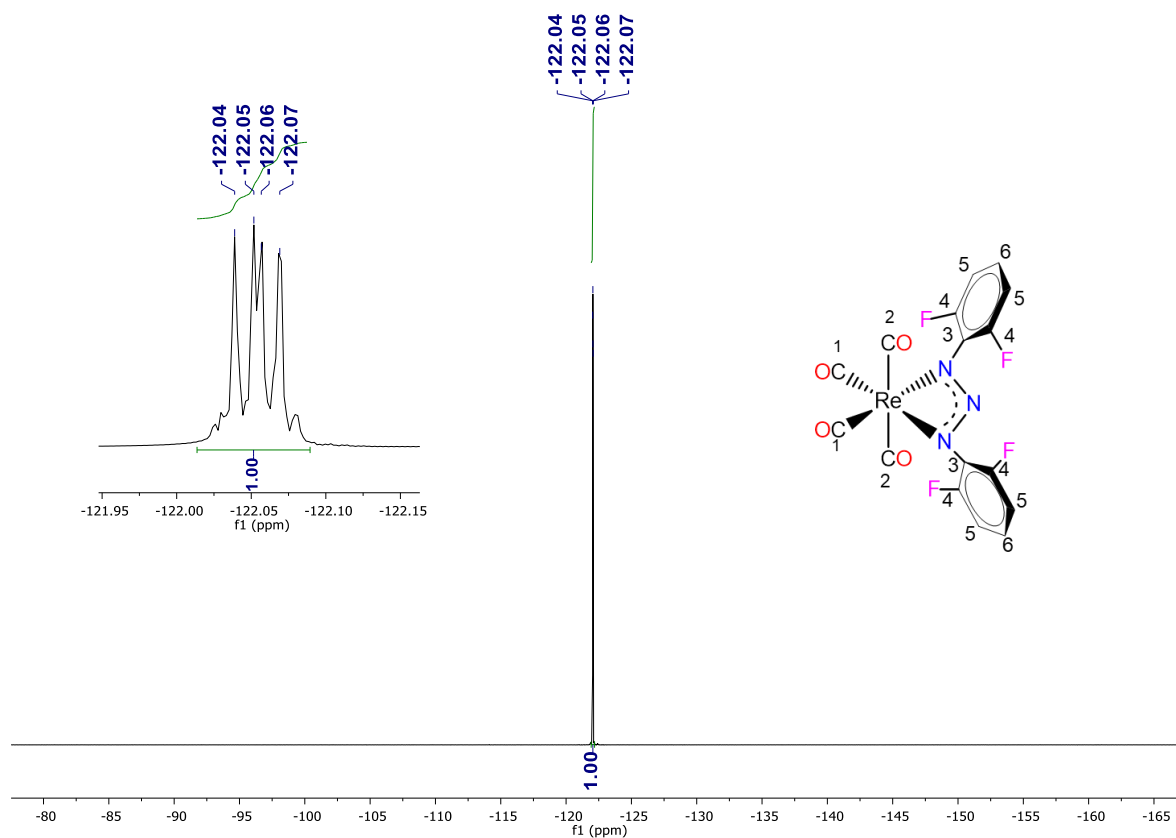


Figura 4.9. Espectro RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1** en CDCl_3 a 470 MHz.

Tabla 4.15. Señales del espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1**.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
-122.055 (dd)	$^3J_{\text{F-H5}} = 8.4$ $^4J_{\text{F-H6}} = 6.1$	F4

dd = doblete de dobletes.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.10 y Tabla 4.16) se observan dos singuletes correspondientes a los carbonilos a 188.96 y 185.88 ppm, lo que implica que los carbonilos

que se encuentran *trans* uno con respecto al otro tiene un ambiente químico distinto a los que están en posición *trans* al triazenuro, lo que es consistente con la simetría C_{2v} del complejo, deducida con base en el espectro de IR. Hacia campo más alto encontramos que la señal a 155.66 ppm es un doblete de dobletes correspondiente a los C4 del triazenuro, la multiplicidad dd se debe al acoplamiento de estos carbonos con el flúor enlazado a ellos con una constante de acoplamiento $^1J_{C4-F4} = 248$ Hz y al acoplamiento a tres enlaces con el flúor unido al carbono en la otra posición 4, $^3J_{C4-F4} = 4.5$ Hz, pues estrictamente estos dos átomos de flúor no son magnéticamente equivalentes; el mismo fenómeno sucede con la señal a 112.28 ppm de los carbonos 5 con constantes de acoplamiento $^2J_{C5-F} = 18.6$ Hz y $^4J_{C5-F} = 4.9$ Hz. Las otras dos señales faltantes deben corresponder a los carbonos 6 y 3 (*ipso*), las cuales se asignan respectivamente a 125.81 y 124.71 ppm, con base en que la señal del carbono *ipso* (cuaternario) debe ser menos intensa, ambas tienen multiplicidad de triplete (t) debido a que estos carbonos se acoplan equitativamente a los dos átomos de flúor de cada anillo, a tres y a dos enlaces respectivamente.

Tabla 4.16. Señales del espectro de RMN de ^{19}F de $[Re(2,6-F_2-C_6H_3NNNC_6H_3-2,6-F_2)(CO)_4]$ (1).

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
188.96 (s)		C2
185.88 (s)		C1
155.66 (dd)	$^1J_{C4-F4} = 248.4$ $^3J_{C4-F4} = 4.5$	C4
125.81 (t)	$^3J_{C6-F} = 9.9$	C6
124.71 (t)	$^2J_{C3-F} = 12.4$	C3 _{<i>ipso</i>}
112.28 (dd)	$^2J_{C5-F} = 18.6$ $^4J_{C5-F} = 4.9$	C5

s = singulete; dd = doblete de dobletes; t = triplete.

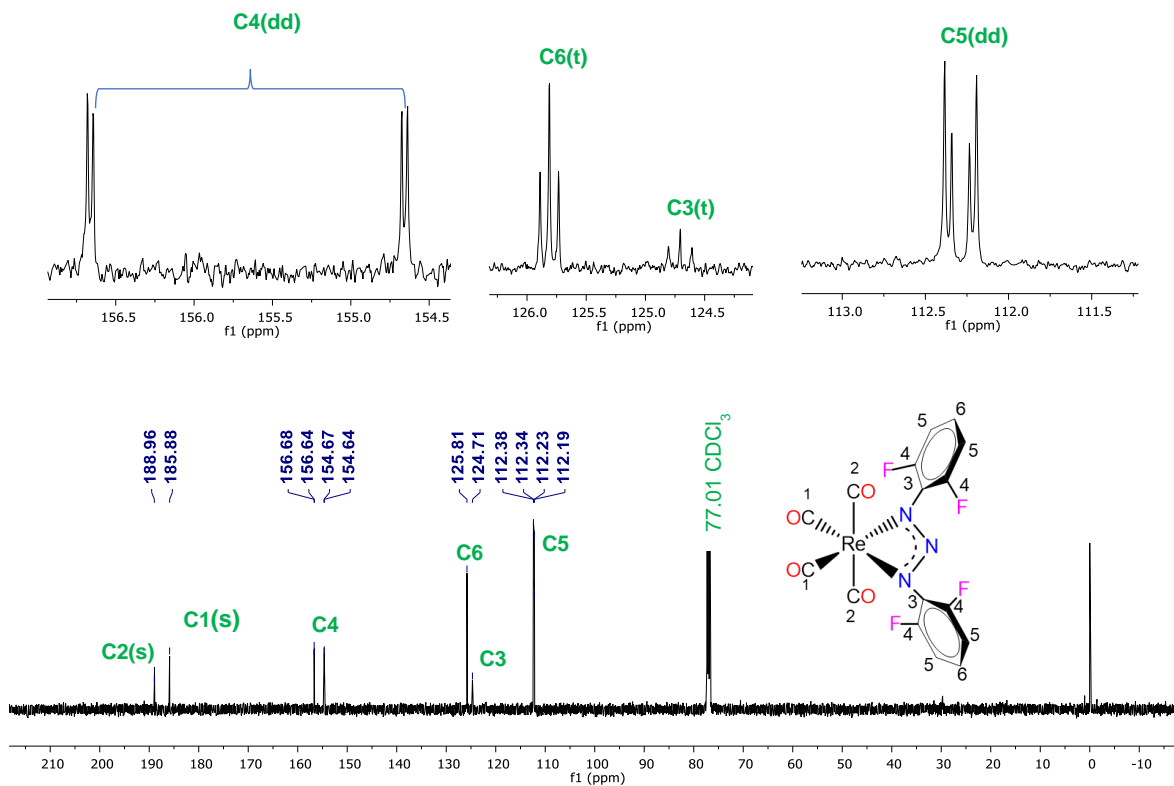


Figura 4.10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del compuesto $[\text{Re}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1** a 125 MHz.

Finalmente, para tener certeza de la identidad de algunas señales, se realizó el espectro bidimensional HSQC de $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ (Figura 4.11) donde, como era de esperar, se hallaron únicamente las correlaciones de los carbonos 5 y 6 con los hidrógenos enlazados a ellos.

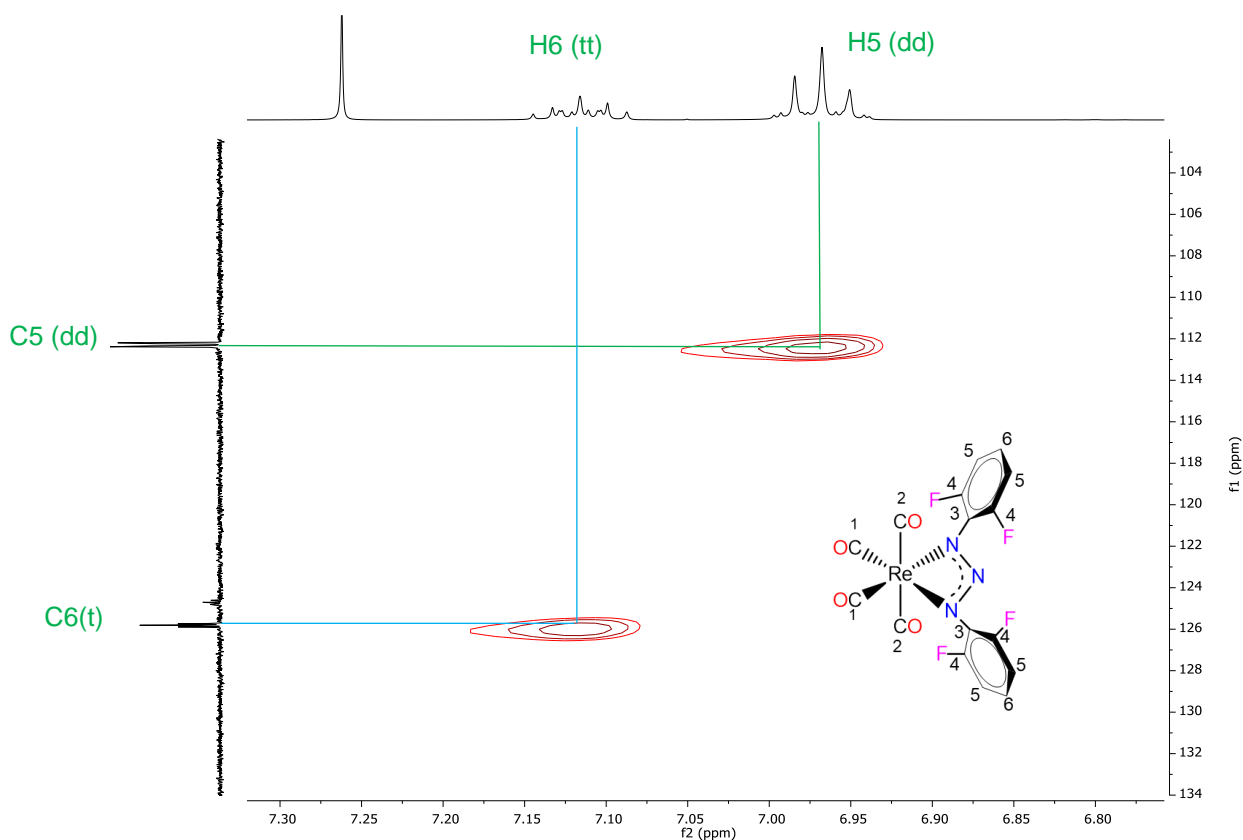


Figura 4.11. Espectro de RMN-HSQC de ^{13}C - ^1H en CDCl_3 del compuesto **[Re(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] (1)** a 125 MHz.

4.6.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de **[Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄] 2**

Al compuesto **(2)**, por no contar con hidrógenos en su estructura, sólo se le realizaron los análisis de RMN de ^{19}F y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.12) se observan tres señales a -151.17, -157.73 y -161.53 ppm con integrales relativas 2:1:2 que corresponden respectivamente a los flúores en las posiciones *orto*, *para* y *meta* que se encuentran en los anillos aromáticos del triazenuro, estas señales presentan multiplicidades debidas a sus interacciones tanto a flúores vecinales como a flúores en posiciones más lejanas, esas multiplicidades y sus constantes de acoplamiento se resumen en la Tabla 4.17, en donde se observa que los acoplamientos flúor-flúor a 3 y 4 enlaces presentan constantes de acoplamiento $^3J \approx 21\text{-}22$ Hz y $^4J \approx 6$ Hz, excepto en la señal de los átomos de flúor en *para*, donde sólo se observa acoplamiento a 3 enlaces con los flúores en *meta*.

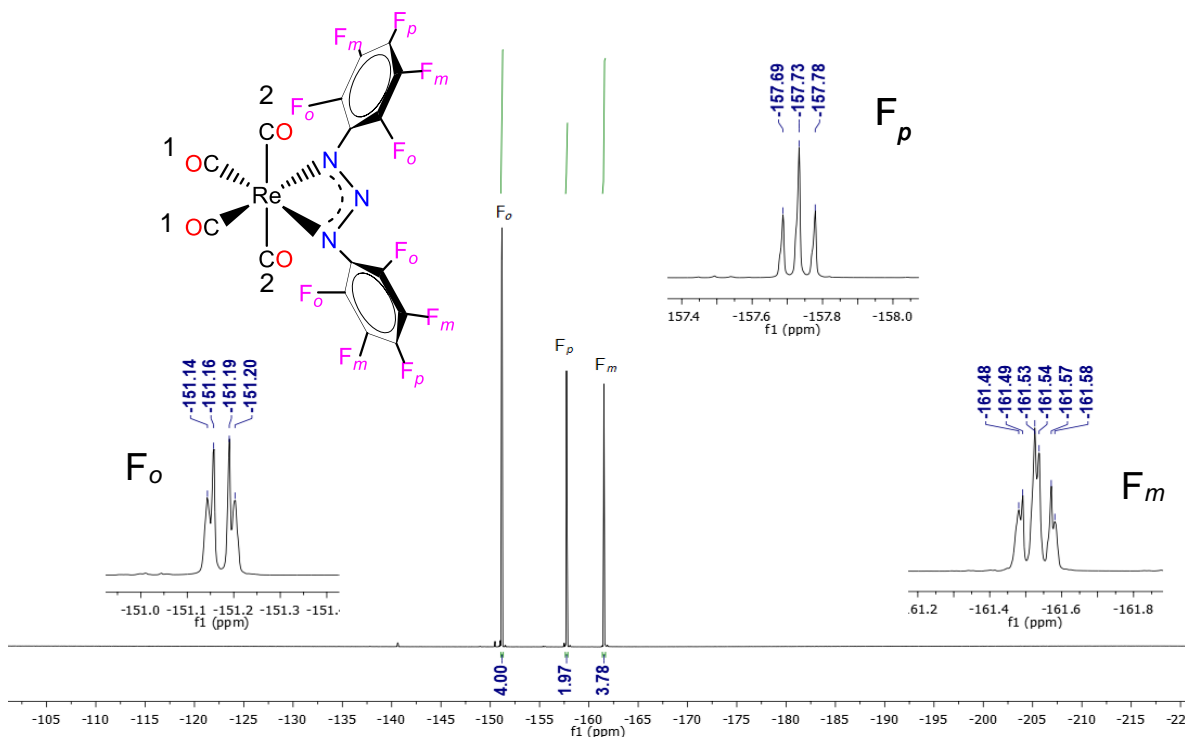


Figura 4.12. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ 2 en CDCl_3 a 470 MHz.

Tabla 4.17. Señales del espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (2).

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
-151.17 (dd)	$^3J_{\text{Fo-Fm}} = 22.08$ $^4J_{\text{Fo-Fp}} = 5.94$	F_o
-157.73 (t)	$^3J_{\text{Fp-Fm}} = 21.24$	F_p
-161.53 (td)	$^3J_{\text{Fm-Fo/Fp}} = 21.37$ $^4J_{\text{Fm-Fm}'} = 5.6$	F_m

dd = doblete de dobletes; t = triplete; td = triplete de dobletes.

El espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.13 y Tabla 4.18) presenta a campo bajo dos singuletes, uno en 186.47 ppm asignado a los carbonilos *trans* entre sí (C2) y el otro en 183.90 ppm a los carbonilos *trans* al triazenuro (C1), debido a que los carbonilos *trans* al triazenuro están más protegidos su señal se desplaza a campos más altos. Enseguida a campo más alto se observan tres señales a 139.78, 138.10 y 137.13 ppm de los carbonos enlazados a los flúores en las posiciones *orto*, *para* y *meta* respectivamente, por lo que tienen muy baja intensidad, además de que las tres señales contienen un desdoblamiento

principal de doblete debido al enlace directo con un átomo de flúor con un valor de $^1J = 252$ - 253 Hz, cada una de estas tres señales muestran desdoblamientos complejos adicionales debido a acoplamientos C-F a dos, tres y posiblemente cuatro enlaces. Finalmente, a campo más alto, en 121.06 ppm, se observa la señal triplete de dobletes del carbono en la posición 3, cuya asignación se corrobora porque esta señal no contiene un desdoblamiento con constante de acoplamiento de alrededor de 250 Hz, la cual ocurriría si hubiera un acoplamiento con flúor a 1 enlace, lo que confirma que este carbono no está enlazado a flúor, el desdoblamiento de triplete se atribuye al acoplamiento a 2 enlaces con los 2 átomos F4, sin embargo, no parece sencillo encontrar una explicación para su desdoblamiento adicional aparente en dobletes.

Tabla 4.18. Señales de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (2).

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
186.47 (s)		C2
183.90 (s)		C1
139.78 (dm)	$^1J_{\text{C4-F4}} = 253$	C4
138.10 (dt)	$^1J_{\text{C6-F6}} = 253$ $^2J_{\text{C6-F5}} = 13$ $^3J_{\text{C6-F4}} = 5$	C6
137.13 (dtm)	$^1J_{\text{C5-F5}} = 252$ $^2J_{\text{C5-F4/F6}} = 14$	C5
121.06 (td)	$^2J_{\text{C3-F4}} = 11$ $^3J_{\text{C3-F5/F5'}} = 5$	C3

s = singulete; dm = doblete de multipletes; dt = doblete de tripletes de tripletes; dtm = doblete de tripletes de multipletes; td = triplete de dobletes.

4.6.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**)

Para obtener más información de la distribución espacial del compuesto (**3**) se le realizaron varios análisis de RMN de diferentes núcleos elementales que lo componen, para empezar, el espectro de RMN de ^1H (Figura 4.14) presenta 4 señales, que implican 4 tipos de hidrógenos en los anillos aromáticos del triazenuro, empezando a campo más alto, la señal doblete a 7.385 ppm corresponde al hidrógeno en la posición 4 de los dos anillos aromáticos y su multiplicidad se debe al acoplamiento con el hidrógeno de la posición 5, así mismo la señal doblete en 7.425 ppm corresponde al hidrógeno en la posición 6 de los dos anillos que se acopla al hidrógeno en la posición 5, el hidrógeno en la posición 5 genera una señal aparente de triplete a 7.52 ppm aunque en realidad es una señal doble de dobles debido al acoplamiento al hidrógeno en 4 y al hidrógeno en 6, todo esto es consistente con las constantes de acoplamiento que son aproximadamente de 8 Hz en las dos señales antes mencionadas, finalmente a campo más bajo se observa una señal singulete a 7.54 ppm que pertenece al hidrógeno en 8, el cual es el más aislado para experimentar acoplamiento. El resumen de estas señales se encuentra en la Tabla 4.19.

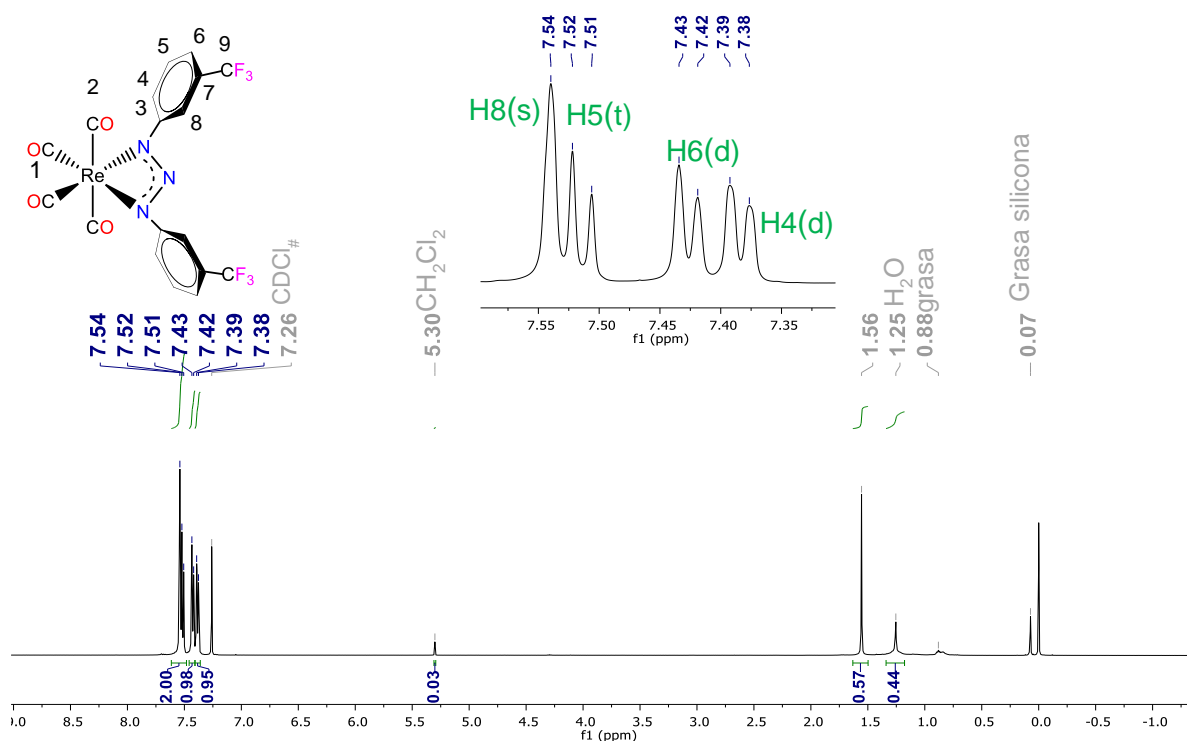


Figura 4.14. Espectro RMN ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**) en CDCl_3 a 500 MHz.

Tabla 4.19. Señales del espectro de RMN de ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**).

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
7.54 (s)		H8
7.52 (t)	$^3J_{\text{H5-H4/H6}} \approx 8$	H5
7.425 (d)	$^3J_{\text{H6-H5}} \approx 8$	H6
7.385 (d)	$^3J_{\text{H4-H5}} \approx 8$	H4

s = singlete; t = triplete; d = doblete.

En el espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.15) se observa sólo una señal singlete a -62.85 ppm que corresponde a los átomos de flúor de los dos grupos trifluorometilo equivalentes en la molécula, es de notar que estos átomos de flúor no se acoplan con los hidrógenos adyacentes, pues los más cercanos H6 y H8 se encuentran a una distancia de 4 enlaces.

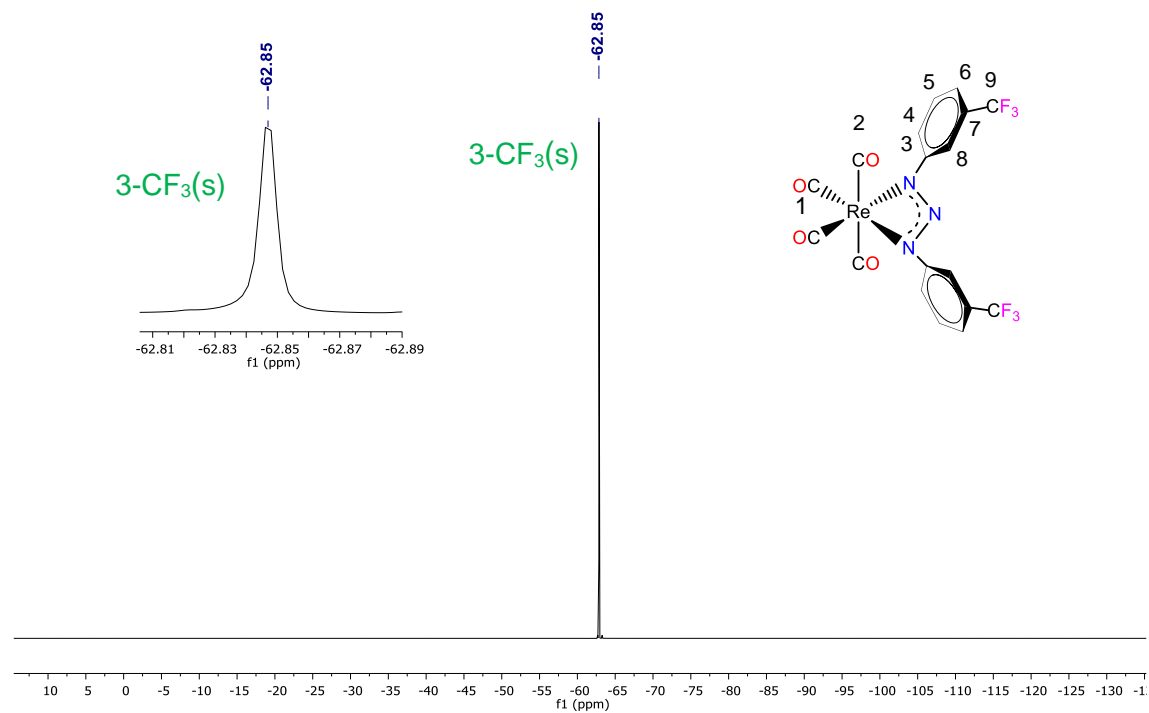


Figura 4.15. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **3** en CDCl_3 a 470 MHz.

Del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.16), se puede inferir la distribución de estos átomos en el complejo, a campo bajo en 187.72 y 183.84 ppm encontramos dos singuletes de los carbonos de los carbonilos, que implican dos ambientes químicos para los carbonilos, por una parte aquellos *trans* entre sí y por otra los carbonilos *trans* al triazenuro, enseguida a campo más alto se observa un singulete en 146.24 ppm del carbono *ipso* en posición 3, un cuarteto en 131.02 ppm también de un carbono cuaternario C7 que se acopla a 2 enlaces con los tres flúores del trifluorometilo, otro singulete a 129.15 ppm de C5, la señal del carbono del trifluorometilo C9 a 123.02 ppm que presenta una multiplicidad de cuarteto con una constante de acoplamiento grande de 273 Hz correspondiente a un acoplamiento carbono-flúor a un enlace debido al acoplamiento de este carbono con los tres flúores adyacentes a él, igualmente las señales a 121.17 y 112.48 ppm, que se relacionan con los carbonos en las posiciones 6 y 8 presentan multiplicidades de cuarteto pero con constantes de acoplamiento mucho menores (3 Hz) esto confirma su designación; la señal faltante, el singulete a 119.32 ppm, corresponde a los carbonos en las posiciones 4. El resumen de estas señales se encuentra en la Tabla 4.20.

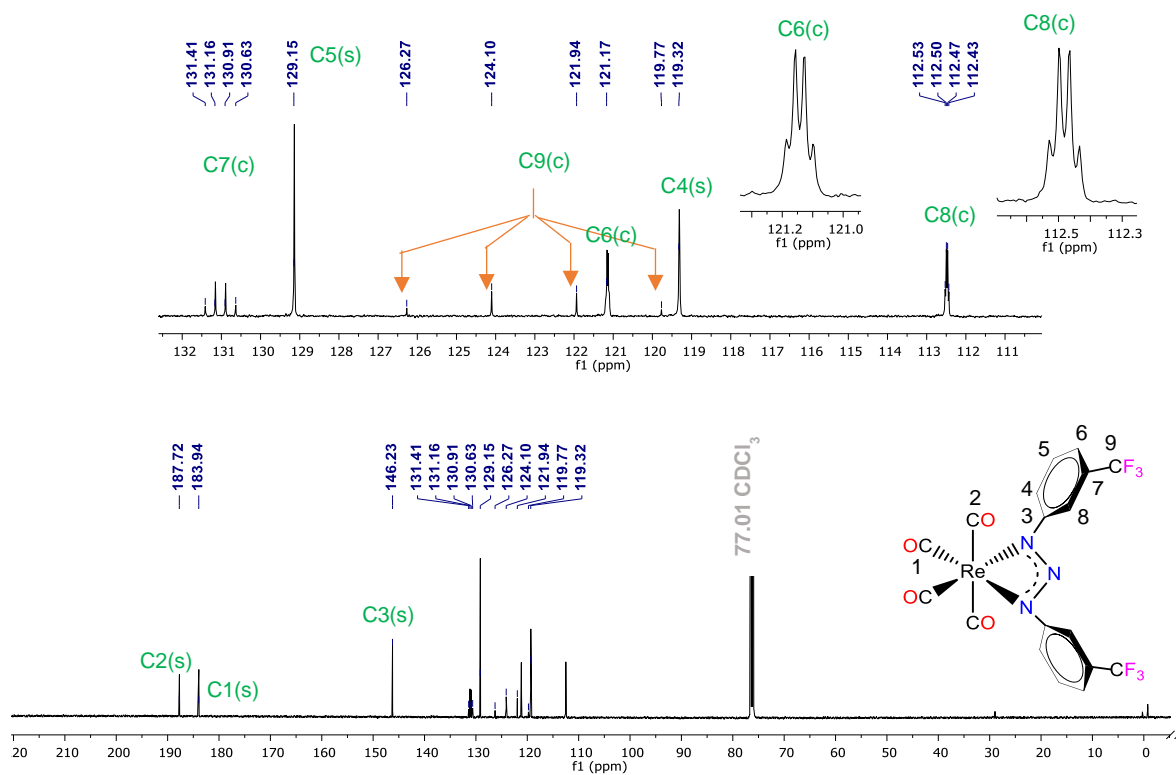


Figura 4.16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **3** en CDCl_3 a 125 MHz.

Tabla 4.20. Señales del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4] \mathbf{3}$.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
187.72 (s)		C2
183.84 (s)		C1
146.23 (s)		C3
131.02 (c)	$^2J_{\text{C7-F}} = 32$	C7
129.15 (s)		C5
123.02 (c)	$^1J_{\text{C9-F}} = 273$	C9
121.17 (c)	$^3J_{\text{C6-F}} = 3$	C6
119.32 (s)		C4
112.48 (c)	$^3J_{\text{C8-F}} = 3$	C8

s = singulete; c = cuarteto.

Para confirmar algunas de las asignaciones dadas, se obtuvo el espectro bidimensional de RMN HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ (Figura 4.17), donde se corrobora la asignación de las señales de los carbonos C4, C5, C6 y C8, ya que se encuentran correlacionadas con las señales de los hidrógenos enlazados a ellos y ya identificados en el espectro de protón, además se confirma el traslape entre la señal del hidrógeno H5 y la del hidrógeno H8.

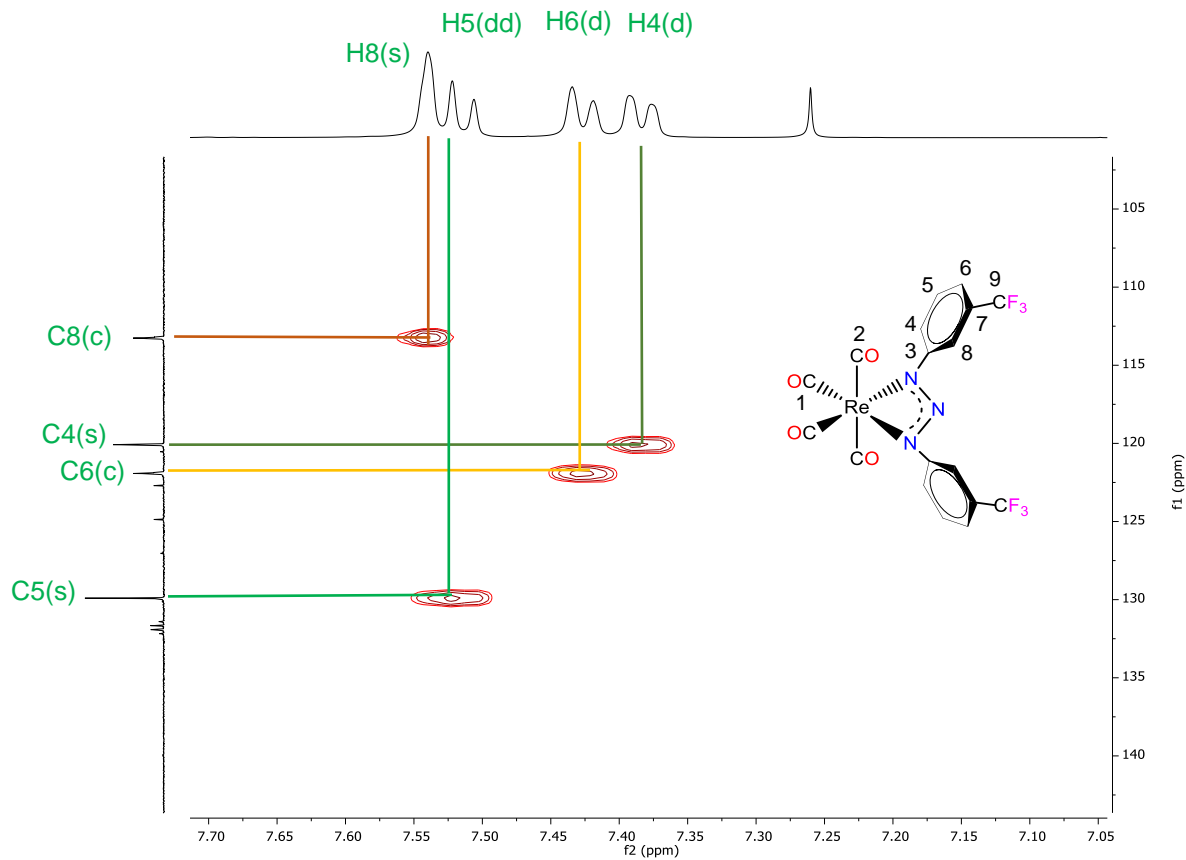


Figura 4.17. Espectro bidimensional de RMN HSQC ^{13}C - ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ 3.

4.6.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ (4)

A partir del espectro de RMN de ^1H (Figura 4.18) se determinaron las señales de los hidrógenos en los fenilos del ligante triazenuro, donde se observa una señal singulete a 7.53 ppm que corresponde al hidrógeno en la posición 8, siendo ésta la posición más aislada del arilo para experimentar acoplamiento, enseguida se presenta un doblete a 7.52 ppm correspondiente al hidrógeno en posición 5 ya que se acopla al hidrógeno en 4, finalmente la señal a 7.355 ppm corresponde al hidrógeno en la posición 4 el cual se acopla a tres enlaces con el hidrógeno en la posición 5 y más débilmente con el hidrógeno H8, esto se demuestra por una multiplicidad doble de dobles con constantes de acoplamiento de 7 y 2 Hz. Las constantes de acoplamiento y asignaciones se resumen en la Tabla 4.21.

