

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

REACCIONES DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE
PT (IV) MONONUCLEARES Y DE RH (II) DINUCLEARES.
ASPECTOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS

JULIO ESTEBAN MORENO

UNIVERSITAT DE VALENCIA
Servei de Publicacions
2006

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 20 de Octubre de 2006 davant un tribunal format per:

- D. Eduardo Peris Fajarnés
- D. Manuel García Basallote
- D. Gabriel González Ferrer
- D^a. M^a Carmen Ramirez de Arellano Sánchez
- D^a. Mercedes Sanaú Torrecilla

Va ser dirigida per:

D. Pascual Lahuerta Peña

D. Manuel Martínez López

©Copyright: Servei de Publicacions
Julio Esteban Moreno

Depòsit legal:

I.S.B.N.:978-84-370-6629-5

Edita: Universitat de València
Servei de Publicacions
C/ Artes Gráficas, 13 bajo
46010 València
Spain
Telèfon: 963864115



**REACCIONES DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS
DE Pt(IV) MONONUCLEARES
Y DE Rh(II) DINUCLEARES.
ASPECTOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS.**

**Memoria presentada en el
Departament de Química Inorgànica
de la *Universitat de València*,
por Julio Esteban Moreno,
para optar al grado de Doctor en Química**

Valencia, Mayo 2006



Pascual Lahuerta Peña, Catedrático del *Departament de Química Inorgànica* de la *Facultat de Químiques* de la *Universitat de València* y **Manuel Martínez López**, Catedrático del *Departament de Química Inorgànica* de la *Facultat de Química* de la *Universitat de Barcelona*,

CERTIFICAN: Que el trabajo “**REACCIONES DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Pt(IV) MONONUCLEARES Y DE Rh(II) DINUCLEARES. ASPECTOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS.**”, que presenta Julio Esteban Moreno, para optar al grado de Doctor en Química, ha sido realizado bajo su dirección en los laboratorios de los grupos de *Química Organometàlica* del *Departament de Química Inorgànica* de la *Universitat de València* y de *Mecanismes de Reacció* del *Departament de Química Inorgànica* de la *Universitat de Barcelona*.



Pascual Lahuerta Peña

Manuel Martínez López



SUMARIO

En este texto se presenta un resumen del trabajo experimental realizado por Julio Esteban Moreno bajo la dirección de **Pascual Lahuerta Peña** y **Manuel Martínez López**, Catedráticos ambos del *Departament de Química Inorgànica* de la *Facultat de Química* de la *Universitat de Valencia* y *Universitat de Barcelona*, respectivamente.

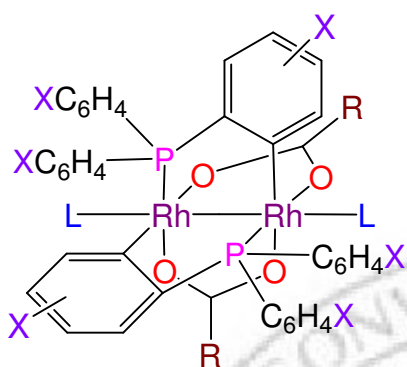
Dicho trabajo se puede agrupar en dos bloques diferenciados, la Química de los compuestos de Pt (IV) (Capítulo I) y Química de los compuestos dinucleares de Rh (II) (Capítulo II-V). En el primer caso se han llevado a cabo estudios Cinético-Mecanísticos de reacciones de sustitución de ligandos coordinados, en función de la temperatura, de la presión, del disolvente y de las características estéricas y electrónicas de los ligandos tanto entrante como saliente. Las técnicas Cinéticas utilizadas para llevar a cabo estos trabajos también serán aplicadas al estudio del comportamiento en disolución de compuestos dinucleares de Rh (II), así como la utilización de técnicas espectroscópicas para la determinación de constantes de equilibrio. De igual forma, la espectroscopia de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{19}F constituye otra herramienta de común utilización en todo este trabajo.

En último término, en la Química de compuestos de Rh(II) se llevó a cabo un estudio de los aspectos más relevantes de la estructura de estos compuestos en estado sólido. Para lo cual se utilizaron, tanto compuestos descritos previamente en la bibliografía como otros nuevos caracterizados mediante técnicas de difracción de R-X en este trabajo. El objetivo fundamental consistía en relacionar las propiedades de los ligandos enlazados con la disposición de las moléculas en el cristal.



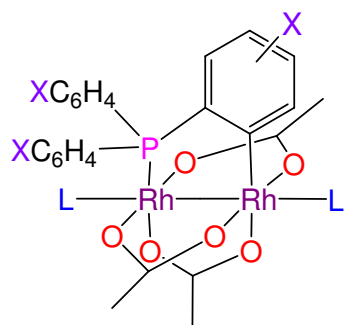
RESUMEN DE LA NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Rh(II) UTILIZADOS EN ESTA TESIS DOCTORAL

Compuestos dinucleares de Rh(II) bisciclometalados



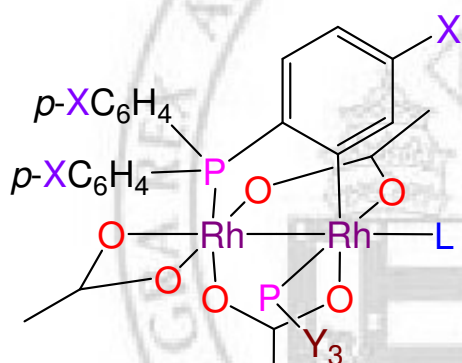
X	R	L	Compuesto
H	CMe ₃	H ₂ O, py, AcOH	1/L
	Me	H ₂ O, Me ₃ CNC, 4-COMepy, 3-COMepy, 4- CF ₃ py, py, NH ₂ Ph, AcOH	2/L
	CF ₃	H ₂ O, Me-Im, 4-COMepy, 3-COMepy, py, CF ₃ COOH, AcOH	3/L
	CF ₃ (CF ₂) ₂	H ₂ O, py, AcOH	4/L
	CF ₃ (CF ₂) ₅	H ₂ O, py, AcOH	5/L
	CF ₃ (CF ₂) ₁₀	H ₂ O, py, AcOH	6/L
	Ph	H ₂ O, py, AcOH	7/L
	C ₆ F ₅	H ₂ O, py, AcOH	8/L
	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H ₂ O, py, AcOH	9/L
<i>p</i> -SiMe ₃	Me	H ₂ O, py, AcOH	10/L
<i>p</i> -MeO	Me	H ₂ O, py, NH ₂ Ph, AcOH	11/L
	CF ₃	H ₂ O, py, CF ₃ COOH	12/L
<i>p</i> -Me	Me	H ₂ O, 4- CF ₃ py, py, AcOH	13/L
<i>p</i> -F	Me	H ₂ O, 4- CF ₃ py, py, AcOH	14/L
	CF ₃	H ₂ O, py, CF ₃ COOH	15/L
<i>p</i> -CF ₃	Me	H ₂ O, py, AcOH	16/L
<i>p</i> -MeO, H	Me	AcOH	17/AcOH
<i>m</i> -Me	Me	H ₂ O, py, AcOH	18/L
<i>m</i> -CF ₃	Me	H ₂ O, py, AcOH	19/L

Compuestos dinucleares de Rh(II) monometalados



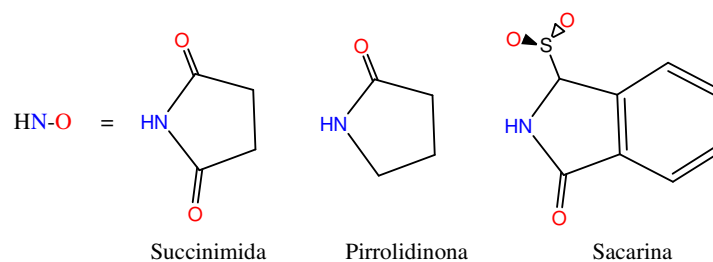
X	L	Compuesto
<i>p</i> -OMe	AcOH, H ₂ O, py	20/L
<i>p</i> -Me	AcOH, H ₂ O, py	21/L
H	AcOH, H ₂ O, py	22/L
<i>p</i> -F	AcOH, H ₂ O, py	23/L
<i>p</i> -CF ₃	AcOH, H ₂ O, py	24/L
<i>m</i> -Me	AcOH, H ₂ O, py	25/L
<i>m</i> -CF ₃	AcOH, H ₂ O, py	26/L

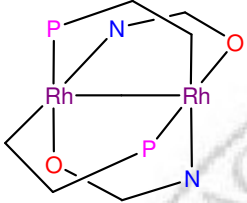
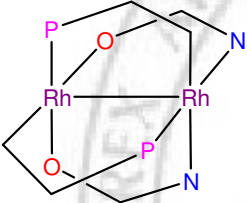
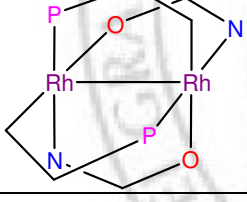
Compuestos dinucleares de Rh(II) con una fosfina en posición ecuatorial sin metalar



X	Y	L	Compuesto
OMe	Ph	H ₂ O, HAc	27
H	<i>p</i> -OMeC ₆ H ₄	H ₂ O, HAc	28
Me	Ph	H ₂ O, HAc	29
H	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	H ₂ O, HAc	30
H	Ph	H ₂ O, HAc	31
F	Ph	H ₂ O, HAc	32
H	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	H ₂ O, HAc	33
CF ₃	Ph	H ₂ O, HAc	34
H	<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	H ₂ O, HAc	35

Compuestos dinucleares de Rh(II) con Ligandos NO



	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 33%;">PC</th> <th style="width: 33%;">NO</th> <th style="width: 33%;">Compuesto</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">(C₆H₄)PPh₂</td> <td style="text-align: center;">Succinimida Pirrolidinona Sacarina</td> <td style="text-align: center;">1.suc 1.pi 1.sa</td> </tr> </tbody> </table>	PC	NO	Compuesto	(C ₆ H ₄)PPh ₂	Succinimida Pirrolidinona Sacarina	1.suc 1.pi 1.sa
PC	NO	Compuesto					
(C ₆ H ₄)PPh ₂	Succinimida Pirrolidinona Sacarina	1.suc 1.pi 1.sa					
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 33%;">PC</th> <th style="width: 33%;">NO</th> <th style="width: 33%;">Compuesto</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">(C₆H₄)PPh₂</td> <td style="text-align: center;">Succinimida Pirrolidinona Sacarina</td> <td style="text-align: center;">2.suc 2.pi 2.sa</td> </tr> </tbody> </table>	PC	NO	Compuesto	(C ₆ H ₄)PPh ₂	Succinimida Pirrolidinona Sacarina	2.suc 2.pi 2.sa
PC	NO	Compuesto					
(C ₆ H ₄)PPh ₂	Succinimida Pirrolidinona Sacarina	2.suc 2.pi 2.sa					
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 33%;">PC</th> <th style="width: 33%;">NO</th> <th style="width: 33%;">Compuesto</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">(C₆H₄)PPh₂</td> <td style="text-align: center;">Succinimida Pirrolidinona Sacarina</td> <td style="text-align: center;">3.suc 3.pi 3.sa</td> </tr> </tbody> </table>	PC	NO	Compuesto	(C ₆ H ₄)PPh ₂	Succinimida Pirrolidinona Sacarina	3.suc 3.pi 3.sa
PC	NO	Compuesto					
(C ₆ H ₄)PPh ₂	Succinimida Pirrolidinona Sacarina	3.suc 3.pi 3.sa					

Me-Im = metil-imidazol.



ÍNDICE

Capítulo I:		1
	Reacciones de sustitución en compuestos organometálicos de Pt(IV)	
Capítulo II:		51
	Determinación de constantes de equilibrio de reacciones de formación de aductos en compuestos dinucleares de Rh(II)	
Capítulo III:		97
	Caracterización Estructural de compuestos dinucleares de Rh(II)	
Capítulo IV:		123
	Estudio de la reacción de metalación de arilfosfinas en compuestos dinucleares de Rh(II)	
Capítulo V:		145
	Compuestos dinucleares de Rh(II) con ligandos N-O dadores	
Capítulo VI:		177
	Apéndice (CD adjunto)	



I REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Pt(IV)

I·1	INTRODUCCIÓN	3
	I·1·1 Mecanismos de las reacciones de sustitución	3
	I·1·2 Antecedentes, compuestos organometálicos de Pt(IV)	6
	I·1·3 Objetivos	7
I·2	ASPECTOS CINÉTICO-MECANÍSTICOS	9
	I·2·1 Parámetros cinéticos	9
	I·2·2 Parámetros de activación	11
	I·2·3 Parámetros termodinámicos	13
I·3	RESULTADOS	15
	I·3·1 Compuestos	15
	I·3·2 Cinéticas de los procesos de sustitución	16
	I·3·3 Parámetros termodinámicos	24
I·4	DISCUSIÓN	27
	I·4·1 Aspectos cinético-mecanísticos	27
	I·4·2 Aspectos termodinámicos	31
I·5	CONCLUSIONES	35

I·6	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
I·6·1	Síntesis de precursores	37
I·6·2	Síntesis de productos objeto de estudio	38
I·6·3	Experimentos cinéticos	42
I·7	BIBLIOGRAFÍA	45
 II DETERMINAZACIÓN DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE REACCIONES DE FORMACIÓN DE ADUCTOS EN COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II)		
II·1	INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES	53
II·1·1	Compuestos dinucleares de rodio con fosfinas <i>o</i> -metaladas	54
II·1·2	Catálisis de transformación de α -dialo compuestos	55
II·1·3	Objetivos	56
II·2	EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIÓN	59
II·2·1	Cálculo de Constantes de Equilibrio	60
II·3	ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	63
II·3·1	Carboxilato como ligando en compuestos dinucleares	63
II·3·2	Aspectos electrónicos en compuestos dinucleares de rodio	65

II·4 RESULTADOS y DISCUSIÓN	69
II·4·1·Síntesis de productos y caracterización	70
II·4·2 Aspectos termodinámicos	71
II·4·3 Constantes de Hammett	84
II·5 CONCLUSIONES	87
II·6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	89
II·6·1 Síntesis de ligandos fosfina	89
II·6·2 Síntesis de Compuestos con fosfinas metaladas	89
II·6·3 Determinación experimental de K_{eq}	90
II·7 BIBLIOGRAFÍA	93
III CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II)	
III·1 INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES	99

III·2 COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II)	
BIS-CICLOMETALADOS	101
III·2·1 Resultados y Discusión	101
III·3 COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II)	
MONOMETALADOS	113
III·3·1 Resultados y Discusión	114
III·4 CONCLUSIONES	117
III·4·1 Compuestos bis-ciclometalados	117
III·4·2 Compuestos monometalados	118
III·5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	119
III·6 BIBLIOGRAFÍA	121
IV ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE METALACIÓN DE ARILFOSFINAS EN COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II)	
IV·1 INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES	125
IV·1·1 Objetivos	128

IV·2 RESULTADOS y DISCUSIÓN	131
IV·2·1 Síntesis de compuestos 28 y 30	131
IV·2·2 Síntesis de compuestos 33 y 35	135
IV·2·3 Comparación de los resultados	137
IV·3 CONCLUSIONES	139
IV·4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	141
IV·1 Síntesis de 27-30 y 32-35, II·P _{ec}	141
IV·5 BIBLIOGRAFÍA	143
V COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II) CON LIGANDOS N-O DADORES	
V·1 INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES	147
V·1·1 Objetivos	150
V·2 RESULTADOS y DISCUSIÓN	151
V·2·1 Síntesis de compuestos con succinimidato	151
V·2·2 Estudios cinéticos	152
V·2·3 Otros ligandos N-O dadores	161
	XVII

V·2·4 Resumen de los resultados obtenidos	166
V·3 CONCLUSIONES	169
V·4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	171
V·4·1 Síntesis de 1.Suc y 3.Suc	171
V·4·2 Síntesis de 1.Suc y 3.Suc	171
V·4·3 Síntesis de 3.pi	172
V·4·4 Síntesis de 1.pi, 1.sa, 2.pi, 2.sa, 3.pi y 3.sa	173
V·5 BIBLIOGRAFÍA	175
VI APÉNDICE (cd adjunto)	177



CAPÍTULO I

**REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN
COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Pt(IV)**



I·1 INTRODUCCIÓN

El mecanismo de una reacción¹⁻³ es la secuencia de pasos elementales por los cuales los reactivos experimentan la transformación en productos. El estudio de los mecanismos de reacción es un campo de estudio muy importante dentro de la Química Inorgánica. Con el objetivo de obtener información detallada sobre el camino sintético de reacción, se diseñan compuestos con diferentes metales, ligandos, geometrías, estructuras y propiedades. El propósito consiste en poder extraer conclusiones de cómo estas modificaciones afectan al mecanismo de la reacción estudiada. Los aspectos que es necesario considerar al hacer un estudio cinético-mecanístico son muy variados.² Hay que establecer cómo se favorece o dificulta la reacción, así como detectar los posibles intermedios que se puedan formar. En último término se deben comparar datos de distinto origen y que aportan información muy diversa, por ejemplo los parámetros cinéticos^{4,5} (k), y de activación (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔV^\ddagger).^{6,7}

Las reacciones de sustitución,^{3,4} junto con procesos de transferencia electrónica^{8,9} y reacciones de activación de ligandos,¹⁰ constituyen los principales tipos de reacciones que pueden tener lugar sobre complejos de metales de transición.¹¹⁻¹³ Las reacciones de sustitución de ligandos coordinados a centros metálicos en disolución son muy importantes en procesos químicos de diversa naturaleza. Este tipo de reacciones consisten en el cambio de un ligando coordinado a un centro metálico por un ligando libre,^{4,14} sin que tenga lugar una variación en el estado de oxidación del metal. Estos procesos son muy importantes, de hecho las reacciones de sustitución resultan ser uno de los pasos iniciales en multitud de procesos mucho más complejos.

I·1·1 Mecanismos de las reacciones de sustitución

Las reacciones de sustitución históricamente más estudiadas han sido sobre complejos octaédricos y planocuadrados.^{15,16} De forma general, pueden establecerse tres

posibles mecanismos para una reacción de sustitución,¹¹⁻¹³ asociativo (**A**), de intercambio (**I**) o disociativo (**D**). Se dice que un mecanismo es asociativo¹⁷⁻²⁰ cuando se forma un enlace entre el metal y el ligando entrante en el paso determinante de la velocidad de la reacción. Se obtiene por tanto, un intermedio de reacción con un índice de coordinación superior al de la especie inicial y del que se disocia posteriormente el ligando saliente.¹⁻³ La velocidad de la reacción se verá afectada por las características tanto del ligando entrante como el saliente. Un mecanismo es disociativo²¹⁻²⁴ cuando se produce la disociación del enlace del metal con el ligando saliente en el paso determinante. Se origina, por tanto, un intermedio de reacción con un índice de coordinación menor que el de la especie inicial.¹⁻³ Este intermedio puede interaccionar en el medio con el ligando entrante para formar el producto de la reacción de sustitución. El mecanismo de intercambio²⁵ esta constituido por una amplia gama de situaciones intermedias entre los mecanismos^{1-3,15-24} **A** y **D**. La ruptura del enlace entre el metal y el ligando saliente y la formación del enlace entre el metal y el ligando entrante, tienen lugar de forma simultánea. En función del grado de coordinación/descoordinación que presentan los ligandos entrante y saliente en el estado de transición, se diferencia entre mecanismos de intercambio de activación asociativa (**I_a**) o de activación disociativa (**I_d**). La forma en que la constante cinética *k* de la reacción de sustitución se vea afectada por las variaciones de las características de los ligandos entrante y saliente, determinará el grado de asociación/disociación con que se produce el mecanismo de Intercambio. La asignación de un mecanismo a una reacción de sustitución, como **A**, **I_a**, **I_d** o **D** no es tarea fácil. En la **Figura 1** se representa esta situación de gradación de formación y ruptura de enlaces entre el metal y los ligandos entrante y saliente.

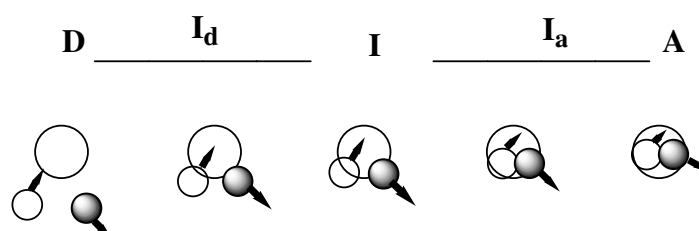


Figura 1: Diagrama comparativo de los mecanismos en reacciones de sustitución.

La característica general en las reacciones de sustitución, respecto a la rotura y formación de enlaces, tiene, también, otra aproximación.¹¹ Los dos procesos pueden darse de forma sincrónica o asincrónica, según se produzcan, o no, de forma simultánea ambos procesos. En estas reacciones de sustitución se puede generar un intermedio,^{11,12} como se representa en la **Figura 2a**, se dice entonces que la reacción se produce de forma asincrónica. O bien, puede transcurrir por un simple estado de transición, se produce de forma sincrónica, como muestra la **Figura 2b**.

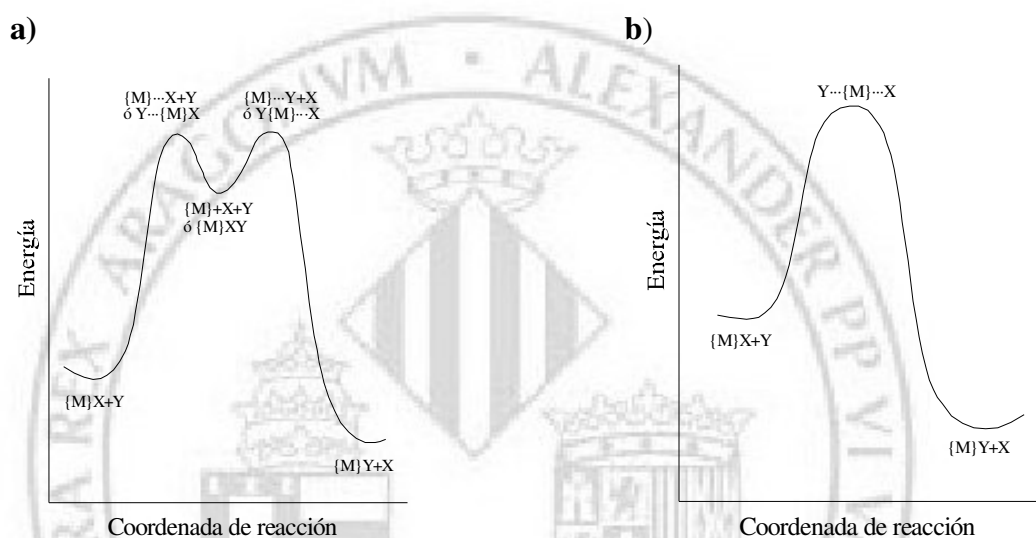


Figura 2: Diagrama energético de una reacción que se produce por un mecanismo de activación asincrónico, **a)**, o sincrónico, **b)**.

La reacción que transcurre a través de un mecanismo asincrónico, implica la existencia en el medio de una especie con un tiempo de vida, lo suficientemente grande, como para que se produzcan cambios en la esfera de solvatación del complejo metálico. Si por el contrario, la vida del estado de transición es tan corta que no permite cambios en la esfera de solvatación, se dice entonces que la reacción se ha producido mediante un estado de transición.

En los complejos con índice de coordinación seis la geometría más frecuente es la octaédrica.⁴ Esta geometría resulta especialmente favorecida²⁶ para iones metálicos con configuraciones electrónicas d^3 y d^6 de spin bajo.²⁷ En iones metálicos del bloque d , con configuraciones diferentes también es muy frecuente la geometría octaédrica,

aunque en muchos casos se dan importantes distorsiones de la geometría ideal.¹⁵ Históricamente la mayoría de los procesos de sustitución en complejos octaédricos se ha observado que transcurren mediante un mecanismo de intercambio, activado disociativamente.¹⁶ Sin embargo, también existen descritos en la bibliografía¹⁷ procesos de activación asociativa.

I·1·2 Antecedentes, compuestos organometálicos de Pt(IV)

El presente trabajo se centra en el estudio de las reacciones de sustitución en centros de Pt(IV), t_{2g}^6 , octaédricos del tipo $[\text{Pt}(\text{Me})_2\text{X}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{SMe}_2)]$,²⁸ donde X representa un grupo haluro y $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ iminas ciclometaladas con diferentes características estéricas y electrónicas. Estos centros metálicos t_{2g}^6 , teóricamente inertes frente a reacciones de sustitución,^{1,29-31} son claros candidatos para realizar estudios mecanísticos. La mayor parte de trabajos de este tipo realizados sobre complejos con esta configuración³² han sido de compuestos de Co(III), Rh(III) y Fe(II).

Los complejos de Pt(IV) han sido muy estudiados por su participación en procesos de adición oxidativa-eliminación reductora.^{33,34} En dichos procesos tiene especial relevancia la activación de enlaces C-H en hidrocarburos³⁵ y la reactividad de los hidruro complejos derivados.³⁶ En algunos de estos procesos, la sustitución de ligandos coordinados constituye un paso previo muy importante y, en muchos casos, no muy conocido.¹³ Las reacciones de sustitución sobre centros de Pt(IV), en la mayoría de los casos, tienen lugar^{29,30,37-40} mediante participación de reacciones rédox en las que intervienen especies lábiles de Pt(II) con geometría plano cuadrada D_{4h} .⁴¹⁻⁵¹ En este contexto, resulta interesante el estudio de reacciones de sustitución en complejos organometálicos de Pt(IV) en los que no se pueda producir catálisis rédox por presencia de especies de Pt(II). En la bibliografía aparecen descritos⁵²⁻⁵⁶ varios trabajos sobre reacciones de sustitución de ligandos sulfuro por diferentes fosfinas, en una serie de complejos ciclometalados de Pt(IV) (**Figura 3**). En este tipo de compuestos, a pesar de tener una configuración electrónica t_{2g}^6 teóricamente inerte,⁵⁷ muestran un

comportamiento muy lábil frente a las reacciones de sustitución.^{58,59} En la mayoría de los casos, la disociación del ligando sulfuro origina una especie intermedia pentacoordinada⁵⁸ que se asocia con el ligando entrante para dar lugar al complejo final.

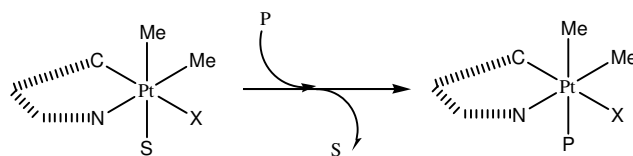


Figura 3: Representación de reacciones de sustitución de ligandos sulfuro coordinados (S) por diferentes fosfinas (P) en compuestos organometálicos de Pt(IV).

Este hecho es sorprendente, dado el elevado carácter ácido del centro metálico en los compuestos organometálicos de Pt(IV) que propiciaría la sustitución de los ligandos coordinados por un camino de activación asociativa.^{15,16} La presencia de numerosos enlaces Pt-C con un elevado carácter dador,⁴⁵ puede explicar que la sustitución se produzca mediante un mecanismo activado disociativamente.⁵⁸⁻⁶⁷ De hecho se observa un comportamiento tanto más lábil, cuanto mayor es el número de enlaces σ (Pt-C).^{68,69} En la bibliografía existen descritos precedentes en los que se demuestra una marcada influencia *trans* de éstos ligandos C dadores en compuestos planocuatros de Pt(II).^{43,45,59,70} De todos modos también se ha observado un mecanismo de activación asociativa en reacciones de sustitución en sistemas de Pt(IV) con sustituyentes muy atrayentes de electrones.⁵³

I·1·3 Objetivos

En este contexto se plantea el estudio de reacciones de sustitución de una serie de ligandos coordinados de diversa naturaleza (sulfuro, amina, fosfina) en compuestos organometálicos de Pt(IV) con dos grupos metilo, un ligando haluro (F, Cl o Br) y una imina ciclometalada ($\underline{\text{C}}\text{C}_5\text{H}_4\text{CHN}\underline{\text{B}}\text{zl}$ o $\underline{\text{C}}\text{C}_5\text{Cl}_4\text{CHN}\underline{\text{B}}\text{zl}$) (**Figura 4**). El propósito es el estudio del efecto producido en la velocidad de la reacción, al coordinar al centro metálico ligandos salientes más duros, con menores ángulos cónicos y mayor basicidad.⁷¹⁻⁷³ Igualmente se estudiará la posible formación de enlaces de hidrógeno en

el estado de transición,^{52,74,75} factor que se ha probado determinante en muchos de los sistemas previamente estudiados.

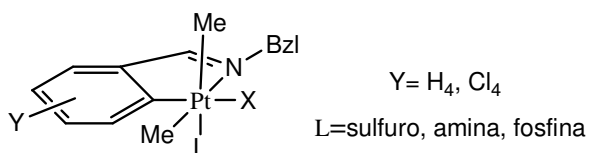


Figura 4: Compuestos de Pt(IV) que han sido objeto de estudio.

Se realizarán estudios cinéticos en función de la temperatura, de la presión, del disolvente y de las características estéricas y electrónicas de los ligandos tanto entrante como saliente. Se pretende determinar si la reacción de sustitución se produce mediante un mecanismo disociativo límite, y si existen factores que aumentan el carácter asociativo de la sustitución.^{28,52-56} Es decir, se estudiará si las constantes cinéticas relativas a los procesos de asociación/disociación de los ligandos entrante y saliente, muestran marcadas dependencias con las características estéricas y electrónicas del átomo metálico, así como del ligando. Los resultados obtenidos habrán, también, de suministrar, una medida de la fortaleza relativa del enlace del centro metálico con los distintos ligandos.

I-2 ASPECTOS CINÉTICO-MECANÍSTICOS

I-2-1 Parámetros cinéticos

El objetivo principal de la cinética es el estudio de la velocidad de las reacciones químicas y la influencia que ejercen sobre ella diversos factores como la temperatura, presión y la composición del sistema (reactivos, productos, catalizadores, disolventes, etc). El estudio cinético de una reacción nos conduce a una ley de velocidad experimental.^{29,76,77} Se trata de una ecuación empírica, que muestra cómo varía la velocidad de una reacción en función de las concentraciones de especies involucradas en la reacción (algunas de las cuales pueden no aparecer en la ecuación estequiométrica), o de las condiciones de P y T determinadas. La forma explícita de esta dependencia funcional se obtiene de forma experimental a partir de la información que se pueda extraer de la variación de las concentraciones con el tiempo en el transcurso de la reacción, y se asocia a un mecanismo estequiométrico de reacción. La dependencia de las constantes cinéticas obtenidas con la concentración de las distintas especies posibilita el cálculo de los parámetros cinéticos para el proceso. La comparación de estos parámetros para diferentes sistemas, el estudio de su distinto comportamiento frente a un mismo tipo de reacción con compuestos similares, y la influencia de las condiciones del medio sobre los mismos, nos aportan información sobre el mecanismo íntimo.⁶³

El mecanismo establecido en estudios previos⁵²⁻⁵⁴ para reacciones de sustitución en el tipo de compuestos objeto de este estudio es el indicado en la **Figura 5**. La vía indicada por las constantes k_1 , k_{-1} y k_2 corresponde a un mecanismo disociativo, que es el más comunmente observado. La operación del camino indicado por la constante de velocidad k'_2 , corresponde a un proceso activado asociativamente. Este último camino de reacción solamente se ha observado en casos en los que se ha realizado un ajuste muy minucioso de las características electrónicas y estéricas de los reactivos.

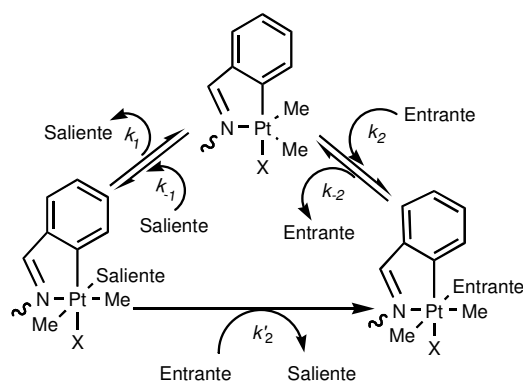


Figura 5: Mecanismo de reacción observado en las reacciones de sustitución de ligandos coordinados en compuestos organometálicos de Pt(IV).

Si el proceso transcurre mediante la secuencia activada asociativamente la ley de velocidad tendrá una forma muy simple, dada la ausencia de carga en estos compuestos y la poca polaridad del medio de reacción. La expresión correspondiente a la velocidad de reacción será: $v = k'_2[\text{Pt}][\text{Entrante}]$. Sin embargo, en condiciones de pseudoprimer orden respecto al compuesto organometálico, la expresión de la ley de velocidad se transforma en la siguiente **Ecuación 1**.

Ecuación 1: $k_{\text{obs}} = k'_2 [\text{Ent}]$

En cambio el mecanismo disociativo propuesto para la mayoría de estas reacciones, conduce a la formación de una especie intermedia pentacoordinada (**Figura 5**). El proceso total resulta ser cinéticamente más complejo. La constante cinética k_1 define el proceso de disociación del enlace entre el metal y el ligando saliente, generándose una especie pentacoordinada. Esta especie puede volver a reaccionar con el mismo ligando para dar de nuevo el compuesto de partida, proceso definido por k_{-1} , o bien con el ligando entrante, con lo que se formaría el producto de la reacción, k_2 . Si el proceso es de equilibrio existirá también una constante cinética k_{-2} que define la ruptura del enlace con el ligando entrante. La ley de velocidad se deduce al aplicar la teoría del estado estacionario⁷⁶ al intermedio pentacoordinado que se genera por disociación del ligando saliente. En las **Ecuaciones 2-4** aparece representada la ecuación general de la ley de velocidad⁵³ del proceso de sustitución expresada en sus diferentes formas.

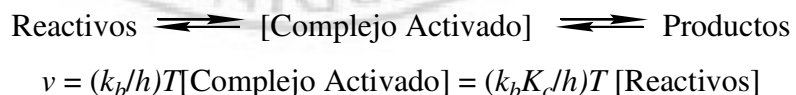
$$\text{Ecuación 2: } k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [\text{Ent}] + k_{-1} k_{-2} [\text{Sal}]}{k_2 [\text{Ent}] + k_{-1} [\text{Sal}]}$$

$$\text{Ecuación 3: } k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 + k_{-1} k_{-2} \{[\text{Sal}]/[\text{Ent}]\}}{k_2 + k_{-1} \{[\text{Sal}]/[\text{Ent}]\}}$$

$$\text{Ecuación 4: } k_{\text{obs}} = \frac{k_{-1} k_{-2} + k_1 k_2 \{[\text{Ent}]/[\text{Sal}]\}}{k_{-1} + k_2 \{[\text{Ent}]/[\text{Sal}]\}}$$

I·2·2 Parámetros de activación

Los parámetros de activación son esenciales para una buena asignación de un mecanismo de reacción. La velocidad de la reacción se ve afectada sensiblemente por variaciones en la temperatura. Para cuantificar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción en disolución se utiliza la teoría del complejo activado en el estado de transición. Éste se establece, sobre la superficie de energía potencial, como el punto energéticamente más alto en el camino de reacción más favorable. El complejo activado está en equilibrio⁷⁸ con los reactivos (K_c), y la velocidad de reacción es el producto de la concentración en equilibrio de complejo activado y la velocidad a la que descompone (**Esquema 1**).



Esquema 1: Aplicación de la teoría del complejo activado a la velocidad de la reacción.

Puesto que la formación del complejo activado se trata como un equilibrio químico se puede aplicar la termodinámica al mismo para obtener las expresiones que se encuentran representadas a continuación (**Ecuaciones 5 y 6**).

Ecuación 5: $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_c = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$

Ecuación 6: $\ln(k/T) = \ln(k_b/h) + (\Delta S^\ddagger/R) + (\Delta H^\ddagger/RT)$

La expresión logarítmica se denomina ecuación de Eyring⁷⁹ y de la pendiente y ordenada en el origen de su representación se obtienen las magnitudes ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger que son universalmente utilizadas para la discusión de los mecanismos de reacción en disolución.⁵ Los valores de ΔH^\ddagger que se obtienen son siempre positivos;^{6,64} por el contrario, los valores de ΔS^\ddagger pueden variar ampliamente. Mediante una visión simplista los valores serán marcadamente positivos si la reacción se produce mediante un mecanismo activado disociativamente,^{61,80} mientras que serán claramente negativos si la activación es asociativa.⁸¹⁻⁸⁴ Existen, sin embargo factores extrínsecos al mecanismo íntimo de reacción que pueden modificar los signos de estos valores de un modo muy importante. En general la implicación del disolvente durante el proceso originará una variación de la ordenación de una cantidad de moléculas muy superior a la intrínseca del sistema.

Otro parámetro importante es el volumen de activación ΔV^\ddagger , que se relaciona con la constante cinética k , según la **Ecuación 7**. Es una medida del diferente volumen entre el estado fundamental y el estado de transición.⁶

Ecuación 7: $\delta(\ln k)/\delta P = -\Delta V^\ddagger/RT$

En general, y de un modo simplista, un valor positivo de ΔV^\ddagger nos sugiere un mecanismo disociativo y por el contrario, un valor negativo de ΔV^\ddagger apunta a un mecanismo asociativo. Como en el caso de la entropía de activación, si el disolvente está involucrado en el proceso que se considera, las variaciones en los valores obtenidos puede ser muy importante.

I·2·3 Parámetros termodinámicos

En algunos de los sistemas estudiados se ha detectado que la reacción de sustitución no se produce de forma cuantitativa. Se establece un equilibrio⁸⁵⁻⁹³ que debe estar gobernado por los valores relativos de las constantes de velocidad directa^{1,2,4,28} e inversa del proceso de sustitución. Se puede calcular independientemente la constante de equilibrio (K_{eq}) a partir del cociente de las concentraciones de todas las especies involucradas en la reacción, los productos y las especies reaccionantes (**Esquema 2**). El estudio por espectroscopia de RMN de las mezclas finales de reacción permiten determinar fácilmente los valores relativos de $[Pt(Ent)]_{equilibrio}/[Pt(Sal)]_{equilibrio}$.



$$K_{eq} = \frac{[Pt(Ent)]_{equilibrio} [Sal]_{equilibrio}}{[Pt(Sal)]_{equilibrio} [Ent]_{equilibrio}}$$

Esquema 2: Constante de equilibrio para las reacciones de sustitución estudiadas.

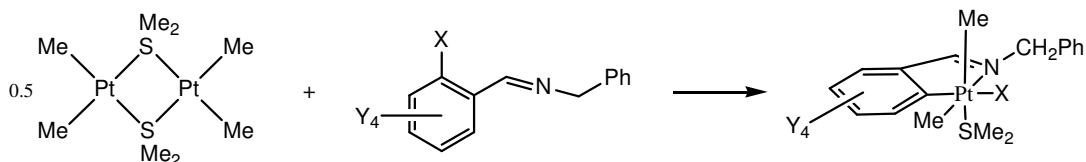


I-3 RESULTADOS

En este trabajo se presenta el estudio de reacciones de sustitución de ligandos coordinados en compuestos organometálicos de Pt(IV) neutros,²⁸ como los que se han indicado en la **Figura 4**. Se ha partido, en la mayoría de los casos, de complejos con ligandos sulfuro (SMe₂ o SBzl₂) que han sido sustituidos por aminas (MeNH₂, Me₂NH, Me₃N). Para el estudio de las reacciones inversas ha sido necesaria la preparación de una serie de complejos de Pt(IV) con estos y otros ligandos amina, así como con PPh₃. La reversibilidad de algunas de estas reacciones ha permitido, también, un estudio cinético-mecanístico de algunas reacciones tratados como los procesos inversos de los estudiados estequiométricamente.

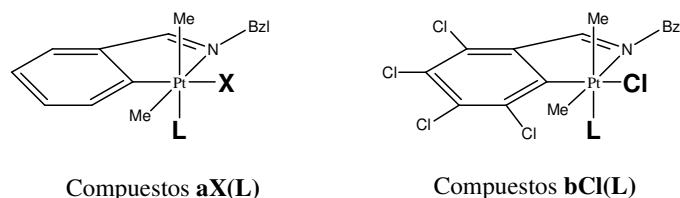
I-3.1 Compuestos

Los bromo y cloro compuestos organometálicos de Pt(IV) ciclometalados con ligandos sulfuro de dimetilo, utilizados en este trabajo han sido obtenidos por los métodos descritos en la bibliografía.^{28,52,60,61} Se preparan por un proceso de adición oxidante⁶¹ de la correspondiente imina sobre el complejo dinuclear *bis*(μ-sulfuro de dimetilo)*bis*[dimetil platino(II)] tal como se representa en el **Esquema 3**. Los correspondientes fluoroderivados se preparan por intercambio del ligando haluro, por reacción con AgF del bromocompuesto.



Esquema 3: Reacción de obtención de compuestos organometálicos de Pt(IV) con iminas ciclometaladas, donde X = Cl, Br, e Y = Cl, H.

Todos estos compuestos han sido caracterizados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. El **Esquema 4** muestra la nomenclatura seguida en este capítulo respecto a la serie de compuestos estudiados.

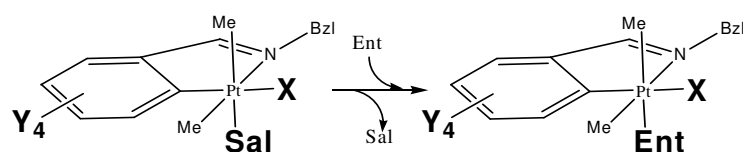


Esquema 4: Compuestos ciclometalados de Pt(IV) que se han estudiado en este capítulo.

Los productos con ligandos salientes, **L**, distintos del sulfuro de dimetilo, tanto sean aminas, sulfuro de dibencilo ó trifenilfosfina, se han preparado por desplazamiento del ligando sulfuro de dimetilo en disolución de acetona.²⁸ La caracterización se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de RMN de protón en todos los casos. Todos los datos espectroscópicos de resonancia magnética nuclear de protón, así como de fósforo y fluor, de todos los compuestos organometálicos utilizados en este trabajo, se encuentran recogidos en la sección **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL** de este capítulo.

I·3·2 Cinéticas de los procesos de sustitución

En el presente trabajo se ha tratado el estudio cinético-mecanístico de las reacciones de sustitución de ligandos coordinados en compuestos organometálicos de Pt(IV). Para el estudio de cada uno de los sistemas se han modificado las concentraciones de los ligandos saliente y entrante, para de esta forma determinar los parámetros cinéticos^{5,6} de la reacción. Se han realizado, también, series de experimentos a diferentes temperaturas, con el objetivo de poder obtener los parámetros de activación térmica.⁹⁴ El conjunto de todas las reacciones de sustitución de ligandos coordinados, llevadas a cabo en el presente trabajo, aparecen representadas en el **Esquema 5**.



Compuestos aX(L)	Compuestos bCl(L)
Y=H, X=F, Sal=SMe₂	Y=Cl, X=Cl, Sal=SMe₂
Ent=MeNH ₂	Ent=MeNH ₂
Ent=Me ₂ NH	Ent=PrNH ₂
Ent=Me ₃ N	Ent=Me ₂ NH
Y=H, X=Cl, Sal=SMe₂	Y=Cl, X=Cl, Sal=SBzl₂
Ent=MeNH ₂	Ent=MeNH ₂
Ent=Me ₂ NH	Ent=Me ₂ NH
Ent=Me ₃ N	Ent=Me ₃ N
Y=H, X=Br, Sal=SMe₂	Y=Cl, X=Cl, Sal=MeNH₂
Ent=MeNH ₂	Ent=py
Ent=Me ₂ NH	Ent=PPh ₃
Ent=Me ₃ N	Y=Cl, X=Cl, Sal=PrNH₂
	Ent=py
	Ent=PPh ₃
	Y=Cl, X=Cl, Sal=Me₃N
	Ent=py
	Ent=Me ₂ NH
	Ent=PPh ₃
	Y=Cl, X=Cl, Sal=py
	Ent=PPh ₃
	Y=Cl, X=Cl, Sal=PPh₃
	Ent=py

Esquema 5: Resumen de todas las reacciones de sustitución estudiadas.

En función de los valores de los tiempos de vida media, $t_{1/2}$, de las reacciones⁷⁶ estudiadas, las medidas cinéticas se han realizado con diferente instrumental, tal y como se indica en el procedimiento experimental. Al representar los espectros de absorbancia obtenidos en función del tiempo de reacción se detecta la existencia de un punto isobéptico (**Figura 6**). Esto sugiere⁹⁵ que solamente existen dos especies en disolución, el compuesto de partida y el producto sustituido, puesto que los ligandos no absorben en esta zona. No ha sido posible realizar experimentos cinéticos con aminas primarias en acetona como disolvente debido a que se produce la condensación del grupo carbonilo de la acetona con el grupo -NH₂ de la amina. Solamente se han realizado estos estudios con aminas primarias en disolución de tolueno.

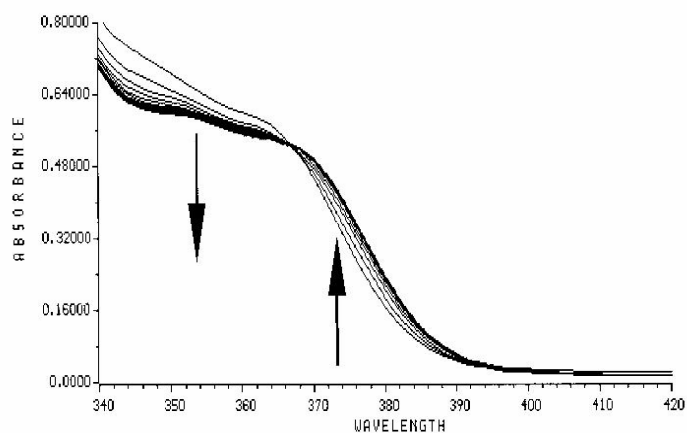
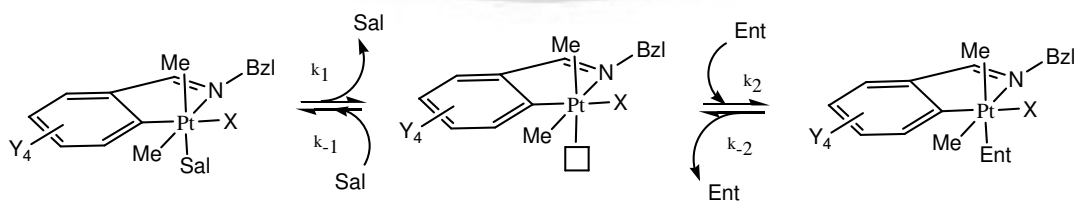


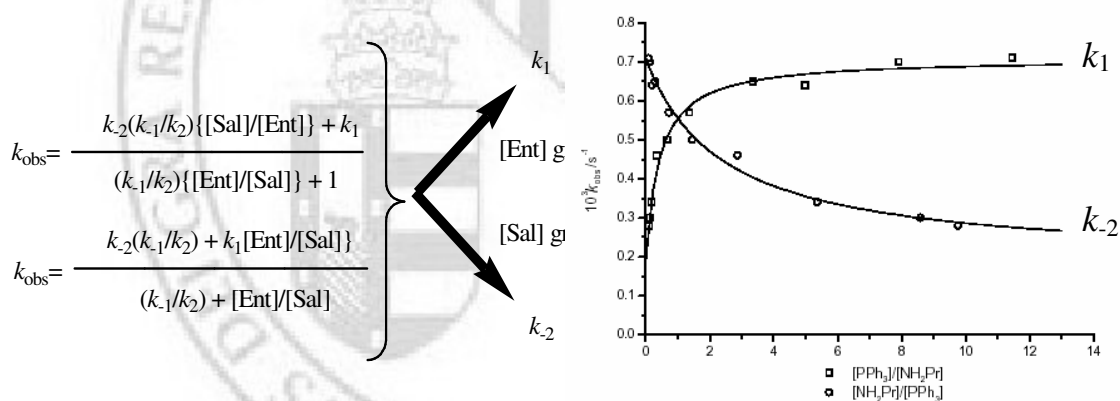
Figura 6: Sucesión de espectros, $\Delta t = 30$ s, para la reacción de sustitución de SMe_2 por Me_2NH en el compuesto $\text{bCl}(\text{SMe}_2)$ (Tolueno, 10°C).

Todos los valores de las constantes cinéticas observadas, en función de los distintos parámetros modificados para su estudio, para los distintos compuestos estudiados, se encuentran recogidos en la **Tabla A1** del **APÉNDICE** de este trabajo. En general para los sistemas estudiados se comprueba experimentalmente que la constante observada de la reacción aumenta con la concentración de ligando entrante, mientras que disminuye al aumentar la concentración de ligando saliente en el medio de reacción. Es decir, el sistema cinético se ajusta al esquema de reacción propuesto en la **Figura 5** como disociativo, y que se resume en el **Esquema 6**. De este mecanismo,^{96,97} se deriva la ley de velocidad experimental indicada en las **Ecuaciones 2, 3 y 4** tal como se ha indicado anteriormente.⁹⁸



Esquema 6: Sistema cinético para las reacciones de sustitución de ligandos coordinados en los compuestos organometálicos de Pt(IV) estudiados.

De estas expresiones de la ley de velocidad, se puede deducir fácilmente que para valores elevados de la relación de concentraciones $[\text{Sal}]/[\text{Ent}]$, la constante cinética observada (k_{obs}) tiende de forma asintótica al valor de k_{-2} . Mientras que para valores elevados de la relación inversa, $[\text{Ent}]/[\text{Sal}]$, tiende a k_1 . En estos sistemas pues, existe dependencia directa de la constante cinética observada, tanto respecto de la concentración de ligando saliente, como de la de ligando entrante. En resumen, si se representa la constante cinética observada, k_{obs} , frente a la relación de concentraciones de ligando saliente y entrante, la curva obtenida es una hipérbola que tiende al valor de k_{-2} y con ordenada en el origen k_1 . Si se representa frente a la relación inversa, se obtiene una hipérbola que tiende al valor de k_1 y con ordenada en el origen k_{-2} . Estas situaciones se encuentran ejemplarizadas para el sistema $\text{bCl}(\text{PrNH}_2) + \text{PPh}_3$ en el **Esquema 7**. En caso de que la reacción no presente una situación de equilibrio en las condiciones de trabajo, la curva superior no presentará ordenada en el origen y la inferior tenderá asintóticamente a cero.



Esquema 7: Comportamiento cinético observado para la reacción de sustitución del ligando propilamina en el compuesto $\text{bCl}(\text{PrNH}_2)$ por PPh_3 (Tolueno, 35 °C).

Es de destacar que la relación de constantes k_1/k_2 , relacionada con la curvatura de la representación, puede obtenerse mediante un ajuste no lineal de los datos, sin embargo el valor de las constantes cinéticas k_2 y k_1 nunca se podrá obtener^{36,99,100} de forma separada. Esta relación de constantes k_1/k_2 corresponde de hecho, al factor de discriminación del intermedio pertacoordinado respecto a los ligandos entrante y saliente. En las **Tablas 1** y **2** se recogen todos los valores determinados para estos sistemas. De las variaciones con la temperatura de estos parámetros, al utilizar la

representación de Eyring (**Ecuación 6**) se extraen los parámetros de activación térmica recogidos también en la **Tabla 1**.

Compuesto	Ligando entrante	Disolvente	k_1 /s ⁻¹	ΔH^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger /J K ⁻¹ mol ⁻¹	k_2 /s ⁻¹	ΔH^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger /J K ⁻¹ mol ⁻¹
aF(SMe₂)	MeNH₂	Tolueno	0.049	72±2	-33±7	-	-	-
	Me₂NH	Acetona	0.049	71±9	-34±30	-	-	-
	Me₃N	Acetona	0.049	73±11	-29±38	0.049	73±11	-29±38
	TODOS	TODOS	0.049	66±5	-48±15			
aCl(SMe₂)	MeNH₂	Tolueno	0.19	85±11	24±37	0.032	117±9	117±30
	Me₂NH	Acetona	0.19	84±9	21±29	-	-	-
	Me₃N	Acetona	0.19	108±7	100±20	0.19	108±7	100±20
	Todos	Todos	0.19	91±6	45±19			
aBr(SMe₂)	MeNH₂	Tolueno	0.22	76±3	-5±10	0.023	99±7	50±20
	Me₂NH	Acetona	0.22	94±11	56±40	-	-	-
	Me₃N	Acetona	0.22	99±3	72±9	0.22	99±3	72±9
	TODOS	TODOS	0.22	85±5	26±17			
bCl(SMe₂)	MeNH₂	Tolueno	0.055	90±10	36±32	-	-	-
	PrNH₂	Tolueno	0.055	92±8	43±26	-	-	-
	Me₂NH	Acetona	0.055	94±8	43±28	-	-	-
		Tolueno	0.055	89±5	29±16	-	-	-
	Me₃N	Acetona	0.055	88±3	24±11	0.055	88±3	24±11
		Tolueno	0.055	88±3	24±11	0.055	88±3	24±11
	Py	Acetona	0.055	86±7	25±14	-	-	-
TODOS	TODOS	0.055	91±3	31±10				
bCl(MeNH₂)	PPh₃	Tolueno	0.00010	105±1	29±3	-	-	-
bCl(PrNH₂)	PPh₃	Tolueno	0.00018	111±3	50±20	0.00010	103±5	18±16
bCl(Me₂NH)	PPh₃	Acetona	0.00018	94±11	-4±30	0.000070	103±5	18±16
		Tolueno	0.00032	107±4	46±13	-	-	-
bCl(Me₃N)	PPh₃	Acetona	0.081	106±4	85±15	-	-	-
		Tolueno	0.081	106±4	85±15	-	-	-
	py	Acetona	0.081	97±11	55±2	-	-	-
	TODOS	TODOS	0.081	105±4	84±12			
bCl(py)	PPh₃	Tolueno	0.0031	91±4	11±14	0.000080	-	-
bCl(SBzl₂)	MeNH₂	Tolueno	0.93	95±9	70±30	-	-	-
		Acetona	0.53	53±5	-75±16	-	-	-
		Tolueno	0.93	86±5	40±18	-	-	-
	Me₃N	Acetona	0.53	57±5	-61±17	0.062	88±11	27±36
		Tolueno	0.93	88±3	48±11	0.057	104±10	78±34
	TODOS	Acetona	0.53	54±2	-72±6			
TODOS	Tolueno	0.93	83±3	30±9				
bClPPh₃	py	Tolueno	0.00010	112±3	52±11	-	-	-

Tabla 1: Valores de los parámetros cinéticos k_1 y k_2 interpolados a 298 K junto con los de activación térmica asociados para todos los compuestos estudiados.

Puesto que el mecanismo de reacción se ajusta perfectamente al que se indica en el **Esquema 6**, los valores de las constantes k_1 y k_2 dependen solamente del ligando saliente y entrante, respectivamente.^{28,52} Lo que permite un ajuste global para la

obtención de los parámetros de activación térmicos, indicados en la **Tabla 1**, de los sistemas con un mismo esqueleto inerte (**Esquema 4**) y el mismo ligando saliente (k_1) o entrante (k_2), sin que se produzcan diferencias fuera del error experimental. Esto está también reflejado en los datos recogidos en la **Tabla 1**.

Es de destacar que en algunos sistemas las constantes cinéticas de las reacciones de sustitución no dependen de la concentración de ligando entrante ni de saliente tal como se muestra en la **Figura 7**. Este comportamiento se detecta en las reacciones de los compuestos **aCl(SMe₂)**, **aBr(SMe₂)**, **aF(SMe₂)** y **bCl(SMe₂)** con Me₃N como ligando entrante. Este fenómeno solamente se puede explicar matemáticamente considerando que las constantes cinéticas k_1 y k_2 son muy similares. Es decir, la constante cinética de disociación del ligando trimetilamina en estos compuestos (k_2), deberá ser muy similar a la constante de disociación del ligando SMe₂ (k_1). En la sección de **DISCUSIÓN** de los resultados se comentará más detenidamente este hecho que no permite, además, el cálculo del factor de discriminación, tal como se aprecia en la **Tabla 2**.

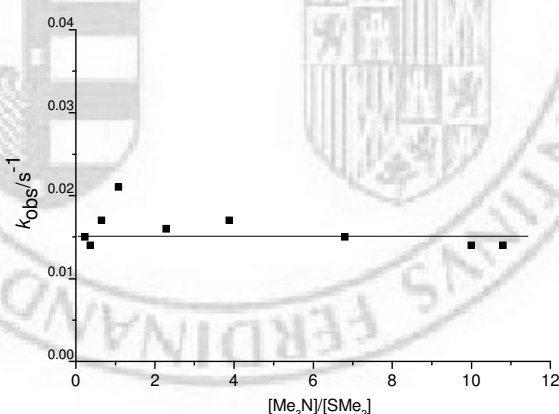


Figura 7: Representación de la constante cinética observada respecto a la relación [Ent]/[Sal] para la reacción **bCl(SMe₂) + Me₃N** (Acetona, 15 °C).

En la **Figura 8** se muestra la representación de Eyring, correspondiente a las constantes cinéticas de disociación del ligando sulfuro de dimetilo en el compuesto **bCl(SMe₂)**, k_1 , para los distintos procesos de sustitución estudiados.⁵²⁻⁵⁶ En el mismo gráfico se han incluido las constantes de disociación del ligando trimetilamina en el

compuesto **bCl(Me₃N)**. Como puede observarse los valores de las constantes en uno y otro caso, no muestran diferencias importantes en las condiciones de trabajo, lo que corrobora la anterior suposición [$k_1(\text{SMe}_2) = k_1(\text{Me}_3\text{N})$].

Compuesto	Ligando entrante	Disolvente	k_1/k_2^a
aF(SMe₂)	MeNH ₂	Tolueno	-
	Me ₂ NH	Acetona	2.7
	Me ₃ N	Acetona	-
aCl(SMe₂)	MeNH ₂	Tolueno	1.2
	Me ₂ NH	Acetona	2.1
	Me ₃ N	Acetona	-
aBr(SMe₂)	MeNH ₂	Tolueno	1.1
	Me ₂ NH	Acetona	1.7
	Me ₃ N	Acetona	-
bCl(SMe₂)	MeNH ₂	Tolueno	0.66
	PrNH ₂	Tolueno	0.80
	Me ₂ NH	Acetona	1.2
		Tolueno	0.72
	Me ₃ N	Acetona	-
		Tolueno	-
	Py	Acetona	0.60
bCl(MeNH₂)	PPh ₃	Tolueno	-
bCl(PrNH₂)	PPh ₃	Acetona	0.80
bCl(Me₂NH)	PPh ₃	Acetona	6.5
		Tolueno	2.2
bCl(Me₃N)	PPh ₃	Acetona	0.70
		Tolueno	0.70
		Acetona	0.70
		py	0.70
bCl(py)	PPh ₃	Tolueno	1.7
bCl(SBzl₂)	MeNH ₂	Tolueno	0.40
		Acetona	2.0
	Me ₃ N	Tolueno	1.5
		Acetona	3.2
		Tolueno	2.0

^a valor promedio en las temperaturas de trabajo

Tabla 2: Factor de discriminación de la especie intermedia pentacoordinada frente a los ligandos entrante y saliente, para todos los compuestos estudiados.

Otro aspecto destacable respecto a los parámetros de activación térmica consiste en el comportamiento no homogéneo en cuanto al cambio de disolvente para algunos sistemas, como se muestra en las **Figuras 9 y 10**.

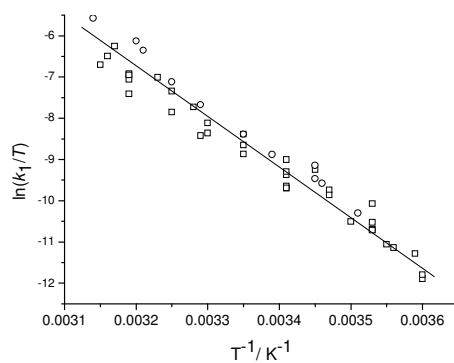


Figura 8: Representación de Eyring de la constante cinética de disociación del ligando saliente k_1 , para el compuesto **bCl(Me₃N)** (o), así como del ligando sulfuro de dimetilo en el compuesto **bCl(SMe₂)** (□) (acetona y tolueno).

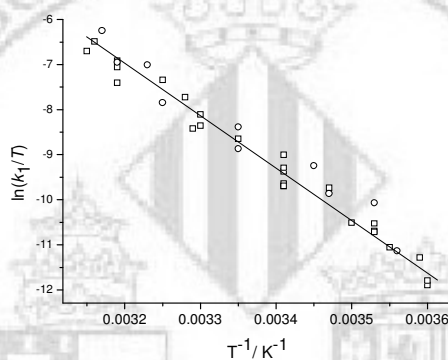


Figura 9: Representación de Eyring para la reacción de sustitución del ligando sulfuro de dimetilo en el compuesto **bCl(SMe₂)** por diferentes ligandos (MeNH₂, PrNH₂, Me₂NH, Me₃N, py, ²⁸PPh₃⁵³) en acetona (□) y tolueno (o) como disolventes.

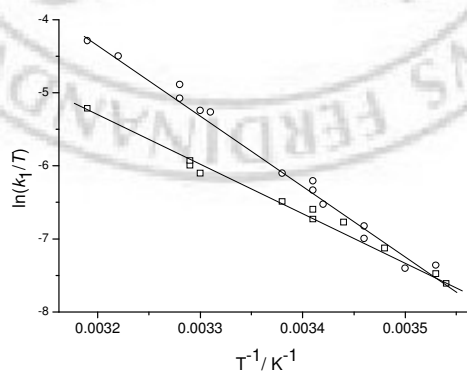


Figura 10: Representación de Eyring para la reacción de sustitución del ligando sulfuro de dibencilo en el compuesto **bClSBzI₂** por diferentes ligandos (MeNH₂, Me₂NH, Me₃N, PPh₃⁶³) en disolución de acetona (□) y tolueno (o).

Mientras que, tal como se indica en la **Tabla 1**, en la mayoría de sistemas no se ha observado una modificación significativa del valor determinado para k_1 con el disolvente, en otros sistemas se encuentra una dependencia importante del valor de k_1 en función del disolvente. En aquellos sistemas que muestran independencia del valor de k_1 obtenido en función del disolvente en que se ha llevado a cabo la reacción, el ajuste de los datos se ha realizado de forma conjunta para todos los disolventes. Los resultados de este ajuste conjunto se muestran también en la **Tabla 1** tal como se indica en las correspondientes entradas. En estos casos no se aprecian variaciones en los parámetros térmicos de activación fuera del error experimental respecto a los determinados separadamente.

I-3-3 Parámetros termodinámicos

En el presente apartado se presenta el estudio de los aspectos termodinámicos de las reacciones de sustitución de ligandos coordinados en compuestos organometálicos de Pt(IV). La determinación de las constantes de equilibrio¹⁰¹⁻¹⁰³ se ha llevado a cabo por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón.

Se han preparado, en cloroformo deuterado, disoluciones con proporciones perfectamente definidas de todas las especies que intervienen en la reacción,²⁸ es decir, compuesto organometálico de platino, ligando entrante, ligando saliente y compuesto sustituido. Una vez realizada la mezcla de estas especies, se registra el espectro de resonancia magnética nuclear de protón y se repite en el tiempo hasta que se estabilizan las concentraciones de todas las especies presentes en el medio. A partir de la relación de intensidades de las señales asignadas a los productos de partida y sustituido y mediante las ecuaciones del **Esquema 2** se calculan todos los valores de las constantes de equilibrio que aparecen recogidas en la **Tabla 3**. Según los valores de constantes de equilibrio obtenidos, puede observarse que tanto el tamaño como la capacidad donadora de los ligandos entrante y saliente juegan un papel muy importante en el valor de la K_{eq} obtenida en cada caso.

Producto inicial	Ligando entrante	K_{eq}
aF(SMe₂)	MeNH ₂	-
	Me ₂ NH	-
	Me ₃ N	3.8
aCl(SMe₂)	MeNH ₂	4.5
	Me ₂ NH	-
	Me ₃ N	0.35
aBr(SMe₂)	MeNH ₂	1.1
	Me ₂ NH	-
	Me ₃ N	0.24
bCl(SMe₂)	MeNH ₂	-
	PrNH ₂	-
	Me ₂ NH	-
	Me ₃ N	0.67
	py	-
bCl(SBzl₂)	MeNH ₂	-
	Me ₂ NH	-
	Me ₃ N	3.4
bCl(MeNH₂)	PPh ₃	3.0
bCl(PrNH₂)	PPh ₃	2.0
bCl(Me₂NH)	PPh ₃	13
bCl(Me₃N)	PPh ₃	-
	Me ₂ NH	-
	Py	-
bCl(py)	PPh ₃	7.7

Tabla 3: Valores de las constantes de equilibrio obtenidas para las reacciones de sustitución de ligandos estudiadas en este trabajo.



I·4 DISCUSIÓN

Los valores relativos de las diferentes constantes de velocidad y de equilibrio asociadas a los procesos de asociación y disociación de ligandos saliente y entrante, así como el efecto del disolvente muestran diferencias significativas en los sistemas estudiados. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los trabajos previos descritos en la bibliografía⁵²⁻⁵⁶ sobre reacciones de sustitución en compuestos organometálicos de Pt(IV), que indican que el mecanismo íntimo de reacción es disociativo para estos compuestos sin ligandos muy electroatrayentes. Los resultados constituyen una buena medida de la fortaleza del enlace metal-ligando, que se ve sensiblemente influenciada por las características estéricas y electrónicas del centro metálico.

I·4·1 Aspectos cinético-mecanísticos

Los valores de la constante cinética de disociación del ligando saliente a 25 °C ($^{298}k_1$), recogidos en la **Tabla 1**, son representativos de que la fortaleza del enlace del metal con el ligando saliente. Estas constantes incluyen una componente entrópica muy importante, no solamente la parte entálpica resulta determinante. Si se comparan las constantes cinéticas y los parámetros de activación del proceso de disociación del ligando sulfuro de dimetilo en los compuestos **aF(SMe₂)**, **aCl(SMe₂)** y **aBr(SMe₂)**, es posible establecer la influencia del ligando haluro del esqueleto inerte en este proceso. De los resultados se desprende que la presencia del grupo más electronegativo, aumenta notablemente el carácter ácido del centro de Pt(IV), ralentizado así la velocidad de disociación del ligando sulfuro. En este caso los valores de la entalpía de activación del proceso de disociación obtenidos muestran ya diferencias significativas, sobre todo en lo que respecta al complejo **aF(SMe₂)**. Sin embargo, las diferencias observadas para la entropía de activación son, de nuevo, mucho más importantes. *A priori*, resulta difícil

relacionar un valor de entropía de activación negativo, como el que se observa para las reacciones con este complejo, con un proceso disociativo como el que se ha establecido.

Está claro que, tanto los valores de entalpía como de entropía están relacionados directamente con la alta electronegatividad y pequeño tamaño del ligando fluoruro. En el proceso de disociación del ligando sulfuro en el compuesto **aF(SMe₂)**, los valores de los parámetros de activación ($\Delta H^\ddagger = 66 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -48 \pm 15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) están de acuerdo con una cierta ordenación en el estado de transición. Posiblemente la alta electronegatividad del grupo F en este complejo es capaz de crear una red de interacciones con el disolvente⁷⁴ que aumenta al pasar al estado de transición, menos impedido estéricamente. Este efecto es mucho menor para los otros dos grupos haluro, más voluminosos y menos electronegativos, y por tanto los valores determinados para ΔS^\ddagger están mucho más próximos a los esperados para un proceso de activación disociativa ($\Delta S^\ddagger = 45 \pm 19$ y $26 \pm 17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para el **aCl(SMe₂)** y el **aBr(SMe₂)**, respectivamente).

En este mismo sentido cabe destacar que el efecto derivado del cambio de la imina ciclometalada **CC₅H₄CHNBzl** a la **CC₅Cl₄CHNBzl** (compuestos **aCl(SMe₂)** y **bCl(SMe₂)**), no es tan importante. Efectivamente, los valores determinados para los parámetros cinéticos y de activación para las sustituciones en estos complejos son muy parecidos (**Tabla 1**). Parece claro que solamente la presencia de grupos fluoro en los ligandos es capaz de producir cambios notables en estos procesos de sustitución.^{28,56} De todos modos la comparación de los valores de k_1 para estos compuestos muestra pequeñas diferencias que deben relacionarse con el menor carácter σ dador del compuesto perclorado, **bCl(SMe₂)**. Al disminuir la densidad electrónica alrededor del centro metálico en este complejo se dificulta el proceso de disociación del ligando coordinado, por lo que el proceso se vuelve menos favorecido.

Este mismo efecto se pone de manifiesto al comparar los valores de k_1 obtenidos para la disociación de la amina en los compuestos **bCl(Me₃N)** y **bCl(MeNH₂)** (²⁹⁸ $k_1 = 0.081$ y 0.00011 s^{-1} , respectivamente). Para las reacciones de estos compuestos, la variación de entalpía para alcanzar el estado de transición, ΔH^\ddagger , es muy similar en

ambos casos (105 kJ mol^{-1}). La diferencia se debe a que el grado de disociación de la amina en el estado de transición es significativamente mayor para **bCl(Me₃N)** ($\Delta S^\ddagger = 84 \pm 12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) que para **bCl(MeNH₂)** ($\Delta S^\ddagger = 29 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), lo cual favorece la reacción. Este hecho se relaciona fácilmente con factores estéricos y electrónicos de ambos ligandos. La Me₃N es más voluminosa y menos básica que la metilamina, una misma contribución entálpica produce un mayor grado de disociación en el estado de transición que lleva a la formación del intermedio pentacoordinado indicado en el **Esquema 6**.

También al comparar los parámetros cinéticos y de activación en los procesos de sustitución de los complejos **bCl(SMe₂)** y **bCl(SBzl₂)** (en tolueno) se manifiestan estas mismas tendencias. La mayor descongestión estérica que se produce en el mismo grado de disociación del ligando más voluminoso ($\Delta S^\ddagger = 30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, en ambos casos), conduce a una demanda entálpica menor ($\Delta H^\ddagger = 91 \pm 3$ y $83 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para **bCl(SMe₂)** y **bCl(SBzl₂)** respectivamente) y a una velocidad de reacción más rápida para el complejo con ligando sulfuro de dibencilo.⁵⁶

Es de destacar, sin embargo, que los parámetros determinados para las sustituciones del complejo **bCl(SBzl₂)** en acetona son muy distintos y se caracterizan por una entropía de activación negativa ($\Delta S^\ddagger = -72 \pm 6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y un valor de ΔH^\ddagger mucho menor. Estos valores sugieren un cierto carácter asociativo en el proceso de activación que no está de acuerdo con la fenomenología observada. Como en el caso del complejo **aF(SMe₂)**, probablemente la existencia de una red de interacciones con el disolvente es responsable de este aumento de ordenación durante la disociación del ligando SBzl₂. En este caso, sin embargo, el efecto se deberá a la presencia de una densidad importante de carga positiva en los grupos CH₂ del grupo bencilo del ligando saliente. Esta elevada densidad de carga será capaz de originar una interacción por formación de puentes de hidrógeno con el disolvente. Si esto es así, solamente se pondrá de manifiesto en este caso donde la acetona, que presenta un centro con densidad de carga negativa, es el disolvente de la reacción.

La validez de esta propuesta de creación de una red de interacciones con el disolvente^{74,75} durante la disociación de los ligandos adecuados, se pone de manifiesto en los estudios de la disociación de ligandos capaces de producir puentes de hidrógeno en acetona. Este es el caso, también, de la reacción de sustitución en el complejo **bCl(Me₂NH)** por PPh₃ en acetona. De nuevo, se obtienen valores de los parámetros de activación térmicos con unas características mucho más asociativas que en tolueno, *i.e.* entropías de activación menos positivas y menores entalpías de activación (**Tabla 1**).

Como resumen, los resultados globales del presente trabajo indican que la fortaleza del enlace Pt(IV)-L en estos complejos es: PPh₃>py>MeNH₂>Me₂NH>Me₃N>SMe₂>SBzl₂. Esto no está de acuerdo con el carácter duro esperado para un centro metálico de Pt(IV). Es evidente que la presencia de tres enlaces Pt-C produce importantes cambios en el carácter ácido del centro metálico.^{53,68} Otro aspecto importante es la independencia de los parámetros determinados con el disolvente en la mayoría de los casos. Esta independencia es la esperada para un proceso como el que se describe en el **Esquema 6**, en el que la especie intermedia pentacoordinada no está unida al disolvente, lo que indica que se produce mediante una activación disociativa. Solamente en los compuestos que contienen ligandos con grupos con cierta desidad de carga positiva, es decir **bCl(SBzl₂)** y **bCl(Me₂NH)**, se aprecian diferencias significativas en los valores de k_1 obtenidos con los disolventes utilizados. En estos casos, la entropía de activación del proceso de disociación del ligando coordinado en acetona es claramente menor que en tolueno, lo que pone de manifiesto que está teniendo lugar la formación de una red de enlaces con la acetona durante el proceso de activación.

En otro orden de cosas, la discriminación del intermedio pentacoordinado (**Esquema 6**) frente a los ligandos entrante y saliente viene definido por la relación de constantes k_{-1}/k_2 . A partir de los datos que se recogen en la **Tabla 2** se comprueba que no existe una importante discriminación del intermedio pentacoordinado frente a los ligandos utilizados en este trabajo. Para los sistemas en los que las constantes cinéticas indicadas en la **Tabla 1** dependen del disolvente utilizado, la relación de discriminación (k_{-1}/k_2) también se observa dependiente. Puesto que en estos sistemas se dificulta la

disociación en disolución de acetona, el cociente es mayor en estas condiciones que en tolueno.

El importante efecto relativo a la intervención del disolvente en el proceso de sustitución, también se pone de manifiesto en estos cocientes cuando se establecen situaciones de equilibrio. Según los valores de k_1 indicados en la **Tabla 1** el ligando PPh_3 es un ligando saliente ligeramente peor que la Me_2NH en el esqueleto bCl(L) . Sin embargo, el intermedio pentacoordinado, “ bCl^* ”, favorece la reentrada de la amina en la reacción de sustitución $\text{bCl(Me}_2\text{NH)} + \text{PPh}_3$, ya que la relación de constantes obtenida es mayor tanto en acetona ($k_{-1}/k_2 = 6.5$) como en tolueno ($k_{-1}/k_2 = 2.2$). Se ponen de manifiesto, nuevamente, las importantes interacciones con el disolvente del ligando saliente, debidas a la existencia del grupo NH, en el proceso de activación. Este efecto es, tal como se espera, más importante en disolventes polares donde los factores de discriminación se hacen mayores.

I·4·2 Aspectos termodinámicos

Las constantes de equilibrio obtenidas y recogidas en la **Tabla 3** indican que, a pesar de que cabe esperar un comportamiento como ácido duro del centro de Pt(IV),¹⁰⁴ estos complejos no prefieren enlazarse a ligandos nitrogenados frente a sulfuros o fosfinas. Esto está de acuerdo con la presencia de un número importante de enlaces Pt-C¹⁰⁵ que dan al centro metálico un cierto carácter blando.⁶⁸ Este factor ya se ha establecido mediante la constatación de la actuación preferente de un mecanismo disociativo en sus reacciones de sustitución.

Los datos recogidos en la **Tabla 3** pueden analizarse de modo que resultan muy indicativos de los distintos efectos estéricos y electrónicos que influyen en los valores de K_{eq} obtenidos. Por ejemplo, las constantes de equilibrio¹⁰⁶ para la reacción de los compuestos $\text{bCl(SMe}_2)$ y $\text{bCl(SBzl}_2)$, frente a un mismo ligando entrante, Me_3N , son 0.67 y 3.4, respectivamente. Estos valores están totalmente de acuerdo con las

diferencias de tamaño del ligando saliente. Del mismo modo, la reacción de los mismos compuestos con MeNH_2 , más básica y menos voluminosa, produce reacciones que están totalmente desplazadas hacia los derivados aminados. Está claro que tanto la basicidad como el ángulo cónico^{71,72} son factores determinantes para establecer el grado de avance de las reacciones de sustitución.

De todos modos se puede apreciar al observar los valores de K_{eq} representados en esta **Tabla 3**, que el comportamiento observado al emplear dimetilamina como ligando entrante es diferente. Dado que en este caso la tendencia observada no se corresponde directamente con la gradación de los valores de ángulos cónicos ni de la basicidad, deberán ser las características cinético-mecanísticas las responsables de tan elevado grado de avance de la reacción de sustitución del ligando sulfuro coordinado^{2,28}.

Para el proceso de sustitución de ligando amina coordinado al centro metálico por trifenilfosfina en los complejos **bCl(MeNH₂)**, **bCl(PrNH₂)**, **bCl(Me₂NH)**, **bCl(Me₃N)** se encuentra la misma tendencia que se ha descrito para el proceso de sustitución de ligando sulfuro. Puesto que los valores de pK_a son muy similares en todos los casos parecen ser solamente los factores estéricos del ligando saliente los dominantes del desplazamiento del equilibrio. La única excepción a este respecto la constituye el complejo con piridina, que no sigue la misma tendencia. Seguramente las importantes diferencias en las características electrónicas del ligando nitrógeno dador en la piridina son lo suficientemente importantes, para justificar que no siga la misma tendencia.

El grado de avance de la reacción de sustitución del ligando sulfuro de dimetilo coordinado en los compuestos **aF(SMe₂)**, **aCl(SMe₂)** **aBr(SMe₂)** frente al ligando Me_3N , también muestra una buena correlación con el efecto inductivo del ligando haluro unido al centro metálico. La constante de equilibrio mayor corresponde al complejo con características más ácidas, **aF(SMe₂)**, debido al carácter inductivo del grupo fluoro. Este hecho también se pone de manifiesto al modificar las características electrónicas del ligando imínico metalado. Si se comparan las constantes de equilibrio obtenidas al llevar a cabo la reacción de sustitución del ligando sulfuro de dimetilo por

MeNH₂ o Me₃N en los compuestos **aCl(SMe₂)** y **bCl(SMe₂)**, se puede apreciar como aumenta el valor de la constante de equilibrio al disminuir la capacidad donadora del ligando imínico.





I-5 CONCLUSIONES

· El mecanismo íntimo de las reacciones de sustitución de ligandos coordinados en compuestos organometálicos de Pt(IV) es disociativo para los compuestos estudiados.

· La introducción de grupos electronegativos en el esqueleto inerte del compuesto organometálico aumenta de forma considerable el carácter ácido del centro metálico. Este efecto es más importante cuando se modifica el grupo haluro. Como consecuencia, se ralentiza la velocidad de disociación del ligando saliente.

· La introducción de grupos fluoruro en el esqueleto inerte es capaz de producir cambios notables en el proceso de sustitución. En el compuesto **aF(SMe₂)**, se crea en el seno de la disolución una red de interacciones con el disolvente, que es de mayor intensidad en el estado de transición, por presentar un menor impedimento estérico. Como consecuencia se obtienen unos valores de los parámetros de activación que indican una cierta ordenación en el estado de transición.

· Las importantes diferencias de velocidad observadas para los pares de compuestos **bCl(Me₃N)/bCl(MeNH₂)** y **bCl(SMe₂)/bCl(SBzl₂)** solamente pueden ser explicadas atendiendo a la formación de una red de interacciones con el disolvente debido a la presencia de H con una alta densidad de carga positiva en los grupos NH₂ o CH₂.

· El intermedio pentacoordinado que se forma en el transcurso del proceso de sustitución no presenta una importante discriminación frente a los diferentes ligandos utilizados en este trabajo.

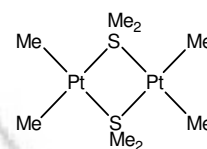
· La tendencia observada de la fortaleza del enlace Pt-L es PPh₃ > py > MeNH₂ > Me₂NH > Me₃N > SMe₂ > SBzl₂, que no es la que cabría esperar para un centro de Pt(IV), teóricamente duro. Esto es debido a la presencia de un importante número de enlaces Pt-C que introduce al centro metálico un cierto carácter blando.



I·6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

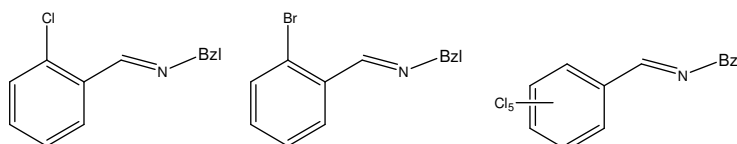
I·6·1 Síntesis de precursores

Síntesis de $[PtMe_2(\mu-SMe_2)]_2$



El bis(μ -sulfuro de dimetilo)bis[dimetilplatino(II)] se prepara según el método descrito en la bibliografía.⁴³ A una suspensión formada por 1 g de $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ ⁴³ (2.78×10^{-3} mol) en 25 cm³ de éter anhidro, se añade gota a gota 5 cm³ de una disolución 1.6 M de MeLi en éter. La adición se realiza bajo atmósfera de N₂, con agitación constante y a 0 °C durante 10 minutos aproximadamente, hasta obtener una suspensión de color blanco. La mezcla de reacción, se hidroliza con 1 cm³ de una disolución acuosa saturada de NH₄Cl mantenida a 0 °C, añadida gota a gota, y 25 cm³ de agua. Una vez la disolución se vuelve incolora, se realizan tres extracciones de la mezcla con 50 cm³ de éter cada una. La fase etérea se recupera y se seca con sulfato de sodio anhidro. Se filtra y se elimina el éter en el rotavapor. Se obtiene un sólido resinoso de color crema, que se convierte en polvo fino por tratamiento posterior con hexano. El producto $[PtMe_2(\mu-SMe_2)]_2$ se seca a vacío. Rendimiento alrededor del 88 %.

Síntesis de iminas $C_6H_4ClCHNBzl$, $C_6H_4BrCHNBzl$ y $C_6Cl_5CHNBzl$



Todas estas iminas se obtienen mediante los métodos descritos en la bibliografía^{60,70,64,107,108}. Se añade una disolución formada por 0.5 gramos del aldehído

correspondiente en 10 cm³ de etanol, sobre otra disolución que contiene la cantidad estequiométrica de la amina adecuada en 10 cm³ de etanol. La disolución resultante se mantiene con agitación constante y a reflujo durante 2 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se seca la disolución con sulfato de sodio anhidro. Seguidamente se filtra y se elimina el exceso de disolvente a presión reducida. Se obtiene en todos los casos un aceite de color amarillento. Las iminas obtenidas se pueden recrystalizar disolviéndolas en la mínima cantidad de etanol o tolueno y enfriando en la nevera. Rendimiento en todos los casos comprendido entre el 80 y 90 %.

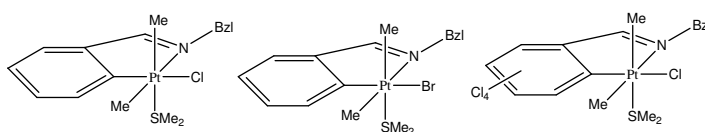
Todos los aldehidos y aminas utilizadas para estas síntesis son comerciales a excepción del pentaclorobenzaldehido, utilizado para la síntesis de C₆Cl₅CHNBzl, cuya preparación se realiza según el método descrito en la bibliografía.⁶¹

Obtención de aminas

Todas las aminas utilizadas han sido obtenidas a partir de los productos comerciales, por destilación¹⁰⁹ de las correspondientes disoluciones acuosas al 40 %. Sobre un matraz de fondo redondo que contiene aproximadamente 100 gramos de NaOH se adicionan unos 100 cm³ de la disolución de amina. Una vez adicionada la amina, se calienta la mezcla de reacción. La amina gaseosa se desprende. Para eliminar los restos de agua arrastrados por la amina, se hace pasar el vapor a través de una torre de cal sodada. La amina destilada se recoge a la salida en un Schlenk introducido en un baño de isopropanol-nieve carbónica. Se conserva bajo atmósfera de N₂ y a baja temperatura.