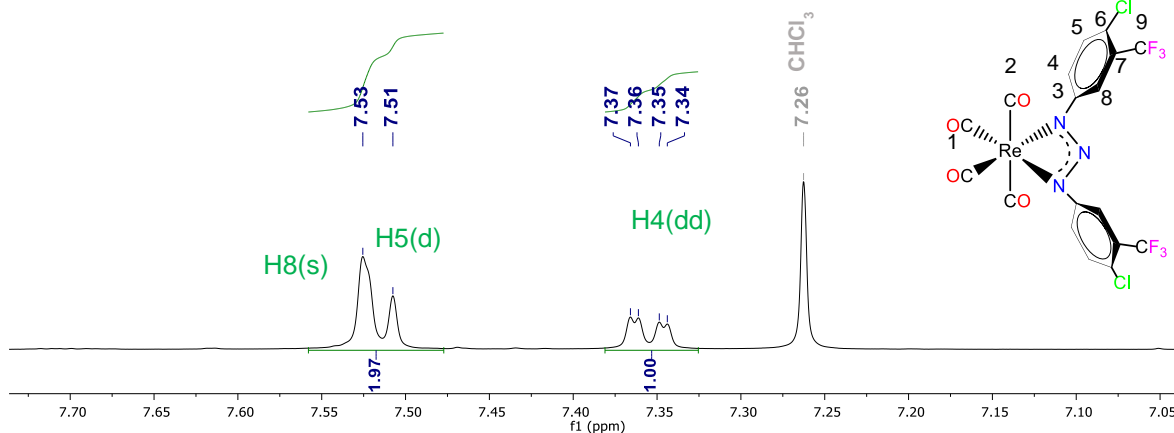


Figura 4.18. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{N})_2(\text{CO})_4]$ **4** en CDCl_3 a 500 MHz.

Tabla 4.21. Señales del espectro de RMN de ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{N})_2(\text{CO})_4]$ **4**.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
7.53 (s)		H8
7.52 (d)	$^3J_{\text{H5-H4}} = 7$	H5
7.355 (dd)	$^3J_{\text{H4-H5}} = 7$ $^4J_{\text{H4-H8}} = 2$	H4

s = singulete; d = doblete; dd = doblete de dobletes.

El espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.19) muestra sólo una señal singulete a -57.76 ppm correspondiente a los flúores del trifluorometilo de dos sustituyentes arilo equivalentes en el triazenuro, los cuales no presentan acoplamiento con otros núcleos debido al número de enlaces que los separan.

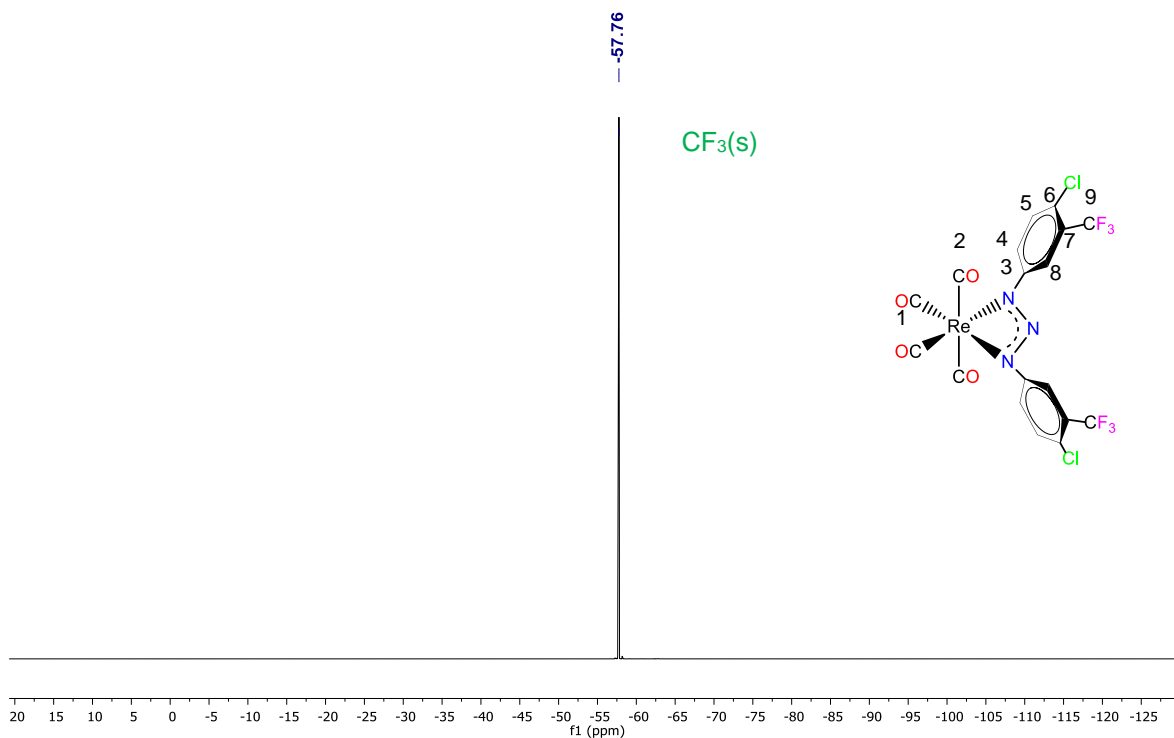


Figura 4.19. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{N})_2(\text{CO})_4]$ **4** en CDCl_3 a 470 MHz.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.20 y Tabla 4.22) se observan los dos singuletes de los dos grupos carbonilos a 188.06 y 184.39 ppm, el singulete del carbono cuaternario C3 a 145.13 ppm, los singuletes a 132.32 y 120.34 ppm se asignan a los carbonos C5 y C4 respectivamente, ya que estas dos señales correlacionan con los hidrógenos de esas posiciones en el espectro bidimensional de RMN HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ (Figura 4.21). La señal a 129.26 ppm se asignó al carbono cuaternario en 7 ya que, aunque no se aprecia la multiplicidad esperada de cuarteto, sino un doblete, lo que probablemente se debe a la baja intensidad de la señal que sólo deja ver los picos centrales, su constante de acoplamiento es de 32 Hz, que de acuerdo con la bibliografía corresponde a un acoplamiento del carbono con átomos de flúor a dos enlaces. La señal a 128.48 ppm debe corresponder al carbono C6 que se encuentra a tres enlaces de los átomos de flúor, para quien se esperaba un cuarteto como en C8, sin embargo, esta señal muestra una multiplicidad de doblete. Por otra parte, el cuarteto a 122.44 ppm se atribuye al carbono cuaternario C9 acoplado a un enlace a sus tres átomos de flúor para generar un cuarteto, la constante de acoplamiento

es 272 Hz, valor atribuido al acoplamiento carbono-flúor a un enlace. Finalmente, a campo más alto se observa un cuarteto a 115.98 ppm, que corresponde al carbono en posición 8 acoplado con 3 átomos de flúor, con una constante de acoplamiento de 6 Hz, debido a la interacción C-F a tres enlaces. Este carbono C8 está directamente enlazado a hidrógeno por lo que también debe presentar correlación en el espectro de RMN HSQC ^{13}C - ^1H como, de hecho, ocurre.

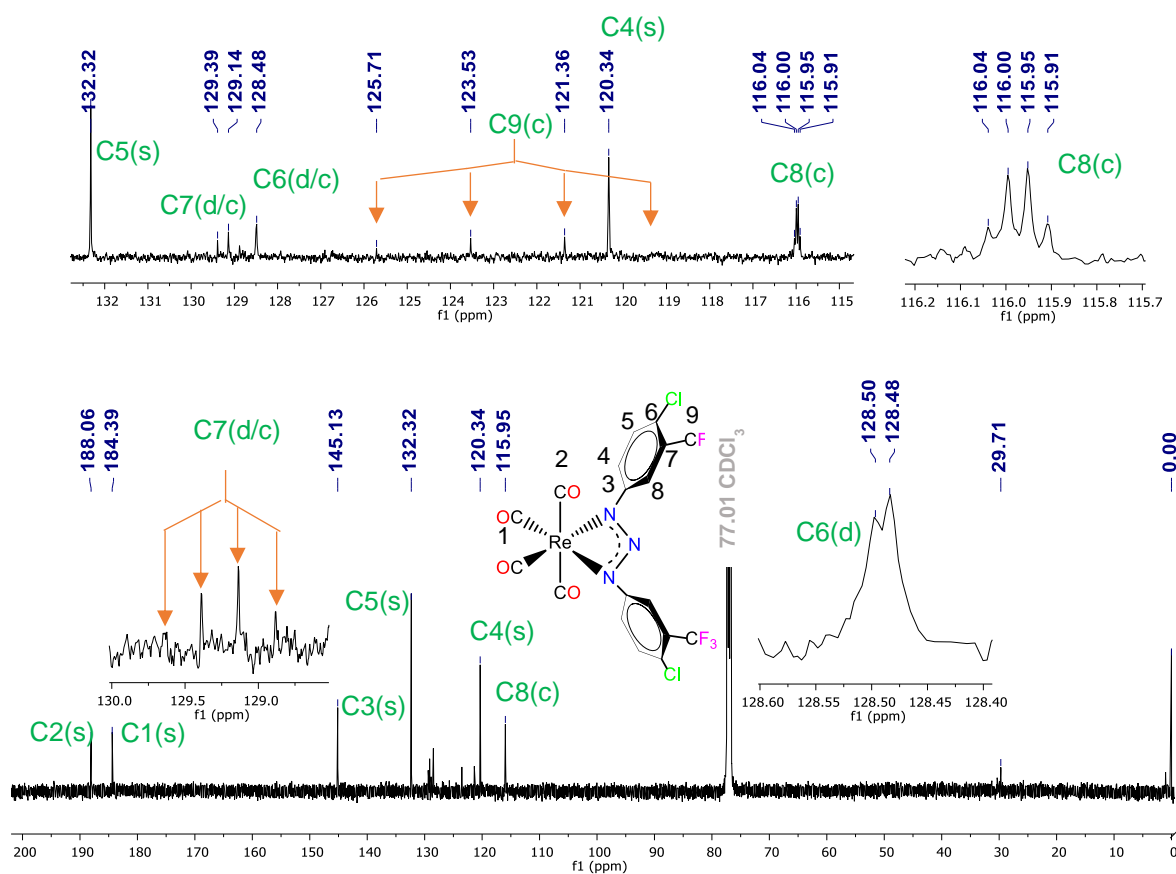


Figura 4.20. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **4** en CDCl_3 a 125 MHz.

Tabla 4.22. Señales del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ 4.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
188.06 (s)		C2
184.39 (s)		C1
145.13 (s)		C3
132.32 (s)		C5
129.26 (d/c)	$^2J_{\text{C7-F}} = 32$	C7
128.48 (d/c)	$^3J_{\text{C6-F}} = 2$	C6
122.44 (c)	$^1J_{\text{C9-F}} = 272$	C9
120.34 (s)		C4
115.975 (c)	$^3J_{\text{C8-F}} = 6$	C8

s = singuete; c = cuarteto; d/c: significa que se observa como doblete, pero puede/debe ser cuarteto.

El espectro bidimensional de RMN HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ se muestra en la Figura 4.21 y, como se mencionó en la discusión anterior, corrobora la asignación de las señales de los carbonos C4, C5 y C8, ya que se encuentran correlacionadas con las señales de los hidrógenos enlazados a ellos y ya identificados en el espectro de RMN unidimensional de ^1H , además se confirma el traslape parcial del doblete de H5 con el singuete de H8.

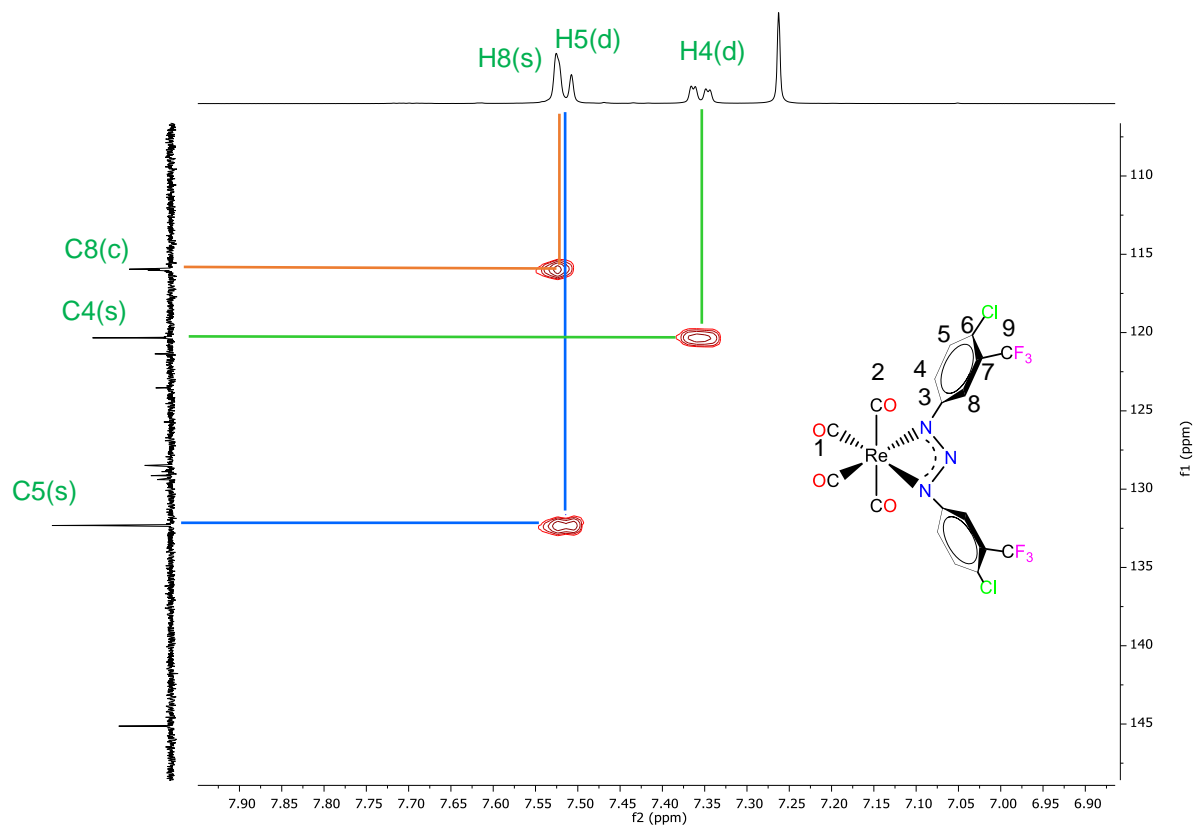


Figura 4.21. Espectro bidimensional de RMN HSQC ^{13}C - ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ 4.

4.6.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ 5.

El espectro de RMN de ^1H (Figura 4.22 y Tabla 4.23) muestra tres señales con una relación en sus integrales de 4:1:2, estas proporciones suman los siete hidrógenos del ligante triazenuro asimétricamente sustituido. La primera señal a campo bajo es un multiplete, seguida a campo más alto por un doblete y finalmente a campo todavía más alto por un doblete de dobletes. El H6 no tiene contraparte en el otro anillo aromático, integra para 1 y debe presentar un desdoblamiento de doblete por su acoplamiento a tres enlaces con el protón H5, lo cual permite identificarlo en el espectro. H16 y H8 no deben presentar acoplamiento protón-protón a 3 enlaces por lo que es de esperar que sus señales tal vez sean singuletes o sean débilmente desdobladas, por lo que se asignan a campo más bajo entre el conjunto de señales más altas que conforman el multiplete (contando con integral de 2). Tanto H11 como H4 deben presentar un acoplamiento H-H a tres enlaces y tal vez otro a 4 enlaces en W, en tal caso generarían un doblete de dobletes con dos acoplamientos 3J y 4J , en el caso de aparecer muy cercanas o casualmente tener el mismo desplazamiento químico, entonces se vería un solo doblete de dobletes con integral relativa de 2 y esto es lo que corresponde a la señal a campo más alto. H12 sólo debe estar acoplada a tres enlaces con H11 y por tanto debe ser un doblete que puede estar incluido en el multiplete a campo bajo (sumando una integral de 1). La señal restante de H5 debe ser un doblete de dobletes (tal vez parecida a un triplete) debido a dos acoplamientos a tres enlaces, que evidentemente debe también estar inmerso en el multiplete a campo bajo (sumando también una integral de 1). Esto completa una suma de integrales relativas de los 7 protones esperados. A este punto cabe la duda de que H6 y H12 sean intercambiables en su asignación, lo que fue discernido mediante el análisis del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

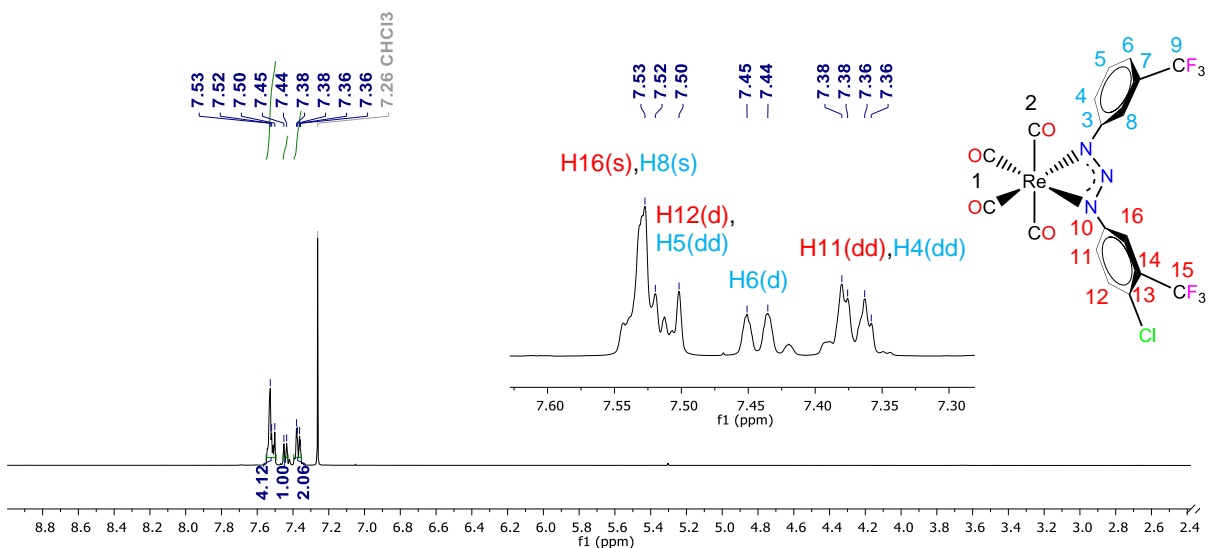


Figura 4.22. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5** en CDCl_3 a 500 MHz.

Tabla 4.23. Tabla de señales del espectro de RMN de ^1H de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5**.

Δ (ppm)	Integral relativa	J (Hz)	Asignación
7.53-7.50 (m)	4		H16, H8, H12, H5
7.445 (d)	1	$^3J_{\text{H6-H5}} = 8$	H6
7.37 (dd)	2	$^3J_{\text{H4,H11-H5,H12}} = 9$ $^4J_{\text{H4,H11-H8,H16}} = 2$	H4, H11

m = multiplete; d = doblete; dd = doblete de dobletes.

El espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.23) muestra dos señales intensas de la misma integración correspondientes a dos grupos no equivalentes de trifluorometilo, del fenilo con sustituyente cloro asignado a -62.88 ppm y del fenilo sin el sustituyente cloro a -62.82 ppm. Aunque la cromatografía en capa fina del producto aislado sólo mostró una mancha, las señales de menores intensidades se atribuyen a impurezas, aquella a campo más alto en -62.92 ppm parece corresponder al compuesto $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**), mientras que la señal a campo más bajo en -57.64 ppm al compuesto $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **4**, pues sería razonable que al sintetizar el triazeno mixto $\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNH-C}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl}$, la reacción también pueda generar ambos o uno de los triazenos simétricos y que éstos a su vez generen los compuestos de coordinación

correspondientes, formando una mezcla que no fue advertida hasta el análisis por RMN. Las señales del compuesto **5** en el espectro se resumen en la Tabla 4.24.

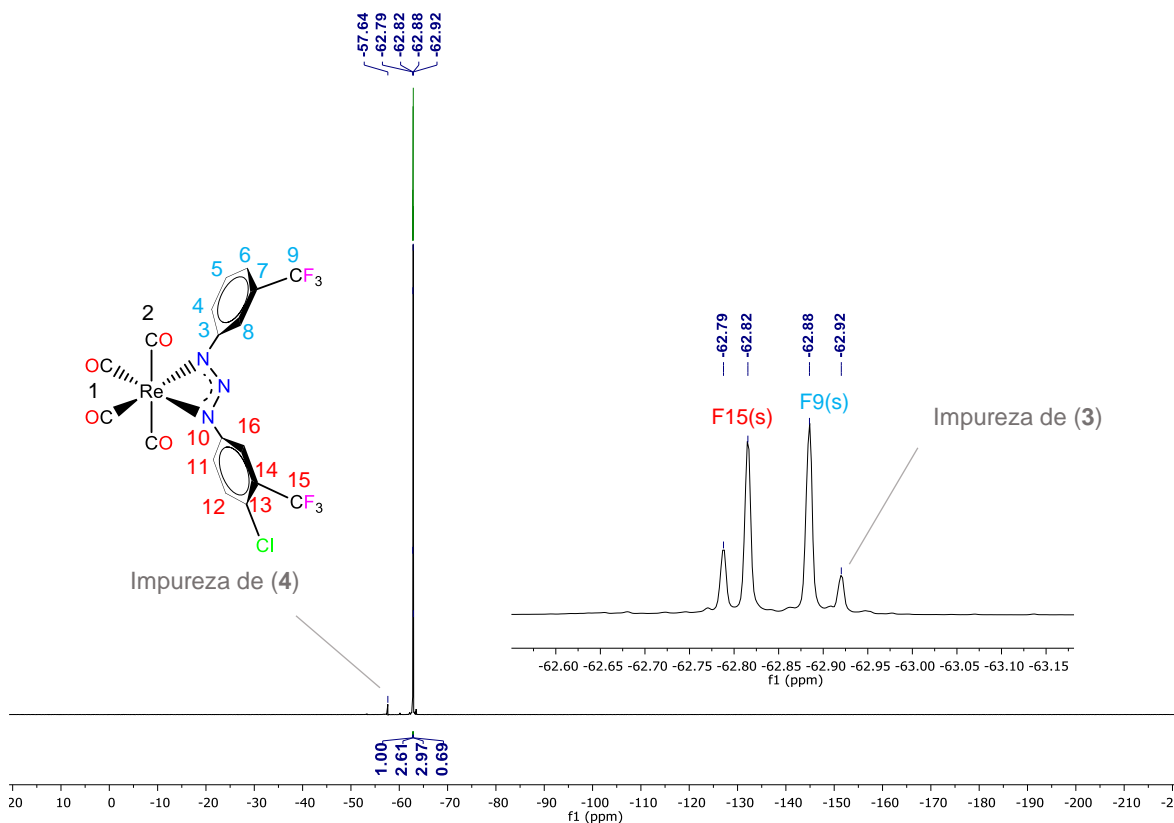


Figura 4.23. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5** en CDCl_3 a 470 MHz.

Tabla 4.24. Señales del espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5**.

Δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
-62.82 (s)		F15
-62.88 (s)		F9

s = singulete.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **5** (Figura 4.24 y Tabla 4.25), a campo bajo se observan las dos señales de carbonilos metálicos, en 188.28 y 184.54 ppm, consistentes con la simetría C_{2v} de la molécula. Enseguida hacia campo creciente, como es de esperar, se observa que las señales de carbono de ambos fenilos divergen, a excepción de la señal a 120.21 ppm que es la más intensa del espectro y que se asigna a los carbonos C4 y C11,

esto basados en el espectro de RMN de ^1H (donde la señal correspondiente integra para 2 hidrógenos) (Figura 4.22) y en el bidimensional HSQC ^{13}C - ^1H (Figura 4.26). Fuera de este caso, el resto de los carbonos de los anillos aromáticos aparece con señales diferenciadas, es decir, se observan otras 10 señales de carbonos aromáticos más 2 señales de trifluorometilos no equivalentes. Los otros carbonos enlazados a hidrógenos se asignaron con base en el espectro HSQC ^{13}C - ^1H y el análisis de sus acoplamientos con los átomos de flúor. Así, se asignaron los dos singuletes en 132.26 y 129.97 ppm a los carbonos 5 y 12, las señales a 115.86 y 113.35 ppm a los carbonos en las posiciones 8 y 16 (Figura 4.25), las cuales presentan una multiplicidad de cuartetos debido a su acoplamiento a tres enlaces con los flúores del grupo CF_3 , agregando que su constante de acoplamiento de 4 Hz coincide con este tipo de acoplamiento C-F, y el cuarteto a 122.21 ppm del carbono 6 también con multiplicidad cuarteto y una $^3J = 4$ Hz. Otra señal cuarteto con constante de acoplamiento CF a tres enlaces debe ser la del carbono 13, la cual se localiza a 121.92 ppm con $^3J = 4$ Hz. Otras señales cuarteto fáciles de identificar son las de los carbonos de los trifluorometilos C9 y C15 a 123.73 y 121.99 ppm con sus grandes constantes de acoplamiento de 273 Hz. Los carbonos cuaternarios C7 y C14 enlazados a trifluorometilo se localizan centradas en 131.84 y 129.19 ppm, las cuales deben desdoblarse en cuartetos por el acoplamiento a dos enlaces con los flúores del sustituyente, aunque lo que se aprecia en el espectro son dobletes, y dada la baja intensidad de estas señales es altamente probable que los picos extremos de estos cuartetos sean imperceptibles dentro del ruido del espectro, no obstante, la separación entre los picos perceptibles de cada una de estas dos señales es de 33 Hz que corresponde al acoplamiento CF a dos enlaces. Los singuletes a 146.81 y 145.33 ppm se asignaron a los carbonos cuaternarios en las posiciones 3 y 10, ya que estos carbonos no se acoplan a hidrógenos (espectro HSQC ^{13}C - ^1H) y tampoco a átomos de flúor. Finalmente, cabe señalar que la señal a 128.12 ppm parece corresponder a uno de los carbonos *meta* de la impureza $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**), que en el espectro de esta muestra pura aparece a 129.15 ppm y es la señal más intensa de ese espectro (C5 en ese espectro).

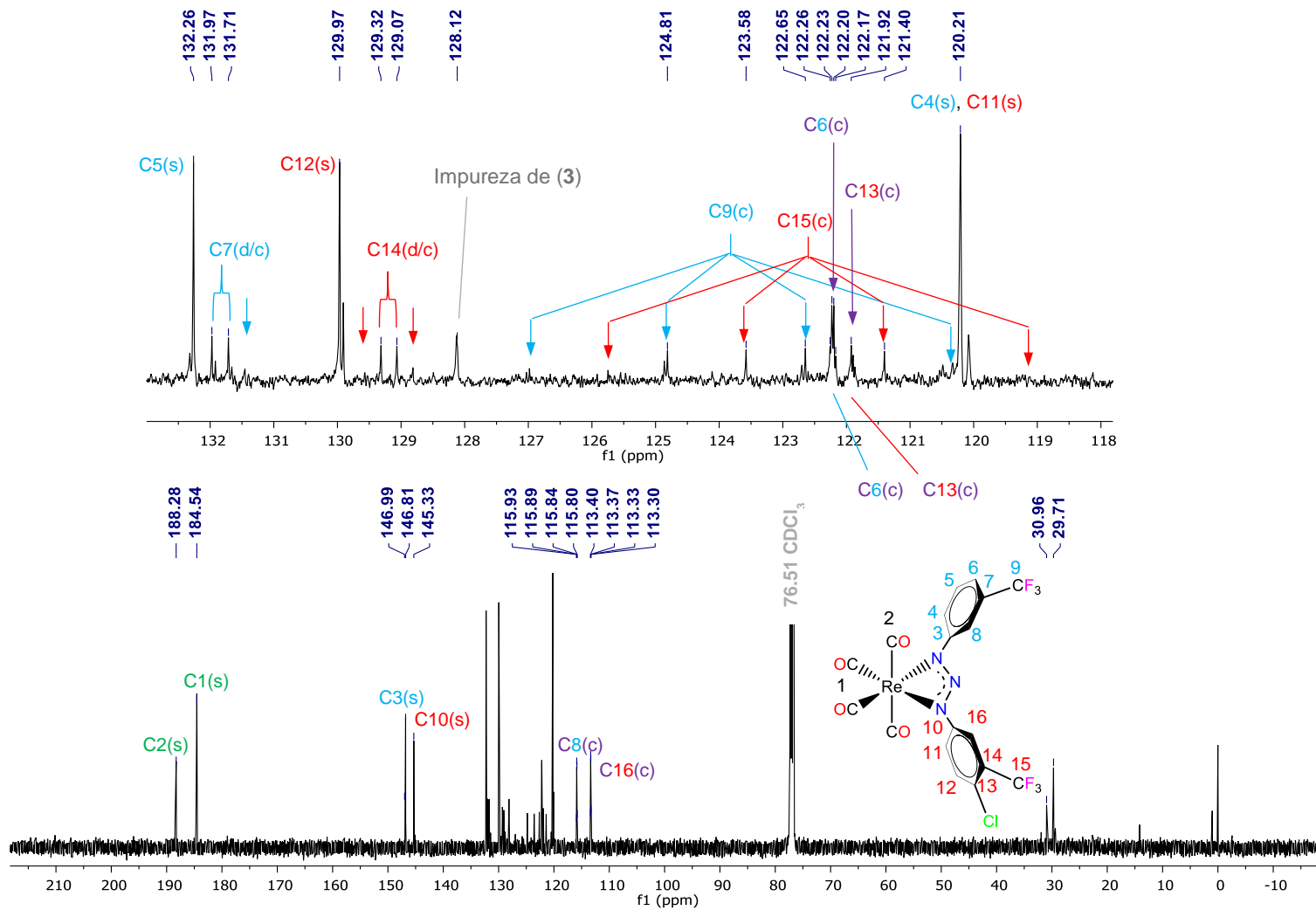


Figura 4.24. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5** en CDCl_3 a 470 MHz.

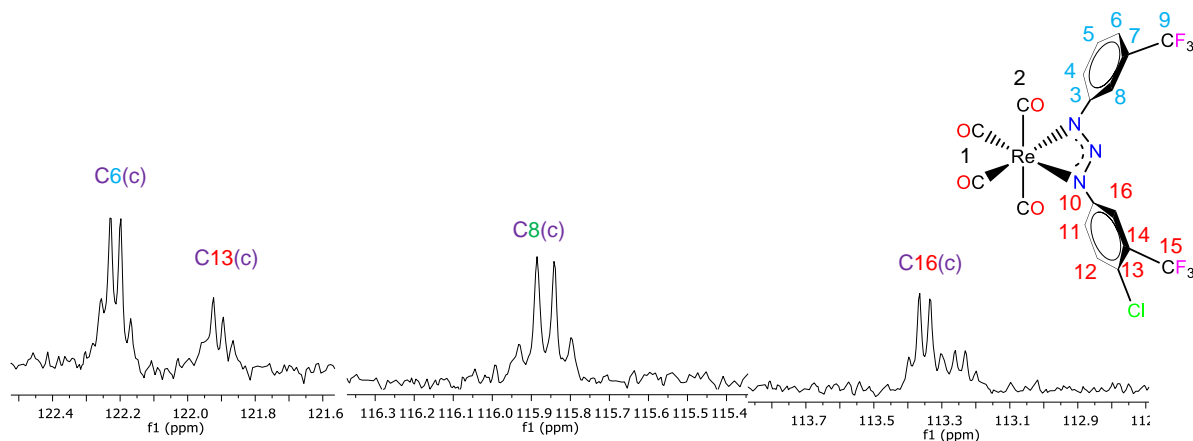


Figura 4.25. Acercamientos de señales del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5** en CDCl_3 a 125 MHz.

Tabla 4.25. Tabla de señales del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ (**5**).

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
188.28(s)		C2
184.54(s)		C1
146.81(s)		C3
145.33(s)		C10
132.26(s)		C5
131.84(d/c)	$^2J_{\text{C7-F9}} = 33$	C7
129.97(s)		C12
129.19(d/c)	$^2J_{\text{C14-F15}} = 33$	C14
123.73(c)	$^1J_{\text{C9-F9}} = 273$	C9
121.99(c)	$^1J_{\text{C15-F15}} = 273$	C15
122.21(c)	$^3J_{\text{C6-F9}} = 4$	C6
121.92(c)	$^3J_{\text{C13-F15}} = 4$	C13
120.21(s)		C4,C11

115.86(c)	${}^3J_{C8-F9} = 4$	C8
113.35(c)	${}^3J_{C16-F15} = 4$	C16

s = singuete; c = cuarteto; d/c: significa que se ve como doblete, pero debe ser cuarteto.

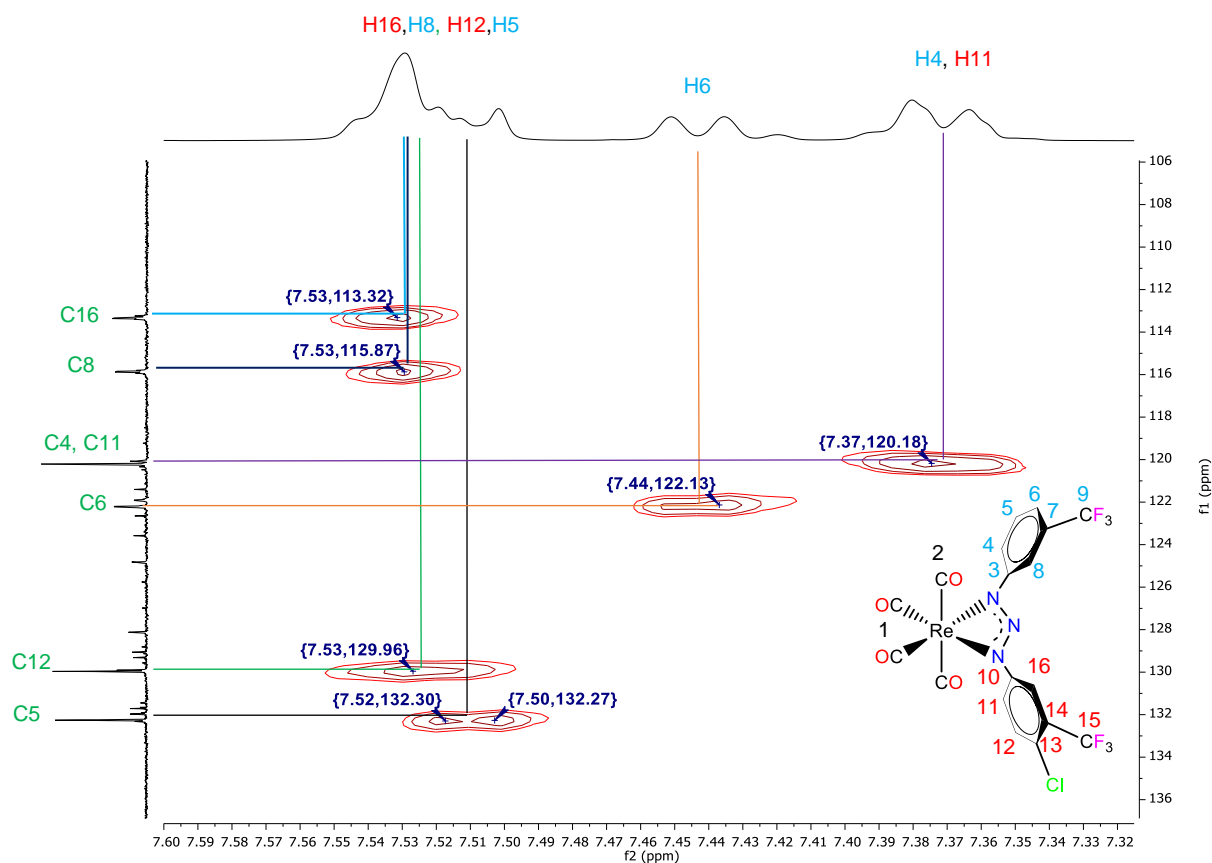


Figura 4.26. Espectro de bidimensional de RMN HSQC ${}^{13}C$ - 1H de $[Re(3-CF_3-C_6H_4NNNC_6H_3-3-CF_3-4-Cl)(CO)_4]$ 5.

4.6.6 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $[Re(2-CF_3-C_6H_4NNNC_6H_4-2-CF_3)(CO)_4]$ 6

En el espectro de RMN de 1H (Figura 4.27 y Tabla 4.26) se observaron cuatro señales de los hidrógenos de los anillos aromáticos, cada señal representa a los 2 hidrógenos de la misma posición en ambos anillos aromáticos ya que tienen el mismo ambiente químico, la primera señal es un doblete a 7.70 ppm asignado a los hidrógenos H7, a campo más bajo

debido a la influencia desprotectora del trifluorometilo, además se observó una constante de acoplamiento de 8 Hz debido a la interacción con el hidrógeno H6. La siguiente señal a 7.59 ppm se asignó a los hidrógenos en la posición 6, con una multiplicidad triplete que en realidad es doblete de dobletes por el acoplamiento a tres enlaces con los hidrógenos 5 y 7, pero cuyos picos vecinos coinciden debido a que sus dos constantes de acoplamiento son casi las mismas. Un triplete análogo ocurre a 7.36 ppm de los hidrógenos en la posición 5 por los acoplamientos a tres enlaces con H4 y H6. Finalmente, a campo todavía más alto, la señal a 7.28 ppm correspondería a los hidrógenos H4 que se acoplan al hidrógeno H5 a tres enlaces.

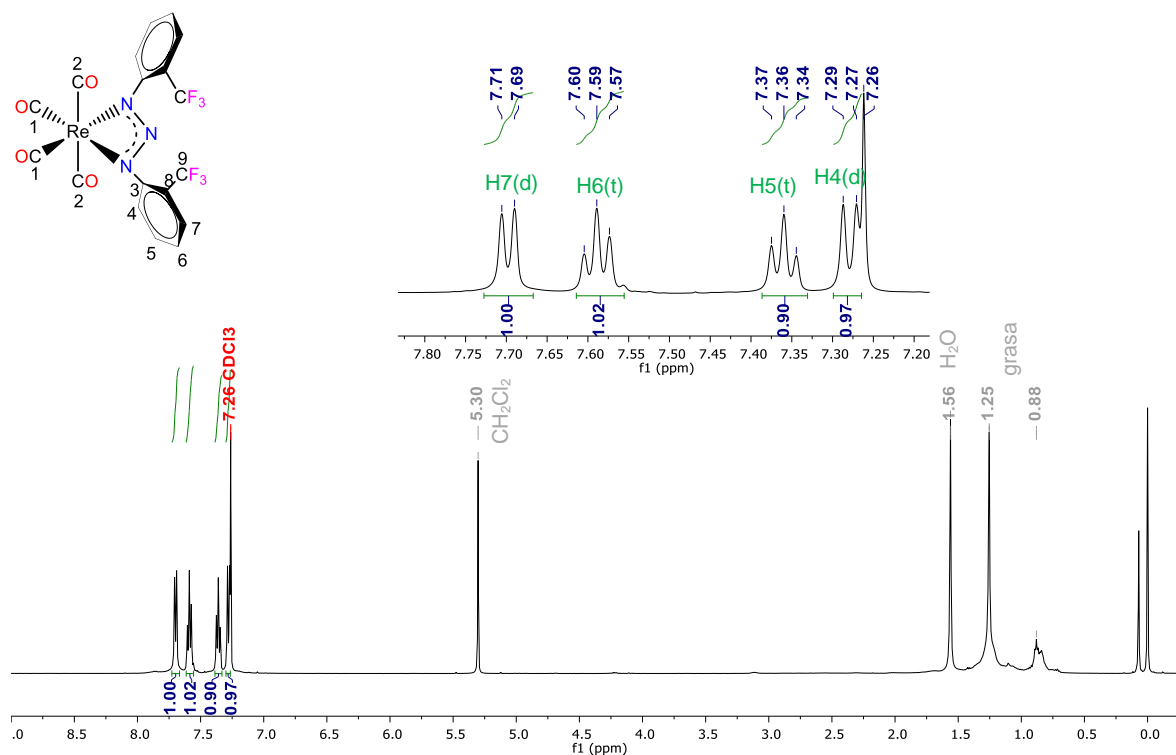


Figura 4.27. Espectro de RMN de 1H de $[Re(2-CF_3-C_6H_4NNNC_6H_4-2-CF_3)(CO)_4]$ 6 en CDCl₃ a 500 MHz.

Tabla 4.26. Señales del espectro de RMN de ^1H de $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6**.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
7.70(d)	$^3J_{\text{H7-H6}} = 8$	H7
7.59(t)	$^3J_{\text{H6-H7/H5}} = 8$	H6
7.36(t)	$^3J_{\text{H5-H6/H4}} = 8$	H5
7.28(d)	$^3J_{\text{H4-H5}} = 8$	H4

d = doblete; t = triplete.

En el espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.28) se observa sólo una señal singulete a -58.54 ppm que corresponde a los tres flúores equivalentes en el trifluorofenilo.

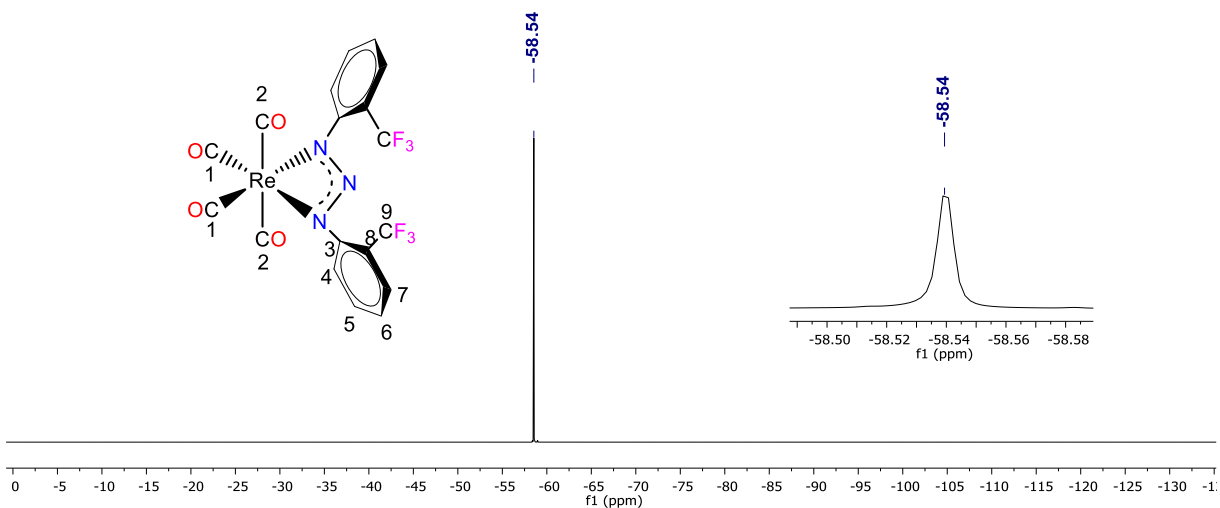


Figura 4.28. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6** en CDCl_3 a 470 MHz.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 4.29 y Tabla 4.27) presenta a campo bajo las señales singuletes de los carbonilos a 188.45 y 186.24 ppm, seguidas hacia campo alto de la señal singulete del carbono cuaternario C3 a 146.67 ppm, y de las señales a 132.85 (singulete), 127.21 (cuarteto), 126.38 (singulete) y 124.41 (singulete) ppm de los carbonos

enlazados a hidrógenos en las posiciones 6,7, 5 y 4 respectivamente, así se confirmó con el espectro de RMN bidimensional HSQC ^{13}C - ^1H (Figura 4.30). La señal de C7 muestra una multiplicidad de cuarteto debido al acoplamiento a tres enlaces con los flúores del grupo CF_3 , esto se confirma con el valor de la constante de acoplamiento de 6 Hz. La señal a 122.40 ppm es atribuida a C8 para quien se esperaba una multiplicidad de cuarteto por su acoplamiento a dos enlaces con los tres átomos de flúor, pero debido a la baja intensidad de la señal no alcanzó a definirse entre el ruido, sin embargo, con los picos discernibles se alcanza a medir una constante de acoplamiento de 32 Hz lo que corresponde a un acoplamiento CF a dos enlaces. Desafortunadamente, la señal que no alcanzó a localizarse es el cuarteto correspondiente al carbono C9.

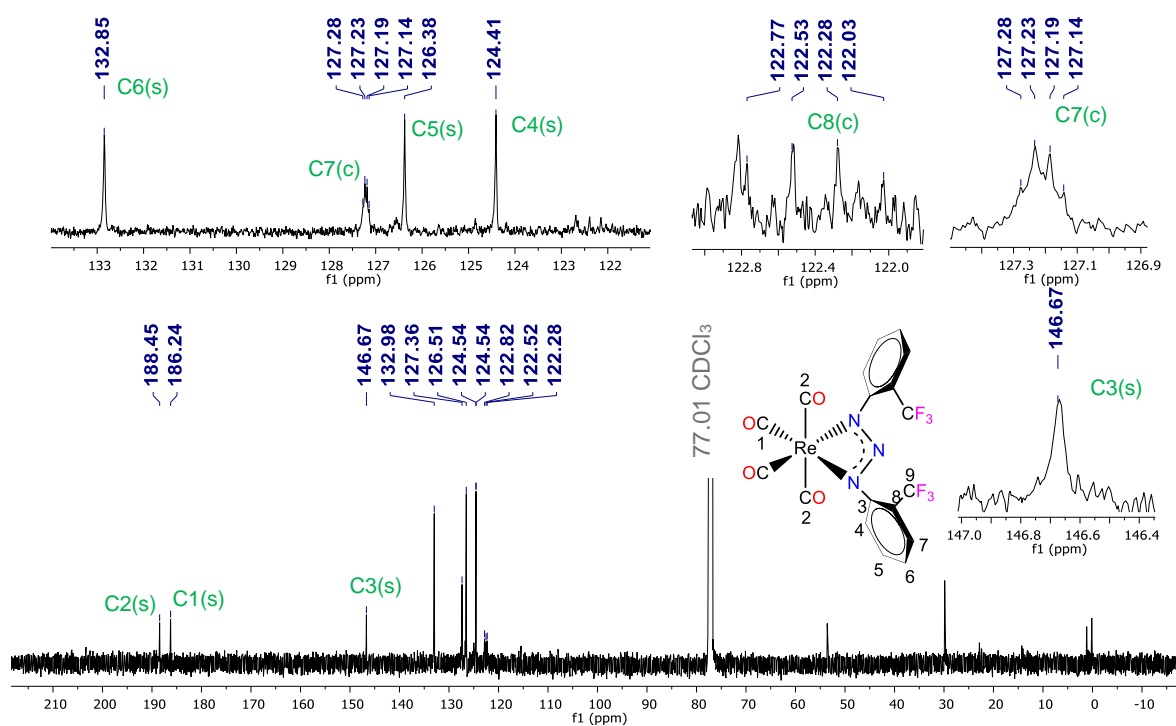


Figura 4.29. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6** en CDCl_3 a 125 MHz.

Tabla 4.27. Señales del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6**.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
188.45 (s)		C2
186.24 (s)		C1
146.67 (s)		C3
132.85 (s)		C6
127.23 (c)	$^3J_{\text{C7-F}} = 6$	C7
126.38 (s)		C5
124.41 (s)		C4
122.40 (c)	$^2J_{\text{C8-F}} = 32$	C8

s = singlete; c = cuarteto.

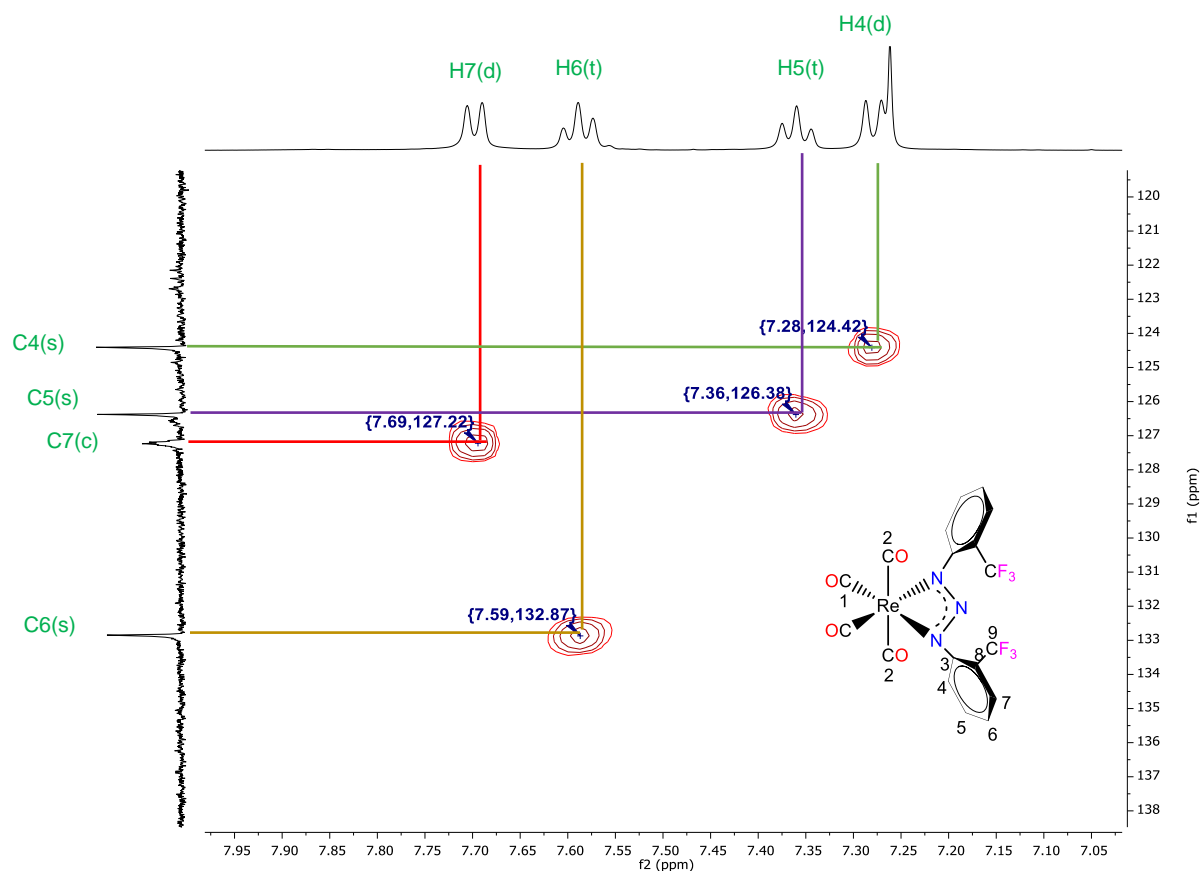


Figura 4.30. Espectro bidimensional de RMN HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ de $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6**.

4.6.7 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ 7

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 4.31 y Tabla 4.28) se identifican las señales del ion trietilamonio a 3.68, 3.24 y 1.47 ppm, correspondientes respectivamente a los hidrógenos de los metilenos, hidrógeno unido a nitrógeno e hidrógenos de los metilos, con las integrales relativas correspondientes para este catión (6:1:9), las tres señales son anchas y no bien resueltas. Por otra parte, a campo bajo, el doblete a 7.67 ppm asigna a H7 y su multiplicidad se debe al acoplamiento a tres enlaces con el hidrógeno H6, la señal a 7.59 ppm presenta una multiplicidad de triplete aunque en realidad es doblete de dobletes debido a la interacción con los hidrógenos H5 y H7, pero, debido a que ambos acoplamientos a tres enlaces tienen la misma constante de acoplamiento la señal aparece como triplete, siguiendo hacia campo alto se encuentra un doblete a 7.48 ppm que se asigna a H4, su multiplicidad se debe a su acoplamiento a tres enlaces con el hidrógeno H5, finalmente la señal correspondiente al hidrógeno H5 aparece a 7.30 ppm como triplete debido a su interacción a tres enlaces con los hidrógenos H6 y H4, la señal a 5.43 ppm se determinó a la formación de 2-propanol, esto se confirmaría con los espectros de ^{13}C y HSQC ^{13}C - ^1H .

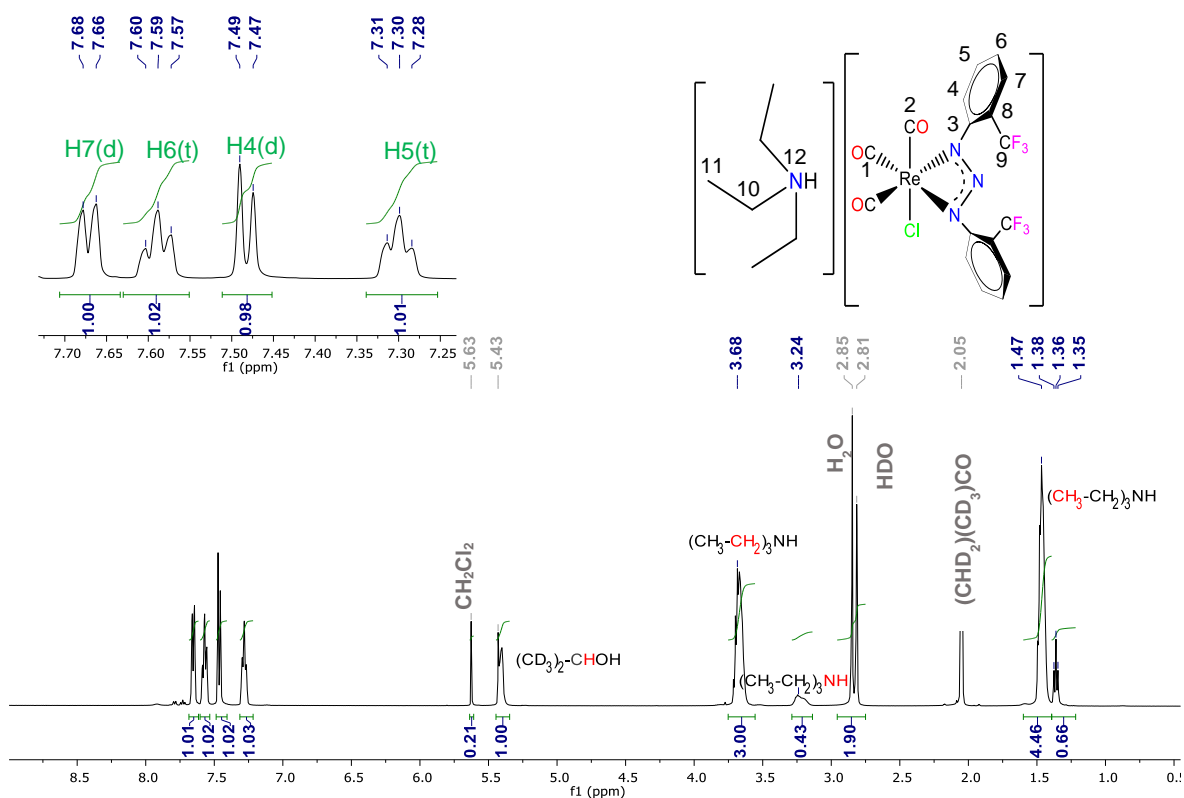


Figura 4.31. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ 7 en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 500 MHz.

Tabla 4.28. Tabla de señales del espectro de RMN de ^1H de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ 7.

δ (ppm)	Integral relativa	J (Hz)	Asignación
7.67(d)	2	$^3J_{\text{H7-H6}} = 8$	H7
7.59(t)	2	$^3J_{\text{H6-H5/H7}} = 8$	H6
7.48(d)	2	$^3J_{\text{H4-H5}} = 8$	H4
7.30(t)	2	$^3J_{\text{H5-H4/H6}} = 8$	H5
3.68(m)	6		H10 (CH_2)
3.24(sa)	1		H12 (NH)
1.47(m)	9		H11 (CH_3)

d = doblete; t = triplete; m = multiplete; sa = singulete ancho.

El espectro de RMN de ^{19}F (Figura 4.32) presenta una señal centrada en -58.17 ppm, pero al hacer un acercamiento se observa una multiplicidad de pseudotriplete, con una separación entre sus picos de 6 Hz, aunque una desaceleración de la rotación de los grupos trifluorometilo parece poco probable.

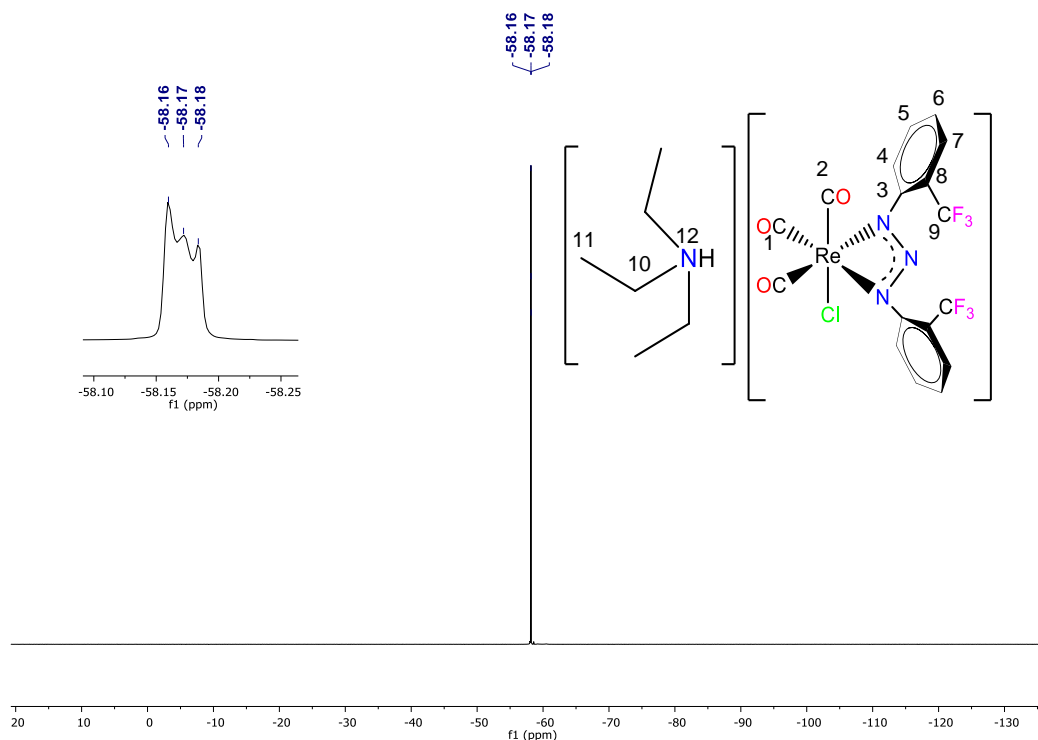


Figura 4.32. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 470 MHz.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan dos singuletes de los carbonilos inequivalentes a 201.02 y 192.28 ppm, enseguida hacia campo alto: la señal del carbono cuaternario C3 a 149.13 ppm, los carbonos enlazados a hidrógenos C5, C7, C4 y C6 aparecen a 133.01, 127.24, 126.67 y 125.22 ppm respectivamente, lo cual se confirmó por las correlaciones en el espectro HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ (Figura 4.33), estas señales son singuletes a excepción de la del C7 que tiene una multiplicidad de cuarteto debido al acoplamiento con los tres átomos de flúor a tres enlaces. La señal del carbono C9 aparece centrada en 125.31 ppm desdoblada en un cuarteto por el acoplamiento a un enlace con los tres átomos de flúor del trifluorometilo y la señal del carbono C8 centrada en 121.91 ppm también presenta un desdoblamiento de cuarteto por interacción con los mismos átomos de flúor pero a dos enlaces por lo que su constante de acoplamiento es considerablemente menor que la del anterior cuarteto (Tabla 4.29), a campos todavía más altos, se observan los carbonos metilénico (C10) y metílico (C11) del trietilamonio, obviamente como singuletes en 53.88 y 8.15 ppm respectivamente. Estas asignaciones se comprobaron por RMN HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ (Figura 4.34). Finalmente la señal a 63.86 ppm, de la bibliografía^[31] se determinó como el sustituyente CH del 2-propanol, hay que agregar que esta señal tiene una correlación con

la señal 5.43 ppm en el espectro HSQC $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ confirmando el enlace C-H (Figura 4.35), la presencia de este compuesto se puede asociar con una reducción parcial del disolvente $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ empleado para llevar a cabo la RMN.

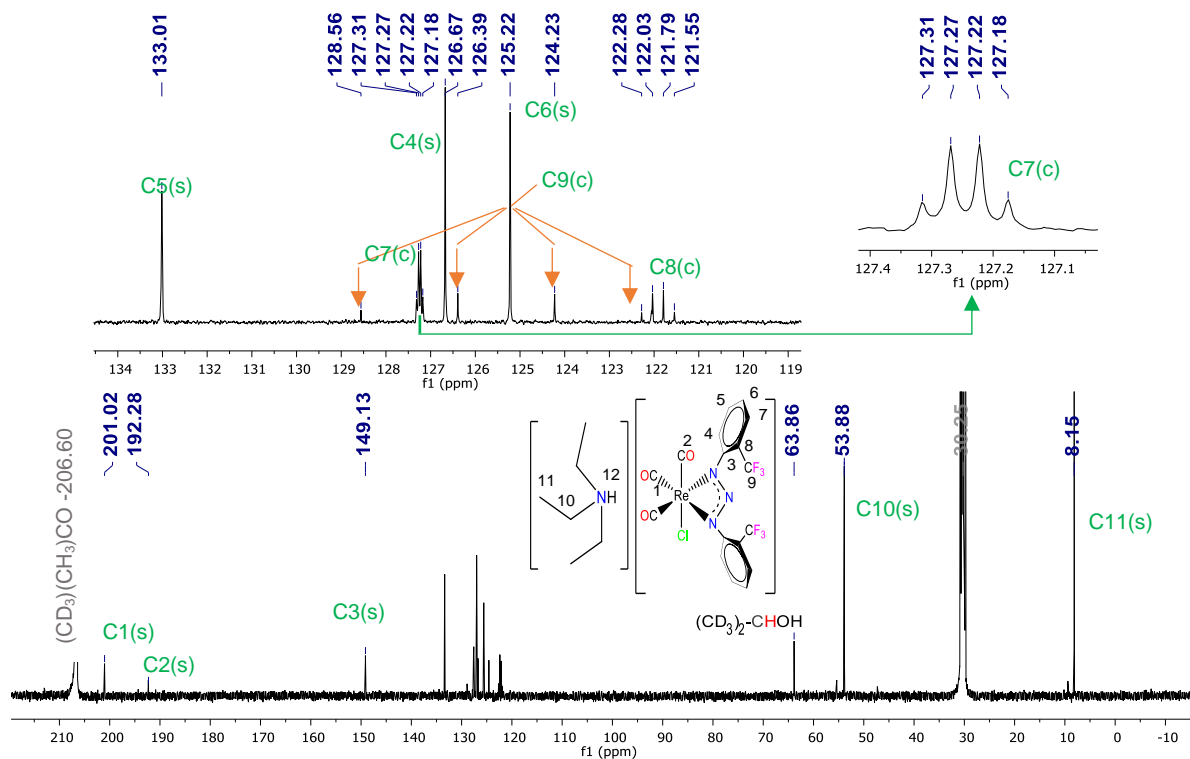


Figura 4.33. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 125 MHz.

Tabla 4.29. Tabla de señales del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7**.

δ (ppm)	J (Hz)	Asignación
201.02 (s)		C1
192.28 (s)		C2
149.13 (s)		C3
133.01 (s)		C5
127.24 (c)	$^3J_{\text{C7-F}} = 5$	C7
126.67 (s)		C4
125.22 (s)		C6
125.31 (c)	$^1J_{\text{C9-F}} = 273$	C9

121.91 (c)	${}^2J_{\text{C8-F}} = 28$	C8
53.88 (s)		C10
8.15 (s)		C11

s = singlete; c = cuarteto.

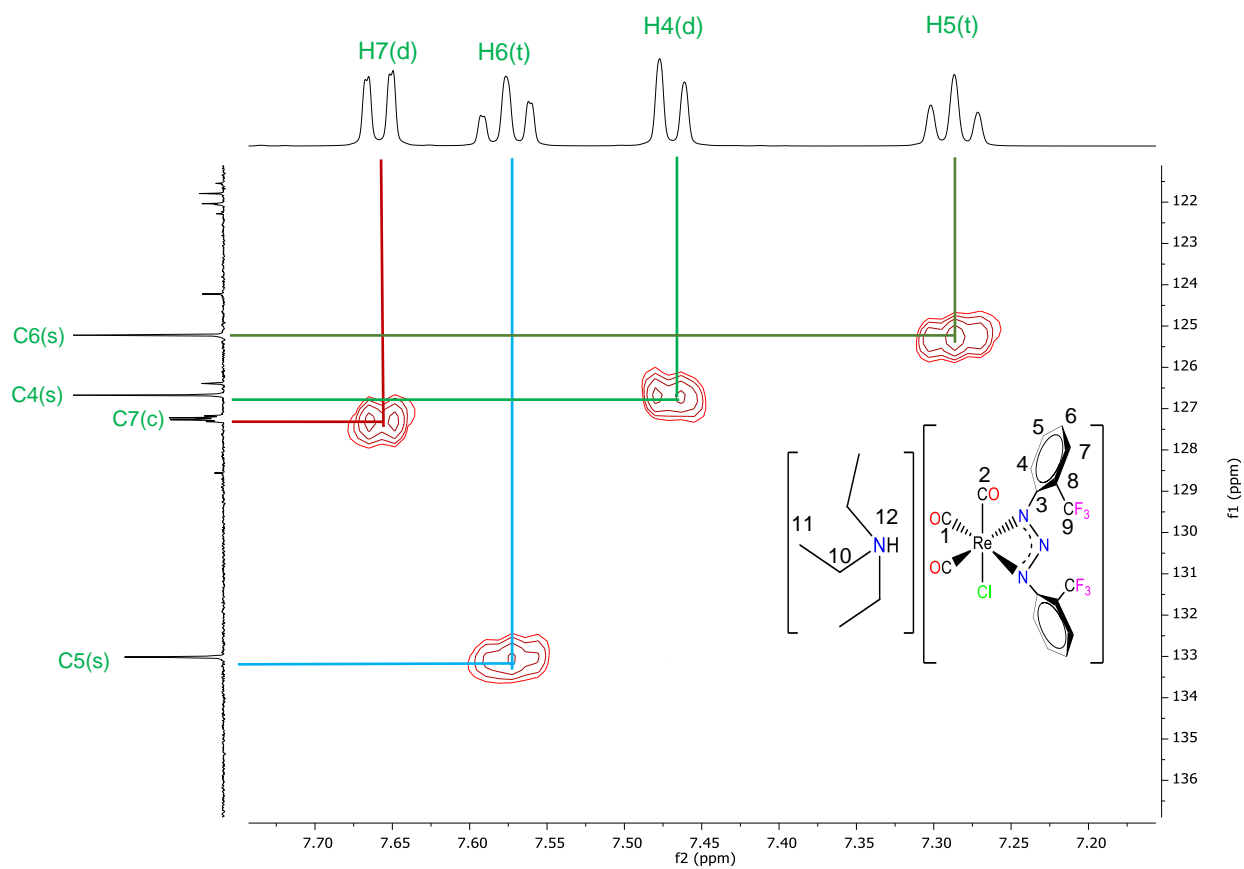


Figura 4.34. Espectro de RMN bidimensional HSQC ${}^{13}\text{C}$ - ${}^1\text{H}$ de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ 7.

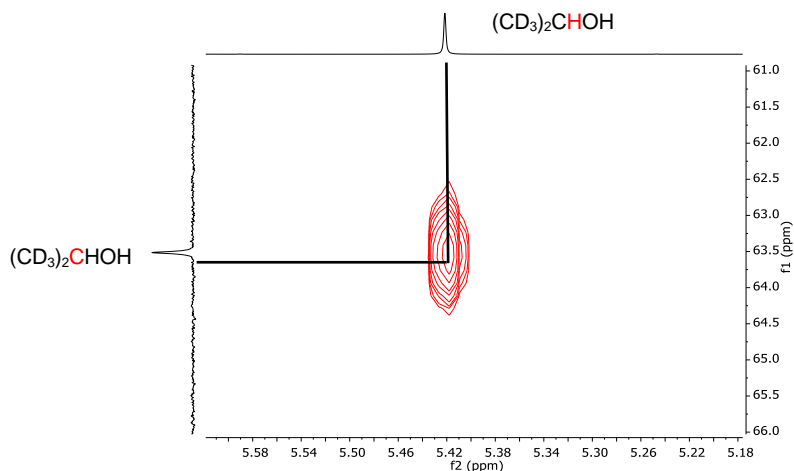


Figura 4.35. Extracto del espectro de RMN bidimensional HSQC ^{13}C - ^1H de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7**, donde se observa la correlación CH del compuesto $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$.

4.7 Estudios de difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos **1**, **2**, **4**, **5**, **7** y **9**

La cristalización de los compuestos aquí estudiados se logró por evaporación lenta de una disolución del compuesto en diclorometano y a temperatura ambiente, en el caso de los compuestos **7** y **9** fue en un sistema cerrado en atmósfera de N_2 , mientras la de **1**, **2**, **4** y **5** fue en un sistema abierto expuesto al aire, lo que permitió la formación de monocristales adecuados para los estudios de difracción de rayos-X y de esta manera determinar de manera contundente la distribución espacial de los ligantes en los complejos.