I-6-2 Síntesis de productos objeto de estudio cinético-mecanístico

Síntesis de aCl(SMe₂), aBr(SMe₂) y bCl(SMe₂)



Estos compuestos se preparan según el método descrito en la bibliografía.^{60,61} Se añaden gota a gota 3.5×10⁻⁴ mol de la imina correspondiente disueltos en 5 cm³ de

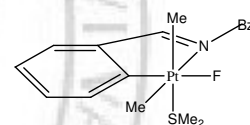
acetona sobre una disolución de 0.12 gramos de $[\{\text{Pt}(\text{Me})_2(\mu\text{-SMe}_2)\}_2]$ (2.1×10^{-4} mol) en 5 cm^3 de acetona. La mezcla resultante se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente durante 16 horas. Se filtra sobre lana de vidrio para eliminar posibles restos de platino. Seguidamente se elimina el disolvente a presión reducida. Se obtiene una resina de color amarillo. Puede obtenerse un sólido pulverulento por recristalización en una mezcla de acetona y hexano. Rendimiento aproximado del 80 %. Los datos espectroscópicos de RMN de ^1H de estos compuestos (200 MHz, acetona- d_6 , en ppm respecto a SiMe_4 , J en Hz) coinciden con los descritos en la bibliografía.

aCl(SMe₂): $\delta(\text{Me}) = 0.84$ ($^2J(\text{PtH}) = 70$), $\delta(\text{Me}) = 1.20$ ($^2J(\text{PtH}) = 65$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.18, 5.39$ ($^2J(\text{HH}) = 10$), $\delta(\text{CH}) = 8.68$ ($^3J(\text{PtH}) = 45$), $\delta(\text{SMe}_2) = 1.95$ ($^3J(\text{PtH}) = 13$).

aBr(SMe₂): $\delta(\text{Me}) = 0.96$ ($^2J(\text{PtH}) = 71$), $\delta(\text{Me}) = 1.30$ ($^2J(\text{PtH}) = 69$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.33, 5.41$ ($^2J(\text{HH}) = 14$), $\delta(\text{CH}) = 8.72$ ($^3J(\text{PtH}) = 47$), $\delta(\text{SMe}_2) = 2.07$ ($^3J(\text{PtH}) = 10$).

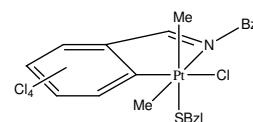
bCl(SMe₂): $\delta(\text{Me}) = 1.03$ ($^2J(\text{PtH}) = 70$), $\delta(\text{Me}_b) = 1.72$ ($^2J(\text{PtH}) = 67$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.29, 5.48$ ($^2J(\text{HH}) = 15$), $\delta(\text{CH}) = 9.26$ ($^3J(\text{PtH}) = 44$), $\delta(\text{SMe}_2) = 2.12$ ($^3J(\text{PtH}) = 14$).

Síntesis de **aF(SMe₂)**



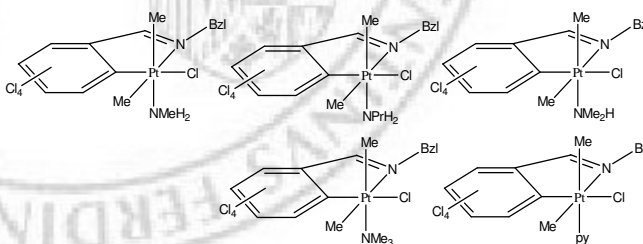
El producto [2-[(bencilidenamino- κN)metil]fenil- κC^1]fluorodimetil(sulfuro de dimetilo)platino(IV) se prepara según el método descrito en la bibliografía.⁵³ Se disuelven 0.1 g de **aBr(SMe₂)**, (1.8×10^{-4} mol) en 20 cm^3 de acetona. A continuación se adicionan sobre la disolución 0.03 g de AgF (1.8×10^{-4} mol) disueltos en 5 cm^3 de metanol. Se mantiene con agitación constante durante 5 minutos. Se filtra la mezcla resultante sobre lana de vidrio más celita y se lleva a sequedad. Se disuelve a continuación en éter etílico y se vuelve a filtrar sobre lana de vidrio más celita, para eliminar los posibles restos de sales de plata. Se elimina el disolvente a vacío y se obtiene un sólido amarillo. Rendimiento aproximado del 60 %. Los datos espectroscópicos de RMN de ^1H de este compuesto (200 MHz, acetona- d_6 , δ en ppm respecto a SiMe_4 , J en Hz) coinciden con los descritos en la bibliografía: $\delta(\text{Me}) = 0.97$ ($^2J(\text{PtH}) = 69$, $^3J(\text{FH}) = 7.5$), $\delta(\text{Me}) = 1.14$ ($^2J(\text{PtH}) = 66$, $^3J(\text{FH}) = 7.5$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.09, 5.17$ ($^2J(\text{HH}) = 13$), $\delta(\text{CH}) = 8.79$ ($^3J(\text{PtH}) = 48$), $\delta(\text{SMe}_2) = 1.90$.

Síntesis de $bCl(SBzl_2)$



Para la síntesis del compuesto⁵³ [2-[(bencilidenamino- κN)metil]-2,3,4,5-tetraclorofenil- κC^1]clorodimetil(sulfuro de dibencilo)platino(IV) se sigue un proceso de sustitución a partir de $bCl(SMe_2)$. Se pesan 0.16 g del producto de partida (2.4×10^{-4} mol) y se disuelven en 5 cm³ de acetona. Se añaden 0.12 gramos de sulfuro de dibencilo (4.8×10^{-4} mol) disueltos en 5 cm³ de acetona, y se mantiene la mezcla de reacción con agitación constante y a 40 °C durante 72 horas. A continuación se filtra la disolución sobre lana de vidrio y se elimina el disolvente en el rotavapor. Se obtiene una resina de color amarillo. Para eliminar el exceso de sulfuro de dibencilo, se lava la mezcla con hexano. Se utilizan varias fracciones de 2 cm³ de hexano hasta obtener el producto puro. Finalmente se obtiene un sólido polvoriento de color amarillo. Rendimiento obtenido en torno al 60-70 %. Los datos espectroscópicos de RMN de ¹H de este compuesto (200 MHz, acetona-*d*₆, δ en ppm respecto a SiMe₄, *J* en Hz) coinciden con los descritos en la bibliografía: $\delta(\text{Me}) = 1.10$ (²*J*(PtH) = 70), $\delta(\text{Me}) = 1.84$ (²*J*(PtH) = 67), $\delta(\text{CH}_2) = 5.39, 5.56$ (²*J*(HH) = 13), $\delta(\text{CH}) = 9.13$ (³*J*(PtH) = 42), $\delta(\text{SBzl}_2) = 3.79, 3.94$.

Síntesis de $bCl(\text{MeNH}_2)$, $bCl(\text{PrNH}_2)$, $bCl(\text{Me}_2\text{NH})$, $bCl(\text{Me}_3\text{N})$ y $bCl(\text{py})$



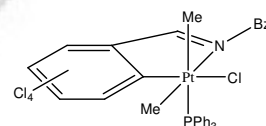
La síntesis de estos compuestos organometálicos, [2-[(bencilidenamino- κN)metil]-2,3,4,5-tetraclorofenil- κC^1]clorodimetil(L)platino(IV), con L = trimetil-, dimetil-, propil- y metilamina, se realiza mediante un proceso de sustitución.²⁸ Se disuelven 0.15 g de $bCl(SMe_2)$ (2.3×10^{-4} mol) en 10 cm³ de acetona y se añaden 2 cm³ de una disolución 1.0 M en acetona (2.0×10^{-3} mol) de la correspondiente amina. La mezcla resultante se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente durante 60 minutos aproximadamente. A continuación, se filtra la disolución resultante sobre lana de vidrio. Se elimina el disolvente en el rotavapor y se obtiene un sólido de color

amarillo. Se seca el producto obtenido y se pesa el sólido resultante. Rendimiento en todos los casos del 90-95 %.

Los datos espectroscópicos de RMN de ^1H de los compuestos **bCl(PrNH₂)**, **bCl(Me₃N)** y **bCl(py)** (200 MHz, δ en ppm respecto a SiMe₄, J en Hz) coinciden con los descritos en la bibliografía. **bCl(PrNH₂)** (cloroformo- d_1): $\delta(\text{Me}) = 0.77$ ($^2J(\text{PtH}) = 68$), $\delta(\text{Me}) = 0.69$ ($^2J(\text{PtH}) = 67$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.41, 5.50$ ($^2J(\text{HH}) = 15$), $\delta(\text{CH}) = 9.39$ ($^3J(\text{PtH}) = 43$), $\delta(\text{PrNH}_2) = 0.62, 1.19, 2.20$. **bCl(Me₃N)** (acetona- d_6): $\delta(\text{Me}) = 0.96$ ($^2J(\text{PtH}) = 70$), $\delta(\text{Me}) = 1.83$ ($^2J(\text{PtH}) = 63$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.23, 5.66$ ($^2J(\text{HH}) = 15$), $\delta(\text{CH}) = 9.21$ ($^3J(\text{PtH}) = 43$), $\delta(\text{Me}_3\text{N}) = 2.48$ ($^3J(\text{PtH}) = 12$). **bCl(py)** (acetona- d_6): $\delta(\text{Me}) = 1.00$ ($^2J(\text{PtH}) = 69$), $\delta(\text{Me}) = 1.79$ ($^2J(\text{PtH}) = 67$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.29, 5.56$ ($^2J(\text{HH}) = 14$), $\delta(\text{CH}) = 9.50$ ($^3J(\text{PtH}) = 44$), $\delta(\text{py}) = \text{Aromáticos}$.

Los datos espectroscópicos de RMN de ^1H de los nuevos compuestos preparados **bCl(MeNH₂)** y **bCl(Me₂NH)** (200 MHz, cloroformo- d_1 , δ en ppm respecto a SiMe₄, J en Hz) son los esperados para este tipo de complejos. **bCl(MeNH₂)**: $\delta(\text{Me}) = 0.89$ ($^2J(\text{PtH}) = 69$), $\delta(\text{Me}) = 1.85$ ($^2J(\text{PtH}) = 66$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.16, 5.56$ ($^2J(\text{HH}) = 13$), $\delta(\text{CH}) = 9.10$ ($^3J(\text{PtH}) = 44$), $\delta(\text{Me}_2\text{NH}) = 1.96$ ($^3J(\text{PtH}) = 18$). **bCl(Me₂NH)**: $\delta(\text{Me}) = 0.80$ ($^2J(\text{PtH}) = 69$), $\delta(\text{Me}) = 1.73$ ($^2J(\text{PtH}) = 66$), $\delta(\text{CH}_2) = 5.33, 5.54$ ($^2J(\text{HH}) = 14$), $\delta(\text{CH}) = 9.29$ ($^3J(\text{PtH}) = 43$), $\delta(\text{Me}_2\text{NH}) = 2.26$ ($^3J(\text{PtH}) = 26$).

Síntesis de **bCl(PPh₃)**



La síntesis del compuesto organometálico, [2-[(bencilidenamino- κN)metil]-2,3,4,5-tetraclorofenil- κC^1]clorodimetil(trifenilfosfina)platino(IV) se realiza según el procedimiento descrito en la bibliografía.⁵³ Se disuelven 0.15 g del compuesto **bCl(SMe₂)** (2.3×10^{-4} mol) en 10 cm³ de acetona. A continuación se añaden 2.4×10^{-4} mol de PPh₃, disueltos en 2 cm³ de acetona. La mezcla resultante se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente durante toda la noche. Se filtra la disolución resultante sobre lana de vidrio, se elimina el disolvente en el rotavapor y se obtiene un

sólido de color amarillo. Se seca el producto obtenido y se pesa el sólido resultante. Rendimiento del 90 % aproximadamente. Los datos espectroscópicos de RMN de ^1H de este compuesto (200 MHz, acetona- d_6 , δ en ppm respecto a SiMe_4 , J en Hz) coinciden con los descritos en la bibliografía: $\delta(\text{Me}) = 1.04$ ($^2J(\text{PtH}) = 60$, $^3J(\text{PH}) = 7.9$), $\delta(\text{Me}) = 1.93$ ($^2J(\text{PtH}) = 67$, $^3J(\text{PH}) = 8.4$), $\delta(\text{CH}_2) = 4.71, 5.54$ ($^2J(\text{HH}) = 15$), $\delta(\text{CH}) = 8.81$ ($^3J(\text{PtH}) = 43$), $\delta(\text{PPh}_3) = \text{Aromáticos}$; $\delta(^{31}\text{P}, 250 \text{ MHz}) = -9.85$ ($J(\text{PtP}) = 961$).

I.6.3 Experimentos cinéticos

El seguimiento de las reacciones de sustitución se ha realizado mediante espectroscopia Uv-vis, midiendo la variación de absorbancia en función del tiempo.²⁹ Generalmente se ha trabajado en el intervalo del espectro entre 330-550 nm. En estas condiciones se evitan las posibles interferencias que pudiera producir el disolvente.¹¹⁰ Para el tratamiento posterior de los datos se elige una longitud de onda en este intervalo, en la que los espectros de las especies inicial y final aparecen suficientemente diferenciados. Se realizan los cálculos de las constantes de velocidad⁹⁵ mediante ajuste de mínimos cuadrados no lineales según una ecuación exponencial: $Abs. = cte \times \exp(-kt)$. El ajuste ha sido realizado mediante los programas de integración sucesiva OLIS-Kinfit,¹¹¹ o con el programa Kinspec,¹¹² dependiendo del instrumental utilizado para la obtención de datos. En todos los casos se observa una buena correlación entre los datos experimentales y las curvas ajustadas con errores no superiores al 10%. Todos los ajustes posteriores frente a las distintas variables consideradas se han realizado mediante un programa estándar de ajuste por mínimos cuadrados no ponderados. Los errores en este tipo de ajuste corresponden a la desviación estándar propia del cálculo.

Los experimentos cinéticos han sido llevados a cabo en condiciones de pseudo-primer orden⁷⁶ respecto al compuesto organometálico ($10 \times [\text{Pt}] \leq [\text{Ent}]$; $10 \times [\text{Pt}] \leq [\text{Sal}]$), y modificando las concentraciones de ligando entrante y saliente. La concentración de los complejos organometálicos de platino ha estado dentro de un intervalo de concentraciones entre 1 y 5×10^{-4} mol/dm³. Para seleccionar la temperatura de trabajo se han tenido en cuenta la estabilidad térmica de los compuestos y las propiedades físicas,

tanto de los disolventes como del instrumental. Se ha trabajado con temperaturas comprendidas entre 10 y 50 °C donde se dan unos tiempos de vida media adecuados para llevar a cabo los estudios cinéticos.

Debido a la amplia gama de velocidades que presentan las reacciones de sustitución estudiadas, la selección del instrumental para realizar las medidas cinéticas ha sido diferente en cada caso.¹¹⁰ Para realizar medidas cinéticas de las reacciones más lentas ($t_{1/2} \geq 200$ s), se ha utilizado un espectrofotómetro de diodos Hewlett-Packard HP8452A equipado con un soporte multicelda. En este caso se ha realizado la mezcla de las disoluciones de las distintas sustancias reaccionantes de forma manual una vez termostatadas. Para reacciones con tiempos de vida media entre 200 y 30 s, se ha optado por la utilización de un inyector rápido Hi-Tech SFA-11 acoplado al espectrofotómetro de diodos Hewlett-Packard HP8452A. En este caso se preparan por separado dos disoluciones que se introducen en las jeringas del sistema y, una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se procede a la mezcla de las mismas. Inmediatamente se comienza a medir la variación de la absorbancia. Una de las disoluciones contiene el compuesto de platino, mientras que la otra está formada por la mezcla adecuada de los ligandos entrante y saliente. Para las reacciones con tiempos de vida media muy pequeños ($t_{1/2} \leq 30$ s), se ha utilizado la unidad de mezcla de espectrofotómetro de flujo detenido, sistema de stopped-flow Applied Photophysics SX18MV conectado por fibra óptica a un espectrofotómetro de diodos J&M TIDAS MMS/16. El procedimiento de preparación y mezcla de las disoluciones en este caso es como el utilizado con el inyector rápido citado anteriormente.



I·7 BIBLIOGRAFÍA

- 1• M. L. Tobe, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Nelson, **1977**.
- 2• R. W. Hay, *Reaction Mechanisms of Metal Complexes*, Horwood, **2000**.
- 3• B. Douglas, D. H. McDaniel, J. J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, **1983**.
- 4• L. Helm, A. E. Merbach, , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 633.
- 5• A. González Ureña, *Cinética Química*, Ed. Síntesis, **2001**.
- 6• J. Ribas, *Q. Coordinación*, Ed. U. Barcelona, Ed. Omega S. A., **2000**.
- 7• R. Van Eldik, *Inorganic High Pressure Chemistry: Kinetics and Mechanisms*, Elsevier, **1986**.
- 8• J. H. Jang, G. M. Choi, *Solid State Ionics*, **2002**, 154, 481.
- 9• E. M. Abad-Villar, M. T. Fernandez-Abedul, A. Costa-Garcia, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 409, 149.
- 10• J. Powell, S. Kai, W. Winnie, S. C. Nyburg, *J. Org. Chem.*, **1983**, 243, C1-C4.
- 11• J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th Ed., Harper and Collins, **1993**.
- 12• S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry. A Coordination Chemistry Approach*, Oxford University Press, **1998**.
- 13• D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., Oxford University Press, **1999**.
- 14• D. M. Tellers, R. G. Bergman, *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 525.
- 15• D. De Vito, H. Sidorenkova, F. P. Rotzinger, J. Weber, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5547.

- 16• R. G. Wilkins, “*Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*”, 2nd Ed., VCH, **1991**.
- 17• J. Procelewska, A. Zahl, R. van Eldik, H. A. Zhong, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2808.
- 18• V. Vallet, U. Wahlgren, Z. Szabo, I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5626.
- 19• H. J. Fan, M. B. Hall, *Organometallics*, **2001**, 5724.
- 20• S. B. Seymore, S. N. Brown, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 325.
- 21• M. Albrecht, R. A. Gossage, U. Frey, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, A. E. Merbach, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 850.
- 22• R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1792.
- 23• A. A. Bengali, A. Leicht, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1345.
- 24• E. Rüba, W. Simanko, K. Mereiter, R. Smith, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 382.
- 25• J. I. Wirgau, I. Spasojevic, H. Boukhalfa, I. Batinic-Haberle, A. L. Crumbliss, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1464.
- 26• W. Kruse, D. Thusius, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 464.
- 27• H. Wendt, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 1527.
- 28• J. Esteban, M. Font-Bardia, C. Gallego, G. González, M. Martínez, X. Solans, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *351*, 269.
- 29• M. L. Tobe, J. Burgess, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Longman, **1999**.
- 30• N. E. Dixon, G. A. Lawrence, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 846.
- 31• N. J. Curtis, G. A. Lawrence, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 484.
- 32• M. V. Twigg, *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, Plenum.
- 33• D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10235.
- 34• C. R. Baar, G. S. Hill, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1998**, *17*, 32.
- 35• C. M. Norris, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5649.
- 36• U. Fekl, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6804.
- 37• N. E. Dixon, G. A. Lawrence, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2940.

- 38• M. Lashanizadehgan, M. Rashidi, J. E. Hux, R. J. Puddephatt, S. S. M. Ling, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 269, 317.
- 39• J. Hux, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 100, 1.
- 40• N. J. Curtis, G. A. Lawrence, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 484.
- 41• A. Peloso, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **10**, 165.
- 42• R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1219.
- 43• J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1983**, 2, 1643.
- 44• D. Minniti, G. Alibrandi, M. L. Tobe, R. Romeo, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3956.
- 45• R. Romeo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 11, 21.
- 46• S. Lanza, G. Alibrandi, L. M. Scolaro, S. Sergi, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 201, 137.
- 47• K. L. Barlett, K. Goldberg, W. Tatcher Borden, *Organometallics*, **2001**, 20, 2669.
- 48• C. H. Langford, V. S. Sastri, *MTP Int. Rev. Sci.: Inorg. Chem. Ser. Two*, **1972**, 9.
- 49• W. R. Mason, *Coord. Chem. Rev.*, **1972**, 7, 214.
- 50• L. Drougge, L. I. Elding, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 121, 175.
- 51• U. Frey, L. Helm, A. E. Merbach, R. Romeo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8161.
- 52• P. V. Bernhardt, C. Gallego, M. Martínez, *Organometallics*, **2000**, 19, 4862.
- 53• P. V. Bernhardt, C. Gallego, M. Martínez, T. Parella, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1747.
- 54• M. Font-Bardia, C. Gallego, G. González, M. Martinez, A. E. Merbach, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 6, 1103.
- 55• M. Font-Bardía, C. Gallego, M. Martinez, X. Solans, *Organometallics*, **2002**, 21, 3305.
- 56• C. Gallego, G. González, M. Martinez, A. E. Merbach, *Organometallics*, **2004**, 23, 2434.
- 57• M. H. Crisholm, J. C. Huffman, S. S. Iyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1483.
- 58• Y. Kondo, Y. Oda, K. Ishihara, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1998**, 36, 523.
- 59• K. Nakayama, Y. Kondo, K. Ishihara, *Can. J. Chem.*, **1998**, 76, 62.
- 60• M. Crespo, M. Martínez, J. Sales, *Organometallics*, **1992**, 11, 1288.

- 61• M. Crespo, M. Martínez, E. de Pablo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1231.
- 62• R. B. Jordan, *Reaction Mechanism of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press, **1991**.
- 63• J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanism*, 2nd Ed., VCH, **1997**.
- 64• M. Crespo, M. Martínez, J. Sales, *Organometallics*, **1993**, *12*, 429.
- 65• G. M. Anderson, M. Crespo, G. Ferguson, A. J. Lough, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1177.
- 66• O. López, M. Crespo, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1233.
- 67• M. Crespo, C. Grande, A. Klein, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Organom. Chem.*, **1998**, *563*, 179.
- 68• S. Otto, L. I. Elding, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2354.
- 69• M. R. Plutino, S. Otto, A. Rood, L. I. Elding, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1233.
- 70• R. Romeo, A. Grassi, L. M. Scolaro, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4383.
- 71• A. L. Seligson, W. C. Trogler *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2520.
- 72• T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*, 89.
- 73• R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Plenum, **1989**.
- 74• H. Kumita, T. Kato, K. Jitsukawa, H. Einaga, H. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3936.
- 75• C. S. A. Fraser, H. A. Jenkins, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1365.
- 76• J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2nd Ed., McGraw-Hill, **1995**.
- 77• I. N. Levine. *Fisicoquímica*, 4a Ed., McGraw- Hill, **1996**.
- 78• P. W. Atkins, *Química Física*, 6a edición, Omega, **1999**.
- 79• C. R. Baar, L. P. Carbray, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4156.
- 80• M. Albrecht, R. A. Gossage, U. Frey, A. W. Ehlers, E. J. Baerends, A. E. Merbach, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 850.
- 81• R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1792.
- 82• A. A. Bengali, A. Leicht, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1345.
- 83• E. Rüba, W. Simanko, K. Mereiter, R. Smith, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 382.

- 84• G. González, M. Martínez, E. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Daltons Trans.*, **1995**, 891.
- 85• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 138.
- 86• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 215.
- 87• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 291.
- 88• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 397.
- 89• C. Cappas, N. Hoffman, J. Jones, S. Young, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 300.
- 90• E. Weltin, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, 571.
- 91• E. Weltin, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, 568.
- 92• E. Weltin, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 393.
- 93• A. Acejo, *Introducció a l'enginyeria Química*, Barcelona, Enciclopedia Catalana, **1999**.
- 94• K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd ed., Harper Collins, **1987**.
- 95• H. H. Perkampus, *Uv-Vis. Spectroscopy and its Applications*, Springer, **1992**.
- 96• M. G. Basallote, J. Duran, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3227.
- 97• M. Gómez, J. Granell, M. Martínez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 217.
- 98• F. P. Rotzinger, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5730.
- 99• U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6423.
- 100• R. J. Puddephatt, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 261.
- 101• A. Panunzi, G. Roviello, F. Ruffo, *Organometallics*, **2002**, 21, 3503.
- 102• M. S. Davies, D. S. Thomas, A. Hegmans, S. J. Berners-Price, N. Farrell, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1101.
- 103• S. Cayemittes, T. Poth, M. J. Fernandez, P. G. Lye, M. Becker, H. Elias, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4309.
- 104• Y. Fan, M. B. may, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 713.
- 105• A. E. Merbach, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 161.
- 106• D. Harvey, *Modern Analytical Chem.*, McGraw-Hill, **2000**.
- 107• L. A. Bigelow, H. Ealough, A. H. Blatt, "*Organic Syntheses*", Vol.1, Wiley, **1994**.
- 108• J. Albert, J. Granell, J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 273, 393.

- 109• D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, **1980**.
- 110• D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th. Ed., Saunders College publishing, **1998**.
- 111• On-line Instruments, “*OLIS Kinfif 3.0*”, **1989**.
- 112• J&M Analytische Mess- und Regeltechnik, “*Kinspec 2.1*”, **1992**.





CAPÍTULO II

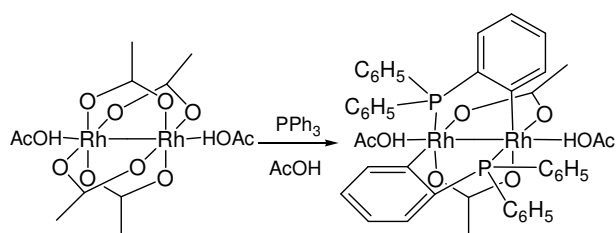
**DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE
EQUILIBRIO DE REACCIONES DE FORMACIÓN
DE ADUCTOS EN COMPUESTOS DINUCLEARES
DE Rh(II)**



II.1·INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES

Desde sus orígenes, la química de los metales de transición se ha basado fundamentalmente en el concepto establecido por Werner, un ión metálico rodeado por una serie de ligandos. En este modelo la atención se centra tanto en las características del ión metálico aislado, como en las interacciones que experimenta con cada uno de los ligandos, además de la geometría y en las características químicas del conjunto de los mismos. Hasta la fecha, se ha desarrollado enormemente esta idea general. Pero en todos los casos, la química de Werner es en esencia, la química de coordinación de un único centro metálico. Con posterioridad surge una nueva química, *multinuclear o multicéntrica*.¹ Un ejemplo de este tipo de compuestos es el tetraacetato de rodio (II), que presenta una estructura con cuatro grupos acetato actuando como ligandos puente a dos átomos metálicos, entre los que se admite la existencia de un enlace intermetálico Rh-Rh.² Se han caracterizado un gran número de compuestos dinucleares de Rh(II) con diversos tipos de ligandos. El aislamiento y caracterización de especies del tipo $\text{Rh}_2\text{L}_{10}^{4+}$, sin ligandos puente, confirman la existencia de enlace Rh-Rh en estos compuestos.³ El interés de estos productos reside en su actividad catalítica en diversos tipos de reacciones, además de haber mostrado actividad antitumoral.⁴

Están siendo muy estudiadas⁵⁻⁷ las reacciones de activación intramolecular de enlace C-H, que conducen a la formación de un enlace metal-carbono. Esta situación se produce más fácilmente en compuestos mononucleares que en compuestos con enlace metal-metal.^{8,9} Sin embargo, a mediados de los años 80 Cotton¹⁰ y colaboradores informaron que la reacción de acetato de rodio con PPh_3 en ácido acético producía el complejo dinuclear $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_2(\text{PC})_2](\text{AcOH})_2$ (**Esquema 1**), liberando ácido acético.¹¹ Denominaremos de forma abreviada a este producto 2/AcOH, tal como se ha indicado en el esquema de nomenclatura.



Esquema 1: Reacción de obtención del compuesto 2/AcOH.

El producto final de esta reacción está constituido por una especie dinuclear de Rh(II) con 4 ligandos puente entre los dos centros metálicos, dos acetatos en disposición *cis* y dos fosfinas en disposición cabeza-cola (H-T). Las dos fosfinas están metaladas en posición *orto* de un anillo fenilo. El primer compuesto de este tipo se aisló con dos moléculas de ácido acético en posición axial. Los mismos autores confirmaron la labilidad de estas posiciones axiales, al igual que en los tetracarboxilatos, y prepararon este mismo compuesto como aducto de piridina, 2/py.¹²

II·1·1 Compuestos dinucleares de rodio con fosfinas *o*-metaladas

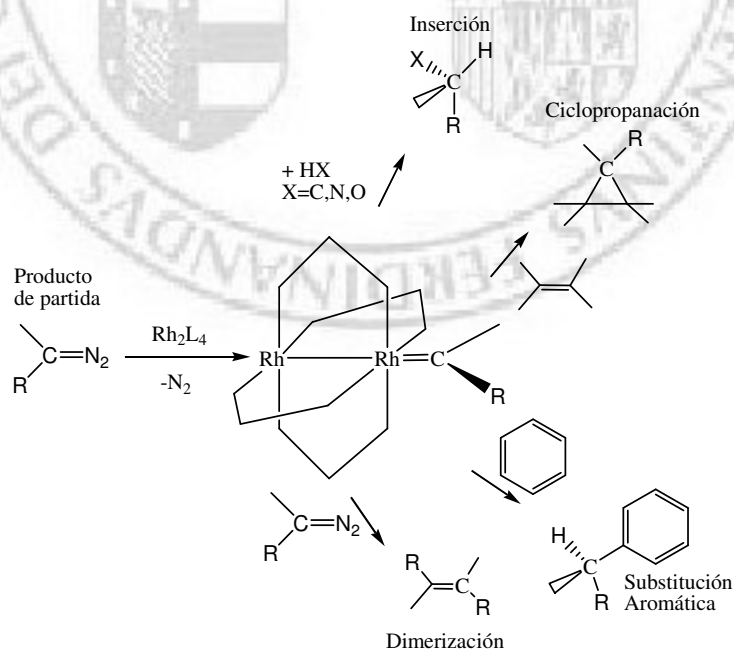
En la bibliografía¹²⁻²⁴ aparecen descritos compuestos dinucleares de rodio con estructura análoga a la del producto 2/py; con diferentes fosfinas, carboxilatos y ligandos axiales. Estos compuestos contienen un eje de simetría binario perpendicular al enlace Rh-Rh. Cada átomo de fósforo está enlazado a un centro metálico diferente. Las posiciones axiales pueden ser substituidas por bases de Lewis de diversa naturaleza, como piridina, agua, fosfinas, y otras muchas. La geometría sobre cada átomo de rodio es un octaedro distorsionado. Las distancias Rh-Rh son mayores que en ningún otro tetracarboxilato conocido, y mayores que las de un enlace metal-metal sencillo. Sólo los complejos $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_2(\text{dmg})_2](\text{PPh}_3)_2$ y $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_2(\text{phen})_2]\text{Cl}_2$ (dmg = dimetilgloximato y phen = fenantrolina), tienen distancias mayores. Las distancias Rh-O están en un intervalo normal ya que se trata de oxígenos *trans* a átomos de fósforo. Son distancias más cortas que los que están en disposición *trans* a átomos de carbono.

En estos compuestos el ángulo del enlace Rh-Rh-L_{axial} se desvía significativamente de la linealidad.¹⁰ Esta desviación se puede atribuir a interacciones estéricas entre anillos fenilo no metalados de las fosfinas y los ligandos axiales. También es atribuida a la presencia de interacciones π entre el Rh y el L_{axial}.^{2,20,25} De forma general, la introducción de L_{axiales} más básicos,^{1,10,17,26,27} en este tipo de compuestos, origina un incremento de la distancia Rh-Rh y un debilitamiento del enlace entre los dos metales.

En los últimos años se ha suscitado un importante debate sobre la naturaleza de las interacciones del centro metálico con el L_{axial} . En algunos casos, se afirma que el ligando actúa como dador σ exclusivamente. Mientras que en otros casos, se describe esta interacción considerando que la capacidad sinérgica como aceptor π del ligando axial favorece la formación del aducto.² Mas adelante, en este mismo capítulo, comentaremos más detenidamente la naturaleza de la interacción $M-L_{axial}$.

II·1·2 Catálisis de transformación de α -diazocompuestos

Los compuestos dinucleares de Rh(II) han sido muy utilizados como catalizadores en la reacción de transformación de α -diazocompuestos.²⁸⁻³¹ Esta reacción catalítica ocurre a través de un intermedio carbeno que se enlaza a un centro metálico. En el **Esquema 2** aparecen representadas estas reacciones. Estudios recientes^{30,32} revelan que la utilización de metales de transición reduce los problemas de selectividad y reactividad que presentan los α -diazocompuestos. Estos compuestos dinucleares de Rh(II) actúan como eficientes generadores del carbeno intermedio a partir del compuesto de partida.



Esquema 2: Reacciones de transformación de α -diazocompuestos en presencia de catalizadores dinucleares de Rh(II).

El comportamiento de compuestos bis-ciclometalados H-T como catalizadores en estas reacciones ofrece una amplia gama de posibilidades. En función de los grupos carboxilato y de la presencia de distintos sustituyentes en los anillos fenilos de las fosfinas se producen importantes modificaciones tanto en la actividad, como la regio- y quimioselectividad de estos compuestos.^{33,34} Por ello, estos compuestos han sido ampliamente utilizados como eficientes catalizadores en reacciones de transformación de α -diazocetonas.^{18,35-37} Un ejemplo de este tipo de catalizadores es el compuesto 2/AcOH, que constituye el primer ejemplo de catalizador quiral³⁶ de Rh(II) sin ligandos quirales.

Un aspecto de vital importancia es el desarrollo de métodos de síntesis de carbociclos y de heterociclos con elevada enantioselectividad. En este sentido, los catalizadores de Rh(II)₂ son muy importantes.³⁵ Estos compuestos constituyen, una importante área de investigación dedicada a inducir asimetría en las reacciones de inserción de C-H. Por ello, se han dedicado considerables esfuerzos al diseño, síntesis y evaluación de catalizadores quirales de Rh(II).

II·1·3 Objetivos

Los compuestos bis-ciclometalados de Rh(II) deben su actividad catalítica a la existencia de una posición axial lábil. Por lo tanto, en este contexto, nos planteamos el estudio de la estabilidad de la interacción Rh-L_{axial} en diferentes compuestos, con diferentes fosfinas ciclometaladas y carboxilatos. Con este propósito llevamos a cabo estudios espectroscópicos de determinación de constantes de equilibrio de reacciones de formación de aductos. Se trata de extraer conclusiones sobre:

- a) la influencia de los ligandos fosfina puente en la interacción del centro metálico con el L_{axial}.
- b) el efecto de los ligandos carboxilato en dicha interacción.
- c) como se ven afectadas las interacciones del metal con el L_{axial} al modificar la naturaleza del ligando entrante.

De esta forma, se intentará evaluar las propiedades tanto electrónicas como estéricas del centro metálico mediante el estudio de las constantes de equilibrio de la reacción de formación de aductos.





II-2 EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIÓN

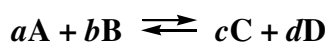
En 1798, el químico Claude Berthollet^α acompañó a una expedición militar a Egipto. Al visitar los lagos Natron, hizo una observación que contribuyó a un importante descubrimiento. Después de analizar el agua del lago, Berthollet detectó grandes cantidades de NaCl y Na₂CO₃. Berthollet conocía que la reacción de Na₂CO₃ y CaCl₂ producía NaCl y un precipitado de CaCO₃ como productos. Según esta reacción, esperaba que no pudieran existir grandes cantidades de NaCl y Na₂CO₃ en presencia de CaCO₃. Si la reacción se produce de forma completa, al adicionar gran cantidad de CaCl₂ a una solución de Na₂CO₃ se debe producir NaCl y CaCO₃ y quedará sin reaccionar Na₂CO₃ en exceso. De hecho, esto es lo que ocurría en el laboratorio. La evidencia encontrada a partir del análisis de esta agua, sugiere que esta reacción no se produce de forma cuantitativa. En esta situación Berthollet remarcó que la química que ocurría en estos lagos era la inversa a la que ocurría en el laboratorio. Hoy es un hecho conocido que las concentraciones de las diferentes especies involucradas en un equilibrio, están determinadas por las concentraciones iniciales³⁸ de los mismos, así como por las condiciones de presión y temperatura en que se lleva a cabo la reacción.³⁹

En resumen, un sistema se encuentra en condiciones de equilibrio cuando la concentración de reactivos y productos permanece constante.⁴⁰ También se podría expresar el concepto de equilibrio en términos cinéticos, es decir, la velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa. Por ello, un sistema en equilibrio parece estático a nivel macroscópico, ya que se produce la reacción en ambos sentidos a la misma velocidad; el sistema no es estático a nivel microscópico.

De las varias ramas de la termodinámica, una de las más importantes es el estudio de los cambios en la energía que se producen durante una reacción química. De forma general, se puede representar un sistema en equilibrio⁴¹ como se muestra a continuación.

^α Claude Berthollet (1748-1822).

Ecuación 1:



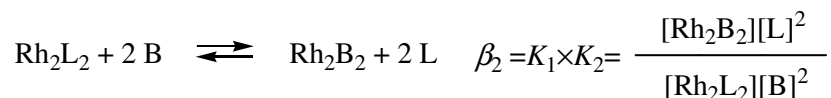
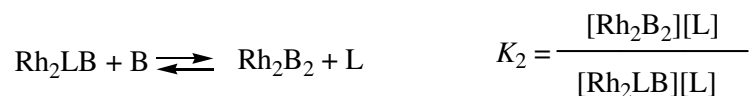
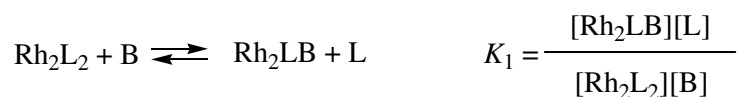
$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

K_{eq} viene definida por las concentraciones en situación de equilibrio de todas las especies que intervienen en la reacción.

Un aspecto muy importante en el papel de compuestos dinucleares de Rh(II) como catalizador selectivo, es la naturaleza electrónica y estructural del intermedio formado con el carbeno anteriormente citado. El centro activo de estos catalizadores lo constituyen las posiciones axiales del compuesto dinuclear. Esta especie intermedia formada por la unión entre el metal y el carbeno es poco conocida, debido a la elevada reactividad y poca estabilidad que presenta. Por este motivo planteamos el estudio termodinámico de reacciones de formación de aductos de compuestos dinucleares de Rh(II) con diferentes bases de Lewis como modelo de dicha interacción rodio-carbeno.

II·2·1 Cálculo de constantes de equilibrio

Como trabajo previo al cálculo de la constante de equilibrio,⁴²⁻⁴⁵ debe definirse completamente el sistema para obtener una ecuación representativa *real* de la mezcla de reacción. Con sustancias iónicas, debe hacerse un balance de cargas además de un balance de materia a cada una de las especies involucradas en la reacción.⁴³ Las ecuaciones obtenidas de esta forma, son función de la concentración de las distintas especies. Al utilizar las relaciones obtenidas, para aplicarlas a reacciones reversibles, se obtiene la expresión tanto de la constante de equilibrio de la reacción directa, como de la reacción inversa. En nuestro caso, estas reacciones tienen lugar en dos pasos consecutivos (**Esquema 3**).



Esquema 3: Reacciones consecutivas de un compuesto Rh_2L_2 con 2 equivalentes de una base B.

La constante de formación acumulada β_2 describe la formación de un complejo metal-ligando, en el cual, dos ligandos se enlazan a un ión metálico o a un complejo metal-ligando. La determinación de las concentraciones de las especies metálicas presentes en disolución se hace frecuentemente por espectroscopia electrónica UV-vis. La absorbancia de la mezcla es función de la absorción de cada uno de los componentes, que se relaciona con su absorptividad molar, así como con la concentración y el camino óptico recorrido por el haz de luz (Ley de Lambert-Beer). De esta forma, conocida la concentración de las distintas especies se puede calcular la constante de equilibrio.⁴⁶⁻⁴⁹

Para la determinación de K_{eq} en disolución se han desarrollado numerosos programas. Todos ellos utilizan la aproximación de mínimos cuadrados para el cálculo de las constantes. Según esta aproximación, la suma de cuadrados se minimiza mediante el algoritmo de Gauss-Newton-Marquardt. Las derivadas requeridas para este algoritmo, en principio eran obtenidas numéricamente, pero ahora se calculaban analíticamente.⁵⁰ Las concentraciones de las diferentes especies presentes se obtienen al aplicar un balance de masas según el método de Newton-Raphson. Se utiliza un esquema de pesos relativos, que no da el mismo valor a todos los datos obtenidos, ya que los errores en las medidas de absorbancia pueden depender del valor de la absorbancia. En este trabajo todos los cálculos se han realizado mediante el programa⁵¹ Hyperquad 2000. Al menos uno de los espectros de los productos de partida y final suele ser conocido, lo que permite el cálculo de concentraciones y del espectro de cada una de las especies involucradas.