4.7.1 Determinación estructural de los compuestos neutros **1**, **2**, **4** y **5**.

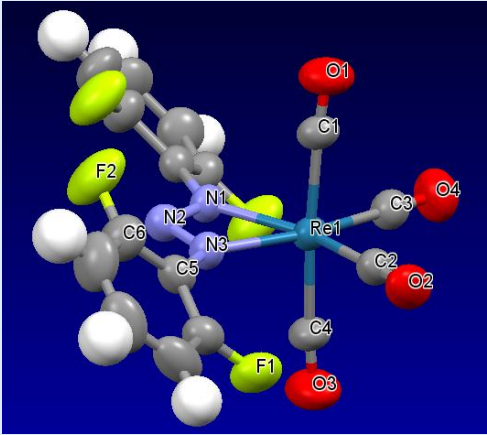
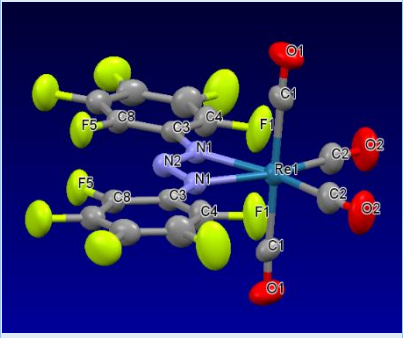
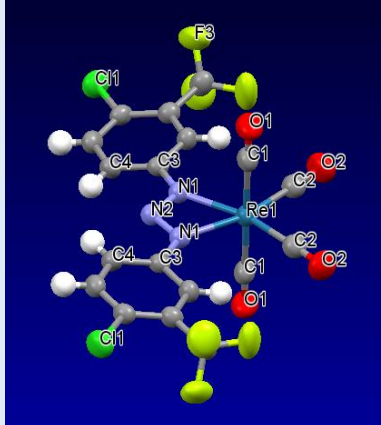
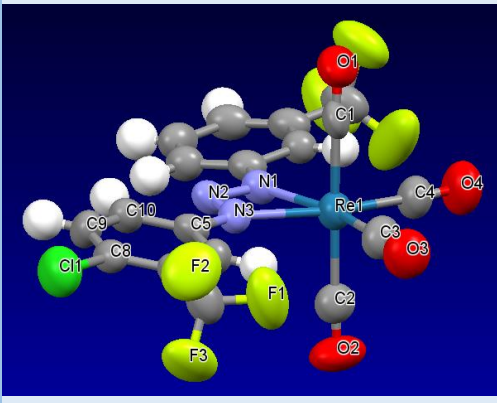
La Tabla 4.30 muestra las estructuras moleculares de los compuestos neutros $[\text{Re}(\text{Ar-NNN-Ar}')(\text{CO})_4]$ **1**, **2**, **4** y **5** y, para su comparación, concentra algunas distancias de enlace cercanas a la esfera de coordinación, así como el ángulo de enlace N-Re-N. Como se puede observar, en los cuatro casos las moléculas muestran un arreglo pseudooctaédrico en torno al núcleo de renio, se observa la presencia de los cuatro ligantes carbonilo, dos de ellos *trans* entre sí y los otros dos *trans* al ligante triazenuro *quelato* correspondiente, este ligante está unido al metal por los nitrógenos 1 y 3 con lo que se forma un anillo de cuatro miembros, dando así una simetría de la **esfera de coordinación** C_{2v} , misma que había sido deducida por los espectros de infrarrojo aplicando la teoría de grupos. Se puede observar

sistemáticamente una mayor distancia de los enlaces Re-C que involucran los carbonilos *trans* entre sí (distancias Re-C en el intervalo de 1.998(9) Å a 2.023(10) Å en la serie de los cuatro complejos), respecto a las distancias Re-C que involucran los carbonilos que son *trans* al triazenuro (distancias Re-C en el intervalo de 1.923(5) Å a 1.956(5) Å en la serie de los cuatro complejos), lo cual refleja la mayor influencia *trans* del ligante carbonilo respecto al triazenuro. En relación a las distancias de los enlaces Re-N, en cada uno de los compuestos **2**, **4** y **5** las dos distancias son iguales (**2** y **4**) o prácticamente iguales (**5**) al quedar dentro del intervalo de error experimental, lo que permite atribuir un modo de coordinación quelato del triazenuro, en el compuesto **1** estas distancias, de 2.158(4) Å y 2.193(3) Å, considerando las desviaciones estándar, aún presentan una pequeña diferencia correspondiendo así a un modo de coordinación quelato ligeramente asimétrico. En el caso del ángulo de “mordida” N-Re-N, cuya variación queda dentro del intervalo de error experimental en la serie de estos cuatro complejos (56.44(13)° a 57.1(2)°), es similar a los ángulos correspondientes encontrados en otros complejos con triazenuro quelato.^[25,26]

La Tabla 4.31 muestra algunos parámetros cristalográficos de los estudios de difracción de rayos-X de estos compuestos y como apéndices al final del trabajo aparecen los datos de distancias y ángulos de enlace completos.

Para estos cuatro compuestos **en el estado cristalino**, cabe señalar que, aunque la simetría de la esfera **de coordinación** es C_{2v} , al considerar la simetría completa de las moléculas, el compuesto **2** es el único que se apega estrictamente a ella, como se puede apreciar en las vistas de estas moléculas mostradas en la Figura 4.36, no obstante, este hecho no cambia el número de bandas de estiramiento CO esperadas en los espectros de IR.

Tabla 4.30. Estructuras moleculares, longitudes y ángulos de enlace seleccionados de los compuestos neutros **1**, **2**, **4** y **5** de la difracción de rayos-X.

[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1)		[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)		[Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNN-C ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4)		[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5)	
							
Longitudes de enlace (Å) en torno a la esfera de coordinación del renio							
Re1-C1	2.010(4)	Re1-C1	2.008(4)	Re1-C1	2.010(3)	Re1-C1	1.998(9)
Re1-C4	2.009(5)	Re1-C1	2.008(4)	Re1-C1	2.010(3)	Re1-C2	2.023(10)
Re1-C2	1.923(5)	Re1-C2	1.927(4)	Re1-C2	1.939(3)	Re1-C3	1.931(8)
Re1-C3	1.956(5)	Re1-C2	1.927(4)	Re1-C2	1.939(3)	Re1-C4	1.925(8)
Re1-N1	2.193(3)	Re1-N1	2.209(3)	Re1-N1	2.1741(19)	Re1-N1	2.176(6)
Re1-N3	2.158(4)	Re1-N1	2.209(3)	Re1-N1	2.1741(19)	Re1-N3	2.161(6)
N1-N2	1.305(5)	N1-N2	1.305(4)	N1-N2	1.311(3)	N1-N2	1.318(8)
N2-N3	1.302(5)	N2-N1	1.305(4)	N2-N1	1.311(3)	N2-N3	1.306(8)
Ángulo de "mordida" (°) del quelato							
N1-Re1-N3	56.66(13)	N(1)-Re(1)-N(1)#1	56.44(13)	N(1)-Re(1)-N(1)#1	56.94(10)	N1-Re1-N3	57.1(2)

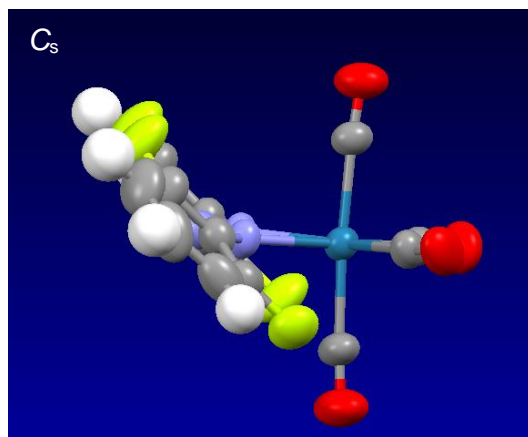
Distancias C-O (Å)

C(1)-O(1)	1.109(6)					C(1)-O(1)	1.138(11)
C(4)-O(3)	1.112(7)	C(1)-O(1)	1.125(5)	C(1)-O(1)	1.126(4)	C(2)-O(2)	1.096(11)
C(2)-O(2)	1.138(6)	C(2)-O(2)	1.145(5)	C(2)-O(2)	1.140(3)	C(3)-O(3)	1.167(9)
C(3)-O(4)	1.121(6)					C(4)-O(4)	1.159(9)

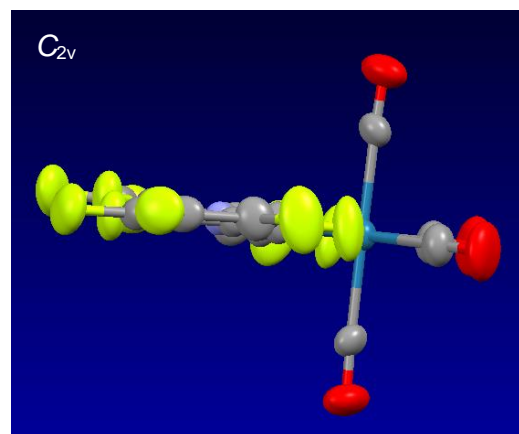
Tabla 4.31. Datos cristalográficos de los compuestos **1**, **2**, **4** y **5**.

Compuesto	[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1)	[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)	[Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4)	[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5)
Fórmula general	C ₁₆ H ₆ F ₄ N ₃ O ₄ Re	C ₁₆ F ₁₀ N ₃ O ₄ Re	C ₁₈ H ₆ Cl ₂ F ₆ N ₃ O ₄ Re	C ₁₈ H ₇ ClF ₆ N ₃ O ₄ Re
Peso molecular	566.44	674.39	699.36	664.92
Forma y color	Prisma romboidal verde-amarillo	Prisma romboidal verde-amarillo	Prisma romboidal verde-amarillo	Prisma romboidal verde-amarillo
Temperatura/K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo Espacial	P2 _{1/n}	I2/a	C2/c	I2/a
a/Å	12.4282(3)	12.3920(8)	15.437(2)	13.4549(6)
b/Å	12.3274(2)	10.2765(5)	10.7598(3)	10.3902(6)
c/Å	13.0540(3)	14.3648(10)	13.0808(10)	30.186(2)
α°	90	90	90	90
β°	116.210(3)	90.062(6)	92.26(3)	90.179(5)
γ°	90	90	90	90
Volumen de la celda/Å³	1794.35(8)	1829.3(2)	2171.1(3)	4219.9(4)
Z	4	4	4	8
ρ_{calc} g/cm³	2.097	2.449	2.140	2.093
μ/mm⁻¹	13.904	6.776	5.926	5.969
F(000)	1064	1256.0	1320.0	2512.0
Tamaño del cristal/mm³	0.323 x 0.258 x 0.043	0.204 x 0.184 x 0.068	0.230 x 0.183 x 0.064	0.204 x 0.183 x 0.056
Radiación	CuKα (λ = 1.54184 Å)	MoKα (λ = 0.71073 Å)	MoKα (λ = 0.71073 Å)	MoKα (λ = 0.71073 Å)
Intervalo 2θ para colección de datos/°	4.092 a 77.274	3.288 a 35.191	3.117 a 35.145	3.028 a 35.148
Intervalos de índices	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	-20 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 23	-24 ≤ h ≤ 24, -17 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 19	-21 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 16, -47 ≤ l ≤ 48

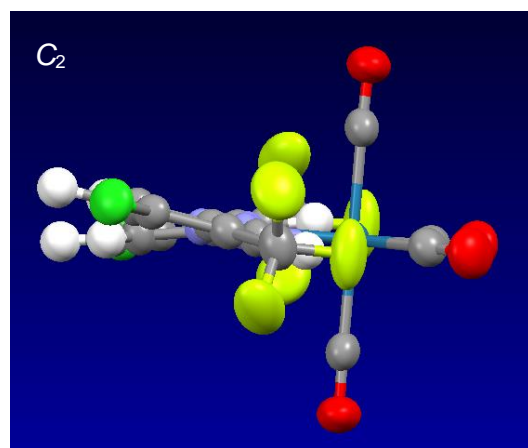
Reflexiones colectadas	38734	10000	22217	43993
Reflexiones independientes	3804 [R(int) = 0.0729]	3623 [R(int) = 0.0538]	4609 [R(int) = 0.0484]	8968 [R(int) = 0.0582]
Datos/restricciones/parámetros	3804 / 0 / 254	3623 / 0 / 155	4609 / 0 / 155	8968 / 0 / 298
Bondad del ajuste en F²	1.052	1.075	1.010	1.023
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0260, wR ₂ = 0.0607	R ₁ = 0.0340, wR ₂ = 0.0633	R ₁ = 0.0290, wR ₂ = 0.0517	R ₁ = 0.0573, wR ₂ = 0.1516
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0359, wR ₂ = 0.0667	R ₁ = 0.0479, wR ₂ = 0.0728	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.0566	R ₁ = 0.1313, wR ₂ = 0.1977
Diferencia mayor pico y valle (e · Å⁻³)	0.685 y -0.586	1.466 y -2.849	0.739 y -0.520	2.053 y -1.042



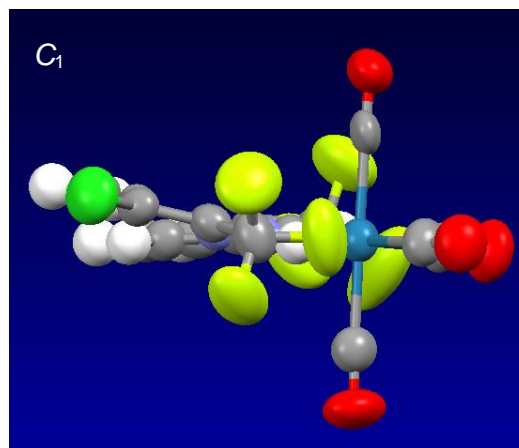
1 [Re(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄]



2 [Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄]



4 [Re(3-CF₃-4-Cl-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄]



5 [Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄]

Figura 4.36. Vistas comparativas de las moléculas $[\text{Re}(\text{ArNNNAr}')(\text{CO})_4]$ (1, 2, 4 y 5) resaltando diferencias en el arreglo espacial de los sustituyentes del triazenuro e indicando sus grupos puntuales.

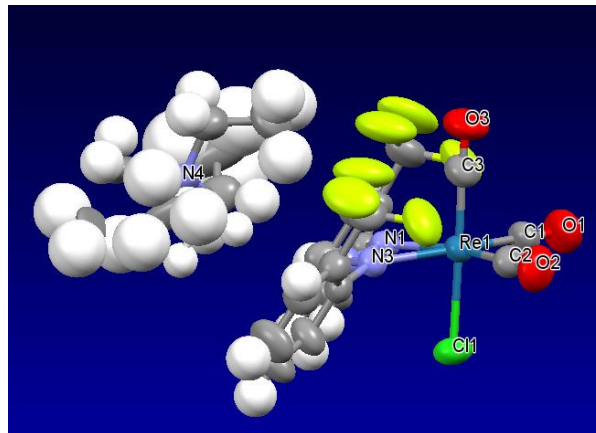
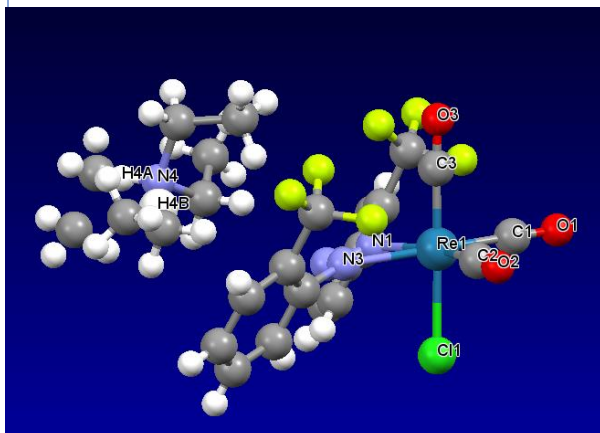
4.7.2 Determinación estructural del compuesto [Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] (7)

El estudio de difracción de rayos-X mostró que el anión del compuesto **7** presenta un arreglo pseudooctaédrico en torno al átomo de renio, con la presencia de tres ligantes carbonilos en configuración *fac*, y específicamente una simetría de la esfera **de coordinación** C_s la cual había sido deducida por el número de bandas de carbonilos en el espectro infrarrojo, en correspondencia con el análisis de bandas activas en IR por teoría de grupos para este grupo puntual. Uno de los tres carbonilos es *trans* al átomo de cloro, y los otros dos carbonilos son *trans* al ligante triazenuro *quelato*.

En las distancias y ángulos de enlace (Tabla 4.32) se puede observar que el enlace Re1-C3 que involucra al carbonilo que es *trans* al cloro, tiene un longitud más corta (1.885(11) Å) que los otros dos enlaces Re1-C2 y Re1-C1 que involucran a los carbonilos que son *trans* al triazenuro (1.923(11) Å y 1.913(11) Å, respectivamente), lo que denota una mayor influencia *trans* del triazenuro respecto al cloro. Por otra parte, las últimas dos distancias muestran gran semejanza a algunas de las distancias Re-C involucrando carbonilos *trans* a triazenuro en las estructuras de **1**, **2**, **4** y **5**. Las distancias Re1-N1 (2.198(7) Å) y Re1-N3 (2.190(7) Å) son prácticamente iguales dentro del margen de error experimental. Esto, aunado al hecho de que las dos distancias Re-C *trans* a triazenuro sean prácticamente iguales, está en correspondencia con el modo de coordinación quelato del triazenuro. Finalmente, el ángulo de “mordida” del ligante quelato, N1-Re1-N3 (57.3(2)°), es muy semejante al ángulo correspondiente en los complejos neutros **1**, **2**, **4** y **5**.

En la estructura cristalina de **7**, el catión [HNEt₃]⁺ tiene un grupo etilo desordenado sobre dos posiciones, C20/C21 y C22/C23, con factores de ocupación de 0.46(2) y 0.54(2), respectivamente (Figura 4.37). Debido a este desorden, la geometría del catión fue restringida (modelo de enlaces rígidos^[32]). Por otra parte, la red cristalina contiene zonas desocupadas, correspondiente a 7% del volumen de la celda. El refinamiento mejoró significativamente al modelizar moléculas de agua desordenadas incluidas en estas zonas: usando el programa *Squeeze*,^[33] se encontró un total de 111 electrones para el disolvente desordenado en una celda unidad, correspondiente a 0.7 molécula de agua para cada complejo en el cristal. Una fórmula aproximada del hidrato es entonces [C₆H₁₆N]⁺[ReC₁₇H₈N₃O₃F₆Cl]⁻ · 0.7H₂O. La Tabla 4.33 muestra algunos parámetros cristalográficos del estudio de difracción de rayos-X y en los apéndices aparecen los datos de distancias y ángulos de enlace completos.

Tabla 4.32. Estructura molecular, longitudes y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **7** obtenidos de la difracción de rayos-X.



Longitudes de enlace (Å) en torno a la esfera de coordinación de renio

Enlace	Longitud (Å)
Re1-C1	1.913(11)
Re1-C2	1.923(11)
Re1-C3	1.885(11)
Re1-Cl1	2.485(2)
Re1-N1	2.198(7)
Re1-N3	2.190(7)
N1-N2	1.326(10)
N2-N3	1.313(9)

Ángulo de "mordida" (°) del quelato

N1-Re1-N3	57.3(2)
-----------	---------

Distancias C-O (Å)

C(1)-O(1)	1.136(14)
C(2)-O(2)	1.113(14)
C(3)-O(3)	1.133(14)

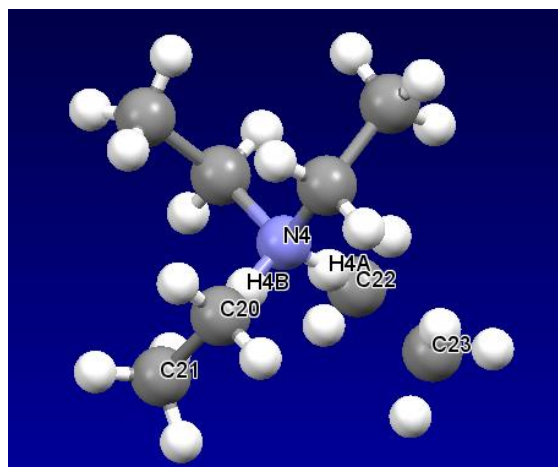


Figura 4.37. Estructura del catión Et_3NH^+ del compuesto 7.

Tabla 4.33. Datos cristalográficos del compuesto 7.

Compuesto	[Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7)
Fórmula general	C ₂₃ H ₂₄ ClF ₆ N ₄ O ₃ Re
Peso molecular	740.11
Forma y color	Prisma cuadrangular naranja
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo Espacial	Fdd2
a/Å	39.0047(15)
b/Å	37.5746(14)
c/Å	8.5090(3)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volumen de la celda/Å ³	12470.7(8)
Z	16
ρ _{calc} g/cm ³	1.577
μ/mm ⁻¹	4.047
F(000)	5760
Tamaño del cristal/mm ³	0.392 × 0.216 × 0.166
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo 2θ de colección de datos/°	2.912 a 27.092
Intervalos de índices	-50 ≤ h ≤ 50, -48 ≤ k ≤ 48, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexiones recolectadas	32749
Reflexiones independientes	6851 [R(int) = 0.0355]
Datos/Restricciones/Parámetros	6851 / 52 / 362
Bondad del ajuste en F ²	1.135
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0342, wR ₂ = 0.0966
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0384, wR ₂ = 0.1001
Diferencia mayor pico y valle (e · Å ⁻³)	1.164 y -0.473

4.7.3 Determinación estructural del compuesto $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}][\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^2\text{-N1,N3})(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^1\text{-N3})(\text{CO})_3]$ (9)

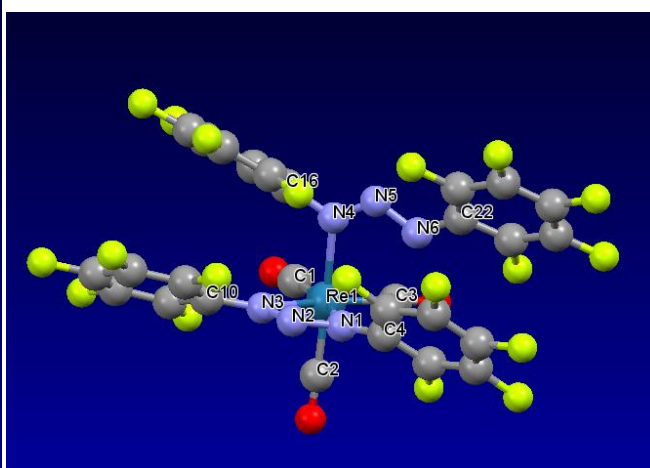
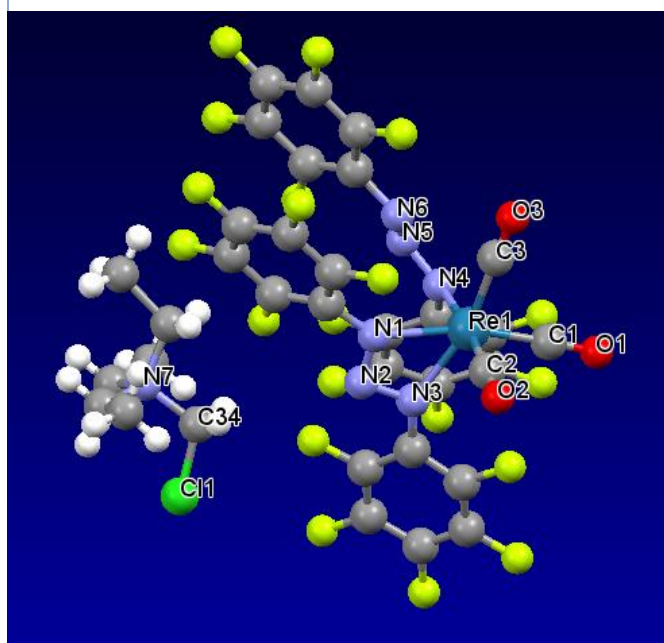
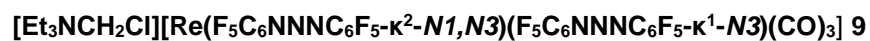
El estudio de difracción de rayos-X (Tabla 4.34), aunque de calidad limitada, mostró una distribución molecular única en los complejos de renio(I) caracterizados en este trabajo de tesis, ya que contiene dos ligandos triazenuro, uno enlazado de forma bidentada quelato por N1 y N3, y el otro enlazado sólo a través del átomo N4. Por otra parte, los tres ligandos carbonilos se encuentran en una configuración *fac*, dos son *trans* al triazenuro bidentado y el tercero es *trans* al triazenuro monodentado, los dos ligandos triazenuro le otorgan a la molécula de renio(I) una carga negativa unitaria, que es neutralizada por el catión $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}]^+$, esta contracción del complejo aniónico es diferente al encontrado en el compuesto **7**, posiblemente proviene de un ataque nucleofílico de la base Et_3N a una molécula del disolvente CH_2Cl_2 , lo que a la vez debe proporcionar el ion cloruro Cl^- que neutraliza uno de los dos iones $[\text{Et}_3\text{NH}]^+$ provenientes de la desprotonación de las dos moléculas de triazeno.

Las tres distancias de enlace Re-C, todas *trans* a triazenuro, son prácticamente iguales entre sí, encontrándose en el intervalo de 1.911(8) Å a 1.927(8) Å, y son muy similares a las distancias Re-C involucrando carbonilos *trans* a triazenuro en el compuesto **7**. Por otra parte, aunque todos los enlaces Re-N son *trans* a carbonilo, se puede observar que la distancia Re1-N4 involucrando el triazenuro monodentado (2.222(5) Å) es ligeramente mayor que las distancias Re1-N1 (2.180(5) Å) y Re1-N3 (2.205(5) Å) que involucran el triazenuro quelato, lo que denota que el enlace del triazenuro monodentado al renio es ligeramente más débil que los enlaces del triazenuro quelato al renio. También se determinó que en el ligando triazenuro quelato las distancias N1-N2 y N2-N3, de 1.318(7) Å y 1.319(7) Å respectivamente, son prácticamente iguales entre sí debido a la deslocalización de un par electrónico π entre estos dos enlaces, sin embargo, en el caso del triazenuro monodentado la distancia N4-N5 de 1.324(8) Å es mayor que la distancia N5-N6 de 1.293(8) Å, lo que puede atribuirse a que el primero es un enlace sencillo (N4-N5) mientras el segundo es un enlace doble (N5=N6).

El ángulo de "mordida" del triazenuro quelato, N1-Re1-N3, es de 56.25(19)°, muy semejante a los ángulos correspondientes en los compuestos **1**, **2**, **4**, **5** y **7**. En los ángulos N1-N2-N3 y N4-N5-N6, de 103.3(5)° y 112.1(5)° respectivamente, hay una clara diferencia atribuida a que el primero está sometido a la tensión angular del anillo de cuatro miembros.

La Tabla 4.35 muestra algunos parámetros cristalográficos de este estudio de difracción de rayos-X y en los apéndices aparecen los datos de distancias y ángulos de enlace completos.

Tabla 4.34. Estructura molecular, longitudes y ángulos de enlace seleccionados del compuesto **9** obtenidos del estudio de difracción de rayos-X.



Longitudes de enlace (Å) en torno a la esfera de coordinación del renio

Enlace	Longitud (Å)
Re1-C1	1.915(8)
Re1-C3	1.927(8)
Re1-C2	1.911(8)
Re1-N1	2.180(5)
Re1-N3	2.205(5)
Re1-N4	2.222(5)
N1-N2	1.318(7)
N2-N3	1.319(7)
N4-N5	1.324(8)
N5-N6	1.293(8)

Ángulos de enlace (°)	
Átomos	Ángulo (°)
N1-Re1-N3	56.25(19)
N1-N2-N3	103.3(5)
N4-N5-N6	112.1(5)
N5-N4-C16	110.3(5)
N5-N6-C22	112.1(6)
N2-N3-C10	115.9(5)
N2-N1-C4	116.4(5)
Distancias C-O (Å)	
C(1)-O(1)	1.141(9)
C(3)-O(3)	1.134(10)
C(2)-O(2)	1.136(9)

Tabla 4.35. Datos cristalográficos del compuesto 9.

Compuesto	[Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ² -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ¹ -N3)(CO) ₃] (9)
Fórmula general	ReC ₃₄ N ₇ H ₁₇ O ₃ F ₂₀ Cl
Peso fórmula	1173.19
Forma y color	cúbica rojo
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
a/Å	12.8575(3)
b/Å	18.5368(4)
c/Å	17.1035(5)
α/°	90
β/°	101.450(3)
γ/°	90
Volumen de la celda/Å ³	3995.27(18)
Z	4
ρ _{calc} g/cm ³	1.950
μ/mm ⁻¹	3.248
F(000)	2264
Tamaño del cristal/mm ³	0.426 × 0.304 × 0.269
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo 2θ de colección de datos/°	3.115 a 25.024
Intervalos de índices	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	79886
Reflexiones independientes	7040 [R(int) = 0.1785]
Datos/Restricciones/Parámetros	7040 / 0 / 598
Bondad del ajuste en F ²	1.082
Índices R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0592, wR ₂ = 0.1423
Índices R finales [todos los datos]	R ₁ = 0.0691, wR ₂ = 0.1539
Diferencia mayor pico y valle (e · Å ⁻³)	1.579 y -2.302

5. Comentarios y Conclusiones

De las reacciones del precursor $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con los triazenos a través de la primera metodología, se logró la incorporación del ligante triazenuro coordinado de modo bidentado quelato formando un anillo de cuatro miembros con el átomo de renio. De estas reacciones, por cromatografía en columna, después de 4-6 días de iniciadas las reacciones, se aislaron en forma pura los compuestos análogos de tipo $[\text{Re}(\text{ArNNNAr}')(\text{CO})_4]$ (**1-5**) para todos los triazenos excepto aquel con sustituyente trifluorometilo en una posición *orto* de los anillos aromáticos, todos de color amarillo, los cuales forman cristales de forma romboidal y presentan fluorescencia amarilla bajo irradiación con luz UV de onda larga, tanto en estado sólido como en disolución. En el caso de la reacción a partir del triazeno con sustituyente trifluorometilo en una posición *orto* de los anillos aromáticos, donde no se observó la formación del complejo de renio neutro análogo a los anteriores, en cambio, precipitó un compuesto iónico conteniendo un complejo aniónico de renio que además de contener el ligante triazenuro quelato mantiene al ligante cloro, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ **7**, éste es de color anaranjado y fluoresce bajo irradiación con luz UV de onda larga con la misma tonalidad anaranjada y sólo en estado sólido, el cual no eluye con mezclas poco polares. De las observaciones realizadas en esta metodología, se concluye que en las cinco primeras reacciones, de las que se aislaron los complejos de renio neutros de color amarillo, muy probablemente se formaron también los correspondientes compuestos iónicos $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{ArNNNAr}')(\text{CO})_3]$, con tonalidades de naranja a café que permanecen en el punto de aplicación en la placa cromatográfica, pero no fue posible aislarlos debido a que quedaban adsorbidos en la columna de separación cromatográfica aún utilizando eluyentes muy polares y/o descomponían en su proceso de aislamiento, **se concluye que, a futuro, para corroborar su formación y recuperar los productos iónicos de estas reacciones se deberá propiciar primero la precipitación selectiva de este producto iónico, antes de proceder a la purificación del compuesto amarillo neutro por cromatografía en columna en cada caso.**

Buscando una explicación del diferente resultado obtenido de la reacción con el triazeno con sustituyentes trifluorometilo en una posición *orto* de los anillos aromáticos, se observa que éste fue el único caso donde se empleó una mayor proporción de Et₃N con respecto al triazeno (10:1 en contraste con 4:1 ó 5:1 de las otras reacciones), sin embargo, no se encuentra relación entre este hecho y el resultado, por otra parte, en todas estas reacciones el tiempo de reacción sólo varió entre cuatro y seis días. ***Otra tarea a futuro podría ser llevar a cabo las primeras cinco reacciones empleando un exceso Et₃N:triazeno de 10:1 para saber si existe una variación sistemática en los resultados.***

Adicionalmente mediante esta primera metodología, en una reacción en condiciones análogas a las cinco primeras pero prolongando su duración a casi el doble (10 días), fue interesante el aislamiento del compuesto [Et₃NCH₂Cl][Re(F₅C₆NNNC₆F₅-K²-N1,N3)(F₅C₆NNNC₆F₅-K¹-N3)(CO)₃] **9**, que contiene en la esfera de coordinación del renio dos ligantes triazenuro uno enlazado en forma quelato y el otro unidentado, lo cual fue encontrado a través del análisis de los datos de difracción de rayos-X de monocristal. De esto se puede concluir que ***es necesario realizar estudios sistemáticos prolongando los tiempos de las reacciones con los otros triazenos, y duplicar la proporción de triazeno respecto al precursor de renio, para investigar si se propicia la formación de complejos análogos a 9 y a la vez se logran mejores rendimientos de este tipo de productos.***

Con el fin de aumentar el rendimiento de los complejos neutros [Re(ArNNNAr')(CO)₄] y lograr la formación del faltante complejo [Re(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₄], asumiendo que los complejos aniónicos conteniendo el ligante cloro se forman en las reacciones con los seis triazenos, aunque sólo en un caso se aisló el producto correspondiente, se decidió llevar a cabo inicialmente la adición de AgPF₆ al precursor metálico de renio, [ReCl(CO)₅], para propiciar su descloración y evitar así la formación de los complejos aniónicos

$[\text{ReCl}(\text{ArNNNAr}')(\text{CO})_3]^-$ (segunda metodología), sin embargo, resultó que no hubo un cambio sustancial en los rendimientos de los complejos neutros $[\text{Re}(\text{ArNNNAr}')(\text{CO})_4]$, aunque sí se logró una reducción en los tiempos de reacción (de 4-6 días a 2 días) y la buscada formación del nuevo compuesto $[\text{Re}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6**, pero en muy bajo rendimiento y producido al lado del complejo aniónico **7**, este último en un mayor rendimiento. Adicionalmente, a través de los análisis por cromatografía en capa fina después de una hora de iniciada la reacción, en todas estas reacciones se observó la formación de un intermediario incoloro (**I**), que desaparece de la mezcla de reacción aproximadamente en 48 horas, lo que dio pie a proceder en ese momento con la purificación del complejo neutro. Estos intermediarios incoloros (**I**), después de permanecer 8 horas aplicados en la placa cromatográfica expuesta al aire, presentaron la fluorescencia característica de los complejos neutros **1-6**, lo que sugiere su transformación en los complejos neutros correspondientes aun estando soportados en el gel de sílice de la placa.

Por otra parte, a través de esta segunda metodología, empleando una mayor relación $\text{Et}_3\text{N}:\text{triazeno}$ (13:1), se aisló el compuesto iónico $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ (**8**), por medio de su precipitación después de 6 días de reacción, el cual se produjo al lado del complejo neutro $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ **2**, este último en menor rendimiento no obstante la utilización del reactivo para descloración (AgPF_6).

En el caso de las reacciones donde se forzó la salida del ligante Cl^- por medio de la adición de AgPF_6 al compuesto $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ (segunda metodología), la mejora más significativa del rendimiento fue en el caso del triazenuro $(3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})^-$ donde el rendimiento aumentó de 13% a 20% en relación con la primera metodología. También se determinó que la descloración del precursor metálico de renio con la sal de plata no fue completa porque se observó un producto casi siempre de color naranja en el punto de aplicación que no eluye

con eluyentes de baja polaridad y, más contundentemente porque, al menos en los casos de las reacciones correspondientes con los triazenos 2-CF₃-C₆H₃NNNHC₆H₃-2-CF₃ y C₆F₅NNNHC₆F₅, además de los complejos neutros en los que no está presente el cloro, se aislaron también los complejos aniónicos conteniendo el triazenuro y el cloro en la esfera de coordinación (compuestos **7** y **8**).

Los productos [Et₃NH][ReCl(ArNNNAr')(CO)₃] que sí se lograron aislar (**7** y **8**) cuentan con características análogas entre sí, tales como una coloración naranja, fluorescencia de tonalidad anaranjada sólo en fase sólida bajo irradiación con luz UV de onda larga y, cuando cristalizan, se forman cristales de color naranja con geometrías de prisma cuadrangular.

Lo que se pudo observar en la síntesis de los productos neutros e iónicos es que en los últimos se ve favorecida su precipitación al emplearse una mayor proporción de Et₃N con respecto al triazeno agregado, por ejemplo, la relación Et₃N:triazenuro para la formación del compuesto [Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] (**7**) fue de 10:1 y para [Et₃NH][ReCl(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₃] fue de 13:1, mientras en los otros casos estas relaciones fueron entre 4:1 y 6:1. El exceso de Et₃N debe asegurar la desprotonación del triazeno con la consecuente formación de iones [Et₃NH]⁺ más fácilmente accesibles para el momento en que la generación de los complejos aniónicos sea tal, que la saturación de la mezcla de reacción con el compuesto iónico provoque su precipitación, debido a que son menos solubles en el disolvente de CH₂Cl₂ que los complejos neutros.

El caso de las reacciones con el triazeno 2-CF₃-C₆H₃NNNHC₆H₃-2-CF₃ es particular, ya que, sistemáticamente, al llevar a cabo en repetidas ocasiones la reacción por el primer método no se observa la formación del complejo neutro [Re(2-CF₃-C₆H₃NNNC₆H₃-2-CF₃)(CO)₄] **6**, resultando efectiva la estrategia del uso de AgPF₆ a través del segundo método para obtener **6** aunque en un rendimiento muy bajo. En

cambio, por ambos métodos, con este triazeno, la formación del compuesto iónico $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ (**7**) fue la más efectiva.