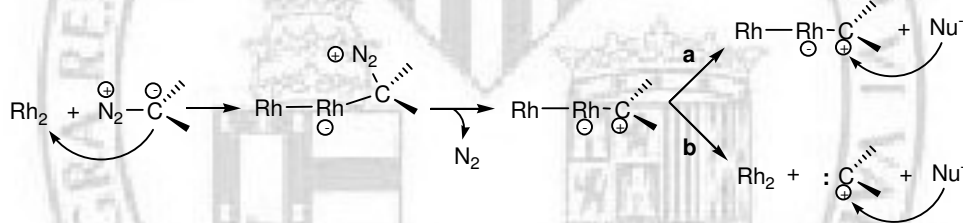
II·3 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

En Química Inorgánica es posible realizar observaciones experimentales e intentar relacionarlas con una serie de conceptos cualitativos que se apoyan en teorías aproximadas. De esta forma, se puede racionalizar la rica diversidad de hechos característica de esta disciplina. Muchas interpretaciones de la Química Inorgánica se basan en modelos de enlace y de estructuras moleculares. Esta forma de interpretación se enriquece al observar la correlación existente entre las formas moleculares, las variaciones de las fuerzas de enlace, las propiedades espectroscópicas y magnéticas de las moléculas y los modelos de reactividad química. Sin embargo la fiabilidad de un modelo se establece por referencia a las observaciones experimentales.⁵² El primer modelo de enlace químico basado en los electrones fue propuesto por G. N. Lewis a principios del Siglo XX. Definió enlace químico de una molécula como un par de electrones compartido entre dos átomos vecinos. Según esta teoría, en la formación de enlaces dobles y triples se comparten dos y tres pares de electrones respectivamente. Así pues, el siguiente paso lógico es generalizar la descripción de los electrones en orbitales atómicos (antes de formar el enlace) a orbitales moleculares. Las aplicaciones más sencillas de esta teoría de enlace se encuentran en las estructuras de las moléculas formadas por los elementos del bloque *p*. Una situación diferente, más compleja, constituye la formación del enlace en compuestos que contienen metales, así como la formación de enlaces entre dos centros metálicos.

II·3·1 Carboxilato como ligando en compuestos dinucleares

Los ligandos carboxilato (RCOO^-) son muy importantes en compuestos organometálicos con enlace M-M. Debido a la existencia de dos átomos de oxígeno a una distancia adecuada, los carboxilatos en general y acetatos en particular, pueden actuar como ligando puente entre ambos centros metálicos. Tanto la basicidad, como las propiedades estéricas del carboxilato se pueden modificar de forma considerable al modificar el grupo R. Si R tiene grupos electrón atractores, aumenta el carácter electrofílico del complejo.⁵³⁻⁵⁵ De igual forma, al introducir un grupo R más o menos

voluminoso, se pueden modificar de forma considerable las propiedades estéricas del complejo metálico. En compuestos del tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4]$, que actúan como catalizadores en reacciones de descomposición de diazo compuestos, el ligando carboxilato juega un papel muy importante. La presencia de ligandos donadores enlazados al metal, favorece la interacción con determinados ligandos en posición axial, lo cual, juega un papel muy importante en el transcurso de la reacción catalizada.⁵⁶ Se puede modificar de forma considerable la densidad electrónica del centro metálico en función de la naturaleza de los grupos carboxilato enlazados al mismo.^{57,58} La presencia de ligandos como pivalato (Me_3CCOO^-), facilita el ataque electrófilo sobre el metal (**Esquema 4a**). Al mismo tiempo, posibilita interacciones vía π con un orbital p vacío del carbono del carbeno.⁵⁷ La polarizabilidad de estos carboxilatos es mucho más importante cuando se utilizan benzoatos. El catalizador $\text{Rh}_2(\text{PhCOO})_4$ difiere considerablemente del análogo alifático. Esto es debido al solapamiento del sistema π del anillo aromático con el sistema π de los centros metálicos.^{57,58}



Esquema 4: Mecanismo para la reacción de descomposición de diazo compuestos catalizado por compuestos dinucleares de rodio.

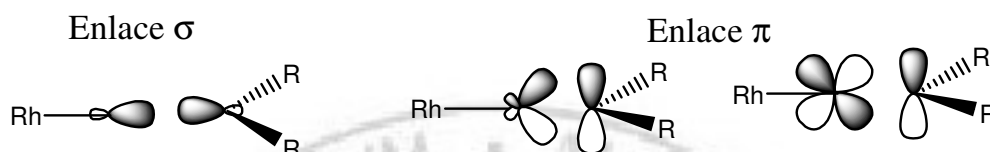
Por el contrario, la presencia de ligandos menos polarizables, como trifluoroacetato (CF_3COO^-), tiene un efecto contrario. Por este motivo, en este tipo de compuestos, la reacción se produce por dos mecanismos paralelos,⁵⁸ uno con intervención del metal en el proceso clave de la reacción (**Esquema 4a**), y otro en el que se produce la liberación del carbeno en disolución (**Esquema 4b**), ya que catalizadores muy deficientes en densidad electrónica dan selectividades muy similares a las que presenta la reacción en ausencia de catalizador.

II·3·2 Aspectos electrónicos en compuestos dinucleares de rodio

Se han realizado numerosos estudios de reactividad química, diastereoselectividad, y enantioselectividad sobre carbenos de este tipo. En reacciones de inserción en C-H se ha demostrado que la reactividad de este grupo se ve favorecida por la presencia de grupos dadores⁶⁰ enlazados al metal, mientras que grupos electrón atractores la disminuyen.⁵⁷ Este hecho pone de manifiesto las necesidades de densidad electrónica del complejo rodio-carbeno.⁶¹ Pero no son solamente los efectos electrónicos los que afectan a la reacción de inserción, también efectos estéricos y conformacionales ejercen una importante influencia en la selectividad de la reacción.⁶² Para el estudio de estas reacciones se han diseñado compuestos con propiedades tanto estéricas como electrónicas muy diferenciadas. Un aspecto muy importante en el papel de este tipo de compuestos como catalizador selectivo, es la naturaleza electrónica y estructural del intermedio formado con el carbeno.⁵⁶ Esta especie intermedia formada por la unión entre el metal y el carbeno es poco conocida, debido a la elevada reactividad y poca estabilidad que presenta.⁶³ La teoría del campo cristalino predice que en este tipo de compuestos puede producirse retrodonación de densidad electrónica, vía π , de un orbital degenerado π^* del metal a un orbital p (no híbrido) del carbeno.⁶⁴ Por este motivo, se ha suscitado un importante debate en los últimos años sobre la presencia o no, de retrodonación en carboxilatos de rodio, particularmente en complejos intermedios rodio-carbeno. Esta cuestión, de momento, continúa sin resolver.^{57,65-67}

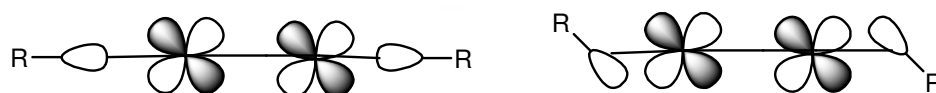
Los resultados obtenidos por M. C. Pirrung y A. T. Morehead demuestran la importancia de la polarizabilidad y de las contribuciones por resonancia de los ligandos carboxilato puente, en la selectividad de la reacción de transformación del carbeno complejo generado. En el complejo $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4](\text{CNC}_6\text{H}_4\text{R})_2$, el análisis teórico de la estructura electrónica y el enlace, muestra que la polarización acentúa el solapamiento con los orbitales moleculares del ligando isonitrilo en posición axial. Llegados a este punto, conviene resaltar que los isonitrilos actúan como dador σ y aceptor π , comportamiento similar al que se espera de un carbeno.⁵⁷ La principal ventaja que presenta el isonitrilo frente al carbeno es que forma un complejo mucho más estable, que posibilita incluso estudios estructurales.

En resumen, en la bibliografía aparecen trabajos descritos que sugieren que no existe retrodonación de densidad electrónica del metal hacia el ligando si se trata de un ligando neutro.⁶⁸ Del mismo modo, también se ha utilizado la retrodonación para explicar la química de carboxilatos de rodio⁶⁹ con ligandos con capacidad como dador σ y aceptor π . En el **Esquema 5** se representan los OM, tanto del metal como del ligando involucrados en la formación de un enlace del Rh con el ligando axial.



Esquema 5: Orbitales moleculares involucrados en la formación de un enlace del centro de Rh_2 con un carbeno en posición axial.

El solapamiento que se produce entre los OM del carboxilato metálico y los ligandos axiales depende significativamente del ligando.⁵⁷ Los orbitales π^* del rodio experimentan un considerable solapamiento con orbitales p del carbeno (LUMO). En este sentido la orientación que adoptan los ligandos enlazados en posición axial juega un papel muy importante en el hecho de que se pueda producir retrodonación de densidad electrónica del metal hacia el ligando (**Esquema 6**). Como se aprecia, se puede producir solapamiento π como consecuencia de una orientación **no lineal** de los $L_{axiales}$ con respecto al eje Rh-Rh. Este alejamiento de la linealidad se observa frecuentemente en las estructuras resueltas de compuestos dinucleares de rodio con fosfinas metaladas. Con posterioridad, se comentará más detenidamente esta observación.



Esquema 6: Solapamiento orbital de los orbitales de los ligandos isonitrilos con la estructura de Rh_2 en función de la orientación relativa de ambos grupos de orbitales.

Todos estos resultados apoyan la idea de que puede producirse retrodonación de densidad electrónica del metal hacia el ligando en el intermedio metal-carbeno,

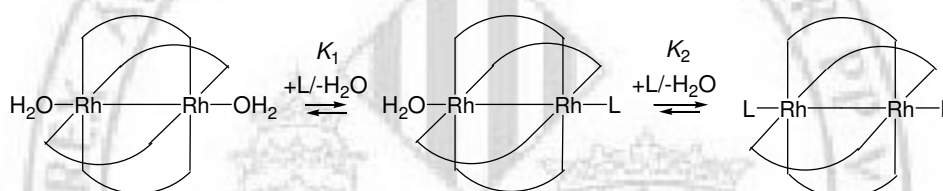
repercutiendo de forma considerable en las propiedades del catalizador. Por lo tanto, otro factor a tener en cuenta en la interacción de la unidad Rh_2 con el ligando axial, es la naturaleza de los ligandos enlazados al metal. Ligandos puente polarizables, originan la estabilización de la carga negativa del metal en el intermedio Rh-carbeno. Esta estabilización se produce sin reducir la capacidad del metal de llevar a cabo la retrodonación de densidad electrónica hacia el carbeno. Con lo cual, la principal conclusión, es que en presencia de ligandos puente donadores se fortalece tanto la interacción σ como π del metal con el ligando. Al producirse retrodonación, por una parte se fortalece el enlace entre el metal y el carbeno (o el ligando en posición axial), y por otra, se reduce el carácter electrofílico del carbeno. Todo esto origina un aumento de la selectividad del metal en el proceso catalítico, al aumentar la densidad electrónica del mismo.

Este análisis proporciona un buen entendimiento de las interacciones entre el metal y los ligandos coordinados, tanto en posición axial como ecuatorial. Estudios de regioselectividad,⁶⁷ enantioselectividad,⁶⁶ y quimioselectividad⁷¹ en reacciones catalizadas por especies de Rh_2 , demuestran que un grado de control muy importante de la reacción puede ser ejercido por el resto de ligandos⁵⁷ coordinados. El efecto de estos ligandos es normalmente atribuido a su influencia electrónica sobre el centro metálico. Así pues, el análisis de las interacciones del centro metálico con el ligando axial nos aporta información muy útil para el diseño de catalizadores de las reacciones de α -diazocompuestos. Toda esta información se puede enfocar hacia el diseño de catalizadores más efectivos para obtener una síntesis enantioselectiva.

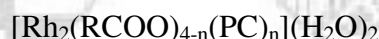


II-4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se han realizado estudios termodinámicos de reacciones de sustitución de ligandos coordinados en posición axial en diferentes compuestos dinucleares de rodio, mediante la utilización de técnicas de espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis). Se ha registrado el espectro de absorbancia de diferentes disoluciones de CHCl_3 , en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 800 nanómetros y mediante la utilización del programa⁵¹ Hyperquad 2000 se han calculado las constantes de equilibrio⁴²⁻⁴⁹ de las reacciones. En el **Esquema 7** se representa de forma general las reacciones estudiadas. En el **Esquemas 8** se representan los compuestos ciclometalados con las diferentes fosfinas, carboxilatos y $\text{L}_{\text{axiales}}$ utilizados.



Esquema 7: Reacciones de sustitución de ligandos coordinados en compuestos dinucleares de Rh(II) estudiadas en el presente trabajo.



n	PC	R	L
1 y 2	(C_6H_4)PPh ₂	CMe ₃	py, NH ₂ Ph
	(<i>p</i> -FC ₆ H ₃)P(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₂	Me	Me ₃ CNC
	(<i>m</i> -FC ₆ H ₃)P(<i>m</i> -FC ₆ H ₄) ₂	CF ₃	4-CF ₃ py
	(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₃)P(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂	CF ₃ (CF ₂) ₂	3-COMepy
	(<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₃)P(<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂	CF ₃ (CF ₂) ₅	4-COMepy
	(<i>p</i> -MeC ₆ H ₃)P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₂	CF ₃ (CF ₂) ₁₀	Me-Im
	(<i>m</i> -MeC ₆ H ₃)P(<i>m</i> -MeC ₆ H ₄) ₂	C ₆ H ₅	
	(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₃)P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂	C ₆ F ₅	
	(<i>p</i> -SiMe ₃ C ₆ H ₃)P(<i>p</i> -SiMe ₃ C ₆ H ₄) ₂	4-NO ₂ C ₆ H ₄	

Esquema 8: Compuestos dinucleares de Rh(II) con fosfinas ciclometaladas utilizados para el estudio de reacciones de sustitución de ligandos coordinados. Donde Me-Im = metilimidazol.

En el **Esquema 9** se visualizan los diferentes grupos R del carboxilato y los distintos ligandos axiales utilizados.



R	L
CMe ₃	py
CF ₃	Me ₃ CNC

Esquema 9: Reacciones de sustitución de ligandos coordinados en tetracarboxilatos de Rh(II), estudiadas en el presente trabajo.

En todos los casos, para el cálculo de las constantes de equilibrio se ha registrado el espectro de absorción de todas las disoluciones a temperatura ambiente en CHCl₃. Es destacable que estos esquemas y los que a continuación serán representados constituyen una mera enumeración de los diferentes grupos PC, R y L utilizados en cada caso.

II·4·1·Síntesis de productos y caracterización

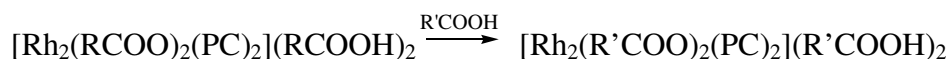
Los compuestos de Rh(II) con ligandos fosfina metalados utilizados en el presente trabajo han sido obtenidos por desplazamiento de ligandos acetato en el correspondiente tetracarboxilato, según la reacción representada en el **Esquema 10**.



PC	X
(XC ₆ H ₃)P(XC ₆ H ₄) ₂	H, <i>p</i> -F, <i>m</i> -F, <i>p</i> -CF ₃ , <i>m</i> -CF ₃ , <i>p</i> -Me, <i>m</i> -Me <i>p</i> -MeO, <i>p</i> -SiMe ₃

Esquema 10: Reacciones de obtención de compuestos dinucleares de rodio con fosfinas ciclometaladas.

A partir de algunos de estos compuestos bis-ciclometalados se han llevado a cabo reacciones de intercambio de los ligandos carboxilato. Esta reacción aparece representada en el **Esquema 11**.



R	R'
Me y CF ₃	CMe ₃ , CF ₃ , CF ₃ (CF ₂) ₂ C, CF ₃ (CF ₂) ₅ C, CF ₃ (CF ₂) ₁₀ C, C ₆ H ₅ , C ₆ F ₅ , 4-NO ₂ C ₆ H ₄

Esquema 11: Reacciones de obtención de compuestos dinucleares de rodio con dos fosfinas metaladas y diferentes ligandos carboxilato.

Los productos con agua en posición axial, utilizados para la determinación de las constantes de equilibrio, han sido preparados por desplazamiento del correspondiente ácido. La preparación de cada uno de estos compuestos aparece descrita con mayor detalle en la sección experimental del presente trabajo. Todos estos compuestos han sido caracterizados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón, de fósforo y fluor en aquellos casos en los que ha sido posible.

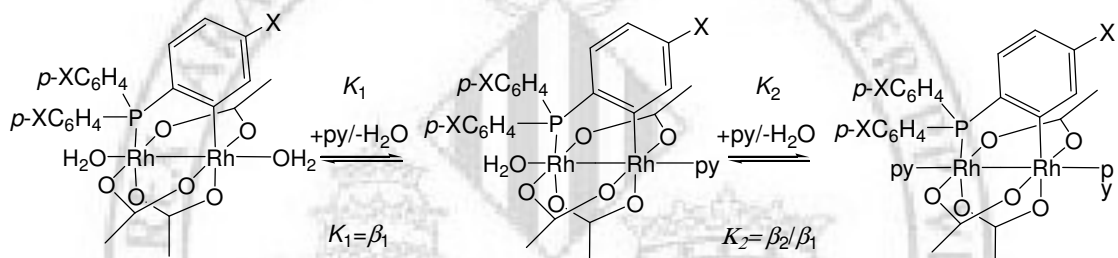
II·4·2 Aspectos termodinámicos

En el presente apartado se presenta el estudio de los aspectos termodinámicos de las reacciones de sustitución de ligandos coordinados en posición axial en compuestos dinucleares de Rh(II). La determinación de las constantes de equilibrio para las reacciones objeto de estudio han sido calculadas mediante la utilización del programa HyperQuad 2000. Se obtienen de esta forma, las constantes de equilibrio acumuladas (β_i) con una imprecisión asociada a cada una de ellas $\varepsilon(\beta_i)$. Por lo tanto, se calcula la constante de equilibrio asociada a la coordinación de la segunda molécula a partir de la expresión $\beta_2 = K_2 \times K_1$, de donde $K_2 = \beta_2 / K_1$. La imprecisión asociada a la determinación de K_2 se obtiene en la forma $\varepsilon(K_2) = -\beta_2(\beta_1)^{-2} \times \varepsilon(\beta_1) + (\beta_1)^{-1} \times \varepsilon(\beta_2)$, al aplicar la ley de propagación de errores a la expresión de K_2 . Todos los datos obtenidos a este respecto

aparecen recogidos en las siguientes secciones. Dichos resultados serán comentados a continuación. Para ello realizaremos una clasificación atendiendo al número de fosfinas enlazadas.

II·4·2·1 Compuestos monometalados

Se pretende establecer la influencia de los diferentes sustituyentes en posición *para* del anillo fenilo de la fosfina en las propiedades electrónicas de las posiciones axiales del dinuclear. En primer lugar estudiaremos el efecto de dicho grupo en la formación de aductos con piridina (**Esquema 12**).



Esquema 12: Reacción de formación de aductos de compuestos monometalados con py.

Los valores de K_1 y K_2 obtenidos en cada caso están recogidos en la **Tabla 1**. Estos compuestos monometalados presentan dos posiciones axiales claramente diferenciadas, inicialmente se produce la coordinación del ligando piridina en la posición estéricamente menos impedida.

Compuesto	X	$\beta_1 = K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
20	OMe	$(1.55 \pm 0.06) \times 10^5$	$(4.19 \pm 0.06) \times 10^7$	$(2.703 \pm 0.00) \times 10^2$	5.734×10^2
21	Me	$(1.78 \pm 0.14) \times 10^5$	$(6.37 \pm 0.15) \times 10^7$	$(3.578 \pm 0.00) \times 10^2$	4.975×10^2
22	H	$(1.4 \pm 0.6) \times 10^7$	$(3.9 \pm 0.6) \times 10^9$	$(2.786 \pm 0.00) \times 10^2$	5.025×10^4
23	F	$(4.7 \pm 0.8) \times 10^5$	$(1.7 \pm 0.8) \times 10^8$	$(3.617 \pm 0.00) \times 10^2$	2.088×10^2
24	CF ₃	$(7.56 \pm 0.04) \times 10^4$	$(1.12 \pm 0.03) \times 10^8$	$(1.482 \pm 0.00) \times 10^3$	5.10×10^1

Tabla 1: K_{eq} obtenidas en compuestos dinucleares de Rh(II) con una única fosfina metalada (**Esquema 12**). Todos los experimentos han sido realizados a temperatura ambiente, en disolución de CHCl₃.

El valor de K_1 es siempre mayor que K_2 , lo que puede ser interpretado atendiendo tanto a razones estéricas como electrónicas. Por una parte, inicialmente coordina en la posición menos impedida estéricamente, y por otra la coordinación de una base de Lewis origina un abrupto descenso de la capacidad de coordinación de una segunda molécula.⁷² Ambos factores originan un alejamiento de la teórica relación estadística de constantes que esperaríamos obtener $K_1 = 4 \times K_2$ en ausencia de estas interacciones.⁷³

No se observa una clara variación del valor de K_1 con los sustituyentes de la fosfina en los compuestos estudiados (**Figura 1**). Únicamente el compuesto 22 ($X = H$) tiene un valor significativamente diferente. Los valores de K_2 obtenidos son relativamente constantes, solamente para el compuesto 24 (con $X = CF_3$) se observa un valor claramente diferenciado. Por ello, los valores del cociente K_1/K_2 obtenidos para los compuesto 22 y 24 son claramente diferentes de los obtenidos para el resto de compuestos.

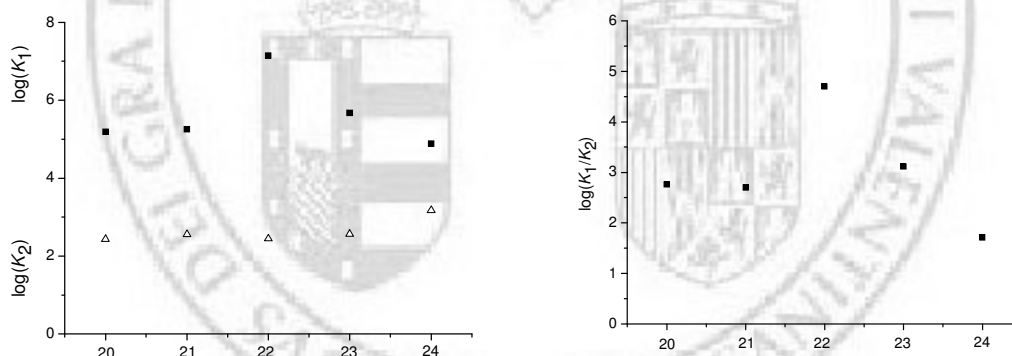
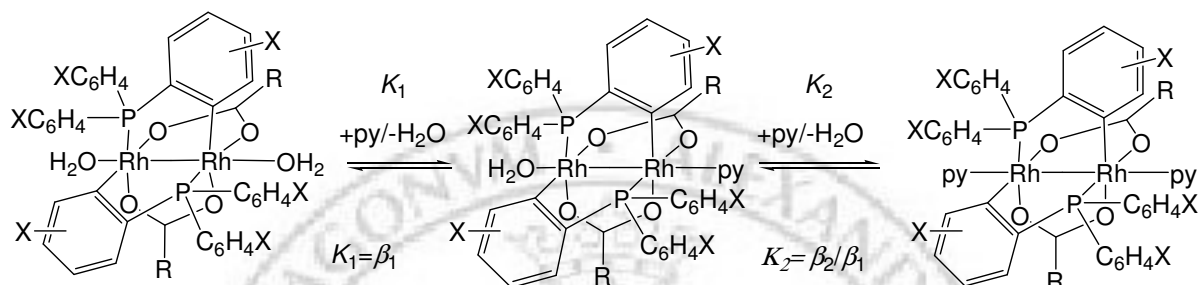


Figura 1: K_{eq} obtenidas de compuestos mono metalados con py como ligando entrante.

II·4·2·2 Compuestos bis-ciclometalados

En este apartado se quiere estudiar la influencia de los diferentes grupos, carboxilato y fosfina, en las propiedades electrónicas de las posiciones axiales de complejos bis-ciclometalados. Este tipo de compuestos, a diferencia de los compuestos monometalados, presentan dos posiciones axiales totalmente equivalentes frente a la

interacción con bases de Lewis. Estudiaremos el efecto producido al modificar tanto el grupo carboxilato como la fosfina en la reacción de formación de aductos con piridina (**Esquema 13**). En este caso las diferencias entre la primera y segunda coordinación de una molécula de L_{axial} , no pueden ser, por tanto, atribuidas a diferencias estéricas entre ambas posiciones. Los valores de K_1 y K_2 obtenidos en cada caso están recogidos en las **Tablas 2 y 3**.



Esquema 13: Reacción de formación de aductos con py de compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometalados. Donde X representa un grupo enlazado en posición *m*- o *p*-.

Compuestos con fosfinas *p*-sustituidas

Efecto de los sustituyentes del anillo fenilo.

Este efecto se recoge en los datos que aparecen en la **Tabla 2**.

Compuesto	X	R	$\beta_1 = K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
11	<i>p</i> -MeO	Me	$(1.11 \pm 0.03) \times 10^4$	$(3.00 \pm 0.03) \times 10^5$	$(2.70 \pm 0.05) \times 10^1$	4.111×10^2
12		CF ₃	$(4.87 \pm 0.07) \times 10^4$	$(6.43 \pm 0.07) \times 10^6$	$(1.32 \pm 0.00) \times 10^2$	3.69×10^2
13	<i>p</i> -Me	Me	$(1.27 \pm 0.02) \times 10^4$	$(1.56 \pm 0.03) \times 10^5$	$(1.228 \pm 0.004) \times 10^1$	1.034×10^3
10	<i>p</i> -SiMe ₃	Me	$(1.01 \pm 0.04) \times 10^5$	$(4.74 \pm 0.04) \times 10^6$	$(4.693 \pm 0.15) \times 10^1$	2.152×10^3
2	H	Me	$(9.92 \pm 0.03) \times 10^4$	$(3.31 \pm 0.03) \times 10^6$	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^1$	2.973×10^3
3		CF ₃	$(1.61 \pm 0.13) \times 10^5$	$(8.03 \pm 0.13) \times 10^7$	$(4.99 \pm 0.02) \times 10^2$	3.23×10^2
14	<i>p</i> -F	Me	$(2.33 \pm 0.07) \times 10^5$	$(7.25 \pm 0.07) \times 10^7$	$(3.11 \pm 0.06) \times 10^2$	7.49×10^2
15		CF ₃	$(8.97 \pm 0.07) \times 10^4$	$(1.88 \pm 0.08) \times 10^8$	$(2.10 \pm 0.07) \times 10^3$	4.28×10^1
16	<i>p</i> -CF ₃	Me	$(7.77 \pm 0.04) \times 10^4$	$(5.77 \pm 0.04) \times 10^7$	$(7.4 \pm 0.8) \times 10^2$	1.046×10^2

Tabla 2: K_{eq} obtenidas en compuestos bis-ciclometalados con H₂O en posición axial (**Esquema 13**). Todos los experimentos han sido realizados a temperatura ambiente, en CHCl₃ como disolvente y con py como ligando entrante.

La primera observación (**Figura 2**), tal como observamos en compuestos monometalados, es que K_1 es siempre significativamente mayor que K_2 . Este hecho pone, nuevamente en evidencia, que la coordinación de una base de Lewis origina un abrupto descenso de la capacidad de coordinación de una segunda molécula.⁷² Lo cual nos indica que el efecto inductivo de la coordinación de una base en una posición axial de un centro metálico se transmite a través del enlace Rh-Rh originando un drástico descenso del carácter ácido del segundo centro metálico.

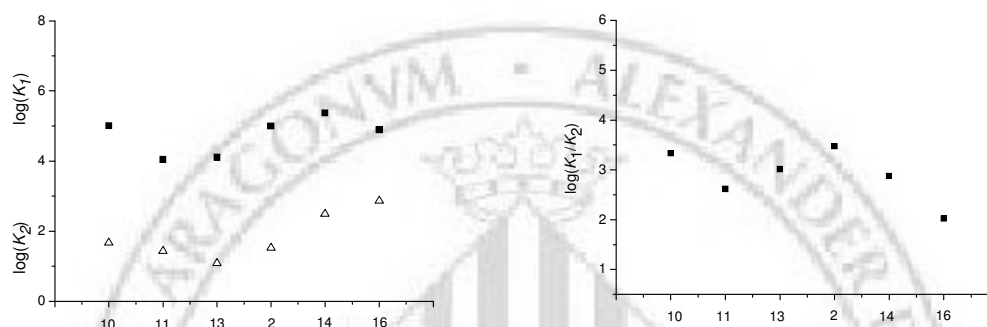


Figura 2: K_{eq} obtenidas de compuestos bis-ciclometalados con py como ligando entrante.

Tal como ocurría con los compuestos monometalados, no se observa una diferencia significativa en los valores de K_1 ni de K_1/K_2 en función del grupo X en la fosfina. De nuevo el valor de K_2 obtenido es más grande para el compuesto con X = CF₃, pero tampoco se aprecia una marcada tendencia con el carácter del grupo X.

Efecto de los sustituyentes del anillo fenilo en compuestos con trifluoroacetato.

Las constantes de equilibrio para la reacción de formación de este tipo de compuestos dinucleares cuando R = CF₃, es decir compuestos 3/H₂O, 12/H₂O y 15/H₂O con L= py como base de Lewis están también recogidas en la **Tabla 2**. En este caso, mientras que el grupo de compuestos no muestra una variación significativa de los valores de K_1 con el carácter electrón atractor de la fosfina, si que lo hace el valor de K_2 (**Figura 3**). Estos muestran un incremento de aproximadamente un orden de magnitud desde X= MeO a X = F. Por ello, el cociente de constantes K_1/K_2 es significativamente menor para el compuesto 15.

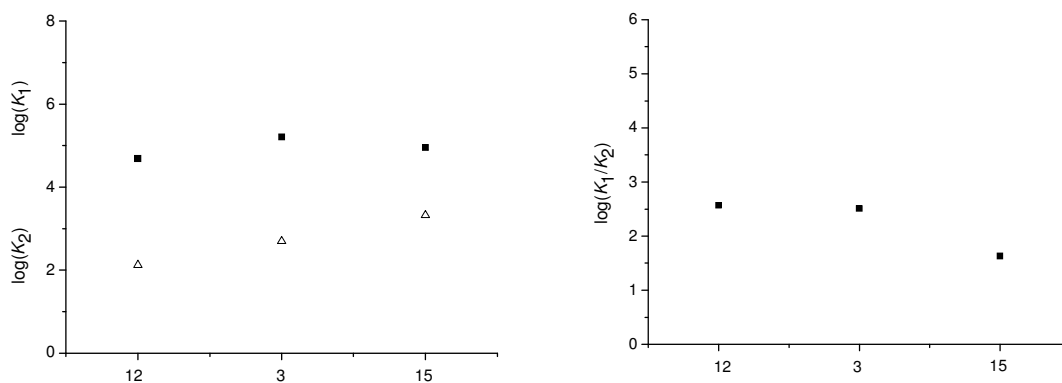


Figura 3: Valores de $\log K_i$ y de $\log K_1/K_2$ para los compuestos 3/H₂O, 12/H₂O y 15/H₂O con py como ligando entrante.

Cuando comparamos los valores de estas constantes con los valores de K_1 y K_2 obtenidos para compuestos análogos con acetato (**Tabla 2**), se observó un incremento del valor de K_2 de aproximadamente un orden de magnitud para los compuestos con trifluoroacetato.

Compuestos con fosfinas *m*-sustituidas

Efecto de la posición de los sustituyentes del anillo fenilo.

Se sintetizaron compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometalados con fosfinas *m*-sustituidas y se calcularon las constantes de equilibrio de la reacción de formación de aductos con py, los resultados se recogen en la **Tabla 3**. Se compararon los valores de las constantes obtenidas con las de los compuestos con fosfinas *p*-sustituidas (**Figura 4**). Se aprecia en ambos casos, un aumento del valor de K_1 (aproximadamente 2 ordenes de magnitud) y de K_2 (2-3 veces) en los compuestos con fosfinas *m*-sustituidas.

Compuesto	X	$\beta_1 = K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
18	<i>m</i> -Me	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^6$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^8$	$(3.9 \pm 0.8) \times 10^1$	9.6276×10^4
19	<i>m</i> -CF ₃	$(3.3 \pm 0.4) \times 10^6$	$(5.4 \pm 0.4) \times 10^9$	$(1.636 \pm 0.08) \times 10^3$	2.017×10^3

Tabla 3: K_{eq} obtenidas en compuestos 18/H₂O y 19/H₂O. Todos los experimentos han sido realizados a temperatura ambiente, en CHCl₃ como disolvente y con py como ligando entrante.

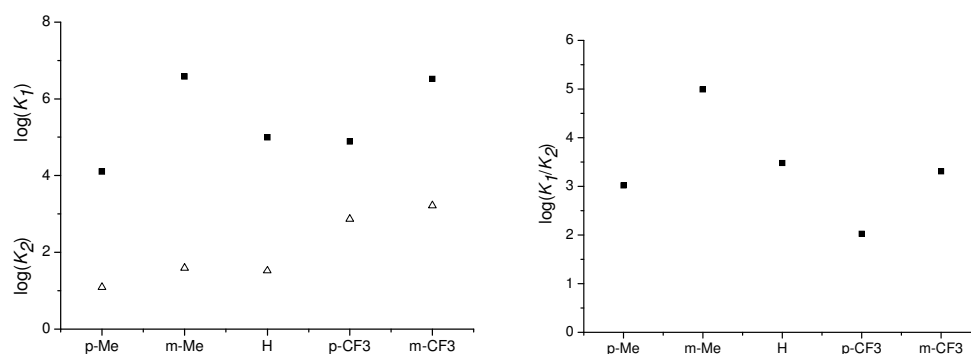


Figura 4: Estudio del efecto que produce la posición del sustituyente en el anillo de la fosfina en las interacciones con un ligando py axial.

A consecuencia de que existe un incremento en el valor de K_1 considerablemente superior al observado para K_2 , el cociente K_1/K_2 es necesariamente mayor en los compuestos preparados con fosfinas *m*- respecto a los compuestos con fosfinas *p*-substituidas (Tabla 2 y 3).

Efecto del grupo carboxilato

Vista la importante variación del comportamiento observado entre los compuestos con puente acetato respecto a los productos con trifluoroacetato, se amplió este estudio a nuevos productos dinucleares bis-ciclometalados, con diferentes ligandos carboxilato (Tabla 4).

Compuesto	R	$\beta_1 = K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
1	CMe ₃	$(1.329 \pm 0.016) \times 10^4$	$(4.462 \pm 0.017) \times 10^5$	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^1$	3.96×10^2
2	Me	$(9.92 \pm 0.03) \times 10^4$	$(3.31 \pm 0.03) \times 10^6$	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^1$	2.973×10^3
3	CF ₃	$(1.61 \pm 0.13) \times 10^5$	$(8.03 \pm 0.13) \times 10^7$	$(4.99 \pm 0.02) \times 10^2$	3.23×10^2
4	CF ₃ (CF ₂) ₂	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^6$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^9$	$(8.0 \pm 0.4) \times 10^2$	1.875×10^3
5	CF ₃ (CF ₂) ₅	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^6$	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^9$	$(8.2 \pm 0.3) \times 10^2$	2.683×10^3
6	CF ₃ (CF ₂) ₁₀	$(1.03 \pm 0.12) \times 10^7$	$(7.74 \pm 0.12) \times 10^9$	$(7.7 \pm 0.8) \times 10^2$	1.299×10^4
7	Ph	$(2.42 \pm 0.09) \times 10^5$	$(9.63 \pm 0.09) \times 10^6$	$(3.979 \pm 0.11) \times 10^1$	6.082×10^3
8	C ₆ F ₅	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^6$	$(2.1 \pm 0.3) \times 10^9$	$(6.2 \pm 0.8) \times 10^2$	5.312×10^3
9	<i>p</i> -NO ₂ Ph	$(7.99 \pm 0.04) \times 10^4$	$(4.37 \pm 0.04) \times 10^6$	$(5.47 \pm 0.02) \times 10^1$	1.46×10^3

Tabla 4: K_{eq} obtenidas en compuestos dinucleares con distintos carboxilatos (RCOO⁻). Todos los experimentos han sido realizados a temperatura ambiente, en CHCl₃ como disolvente y con py como ligando entrante.

En compuestos con carboxilatos alifáticos (1-6 de **Figura 5**) se observa un drástico incremento del valor de K_1 con el carácter electrón atractor. Esta tendencia es algo más atenuada para K_2 . Una tendencia no tan clara se observa para los compuestos con carboxilatos aromáticos (7-9 de **Figura 5**).

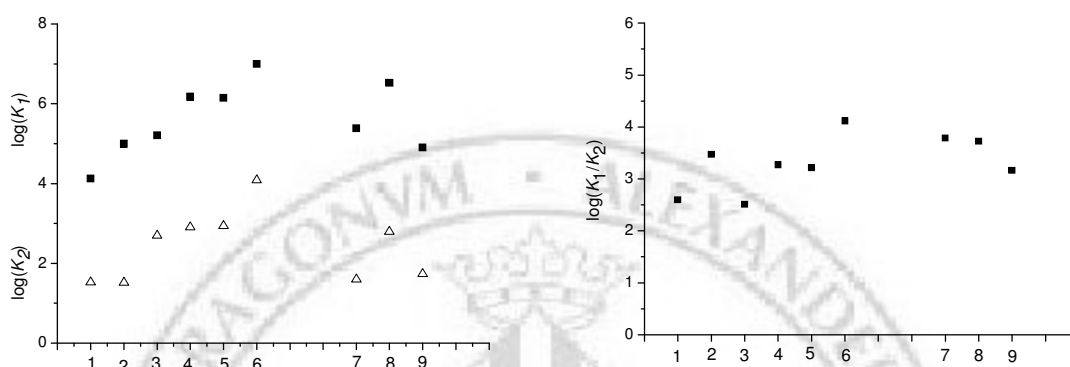


Figura 5: Valores de $\log K_{eq}$ obtenidos (■ para $\log K_1$ y □ el $\log K_2$) de compuestos dinucleares con diferentes carboxilatos y con py como ligando entrante.

Respecto al valor de K_1/K_2 , puede observarse un incremento con el carácter electrón atractor del carboxilato alifático. Pero la relación obtenida para el compuesto 2 es aproximadamente diez veces mayor que la del compuesto análogo 3. En compuestos con ligandos carboxilato aromáticos la mayor relación se ha obtenido para el compuesto con 7. Aunque si bien, no existen en estos tres compuestos diferencias significativas en el valor de K_1/K_2 , ya que todos ellos son del mismo orden de magnitud.

II·4·2·3 Compuestos bis-ciclometalados con diferentes ligandos axiales

Para obtener más información sobre la naturaleza inducida en las posiciones axiales del Rh en estos compuestos dinucleares bis-ciclometalados, se utilizaron ligandos axiales con diferentes propiedades básicas para determinar las constantes de equilibrio de formación. Todos los resultados obtenidos aparecen representados en las **Tabla 5 y 6**.

Efecto del L_{axial} en la formación de aductos en compuestos $2/H_2O$.

Con la selección de diferentes ligandos axiales, en los compuestos con puentes acetato, los valores de las constantes de equilibrio obtenidas en estas reacciones (**Tabla 5**) deberían verse muy afectadas.

L	$\beta_1=K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
Me ₃ CNC	$(5.54\pm 0.09)\times 10^6$	$(2.41\pm 0.15)\times 10^{12}$	$(4.4\pm 0.2)\times 10^5$	1.27×10^1
4-MeCOPy	$(3.73\pm 0.06)\times 10^4$	$(4.49\pm 0.07)\times 10^6$	$(1.203\pm 0.006)\times 10^2$	3.11×10^2
4-CF ₃ py	$(2.18\pm 0.02)\times 10^4$	$(2.13\pm 0.03)\times 10^6$	$(9.77\pm 0.05)\times 10^1$	2.23×10^2
py	$(9.92\pm 0.03)\times 10^4$	$(3.31\pm 0.03)\times 10^6$	$(3.34\pm 0.02)\times 10^1$	2.97×10^3
3-MeCOPy	$(3.30\pm 0.02)\times 10^4$	$(2.47\pm 0.02)\times 10^6$	$(7.483\pm 0.02)\times 10^1$	4.41×10^2
NH ₂ Ph	$(1.945\pm 0.019)\times 10^0$	No calculada	No calculada	No calculada

Tabla 5: K_{eq} obtenidas para la formación compuestos $2/H_2O$ con distintos ligandos L. Donde 3-MeCO= 3-acetilpiridina, 4-MeCO= 4-acetilpiridina, 4-CF₃py= 4-Trifluorometilpiridina y Me₃CNC= terbutilisocianuro.

Es destacable la baja capacidad coordinante del ligando anilina comparada con el resto de ligandos utilizados (**Figura 6**). De hecho, incluso en presencia de un gran exceso de NH₂Ph, el bis aducto no se forma completamente. Es por ello que la segunda constante de equilibrio no se ha podido calcular. Por otro lado, con el ligando isocianuro (Me₃CNC) se obtienen unos valores de K_1 y K_2 muy similares, con una relación K_1/K_2 considerablemente menor que los otros casos. El resto de constantes no muestra una diferenciación muy acusada de los valores de K_1 y K_2 .

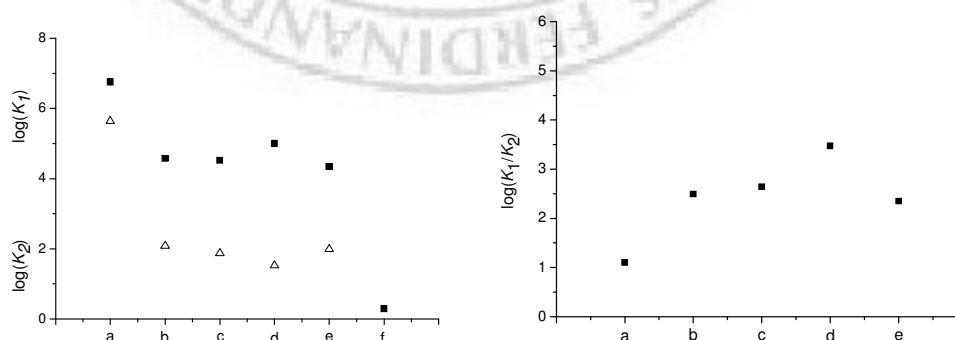


Figura 6: K_{eq} obtenidas de compuestos $2/H_2O$ en función del ligando axial (a-f). Donde a= Me₃CNC, b= 4-MeCOPy, c= 3-MeCOPy, d= py, e= 4-CF₃py y f= NH₂Ph.

Influencia del L_{axial} en la reacción de formación de aductos con el compuesto 3/ H_2O .

A pesar de la no excesiva dependencia de los valores de constantes de equilibrio obtenidos para los compuestos con grupos acetato, los obtenidos para el análogo con R= CF_3 , muestran importante diferencias con el ligando coordinante L (**Tabla 6**).

L	$\beta_1 = K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
Me-Im	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^6$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{10}$	$(3.2 \pm 0.4) \times 10^3$	1.05×10^3
4-MeCOpy	$(5.85 \pm 0.14) \times 10^5$	$(3.13 \pm 0.14) \times 10^8$	$(5.2 \pm 0.1) \times 10^2$	1.04×10^3
py	$(1.61 \pm 0.13) \times 10^5$	$(8.03 \pm 0.13) \times 10^7$	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^2$	3.23×10^2
3-MeCOpy	$(4.5 \pm 0.4) \times 10^4$	$(5.2 \pm 0.4) \times 10^6$	$(1.156 \pm 0.014) \times 10^2$	3.89×10^2

Tabla 6: K_{eq} obtenidas para la formación de aductos en compuestos 3/ H_2O en función de L. Donde Me-Im= Metilimidazol, 3-MeCO= 3-acetilpiridina, 4-MeCO= 4-acetilpiridina.

Se observa una clara variación de los valores de K_1 y K_2 con las características del ligando (**Figura 7**). Este efecto es más importante en la primera constante de equilibrio que en la segunda. Como consecuencia, en la relación K_1/K_2 , puede intuirse una cierta tendencia con la capacidad donadora del L_{axial} .

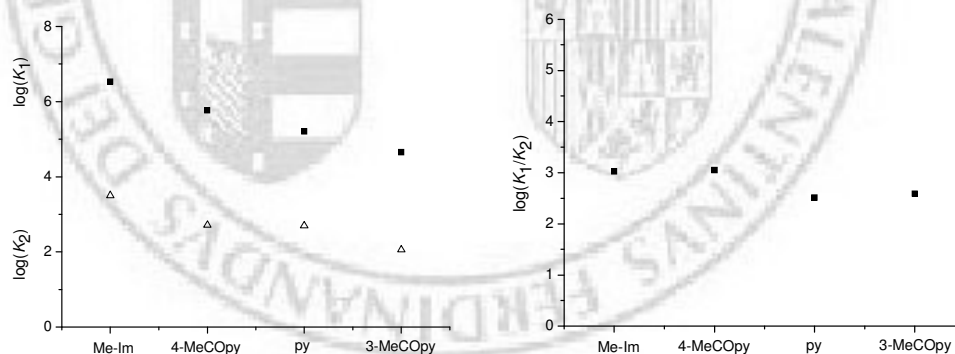


Figura 7: Variación de $\log K_{eq}$ y de $\log K_1/K_2$ para el compuesto 3/ H_2O en función de L.

Efecto inductivo de la fosfina en la interacción con diferentes $L_{axiales}$

Se ha estudiado la influencia de los sustituyentes en posición *para* de los anillos de la fosfina en la reacción de los compuestos bis-ciclometalados 2/ H_2O , 11/ H_2O ,

13/H₂O y 14/H₂O con distintos ligandos axiales. Todos los valores de las constantes de equilibrio obtenidas aparecen representados en la **Tabla 7**.

Comp.	X	L	$\beta_1 = K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
11	MeO	NH ₂ Ph	$(9.99 \pm 0.03) \times 10^1$	No calculada	No calculada	No calculada
13	Me	4-CF ₃ py	$(1.266 \pm 0.009) \times 10^4$	$(4.371 \pm 0.014) \times 10^3$	$(3.453 \pm 0.013) \times 10^1$	7.49×10^2
2	H	NH ₂ Ph	$(1.945 \pm 0.019) \times 10^0$	No calculada	No calculada	No calculada
		4-CF ₃ py	$(2.18 \pm 0.02) \times 10^4$	$(2.13 \pm 0.03) \times 10^6$	$(9.77 \pm 0.05) \times 10^1$	2.23×10^2
14	F	4-CF ₃ py	$(8.68 \pm 0.03) \times 10^3$	$(1.35 \pm 0.03) \times 10^6$	$(1.555 \pm 0.03) \times 10^2$	5.582×10^1

Tabla 7: Valores de K_{eq} obtenidos para la reacción de compuestos 2/H₂O, 11/H₂O, 13/H₂O y 14/H₂O en función de L. Donde 4-CF₃py= 4-Trifluorometilpiridina.

Cuando se comparan los valores de K_1 obtenidos para los compuestos 11/H₂O y 2/H₂O con NH₂Ph como ligando entrante, se observa un incremento de K_1 con el carácter donador del grupo X. En ambos casos, las segundas constantes de equilibrio K_2 no pudieron ser calculadas dada la baja capacidad coordinante del ligando anilina. Al utilizar 4-CF₃py, ligando con mayor capacidad como aceptor π , como base de Lewis, la tendencia observada para el valor de las constantes de equilibrio es justamente la opuesta. Se obtiene un mayor valor de K_2 para el compuesto 14/H₂O > 2/H₂O > 13/H₂O. No se aprecian en este caso, diferencias significativas para el valor de K_1 .

Comparación de resultados

En este apartado, estudiaremos si se produce el mismo efecto al introducir grupos electrón atractores en las fosfinas y carboxilatos. En la **Figura 8** se muestra la variación del $\log K_1$ (■) y $\log K_2$ (Δ) de las constantes obtenidas de la reacción de formación de aductos con py de todos los compuestos con dos fosfinas metaladas, con sustituyentes tanto en el carboxilato como en la fosfina.

Mientras que los valores de K_1 no muestran una clara tendencia con el carácter del sustituyente, el valor de K_2 está dividido en dos grupos, uno con un valor alrededor de 2, constituido por los compuestos con sustituyentes electrón donadores, y un segundo grupo, con valores mayores de 2, formado por los compuestos con sustituyentes electrón donadores.

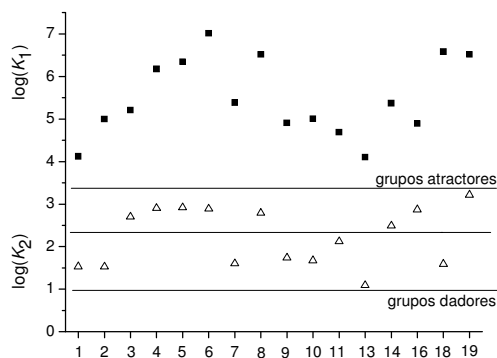


Figura 8: Variaciones de los valores de logaritmos de las constantes de equilibrio de reacciones de formación de aductos con py y compuestos bis-cilometalados de Rh(II) bis-cilometalados obtenidas en el presente trabajo.

Las variaciones en K_1/K_2 no permiten una diferenciación con el carácter electrónico de los sustituyentes presentes tanto en el carboxilato como en el anillo aromático de la fosfina. Solamente los compuestos 1/H₂O; 2/H₂O y 16/H₂O (por defecto) y 18/H₂O (por exceso) muestran un valor significativamente diferente del valor de K_1/K_2 .

Para estudiar el efecto producido en el valor de las constantes de equilibrio, por un mismo grupo, ya sea en la fosfina o en el carboxilato se representó la **Figura 9**. En ambos situaciones, los valores de K_1 y K_2 aumentan con el grupo CF₃. Sin embargo, este aumento es mayor cuando el grupo CF₃ está presente en el anillo de la fosfina que en el carboxilato. Por este motivo, introducir un grupo CF₃, en el anillo de la fosfina o en el carboxilato produce un descenso similar en la relación K_1/K_2 .

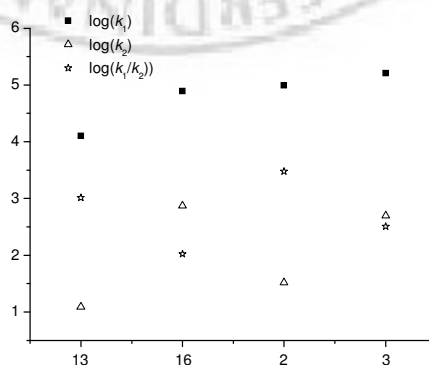


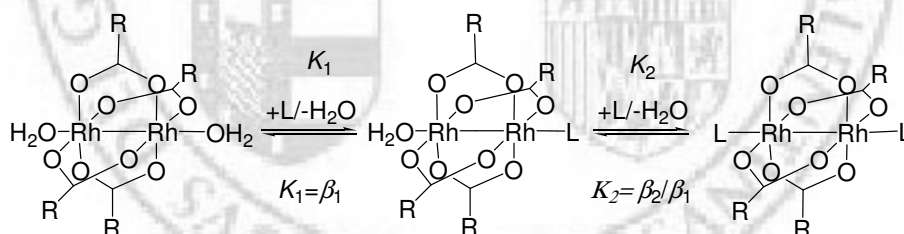
Figura 9: Estudio del efecto producido en las constantes de equilibrio al introducir un grupo CF₃ en el anillo de la fosfina y el carboxilato.

Resumen de resultados

Comentaremos en este apartado, que el descenso observado del valor de K_2 en la interacción de los diferentes compuestos ciclometalados no puede ser atribuido exclusivamente a factores estéricos. Por tanto, el efecto inductivo tras la coordinación de una base a un centro metálico, se debe transmitir a través del enlace metal-metal, de forma muy efectiva hacia el segundo metal. Como consecuencia, se observa un descenso de la acidez del segundo centro y se un importante descenso del valor de K_2 , comparado con K_1 . Los efectos electrónicos transmitidos sinérgicamente a través del enlace Rh-Rh son más fuertes en presencia de un L_{axial} dador- σ fuerte (NH_2Ph) que en presencia de un π -aceptor (Me_3CNC).

II·4·2·4 Tetracarboxilatos

A modo de comparación también se han estudiado las constantes de equilibrio para las reacciones de formación de aductos con compuestos tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_4]$, con $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CF}_3$ (**Esquema 15**).



Esquema 15: Reacción de formación de aductos en tetracarboxilatos de Rh(II). $\text{R} = \text{CMe}_3$ y CF_3 .

Para estas reacciones se utilizaron piridina y terbutilisocianuro (Me_3CNC) (**Tabla 8**) como ligandos entrantes. Con el ligando Me_3CNC se obtuvieron valores de las constantes considerablemente mayores, igual que se había observado en los compuestos ciclometalados. Sorprendentemente, en el compuesto con $\text{R} = \text{CF}_3$ el valor de K_1/K_2 es dos ordenes de magnitud menor que el observado para el compuesto 2/py (**Tabla 4**). La tendencia contraria se observa con Me_3CNC , donde el valor de K_1/K_2 es mayor en el tetracarboxilato que en el compuesto metalado (**Tabla 6**). El valor de K_1 es

similar al obtenido para los compuestos mono- y bis-ciclometalados con el mismo ligando. Diferencias más importantes se observan para el valor de K_2 .

R	L	$\beta_1 = K_1$	β_2	K_2	K_1/K_2
CMe ₃	py	$(3.1 \pm 0.3) \times 10^6$	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^9$	$(7.742 \pm 0.00) \times 10^2$	4.004×10^3
CF ₃	py	$(3.7 \pm 0.2) \times 10^4$	$(4.3 \pm 0.2) \times 10^7$	$(1.162 \pm 0.008) \times 10^3$	3.184×10^1
	Me ₃ CNC	$(1.40 \pm 0.19) \times 10^7$	$(3.3 \pm 0.2) \times 10^{11}$	$(2.36 \pm 0.17) \times 10^4$	5.939×10^3

Tabla 8: K_{eq} obtenidas para la reacción con el compuesto [Rh₂(RCOO)₄]. Todos los experimentos han sido realizados en CHCl₃ como disolvente y a temperatura ambiente.

Cuando comparamos los valores de K_1 para los compuestos con diferentes carboxilatos, podemos observar como al introducir un ligando dador en el carboxilato se produce un incremento de dos ordenes de magnitud en el valor de K_1 , contrariamente a lo que observamos en compuestos bis-ciclometalados (**Figura 5**). Un comportamiento diferente, relativo al valor de K_1 , se observó en los valores de K_2 en este caso, obteniéndose así un menor valor de K_1/K_2 con R = CF₃. Este valor tan bajo de K_1/K_2 con py como ligando entrante, indica que en este compuesto, el enlace metal-metal no es tan efectivo transmitiendo efectos electrónicos de un centro a otro. Sin embargo, trabajos previos con un tetracarboxilato diferente, [Rh₂(O₂CC₃H₇)₄],^{75,76} en disolución de benceno y CH₂Cl₂, apuntaban en dirección contraria. El valor de K_1/K_2 para el compuesto con R = CMe₃ en CHCl₃, dos ordenes de magnitud mayor que el análogo con R = CF₃ en las mismas condiciones, puede ser utilizado para coordinar ambas conclusiones. Las propiedades electrón atractoras del ligando carboxilato afectan directamente al centro metálico,⁵⁷ así un grupo más dador (CMe₃ y C₃H₇) en el carboxilato produce una interacción más fuerte con el ligando axial que un grupo CF₃.

II·4·3 Constantes de Hammett

La ecuación de Hammett (**Ecuación 2**) es una herramienta muy utilizada para el estudio e interpretación de constantes tanto de equilibrio como cinéticas de algunas reacciones.⁷⁵ Su éxito radica en la consideración de los efectos electrónicos de los sustituyentes presentes en los compuestos involucrados en la reacción estudiada, ya

sea en la determinación de la velocidad de reacción como en las constantes de equilibrio. Se define el parámetro de Hammett σ como:

$$\text{Ecuación 2: } \rho \times \sigma_X = \log \kappa_X - \log \kappa_H = \log (\kappa_X / \kappa_H)$$

donde κ_X es el parámetro obtenido para la reacción con el compuesto sustituido y κ_H la constante para el compuesto no sustituido. La ecuación de Hammett ha podido ser aplicada a varias medidas físicas como frecuencias de IR y señales de RMN. Un valor positivo de σ indica un grupo electrón atractor y un valor negativo un grupo donador. La constante ρ mide la sensibilidad de la reacción con los efectos electrónicos de los sustituyentes.⁷⁶ Reacciones con un valor positivo de ρ están favorecidas en presencia de grupos electrón atractores y *viceversa*.

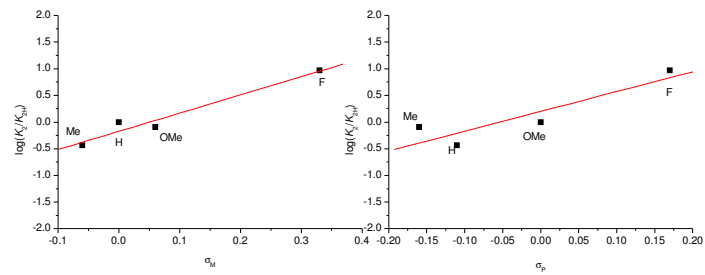
Con el objetivo de relacionar los valores de las constantes de equilibrio obtenidas en las reacciones de formación de aductos, con py como ligando entrante, la ecuación de Hammett se ha aplicado a los datos de K_{eq} obtenidos para dichas reacciones. Los valores de σ para los diferentes sustituyentes, en las diferentes condiciones, están recogidos⁷⁵ en la **Tabla 9**.

Grupo	$\sigma_M(\text{agua})$	$\sigma_P(\text{agua})$	$\sigma_M(\text{benceno})$	$\sigma_P(\text{benceno})$
OMe	0.12	-0.05	0.06	-0.16
Me	-0.07	-0.17	-0.06	-0.11
CF ₃	0.43	0.54		
F	0.34	0.06	0.33	0.17
SiMe ₃	-0.04	-0.07		
H	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 9: Valores de σ de los diferentes sustituyentes utilizados en este trabajo.⁷⁵

Al representar el $\log(\kappa_X / \kappa_H)$ para K_1 versus σ_M , σ_P en diferentes condiciones no se observa correlación. Sin embargo, al representar los valores de la segunda constante de equilibrio K_{2X}/K_{2H} se obtuvieron mejores ajustes (**Figura 10**).

a) fase benceno



b) fase acuosa

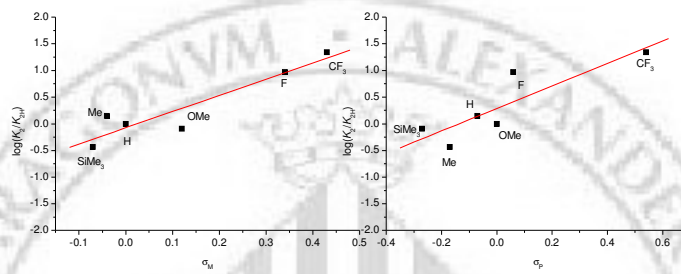


Figura 10: Representación del valor de $\log(K_{2X}/K_{2H})$ versus σ_M , σ_P en a) benceno y b) agua en compuestos bis-ciclometalados con distintos sustituyentes en posición *p*- de la fosfina y con py como ligando entrante.

Las variaciones de $\log(K_X/K_H)$ para las constante de equilibrio medidas en función del grupo R del carboxilato versus σ_M , σ_P tampoco muestran una correlación.

II-5 CONCLUSIONES

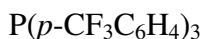
Las principales conclusiones extraídas de este estudio son:

- El efecto inductivo tras la coordinación de una base a un centro metálico, se transmite a través del enlace metal-metal, de forma muy efectiva hacia el segundo centro metálico. Como consecuencia, decrece la acidez del segundo centro y se produce un importante descenso del valor de K_2 , comparado con K_1 .
- Los efectos electrónicos transmitidos sinérgicamente a través del enlace Rh-Rh son más fuertes en presencia de un L_{axial} dador- σ fuerte (NH_2Ph) que en presencia de un π -aceptor (Me_3CNC).
- La interacción Rh- L_{axial} no puede ser descrita como una interacción σ pura. La interacción metal-metal en el dímero puede concentrar una importante proporción de densidad electrónica π en la región del enlace entre el metal y ligando axial, tal como se observa en los tetracarboxilatos de rodio.
- La ecuación de Hammett ha sido aplicada a los datos obtenidos de estas constantes de equilibrio. La correlación resultó razonable para K_2 , no tanto para el valor de K_1 . El enorme valor de la primera constante de equilibrio, nos indicaría que en las condiciones de trabajo, la reacción está muy desplazada hacia la formación del monoadducto con el L_{axial} . Los valores de K_2 indican que grupos atractores de electrones, tanto en la fosfina como en el carboxilato, favorecen coordinación del ligando axial.



II-6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II-6-1 Síntesis de ligandos fosfina



Este producto se prepara según el procedimiento descrito en la bibliografía.⁷⁷ Se disuelven 2.5 cm³ (1.8×10⁻² mol) de *p*-bromo-trifluorometilbenceno, en 30 cm³ de éter recién destilado. Se adiciona 12.2 cm³ de *n*-butil-litio 1.6 mol/cm³ (1.8×10⁻² mol) y la disolución se vuelve de color rojo. Se mantiene con agitación constante a T < 0 °C durante 1.5 horas. Lentamente se adiciona 0.52 cm³ de PCl₃ (6.0×10⁻³ mol) disueltos en 20 cm³ de éter recién destilado. La disolución adquiere coloración naranja. Se mantiene a esta temperatura durante 90 minutos. Se filtra a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente en el rotavapor y se lava con hexano. Se recrystaliza en éter-hexano a -20 °C. Rendimiento del 70%.



Este producto se prepara de forma análoga al descrito sobre estas líneas utilizando *m*-Bromo-trifluorometilbenceno. Rendimiento del 65%.

II-6-2 Síntesis de compuestos con fosfinas metaladas

La síntesis de estos compuestos se realiza según el procedimiento descrito en la bibliografía, tanto para productos con una única fosfina,^{78,79,80} como con los bis-ciclometalados.^{8,80-84} En todos los casos se obtienen, por calentamiento a reflujo en disolución ácida, los productos ciclometalados con dos moléculas de ácido acético coordinadas en posición axial.

Todos los compuestos con carboxilatos distintos del acetato, han sido preparados a partir del análogo acetato complejo por desplazamiento del mismo.¹⁸ Para la síntesis

de 1/OH₂; 4/OH₂; 5/OH₂; 6/OH₂; y 8/OH₂; se prepara una disolución de 2/AcOH en CHCl₃ en presencia de 4.5 equivalentes del correspondiente ácido. A presión reducida, con calefacción moderada se elimina el disolvente. El procedimiento repite entre 4-6 veces para completar la reacción. El producto se purifica por cromatografía en columna con sílica como fase estacionaria, como fase móvil, se utilizó en cada caso, acetona:hexano (1:2); acetona:cloroformo:hexano (1:1:4); acetona:hexano:agua (1:20:0.5); acetona:hexano (1:2); acetona:hexano (1:2); respectivamente. Después de eliminar el disolvente en el rotavapor, el rendimiento obtenido osciló entre un 50-90%.

Para la síntesis de los aductos acuocomplejos con 2/AcOH; 10/AcOH; 11/AcOH; 13/AcOH; 14/AcOH; 16/AcOH; 7/OH₂; 9/OH₂; 20/AcOH; 21/AcOH; 22/AcOH; 23/AcOH; 24/AcOH, se sigue el proceso indicado en la bibliografía.^{14,30,31} Se agita una disolución del compuesto en acetona húmeda y con un importante exceso de Na₂CO₃ durante 2 horas a temperatura ambiente, se filtra la mezcla resultante y se lleva a sequedad. Rendimiento del 70-95%.

La síntesis de los compuestos [Rh₂(CF₃COO)₄](CF₃COOH)₂ y [Rh₂(CMe₃COO)₄](CMe₃COOH)₂ se llevó a cabo según el procedimiento descrito en la bibliografía.⁸⁵ El correspondiente acuocomplejo se preparó por cromatografía en columna, con sílica y acetona:hexano (1:1).^{32,33,86}

II·6·3 Determinación experimental de K_{eq}

Para determinar las constantes de equilibrio se prepararon entre 20 y 30 disoluciones de 5 cm³ (5×10⁻⁴ mol/dm³) de compuesto dinuclear de partida. Cada una de ellas con diferente concentración de ligando entrante (5×10⁻⁵ hasta 9×10⁻¹ mol/dm³). Se midió el espectro de absorción de las diferentes disoluciones entre 400-800 nm (**Figura 11**). Se apreció claramente la existencia de dos equilibrios, con dos puntos isobésticos a 599 nm para el primer equilibrio y 530 nm para el segundo.

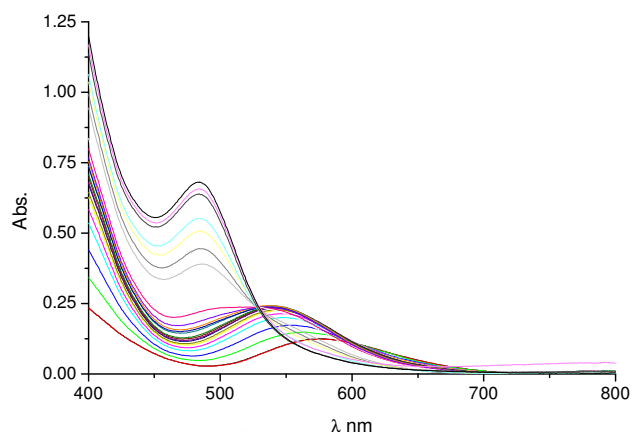


Figura 11: Espectro de absorción de todas las disoluciones de 2/H₂O de concentración 5×10^{-4} mol/dm³ con diferentes concentraciones de 3-COMepy, en CHCl₃ a temperatura ambiente.

Del ajuste de estos espectros al sistema de equilibrio propuesto se obtiene la concentración y la absorptividad molar de cada una de las especies presentes (**Figura 12**). En el **APÉNDICE** del presente trabajo (**Tablas A2-A4**) aparecen recogidas las absorptividades molares de todos los compuestos dinucleares utilizados en el presente trabajo. De esta forma, conocida la concentración de las distintas especies presentes en cada una de las disoluciones, se puede calcular la constante de equilibrio de la reacción estudiada. Los cálculos necesarios para la determinación de las concentraciones han sido llevados a cabo mediante el programa Hyperquad.¹³

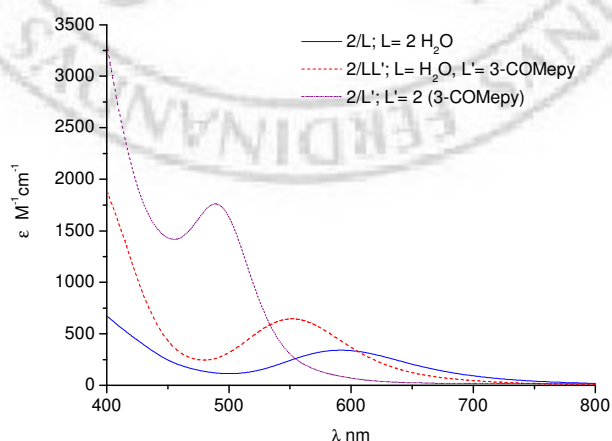


Figura 12: Absorptividad molar de los compuestos 2/L, donde L= H₂O y/o 3-COMepy.



II·7 BIBLIOGRAFÍA

- 1• F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bond Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience Pub., **1982**.
- 2• C. T. Eagle, D. G. Farrar, C. U. Pfaff, J. A. Davis, C. Kluwe, L. Miller, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4523.
- 3• M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clérac, G. M. Finnis, C. Campana, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, E. Canadell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8005.
- 4• E. M. Reibschid, S. Zyngier, D. A. Maria, R. J. Mistrone, R. D. Sinisterra, L. G. Couto, R. Najjar, *Braz. J. Med. Biol. Res.*, **1994**, *27*, 91.
- 5• I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, *32*, 235.
- 6• A. García, E. Teso, A. García, S. de la Moya, B. Lora, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 9447.
- 7• A. D. Riabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403.
- 8• Barder T.J., Tetrick S.M., Walton R.A., F.A Cotton, G. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1323.
- 9• M. A. Bennett, S. K. Bhargava, K. D. Griffiths, G. B. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 260.
- 10• A.R. Chakravarty, F.A. Cotton, D.A. Tocher, J.H. Tocher, *Organometallics*, **1985**, *4*, 8.
- 11• P. Lahuerta, E. Peris, M. Sanaú, G. González, M. Martínez, *J. Chem. Dalton Trans.*, **1994**, 545.
- 12• M. Barberis, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, *Chem. Commun.*, **2001**, 439.
- 13• M. Nowotny, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, P. Lahuerta, J. M. Thomas, J. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 955.
- 14• P. Lahuerta, I. Pereira, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S. E. Stiriba, D. F. Taber, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *612*, 36.
- 15• F. Estevan, P. Lahuerta, E. Peris, M. A. Úbeda, S. García-Granda, F. Gómez-Beltrán, E. Pérez-Carreno, G. González, M. Martínez, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *218*, 189.
- 16• F. Barceló, F. A Cotton, P. Lahuerta, M. Sanaú, W. Schowotzer, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1105.

- 17• F. Estevan, P. Krueger, P. Lahuerta, E. Moreno, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 105.
- 18• F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S. E. Stiriba, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1997**, *16*, 880.
- 19• M. Barberis, F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4226.
- 20• A. L. Sargent, M. E. Rollog, C. T. Eagle, *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, *97*, 285.
- 21• E. Galdecka, Z. Galdecki, F. P. Pruchnik, R. Starosta, *Transition Met. Chem.*, **1999**, *24*, 100.
- 22• F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11655.
- 23• G. Brockaart, R. El Mail, M. A. Garralda, R. Hernández, R. Ibarlucea, J. I. Santos, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 249.
- 24• S. Otto, L. I. Elding, *J. Chem. Dalton Trans.*, **2002**, 2354.
- 25• D. L. Lichtenberger, S. K. Renshaw, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3276.
- 26• K. Das, K. M. Kadish, J. L. Bear, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 930.
- 27• A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 501.
- 28• M. V. Borrachero, F. Estevan, P. Lahuerta, J. Latorre, E. Peris, S. García-Granda, M. Sanaú, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1864.
- 29• F. Estevan, K. Herbst, P. Lahuerta, M. Barberis, J. Pérez-Prieto, *Organometallics*, **2001**, *20*, 950.
- 30• G. M- Adjabeng, D. A. Gerritsma, H. Bhanabhai, C. S. Frampton, A. Capretta, *Organometallics*, **2006**, *25*, 32.
- 31• M. P. Doyle, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 919.
- 32• A. Padwua, D. Austin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1797.
- 33• F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S. E. Stiriba, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1997**, *17*, 880.
- 34• F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, I. Pereira, S. E. Stiriba, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3442.
- 35• M. P. Doyle, G. A. Sulikowsky, K. L. Cha, M. M. Sulikowsky, *Tetrahedron*, **1998**, *9*, 3145.
- 36• D. F. Taber, S. C. Malcolm, S. K. Bieger, P. Lahuerta, S. E. Stiriba, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, M. A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 860.

- 37• H. Suga, Y. Ebiura, K. Fukushima, A. Kakehi, T. Baba, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 10782.
- 38• E. Weltin, *J. Chem. Educ.*, **1990**, *67*, 548.
- 39• T. Solomon, *J. Chem. Educ.*, **1991**, *68*, 294.
- 40• B. H. Mahan, *University Chem*, Addison-Wesley Pubs. Comp., Inc., **1975**.
- 41• D. Harvey, *Modern Analytical Chem.*, McGraw-Hill, **2000**.
- 42• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, *68*, 138.
- 43• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, *68*, 215.
- 44• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, *68*, 291.
- 45• A. A. Gordus, *J. Chem. Educ.*, **1991**, *68*, 397.
- 46• C. Cappas, N. Hoffman, J. Jones, S. Young, *J. Chem. Educ.*, **1991**, *68*, 300.
- 47• E. Weltin, *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, 571.
- 48• E. Weltin, *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, 568.
- 49• E. Weltin, *J. Chem. Educ.*, **1991**, *68*, 393.
- 50• I. Nagypal, I. Paka, L. Zekany, *Talanta*, **1978**, *25*, 549.
- 51• P. Gans, A. Sabatini, A. Vaca, *Talanta*, **1996**, *43*, 1739.
- 52• D. F. Shiver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Q. Inorgánica*, Ed. Reverté, **1998**.
- 53• A. Endres, G. Maas, *J. Org. Chem.*, **2002**, *643*, 174.
- 54• A. Endres, G. Maas, *J. Org. Chem.*, **2002**, *58*, 3999.
- 55• A. Endres, G. Maas, *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 6365.
- 56• A. Padwua, D. J. Austin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1815.
- 57• M. C. Pirrung, A. T. Morehead, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8991.
- 58• A. Demonceau, A. F. Noels, J. L. Costa, *J. Mol. Catal.*, **1990**, *58*, 21.
- 59• F. A. Cotton, E. A. Hillard, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5658.
- 60• D. F. Taber, R. E. Ruckle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7686.
- 61• J. Wang, B. Chen, J. Bao, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1853.
- 62• A. G. Wee, B. Liu, L. Zhang, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 4404.
- 63• A. L. Sargent, M. E. Rollog, C. T. Eagle, *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, *97*, 283.
- 64• C. Anthon, J. Bendix, C. E. Schaffer, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4088.
- 65• R. A. Belmonte, R. R. Schrock, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3082.
- 66• H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1183.
- 67• M. P. Doyle, L. J. Westrum, W. N. E. Wolthuis, M. M. See, W. P. Boone, V. Bagheri, M. M. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 958.
- 68• R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1697.
- 69• C. Bilgrein, R. S. Drago, G. C. Vogel, J. Stalhbush, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2864.

- 70• M. Y. Chavan, M. Q. Ashan, R. S. Lifsey, J. L. Bear, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3218.
- 71• G. G. Cox, C. J. Moody, D. J. Austin, A. Padwua, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 5109.
- 72• S. Niibayashi, K. Mitsui, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 276.
- 73• R. S. Drago, J. R. Long, R. Cosmano, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2196.
- 74• R. S. Drago, S. P. Tanner, R. M. Richman, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2897.
- 75• C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1965.
- 76• R. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4840.
- 77• P. Suomalainen, H. K. Reinius, H. Riihimäki, R. H. Laitinen, S. Jääskeläinen, M. Auca, J. T. Pursianen, T. A. Pakkanen, A. O. I. Krause, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 169, 67.
- 78• G. González, M. Martínez, F. Estevan, A. García-Bernabé, P. Lahuerta, E. Peris, M. A. Úbeda, M. R. Díaz, S. García-Granda, B. Tejerian, *New J. Chem.*, **1992**, 31, 5336.
- 79• J. Perez-Prieto, S. E. Stiriba, E. Moreno, P. Lahuerta, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, 14, 787.
- 80• F. Estevan, P. Lahuerta, J. Perez-Prieto, S. E. Stiriba, M. A. Ubeda, *Synlett*, **1995**, 11, 1121.
- 81• F. Barceló, P. Lahuerta, R. Llusar, M. Sanaú, W. Schowtzer, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1987**, 6, 1105.
- 82• M. Barberis, J. Perez-Prieto, K. Herbst, P. Lahuerta, *Organometallics*, **2002**, 21(8), 1667.
- 83• M. Barberis, J. Perez-Prieto, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44(35), 6683.
- 84• M. Barberis, J. Perez-Prieto, P. Lahuerta, M. Sanau, *Chem. Comm.*, **2001**, 5, 439-440.
- 85• M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, J. Mack, L.T. Scott, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42(29), 3375-3379.
- 86• F. A. Cotton, Y. Kim, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1994**, 31, 525.



CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II)



III·1 INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES

Desde su descubrimiento, los carboxilatos de Rh(II) han despertado una importante controversia sobre la naturaleza de los enlaces Rh-Rh y Rh-L_{axial}.¹ Estos compuestos actúan como eficientes catalizadores en reacciones de transformación de α -diazocompuestos.^{2,3} Su utilización en catálisis para la generación de metalocarbenos, ha despertado gran interés.⁴ Los compuestos dinucleares de Rh(II) con un esqueleto quiral del tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_2(\text{PC})_2]$, donde PC representa una fosfina metalada en posición *orto* de un anillo fenílico y RCOO⁻ un grupo carboxilato, constituyen una familia de catalizadores muy activos y selectivos en estas reacciones con α -diazocompuestos.³ Estos compuestos se obtienen por reacción térmica de la fosfina con el tetraacetato de partida.⁵⁻⁸ El primero de estos compuestos publicado⁵ se obtuvo por reacción del acetato de rodio con trifenilfosfina en 1985. A partir de entonces, se han llevado a cabo numerosos estudios catalíticos con productos con diferentes carboxilatos y fosfinas. Esto es debido a que estos catalizadores permiten la utilización de un gran número de ligandos diferentes, lo cual permite modificar de forma gradual las propiedades, tanto estéricas como electrónicas del catalizador, realizando pequeñas modificaciones en los ligandos fosfina y carboxilato utilizados.^{9,10} En último término, nos permite obtener información del papel que juega el compuesto dinuclear en el proceso catalítico. Estos productos constituyen el primer ejemplo de catalizadores quirales de Rh(II) sin ligandos quirales.¹¹

En el curso de este trabajo se han conseguido cristales adecuados para la difracción de Rayos X de 21 compuestos dinucleares de Rh(II), del tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_2(\text{PC})_2]$ y compuestos con una única fosfina metalada del tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_3(\text{PC})]$. Con toda la información obtenida, hemos elaborado un estudio detallado de los datos cristalográficos obtenidos. Para dicho trabajo, se han utilizado además de estos compuestos, una serie de productos análogos descritos previamente en la bibliografía. Se intenta estudiar tendencias estructurales por relación de los datos obtenidos en cada compuesto, con las características del mismo. Veremos el efecto que producen en la disposición de las moléculas en el cristal modificaciones en el ligando

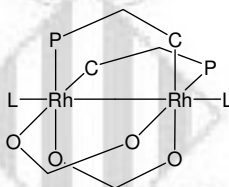
carboxilato, así como en el ligando fosfina y en el ligando enlazado en posición axial del compuesto dinuclear.

Llevaremos a cabo un análisis pormenorizado de los parámetros estructurales más relevantes de los compuestos dinucleares obtenidos, para lo cual diferenciaremos dos tipos de compuestos; mono- y bis-ciclometalados.



III·2 COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II) BIS-CICLOMETALADOS

Los compuestos con estructura $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_2(\text{PC})_2](\text{L})_2$ contienen una unidad dinuclear de Rh(II) discreta, con enlace sencillo entre los dos átomos metálicos, y cuatro grupos puente, dos ligandos acetato y dos fosfinas metaladas en disposición cabeza-cola.¹² La estructura molecular se completa con dos ligandos en posición axial. Generalmente, en todos los casos estudiados, la distancia Rh-L_{ax} es mayor que la observada cuando este mismo ligando se enlaza en posición ecuatorial. La geometría alrededor de cada átomo de Rh es un octaedro distorsionado.¹³ En el **Esquema 1** se representa una visión simplificada de la estructura de estos productos.



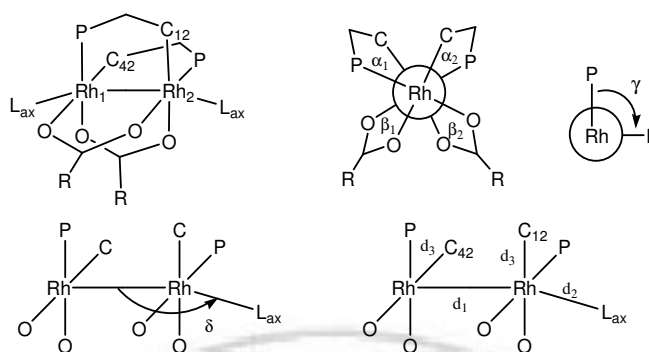
Esquema 1: Representación simplificada de compuestos dinucleares de Rh(II) con dos fosfinas metaladas en posición cabeza-cola.

III·2·1 Resultados y discusión

III·2·1·1 Información estructural

En un intento de sistematización, se comentarán los resultados obtenidos en función de la fosfina, del carboxilato y del ligando enlazado en posición axial. De cada una de las estructuras obtenidas, así como de las descritas en la bibliografía, se comentarán los aspectos más relevantes, tanto las distancias de enlace como los ángulos de torsión de las fosfinas, carboxilatos y ligandos axiales, así como el ángulo entre las dos fosfinas. En el **Esquema 2** se representa de forma simplificada, la nomenclatura utilizada para nombrar todos estos parámetros. Se consideraran ángulos de torsión

positivos aquellos que se produzca el giro en sentido horario y negativo en caso contrario. Este mismo criterio se aplicará al parámetro γ .



Esquema 2: Representación simplificada de diferentes ángulos y distancias de enlace en compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometalados.

Todos estos parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace) de los compuestos bis-ciclometalados caracterizados en este trabajo, junto con otros productos análogos que aparecen descritos en la bibliografía, aparecen recogidos en las **Tablas A5** y **A6** en el **APÉNDICE** del presente trabajo. Toda la información estructural relativa a todas las estructuras caracterizadas en este apartado también se recogen en el **APÉNDICE (Tabla A7-A23)**.

En primer lugar, analizaremos los parámetros estructurales más significativos, $d_{\text{Rh-C}}$, $d_{\text{Rh-Rh}}$ y $d_{\text{Rh-Lax}}$, α_1 y α_2 , β_1 y β_2 , γ y δ , obtenidos para los distintos compuestos dinucleares bis-ciclometalados del tipo 2/L, es decir, en función del ligando enlazado en posición axial (**Figura 1**). En los valores recogidos para estos compuestos no se observa una variación significativa de $d_{\text{Rh-C}}$, ni de $d_{\text{Rh-Rh}}$, al modificar el ligando axial. Solamente se observa que al aumentar la $d_{\text{Rh-Rh}}$ disminuye la $d_{\text{Rh-Lax}}$ y esta misma tendencia se observa al aumentar el carácter electrón atractor del L_{axial} , en los distintos ligandos piridínicos utilizados.

Respecto a los ángulos de torsión, para ligandos dadores piridínicos del tipo $\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = 3\text{-MeCO}, 4\text{-MeCO}, \text{H}$), se observa una correlación del parámetro δ con la capacidad como dador σ del ligando axial. Se obtiene un valor tanto mayor de δ (menor desviación de la linealidad), cuanto mayor capacidad dadora σ y menor capacidad como aceptor π del ligando ($3\text{-AcOpy} > \text{py} > 4\text{-AcOpy}$). De igual forma, con estos mismos

ligandos, los parámetros α , β y γ también se podrían relacionar con la capacidad como dador σ del ligando.