Por otra parte, el triazeno $\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNHC}_6\text{F}_5$ resultó ser el más versátil en su reactividad frente a $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ pues con este triazeno se aislaron 3 variantes estructurales de los complejos formados, $[\text{Re}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ **2**, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{C}_6\text{F}_5\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ **8** y $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}][\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-K}^1\text{-N}3)(\text{CO})_3]$ **9**.

Por último, cabe resaltar, que las estructuras obtenidas de los estudios de difracción de rayos-X de los compuestos **1**, **2**, **4**, **5**, **7** y **9** corroboran las formulaciones ya propuestas por espectrometría de masas de IE y/o espectroscopía IR, así como por espectrometrías de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{19}F , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y bidimensional HSQC, lo que sustenta la certera caracterización de los nuevos complejos. El compuesto **9** fue caracterizado estructuralmente por difracción de rayos-X y espectroscopía IR, pero **está pendiente su caracterización por espectrometría de RMN**.

El hecho de que la comparación de los espectros de IR de los nueve compuestos de renio(I) reportados en este trabajo muestra de manera general que las bandas de estiramiento CO para los *complejos neutros* **1-6** aparecen a intervalos de números de onda más altos que para los *complejos aniónicos* **7-9**, refleja el carácter aniónico de los últimos, porque al ser *aniónicos* presentan mayor retrodonación electrónica a los carbonilos y se da un mayor grado de debilitamiento de los enlaces CO debido al mayor ingreso de densidad electrónica a sus orbitales π^* y, consecuentemente, los números de onda a los que se presentan estas bandas son menores.

Otra perspectiva que resulta de este trabajo de tesis es la utilización de OPMe₃ para promover la descarbonilación del precursor [ReCl(CO)₅] buscando mejorar los rendimientos de los nuevos complejos derivados de los triazenos.

6. Parte experimental

Los procesos para la síntesis de los nuevos compuestos de renio(I) realizados en este trabajo se llevaron a cabo en una línea doble de vacío/N₂(g). El material de vidrio, cánulas y barras magnéticas fueron secados en estufa a 100°C por un lapso de 24 horas.

Los disolventes utilizados fueron de grado analítico: Acetona (J.T. Baker), diclorometano (J.T. Baker), hexano (J.T. Baker), metanol (Merck), bencina 40-60 °C (J. T. Baker) y agua tridestilada.

El secado de disolventes y reactivos fue llevado de la siguiente manera:

- Al diclorometano y hexano se les adicionó CaH₂ como desecante y se mantuvo bajo reflujo bajo atmósfera de nitrógeno gas durante 3 horas para después ser destilados inmediatamente antes de su uso.
- La trietilamina (Et₃N) fue primero presecada bajo nitrógeno con CaH₂ (10 mL de Et₃N y 0.2 g de CaH₂) en agitación constante a T.A. por 12 horas y posteriormente destilada en un sistema de destilación (Figura 6.1) bajo atmósfera inerte de N₂, separando el destilado en cabeza (0.4 mL), cuerpo (8 mL) y cola (1.6 mL).

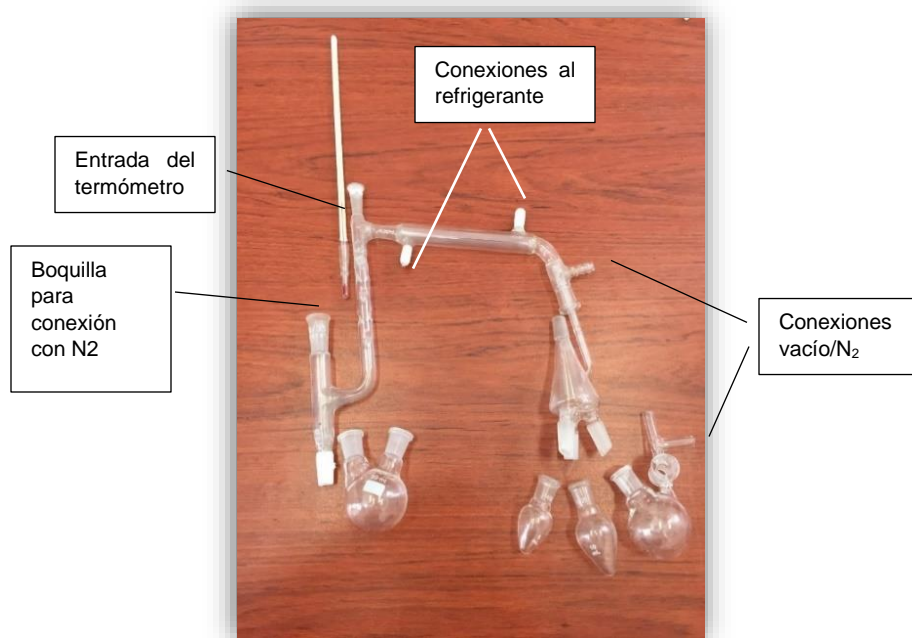


Figura 6.1. Sistema de destilación con atmósfera inerte.

- El hexano, diclorometano y acetona usados tanto para la preparación y elución de columnas cromatográficas en el aislamiento de los productos, así como para la cristalización de los mismos, se utilizaron sin previo secado.

6.1 Datos de reactivos y productos

El reactivo metálico $[\text{ReCl}(\text{CO})_4]$, Et_3N , anilinas, nitrito de sodio y nitrito de isopentilo fueron adquiridos de Aldrich Chemical Company.

Los triazenos $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ donde $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, C_6F_5 , $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$; $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$ y $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ se sintetizaron en el laboratorio por metodologías ya anteriormente descritas.^[31]

Tabla 6.1. Información de reactivos y productos.

Compuesto	Fórmula Condensada	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Densidad (g mL ⁻¹)
Et_3N	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	101.19	0.726
Nitrito de sodio	NaNO_2	68.99	
Nitrito de isopentilo	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	117.15	0.872
$2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_5\text{N}$	129.11	1.199
$\text{F}_5\text{C}_6\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$	183.08	
$2\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3\text{N}$	161.12	1.282
$3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_3\text{N}$	161.12	1.29
$3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{ClN}$	195.57	1.386
$[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$	$\text{ReC}_5\text{O}_5\text{Cl}$	361.71	
AgPF_6	AgPF_6	252.83	
$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}$	92.08	
Triazenos			
$2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-NNNH-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{F}_4$	269.19	
$\text{F}_5\text{C}_6\text{-NNNH-C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_{12}\text{HN}_3\text{F}_{10}$	377.14	
$3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNNH-C}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{F}_6$	333.23	
$3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-NNNH-C}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl}$	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$	402.12	
$3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNNH-C}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl}$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_3\text{F}_6\text{Cl}$	367.67	
$2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NNNH-C}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{F}_6$	333.23	

Nuevos compuestos de coordinación			
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] 1	ReC ₁₆ N ₃ H ₆ O ₄ F ₄	566.98	
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] 2	ReC ₁₆ N ₃ O ₄ F ₁₀	674.92	
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] 3	ReC ₁₈ N ₃ H ₈ O ₄ F ₆	630.99	
[Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] 4	ReC ₁₈ N ₃ H ₆ O ₄ F ₆ Cl ₂	699.36	
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] 5	ReC ₁₈ N ₃ H ₇ O ₄ F ₆ Cl	664.91	
[Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] 6	ReC ₁₈ N ₃ H ₈ O ₄ F ₆	630.99	
[Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] 7	ReC ₂₃ N ₄ H ₂₄ O ₃ F ₆ Cl	740.11	
[Et ₃ NH][ReCl(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₃] 8	ReC ₂₁ N ₄ H ₁₆ O ₃ F ₁₀ Cl	784.02	
[Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -K ²⁻ -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -K ¹⁻ -N3)(CO) ₃] 9	ReC ₃₄ N ₇ H ₁₇ O ₃ F ₂₀ Cl	1173.17	

6.2 Instrumentación

- Los espectros de infrarrojo en pastilla de KBr se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, en un espectrofotómetro modelo Magna-IR 750, marca Nicolet, en la región de 4000 a 400 cm⁻¹. Los espectros de infrarrojo en disolución de CH₂Cl₂ se realizaron en un espectrofotómetro Bruker Alpha empleando una celda de ZnSe en el Lab. 3 del Instituto de Química (UNAM) en un intervalo de 2400 a 1400 cm⁻¹.
- Los puntos de fusión se determinaron en un aparato del tipo Fisher-Johns marca SEV.
- La espectrometría de masas-IE fue realizada en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP.
- Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H, ¹⁹F, ¹³C{¹H} y HSQC C¹³-¹H se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500 MHz, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Los espectros se obtuvieron utilizando CDCl₃ y/o (CD₃)₂CO como disolvente. Los datos de RMN de ¹H se obtuvieron a 500 MHz usando las señales del disolvente residual no deuterado como referencia interna CDCl₃ (δ = 7.26 ppm) y para (CD₃)₂CO (δ = 2.04 ppm, septeto). Los datos de RMN de ¹³C{¹H} se obtuvieron a 125 MHz, como referencia interna CDCl₃ (δ = 77 ppm) y (CD₃)₂CO (δ = 29.8 y 206.3 ppm), los de RMN ¹⁹F a 470 MHz.

- Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se colectaron en un difractómetro marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática de MoK α ($\lambda = 15.4184$ nm). El programa utilizado para refinar las celdas unitarias fue CrysAlis PRO, además del programa Olex2 para la recolección y refinamiento de datos.

6.3 Síntesis de los 1,3-diariltriazenos fluorados de fórmula Ar-NNNH-Ar' donde Ar = Ar' = 2,6-F₂-C₆H₃, C₆F₅, 3-CF₃-C₆H₄, 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃; Ar = 3-CF₃-C₆H₄, Ar' = 4-Cl-3-CF₃-C₆H₃; y Ar = Ar' = 2-CF₃-C₆H₄

6.3.1 Síntesis de 1,3-Bis(2,6-difluorofenil)triazeno

En un matraz bola de 50 mL se disuelve 2,6-difluoroanilina (0.104 mL, 0.125 g, 0.464 mmol) en 1.5 mL de agua seguido de 3 equivalentes de ácido clorhídrico concentrado (0.84 mL de HCl al 37% aforando con agua a 5.2 mL), se coloca el matraz bola sobre un baño de hielo a 0°C y se le adicionan 3 g de hielo picado, seguidos de la adición de nitrito de sodio (0.125 g, 1.81 mmol) en 1.3 mL de agua. Después de 15 minutos de agitación constante, se adiciona una disolución de 2,6-difluoroanilina (0.104 mL, 0.125 g, 0.464 mmol) al 15 % en etanol (0.58 mL de etanol). Después de 30 minutos aparece un precipitado amarillo, el cual se filtra a vacío y se lava con bencina fría, obteniéndose un sólido de color amarillo en un rendimiento del 49% (0.060 g, 0.229 mmol).

6.3.2 Síntesis de 1,3-Bis(pentafluorofenil)triazeno

En un matraz bola de 50 mL se disuelve pentafluoroanilina (0.53 g, 2.93 mmol) en 5 mL de ácido clorhídrico concentrado en disolución acuosa caliente (ligera ebullición). Después de que se lleva a cabo la completa solubilización de la anilina, se coloca el matraz bajo agitación sobre un baño de hielo a 0°C y se adicionan 3 g de hielo picado a la mezcla de reacción seguido por la adición de una disolución de nitrito de sodio (0.102 g, 1.47 mmol) en 1.5 mL de agua. Después de 15 minutos de reacción bajo agitación, se observa la aparición de cristales blancos, los cuales se filtran, obteniéndose el triazeno correspondiente como un polvo blanco en un rendimiento del 54% (0.30 g, 0.79 mmol).

6.3.3 Síntesis de 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil)triazeno

Se prepara una disolución de 3-trifluorometilanilina (1.24 mL, 1.6 g, 9.93 mmol) en 30 mL de benceno a T. A., se adiciona gota a gota nitrito de isopentilo (2 mL, 1.75 g, 14.9 mmol), manteniendo una agitación constante durante 4 horas. Se concentra la disolución hasta observar un sólido amarillo-naranja el cual se filtra y se lava con bencina fría, obteniéndose un polvo amarillo en un rendimiento del 89 % (1.47 g, 4.41 mmol).

6.3.4 Síntesis de 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil-4-cloro)triazeno

Se prepara una disolución de 4-cloro-3-trifluorometilanilina (1.37 mL, 1.9 g, 9.72 mmol) en 30 mL de benceno a T. A., seguido de la adición gota a gota de nitrito de isopentilo (2.0 mL, 1.75 g, 14.94 mmol), la disolución se mantiene en agitación durante 3 horas. Se concentra la disolución a sequedad, observando la aparición de un sólido amarillo-naranja el cuál se lava con bencina fría y se filtra, obteniéndose unas virutas amarillas en un rendimiento del 80 % (1.56 g, 3.88 mmol).

6.3.5 Síntesis de 1-[3-trifluorometil-4-clorofenil]-3-[3-trifluorometilfenil]triazeno

En un matraz bola de 50 mL se disuelve 3-trifluorometilanilina (0.78 mL, 1 g, 6.2 mmol) en 10 mL de ácido clorhídrico concentrado en disolución acuosa, se coloca el matraz bola en un baño de hielo a 0°C y se le adicionan 6 g de hielo picado, seguido por la adición de nitrito de sodio (0.41 g, 5.94 mmol) en 3 mL de agua. Después de 15 minutos de reacción en agitación constante, se adiciona una disolución de 4-cloro-3-trifluorometilanilina (0.87 mL, 1.2 g, 6.14 mmol) al 15% en etanol (4.93 mL de etanol). Después de 30 minutos aparece un precipitado amarillo, el cual se filtra a vacío y se lava con bencina fría, obteniéndose un sólido de color amarillo en un rendimiento del 80% (2.04 g, 5.55 mmol).

6.3.6 Síntesis de 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno

Se prepara una disolución de 2-trifluorometilanilina (1.56 mL, 2 g, 12.41 mmol) y nitrito de isopentilo (0.83 mL, 0.72 g, 6.15 mmol) en 40 mL de metanol previamente secado con sodio (60 mg, 2.61 mmol), la cual se deja en agitación a T. A. por 1 h. Después de este tiempo se

observó la formación de un precipitado amarillo el cual se filtró y se lavó con metanol frío. Se obtiene un polvo amarillo en un rendimiento del 93% (1.90 g, 5.71 mmol).

6.4 Reacciones de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a los 1,3-diariltriazenos fluorados $\text{ArNNNHAr}'$ donde $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, C_6F_5 , $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$; $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 4\text{-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3$; y $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$

En este apartado se exponen las reacciones de la primera metodología propuesta a partir del precursor de renio(I) $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con los triazenos fluorados.

6.4.1 Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a 1,3-Bis(2,6-difluorofenil)triazeno

En una matraz Schlenk seco y bajo una atmósfera de N_2 , se vertieron 10 mL de CH_2Cl_2 seco como disolvente, inmediatamente se disolvieron 0.074 g (0.276 mmol) de $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNHC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2$ agregando 3 gotas (0.15 mL, 0.11 g, 1.09 mmol) de Et_3N seca, dejando reaccionar a temperatura ambiente por 20 minutos, enseguida se añadieron 0.1 g (0.276 mmol) del complejo $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, se dejó reaccionar por 5 días, en este lapso de tiempo la mezcla de reacción cambió de color amarillo intenso a naranja y se monitoreo mediante cromatografía en capa fina (Figura 6.2), donde se observaron un primer producto de color amarillo (**1**), que al ser colocado bajo luz UV de onda larga presenta fluorescencia amarilla, también se observa un punto naranja (**SP1**) que no eluyó con la mezcla de disolventes con la que eluye **1**, y las materias primas. El producto se aisló a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 1:1 como eluyente, para obtener así el compuesto amarillo $[\text{Re}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**) con un rendimiento de 13% (0.020 g, 0.036 mmol), el subproducto **SP1** se intentó separar aumentando gradualmente la polaridad del eluyente utilizando mezclas de hexano:acetona en varias proporciones 4:1, 2:1 y 1:1, lo que provocó el esparcimiento de **SP1** a lo largo de toda la fase estacionaria quedando ahí adsorbido.

6.4.2 Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a 1,3-Bis(pentafluorofenil)triazeno

Bajo las mismas condiciones del experimento anterior, se agregaron 0.104 g (0.276 mmol) de $\text{F}_5\text{C}_6\text{NNHC}_6\text{F}_5$, (el cual previamente fue purificado por cromatografía en columna empaquetada con gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte, utilizando una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente y secado al vacío), se disolvió en 10 mL de CH_2Cl_2 seco, e inmediatamente se agregaron 3 gotas (0.15 mL, 0.11 g, 1.09 mmol) de Et_3N seca, dejando reaccionar por 20 minutos, transcurrido este tiempo se adicionaron 0.1 g (0.276 mmol) de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, se dejó interaccionar por 4 días, hasta que no hubo cambios aparentes en las cantidades relativas de productos y reactivos, la cromatografía en capa fina (Figura 6.3) mostró un producto amarillo que fluoresce en color amarillo bajo luz UV de onda larga que correspondería a $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (**2**) y otro subproducto amarillónaranja oscuro (**SP2**) que no eluye en la mezcla que en la que sí lo hizo **2**. Los productos se separaron por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (0.063-0.200 mm) eluyendo con una mezcla hexano:diclorometano 4:1 para obtener a **2** en un rendimiento de 19% (0.035 g, 0.052 mmol), el subproducto **SP2** no eluyó con esta mezcla; se intentó obtenerlo aumentando la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1, observando en primera instancia un esparcimiento del producto en lo largo de la columna y a la vez su cambio de color a marrón por lo que se intuye la descomposición de **SP2**.

6.4.3 Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil)triazeno

En este experimento se agregaron 0.091 g (0.276 mmol) de $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3$ y se disolvieron en 10 mL de CH_2Cl_2 seco, inmediatamente se agregaron 4 gotas (0.20 mL, 0.145 g, 1.43 mmol) de Et_3N seca, dejando reaccionar por 30 minutos, enseguida se adicionaron 0.1 g (0.276 mmol) de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, se dejó interaccionar la mezcla de reacción por 6 días, hasta que no hubo cambios aparentes en las cantidades relativas de productos y reactivos, la cromatografía de capa fina (Figura 6.4) mostró un producto amarillo que fluoresce en color amarillo bajo luz UV de onda larga que correspondería a $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**) y otro subproducto color marrón (**SP3**) que no eluye con la mezcla con la que sí eluye **3**. Los productos se separaron por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (0.063-0.200 mm) con una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente para obtener a **3** en un rendimiento de 24% (0.042 g, 0.067 mmol), el otro

subproducto **SP3** no eluyó con esta mezcla; como en el caso anterior, se aumentó la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1 para separarlo, el subproducto **SP3** bajó por la columna en forma de estela, pero en el proceso de secado su coloración se tornó a café, por lo que se intuyó su descomposición, esto se confirmó con la cromatografía en capa fina que mostró varias manchas en lugar de sólo una.

6.4.4 Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a 1,3-Bis(3-trifluorometil-4-clorofenil)triazeno

En este experimento se agregaron 0.111 g (0.276 mmol) de 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃-NNNH-C₆H₃-3-CF₃-4-Cl y se disolvieron en 10 mL de CH₂Cl₂ seco, inmediatamente se agregaron 4 gotas (0.20 mL, 0.145 g, 1.43 mmol) de Et₃N seca, dejando reaccionar por 30 minutos, acabando este tiempo se agregaron 0.1 g (0.276 mmol) de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, se dejó interaccionar la mezcla de reacción por 6 días, hasta que no hubo cambios aparentes en las cantidades relativas de productos y reactivos, la cromatografía en capa fina (Figura 6.5) mostró un producto amarillo que fluoresce en color amarillo bajo luz UV de onda larga que correspondería a $[\text{Re}(\text{4-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ (**4**) como se observó en la reacción anterior y otro subproducto color naranja (**SP4**) que no eluye con la mezcla con la que sí eluye **4**. Los productos se separaron por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (0.063-0.200 mm) empleando una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente para obtener a **4** en un rendimiento de 13% (0.027 g, 0.035 mmol), el subproducto **SP4** se intentó obtener aumentando la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1, observando en primera instancia su esparcimiento a lo largo de la columna, que después pasó a la formación de segmentos y a la adsorción permanente de éstos en el gel de sílice por lo que no se pudo aislar.

6.4.5 Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a 1-(3-trifluorometil-4-clorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno

En este experimento se agregaron 0.101 g (0.276 mmol) de 3-CF₃-C₆H₄-NNNH-C₆H₃-3-CF₃-4-Cl y se disolvieron en 10 mL de CH₂Cl₂ seco, inmediatamente se agregaron 3 gotas (0.15 mL, 0.11 g, 1.09 mmol) de Et₃N seca, dejando reaccionar por 20 minutos, acabando este tiempo se adicionaron 0.1 g (0.276 mmol) de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, se dejó interaccionar la reacción por 5 días, hasta que no hubo cambios aparentes en las cantidades relativas de productos

y reactivos, la cromatografía en capa fina (Figura 6.6) mostró un producto amarillo que bajo la luz UV de onda larga mostró un fluorescencia de tono amarillo, el cual correspondería a **[Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (5)**, más otro subproducto naranja (**SP5**) que no eluye con el eluyente con el que sí eluye **5**. Los productos se separaron por cromatografía en columna empacada con gel de sílice (0.063-0.200 mm) con una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente para obtener a **5** en un rendimiento de 14% (0.025 g, 0.038 mmol), el subproducto **SP5** no eluyó con la mezcla aplicada, por lo que se cambió la polaridad cambiando el diclorometano por acetona y cambiando escalonadamente la proporción hexano:acetona de 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, hasta que el subproducto **SP5** fue eluído, pero al analizar el producto eluído se determinó que se había degradado en el proceso de elución.

6.4.6 Reacción de [ReCl(CO)₅] frente a 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno

En este experimento se agregaron 0.091 g (0.276 mmol) de 2-CF₃-C₆H₄-NNNH-C₆H₃-2-CF₃ y se disolvieron en 10 mL de CH₂Cl₂ seca, inmediatamente se agregaron 8 gotas (0.40 mL, 0.29 g, 2.86 mmol) de Et₃N seca, dejando reaccionar por 20 minutos, al terminar este tiempo se adicionaron 0.1 g (0.276 mmol) de [ReCl(CO)₅], al cuarto día de reacción apareció un polvo amarillo-naranja en la mezcla el cual fue filtrado con cánula y lavado con CH₂Cl₂, y una vez seco, a diferencia de los complejos anteriormente obtenidos, presentó una fluorescencia en tonalidad naranja. En la cromatografía en capa fina (Figura 6.7) eluyó con una mezcla hexano:acetona 1:1, finalmente se determinó como el compuesto iónico **[Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] (7)**. El filtrado permaneció bajo agitación en atmósfera de nitrógeno otros dos días, pero la cromatografía en capa fina de la mezcla de reacción permaneció sin mostrar el compuesto neutro análogo a **1-5**, se dejó evaporar lentamente la mezcla de reacción en un sistema abierto al aire formándose cristales naranjas del compuesto **7**, que se lavaron con CH₂Cl₂ y hexano para eliminar las materias primas remanentes, se observó que estos cristales son estables al aire. El rendimiento de **7** fue del 25% (0.051 g, 0.069 mmol).

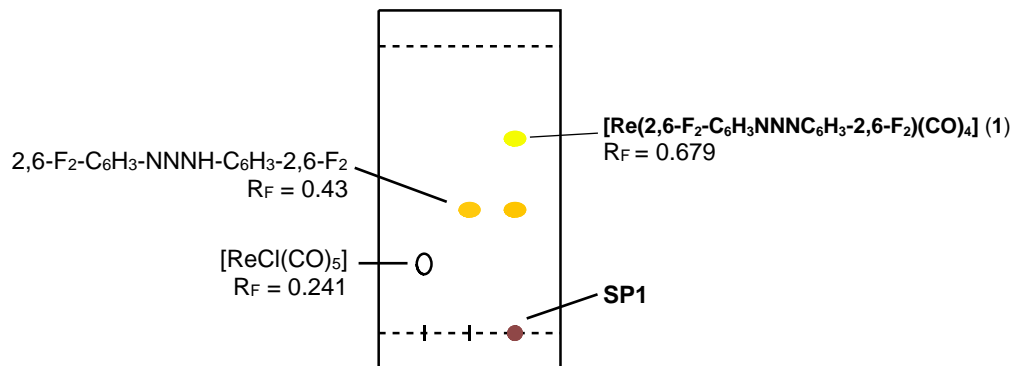


Figura 6.2. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice de la mezcla de reacción después de 5 días de iniciada la reacción, eluída en hexano:diclorometano 1:1, donde se observa la formación de $[\text{Re}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ (1).

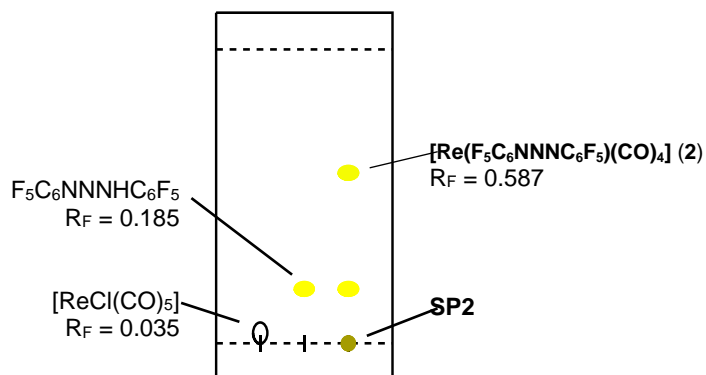


Figura 6.3. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1, de la mezcla de reacción después 4 días de iniciada la reacción, donde se observa $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (2).

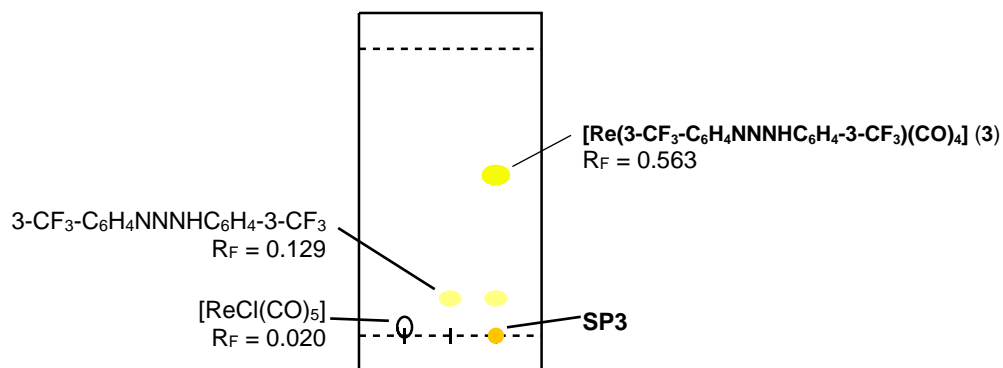


Figura 6.4 Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1 de la mezcla de reacción después de 6 días de iniciada la reacción, donde se observa **[Re(3-CF₃-C₆H₄NNNHCC₆H₄-3-CF₃)(CO)₄] (3)**.

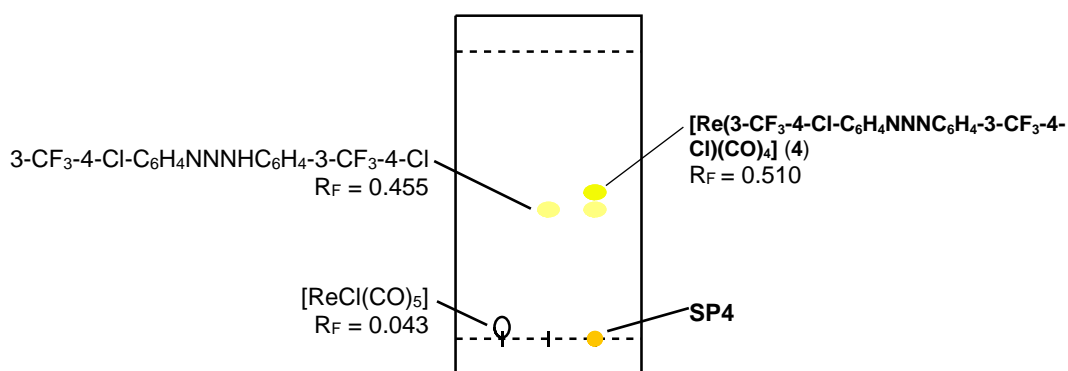


Figura 6.5. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1 de la mezcla de reacción después de 6 días de iniciada la reacción, donde se observa **[Re(3-CF₃-4-Cl-C₆H₄NNNHCC₆H₄-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (4)**.

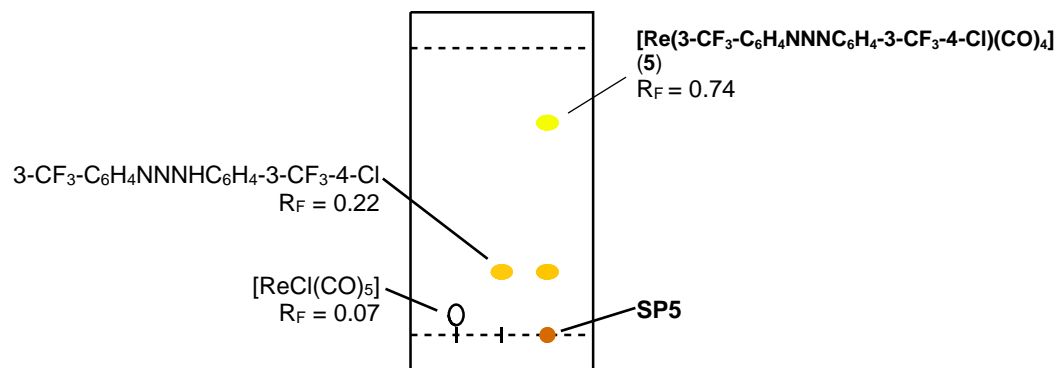


Figura 6.6. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1 de la mezcla de reacción después de 5 días de iniciada la reacción, donde se observa **[Re(3-CF₃-C₆H₄NNHC₆H₄-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (5)**.

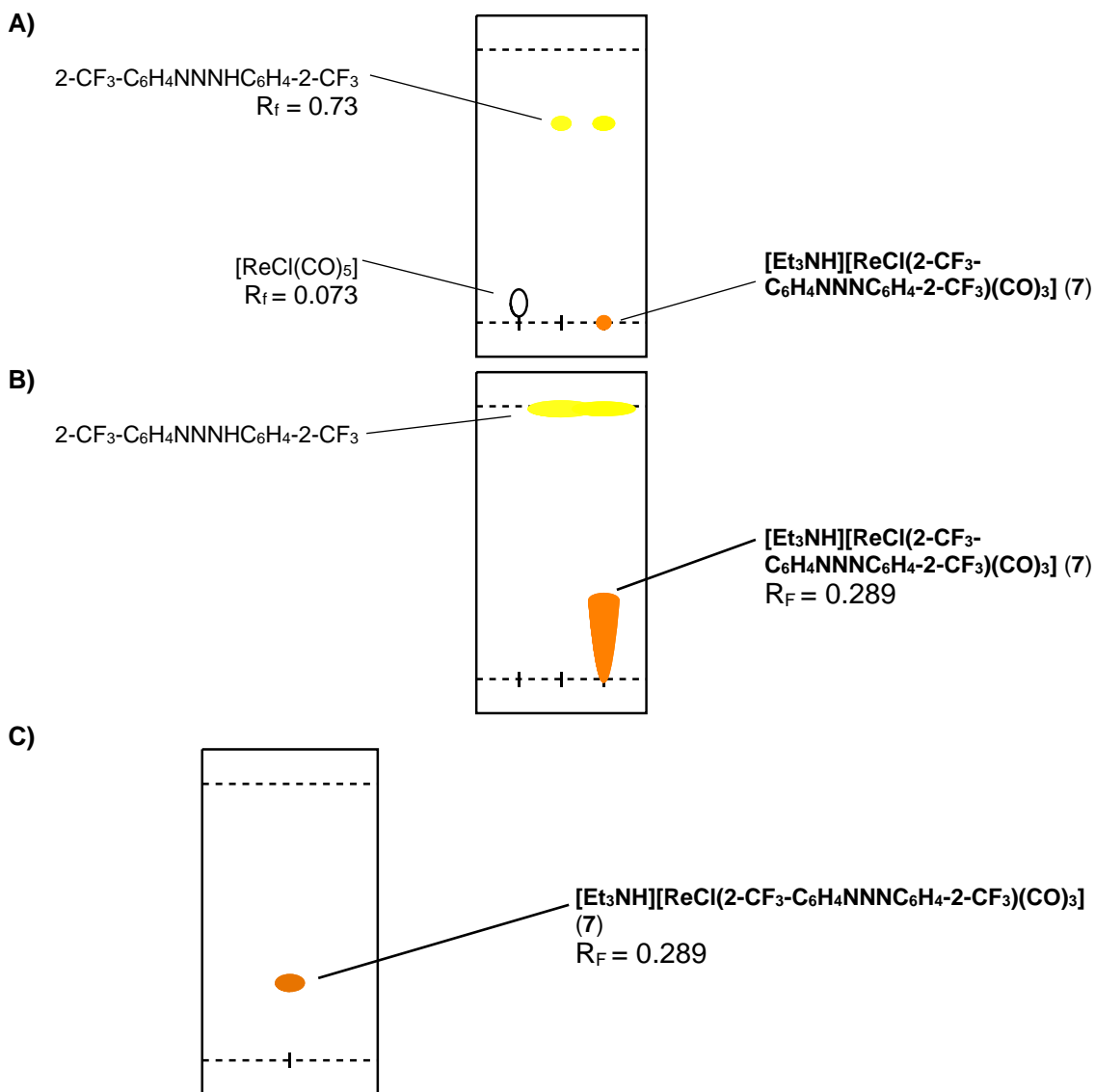


Figura 6.7. Comparación de placas cromatográficas en gel de sílice, A) elución en hexano:diclorometano 4:1 y B) elución en hexano:acetona 1:1 de la fase líquida extraída de la mezcla de reacción, C) placa cromatográfica a partir de los cristales obtenidos, se utilizó una mezcla hexano:acetona 1:1 como eluyente, donde se observa $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ (7).

6.5 Reacciones de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con AgPF_6 y subsecuentes reacciones con los triazenos fluorados $\text{Ar-NNNH-Ar}'$ donde $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3$, C_6F_5 , $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$; $\text{Ar} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{Ar}' = 3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$; y $\text{Ar} = \text{Ar}' = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$

6.5.1 Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ frente a 1,3-Bis(2,6-difluorofenil)triazeno

En un matraz Schlenk seco se agregaron 0.074 g (0.276 mmol) de AgPF_6 en la caja de guantes bajo atmósfera de N_2 , posteriormente se conectó el matraz en una línea doble vacío/ N_2 donde se agregaron 0.1 g (0.276 mmol) de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, inmediatamente se adicionaron 10 mL de CH_2Cl_2 y se puso en agitación por 20 minutos, al finalizar ese tiempo se formó un polvo blanquecino de AgCl que fue retirado con un filtro tipo Fritz con una capa de 4 cm de celita, el filtrado de apariencia amarillenta conteniendo el catión $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, fue dejado caer en otro matraz Schlenk. En un tercer matraz Schlenk bajo atmósfera inerte se hicieron reaccionar 0.074 g (0.276 mmol) del triazeno $2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNHC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2$ con 4 gotas (0.20 mL, 0.145 g, 1.43 mmol) de Et_3N seca en 10 mL de CH_2Cl_2 por un tiempo de 10 minutos, enseguida se trasvasó el triazenuro generado por medio de cánula al matraz conteniendo el complejo catiónico, al agregarlo se observó una reacción exotérmica con desprendimiento de CO gas, se dejó en agitación por 2 días, se llevó a cabo el monitoreo por cromatografía en capa fina (Figura 6.9), este análisis a una hora de iniciada la reacción mostró la formación del producto $[\text{Re}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**), una mancha incolora (**I1**) que después de 8 horas de permanecer en la placa presentó la fluorescencia característica del producto **1**, y también se identificó un subproducto (**SP1**) en el punto de aplicación. A las 48 horas de reacción, se realizó nuevamente el análisis de cromatografía en capa fina y se observó la desaparición de **I1**. Se procedió a la separación de los productos a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 1:1 como eluyente, así se aisló el compuesto $[\text{Re}(2,6\text{-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**) de color amarillo intenso en un rendimiento de 13% (0.020 g, 0.036 mmol), el otro producto **SP1** se intentó obtener aumentando la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1 pero el compuesto sufrió descomposición en el proceso de elución.