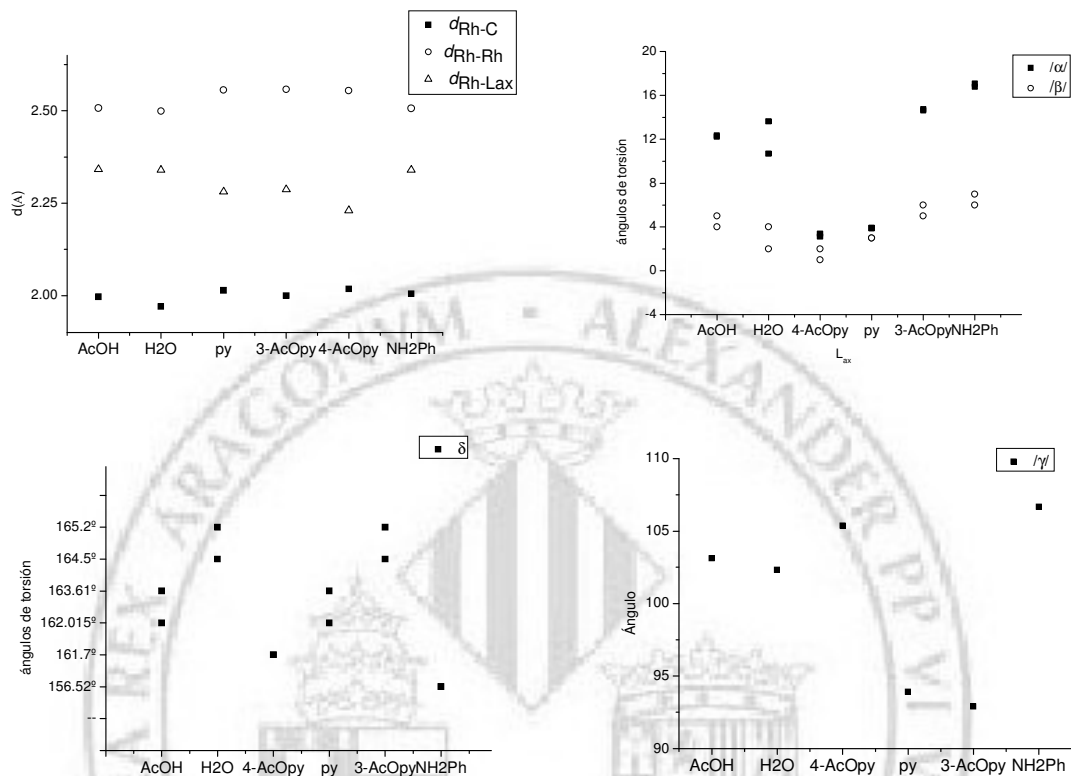


Figura 1: Variación de distancias, ángulos de torsión, δ y γ , en compuestos bis-ciclometalados en función del ligando axial.

En cuanto a la variación de los parámetros estructurales más significativos para compuestos dinucleares bis-ciclometalados del tipo $[Rh_2(RCOO)_2(PC)_2](py)_2$ ($PC = (C_6H_4)PPh_2$) en función del grupo carboxilato tampoco se observan variaciones significativas. Ninguno de los parámetros d_{Rh-C} , d_{Rh-Rh} y d_{Rh-L} muestran una tendencia significativa al variar el grupo R del carboxilato. Respecto a los ángulos de torsión, se observa una clara relación de estos parámetros con las características estéricas del grupo R del carboxilato para los valores de α y β en compuestos con carboxilatos tanto alifáticos como aromáticos. En lo referente al ángulo γ , los grupos voluminosos originan un descenso de su valor. De igual forma, con grupos más pequeños, $R = Me$, CF_3 se obtienen valores superiores a 90° , solamente el compuesto con $R = 4-NO_2C_6H_5$ muestra un valor de γ próximo a 90° (**Figura 2**).

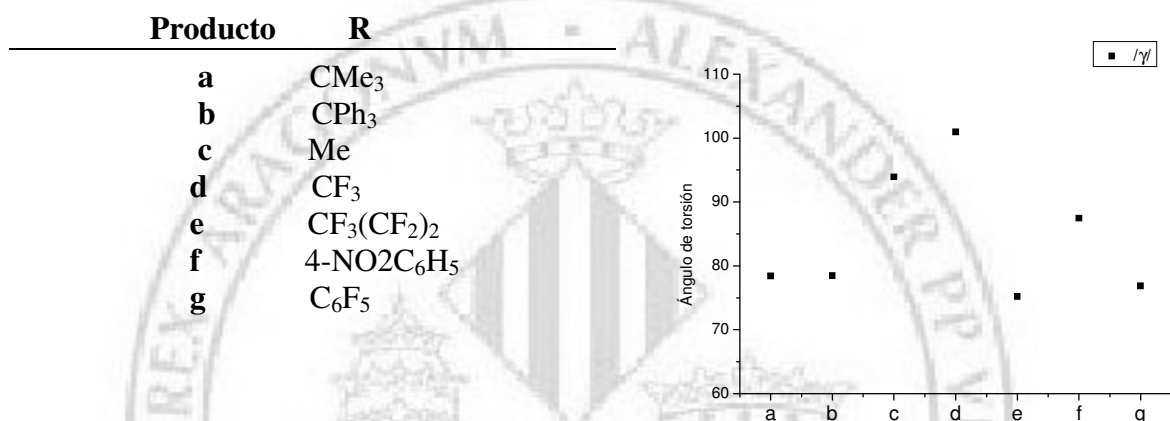
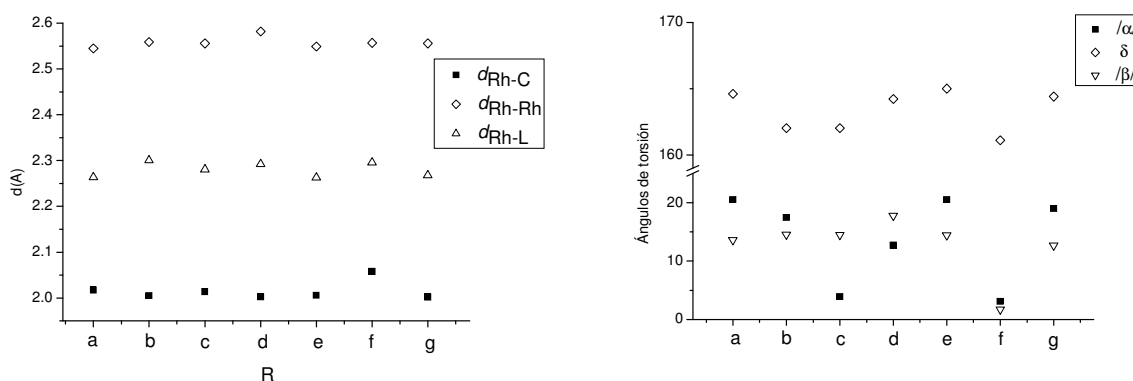


Figura 2: Parámetros estructurales de compuestos $[Rh_2(RCOO)_2(PC)_2](py)_2$ en función del grupo carboxilato. Se representan los valores absolutos de α y β .

Dado que no existen diferencias significativas de los parámetros estructurales de estos compuestos, ni en función del grupo carboxilato ni del ligando axial (ver **Figuras 1 y 2**), en la **Figura 3** se representan los parámetros estructurales más significativos obtenidos para los compuestos dinucleares bis-ciclometalados del tipo $[Rh_2(RCOO)_2(PC)_2](L)_2$, donde $[PC = (XC_6H_3)P(XC_6H_4)_2]$ con diferentes grupos X en diferentes posiciones del anillo de la fosfina. En estos datos no se observa un efecto significativo de los diferentes sustituyentes en las distancias y ángulos de enlace observadas, al igual que no se han detectado diferencias significativas de los mismos en función del grupo carboxilato ni del ligando axial. Las mayores diferencias se observan en los valores del parámetro γ . De nuevo se observa que estos valores de γ son siempre superiores a 90 °, indicando el aumento del impedimento estérico generado en estos compuestos.

En todos estos compuestos bis-ciclometalados, a excepción de los cristales obtenidos del compuesto 9/py, los ángulos de torsión de los ligandos fosfina y carboxilato tienen el mismo signo.

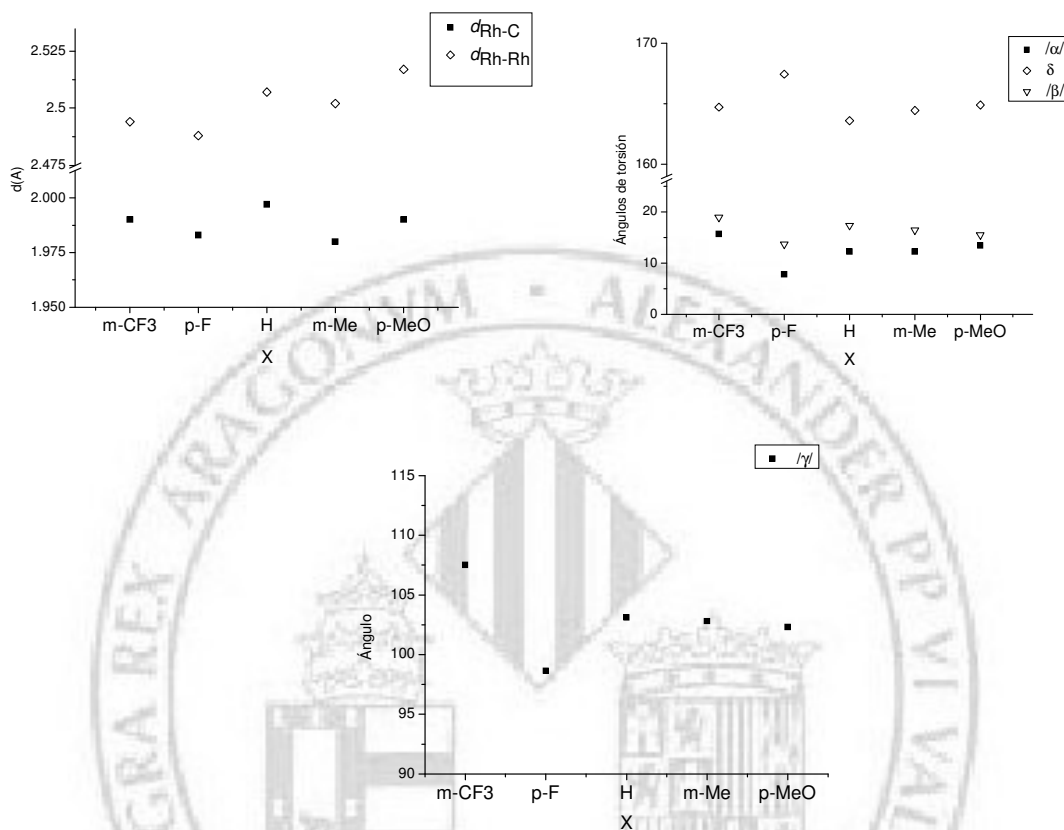
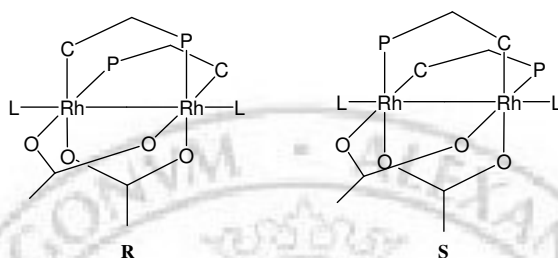


Figura 3: Parámetros estructurales de compuestos $[Rh_2(RCOO)_2(PC)_2]$, donde $PC = (XC_6H_3)P(C_6H_4X)_2$ en función de X. Se representan los promedios del valor absoluto de los ángulos α y β .

III·2·1·2 Configuración absoluta

Los compuestos quirales²⁰ son de gran importancia tanto en química, bioquímica, farmacia como en ciencia de los materiales. Llegados a este punto, debemos resaltar que puede introducirse quiralidad en un complejo sin utilizar ligandos quirales, debido a la quiralidad inherente del centro metálico.²¹ Esto es lo que ocurre en compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometalados (**Esquema 3**). En esta figura se representan sus dos posibles formas enantioméricas R y S.

Cuando una molécula quiral cristaliza,²² puede formarse un racemato cristalino (mezcla equimolar de pares de enantiómeros), un conglomerado (cada cristal contiene un sólo enantiómero), o una solución sólida racémica. En compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometalados, lo más habitual es que se produzca la formación de racematos cristalinos, dado que generalmente se obtienen cristales con los dos diferentes enantiómeros.

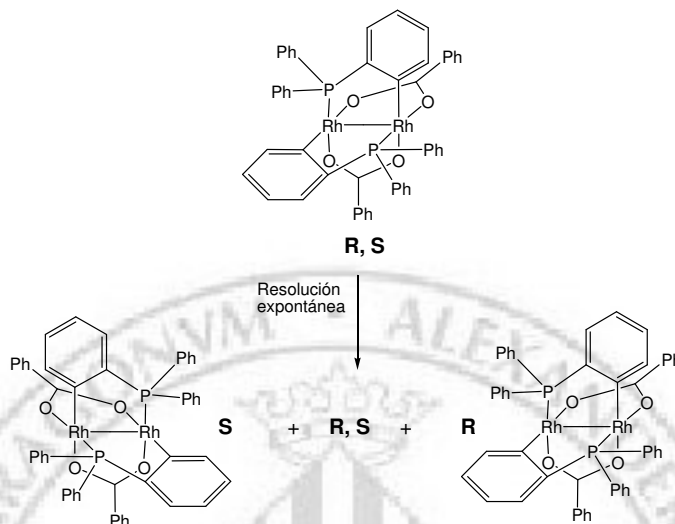


Esquema 3: Representación simplificada de los dos posibles enantiómeros de compuestos dinucleares de Rh(II). P[^]C representa una fosfina ciclometalada.

Para el análisis de la estructura cristalina de monocristal, se utiliza el parámetro de Flack (parámetro x en la ecuación de amplitud estructural $G^2(h,k,l,x) = (1-x)/F(h,k,l)^2 + x/F(-h,-k,-l)^2$) para determinar la estructura absoluta del mismo. En esta ecuación de amplitud estructural, cuando x toma valor cero la disposición atómica del modelo y del cristal son idénticas, es decir, la estructura absoluta es correcta. Si x toma valor unidad, entonces ambas disposiciones están invertidas una respecto a la otra. Cualquier valor intermedio entre 0 y 1 nos indica que no tenemos un cristal enantioméricamente puro. En definitiva x es una medida directa del poder de diferenciación de las medidas de difracción realizadas.

La resolución espontánea, por cristalización, de una mezcla racémica es de elevado interés.²³ Sin embargo, hasta el momento no ha sido publicado ningún caso de resolución espontánea²⁰ en compuestos dinucleares de Rh(II). A este respecto, cobra especial interés la síntesis del compuesto 7/PhCOOH obtenido por desplazamiento del ligando acetato en el compuesto 2/AcOH. Se ha observado que tiene lugar la resolución espontánea de una disolución de la mezcla racémica de este compuesto por cristalización (**Esquema 4**). Es decir, se han podido obtener cristales enantioméricamente puros, del enantiómero S, de una disolución de la mezcla racémica al cristalizar el compuesto dinuclear en CH₂Cl₂/hexano. Sin embargo, por el mismo

método no han podido obtenerse cristales enantioméricamente puros de la forma R. En este último caso, el parámetro de Flack indica que ambos enantiómeros coexisten en el cristal ($x = 0.45 \pm 0.06$). En el APÉNDICE (Tabla A21-22) se representan los diagramas moleculares obtenidos de ambos cristales, así como los datos cristalinos más relevantes.



Esquema 4: Resolución espontánea por cristalización del compuesto 7.

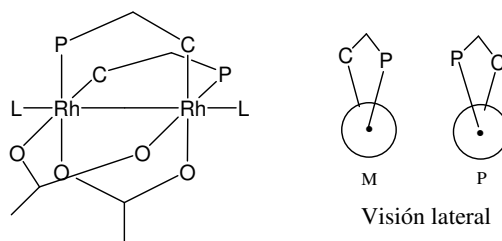
III·2·1·3 Helicidad

En compuestos dinucleares del tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_2(\text{PC})_2]$ se introduce una segunda forma de quiralidad en estas moléculas debido al ángulo de torsión P-Rh-Rh-C (**Esquema 5**). Lo cual origina una conformación helicoidal, con dos posibles conformeros según el sentido de giro de la hélice. Atendiendo a la nomenclatura utilizada para moléculas helicoidales²⁴ se denominan M y P en función del sentido de giro, antihorario y horario respectivamente.^a

Se debe recordar que la disposición de los dos ligandos carboxilato y las dos fosfinas en el compuesto dinuclear introducía quiralidad en el sistema, designándose los dos posibles enantiómeros por las siglas R y S (**Esquema 3**). Así pues, una descripción completa de la estereoquímica de las dos moléculas nos obliga a especificar ambos

^a Esta nomenclatura M y P había sido utilizada anteriormente para discernir entre las formas enantioméricas de compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometalados. En este trabajo se ha aplicado la nomenclatura descrita recientemente por Cotton, que utiliza la nomenclatura R y S para los distintos enantiómeros y M y P para la helicidad.

sentidos de quiralidad, disposición de los ligandos y ángulos de torsión de las fosfinas (**Figura 4**).



Esquema 5: Representación simplificada de las dos posibles conformaciones helicoidales en compuestos dinucleares bis-ciclometalados de Rh(II).

Resaltaremos que la disposición conformacional de los ligandos M y P es secundaria si se compara con la quiralidad R y S originada por la disposición configuracional de la molécula. La interconversión de R en S implica la rotura de enlaces químicos, para lo cual debe ser necesario superar una elevada barrera energética. Ello está de acuerdo con las evidencias experimentales, ya que no se observa racemización cuando se resuelven²⁵ por métodos cromatográficos los dos enantiómeros de compuestos tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_2(\text{PC})_2]$.

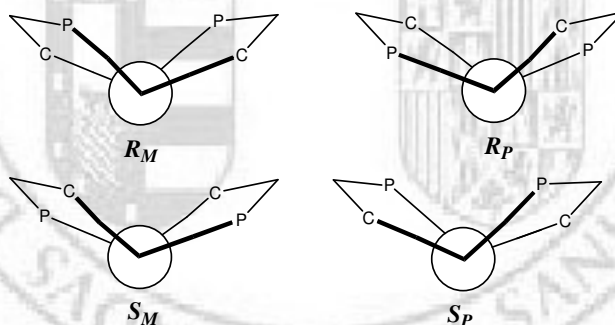


Figura 4: Estereoquímica de compuestos dinucleares de Rh(II).

Sin embargo, para la interconversión entre los dos conformeros M y P se espera una menor barrera energética sin rotura de enlaces. Cálculos teóricos llevados a cabo a este respecto por Cotton y colaboradores,²⁶ demostraron que la barrera energética de interconversión entre conformeros era mucho mayor que el valor de kT , por tanto, a temperatura ambiente no debe tener lugar esta interconversión. Finalmente, cabe destacar que de las cuatro diferentes conformaciones posibles (4 estereoisómeros) representadas en el **Figura 5**, R_P , R_M , S_P y S_M , dos a dos son enantiómeros entre si, las

conformaciones R_P con S_M , así como R_M con S_P . Esto se produce porque las posibles torsiones de los ligandos puente originan únicamente dos posibles disposiciones relativas de los anillos no metalados, *endo* y *exo*, de las fosfinas.

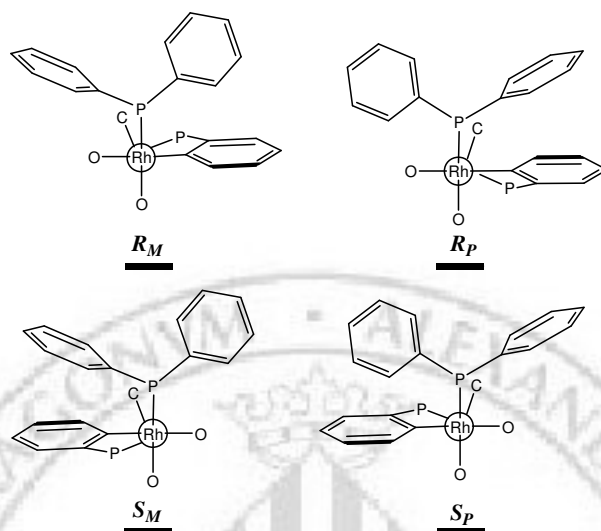


Figura 5: Visión a través del enlace Rh-Rh de compuestos bis-ciclometalados de las 4 posibles conformaciones. Se representan únicamente los átomos enlazados al Rh superior, junto con la disposición de los anillos *endo* y *exo* de la fosfina y además del P y C enlazados al átomo metálico inferior.

En esta situación, nos planteamos llevar a cabo un estudio bibliográfico con el objetivo de observar cuales eran las disposiciones conformacionales más habituales en compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometaladas. Los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla 1**. Observando los datos recogidos en esta tabla se puede concluir que la conformación más frecuente en este tipo de compuestos resulta ser la R_P , dado que el 70% de las estructuras resueltas adoptan esta configuración, o en su defecto la de su imagen especular S_M . De igual forma, para compuestos con una misma fosfina ciclometalada, $PC = (C_6H_4)PPh_2$, se observa como al introducir carboxilatos con grupos voluminosos ($R = CPh_3$, CMe_3 , C_6F_5 , $4-NO_2C_6H_4$ y $CF_3(CF_2)_2$), se obtienen predominantemente cristales de dinucleares con conformación R_M .

En este sentido, es interesante establecer relaciones composición-estructura en este tipo de productos. A este respecto, en la bibliografía existen publicaciones²⁷⁻²⁹ que apuntan en esta misma dirección, relacionando el volumen del grupo carboxilato enlazado a la unidad de Rh_2 con la configuración absoluta del producto.

PC	R	L _{axial}	Quiralidad	Ref.	
(C ₆ H ₄)PPh ₂	CPh ₃	py	S _P =R _M	14	
	CMe ₃	py	R _M	Este trabajo	
		Me	AcOH	R _P	5,15
	Me	H ₂ O	R _P	Este trabajo	
		py	S _M =R _P	5	
		4-MeCOpy	R _P	Este trabajo	
		3-MeCOpy	R _P	Este trabajo	
		NH ₂ Ph	R _P	Este trabajo	
		CF ₃	CF ₃ COOH	R _P	11
			H ₂ O	R _P	Este trabajo
	py		R _P	11	
	CF ₃ (CF ₂) ₂	PPh ₃	R _P	16	
		py	S _P =R _M	Este trabajo	
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ COOH, (S)	R _P	Este trabajo	
		C ₆ H ₅ COOH, (R,S)	R _P	Este trabajo	
	4-NO ₂ C ₆ H ₄	py	R _M	Este trabajo	
		4-NO ₂ C ₆ H ₅ COOH	S _M =R _P	Este trabajo	
C ₆ F ₅	H ₂ O	R _P	Este trabajo		
	py	S _P =R _M	Este trabajo		
(C ₆ H ₄)PPh(C ₆ F ₅)	Me	H ₂ O	R _P	17	
	CF ₃ (CF ₂) ₂	H ₂ O	S _P =R _M	17	
(p-FC ₆ H ₄)P(p-FC ₆ H ₄) ₂	Me	AcOH	R _P	4	
		py	S _M =R _P	Este trabajo	
(C ₆ H ₄)PMe ₂	CMe ₃	H ₂ O	R _M	18	
(m-MeC ₆ H ₃)P(m-MeC ₆ H ₄) ₂	Me	AcOH	R _P	19a	
(m-CF ₃ C ₆ H ₃)P(m-CF ₃ C ₆ H ₄) ₂	Me	HAc	S _M =R _P	Este trabajo	
(p-OMeC ₆ H ₃)P(p-OMeC ₆ H ₄) ₂	CF ₃	H ₂ O	R _P	Este trabajo	
(p-OMeC ₆ H ₃)P(p-OMeC ₆ H ₄) ₂	Me	AcOH	R _P	Este trabajo	
(C ₆ H ₄)PPh ₂					
(C ₆ H ₄)PPh ₂	Me	AcOH	S _M =R _P	19b	
(m-ClC ₆ H ₄)P(m-ClC ₆ H ₄) ₂					
(p-SiMe ₃ C ₆ H ₃)P	Me	H ₂ O	S _M =R _P	19c	
(p-SiMe ₃ C ₆ H ₄) ₂					

Tabla 1: Disposiciones conformacionales de compuestos dinucleares de Rh(II) bis-ciclometalados.

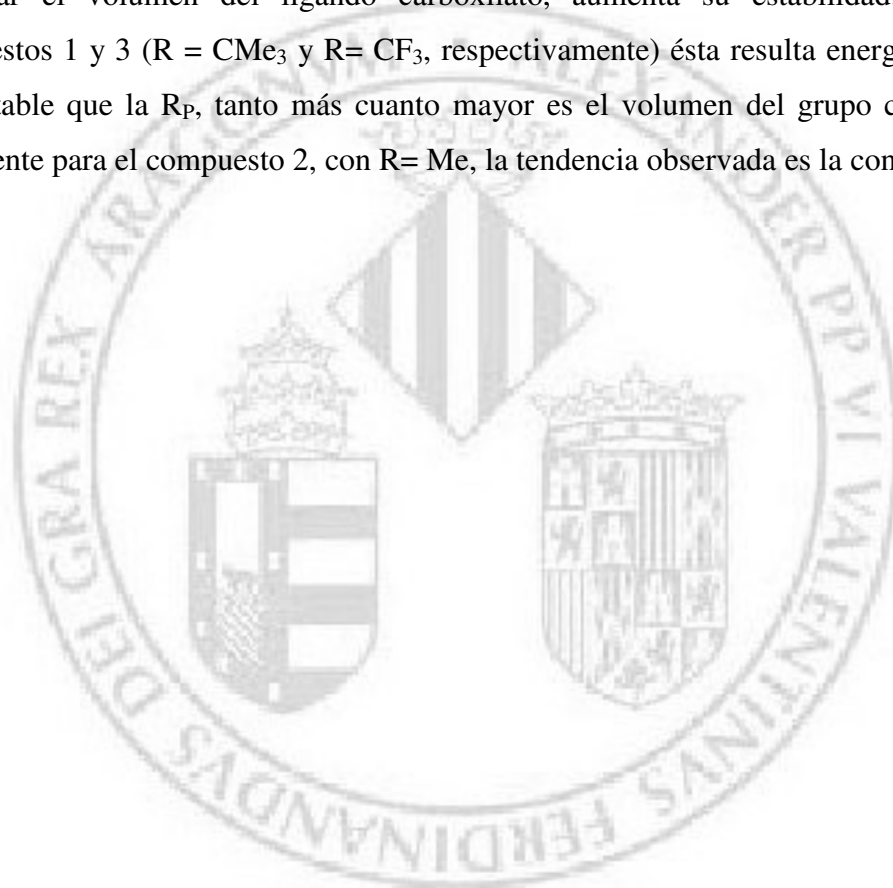
Por el contrario, de los datos recogidos en esta tabla se puede deducir que el efecto producido al introducir diferentes sustituyentes y en diferentes posiciones del anillo fenílico de las fosfinas ciclometaladas resulta menos significativo.

En este contexto se llevaron a cabo estudios teóricos sobre la estabilidad de las diferentes configuraciones posibles para compuestos dinucleares bis-ciclometalados con diferentes ligandos carboxilatos. Los cálculos DFT para las energías relativas de las diferentes configuraciones R_M y R_P de los compuestos indicados en la **Tabla 2** han sido muy reveladores. En todos los casos se ha considerado la energía de la disposición conformacional R_P como 0.0 kJ/mol.

Producto	$E(R_M)/\text{kJ/mol}$	$E(R_P)/\text{kJ/mol}$	Referencia
1/py	-17.4	0.0	Este trabajo
2/H ₂ O	4.5	0.0	Este trabajo
3/4-CF ₃ py	-2.9	0.0	30

Tabla 2: Energía relativa de las diferentes disposiciones conformacionales de algunos compuestos bis-ciclometalados.

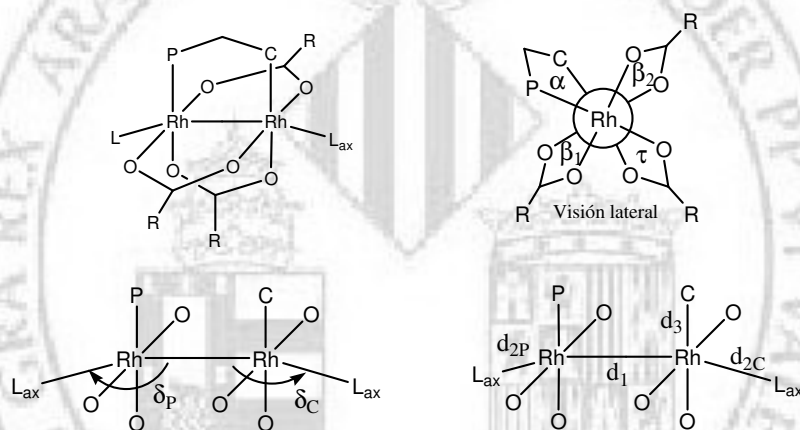
Al observar la energía calculada para la forma R_M resulta evidente que al aumentar el volumen del ligando carboxilato, aumenta su estabilidad. Para los compuestos 1 y 3 ($R = \text{CMe}_3$ y $R = \text{CF}_3$, respectivamente) ésta resulta energéticamente más estable que la R_P , tanto más cuanto mayor es el volumen del grupo carboxilato. Justamente para el compuesto 2, con $R = \text{Me}$, la tendencia observada es la contraria.





III-3 COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II) MONOMETALADOS

Estos productos constan de una unidad dinuclear de Rh(II) discreta, con cuatro ligandos puente, tres ligandos acetato y una fosfina ciclometalada, además de dos ligandos en posición axial. De cada una de las estructuras obtenidas se tratarán los parámetros más relevantes, tanto las distancias de enlace como los ángulos de torsión de la fosfina, de los diferentes carboxilatos (*cis* y *trans* a la fosfina) y de los ligandos enlazados en posición axial (**Esquema 6**).



Esquema 6: Representación simplificada de las distancias y ángulos en compuestos dinucleares monometalados de Rh(II) utilizados en este trabajo.

En la **Tabla 3** se representan los parámetros estructurales, distancias de enlace y ángulos, más significativos de los compuestos dinucleares de rodio monometalados, caracterizados en este trabajo y de otros similares que aparecen descritos en la bibliografía. Los diagramas moleculares y las correspondientes tablas de datos de la información estructural de los compuestos caracterizados en este trabajo se recogen en el **APÉNDICE (Tablas A24-26)**.

PC	R	L _{axial}	α P-Rh _{1,2} -C ₁₂	$\beta_1 \beta_2$ cis	τ trans	$\delta_P \delta_C$ L _{ax} -Rh _{1,2} L _{ax} -Rh _{2,1}	d ₃ (Å) Rh ₂ -C ₁₂	d ₂ P d ₂ C (Å)	d ₁ (Å) Rh ₁ -Rh ₂	Ref
(C ₆ H ₄)PPh ₂	Me	AcOH	14.633°	12.121° 8.956°	12.409°	174.378° 168.954°	1.998	2.336 2.301	2.431	31, 32
		H ₂ O	12.171°	9.866° 7.641°	7.484°	171.42° 167.16°	1.996	2.337 2.304	2.401	Este trabajo
		py	14.192°	8.260° 10.703°	10.810°	171.25° 171.51°	2.001	2.280 2.209	2.461	Este trabajo
	CF ₃	CF ₃ COOH	-12.596°	-11.161° -7.944°	12.448°	172.085° 168.918°	1.974	2.414 2.303	2.438	33, 34
(<i>p</i> -OMeC ₆ H ₃)P (<i>p</i> -OMeC ₆ H ₄) ₂	Me	AcOH	11.104°	4.722° 6.843°	7.487°	174.09° 171.27°	1.965	2.340 2.257	2.421	33
(<i>p</i> -FC ₆ H ₄)P (<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₂	Me	AcOH	-13.034°	-6.822° -10.154°	-9.262°	172.998° 170.352°	1.985	2.378 2.268	2.435	Este trabajo
(<i>o</i> -BrC ₆ H ₃)PPh ₂	Me	AcOH	-18.954°	-12.382° -12.134°	12.358°	165.988° 171.288°	1.982	2.434 2.273	2.432	34
(C ₆ H ₄)P (<i>o</i> -ClC ₆ H ₄)Ph	Me	AcOH	-20.351°	-10.493° -12.915°	12.028°	166.266° 169.597°	2.023	2.378 2.251	2.410	35
(<i>o</i> -ClC ₆ H ₃)PPh ₂	Me	H ₂ O	11.932°	9.887° 6.262°	6.249°	169.597° 166.796°	1.980	2.325 2.317	2.426	36

Tabla 3: Parámetros estructurales de compuestos monometalados.

III·3·1 Resultados y Discusión

Con respecto a los parámetros estructurales más significativos obtenidos para los diferentes compuestos monometalados en función del ligando axial, del carboxilato y de los diferentes sustituyentes en el anillo fenílico de la fosfina, el primer dato significativo es que el número de estructuras disponibles es mucho menor que las obtenidas en compuestos bis-ciclometalados. Todos estos datos aparecen representados en la **Figura 6**. Es de destacar, que la distancia d₂P es siempre mayor que d₂C. Del mismo modo que se observó en el apartado anterior, al aumentar la fortaleza de las interacciones del metal con el L_{axial} (menor distancia Rh-L_{axial}) aumentan la distancia Rh-Rh (d₁). Con respecto a los ángulos de torsión, sólo para δ_P y δ_C se observa una clara variación con del ligando axial.

Al modificar el carboxilato nuevamente el parámetro más afectado es el valor de d₂P, además de los ángulos α y β , observándose un cambio de signo en el ángulo de torsión cuando se introducen grupos electrón atractores.

Finalmente, al introducir sustituyentes en el anillo aromático de la fosfina no tiene un claro efecto en las distancias y ángulos observados. Sin embargo, se produce, de nuevo, un cambio en el signo de los ángulos de torsión de la fosfina y los carboxilatos al introducir grupos electrón atractores en el anillo ciclotmetalado (**Tabla 3**).

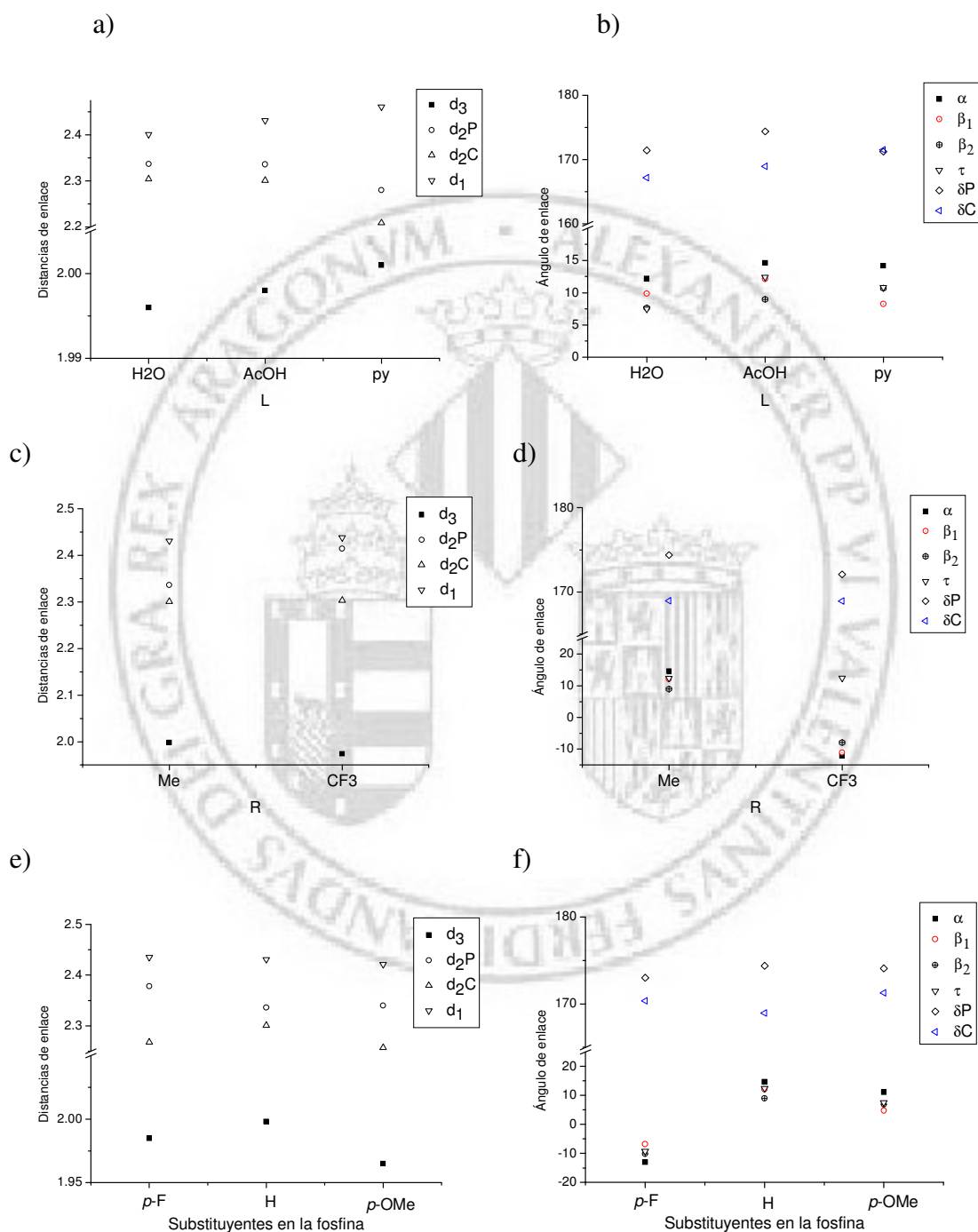


Figura 6: Parámetros estructurales de compuestos monometalados, en función del a), b) ligando axial, c), d) carboxilato, e), f) fosfina.



III·4 CONCLUSIONES

III·4·1 Compuestos bis-ciclometalados

· No se observa dependencia significativa de las d_{Rh-C} , d_{Rh-Rh} con el L_{axial} , el carboxilato ni los sustituyentes en el anillo aromático de las fosfinas. Al aumentar la d_{Rh-Rh} se observa una disminución de la $d_{Rh-L_{axial}}$.

· Aumentar el carácter electrón atractor del L_{axial} origina una disminución de la distancia $Rh-L_{axial}$. Lo cual, unido al aumento observado del parámetro δ al disminuir el carácter electrón atractor del L_{axial} nos indica la existencia de retrodonación de densidad electrónica del metal hacia el ligando en este tipo de compuestos.

· La configuración absoluta más habitual en estos compuestos es la R_P .

· Introducir grupos voluminos en el carboxilato favorece la configuración R_M .

· Aumentar el carácter electrón atractor del L_{axial} induce una disminución de los ángulos de torsión de carboxilatos y fosfinas.

· Introducir grupos electrón atractores tanto en el carboxilato como en la fosfina origina un cambio de signo en los ángulos de torsión de dichos grupos. Pasando estos compuestos a adoptar preferentemente una conformación M .

· Los ángulos de torsión de fosfinas y carboxilato son, en un compuesto dado, generalmente del mismo signo. La única excepción a esta regla la constituyen los cristales obtenidos del compuesto 9/py, con $\alpha = -3.0^\circ$ y $\beta = 1.7^\circ$.

III·4·2 Compuestos monometalados

· La distancia d_{2P} , siempre mayor que d_{2C} , muestra marcada dependencia con el L_{axial} y el grupo carboxilato.

· Al aumentar la d_{Rh-Rh} se observa una disminución de la $d_{Rh-Laxial}$.

· El signo del ángulo de torsión de la fosfina ciclometalada (α), es función del carácter electrónico, tanto del grupo R del carboxilato como de los sustituyentes de la fosfina.



III·5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los cristales utilizados en la determinación estructural mediante técnicas de difracción de Rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta empleando mezclas de disolventes (Acetato de etilo/hexano, CH_2Cl_2 /hexano, CHCl_3 /hexano, acetona/hexano, ácido acético/hexano).

Los cristales se montaron sobre fibra de vidrio. Se utilizó un difractómetro Bruker-Nonius con geometría Kappa y detector de área CCD para la determinación de las constantes de celda, usando radiación monocromática de longitud de onda de 0.71073 Å para Mo y 1.54184 Å para Cu. Los marcos de intensidad se integraron (incluyendo efectos de Lorent y polarización) con el programa Denzo. Las estructuras se resolvieron por métodos directos calculándose así las posiciones de los átomos pesados. Refinamientos posteriores por mínimos cuadrados y diferencias de Fourier, permitieron obtener las posiciones de los átomos restantes. Los átomos de hidrógeno se calcularon en las posiciones generadas geoméricamente, dependiendo del átomo al que estaban unidos. Los hidrógenos unidos a átomos de oxígeno en moléculas de agua, no pudieron ser observados ni calculados. Todos los programas pertenecen al “software” SHELXTL.³⁷

Toda la información relativa a los parámetros estructurales para todas las estructuras descritas en este capítulo se recogen en el **APÉNDICE** del presente trabajo (**Tabla A7-A26**).



II-6 BIBLIOGRAFÍA

- 1• E. B. Boyar, S. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 76, L137.
- 2• M. P. Doyle, A. J. Catino, *Tetrahedron Asymmetry*, **2003**, 14, 925.
- 3• P. Hirva, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, *Ther. Chem. Acc*, **2005**, 113, 63.
- 4• F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S-E. Stiriba, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1997**, 16, 880.
- 5• A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, J. H. Tocher, *Organometallics* **1985**, 4, 8.
- 6• E. C. Morrison, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 157, 139.
- 7• P. Lahuerta, J. Payá, X. Solans, M. A. Úbeda, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 385.
- 8• P. Lahuerta, M. A. Úbeda, J. Payá, S. Garcia-Granda, F. Gomez-Beltrán, A. Anillo, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 205, 91.
- 9• F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S. E. Stiriba, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1997**, 17, 880.
- 10• F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, I. Pereira, S. E. Stiriba, *Organometallics*, **1998**, 17, 3442.
- 11• D. F. Taber, S. C. Malcolm, S. K. Bieger, P. Lahuerta, S. E. Stiriba, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, M. A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 860.
- 12• F. Estevan, S. García-Granda, P. Lahuerta, J. Latorre, E. Peris, M. Sanaú, *Inorg.Chim.Acta*, **1995**, 229, 365.
- 13• P. Lahuerta, J. Paya, E. Peris, A. Aguirre, S. García-Granda, F. Gomez-Beltrán, *Inorg.Chim.Acta*, **1995**, 229, 365.
- 14• M. Barberis, P. Lahuerta, J. Perez-Prieto, M. Sanaú, *Chem.Commun.*, **2001**, 439.
- 15• A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, *Chem.Com.*, **1984**, 501.
- 16• F. Estevan, P. Lahuerta, E. Peris, M. A. Ubeda, S. Garcia-Granda, F. Gomez-Beltrán, E. Pérez-Carreño, G. González, M. Martínez, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 218, 189.
- 17• P. Lahuerta, I. Pereira, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S. E. Stiriba, D. F. Taber, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 612, 36.
- 18• E. C. Morrison, D. A. Tocher, *J.Organomet.Chem.*, **1991**, 408, 105
- 19• a) P. Lahuerta, R. Martinez-Mañez, J. Paya, E. Peris, W. Diaz, *Inorg.Chim.Acta*, **1990**, 173, 99.

- b) G. Gonzalez, P. Lahuerta, M. Martinez, E. Peris, M. Sanau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans., Inorg. Chem.*, **1994**, 4, 545.
- c) F. Estevan, P. Lahuerta, J. Lloret, M. Sanau, M. A. Ubeda, J. Vila, *Chem. Comm.*, **2004**, 21, 2408.
- 20• H. D. Flack, G. Bernardelli, *Acta Cryst. A*, **1999**, A55(5), 908.
- 21• U. Knoff, A. von Zelewsky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 303.
- 22• S. Nagasato, I. Katsuki, Y. Motoda, Y. Sunatsuki, N. Matsumoto, M. Kojima, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2534.
- 23• I. Azumaya, T. Kato, I. Okamoto, R. Yamasaki, A. Tanatani, K. Yamaguchi, H. Kagechika, H. Takayanagi, *Org. Letters*, **2003**, 5, 3939.
- 24• De L. An, A. Orita, J. Otera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 171.
- 25• F. Estevan, K. Herbst, P. Lahuerta, M. Barberis, J. Pérez-Prieto, *Organometallics*, **2001**, 20, 950.
- 26• F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, R. Yu, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8394-8403.
- 27• F. A. Cotton, C.A. Murillo, X. Wang, R. Yu, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 8394.
- 28• F. A. Cotton, C.A. Murillo, R. Yu, *Inorg. Chem.*, **2005**, In the press.
- 29• F. A. Cotton, C.A. Murillo, S-E. Stiriba, X. Wang, R. Yu, *Inorg. Chem.*, In the press.
- 30• P. Lahuerta, J. Lloret, resultados no publicados.
- 31• P. Lahuerta, J. Paya, E. Peris, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 373, C5.
- 32• a) P. Lahuerta, J. Paya, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1224.
b) F. P. Pruchnik, R. Starosta, T. Lis, P. Lahuerta, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 568, 177.
- 33• S. Garcia-Granda, P. Lahuerta, J. Latorre, M. Martinez, E. Peris, M. Sanaú, M. A. Ubeda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 539.
- 34• P. Lahuerta, J. Latorre, E. Peris, M. Sanaú, S. Garcia-Granda, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 456, 279.
- 35• P. Lahuerta, J. Paya, S. García-Granda, F. Gómez-Beltrán, A. Anillo, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 443, C14.
- 36• P. Lahuerta, J. Paya, X. Solans, M. A. Ubeda, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 385.
- 37• SHELXTL Version. 6.10, Bruker, 2000.



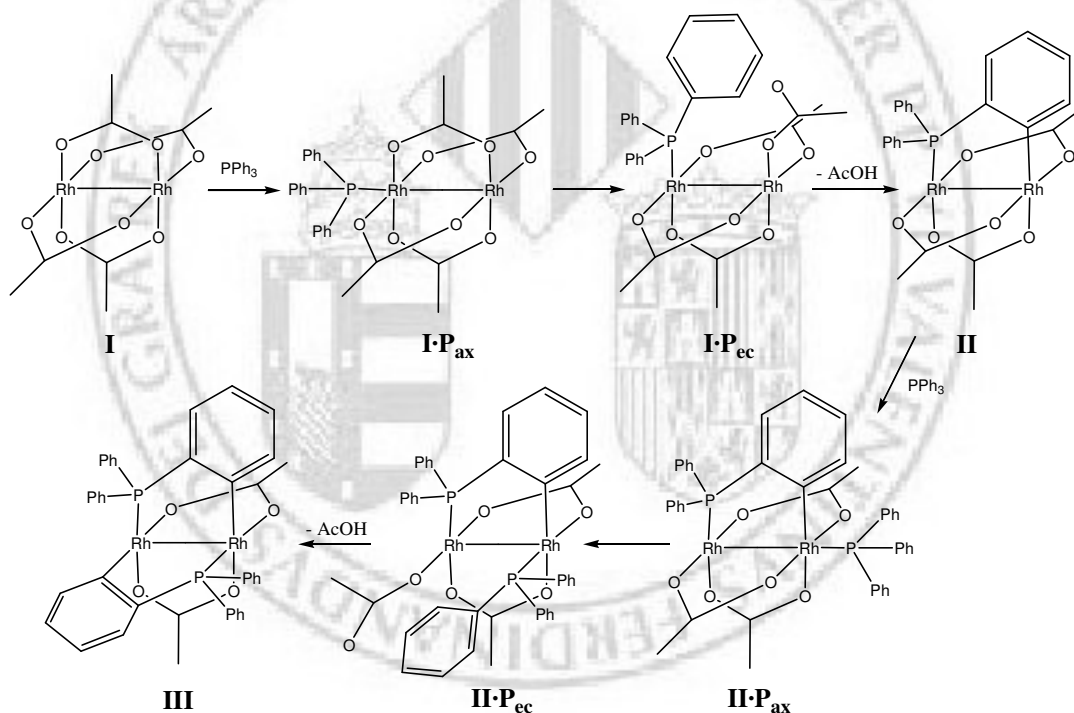
CAPÍTULO IV

**ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE METALACIÓN
EN COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II).**



IV·1 INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES

Aunque las reacciones de metalación de compuestos mononucleares son bastante conocidas,¹ se conocen muchos menos ejemplos de este tipo de reacciones en compuestos dinucleares con enlace metal-metal.² En la bibliografía existen diversos estudios³⁻⁶ sobre la reacción de metalación de arilfosfinas en carboxilatos de Rh(II). El haber podido aislar algunos intermedios de reacción y haber llevado a cabo su caracterización mediante técnicas de difracción de rayos-X de monocristal, ha permitido proponer un camino de reacción general para el proceso (**Esquema 1**).



Esquema 1: Camino de reacción propuesto para la metalación de arilfosfinas en compuestos dinucleares de Rh(II).

En una primera etapa de la reacción se produce la coordinación de la fosfina en una de las posiciones axiales del compuesto dinuclear para dar el compuesto **I·P_{ax}** que, en la siguiente etapa sufre una migración de la fosfina a una posición ecuatorial originando **I·P_{ec}**. Simultáneamente, se produce el desplazamiento parcial de un grupo carboxilato, que queda como monodentado y, generalmente, interaccionando con la

posición axial más próxima. A partir de este intermedio se produce la activación del enlace C-H para formar el compuesto monometalado (**II**). El proceso se repite a partir de **II** para formar el compuesto bis-ciclometalado (**III**).³

En condiciones térmicas y en mezclas tolueno/ácido acético como disolvente, los compuestos **I·P_{ec}** y **II·P_{ec}**, se detectan espectroscópicamente en disolución, pero a concentraciones muy bajas. Sin embargo, estos compuestos, se pueden aislar con buen rendimiento cuando las disoluciones de los compuestos **I·P_{ax}** y **II·P_{ax}** se irradian con luz blanca.³ Esto permite disponer de los intermedios de reacción **I·P_{ec}** y **II·P_{ec}**, como productos puros,^{3,7-11} y comprobar que en disolución evolucionan para formar los compuestos metalados correspondientes. Cuando los anillos aromáticos de las fosfinas que se utilizan contienen grupos coordinantes (MeO-, Cl-, Br-) en posiciones *orto*, la especie intermedia resulta mucho más estable. En estos casos, dependiendo del sustituyente del anillo aromático, la metalación del anillo no tiene lugar de manera completa⁹ y pueden obtenerse cristales adecuados para difracción de rayos-X de monocristal.^{9,10} En la **Figura 1** se representan los diagramas moleculares de productos con estructura tipo **I·P_{ec}** y **II·P_{ec}**. Existen en la fosfina grupos cloro y metoxilo coordinandos en posición axial del centro metálico.

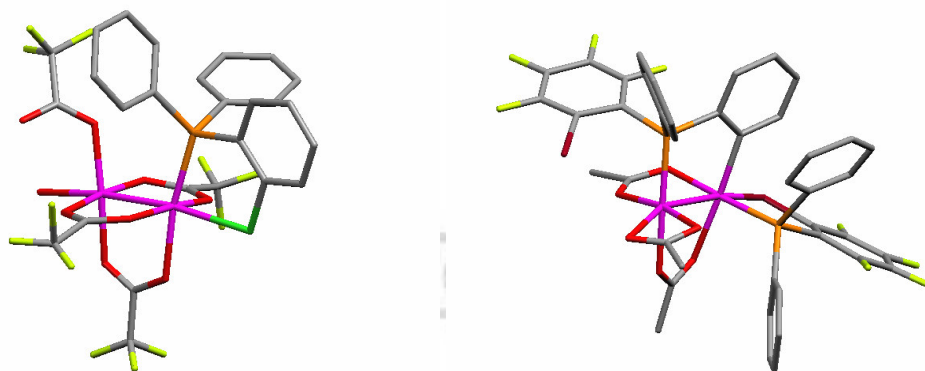
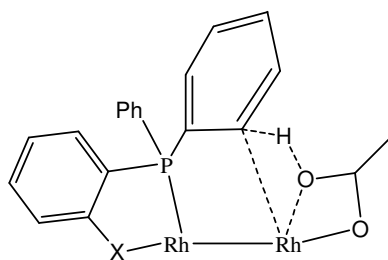


Figura 1: Estructura de los compuestos^{9,10} **I·P_{ec}** y **II·P'_{ec}**, donde P= [(*o*-ClC₆H₄)PPh₂] y P'=[(*o*-BrC₆F₄)PPh₂].

Los estudios cinéticos preliminares se realizaron utilizando compuestos **II·P_{ec}**, donde P_{ec} = (C₆H₄X)PPh₂ con X = H, *p*-Me, *m*-Me, *p*-Cl, *m*-Cl y la otra fosfina ciclometalada era (C₆H₄)PPh₂. Se propuso como un posible estado de transición de la reacción de metalación¹¹ el representado en el **Esquema 2**.

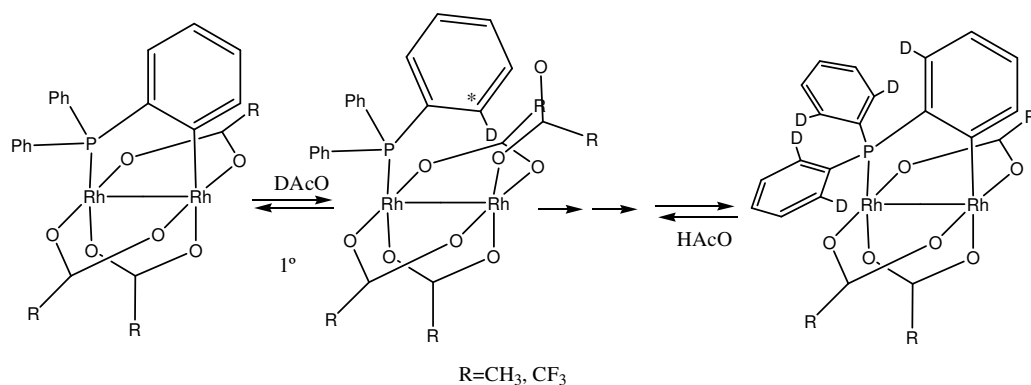


Esquema 2: Intermedio del proceso de activación del enlace C-H de un anillo fenílico de la fosfina en compuestos dinucleares de rodio. Donde X= Cl, OMe.

La velocidad de la reacción de activación del enlace C-H (metalación) aumenta en presencia de ácido de una forma importante.^{7,10-13} Este hecho se asocia con la protonación del oxígeno del grupo acetato unido a la posición axial/ecuatorial del complejo, lo cual facilita en gran forma su descoordinación y salida. En todas las reacciones estudiadas, la sustitución de acetato en el compuesto dinuclear por trifluoroacetato produce un aumento de la velocidad de la reacción de metalación.¹⁰ Se ha observado que las entropías y los volúmenes de activación obtenidos en disolventes no próticos y no coordinantes son significativamente más negativos.¹⁵ La contracción producida en la formación del estado de transición de la reacción es el factor determinante¹¹ en los valores de ΔS^\ddagger y ΔV^\ddagger .

La presencia de ligandos voluminosos en posición axial, también favorece, en algunos casos, la reacción de metalación de compuestos tipo $\text{II}\cdot\text{P}_{\text{ec}}$.^{3,15} La formación de un monoadducto del compuesto intermedio facilita la metalación de la fosfina ecuatorial, pero la formación de un bis-adducto, origina un importante impedimento estérico que dificulta considerablemente el proceso de metalación. Como resultado, en este último caso, se produce la disociación del enlace Rh-P_{ec} y se regenera el producto monometalado.¹⁵

Según datos bibliográficos,¹⁶ el proceso de metalación es un equilibrio, dado que en presencia de ácido deuterado, se observa deuteración de todas las posiciones orto de los anillos fenílicos de la fosfina. Estos resultados sugieren que este intercambio H/D se produce por una rotura electrofílica del enlace Rh-C por acción de un protón del ácido carboxílico seguido de una transferencia de protón del ácido carboxílico. Este proceso se representa de forma simplificada en el **Esquema 3**.



Esquema 3: Intercambio H/D en las posiciones *ortho* de los anillos fenólicos de un compuesto monometalado de rodio(II)

Se han llevado a cabo estudios en este sentido sobre el compuesto tipo **II** con la fosfina (*o*-ClC₆H₄)PPh₂ y con CF₃COO⁻. Estos estudios indican que los procesos de metalación y desmetalación ocurren con unas necesidades energéticas muy diferentes para llegar al estado de transición común (principio de microreversibilidad).¹⁰ El proceso desmetalación tiene lugar con una entropía de activación muy negativa ($\Delta S^\ddagger = -168 \pm 26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), sin embargo, en el proceso de metalación se necesita mucha menor reorganización espacial para alcanzar el mismo estado de transición, $\Delta S^\ddagger = 18 \pm 2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

IV·1·1 Objetivos

Los estudios cinéticos realizados anteriormente sobre estas reacciones de metalación no mostraron diferencias importantes con las variaciones del carácter electrónico de los sustituyentes de la fosfina. Esto se asoció a que el grupo de fosfinas utilizadas tenían como sustituyentes unos grupos (Cl, H, Me) que no modificaban de forma importante las propiedades electrónicas del anillo aromático.

Por ello, el objetivo fundamental de este trabajo consistía en ampliar estos estudios de reacción de metalación/desmetalación a otros compuestos del tipo **II·P_{ec}** con fosfinas ecuatoriales que tengan sustituyentes con propiedades electrónicas más acusadas, tales como OMe, F y CF₃.

Seguendo el procedimiento descrito en la literatura, se sintetizaron los compuestos del tipo **II·P_{ec}** indicados en negrita y subrayados en la **Figura 2**. Este proceso implica necesariamente la preparación previa de los compuestos monometalados con fosfinas tipo P(*p*-XC₆H₄)₃, donde X = MeO, Me, H, F y CF₃.

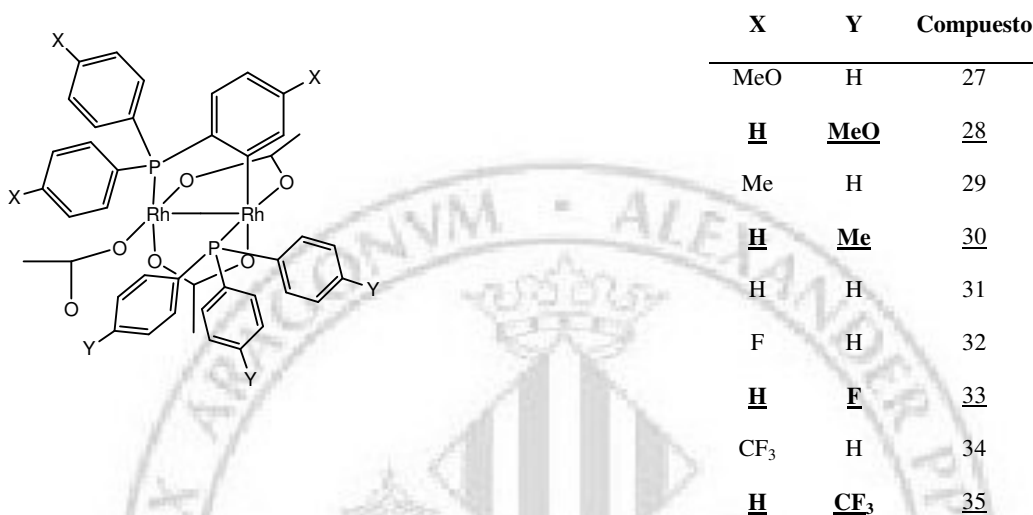


Figura 2: Compuestos dinucleares de rodio preparados con estructura tipo **II·P_{ec}**.



IV·2 RESULTADOS y DISCUSIÓN

IV·2·1 Síntesis de compuestos $\text{Rh}_2(\text{AcO})_2(\mu\text{-AcO})[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2][\text{P}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_3]$, donde $\text{X}=\text{MeO}$ y Me (28 y 30)

Estos compuestos se sintetizaron siguiendo el método general de irradiación del compuesto monometalado 22/AcOH y un equivalente de la correspondiente fosfina $\text{P}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3$ o $\text{P}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$.

La adición de un mol de $\text{P}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3$ a una disolución de 22/AcOH origina el correspondiente aducto en disolución caracterizado por la presencia de dos señales en el espectro de RMN de ^{31}P . Una señal a $\delta = -10.4$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 115$ Hz, $^2J_{\text{Rh-P}} = 29$ Hz y $^3J_{\text{P-P}} = 9$ Hz) asignada a la fosfina axial y otra a $\delta = 25.4$ ppm, ($^1J_{\text{Rh-P}} = 157$ Hz, $^3J_{\text{P-P}} = 9$ Hz) correspondiente a la fosfina metalada (**Figura 3a**).

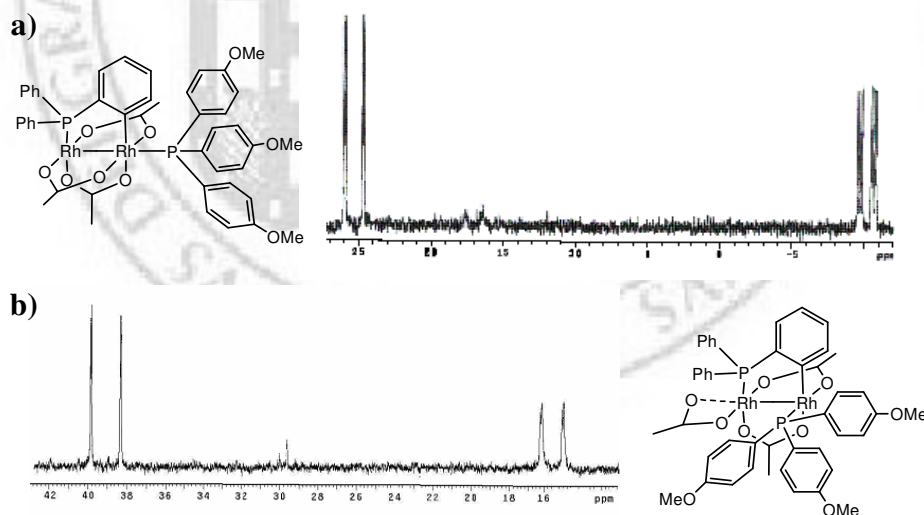


Figura 3: RMN de ^{31}P (121 MHz) en disolución de CDCl_3 de **a**) compuestos 22, con una molécula de $\text{P}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_3$ en posición axial, y **b**) producto 28.

La posterior irradiación de esta disolución durante tres horas con luz blanca, dio lugar a un cambio en la coloración de la disolución, de pardo a verde. Por RMN de ^{31}P se detectó la aparición de dos únicas señales. La señal a $\delta = 38.9$ ppm, ($^1J_{\text{Rh-P}} = 186$ Hz,

$^2J_{\text{Rh-P}} = 5 \text{ Hz}$) se asigna a una fosfina ecuatorial mientras que la señal a $\delta = 16.9 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{Rh-P}} = 137 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{Rh-P}} = 9 \text{ Hz}$) es característica de una fosfina metalada (**Figura 3a**). El compuesto así obtenido se identifica como 28.

Las disoluciones de 28 no resultan ser estables y en pocos minutos muestran cambios espectroscópicos a Temperatura ambiente que al cabo de dos horas se materializan en la aparición de dos nuevas señales dobletes, una en la zona de las fosfinas ecuatoriales y otra en la zona de las fosfinas metaladas. La aparición de estas nuevas señales está relacionada con una disminución en intensidad de las señales asignadas al compuesto 28 (**Figura 4**).

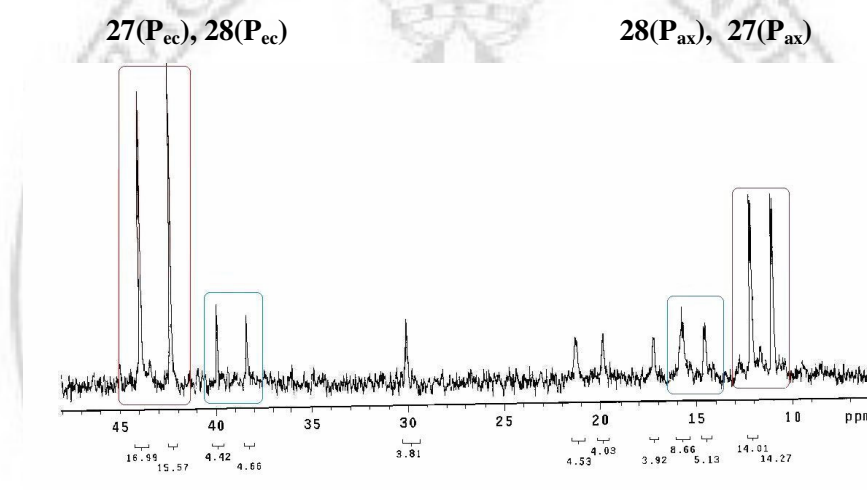


Figura 4: RMN de ^{31}P (121 MHz) obtenido por evolución (2 horas) del compuesto 28 en disolución de CDCl_3 . Las señales mayoritarias encuadradas corresponden al producto 27, las minoritarias también encuadradas se asignan al 28. La señal a 30 ppm es óxido de fosfina.

Las nuevas señales se asignaron tentativamente al compuesto 27, es decir, al producto resultante del intercambio entre la fosfina ecuatorial y metalada. También se detecta la presencia del compuesto 17, con ambas fosfinas metaladas.

Esta situación también sufre una evolución con el tiempo, y las señales asignadas al compuesto 17, aumentan en intensidad. La situación final de la disolución, transcurridas 20 horas, es la que se indica en la **Figura 5**, estas señales son las únicas que se detectan en el espectro de la disolución y se asocian al producto doblemente metalado en forma cabeza-cola.

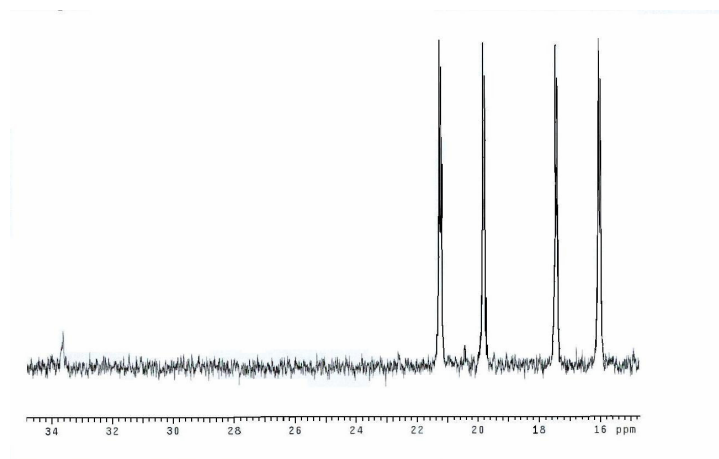


Figura 5: Espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz) en disolución de CDCl_3 del producto obtenido tras 20 horas en disolución.

Este producto, que resulta termodinámicamente estable, se ha caracterizado mediante técnicas de difracción de rayos-X de monocristal y en la **Figura 6** se representa su estructura.

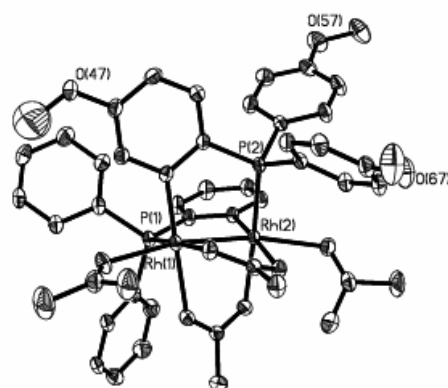
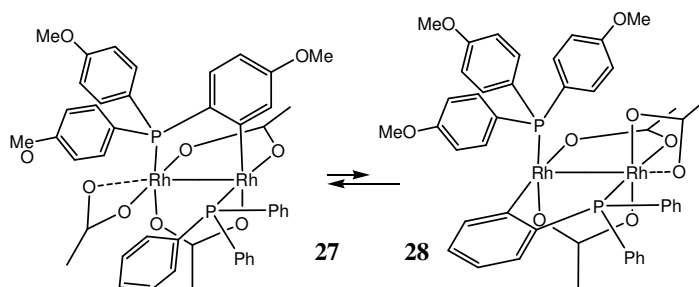


Figura 6: Estructura del compuesto 17/AcOH.

Estos resultados indican que en disolución, el producto 28 evoluciona hacia la formación de 27 (**Esquema 4**) y que esta mezcla de reacción evoluciona a su vez, hacia la formación del compuesto doblemente metalado esperado, 17. Es decir, inicialmente se produce un intercambio de las fosfinas ecuatorial y metalada que involucra una desmetalación de $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$ seguida de la metalación de $\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$. Esta situación de intercambio entre fosfinas ecuatoriales y metaladas también se detecto

entre los compuestos 29 y 30. También en este caso, se producía evolución hacia la especie termodinámicamente estable, el complejo doblemente metalado.



Esquema 4: Situación de equilibrio observada entre los compuestos 27 y 28.

Estas reacciones, se pueden interpretar aceptando una desmetalación de una fosfina, seguida de metalación de la otra. Este hecho está claramente favorecido dada la mayor estabilidad que presentan los compuestos que contienen fosfinas metaladas con anillos más ricos en electrones. Existen precedentes⁸ de dicho proceso de reorganización en compuestos dinucleares de Rh(II).

Con objeto de confirmar la asignación anterior (**Figura 4**), se irradió una disolución del compuesto 20/H₂O, en presencia de un equivalente de PPh₃ con el objetivo de obtener el compuesto 27. Finalmente, la disolución resultante de la irradiación muestra un espectro de RMN de ³¹P exactamente igual al de la **Figura 4**. Esto nos indica que efectivamente el proceso de intercambio entre los compuestos 27 y 28, es una reacción de equilibrio desplazada hacia el compuesto 27 (**Esquema 4**). Cabe destacar, como ya se ha indicado, que esta evolución se produce incluso en estado sólido y a baja temperatura. Una disolución de 28, recién preparado, se llevó a sequedad y el sólido resultante se almacenó a baja temperatura durante unas 16 horas. El espectro del sólido mostró evidencias de evolución pasado este tiempo.

Así pues, independientemente del procedimiento utilizado para su preparación, las disoluciones que contienen mezcla de los compuestos 27 y 28 con una relación determinada (4:1) evolucionan en disolución dando 17. Tras 24 horas, las señales asignadas a este último compuesto son las únicas que se detectan en disolución (**Figura 5**).

Durante la reacción de metalación, se libera una molécula de ácido,¹⁵ lo cual puede influir en los procesos de desmetalación.¹⁰ Por este motivo se preparó el producto 28 en presencia de un ligero exceso de esponja de protones. De esta forma se garantiza que la reacción no tenga lugar en medio ácido. No se observaron diferencias significativas en el comportamiento de estos productos en ausencia de ácido.

Se llevo a cabo el mismo procedimiento para obtener por irradiación el compuesto 30 a partir 21/H₂O y PPh₃. Por espectroscopia de RMN de ³¹P se observó exactamente el mismo comportamiento que para los compuestos anteriores, 27 y 28. Es decir, se detectó en el medio la presencia del compuesto 29, indicándose que también se produce una situación de equilibrio entre ambas especies con estructura tipo **II·P_{ec}** (Esquema 4).

IV·2·2 Síntesis de compuestos Rh₂(AcO)₂(μ-AcO)[(C₆H₄)PPh₂][P(*p*-XC₆H₄)₃], donde X=F y CF₃ (33 y 35)

El intento de síntesis de estos compuestos se llevó a cabo de la misma forma que para los compuestos citados en el apartado anterior. Se irradió una disolución del compuesto 22/AcOH en cloroformo, con un equivalente de P(*p*-XC₆H₄)₃, con X = F, CF₃. En ningún caso, fue posible la obtención del producto esperado (33 y 35). La espectroscopia de RMN de ³¹P no muestra coordinación de la fosfina tras 24 horas de irradiación a temperatura ambiente. Pasadas dos semanas de irradiación se detecta en disolución la presencia del producto de partida y del compuesto con dos fosfinas diferentes metaladas en pequeña proporción. En ningún caso se detecto el producto intermedio **II·P_{ec}**.

Se llevó a cabo la reacción también con un exceso de fosfina substituida, pero el sistema tampoco evoluciona hacia los productos deseados. En estas condiciones se produce la formación de bis-aductos con fosfinas en posición axial, según se hace

evidente en el espectro de RMN de ^{31}P . Si se utiliza el aducto de agua como compuesto de partida, $22/\text{H}_2\text{O}$, y $\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$, en el espectro de RMN de ^{31}P es posible detectar la presencia del compuesto 35 deseado en pequeñas cantidades. La señal de la fosfina en posición ecuatorial aparece a $\delta = 45.0$ ppm (121 MHz), y se aprecian también como mayoritarias las señales del producto de partida y al compuesto doblemente metalado.

Por reacción en condiciones térmicas, disolución tolueno ácido acético (3:1) a reflujo, del tetraacetato de rodio con ligero defecto de la fosfina $\text{P}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$, donde $\text{X}=\text{F}$ y CF_3 se obtienen como productos mayorio los compuestos 23 y 24.

Siguiendo la secuencia que se ha indicado en el apartado anterior se procedió a irradiar una mezcla equimolar de los compuestos $23/\text{H}_2\text{O}$, o $24/\text{H}_2\text{O}$, con un equivalente de PPh_3 . En estos casos se obtuvieron los productos esperados, es decir 32 y 34, respectivamente. De nuevo, estos compuestos evolucionan para producir una mezcla de productos del tipo $\text{II}\cdot\text{P}_{\text{ec}}$ como se ha indicado anteriormente para los compuestos 28 y 30 (**Esquema 4**). En el espectro de RMN de ^{31}P se aprecian las señales correspondientes a los compuestos 33 y 35. La rotura del enlace Rh-C se presenta en mucha menor proporción cuando los anillos metalados tienen grupos electrón atractores, como se aprecia en la **Figura 7**. La relación observada para los productos 34 y 35 es de 13:1. En el caso de la mezcla de compuestos 27 y 28 esta relación era menor, 4:1. Cálculo ab initio de la energía relativa de las especies 34 y 35 están en proceso.

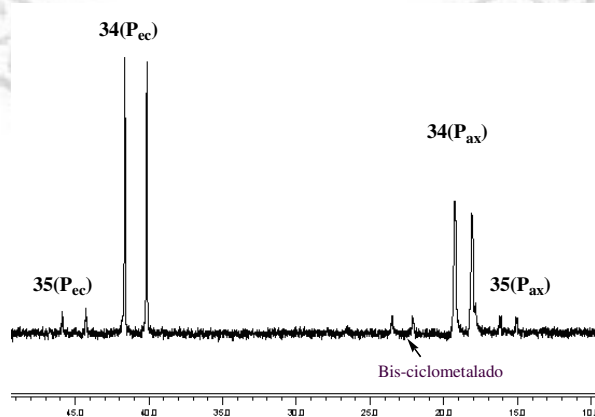


Figura 7: RMN de ^{31}P (121 MHz) en disolución de CDCl_3 de una mezcla en equilibrio de los compuestos 34 y 35.

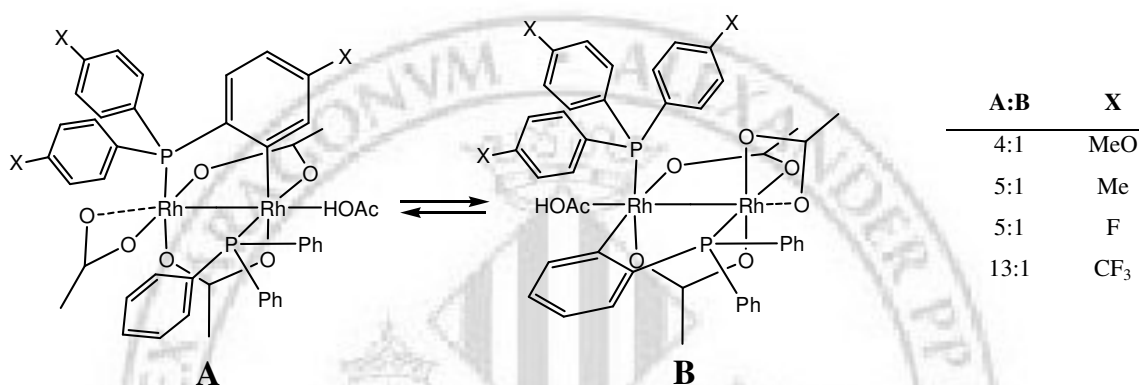
Estas mezclas de reacción evolucionan, también, con el tiempo. Transcurridos 4 días en disolución a temperatura ambiente, se detecta únicamente un compuesto con dos señales en el espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz) a $\delta = 22.0$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 176$ Hz, $^2J_{\text{Rh-P}} = 7$ Hz) y $\delta = 18.1$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 166$ Hz, $^2J_{\text{Rh-P}} = 7$ Hz) que se asignan al compuesto con las dos fosfinas metaladas. Es decir, estos compuestos del tipo **II**·**P_{ec}** evolucionan hasta la formación del compuesto doblemente metalado tipo **III**. El proceso es totalmente paralelo al observado en el apartado anterior.

IV·2·3 Comparación de los resultados

Existen en la bibliografía estudios cinéticos que demuestran que los compuestos monometalados de Rh(II), experimentan en disolución ácida dos procesos paralelos.^{3,15} Existe un intercambio de ligandos acetato y una rotura del enlace Rh-C.^{10,16} Aunque los compuestos bis-ciclometalados de Rh(II) no experimentan esta rotura del enlace Rh-C en condiciones suaves, los compuestos intermedios **II**·**P_{ec}** sí lo hacen. En este trabajo se ha puesto de manifiesto que la rotura del enlace Rh-C en compuestos del tipo **II**·**P_{ec}** puede tener lugar en condiciones relativamente suaves, incluso solo con el ácido existente estequiométricamente debido a la ocupación de las posiciones axiales.

En todos estos compuestos **II**·**P_{ec}** preparados se observa una reacción de isomerización que pone de manifiesto el carácter reversible del proceso de activación del enlace C-H.¹⁶ La rotura del enlace Rh-C, origina la desmetalación de la correspondiente fosfina generándose una especie intermedia con ambas fosfinas desmetaladas. Otra posible explicación sería considerar que tiene lugar en un proceso sincrónico, la desmetalación-metalación de ambas fosfinas. Experimentalmente se observa una situación de equilibrio entre los dos compuestos **II**·**P_{ec}** (**Esquema 5**). Sería previsible que la rotura del enlace Rh-C, al tratarse de un proceso de activación electrofílica, se viera más favorecida al aumentar la densidad electrónica en el anillo metalado. Sin embargo, solamente cuando X= CF₃ se observa una variación significativa en la relación **A/B**.

La no formación de los compuestos 33 y 35 por irradiación de una mezcla equimolar de 22/AcOH y $P(p-XC_6H_4)_3$ ($X = F, CF_3$) merece un especial comentario. El comportamiento puede relacionarse con una incapacidad de coordinación de las correspondientes fosfinas desplazando al ácido acético que ocupa las posiciones axiales. Puesto que para formar los compuestos $II \cdot P_{ec}$ es necesaria la previa sustitución del ácido acético axial por la fosfina para dar $II \cdot P_{ax}$, esta dificultad justificaría la falta de reactividad observada.



Esquema 5: Equilibrio entre los compuestos del tipo $II \cdot P_{ec}$ y relación termodinámica de los mismos.

Este efecto no puede relacionarse con un mejor carácter de base de Lewis del ácido acético respecto a las fosfinas. La diferencia deberá estar motivada por la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los protones del ácido acético y los oxígenos de los acetatos ecuatoriales.¹⁸ Se forma, así una estructura mucho más estable y difícil de sustituir por otra con una fosfina en posición axial.

Quizás a temperatura ambiente, dada la poca basicidad de estas fosfinas, éstas no consiguen desplazar al ácido acético axial. Sin embargo, dado que han podido ser obtenidos los respectivos complejos monometalados con estas fosfinas, resulta evidente que en condiciones más energéticas se debe producir la coordinación axial de la fosfina como paso inicial en la reacción de metalación.

IV·3 CONCLUSIONES

· Se han sintetizado compuestos dinucleares de Rh(II) con dos fosfinas diferentes, una metalada y otra en posición ecuatorial (Estructura **II·Pec**).

· Estos compuestos experimentan un proceso de isomerización, incluso en estado sólido, como resultado del cual se producen dos especies en equilibrio. Cada una de dichas especies tienen intercambiados los modos de enlace de cada una de las fosfinas.

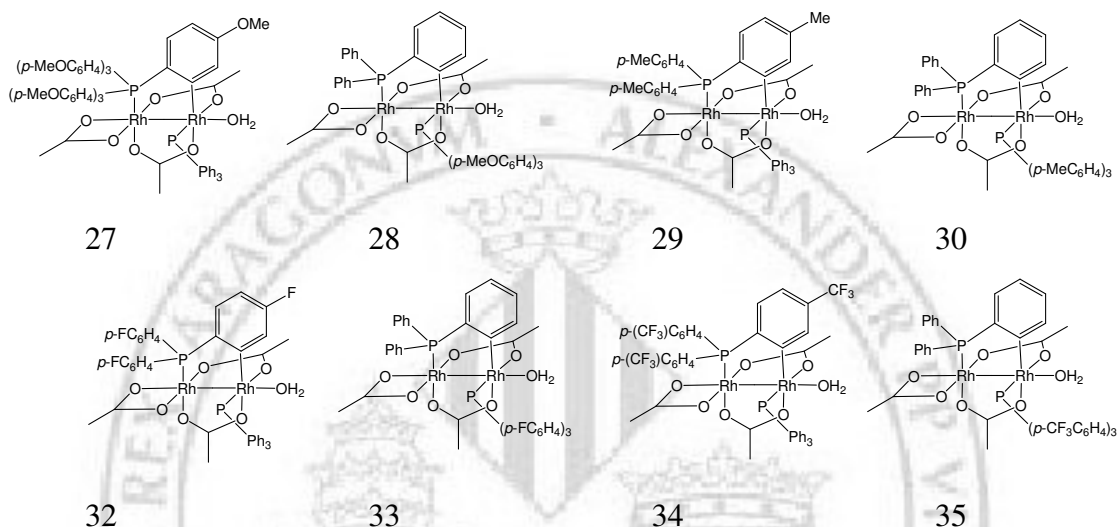
· La proporción de isómeros en disolución es independiente de la vía de síntesis utilizada.

· Los resultados obtenidos en cada caso, apoyan la idea de que esta reacción es un proceso de activación electrofílica del enlace Rh-C. Aquellos experimentos en ausencia de ácido en el medio indican que la reacción puede producirse igualmente, si bien en este caso, probablemente mediante un proceso sincrónico de metalación/desimalación de ambas fosfinas.



IV·4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

IV·1 Síntesis de 27-30 y 32-35, II·P_{ec}



La preparación de estos compuestos se realiza mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.³ Se disuelven 2.2×10^{-4} mol del compuesto monometalado de partida y de la correspondiente fosfina en 100 cm^3 de CHCl_3 . La disolución toma un color pardo y se irradia la disolución con luz blanca, con agitación constante, hasta observar un cambio a una coloración verde. Tras eliminar el disolvente se realiza una cromatografía en columna del crudo de reacción; como fase estacionaria se utiliza sílica de 35-60 μm ($25 \times 2.5 \text{ cm}$) y como fase móvil diclorometano:hexano:acetona (10:10:1). Se desecha la banda amarillo-naranja que se eluye en primer lugar y se aumenta la polaridad de la fase móvil (solamente acetona), hasta que se obtiene una banda de color verde que contiene el producto deseado. En último lugar se eluye el producto con las dos fosfinas metaladas. Se elimina el disolvente de la fracción de color verde en el rotavapor para obtener el producto sólido. Rendimiento en todos los casos alrededor del 60 %.