6.5.2 Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ frente a 1,3-Bis(pentafluorofenil)triazeno

Se realizó la formación del ion $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ con las mismas cantidades de la reacción 4.5.1. En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 se hicieron reaccionar 0.103 g (0.276 mmol) del compuesto $\text{F}_5\text{C}_6\text{NNHC}_6\text{F}_5$ con 5 gotas (0.25 mL, 0.18 g, 1.78 mmol) de Et_3N seca en 10 mL de CH_2Cl_2 por un tiempo de 10 minutos, el triazenuro generado se trasvasó por medio de cánula al matraz conteniendo el complejo iónico $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, al agregarlo se notó cambio de coloración de amarillo tenue a amarillo intenso, se dejó reaccionar bajo agitación por 2 días, se llevó a cabo el monitoreo por cromatografía en capa fina (Figura 6.10), después de 1 hora de iniciada la reacción, el análisis por cromatografía en capa fina mostró la formación del producto $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (**2**), una mancha incolora (**I2**) que al pasar 8 horas presentó fluorescencia característica del producto **2**, también se identificó un subproducto (**SP2**) en el punto de aplicación. A las 48 horas de reacción, se realizó nuevamente el análisis de cromatografía en capa fina y se observó la desaparición de **I2**. Los productos se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente, para obtener así el compuesto $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (**2**) de color amarillo intenso en un rendimiento de 20% (0.037 g, 0.055 mmol), el subproducto **SP2** se quedó fijado en el gel de sílice de la columna; se intentó obtenerlo aumentando la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1, observando en primera instancia un esparcimiento de la mancha y a la vez el cambio de coloración del compuesto por lo que se intuye la descomposición de **SP2**.

6.5.3 Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ frente a 1,3-Bis(3-trifluorometilfenil)triazeno

Se realizó la formación del ion $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ con las mismas cantidades de la reacción 4.5.1. En un matraz Schlenk limpio y seco bajo atmósfera inerte de N_2 se hicieron reaccionar 0.091 g (0.276 mmol) del compuesto 3- CF_3 - C_6H_4 NNHC $_6\text{H}_4$ -3- CF_3 con 5 gotas (0.25 mL, 0.18 g, 1.78 mmol) de Et_3N seca en 10 mL de CH_2Cl_2 por un tiempo de 20 minutos, enseguida por medio de cánula se transfirió el triazenuro generado al matraz que contiene el complejo iónico $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, al agregarlo se notó cambio de coloración de amarillo tenue a amarillo intenso, se dejó reaccionar bajo agitación por 2 días, el análisis por cromatografía en capa fina a 1 hora de iniciada la reacción mostró (Figura 6.11) la formación del producto $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**), una mancha incolora (**I3**) que al pasar 8 horas en la

placa cromatográfica presentó la fluorescencia característica del producto **3**, también se identificó un subproducto (**SP3**) en el punto de aplicación. A las 48 horas de reacción, se realizó nuevamente el análisis de cromatografía en capa fina y se observó la desaparición de (**I3**). Se procedió a la separación por cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente, para obtener así el compuesto $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**3**) de color amarillo intenso en un rendimiento de 24% (0.042 g, 0.067 mmol). Para intentar aislar **SP3**, se aumentó la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1, el subproducto bajó por la columna en forma de estela y quedó fijo a lo largo de la columna por lo que no fue posible aislarlo.

6.5.4 Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ frente a 1,3-Bis(3-trifluorometil-4-clorofenil)triazeno

Se realizó la formación del ion $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ con las mismas cantidades de la reacción **4.5.1**. En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 se colocaron 0.111 g (0.276 mmol) del compuesto 3-CF₃-4-Cl-C₆H₃NNNHC₆H₃-3-CF₃-4-Cl con 5 gotas (0.25 mL, 0.18 g, 1.78 mmol) de Et₃N seca en 10 mL de CH₂Cl₂ y se mantuvieron en agitación por 20 minutos, al cabo de este tiempo se transfirió el triazenuro resultante por medio de cánula al matraz con el complejo iónico $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, al agregarlo se notó cambio de coloración de amarillo tenue a amarillo intenso, se dejó reaccionar en agitación constante por 2 días, se llevó a cabo el monitoreo por cromatografía en capa fina (Figura 6.12) el análisis por CCF después de 1 hora de iniciada la reacción mostró la formación del producto $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ (**4**), una mancha incolora (**I4**) que al transcurrir 8 horas en la placa de cromatografía presentó fluorescencia característica del producto **4**, también se identificó un subproducto (**SP4**) en el punto de aplicación. A las 48 horas de reacción, se realizó nuevamente el análisis de cromatografía en capa fina y se observó la desaparición de **I4**. Se procedió a la separación de productos a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente, para obtener así el compuesto $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ (**4**) de color amarillo intenso en un rendimiento de 20% (0.040 g, 0.057 mmol), el subproducto **SP4** se intentó obtener aumentando la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1, observando en primera instancia su esparcimiento a lo largo del soporte, que después pasó a la formación de segmentos y a la adsorción permanente de éstos en el gel de sílice por lo que no fue posible separarlo.

6.5.5 Reacción de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ frente a 1-(3-trifluorometil-4-clorofenil)-3-(3-trifluorometilfenil)triazeno

Se realizó la formación del ion $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ con las mismas cantidades de la reacción 4.5.1. En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 se colocaron a reaccionar 0.101 g (0.276 mmol) del compuesto 3- CF_3 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNH}\text{C}_6\text{H}_3$ -3- CF_3 -4-Cl y 5 gotas (0.25 mL, 0.18 g, 1.78 mmol) de Et_3N seca en 10 mL de CH_2Cl_2 por un tiempo de 20 minutos, al término de este tiempo se trasvasó el triazenuro por medio de cánula al matraz que conteniendo el complejo iónico $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, al agregarlo se notó cambio de coloración de amarillo tenue a amarillo intenso, se dejó reaccionar en agitación constante por 2 días, se llevó a cabo el monitoreo por cromatografía en capa fina (Figura 6.13), el análisis por cromatografía en capa fina a 1 hora de iniciada la reacción mostró la formación del producto $[\text{Re}(\text{3-}\text{CF}_3\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-}\text{3-}\text{CF}_3\text{-}\text{4-Cl})(\text{CO})_4]$ (**5**), una mancha incolora (**I5**) que al pasar 8 horas en la placa de cromatografía presentó fluorescencia característica del producto **5**, también se identificó un subproducto (**SP5**) en el punto de aplicación. A las 48 horas de reacción, se realizó nuevamente el análisis de cromatografía en capa fina y se observó la desaparición de **I5**. Se continuó con la separación de productos a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente, para obtener así el compuesto $[\text{Re}(\text{3-}\text{CF}_3\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-}\text{3-}\text{CF}_3\text{-}\text{4-Cl})(\text{CO})_4]$ (**5**) de color amarillo intenso en un rendimiento de 14% (0.042 g, 0.063 mmol), el subproducto **SP5** se intentó separar aumentando la polaridad del eluyente con una mezcla hexano:acetona 1:1, pero al correr **SP5** por la columna, el compuesto sufrió un cambio de coloración, lo que significó la descomposición del subproducto.

6.5.6 Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ frente a 1,3-Bis(2-trifluorometilfenil)triazeno

Se realizó la formación del ion $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ con las mismas cantidades de la reacción 4.5.1. En un matraz Schlenk bajo atmósfera de N_2 se hicieron reaccionar 0.091 g (0.276 mmol) del compuesto 2- CF_3 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNH}\text{C}_6\text{H}_4$ -2- CF_3 con 5 gotas (0.25 mL, 0.18 g, 1.78 mmol) de Et_3N seca en 10 mL de CH_2Cl_2 por un tiempo de 20 minutos, enseguida se trasvasó el triazenuro resultante por medio de una cánula al matraz conteniendo el complejo iónico $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, al agregarlo se notó cambio de coloración de amarillo tenue a amarillo intenso, se dejó reaccionar bajo agitación por 2 días, el análisis por cromatografía en capa fina (Figura 6.14) a 1 hora de iniciada la reacción mostró la formación del producto $[\text{Re}(\text{2-}\text{CF}_3\text{-}$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3(\text{CO})_4$ (**6**), una mancha incolora (**I6**) que al transcurrir 8 horas en la placa de cromatografía presentó la fluorescencia característica del producto **6**, también se identificó un subproducto (**SP6**) en el punto de aplicación. A las 48 horas de reacción, se realizó nuevamente el análisis de cromatografía en capa fina y se observó la desaparición de **I6**. Hay que comentar la formación de un precipitado del compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ (**7**) que fue separado de la mezcla de reacción filtrando la fase líquida con cánula. Los otros productos se aislaron a través de cromatografía en columna utilizando gel de sílice (0.063-0.200 mm) como soporte y una mezcla hexano:diclorometano 4:1 como eluyente, para obtener el compuesto $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (**6**) de color amarillo intenso en un rendimiento de 6% (0.010 g, 0.016 mmol), el resto del compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ (**7**) se quedó fijado en la fase estacionaria de la columna, se intentó su elución con una mezcla de disolventes hexano:acetona 1:1 que tiene mayor polaridad, sin embargo, el compuesto solo recorrió la columna y terminó quedando fijado en el gel de sílice, de lo obtenido del precipitado de **7** se cuantificaron 0.030 g (0.040 mmol) 25%.

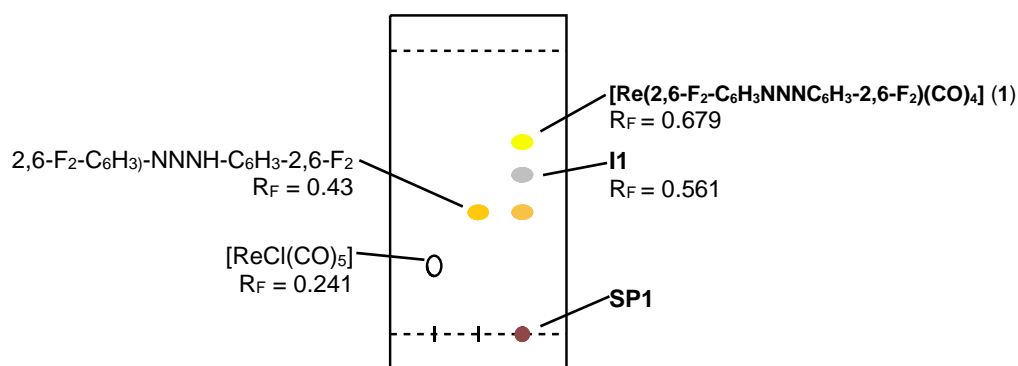


Figura 6.9. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 1:1, donde se observa $[\text{Re}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ (**1**), su intermediario **I1**, triazeno y **SP1**, a 1 hora de iniciada la reacción.

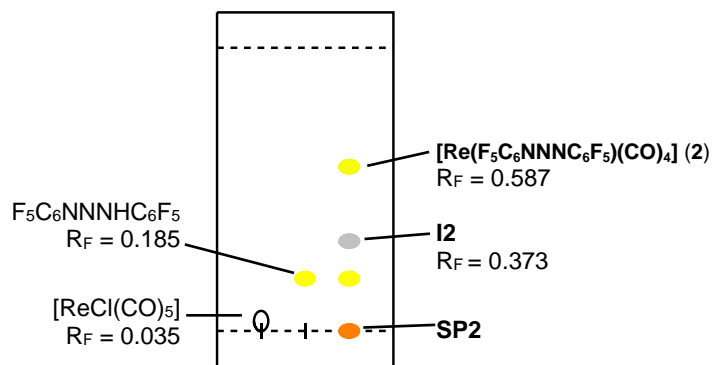


Figura 6.10. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1, de donde se observa $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ (2), su intermediario **I2**, triazeno y **SP2** a 1 hora de iniciada la reacción.

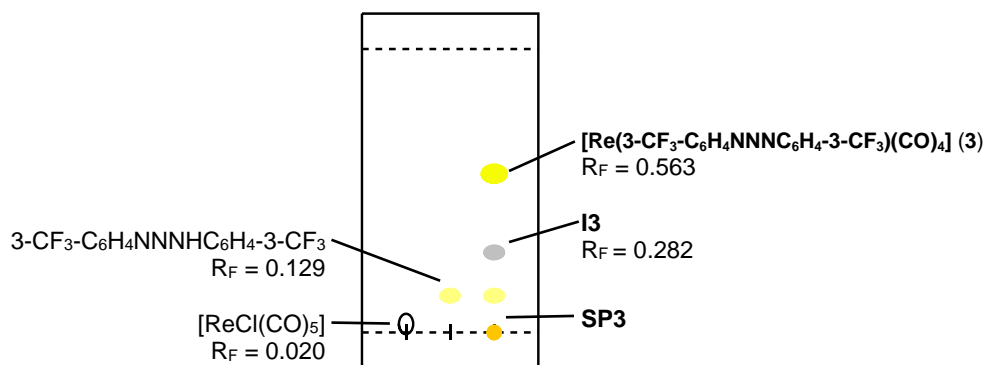


Figura 6.11. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1, donde se observa $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ (3), su intermediario **I3**, triazeno y **SP3** a 1 hora de iniciada la reacción.

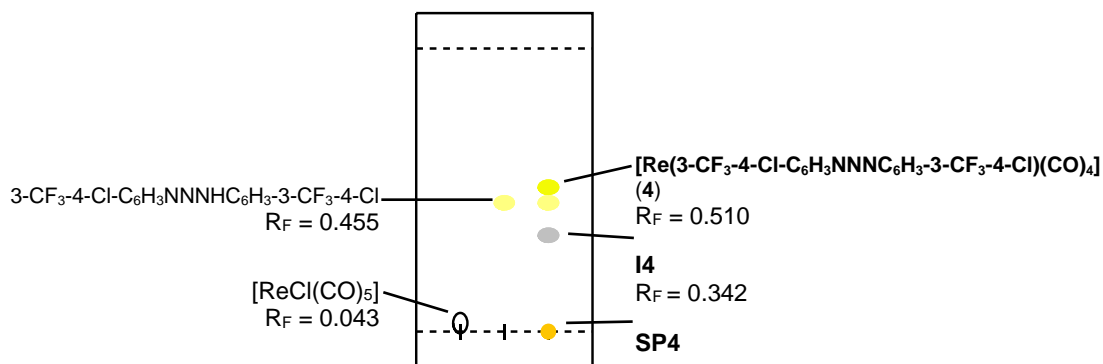


Figura 6.12. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1, donde se observa $[\text{Re}(3\text{-CF}_3\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ (4), su intermediario **I4**, triazeno y **SP4** a 1 hora de iniciada la reacción.

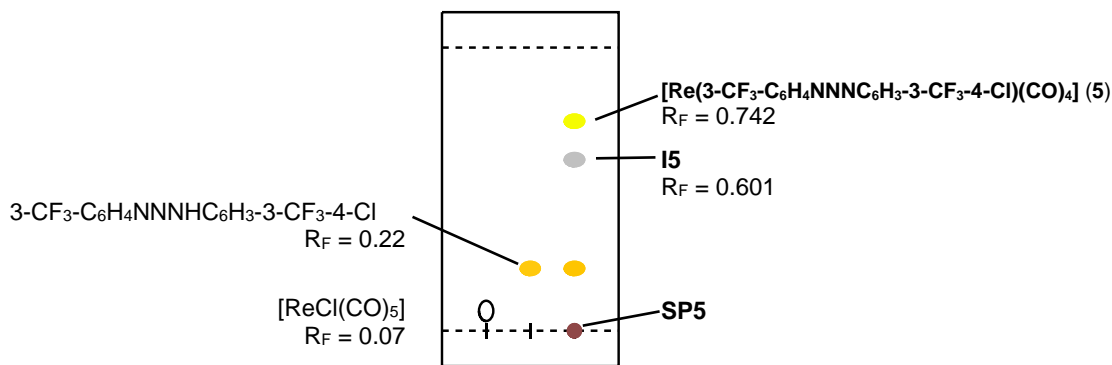


Figura 6.13. Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1, donde se observa $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ (5), su intermediario I5, triazeno y SP5, muestra tomada 1 hora después de iniciada la reacción.

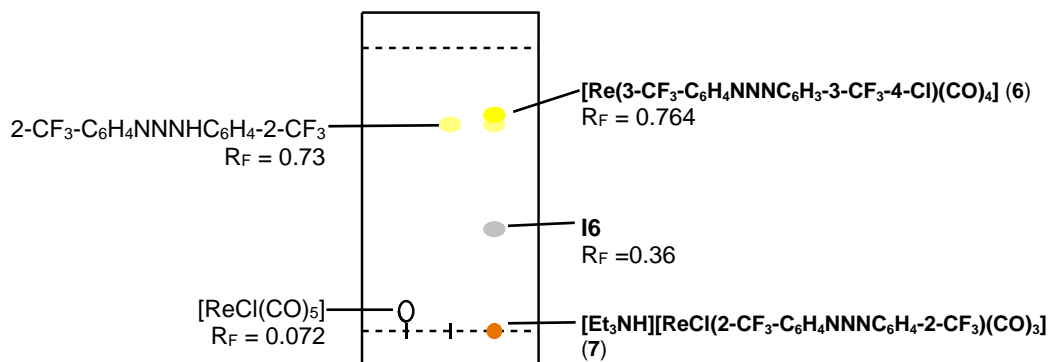


Figura 6.14 Placa cromatográfica comparativa en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1, donde se observa $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_2)(\text{CO})_4]$ (6), su intermediario I6 y el producto 7.

6.5.7 Obtención del compuesto $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_3]$ (8)

En un matraz Schlenk se disolvieron 0.103 g (0.276 mmol) del compuesto $\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5$, en 10 mL de CH_2Cl_2 seco e inmediatamente se añadieron 10 gotas (0.50 mL, 0.36 g, 3.56 mmol) de Et_3N seca, dejándose reaccionar por 20 minutos. Mientras tanto en otro matraz Schlenk se llevó a cabo la reacción de 0.100 g (0.276 mmol) de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ con 80 mg (0.41 mmol) de AgPF_6 en 10 mL de CH_2Cl_2 seco, por 20 minutos, al cabo de los cuales se retiró la sal de AgCl con un filtro tipo Fritz, obteniéndose una disolución levemente amarilla de $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, a esta disolución se añadió el triazenuro mediante cánula bajo atmósfera inerte, y la mezcla final se dejó en agitación por 6 días y se realizó su monitoreo por cromatografía en capa fina (Figura 6.15), observándose la formación del producto amarillo

[Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄] (**2**) en baja cantidad por lo que se dejó más tiempo en agitación, al sexto día de reacción se precipitó un polvo amarillo-naranja, que se filtró con cánula, para ser lavado con hexano y puesto a secar a vacío, identificado como **[Et₃NH][ReCl(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₃]** (**8**) y obtenido en un rendimiento de 7% (0.015 g, 0.019 mmol), al irradiar este compuesto con luz UV de onda larga fluoresció en una tonalidad anaranjada, el resto de la mezcla de reacción se pasó por columna cromatográfica, obteniéndose solamente el compuesto **2** en un rendimiento del 2% (0.003 g, 0.004 mmol), sin embargo, el resto del compuesto **8** no se recuperó debido a que se fijó en la fase estacionaria de gel de sílice a pesar de utilizar como eluyente una mezcla hexano:acetona 1:1 de polaridad mayor. Hay que notar que otra diferencia de la reacción **4.4.2** y ésta es la pureza del compuesto F₅C₆NNNHC₆F₅, ya que en la presente reacción **4.5.7** el triazeno no tuvo una recrystalización con heptano ni una purificación por columna previa a la interacción con [ReCl(CO)₅], sólo lavados con agua tridestilada y secado al vacío expuesto al aire, mientras que en la reacción **4.5.2**, aunque el triazeno no fue purificado a través de columna cromatográfica, sí fue recrystalizado con heptano cuando se sintetizó.

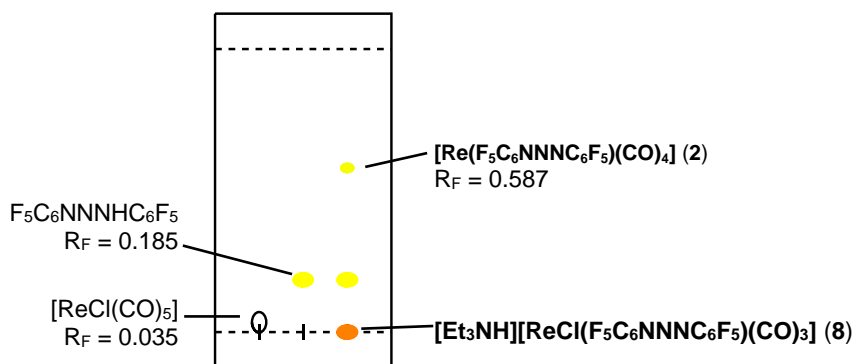


Figura 6.15. Placa cromatográfica en gel de sílice, eluída en hexano:diclorometano 4:1, de la mezcla de reacción después del día 6, donde se observa **[Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄]** (**2**) y **[Et₃NH][ReCl(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₃]** (**8**).

Tabla 6.2. Reacciones de triazenos con [ReCl(CO)₅].

Producto de reacción	[ReCl(CO) ₅]	Triazeno	Et ₃ N	Relación molar	Rendimiento	R _f
	g mmol	g mmol	Gotas mL/g mmol	Et ₃ N:triazeno	g mmol %	Hexano:CH ₂ Cl ₂ 4:1 Hexano:acetona 1:1
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1)	0.1 0.276	0.074 0.276	3 0.15/0.11 1.09	4:1	0.020 0.036 13 %	0.68
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)		0.103 0.276	3 0.15/0.11 1.09	4:1	0.035 0.052 19 %	0.59
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] (3)		0.091 0.276	4 0.20/0.145 1.43	5:1	0.042 0.067 24 %	0.56
[Re(4-Cl-3-CF ₃ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4)		0.111 0.276	4 0.20/0.145 1.43	5:1	0.027 0.035 13 %	0.51
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5)		0.101 0.276	3 0.15/0.11 1.09	4:1	0.025 0.038 14 %	0.74
[Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7)		0.091 0.276	8 0.40/0.29 2.86	10:1	0.051 0.069 25 %	0.29
[Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ² -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ¹ -N3)(CO) ₃] (9)		0.103 0.276	4 0.20/0.14 1.43	5:1	0.045 0.040 32 %	-----

Tabla 6.3. Reacciones realizadas por descloración de [ReCl(CO)₅].

Producto de reacción	[ReCl(CO) ₅]		Et ₃ N Gotas mL/g mmol	Relación molar Et ₃ N:triazeno	Rendimiento g mmol %	R _f (p) Hexano:CH ₂ Cl ₂ 4:1	R _f (I) Hexano:CH ₂ Cl ₂ 4:1
	AgPF ₆ g mmol	Triazeno g mmol					
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1)	0.1 0.276 0.074 g 0.276	0.074 0.276	3 0.15/0.11 1.09	4:1	0.020 0.036 13 %	0.679	0.561
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)		0.103 0.276	5 0.25/0.18 1.78	6:1	0.037 0.055 20 %	0.587	0.373
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] (3)		0.091 0.276	5 0.25/0.18 1.78	6:1	0.042 0.067 24 %	0.563	0.282
[Re(4-Cl-3-CF ₃ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4)		0.111 0.276	5 0.25/0.18 1.78	6:1	0.042 0.067 20 %	0.510	0.342
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5)		0.101 0.276	5 0.25/0.18 1.78	6:1	0.025 0.038 14 %	0.74	0.601
[Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] (6) más [Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7)		0.091 0.276	5 0.25/0.18 1.78	6:1	0.010 0.016 6 % de 6 más 25% de 7	0.764	0.36
[Et ₃ NH][ReCl(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₃] (8) más [Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)		0.103 0.276	10 0.50/0.36 3.56	13:1	0.015 0.019 7 % de 8 más 2 % de 2	0.587 de 2	0.374 de 2

R_f(p) = R_f del Producto, R_f(I) = R_f del intermediario

Tabla 6.4. Resumen del tiempo de reacción y características físicas de los compuestos 1-9.

Producto de reacción	Duración de reacción		Color	Punto de fusión del producto
	1er método	2do método		
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] (1)	5 días	2 días	Amarillo	93 (f)
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] (2)	4 días	2 días	Amarillo	142-143 (f)
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] (3)	6 días	2 días	Amarillo	150 (f)
[Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (4)	6 días	2 días	Amarillo	186-190 (d)
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] (5)	5 días	2 días	Amarillo	168 (f)
[Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] (6) más (7)	-----	2 días	Amarillo	120-123 (d)
[Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -2-CF ₃)(CO) ₃] (7)	4 días	2 días	Naranja	115 (d)
[Et ₃ NH][ReCl(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₃] (8) más (2)	-----	6 días	Naranja	125-130 (d)
[Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ² -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ¹ -N3)(CO) ₃] (9)	10 días	-----	Rojo	142-143 (f)

d = descompone, f = funde

Tabla 6.5. Solubilidades de los compuestos 1-9.

Compuesto	Hexano	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	Acetona	Etanol	DMSO	Agua
[Re(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -2,6-F ₂)(CO) ₄] 1	I	S	S	MS	PS	S	PS
[Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₄] 2	I	S	S	MS	MS	S	PS
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -3-CF ₃)(CO) ₄] 3	I	S	S	MS	PS	S	PS
[Re(3-CF ₃ -4-Cl-C ₆ H ₃ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] 4	I	S	S	MS	PS	MS	PS
[Re(3-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₃ -3-CF ₃ -4-Cl)(CO) ₄] 5	I	S	S	MS	S	S	PS
[Re(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₄] 6	I	S	S	MS	PS	MS	PS
[Et ₃ NH][ReCl(2-CF ₃ -C ₆ H ₄ NNNC ₆ H ₄ -2-CF ₃)(CO) ₃] 7	I	PS	PS	S	PS	S	PS
[Et ₃ NH][ReCl(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅)(CO) ₃] 8	I	PS	PS	S	PS	S	PS
[Et ₃ NCH ₂ Cl][Re(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ² -N1,N3)(F ₅ C ₆ NNNC ₆ F ₅ -κ ¹ -N3)(CO) ₃] 9	I	PS	PS	S	I	S	PS

MS = Muy Soluble

S = Soluble

PS = Poco Soluble

I = Insoluble

Referencias

- [1] Joshi, P.; Pareek, N.; Upadhyay, R.; Khanam, R.; Bhandari, A.; Chauhan, R.S.; Goswami, A.K. *Int. J. Appl. Pharm. Sci.* **2010**, 2(4), 278-280.
- [2] Raju, J.; Kumar, K.K. *Asian Journal of Pharmaceutical Analysis and Medicinal Chemistry (A.J.P.A.M.C.)* **2019**, 7(3), 92-100.
- [3] El-Mabhouh, A.; Mercer, J.R.; *Appl. Radiat. Isot.* **2005**, 62, 541-549.
- [4] Dilworth, J.R.; Hueting, R. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 389, 3-15.
- [5] Gillis, E.P.; Eastman, K.J.; Hill, M.D.; Donnelly, D.J.; Meanwell, N.A. *J. Med. Chem.* **2015**, 58, 8315-8359.
- [6] Park, B.K.; Kitteringham, N.R.; O'Neill, P.M. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **2001**, 41, 443-470.
- [7] Griess, B.P. *Proc. Roy. Soc. London* **1859**, 9, 594.
- [8] Moore, D.S.; Robinson, S.D. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 1-68.
- [9] Cotton, F.A.; Matusz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5761-5764.
- [10] Cotton F.A.; Falvello, L.R.; Ren, T.; Vidyasagar, K. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 194, 163-170.
- [11] Menon M.; Pramanik, A.; Chattopadhyay, S.; Bag, N.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1361-1367.
- [12] Clark, T.; Cochrane, J.; Colson, S.F.; Malik, K.Z.; Robinson, S.D.; Steed, J.W. *Polyhedron* **2001**, 20, 1875-1880.
- [13] Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bedin, M.; Castro, J.; Garcia-Fontán, S. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3816-3825.
- [14] Albertin, G.; Antoniutti, S.; Castro, J.; Paganelli, S. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2142-2152.
- [15] Vajs, J.; Steiner, I.; Brozovic, A.; Pevec, A.; Ambriovic-Ristov, A.; Matkovic, M.; Piantanida, I.; Urankar, D.; Osmak, M.; Kosmrlj, J. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, 153, 42-48.
- [16] Wang, D.; Unold, J.; Bublir, M.; Elser, I.; Frey, W.; Kaim, W.; Xu, G.; Buchmeiser, M.R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 31, 5462-5468.
- [17] Correa-Ayala, E.; Valle-Delgado, S.; Ríos-Moreno, G.; Chávez, D.; Morales-Morales, D.; Hernández-Ortega, S.; García, J.J.; Flores- Álamo, M.; Miranda-Soto, V.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, 446, 161-168.
- [18] Abel, E.W.; Towle, I.D.H. *J. Organometal. Chem.* **1978**, 155, 299-306.
- [19] Kuzniarska-Biernacka, I.; Fonseca, A.M.; Neves, I.C. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 394, 591-597.
- [20] Marchi, A.; Rossi, R.; Duatti, A.; Magon, L.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4744-4748.
- [21] Häfeli, U.; Tiefenauer, L.X.; Schubiger, P.A.; Weder, H.G. *Nucl. Med. Biol.* **1991**, Vol. 18, No. 5, pp. 449-454.
- [22] Savio, E.; Ures, M.A.; Zeledón, P.; Trindade, V.; Paolino, A.; Mockford, V.; Malanga, A.; Fernández, M.; Gaudiano, J. *BMC Nucl. Med.* **2004**, 4, 1-10.
- [23] Ferro-Flores, G.; Arteaga de Murphy, C. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, 60, 1389-1401.
- [24] Ucelli, L.; Martini, P.; Pasquali, M.; Boschi, A. *Biomed Res. Int.* **2017**, 4, 1-7.
- [25] Rossi, R.; Duatti, A.; Magon, L. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 48, 243-246.
- [26] Graziani, R.; Toniolo, L.; Casellato, U.; Rossi, R.; Magon, L. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 52, 119-124.
- [27] Rossi, R.; Duatti, A.; Magon, L.; Casellato, U.; Graziani, R.; Toniolo, L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 0, 1949-1952.
- [28] Hagmann, W.K. *J. Med. Chem.* **2008**, 51(15); 4359-4369.
- [29] Kirk, K.L. *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1013-1029.
- [30] a) Castillo, J. "Estudios de reactividad de compuestos de coordinación de osmio(III) y osmio(IV) frente a 1,3-diariltriazenos fluorados e inesperada activación de enlaces C-F", Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México. b) Nuricumbo-Escobar, J. J.; Campos-Alvarado, C.; Rios-Moreno, G.; Morales-Morales, D.; Walsh, P. J.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 46, 6182-6189. c) Hörner, M.; Silva, A. S.; Enner, H. F. *Anal. Sci.* **2006**, 26, 295-296. d) Ćimborá-Zovko, T.; Brozovic, A.; Piantanida, I.; Fritz, G.; Viraj, A.; Alic, B.; Majče, V.; Kočevar, M.; Polanc, S.; Osmak, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, 46, 2971-2983. e) Brooke, G. M.; Forbes, E. J.; Richardson, R. D.; Stacey, M.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1965**, 2088-2094.
- [31] Fulmer, G.R.; Nudelman, A.; Miller, A.J.M.; Sherden, N.H.; Gottlieb, H.E.; Stoltz, B.M.; Bercaw, J.E.; Goldberg, K.I. *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [32] Thorn A., Dittrich B., Sheldrick G. M. (2012). *Acta Cryst. A* **68**, 448-451.
- [33] Spek, A. L. (2015). *Acta Cryst. C* **71**, 9-18.

Apéndices

Resultado del espectro de masas de alta resolución del compuesto 3.

[Elemental Composition]
 Date : 16-Mar-2018 18:35 Page: 1
 Data : Dr.Maribel_A_C037
 Sample: Ana Line García Torres
 Note : Ab_02_a_352
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 6.91 min Scan#: 126
 Elements : C 30/0, H 33/0, F 6/0, N 3/0, O 4/0, Re 1/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 1mmu if m/z < 1, 4mmu if m/z > 4
 Unsaturation (U.S.) : 0.0 - 17.0

Observed m/z	Int%								
630.9973	8.4								
Estimated m/z	Err[ppm / mmu]	U.S.	C	H	F	N	O	Re	
630.9977	-0.6 / -0.4	14.0	18	8	6	3	4	1	

Resultado del espectro de masas de alta resolución del compuesto 5.

[Elemental Composition]
 Date : 20-Mar-2018 17:31 Page: 1
 Data : Dr.Maribel_A_C055
 Sample: Ana Line García Torres
 Note : Ab-01_357
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 4.54 min Scan#: 83
 Elements : C 30/0, H 33/0, Cl 1/0, F 6/0, N 3/0, O 4/0, Re 1/0
 Mass Tolerance : 1mmu
 Unsaturation (U.S.) : 0.0 - 15.0

Observed m/z	Int%								
664.9578	100.0								
Estimated m/z	Err[ppm / mmu]	U.S.	C	H	Cl	F	N	O	Re
664.9587	-1.3 / -0.9	14.0	18	7	1	6	3	4	1

Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Re(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] (1).

Identification code	ab-f2final
Empirical formula	C16 H6 F4 N3 O4 Re
Formula weight	566.44
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.4282(3) Å α = 90°. b = 12.3274(2) Å β = 116.210(3)°. c = 13.0540(3) Å γ = 90°.
Volume	1794.35(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.097 Mg/m ³
Absorption coefficient	13.904 mm ⁻¹
F(000)	1064
Crystal size	0.323 x 0.258 x 0.043 mm ³
Theta range for data collection	4.092 to 77.274°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	38734
Independent reflections	3804 [R(int) = 0.0729]
Completeness to theta = 67.684°	100.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.884 and 0.501
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3804 / 0 / 254
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0607
R indices (all data)	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0667
Extinction coefficient	0.00047(4)
Largest diff. peak and hole	0.685 and -0.586 e.Å ⁻³

Los datos de difracción se midieron con la radiación Cu Kα. La unidad asimétrica contiene una molécula, con una simetría puntual cercana a Cs. El refinamiento se llevó a cabo sin restricciones geométricas, y se refinó un parámetro suplementario para tomar en cuenta efectos de extinción secundaria afectando las reflexiones intensas.

Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Re(2,6-F₂-C₆H₃NNNC₆H₃-2,6-F₂)(CO)₄] (1).

Re(1)-C(2)	1.923(5)
Re(1)-C(3)	1.956(5)
Re(1)-C(4)	2.009(5)
Re(1)-C(1)	2.010(4)
Re(1)-N(3)	2.158(4)
Re(1)-N(1)	2.193(3)
F(1)-C(10)	1.355(7)
F(2)-C(6)	1.345(7)
F(3)-C(16)	1.346(6)
F(4)-C(12)	1.338(6)
O(1)-C(1)	1.109(6)
O(2)-C(2)	1.138(6)
O(3)-C(4)	1.112(7)
O(4)-C(3)	1.121(6)
N(1)-N(2)	1.305(5)
N(1)-C(11)	1.404(5)
N(2)-N(3)	1.302(5)
N(3)-C(5)	1.403(6)
C(5)-C(10)	1.380(7)
C(5)-C(6)	1.387(8)
C(6)-C(7)	1.378(8)
C(7)-C(8)	1.353(11)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.367(11)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.380(8)
C(9)-H(9)	0.9300
C(11)-C(12)	1.391(7)
C(11)-C(16)	1.392(6)
C(12)-C(13)	1.379(8)
C(13)-C(14)	1.386(9)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.351(9)
C(14)-H(14)	0.9300

C(15)-C(16)	1.367(7)
C(15)-H(15)	0.9300
C(2)-Re(1)-C(3)	91.7(2)
C(2)-Re(1)-C(4)	88.8(2)
C(3)-Re(1)-C(4)	88.7(2)
C(2)-Re(1)-C(1)	89.98(19)
C(3)-Re(1)-C(1)	87.0(2)
C(4)-Re(1)-C(1)	175.5(2)
C(2)-Re(1)-N(3)	101.18(18)
C(3)-Re(1)-N(3)	167.06(17)
C(4)-Re(1)-N(3)	91.79(19)
C(1)-Re(1)-N(3)	92.71(18)
C(2)-Re(1)-N(1)	157.70(18)
C(3)-Re(1)-N(1)	110.40(18)
C(4)-Re(1)-N(1)	94.04(19)
C(1)-Re(1)-N(1)	88.75(17)
N(3)-Re(1)-N(1)	56.66(13)
N(2)-N(1)-C(11)	117.7(4)
N(2)-N(1)-Re(1)	98.3(3)
C(11)-N(1)-Re(1)	142.8(3)
N(3)-N(2)-N(1)	104.8(4)
N(2)-N(3)-C(5)	118.5(4)
N(2)-N(3)-Re(1)	100.1(3)
C(5)-N(3)-Re(1)	141.1(3)
O(1)-C(1)-Re(1)	175.8(5)
O(2)-C(2)-Re(1)	174.1(5)
O(4)-C(3)-Re(1)	179.4(5)
O(3)-C(4)-Re(1)	176.2(6)
C(10)-C(5)-C(6)	114.8(5)
C(10)-C(5)-N(3)	120.7(5)
C(6)-C(5)-N(3)	124.4(5)
F(2)-C(6)-C(7)	118.7(6)
F(2)-C(6)-C(5)	118.3(5)
C(7)-C(6)-C(5)	123.0(6)
C(8)-C(7)-C(6)	119.7(7)

C(8)-C(7)-H(7)	120.2
C(6)-C(7)-H(7)	120.2
C(7)-C(8)-C(9)	120.2(6)
C(7)-C(8)-H(8)	119.9
C(9)-C(8)-H(8)	119.9
C(8)-C(9)-C(10)	119.0(6)
C(8)-C(9)-H(9)	120.5
C(10)-C(9)-H(9)	120.5
F(1)-C(10)-C(9)	119.0(5)
F(1)-C(10)-C(5)	117.6(5)
C(9)-C(10)-C(5)	123.4(6)
C(12)-C(11)-C(16)	114.8(4)
C(12)-C(11)-N(1)	124.7(4)
C(16)-C(11)-N(1)	120.4(4)
F(4)-C(12)-C(13)	119.1(5)
F(4)-C(12)-C(11)	118.4(4)
C(13)-C(12)-C(11)	122.5(5)
C(12)-C(13)-C(14)	119.1(6)
C(12)-C(13)-H(13)	120.4
C(14)-C(13)-H(13)	120.4
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(5)
C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(14)-C(15)-C(16)	118.8(5)
C(14)-C(15)-H(15)	120.6
C(16)-C(15)-H(15)	120.6
F(3)-C(16)-C(15)	118.8(5)
F(3)-C(16)-C(11)	117.0(4)
C(15)-C(16)-C(11)	124.2(5)

Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Re(F₅C₆NNC₆F₅)(CO)₄] (2).

Identification code	ab-05_finale
Empirical formula	C16 F10 N3 O4 Re
Formula weight	674.39
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	I2/a
Unit cell dimensions	a = 12.3920(8) Å α = 90°. b = 10.2765(5) Å β = 90.062(6)°. c = 14.3648(10) Å γ = 90°.
Volume	1829.3(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.449 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.776 mm ⁻¹
F(000)	1256
Crystal size	0.204 x 0.184 x 0.068 mm ³
Theta range for data collection	3.288 to 35.191°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	10000
Independent reflections	3623 [R(int) = 0.0538]
Completeness to theta = 25.242°	99.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3623 / 0 / 155
Goodness-of-fit on F ²	1.075
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0633
R indices (all data)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0728
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.466 and -2.849 e.Å ⁻³

La molécula se encuentra sobre el eje de rotación del grupo espacial *I2/a*, pasando por los átomos Re1 y N2, de tal manera que la unidad asimétrica contiene una media molécula. El modelo de la estructura se refinó sin restricciones geométricas. Una densidad negativa (-2.85 e.Å⁻³) se encuentra en la cercanía del átomo pesado Re1, consecuencia probable de una corrección de absorción no óptima.

Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Re(F₅C₆NNNC₆F₅)(CO)₄] (2).

Re(1)-C(2)	1.927(4)
Re(1)-C(2)#1	1.927(4)
Re(1)-C(1)#1	2.008(4)
Re(1)-C(1)	2.008(4)
Re(1)-N(1)	2.209(3)
Re(1)-N(1)#1	2.209(3)
F(1)-C(4)	1.342(4)
F(2)-C(5)	1.327(5)
F(3)-C(6)	1.344(4)
F(4)-C(7)	1.340(5)
F(5)-C(8)	1.337(4)
O(1)-C(1)	1.125(5)
O(2)-C(2)	1.145(5)
N(1)-N(2)	1.305(4)
N(1)-C(3)	1.403(4)
C(3)-C(4)	1.392(5)
C(3)-C(8)	1.402(5)
C(4)-C(5)	1.388(5)
C(5)-C(6)	1.380(6)
C(6)-C(7)	1.355(6)
C(7)-C(8)	1.389(5)
C(2)-Re(1)-C(2)#1	87.3(2)
C(2)-Re(1)-C(1)#1	89.05(18)
C(2)#1-Re(1)-C(1)#1	90.51(18)
C(2)-Re(1)-C(1)	90.51(18)
C(2)#1-Re(1)-C(1)	89.05(18)
C(1)#1-Re(1)-C(1)	179.39(19)
C(2)-Re(1)-N(1)	164.56(14)
C(2)#1-Re(1)-N(1)	108.11(14)
C(1)#1-Re(1)-N(1)	90.79(12)
C(1)-Re(1)-N(1)	89.75(12)
C(2)-Re(1)-N(1)#1	108.11(14)

C(2)#1-Re(1)-N(1)#1	164.56(14)
C(1)#1-Re(1)-N(1)#1	89.75(12)
C(1)-Re(1)-N(1)#1	90.79(12)
N(1)-Re(1)-N(1)#1	56.44(13)
N(2)-N(1)-C(3)	117.1(3)
N(2)-N(1)-Re(1)	98.6(2)
C(3)-N(1)-Re(1)	144.3(2)
N(1)-N(2)-N(1)#1	106.3(4)
O(1)-C(1)-Re(1)	177.7(3)
O(2)-C(2)-Re(1)	179.7(5)
C(4)-C(3)-C(8)	115.4(3)
C(4)-C(3)-N(1)	118.4(3)
C(8)-C(3)-N(1)	126.1(3)
F(1)-C(4)-C(5)	116.4(4)
F(1)-C(4)-C(3)	120.1(3)
C(5)-C(4)-C(3)	123.4(4)
F(2)-C(5)-C(6)	121.3(3)
F(2)-C(5)-C(4)	119.7(4)
C(6)-C(5)-C(4)	119.0(4)
F(3)-C(6)-C(7)	120.3(4)
F(3)-C(6)-C(5)	120.3(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(3)
F(4)-C(7)-C(6)	119.8(3)
F(4)-C(7)-C(8)	118.5(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.7(3)
F(5)-C(8)-C(7)	117.3(3)
F(5)-C(8)-C(3)	121.7(3)
C(7)-C(8)-C(3)	121.1(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1/2, y, -z+1$

Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Re(3-CF₃-4-Cl-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (4).

Identification code	Re-3CF3Fin	
Empirical formula	C18 H6 Cl2 F6 N3 O4 Re	
Formula weight	699.36	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.437(2) Å	α = 90°.
	b = 10.7598(3) Å	β = 92.26(3)°.
	c = 13.0808(10) Å	γ = 90°.
Volume	2171.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.140 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.926 mm ⁻¹	
F(000)	1320	
Crystal size	0.230 x 0.183 x 0.064 mm ³	
Theta range for data collection	3.117 to 35.145°.	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -17 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	22217	
Independent reflections	4609 [R(int) = 0.0484]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.737 and 0.385	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4609 / 0 / 155	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0517	
R indices (all data)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0566	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.739 and -0.520 e.Å ⁻³	

El compuesto cristaliza en el grupo especial C2/c, con la molécula ubicada sobre el eje de rotación. El refinamiento se llevó a cabo sin ninguna restricción geométrica.

Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Re(3-CF₃-4-Cl-C₆H₃NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (4).

Re(1)-C(2)#1	1.939(3)
Re(1)-C(2)	1.939(3)
Re(1)-C(1)#1	2.010(3)
Re(1)-C(1)	2.010(3)
Re(1)-N(1)	2.1741(19)
Re(1)-N(1)#1	2.1741(19)
Cl(1)-C(6)	1.738(2)
C(1)-O(1)	1.126(4)
C(2)-O(2)	1.140(3)
N(1)-N(2)	1.311(3)
N(1)-C(3)	1.407(3)
C(3)-C(8)	1.389(3)
C(3)-C(4)	1.392(3)
C(4)-C(5)	1.388(3)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.378(3)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(7)	1.400(3)
C(7)-C(8)	1.390(3)
C(7)-C(9)	1.494(3)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-F(3)	1.313(3)
C(9)-F(1)	1.326(3)
C(9)-F(2)	1.343(3)
C(2)#1-Re(1)-C(2)	90.12(15)
C(2)#1-Re(1)-C(1)#1	88.62(11)
C(2)-Re(1)-C(1)#1	91.62(11)
C(2)#1-Re(1)-C(1)	91.62(11)
C(2)-Re(1)-C(1)	88.62(11)
C(1)#1-Re(1)-C(1)	179.67(13)
C(2)#1-Re(1)-N(1)	106.47(9)
C(2)-Re(1)-N(1)	163.41(9)

C(1)#1-Re(1)-N(1)	88.99(9)
C(1)-Re(1)-N(1)	90.72(8)
C(2)#1-Re(1)-N(1)#1	163.41(9)
C(2)-Re(1)-N(1)#1	106.47(9)
C(1)#1-Re(1)-N(1)#1	90.72(9)
C(1)-Re(1)-N(1)#1	88.99(9)
N(1)-Re(1)-N(1)#1	56.94(10)
O(1)-C(1)-Re(1)	177.3(2)
O(2)-C(2)-Re(1)	178.2(3)
N(2)-N(1)-C(3)	117.4(2)
N(2)-N(1)-Re(1)	99.29(14)
C(3)-N(1)-Re(1)	143.22(15)
N(1)#1-N(2)-N(1)	104.5(3)
C(8)-C(3)-C(4)	119.8(2)
C(8)-C(3)-N(1)	117.53(19)
C(4)-C(3)-N(1)	122.6(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.3(2)
C(5)-C(4)-H(4)	120.4
C(3)-C(4)-H(4)	120.4
C(6)-C(5)-C(4)	120.9(2)
C(6)-C(5)-H(5)	119.6
C(4)-C(5)-H(5)	119.6
C(5)-C(6)-C(7)	120.4(2)
C(5)-C(6)-Cl(1)	118.02(18)
C(7)-C(6)-Cl(1)	121.58(18)
C(8)-C(7)-C(6)	118.5(2)
C(8)-C(7)-C(9)	118.7(2)
C(6)-C(7)-C(9)	122.8(2)
C(3)-C(8)-C(7)	121.0(2)
C(3)-C(8)-H(8)	119.5
C(7)-C(8)-H(8)	119.5
F(3)-C(9)-F(1)	106.7(3)
F(3)-C(9)-F(2)	105.6(2)
F(1)-C(9)-F(2)	105.1(2)
F(3)-C(9)-C(7)	113.3(2)
F(1)-C(9)-C(7)	112.6(2)

F(2)-C(9)-C(7)

112.8(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1, y, -z+3/2$

Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (5).

Identification code	Re-mix_corr	
Empirical formula	C18 H7 Cl F6 N3 O4 Re	
Formula weight	664.92	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I2/a	
Unit cell dimensions	a = 13.4549(6) Å	α = 90°.
	b = 10.3902(6) Å	β = 90.179(5)°.
	c = 30.186(2) Å	γ = 90°.
Volume	4219.9(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.093 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.969 mm ⁻¹	
F(000)	2512	
Crystal size	0.204 x 0.183 x 0.056 mm ³	
Theta range for data collection	3.028 to 35.148°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -16 ≤ k ≤ 16, -47 ≤ l ≤ 48	
Reflections collected	43993	
Independent reflections	8968 [R(int) = 0.0582]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.746 and 0.402	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8968 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1516	
R indices (all data)	R1 = 0.1313, wR2 = 0.1977	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.053 and -1.042 e.Å ⁻³	

Debido al ligante asimétrico, en el cual un solo anillo bencénico está sustituido por un átomo de Cl, la molécula cristaliza en posición general en el grupo *I2/a*. El refinamiento se llevó a cabo sin restricciones.

Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Re(3-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₃-3-CF₃-4-Cl)(CO)₄] (5).

Re(1)-C(4)	1.925(8)
Re(1)-C(3)	1.931(8)
Re(1)-C(1)	1.998(9)
Re(1)-C(2)	2.023(10)
Re(1)-N(3)	2.161(6)
Re(1)-N(1)	2.176(6)
Cl(1)-C(8)	1.717(6)
F(1)-C(11)	1.310(10)
F(2)-C(11)	1.324(10)
F(3)-C(11)	1.279(10)
F(4)-C(18)	1.306(10)
F(5)-C(18)	1.284(13)
F(6)-C(18)	1.338(11)
O(1)-C(1)	1.138(11)
O(2)-C(2)	1.096(11)
O(3)-C(3)	1.167(9)
O(4)-C(4)	1.159(9)
N(1)-N(2)	1.318(8)
N(1)-C(12)	1.402(8)
N(2)-N(3)	1.306(8)
N(3)-C(5)	1.417(8)
C(5)-C(10)	1.390(10)
C(5)-C(6)	1.397(9)
C(6)-C(7)	1.383(9)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.378(9)
C(7)-C(11)	1.516(10)
C(8)-C(9)	1.401(10)
C(9)-C(10)	1.380(9)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-H(10)	0.9300
C(12)-C(17)	1.391(9)
C(12)-C(13)	1.417(10)

C(13)-C(14)	1.398(10)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.379(11)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.378(11)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.406(9)
C(16)-C(18)	1.477(11)
C(17)-H(17)	0.9300

C(4)-Re(1)-C(3)	89.6(4)
C(4)-Re(1)-C(1)	89.3(3)
C(3)-Re(1)-C(1)	91.5(3)
C(4)-Re(1)-C(2)	89.9(3)
C(3)-Re(1)-C(2)	88.2(3)
C(1)-Re(1)-C(2)	179.2(3)
C(4)-Re(1)-N(3)	164.1(3)
C(3)-Re(1)-N(3)	106.2(3)
C(1)-Re(1)-N(3)	89.5(2)
C(2)-Re(1)-N(3)	91.4(3)
C(4)-Re(1)-N(1)	107.1(3)
C(3)-Re(1)-N(1)	163.3(3)
C(1)-Re(1)-N(1)	88.9(2)
C(2)-Re(1)-N(1)	91.6(2)
N(3)-Re(1)-N(1)	57.1(2)
N(2)-N(1)-C(12)	117.6(6)
N(2)-N(1)-Re(1)	98.8(4)
C(12)-N(1)-Re(1)	143.6(5)
N(3)-N(2)-N(1)	104.2(6)
N(2)-N(3)-C(5)	116.4(6)
N(2)-N(3)-Re(1)	99.9(4)
C(5)-N(3)-Re(1)	143.6(5)
O(1)-C(1)-Re(1)	176.2(8)
O(2)-C(2)-Re(1)	177.1(7)
O(3)-C(3)-Re(1)	178.1(8)
O(4)-C(4)-Re(1)	177.6(8)

C(10)-C(5)-C(6)	119.1(6)
C(10)-C(5)-N(3)	123.0(6)
C(6)-C(5)-N(3)	117.8(6)
C(7)-C(6)-C(5)	120.4(6)
C(7)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(8)-C(7)-C(6)	120.7(6)
C(8)-C(7)-C(11)	122.3(6)
C(6)-C(7)-C(11)	117.0(6)
C(7)-C(8)-C(9)	119.1(6)
C(7)-C(8)-Cl(1)	121.9(5)
C(9)-C(8)-Cl(1)	119.1(6)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(7)
C(10)-C(9)-H(9)	119.7
C(8)-C(9)-H(9)	119.7
C(9)-C(10)-C(5)	120.2(6)
C(9)-C(10)-H(10)	119.9
C(5)-C(10)-H(10)	119.9
F(3)-C(11)-F(1)	107.6(9)
F(3)-C(11)-F(2)	107.2(7)
F(1)-C(11)-F(2)	101.0(8)
F(3)-C(11)-C(7)	114.9(7)
F(1)-C(11)-C(7)	112.5(6)
F(2)-C(11)-C(7)	112.5(8)
C(17)-C(12)-N(1)	117.8(7)
C(17)-C(12)-C(13)	120.4(6)
N(1)-C(12)-C(13)	121.8(6)
C(14)-C(13)-C(12)	117.5(7)
C(14)-C(13)-H(13)	121.3
C(12)-C(13)-H(13)	121.3
C(15)-C(14)-C(13)	122.8(8)
C(15)-C(14)-H(14)	118.6
C(13)-C(14)-H(14)	118.6
C(16)-C(15)-C(14)	118.8(7)
C(16)-C(15)-H(15)	120.6
C(14)-C(15)-H(15)	120.6

C(15)-C(16)-C(17)	121.1(7)
C(15)-C(16)-C(18)	120.2(7)
C(17)-C(16)-C(18)	118.7(8)
C(12)-C(17)-C(16)	119.4(7)
C(12)-C(17)-H(17)	120.3
C(16)-C(17)-H(17)	120.3
F(5)-C(18)-F(4)	109.1(10)
F(5)-C(18)-F(6)	106.8(10)
F(4)-C(18)-F(6)	102.7(8)
F(5)-C(18)-C(16)	113.4(7)
F(4)-C(18)-C(16)	112.2(8)
F(6)-C(18)-C(16)	112.0(9)

Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃] (7).

Identification code	ab-02abscor	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ Cl F ₆ N ₄ O ₃ Re	
Formula weight	740.11	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Fdd2	
Unit cell dimensions	a = 39.0047(15) Å	α = 90°.
	b = 37.5746(14) Å	β = 90°.
	c = 8.5090(3) Å	γ = 90°.
Volume	12470.7(8) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.577 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.047 mm ⁻¹	
F(000)	5760	
Crystal size	0.392 x 0.216 x 0.166 mm ³	
Theta range for data collection	2.912 to 27.092°.	
Index ranges	-50 ≤ h ≤ 50, -48 ≤ k ≤ 48, -10 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	32749	
Independent reflections	6851 [R(int) = 0.0355]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.558 and 0.351	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6851 / 52 / 362	
Goodness-of-fit on F ²	1.135	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0966	
R indices (all data)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.1001	
Absolute structure parameter	-0.024(6)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.164 and -0.473 e.Å ⁻³	

En la estructura cristalina del compuesto **7**, el catión [HNEt₃]⁺ tiene un grupo etilo desordenado sobre dos posiciones, C20/C21 y C22/C23, con factores de ocupación de 0.46(2) y 0.54(2), respectivamente. Debido a

este desorden, la geometría del catión fue restringida (modelo de enlaces rígidos [1]). Por otra parte, la red cristalina contiene zonas desocupadas, correspondiente a 7% del volumen de la celda. El refinamiento mejoró de manera significativa al modelizar moléculas de agua desordenadas incluidas en estas zonas: usando el programa *Squeeze* [2], se encontró un total de 111 electrones para el disolvente desordenado en una celda unidad, correspondiente a 0.7 molécula de agua para cada complejo en el cristal. Una fórmula aproximada del hidrato es entonces $[C_6H_{16}N]^+[ReC_{17}H_8N_3O_3F_6Cl]^- \cdot 0.7H_2O$.

[1] Thorn A., Dittrich B., & Sheldrick G. M. (2012). *Acta Cryst.* **A68**, 448-451.

[2] Spek, A. L. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 9-18.

**Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Et₃NH][ReCl(2-CF₃-C₆H₄NNNC₆H₄-2-CF₃)(CO)₃]
(7).**

Re(1)-C(3)	1.885(11)
Re(1)-C(1)	1.913(11)
Re(1)-C(2)	1.923(11)
Re(1)-N(3)	2.190(7)
Re(1)-N(1)	2.198(7)
Re(1)-Cl(1)	2.485(2)
F(1)-C(10)	1.289(15)
F(2)-C(10)	1.313(16)
F(3)-C(10)	1.313(12)
F(4)-C(17)	1.299(17)
F(5)-C(17)	1.332(13)
F(6)-C(17)	1.341(17)
O(1)-C(1)	1.136(14)
O(2)-C(2)	1.113(14)
O(3)-C(3)	1.133(14)
N(1)-N(2)	1.326(10)
N(1)-C(11)	1.430(11)
N(2)-N(3)	1.313(9)
N(3)-C(4)	1.410(11)
C(4)-C(9)	1.400(13)
C(4)-C(5)	1.403(15)
C(5)-C(6)	1.409(16)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(7)	1.344(19)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.363(18)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.398(15)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.524(15)
C(11)-C(16)	1.381(12)
C(11)-C(12)	1.410(13)
C(12)-C(13)	1.384(15)

C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.353(17)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.423(17)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.389(14)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.497(14)
N(4)-C(22)	1.52(2)
N(4)-C(20)	1.522(17)
N(4)-C(24)	1.531(15)
N(4)-C(18)	1.536(18)
N(4)-H(4A)	0.8999
N(4)-H(4B)	0.9002
C(18)-C(19)	1.53(2)
C(18)-H(18A)	0.9700
C(18)-H(18B)	0.9700
C(19)-H(19A)	0.9600
C(19)-H(19B)	0.9600
C(19)-H(19C)	0.9600
C(20)-C(21)	1.53(3)
C(20)-H(20A)	0.9700
C(20)-H(20B)	0.9700
C(21)-H(21A)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600
C(22)-C(23)	1.60(3)
C(22)-H(22A)	0.9700
C(22)-H(22B)	0.9700
C(23)-H(23A)	0.9600
C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600
C(24)-C(25)	1.51(2)
C(24)-H(24A)	0.9700
C(24)-H(24B)	0.9700
C(25)-H(25A)	0.9600

C(25)-H(25B)	0.9600
C(25)-H(25C)	0.9600
C(3)-Re(1)-C(1)	87.1(5)
C(3)-Re(1)-C(2)	88.0(5)
C(1)-Re(1)-C(2)	87.8(5)
C(3)-Re(1)-N(3)	96.5(4)
C(1)-Re(1)-N(3)	163.8(4)
C(2)-Re(1)-N(3)	108.1(4)
C(3)-Re(1)-N(1)	96.4(4)
C(1)-Re(1)-N(1)	106.7(4)
C(2)-Re(1)-N(1)	165.0(4)
N(3)-Re(1)-N(1)	57.3(2)
C(3)-Re(1)-Cl(1)	179.2(4)
C(1)-Re(1)-Cl(1)	93.5(4)
C(2)-Re(1)-Cl(1)	92.5(3)
N(3)-Re(1)-Cl(1)	82.7(2)
N(1)-Re(1)-Cl(1)	83.01(19)
N(2)-N(1)-C(11)	111.9(7)
N(2)-N(1)-Re(1)	97.6(5)
C(11)-N(1)-Re(1)	146.6(6)
N(3)-N(2)-N(1)	105.6(7)
N(2)-N(3)-C(4)	111.8(7)
N(2)-N(3)-Re(1)	98.4(5)
C(4)-N(3)-Re(1)	145.0(6)
O(1)-C(1)-Re(1)	179.2(12)
O(2)-C(2)-Re(1)	176.7(13)
O(3)-C(3)-Re(1)	177.9(12)
C(9)-C(4)-C(5)	118.1(9)
C(9)-C(4)-N(3)	122.9(9)
C(5)-C(4)-N(3)	119.0(8)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(10)
C(4)-C(5)-H(5)	120.1
C(6)-C(5)-H(5)	120.1
C(7)-C(6)-C(5)	120.9(12)
C(7)-C(6)-H(6)	119.5

C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(6)-C(7)-C(8)	120.2(11)
C(6)-C(7)-H(7)	119.9
C(8)-C(7)-H(7)	119.9
C(7)-C(8)-C(9)	121.1(10)
C(7)-C(8)-H(8)	119.4
C(9)-C(8)-H(8)	119.4
C(8)-C(9)-C(4)	119.7(10)
C(8)-C(9)-C(10)	118.4(9)
C(4)-C(9)-C(10)	121.8(9)
F(1)-C(10)-F(2)	102.1(12)
F(1)-C(10)-F(3)	110.2(10)
F(2)-C(10)-F(3)	107.1(11)
F(1)-C(10)-C(9)	113.2(10)
F(2)-C(10)-C(9)	113.0(10)
F(3)-C(10)-C(9)	110.8(11)
C(16)-C(11)-C(12)	120.0(8)
C(16)-C(11)-N(1)	122.2(8)
C(12)-C(11)-N(1)	117.8(8)
C(13)-C(12)-C(11)	119.2(10)
C(13)-C(12)-H(12)	120.4
C(11)-C(12)-H(12)	120.4
C(14)-C(13)-C(12)	121.1(12)
C(14)-C(13)-H(13)	119.4
C(12)-C(13)-H(13)	119.4
C(13)-C(14)-C(15)	120.5(11)
C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(15)-C(14)-H(14)	119.7
C(16)-C(15)-C(14)	118.6(10)
C(16)-C(15)-H(15)	120.7
C(14)-C(15)-H(15)	120.7
C(11)-C(16)-C(15)	120.6(9)
C(11)-C(16)-C(17)	122.0(9)
C(15)-C(16)-C(17)	117.4(9)
F(4)-C(17)-F(5)	110.3(11)
F(4)-C(17)-F(6)	105.7(12)

F(5)-C(17)-F(6)	103.5(12)
F(4)-C(17)-C(16)	114.2(11)
F(5)-C(17)-C(16)	111.8(10)
F(6)-C(17)-C(16)	110.6(11)
C(22)-N(4)-C(24)	114.4(16)
C(20)-N(4)-C(24)	104.1(9)
C(22)-N(4)-C(18)	108.0(12)
C(20)-N(4)-C(18)	108.6(15)
C(24)-N(4)-C(18)	108.2(12)
C(20)-N(4)-H(4A)	112.1
C(24)-N(4)-H(4A)	112.2
C(18)-N(4)-H(4A)	111.2
C(22)-N(4)-H(4B)	109.8
C(24)-N(4)-H(4B)	107.7
C(18)-N(4)-H(4B)	108.6
C(19)-C(18)-N(4)	117.5(12)
C(19)-C(18)-H(18A)	107.9
N(4)-C(18)-H(18A)	107.9
C(19)-C(18)-H(18B)	107.9
N(4)-C(18)-H(18B)	107.9
H(18A)-C(18)-H(18B)	107.2
C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(4)-C(20)-C(21)	114.3(13)
N(4)-C(20)-H(20A)	108.7
C(21)-C(20)-H(20A)	108.7
N(4)-C(20)-H(20B)	108.7
C(21)-C(20)-H(20B)	108.7
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.6
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5

C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
N(4)-C(22)-C(23)	112.5(16)
N(4)-C(22)-H(22A)	109.1
C(23)-C(22)-H(22A)	109.1
N(4)-C(22)-H(22B)	109.1
C(23)-C(22)-H(22B)	109.1
H(22A)-C(22)-H(22B)	107.8
C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(22)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(25)-C(24)-N(4)	115.1(12)
C(25)-C(24)-H(24A)	108.5
N(4)-C(24)-H(24A)	108.5
C(25)-C(24)-H(24B)	108.5
N(4)-C(24)-H(24B)	108.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.5
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5

Datos del cristal y refinamiento de la estructura para [Et₃NCH₂Cl][Re(F₅C₆NNNC₆F₅-κ²-N1,N3)(F₅C₆NNNC₆F₅-κ¹-N3)(CO)₃] (9).

Identification code	Re-F5ab	
Empirical formula	C ₃₄ H ₁₇ Cl F ₂₀ N ₇ O ₃ Re	
Formula weight	1173.19	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 12.8575(3) Å	α = 90°.
	b = 18.5368(4) Å	β = 101.450(3)°.
	c = 17.1035(5) Å	γ = 90°.
Volume	3995.27(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.950 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.248 mm ⁻¹	
F(000)	2264	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	3.115 to 25.024°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	79886	
Independent reflections	7040 [R(int) = 0.1785]	
Completeness to theta = 25.024°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7040 / 0 / 598	
Goodness-of-fit on F ²	1.082	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1423	
R indices (all data)	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1539	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.579 and -2.302 e.Å ⁻³	

Los datos de difracción para este cristal son de calidad limitada ($R_{\text{int}} = 17.85\%$), sin embargo, se obtuvo la estructura para el compuesto, con dos ligantes triazenuros, uno bidentado y el otro monodentado, generando la geometría de coordinación octaédrica esperada para Re(I). El complejo catiónico parece ser balanceado por un anión formado con participación del disolvente.

Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Et₃NCH₂Cl][Re(F₅C₆NNNC₆F₅-κ²-N1,N3)(F₅C₆NNNC₆F₅-κ¹-N3)(CO)₃] (9).

Re(1)-C(2)	1.911(8)
Re(1)-C(1)	1.915(8)
Re(1)-C(3)	1.927(8)
Re(1)-N(1)	2.180(5)
Re(1)-N(3)	2.205(5)
Re(1)-N(4)	2.222(5)
F(5)-C(5)	1.341(9)
F(6)-C(6)	1.348(9)
F(7)-C(7)	1.342(9)
F(8)-C(8)	1.339(10)
F(9)-C(9)	1.323(9)
F(11)-C(11)	1.340(11)
F(12)-C(12)	1.318(13)
F(13)-C(13)	1.349(11)
F(14)-C(14)	1.335(13)
F(15)-C(15)	1.340(12)
F(17)-C(17)	1.347(10)
F(18)-C(18)	1.347(10)
F(19)-C(19)	1.346(10)
F(20)-C(20)	1.340(10)
F(21)-C(21)	1.341(9)
F(23)-C(23)	1.345(8)
F(24)-C(24)	1.329(10)
F(25)-C(25)	1.341(9)
F(26)-C(26)	1.339(8)
F(27)-C(27)	1.334(9)
O(1)-C(1)	1.141(9)
O(2)-C(2)	1.136(9)
O(3)-C(3)	1.134(10)
N(1)-N(2)	1.318(7)
N(1)-C(4)	1.401(8)
N(2)-N(3)	1.319(7)
N(3)-C(10)	1.407(8)

N(4)-N(5)	1.324(8)
N(4)-C(16)	1.416(8)
N(5)-N(6)	1.293(8)
N(6)-C(22)	1.420(9)
C(4)-C(5)	1.380(10)
C(4)-C(9)	1.405(10)
C(5)-C(6)	1.389(11)
C(6)-C(7)	1.358(13)
C(7)-C(8)	1.361(13)
C(8)-C(9)	1.390(11)
C(10)-C(15)	1.363(11)
C(10)-C(11)	1.373(11)
C(11)-C(12)	1.394(12)
C(12)-C(13)	1.369(18)
C(13)-C(14)	1.339(19)
C(14)-C(15)	1.380(14)
C(16)-C(17)	1.381(10)
C(16)-C(21)	1.388(11)
C(17)-C(18)	1.383(11)
C(18)-C(19)	1.383(14)
C(19)-C(20)	1.357(13)
C(20)-C(21)	1.390(11)
C(22)-C(27)	1.383(9)
C(22)-C(23)	1.393(10)
C(23)-C(24)	1.405(11)
C(24)-C(25)	1.376(12)
C(25)-C(26)	1.354(13)
C(26)-C(27)	1.381(11)
Cl(1)-C(34)	1.718(11)
N(7)-C(34)	1.509(10)
N(7)-C(30)	1.513(11)
N(7)-C(32)	1.520(11)
N(7)-C(28)	1.522(10)
C(28)-C(29)	1.573(14)
C(28)-H(28A)	0.9700
C(28)-H(28B)	0.9700

C(29)-H(29A)	0.9600
C(29)-H(29B)	0.9600
C(29)-H(29C)	0.9600
C(30)-C(31)	1.564(15)
C(30)-H(30A)	0.9700
C(30)-H(30B)	0.9700
C(31)-H(31A)	0.9600
C(31)-H(31B)	0.9600
C(31)-H(31C)	0.9600
C(32)-C(33)	1.507(14)
C(32)-H(32A)	0.9700
C(32)-H(32B)	0.9700
C(33)-H(33A)	0.9600
C(33)-H(33B)	0.9600
C(33)-H(33C)	0.9600
C(34)-H(34A)	0.9700
C(34)-H(34B)	0.9700
C(2)-Re(1)-C(1)	86.5(3)
C(2)-Re(1)-C(3)	88.4(3)
C(1)-Re(1)-C(3)	86.9(4)
C(2)-Re(1)-N(1)	92.1(3)
C(1)-Re(1)-N(1)	165.9(3)
C(3)-Re(1)-N(1)	107.1(3)
C(2)-Re(1)-N(3)	92.9(3)
C(1)-Re(1)-N(3)	109.8(3)
C(3)-Re(1)-N(3)	163.3(3)
N(1)-Re(1)-N(3)	56.25(19)
C(2)-Re(1)-N(4)	174.4(3)
C(1)-Re(1)-N(4)	97.2(3)
C(3)-Re(1)-N(4)	95.9(3)
N(1)-Re(1)-N(4)	83.2(2)
N(3)-Re(1)-N(4)	81.9(2)
N(2)-N(1)-C(4)	116.4(5)
N(2)-N(1)-Re(1)	100.8(3)
C(4)-N(1)-Re(1)	141.5(4)

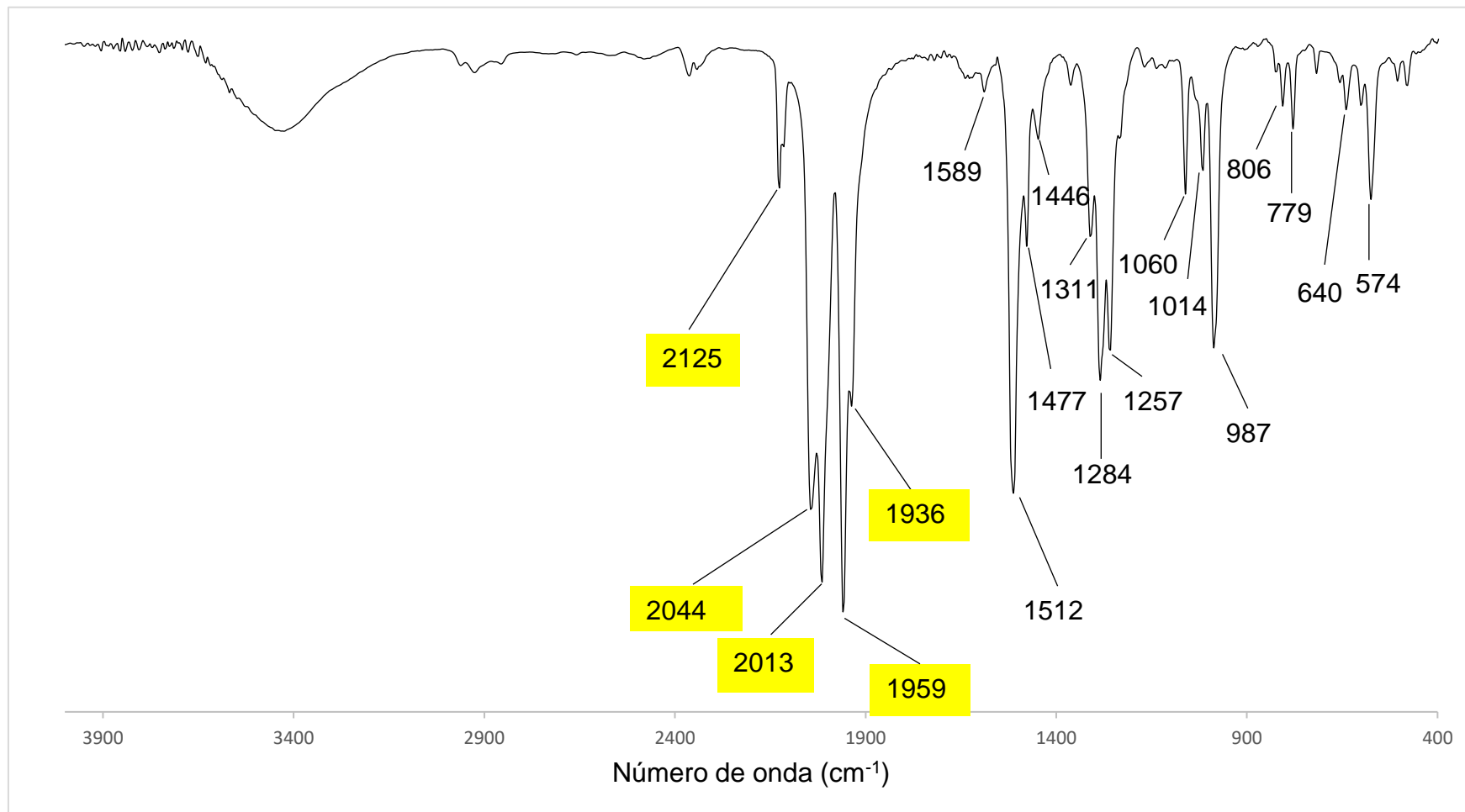
N(1)-N(2)-N(3)	103.3(5)
N(2)-N(3)-C(10)	115.9(5)
N(2)-N(3)-Re(1)	99.5(4)
C(10)-N(3)-Re(1)	144.1(4)
N(5)-N(4)-C(16)	110.3(5)
N(5)-N(4)-Re(1)	123.5(4)
C(16)-N(4)-Re(1)	121.6(4)
N(6)-N(5)-N(4)	112.1(5)
N(5)-N(6)-C(22)	112.1(6)
O(1)-C(1)-Re(1)	175.8(8)
O(2)-C(2)-Re(1)	178.9(8)
O(3)-C(3)-Re(1)	177.5(7)
C(5)-C(4)-N(1)	119.2(6)
C(5)-C(4)-C(9)	116.6(6)
N(1)-C(4)-C(9)	123.9(6)
F(5)-C(5)-C(4)	118.8(6)
F(5)-C(5)-C(6)	119.5(7)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(7)
F(6)-C(6)-C(7)	121.3(8)
F(6)-C(6)-C(5)	118.3(8)
C(7)-C(6)-C(5)	120.4(8)
F(7)-C(7)-C(6)	119.8(10)
F(7)-C(7)-C(8)	120.2(9)
C(6)-C(7)-C(8)	120.0(7)
F(8)-C(8)-C(7)	120.9(8)
F(8)-C(8)-C(9)	119.0(9)
C(7)-C(8)-C(9)	120.1(8)
F(9)-C(9)-C(8)	117.4(7)
F(9)-C(9)-C(4)	121.3(6)
C(8)-C(9)-C(4)	121.2(8)
C(15)-C(10)-C(11)	114.8(7)
C(15)-C(10)-N(3)	119.1(7)
C(11)-C(10)-N(3)	126.0(7)
F(11)-C(11)-C(10)	121.2(7)
F(11)-C(11)-C(12)	115.8(8)
C(10)-C(11)-C(12)	123.0(9)

F(12)-C(12)-C(13)	120.8(10)
F(12)-C(12)-C(11)	119.8(11)
C(13)-C(12)-C(11)	119.4(10)
C(14)-C(13)-F(13)	121.7(13)
C(14)-C(13)-C(12)	118.6(9)
F(13)-C(13)-C(12)	119.8(13)
F(14)-C(14)-C(13)	118.7(11)
F(14)-C(14)-C(15)	120.3(13)
C(13)-C(14)-C(15)	121.0(11)
F(15)-C(15)-C(10)	118.6(8)
F(15)-C(15)-C(14)	118.2(9)
C(10)-C(15)-C(14)	123.1(10)
C(17)-C(16)-C(21)	115.9(7)
C(17)-C(16)-N(4)	121.1(7)
C(21)-C(16)-N(4)	123.0(6)
F(17)-C(17)-C(16)	119.6(7)
F(17)-C(17)-C(18)	118.1(7)
C(16)-C(17)-C(18)	122.3(8)
F(18)-C(18)-C(19)	120.8(8)
F(18)-C(18)-C(17)	119.4(9)
C(19)-C(18)-C(17)	119.9(8)
F(19)-C(19)-C(20)	121.4(10)
F(19)-C(19)-C(18)	118.9(9)
C(20)-C(19)-C(18)	119.7(8)
F(20)-C(20)-C(19)	120.2(8)
F(20)-C(20)-C(21)	120.3(8)
C(19)-C(20)-C(21)	119.5(8)
F(21)-C(21)-C(16)	120.9(6)
F(21)-C(21)-C(20)	116.3(7)
C(16)-C(21)-C(20)	122.8(7)
C(27)-C(22)-C(23)	116.0(6)
C(27)-C(22)-N(6)	115.9(6)
C(23)-C(22)-N(6)	127.7(6)
F(23)-C(23)-C(22)	122.5(6)
F(23)-C(23)-C(24)	115.6(7)
C(22)-C(23)-C(24)	121.8(7)

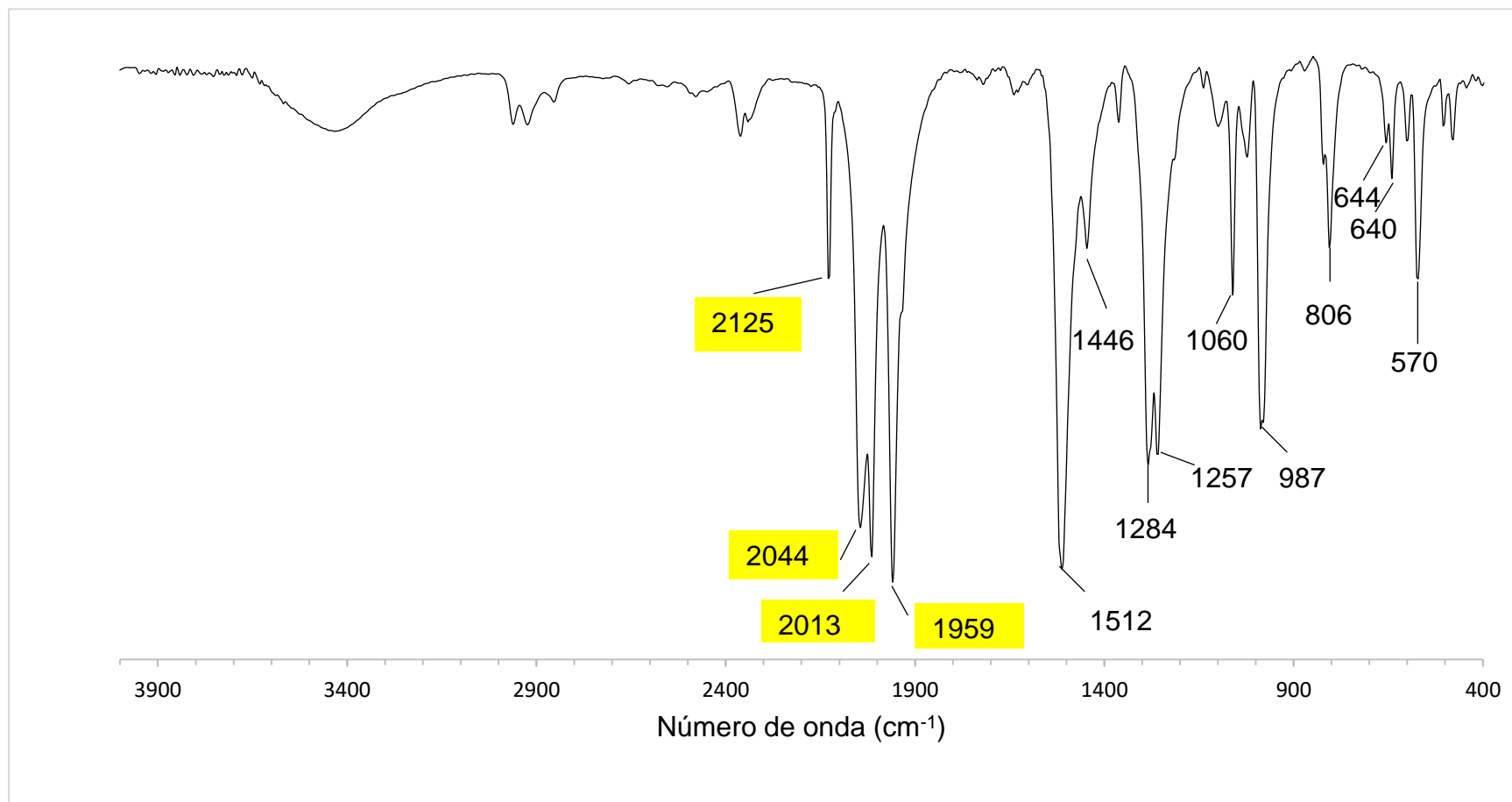
F(24)-C(24)-C(25)	121.7(8)
F(24)-C(24)-C(23)	119.0(8)
C(25)-C(24)-C(23)	119.3(8)
F(25)-C(25)-C(26)	121.5(8)
F(25)-C(25)-C(24)	118.6(9)
C(26)-C(25)-C(24)	119.9(7)
F(26)-C(26)-C(25)	118.8(7)
F(26)-C(26)-C(27)	120.8(8)
C(25)-C(26)-C(27)	120.3(7)
F(27)-C(27)-C(26)	117.5(7)
F(27)-C(27)-C(22)	119.8(6)
C(26)-C(27)-C(22)	122.7(7)
C(34)-N(7)-C(30)	110.8(7)
C(34)-N(7)-C(32)	110.2(7)
C(30)-N(7)-C(32)	107.9(7)
C(34)-N(7)-C(28)	105.5(7)
C(30)-N(7)-C(28)	111.3(7)
C(32)-N(7)-C(28)	111.1(7)
N(7)-C(28)-C(29)	113.9(8)
N(7)-C(28)-H(28A)	108.8
C(29)-C(28)-H(28A)	108.8
N(7)-C(28)-H(28B)	108.8
C(29)-C(28)-H(28B)	108.8
H(28A)-C(28)-H(28B)	107.7
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5
C(28)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(28)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
N(7)-C(30)-C(31)	113.8(8)
N(7)-C(30)-H(30A)	108.8
C(31)-C(30)-H(30A)	108.8
N(7)-C(30)-H(30B)	108.8
C(31)-C(30)-H(30B)	108.8
H(30A)-C(30)-H(30B)	107.7

C(30)-C(31)-H(31A)	109.5
C(30)-C(31)-H(31B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(30)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(33)-C(32)-N(7)	117.5(8)
C(33)-C(32)-H(32A)	107.9
N(7)-C(32)-H(32A)	107.9
C(33)-C(32)-H(32B)	107.9
N(7)-C(32)-H(32B)	107.9
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.2
C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(32)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
N(7)-C(34)-Cl(1)	113.5(6)
N(7)-C(34)-H(34A)	108.9
Cl(1)-C(34)-H(34A)	108.9
N(7)-C(34)-H(34B)	108.9
Cl(1)-C(34)-H(34B)	108.9
H(34A)-C(34)-H(34B)	107.7

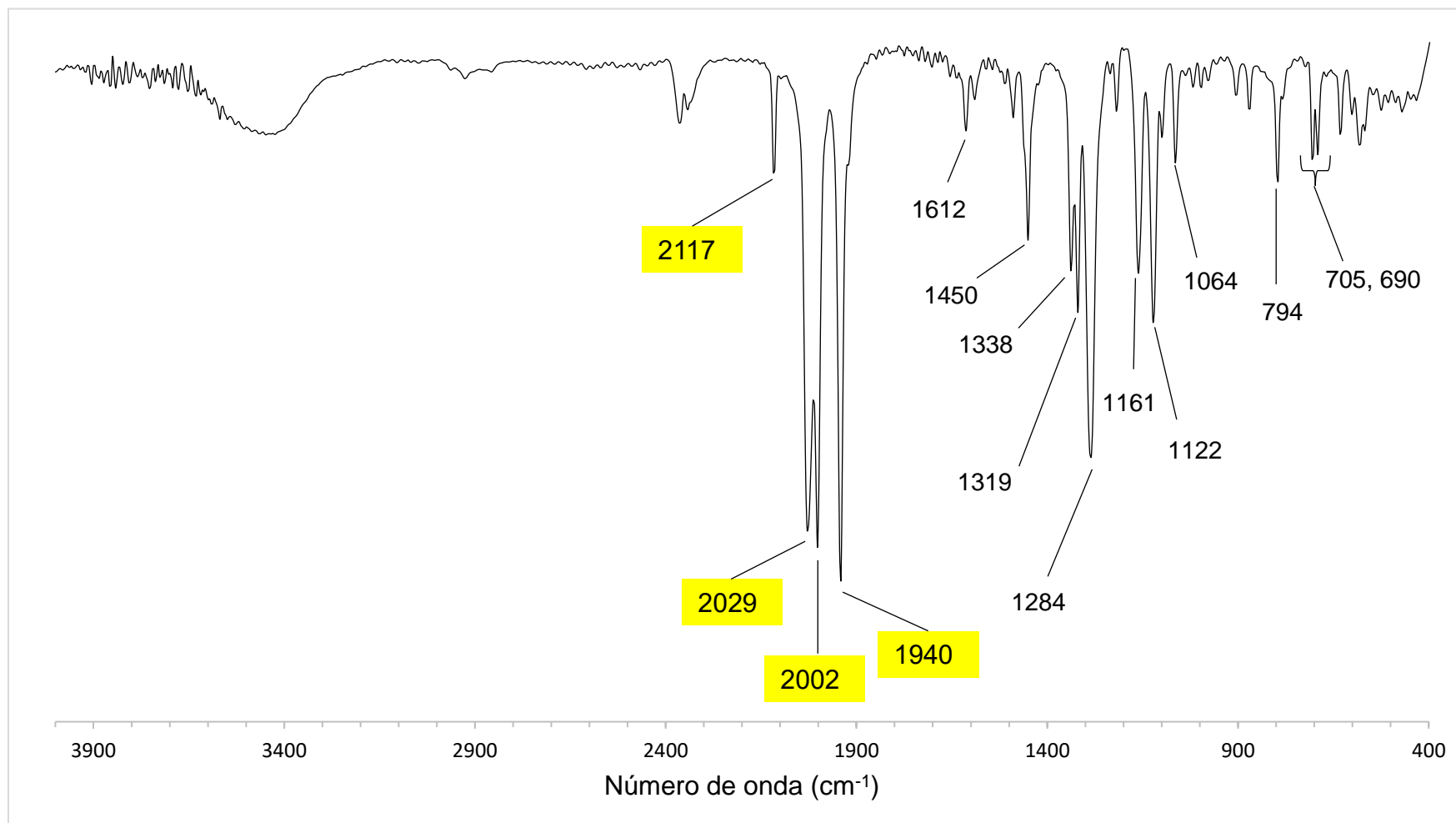
Espectro IR de $[\text{Re}(\text{2,6-F}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-F}_2)(\text{CO})_4]$ **1** en pastilla de KBr.



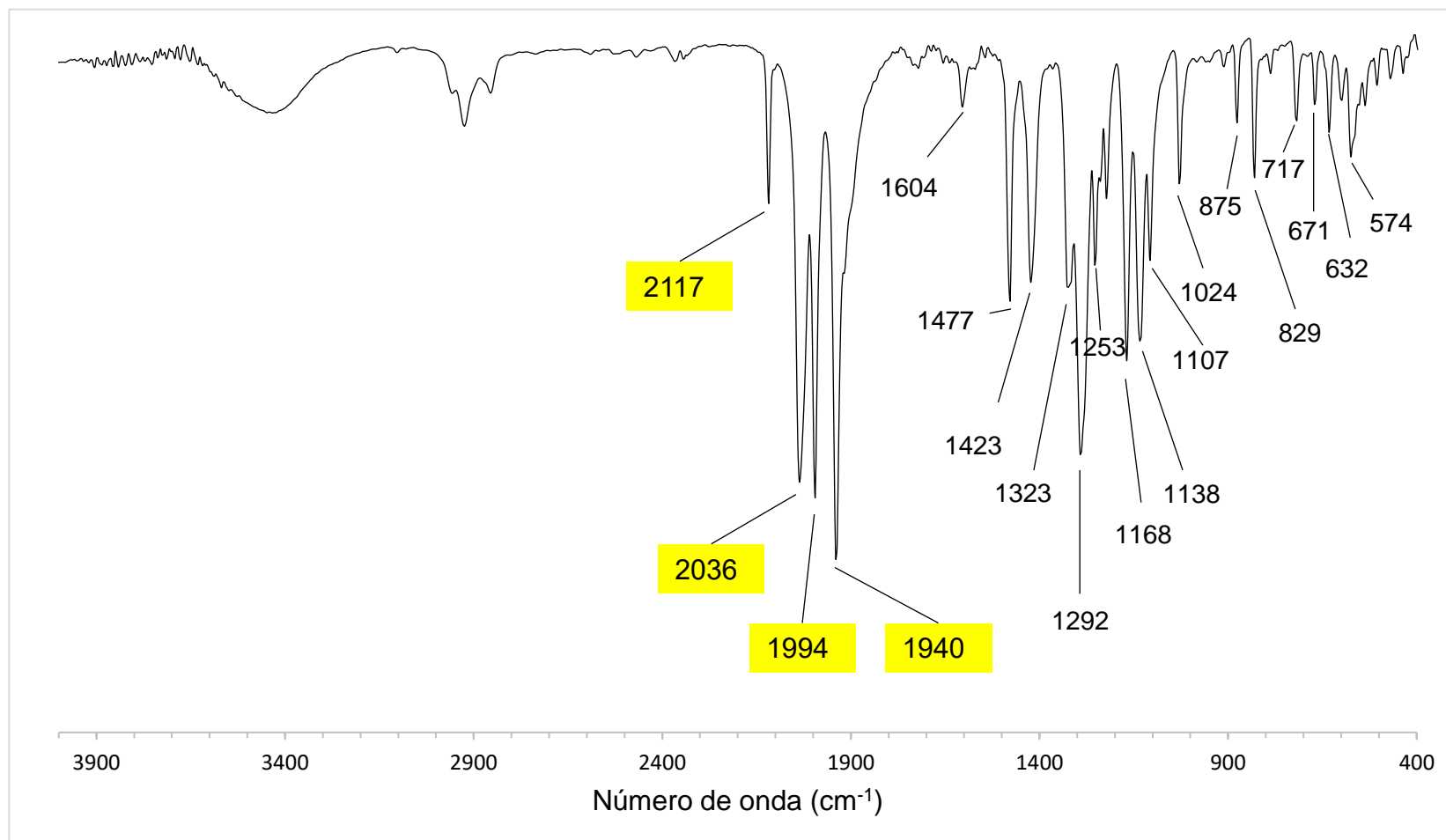
Espectro IR de $[\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4] \mathbf{2}$ en pastilla de KBr.



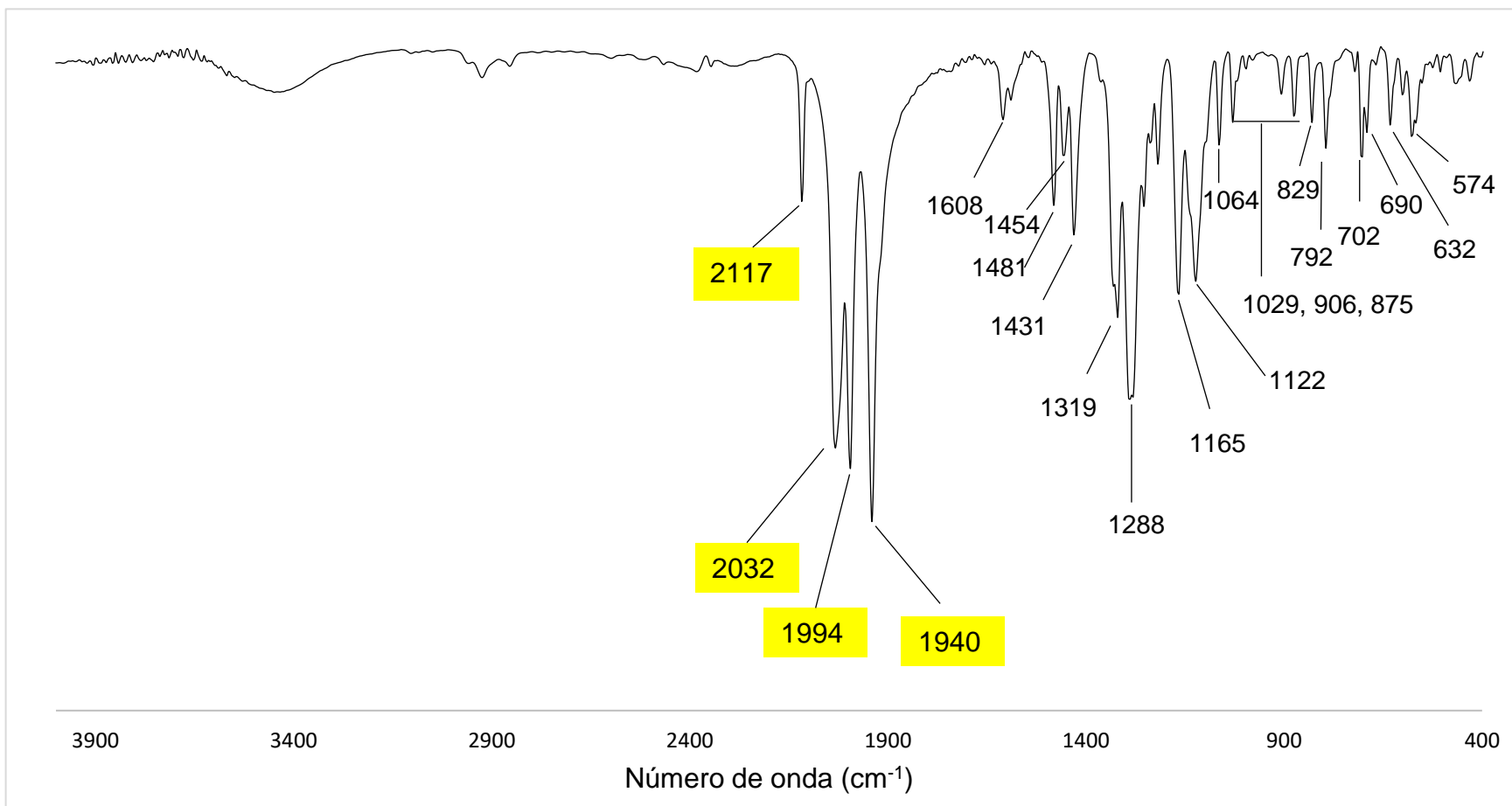
Espectro IR de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **3** en pastilla de KBr.



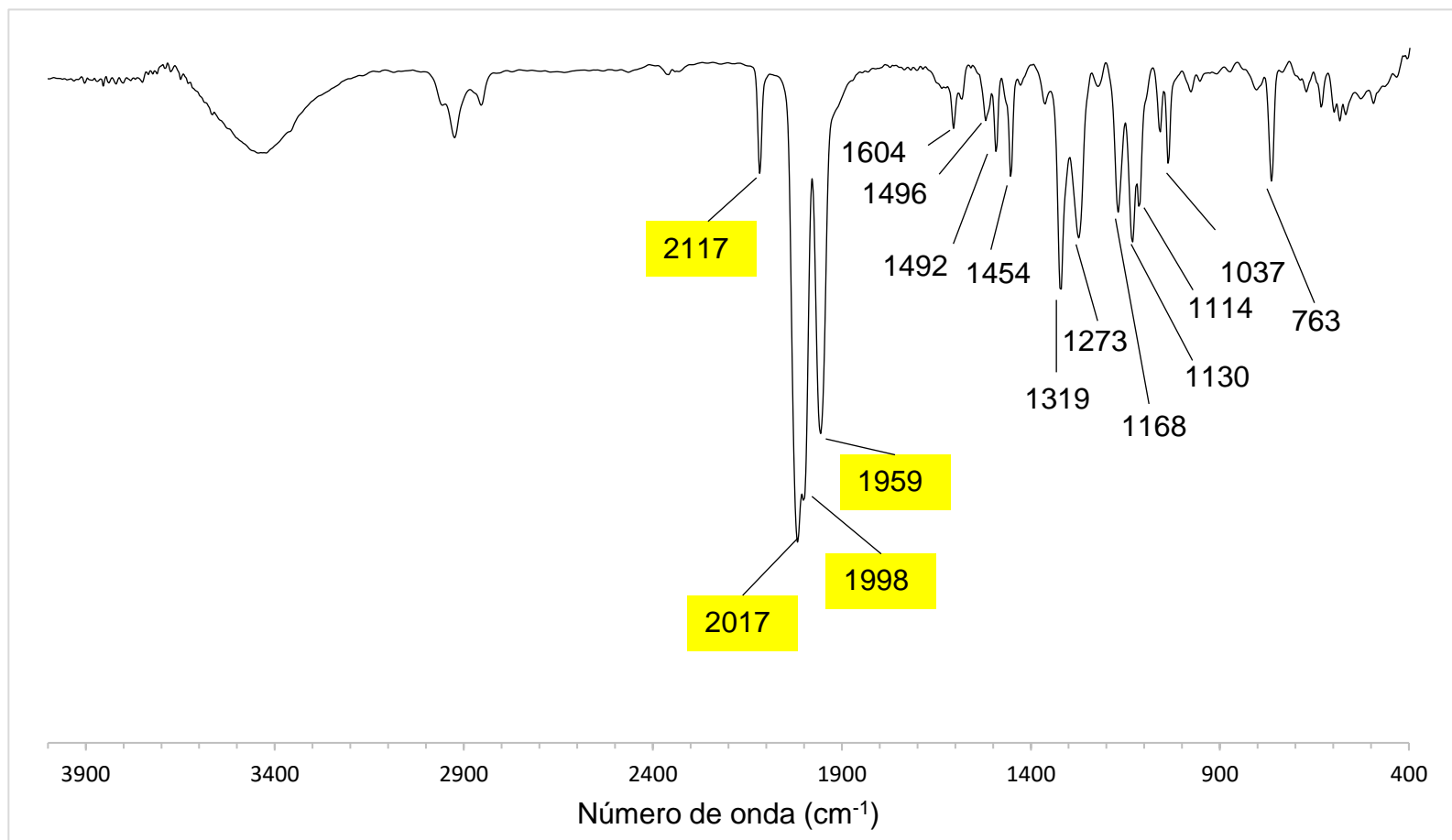
Espectro IR de $[\text{Re}(\text{4-Cl-3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **4** en pastilla de KBr.



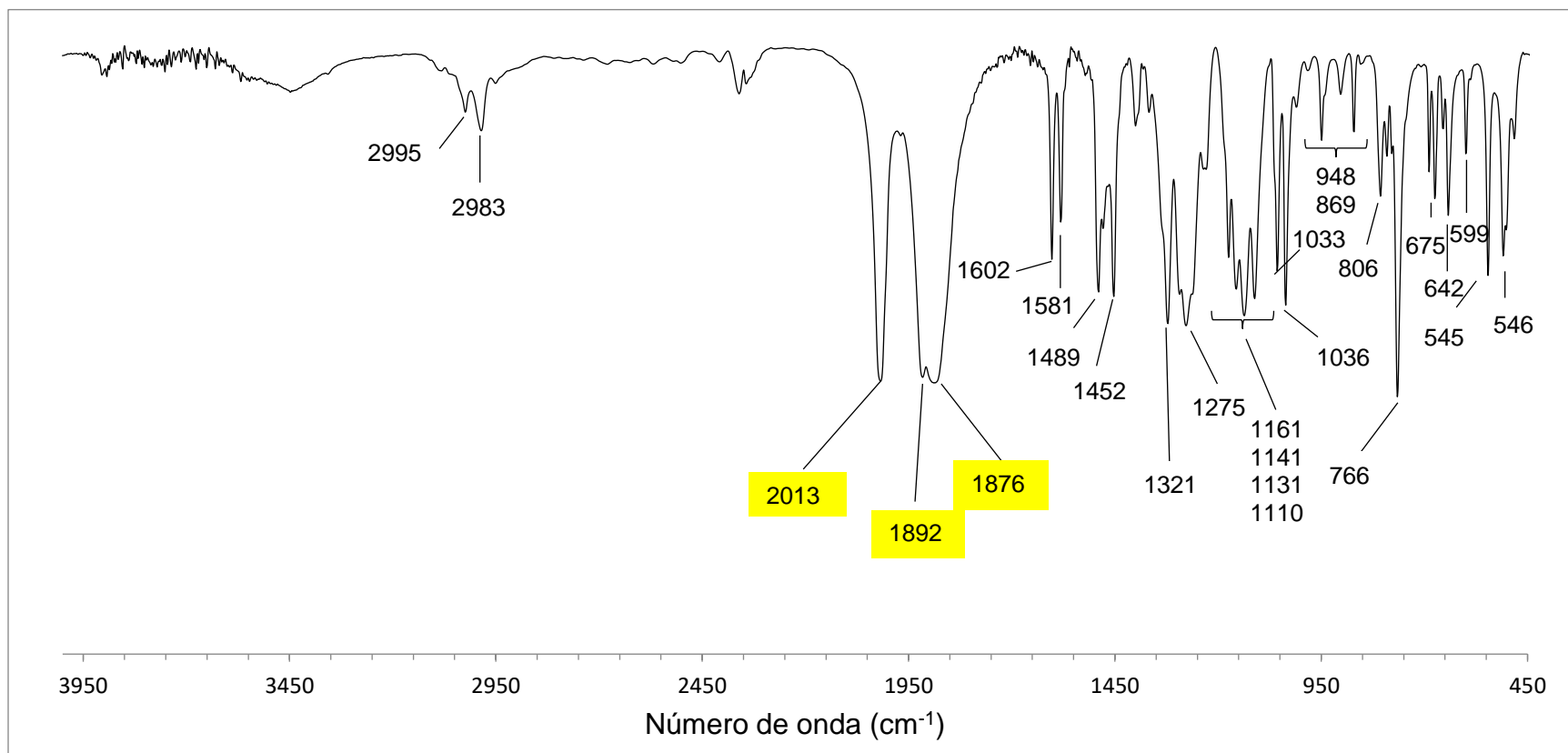
Espectro IR de $[\text{Re}(\text{3-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_3\text{-3-CF}_3\text{-4-Cl})(\text{CO})_4]$ **5** en pastilla de KBr.



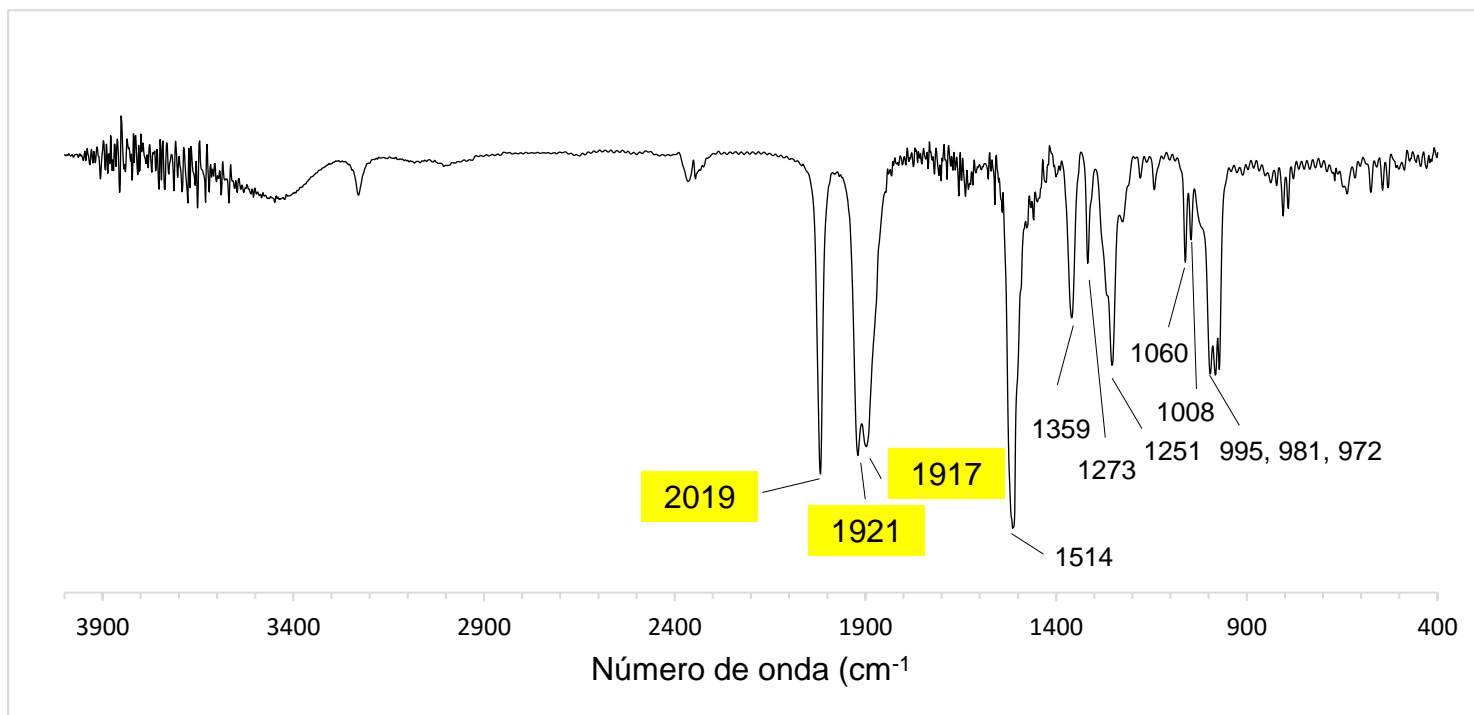
Espectro IR de $[\text{Re}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_4]$ **6** en pastilla de KBr.



Espectro IR de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{2-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3)(\text{CO})_3]$ 7 en pastilla de KBr.



Espectro IR de $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{ReCl}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$ **8** en pastilla de KBr.



Espectro IR de $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Cl}][\text{Re}(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^2\text{-N1,N3})(\text{F}_5\text{C}_6\text{NNNC}_6\text{F}_5\text{-}\kappa^1\text{-N3})(\text{CO})_3]$ **9** en pastilla de KBr.