IV·5 BIBLIOGRAFÍA

- 1· A. D. Riabov, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 403.
- 2· F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bond Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, **1982**.
- 3· G. González, P. Lahuerta, M. Martínez, E. Peris, M. Sanaú, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 545.
- 4· F. Barceló, P. Lahuerta, M. A. Úbeda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, M. Martínez-Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 43.
- 5· F. Barceló, P. Lahuerta, M. A. Úbeda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, M. Martínez-Ripoll, *Organometallics*, **1988**, 7, 584.
- 6· P. Lahuerta, J. Payá, E. Peris, *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 192, 43.
- 7· P. Lahuerta, J. Payá, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1224.
- 8· A. Garcia-Bernabé, P. Lahuerta, M. A. Úbeda, S. Garcia-Granda, P. Pertierra, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 229, 203.
- 9· C. J. Alarcón, P. Lahuerta, E. Peris, M. A. Úbeda, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, F. Gómez-Beltrán, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 177.
- 10· G. González, M. Martínez, F. Estevan, A. Garcia-Bernabé, P. Lahuerta, E. Peris, M. A. Úbeda, M. R. Díaz, S. Garcia-Granda, B. Tejerina, *New J. Chem.*, **1996**, 20, 83.
- 11· C. J. Alarcón, F. Estevan, P. Lahuerta, M. A. Úbeda, G. González, M. Martínez, S. E. Stiriba, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 278, 61.
- 12· F. Barceló, F. A. Cotton, P. Lahuerta, R. Llusar, M. Sanaú, W. Schwortzer, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1986**, 4, 808.
- 13· F. Barceló, F. A. Cotton, P. Lahuerta, R. Llusar, M. Sanaú, W. Schwortzer, M. A. Úbeda, *Organometallics*, **1987**, 6, 1105.
- 14· P. Lahuerta, J. Payá, A. Bianchi, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 5336.
- 15· F. Estevan, G. González, P. Lahuerta, M. Martínez, E. Peris, R. van Eldik, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **1996**, 1045.
- 16· P. Lahuerta, E. Peris, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4547.

- 17 • Y. Fuchita, Y. Ohta, K. Kiraki, M. Kawatani, N. Nishiyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 3767.
- 18 • P. Lahuerta, J. Paya, E. Peris, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 373, C5.
- 19 • P. Lahuerta, R. Martinez-Mañez, J. Payá, E. Peris, W. Diaz, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 173, 99.





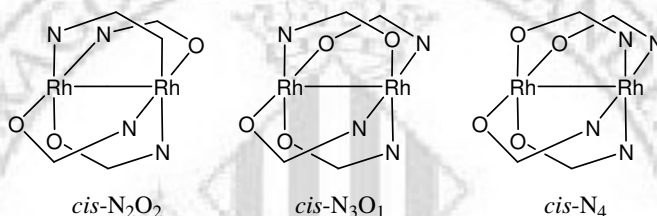
CAPÍTULO V

COMPUESTOS DINUCLEARES DE Rh(II) CON LIGANDOS N-O DADORES



V·1 INTRODUCCIÓN. ANTECEDENTES

M. P. Doyle, y J. L. Bear han sintetizado diversos compuestos dinucleares de rodio(II) con ligandos amidato puente.¹⁻⁴ La naturaleza no simétrica de este ligando genera diversos isómeros que en algunos casos han sido caracterizados estructuralmente. Se ha descrito la reacción de desplazamiento térmico de acetatos en $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$ por grupos amidato (N-O^-) en clorobenceno:benzonitrilo (10:1) a reflujo. Los diversos isómeros que se obtienen se representan en el **Esquema 1**.

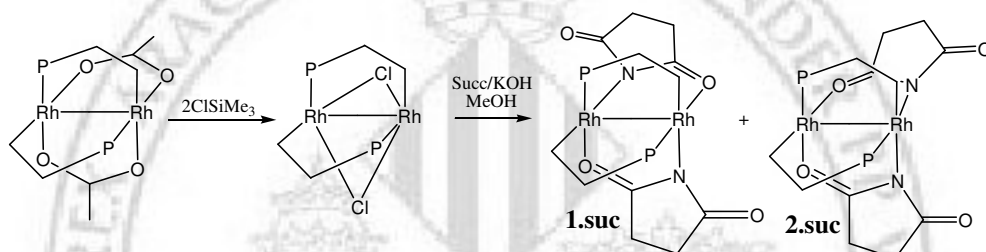


Esquema 1: Diferentes isómeros del compuesto $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_4]$.

En estas reacciones se obtiene el isómero *cis-N₄* con un 25 % de rendimiento a tiempos cortos de reacción. Este compuesto evoluciona en un periodo de 3-4 horas para producir una mezcla de los otros dos isómeros. El isómero termodinámicamente más estable es el *cis-N₂O₂*, que es mayoritario en la mezcla final de reacción.⁵

A partir de los compuestos bis-ciclometalados quirales de Rh(II),^{6,7} mencionados en los capítulos anteriores, se han sintetizado⁸ compuestos del tipo $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$. Estos compuestos han sido obtenidos por intercambio de los grupos carboxilato RCOO^- , por ligandos succinimidato ($\text{N}^- \text{O}$), puente. El interés de estos compuestos radica en el hecho de que el ligando succinimidato podía situar un grupo CO no coordinado en las proximidades de la posición axial de la unidad dinuclear, considerada el centro activo del catalizador. Se quería estudiar la influencia que dicho grupo podía tener en la selectividad de estos catalizadores. La síntesis de estos compuestos se ha descrito en dos etapas, tal como se indica en el **Esquema 2**. En un primer paso se forma, en disolución de THF, el intermedio inestable clorosustituido $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{PC})_2]$ por reacción de $2/\text{AcOH}$ con ClSiMe_3 . En un segundo paso, se adiciona lentamente succinimidato de potasio en

metanol a temperatura ambiente. De este modo se obtuvieron dos isómeros, que denominaremos **1.suc** y **2.suc**, que se caracterizaron por difracción de rayos X de monocristal. Ambos se diferencian en la coordinación alrededor de cada átomo de rodio. El isómero **1.suc**, simétrico, tiene un único entorno Rh(CPNO) (C *trans* a N) con dos grupos CO de los ligandos succinimidato orientados hacia cada una de las posiciones axiales del núcleo del compuesto dinuclear. El isómero **2.suc**, con dos entornos diferentes Rh₁(CPNN) y Rh₂(CPOO), tiene los dos grupos CO no coordinados del ligando orientados hacia una misma posición axial del compuesto dinuclear. En ambos casos los ligandos fosfina metalada mantienen la disposición original cabeza-cola (H-T) existente en el producto inicial.

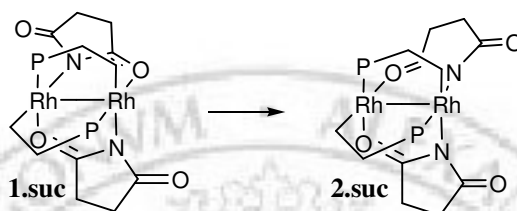


Esquema 2: Reacción de obtención de **1.suc** y **2.suc**, a partir de 2/AcOH.

Si bien el objetivo planteado de introducir un grupo CO en las proximidades del centro activo del catalizador se había conseguido para el compuesto simétrico **1.suc**, el compuesto **2.suc** planteaba la dificultad de presentar dos posiciones axiales activas diferentes. Los resultados de catálisis⁹ para ambos isómeros enantioméricamente puros, obtenidos a partir de uno de los enantiómeros⁸ del compuesto 2/AcOH, mostraron una baja enantioselectividad en la transformación¹⁰ de 1-diazo-5-fenil-2-pentanona dando reacción de ciclopropanación. Considerando que las actividades catalíticas de ambos productos son muy similares y que se obtiene un exceso enantiomérico idéntico en ambos compuestos, podemos asegurar que el efecto del oxígeno del grupo CO no es catalíticamente significativo. Dichos compuestos no producían inserción de C-H, pero si se observaba adición en el anillo aromático.⁸

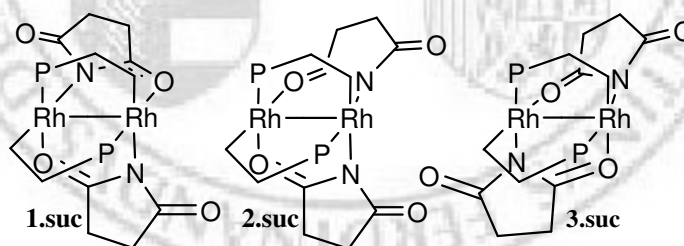
Un estudio más detallado del comportamiento químico de estos compuestos confirmó que el compuesto **1.suc** evoluciona lentamente en disolución, a temperatura

ambiente, para formar el isómero **2.suc**. Esta reacción se representa en el **Esquema 3**. Consecuentemente, la reacción térmica del compuesto **2/AcOH** con succinimida en exceso, durante 2-3 horas en disolución de tolueno a reflujo, producía únicamente el producto **2.suc**, el isómero termodinámicamente más estable. La isomerización observada entre los compuestos **1.suc** y **2.suc**, resulta llamativa, ya que hasta la fecha no se ha estudiado con detalle un proceso de reorganización de ligandos puente como el descrito.



Esquema 3: Reacción de isomerización del compuesto **1.suc** para dar **2.suc**.

En la reacción del compuesto **2/AcOH** con succinimida podríamos esperar la formación de un tercer producto simétrico, con un único entorno Rh(CPNO) (*C trans a O*), al que llamaremos producto **3.suc**. Sin embargo, de los tres posibles isómeros, sólo dos de ellos fueron detectados en disolución.⁸ En el **Esquema 4** se representan los tres posibles entornos de compuestos tipo $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$.



Esquema 4: Diferentes entornos posibles para los compuestos tipo $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$ donde N⁻O = succinimidato.

V·1·1 Objetivos

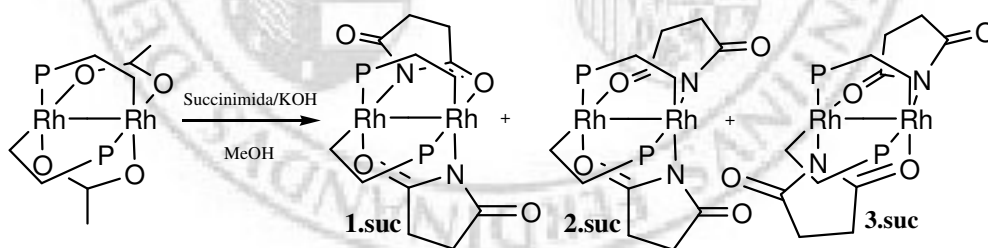
En este capítulo nos planteamos los siguientes objetivos.

- Búsqueda de métodos alternativos de síntesis de compuestos dinucleares del tipo $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$.
- Desarrollar estudios cinético-mecanísticos de la reacción de isomerización de **1.suc** en **2.suc**.
- Búsqueda de condiciones adecuadas para la detección del posible compuesto **3.suc**, y estudio de su comportamiento en disolución.
- Extensión del método de síntesis a otros ligandos N-O⁻ dadores, como la pirrolidinona y la sacarina.
- Ampliación de los estudios de la reacción de isomerización en compuestos dinucleares de Rh(II) con estos nuevos ligandos N-O⁻.

V·2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V·2·1 Síntesis de compuestos $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$, $(\text{N-O}^-) = \text{succinimidato}$)

Con el objetivo de mejorar, tanto el rendimiento, como la reproducibilidad de la reacción de obtención de los productos de fórmula general $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$ ya descritos, nos planteamos la posibilidad de llevar a cabo la búsqueda de métodos alternativos de síntesis para estos compuestos. Resultó interesante la adición de una disolución de succinimida/KOH (1:1) en MeOH, sobre una disolución en CHCl_3 del compuesto 2/AcOH. Después de 5 minutos con agitación a temperatura ambiente, por espectroscopia de RMN de ^{31}P se observa en disolución, la presencia de tres especies diferentes. Se observan los compuestos **1.suc** y **2.suc**, ya descritos anteriormente, más un nuevo compuesto que presentaba un único tipo de fósforo en el espectro de RMN de ^{31}P . Aunque no ha sido posible la caracterización estructural de este último, los resultados que describimos a continuación sugieren una fórmula $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$ con un entorno (RhCPNO), (C *trans* a O), es decir una estructura **3.suc**. La reacción se representa en el **Esquema 5**.



Esquema 5: Reacción de obtención de los productos **1.suc**, **2.suc** y **3.suc**.

Los datos de espectroscopia de RMN de ^{31}P (121 MHz) obtenidos para estos compuestos apoyan esta asignación. Así el compuesto **2.suc** presenta constantes de acoplamiento $^8 J_{\text{Rh-P}}$ con valores de 146 y 178 Hz, valores muy similares a los obtenidos para los compuestos **1.suc** y **3.suc** (**Tabla 1**). Por ello es razonable asignar la menor constante de acoplamiento a un fósforo *trans* a N mientras que la mayor a un fósforo

trans a O. El hecho de que el compuesto **3.suc** isomericice para dar **2.suc** apoya igualmente la asignación.

Compuesto	δ	$^1J_{\text{Rh-P}}$
1.suc	23.9 ppm	171 Hz
2.suc	14.7 ppm	146 Hz
	25.0 ppm	178 Hz
3.suc	18.6 ppm	144 Hz

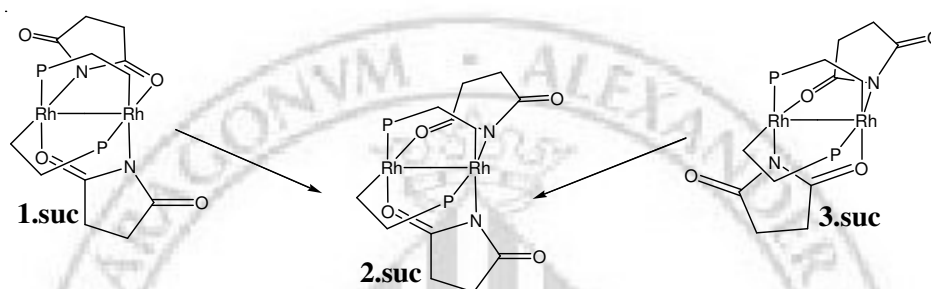
Tabla 1: Señales del espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz), de los compuestos **1.suc**, **2.suc** y **3.suc** en CDCl_3 .

Cuando se utiliza un exceso de 4 moles de succinimidoato por mol de $2/\text{AcOH}$ los tres compuestos se obtienen en proporciones aproximadamente 2:1:1. La utilización de diferentes concentraciones de succinimidoato y a distintas temperaturas no mejoran sensiblemente los resultados obtenidos. Dado que el ligando trifluoroacetato es peor base de Lewis, por tanto un ligando saliente mejor que el acetato, se llevo a cabo la reacción de desplazamiento del ligando carboxilato utilizando como producto de partida el compuesto $3/\text{CF}_3\text{COOH}$. Los resultados obtenidos mejoraran la aparición de los compuestos cinéticamente favorables, respecto a la utilización del compuesto $2/\text{AcOH}$. Si el proceso se realiza a 0°C se obtienen únicamente los compuestos **1.suc** y **3.suc** en proporción 4:1 sin observarse la formación del compuesto **2.suc** en el crudo de reacción. El compuesto **1.suc** puede ser fácilmente separado por métodos cromatográficos. Sin embargo, el compuesto **3.suc**, dada su mayor reactividad, no ha podido ser aislado puro y se obtiene impurificado con el compuesto **2.suc** a la salida de la columna. Este hecho no imposibilita llevar a cabo estudios cinéticos de la reacción de isomerización de este compuesto.

V·2·2 Estudios cinéticos

En este apartado se describen los estudios cinético-mecanísticos llevados a cabo sobre la reacción de isomerización de los compuestos **1.suc** a **2.suc**, y **3.suc** a **2.suc**. Tal como se describe en la Introducción, en la bibliografía¹⁻⁴ no existen estudios detallados

de isomerización de complejos con ligandos bidentados en este tipo de compuestos de Rh(II). El seguimiento por espectroscopia de RMN de ^{31}P de la evolución con el tiempo tanto de una disolución del compuesto **1.suc** como del **3.suc**, indica que ambos producen el compuesto **2.suc** de manera cuantitativa (**Esquema 6**) y sin presencia de compuestos intermedios. A pesar de que en ambos casos tiene lugar la reacción en condiciones relativamente suaves, se observa que la evolución del compuesto **3.suc** a **2.suc** es apreciablemente más rápida que la de **1.suc** a **2.suc**.



Esquema 6: Reacción de isomerización de los compuestos **1.suc** y **3.suc** a **2.suc**.

En la **Figura 1** (RMN de ^{31}P , 121 MHz) se muestra la evolución de una disolución de **1.suc** en tolueno- d_8 a 75 °C. Las señales correspondientes a los compuestos inicial y final permiten una fácil asignación. No se observa en el medio de reacción la presencia de ninguna otra especie y únicamente se aprecia la desaparición progresiva de las señales del compuesto **1.suc**, $\delta = 23.9$ ppm, y la aparición de las dos señales correspondientes al producto de la reacción, **2.suc**, $\delta = 14.7$ ppm y $\delta = 25.0$ ppm. La isomerización se completa en 4 horas en estas condiciones.

Dado que producto inicial y final presentan espectros electrónicos de absorción suficientemente diferenciados, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 700 nm, se ha podido seguir esta reacción por espectroscopia de absorción UV-vis. En la **Figura 2** se presenta la sucesión de espectros obtenida para la reacción de **1.suc** a **2.suc** en disolución de tolueno a 80 °C.

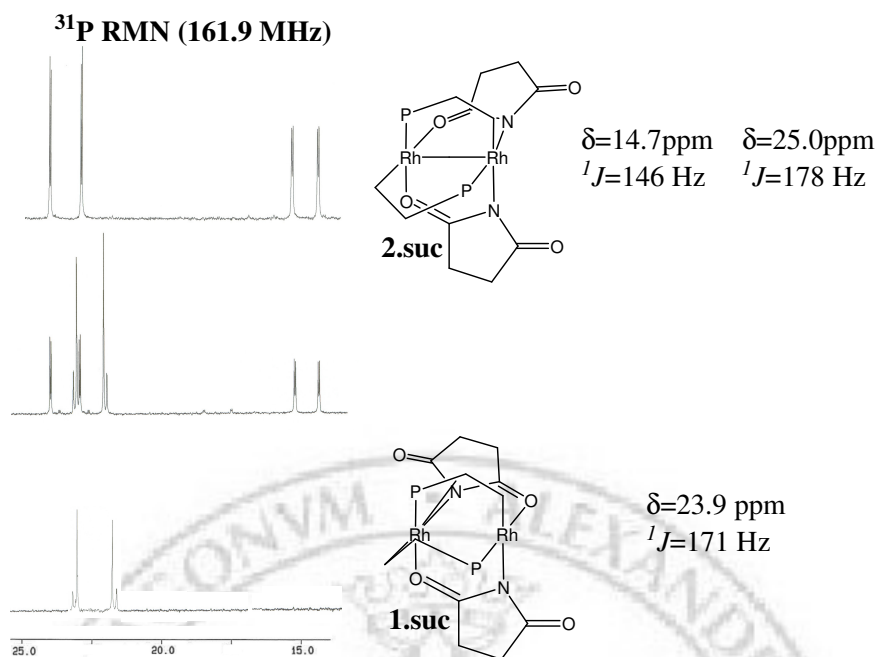


Figura 1: Isomerización del compuesto **1.suc** en **2.suc** a T_{amb} ; tol- d_8 .

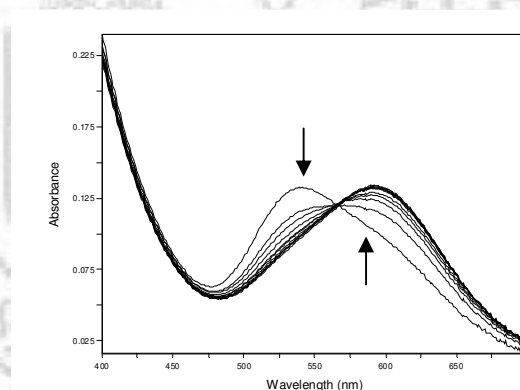


Figura 2: Sucesión de espectros de absorción Uv-vis en el intervalo entre 400 y 700 nm para la reacción del compuesto **1.suc** para dar **2.suc** en disolución de tolueno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ ($[\text{Rh}_2]=5\times 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$).

De forma análoga, también se estudió por espectroscopia de absorción UV-vis la reacción de isomerización de **3.suc** a **2.suc**, siguiendo las variaciones de absorbancia de la disolución. En la **Figura 3** se muestran los cambios apreciados para el sistema.

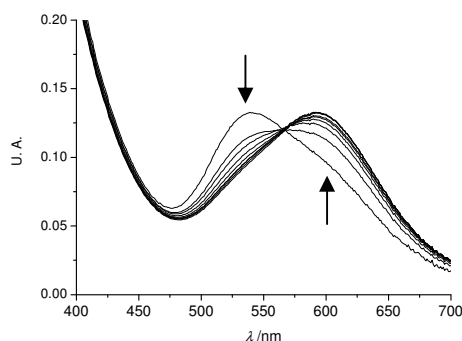


Figura 3: Cambios en el espectro Uv-vis obtenidos para la reacción de **3.suc** a **2.suc** en disolución de tolueno a 60 °C ($[\text{Rh}(\text{II})_2] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Es interesante destacar que, puesto que el compuesto **3.suc** no se puede obtener puro (ver sección Experimental) en los procesos de síntesis, los estudios cinéticos llevados a cabo para esta reacción de isomerización se realizaron con una mezcla de los isómeros, **2.suc** y **3.suc** e incluso mezcla de **1.suc** y **3.suc**. La importante diferencia en la escala de tiempo de las reacciones de **1.suc** a **2.suc** y de **3.suc** a **2.suc**, permiten la utilización de esta metodología sin que se produzcan interferencias en la determinación de las constantes cinéticas.

En ambos casos, la constante de velocidad de la reacción estudiada no muestra dependencia ni con las concentraciones de succinimida añadida, ni con las de compuesto de rodio presentes en disolución. El seguimiento de estos procesos por espectroscopia de RMN de ^{31}P bajo distintas condiciones de concentración de complejo y de ligando libre confirman la invariabilidad del proceso observado en estas condiciones. En la **Figura 4** se representan estos datos para la reacción de **1.suc** a **2.suc** a diferentes concentraciones de complejo y de ligando añadido. Estos datos son indicativos de la naturaleza intramolecular de ambas reacciones de isomerización estudiadas, e indican, necesariamente, la existencia de un proceso activado disociativamente para que se produzca la isomerización.

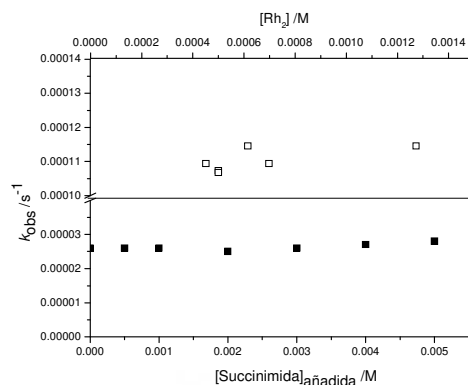


Figura 4: Representación de las variaciones de la constante cinética observada (k_{obs}) de la reacción de isomerización de **1.suc** a **2.suc** en disolución de tolueno, a 50 °C, en función de la concentración de succinimida (■) ($[1.\text{suc}] = 5 \times 10^{-4}$ M) y de producto de partida (□).

A pesar de esta independencia de la velocidad de la reacción respecto a la concentración de complejo y de ligando externo añadido, cabe destacar que el espectro de las diferentes especies en disolución no sigue la ley de Lambert-Beer, tal como se muestra en la **Figura 5**. Cambios similares se observan también para disoluciones de los compuestos **2.suc** y **3.suc**. El mismo desplazamiento hipsocrómico de la banda de absorción^{11,12} a ca. 600 nm se observa en presencia de succinimida libre en el medio de reacción.

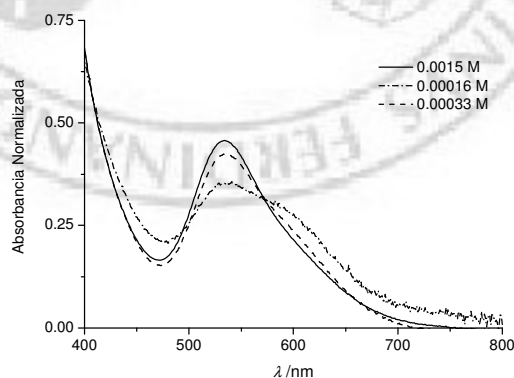


Figura 5: Cambios en el espectro UV-vis normalizado obtenidos para una disolución de **1.suc** en tolueno en función de la concentración de producto dinuclear.

Estos resultados están de acuerdo con lo indicado en el **CAPÍTULO II**, donde se ha estudiado la coordinación de diferentes bases de Lewis en las posiciones axiales

de compuestos dinucleares de Rh(II). La ocupación de estas posiciones en la unidad Rh₂ produce un desplazamiento de la absorción UV-vis a energías mayores. Esta ocupación puede generarse mediante la adición de una base de Lewis externa, o bien con el aumento de la concentración de complejo metálico. En este último caso el complejo dispone de un grupo oxo no coordinado a la unidad de Rh₂ que puede interactuar con otras moléculas produciendo efectos similares.^{1-4,8} Cabe destacar que las variaciones hipsocrómicas observadas son más importantes en aquellos complejos que tienen las posiciones axiales menos impedidas (**3.suc** y **2.suc**). En el compuesto **1.suc** las posiciones axiales están más bloqueadas debido a la disposición *cis* de los dos anillos fenilo de cada una de las fosfinas y los oxígenos libres de los grupos succinimidato.

Se estudió la dependencia de las constantes cinéticas de ambas reacciones de isomerización con la temperatura y la presión¹³⁻¹⁶ (**Figura 6**). Todos los valores de las constantes de velocidad obtenidas en ambas reacciones de isomerización, en función de las diferentes variables, presión, temperatura, concentración de rodio y de succinimida añadida, aparecen recogidas en el **APÉNDICE** de este trabajo (**Tabla A25**). La ecuación de Eyring¹⁷ permite obtener los valores de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger a partir de la pendiente y ordenada en origen de la representación de $\ln(k/T)$ frente a $1/T$. De la representación¹⁸ de $\ln k$ frente a P se puede extraer el valor de ΔV^\ddagger para el proceso en cuestión.

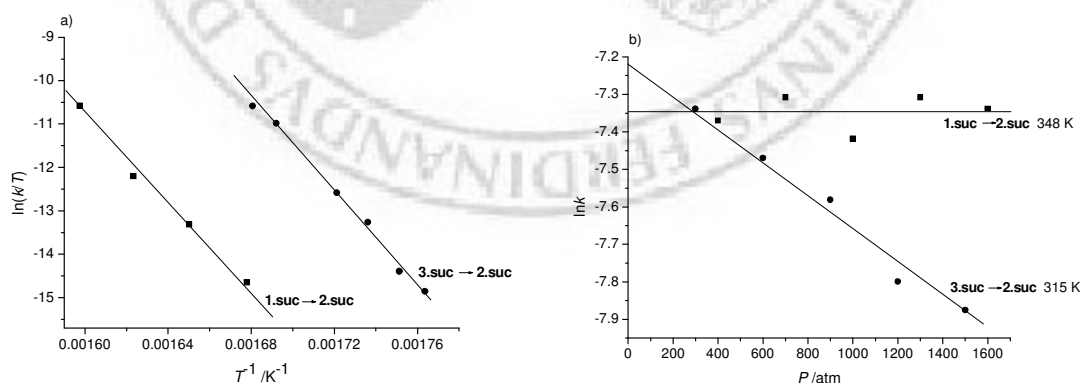


Figura 6: a) Representación de Eyring de las reacciones de isomerización estudiadas en disolución de tolueno a distintas temperaturas. b) Representación de $\ln k$ frente a la presión para ambos procesos.

Los valores de los parámetros ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔV^\ddagger obtenidos en cada caso se representan en la **Tabla 2**.

Reacción	$10^5 \times k / s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger (T) / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} (\text{K})$
1.suc a 2.suc	0.074 ^a	120±5	40±20	-0 (348)
3.suc a 2.suc	3.1	125±5	90±10	12±1 (315)

^a Extrapolado de la representación de Eyring.

Tabla 2: Constantes de velocidad de primer orden y parámetros de activación para los procesos de isomerización estudiados en disolución de tolueno.

Los valores que se obtienen para la entalpía de activación son muy elevados y similares en ambos sistemas, lo cual es indicativo de que en ambos casos se produce una activación altamente disociativa con un grado de rotura de enlaces muy importante. En la reacción de **3.suc a 2.suc**, los valores de ΔS^\ddagger y ΔV^\ddagger caen dentro de lo que cabría esperar para una reacción de activación intramolecular activada disociativamente. Tiene lugar un importante aumento del volumen, acompañado de una desordenación del sistema. Por el contrario, en la reacción de isomerización de **1.suc a 2.suc** se obtienen unos valores de ΔS^\ddagger (solo ligeramente positiva) y ΔV^\ddagger (prácticamente cero), que contrastan con los parámetros de activación que esperaríamos obtener para este tipo de reacción.

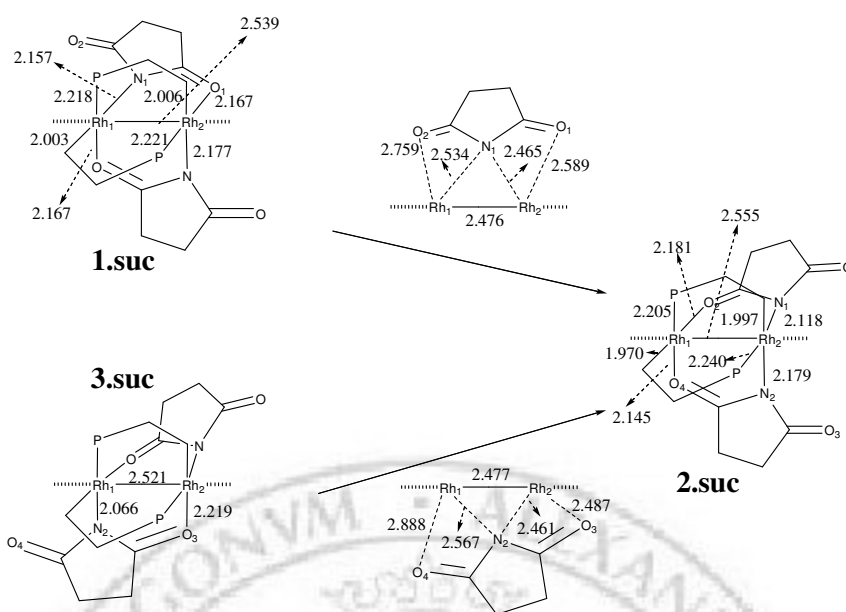
De los resultados recogidos en la **Tabla 2** se desprende que las importantes diferencias observadas en las constantes de velocidad de los dos procesos son de origen entrópico. Se produce un mayor grado de desordenación/expansión en el proceso de isomerización de **3.suc a 2.suc**. Para comprobar si este proceso implica una separación de cargas, dado el carácter mononegativo del ligando succinimidato, se determinó la constante de velocidad en un disolvente más polar. La constante de velocidad obtenida en disolución de cloroformo, es dos veces mayor que en tolueno para la reacción de isomerización de **1.suc a 2.suc** ($5.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 50 °C) y aproximadamente cuatro veces mayor para la reacción de **3.suc a 2.suc** ($1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 25 °C). Este aumento de la constante de velocidad con la polaridad del disolvente está de acuerdo con un mayor

grado de desordenación/expansión, con separación de cargas, en el estado de transición del proceso de isomerización.

A este respecto, se llevaron a cabo cálculos DFT para obtener información de la naturaleza del estado de transición generado en cada caso para cada uno de los procesos de isomerización. Para ello ha sido también necesario proceder al cálculo de la estructura del compuesto **3.suc**, puesto que no se dispone de su estructura determinada por difracción de rayos-X. En el **Esquema 7** se representan ambas reacciones de isomerización, y se incluyen las distancias más significativas de los compuestos y de los respectivos estados de transición calculados. En la **Tabla 3**, con el símbolo Δ , se representa la diferencia de las distancias entre los dos átomos señalados en el estado de transición y las distancias entre esos mismos átomos en los compuestos a partir de los que se originan.

Según muestran estos cálculos, el aumento de la distancia (Rh-N) para alcanzar el estado de transición es mayor en la reacción de **3.suc** a **2.suc** (0.501 Å) que en la de **1.suc** a **2.suc** (0.377 Å), lo cual está de acuerdo con los resultados ya expuestos. De todos modos, la diferencia de distancias observada respecto al enlace Rh-O es mayor en la reacción de **1.suc** a **2.suc** (0.422 Å frente a 0.268 Å en el otro caso). En ambos procesos se observa una contracción del enlace Rh-Rh en el estado de transición, ligeramente más importante en la reacción de **3.suc** a **2.suc**. Todos los archivos CIF utilizados para la elaboración de estos datos se encuentran en el **APÉNDICE** de este trabajo.

También se estudió mediante cálculos DFT un perfil entálpico de ambas reacciones. Es interesante destacar que las diferencias de entalpía entre el estado de transición y el producto de partida calculadas, en fase gas (104 kJ mol⁻¹ para la reacción de **1.suc** a **2.suc**, y 107 kJ mol⁻¹ para la reacción de **3.suc** a **2.suc**), se aproximan mucho a las obtenidas experimentalmente (120±5 y 125±5 kJ mol⁻¹, respectivamente).

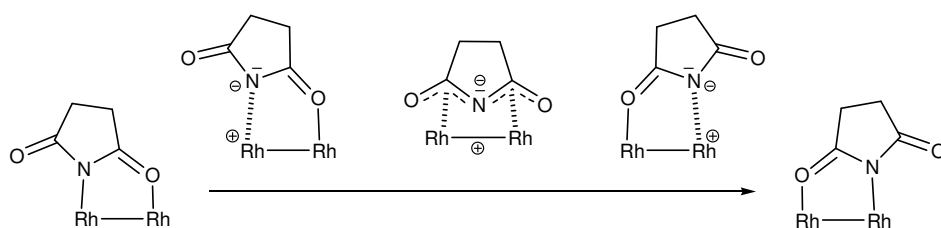


Esquema 7: Variaciones en las distancias (Å) relevantes, en fase gas, que se producen en las reacciones de isomerización estudiadas.

Distancia / Å	1.suc	‡	Δ	2.suc	Distancia / Å	3.suc	‡	Δ	2.suc
Rh ₁ -N ₁	2.157	2.534	+0.377		Rh ₁ -N ₂	2.066	2.567	+0.501	
Rh ₂ -O ₁	2.167	2.589	+0.422		Rh ₂ -O ₃	2.219	2.487	+0.268	
Rh ₁ -Rh ₂	2.539	2.476	-0.063		Rh ₁ -Rh ₂	2.521	2.477	-0.044	
			-0.079	2.555				-0.078	2.555
Rh ₂ -N ₁		2.465	+0.347	2.118	Rh ₂ -N ₂		2.461	+0.282	2.179
Rh ₁ -O ₂		2.759	+0.578	2.181	Rh ₁ -O ₄		2.888	+0.743	2.145

Tabla 3: Distancias de enlace más significativas (Å) de los productos **1.suc**, **2.suc** y **3.suc**, así como de los respectivos estados de transición en ambos procesos de isomerización.

El proceso de isomerización, en ambos casos, debe ser muy complejo, pero el conjunto de información obtenida invita a pensar en un proceso de activación disociativa del enlace Rh-N, durante el cual se produciría un incremento de la carga negativa en el nitrógeno del succinimidato. Esta sería la explicación del aumento de velocidad de reacción al aumentar la polaridad del disolvente capaz de estabilizar la separación de cargas. El mayor o menor valor positivo de los parámetros ΔS^\ddagger y ΔV^\ddagger dan información respecto al grado de disociación en el estado de transición. El posterior desplazamiento del ligando aniónico entre los centros metálicos produce el producto final de la reacción, **2.suc**. En el **Esquema 8** se representa de forma simplificada la secuencia de procesos necesarios para este cambio.



Esquema 8: Secuencia de procesos para la isomerización activada disociativamente entre los compuestos **1.suc**, **3.suc** y **2.suc**.

V·2·3 Otros ligandos N-O dadores

Se ha estudiado también la síntesis de compuestos $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$ utilizando como amidatos, N-O, pirrolidinonato y sacarinato. Esta elección permite, en primer lugar, observar la influencia del grupo C=O libre, que se encuentra ausente en pirrolidinona. La utilización de sacarina permite introducir mayores efectos estéricos y de rigidez en el ligando (**Figura 7**). A continuación se comenta de manera conjunta, los resultados obtenidos en cada una de las reacciones estudiadas.

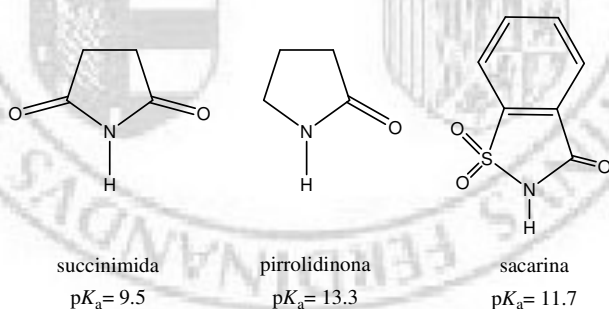


Figura 7: pK_a para los ligandos HN-O utilizados.^{19,20}

V·2·3·1 Reacción mediada por ClSiMe_3

Cuando se hace reaccionar una disolución del compuesto **2**/AcOH con ClSiMe_3 en THF seguida de la adición de una disolución de pirrolidinona y KOH en metanol, se

obtiene una disolución azul. El espectro de RMN de ^{31}P del crudo de reacción indica la presencia de tres compuestos distintos en disolución, en proporciones 10:2:1 (**Figura 8**).

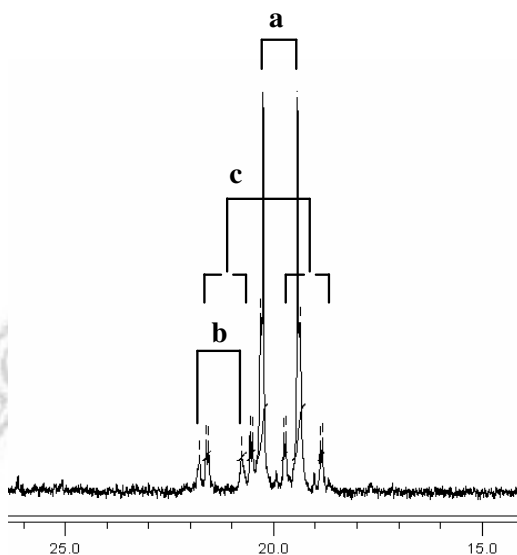


Figura 8: Espectro de RMN de ^{31}P en disolución de CDCl_3 (121 MHz) de la mezcla de reacción del compuesto **2**/AcOH con ClSiMe_3 , en presencia de exceso de pirrolidinonato.

Al igual que en las reacciones con succinimido, dos de estos productos (**a**, **b**) muestran una única señal en el RMN de ^{31}P mientras que el tercero (**c**) presenta dos entornos diferentes para los núcleos de fósforo. Todos los intentos de obtener cristales de estos compuestos para la caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal, resultaron infructuosos. Por ello la asignación que se detalla se basa en la comparación entre los valores de constantes de acoplamiento con los caracterizados con succinimida, **1.suc**, **2.suc** y **3.suc**. Al compuesto mayoritario (**a**) con desplazamiento químico $\delta = 19.8$ ppm y una menor constante de acoplamiento con el rodio ($^1J_{\text{Rh-P}} = 133$ Hz), se le asigna una estructura con los dos fósforos *trans* a nitrógeno,⁸ estructura **3.pi**. El producto obtenido en menor proporción (**b**), con una única señal a $\delta = 20.1$ ppm y una mayor constante de acoplamiento ($^1J_{\text{Rh-P}} = 163$ Hz), se le asigna una estructura con los dos fósforos *trans* a oxígeno, **1.pi**. El tercer producto (**c**), con dos señales diferentes en el espectro de RMN de ^{31}P a $\delta = 20.9$ ppm con $^1J_{\text{Rh-P}} = 170$ Hz (P *trans* a C) y $\delta = 19.2$ ppm con $^1J_{\text{Rh-P}} = 142$ Hz (P *trans* a N), se asignó a un compuesto con estructura tipo **2.pi**.

La evolución de dichos compuestos en disolución se estudió por espectroscopia de RMN de ^{31}P , confirmándose que, al igual que ocurría en los compuestos con succinimidato, existe una variación de la composición de la mezcla con el tiempo. Después de dos semanas en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente se detecta (**Figura 9**) un único grupo de señales en el espectro, el que se ha asignado al compuesto **1.pi**.

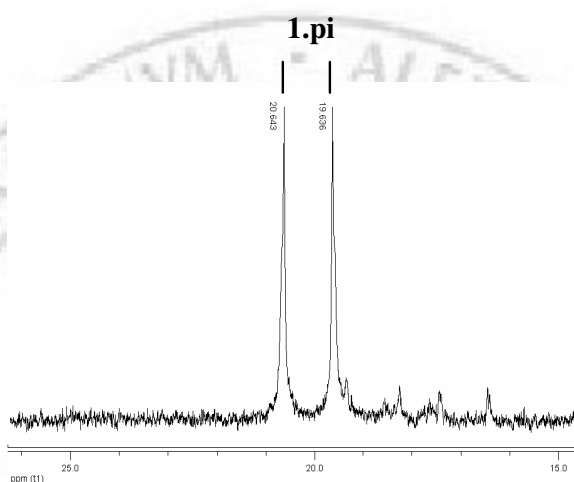


Figura 9: Espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz) en disolución de CDCl_3 obtenido de la mezcla de la reacción del compuesto **2/AcOH** con ClSiMe_3 , en presencia de pirrolidinonato después de 2 semanas a temperatura ambiente.

Del mismo modo, cuando se hace reaccionar una disolución del compuesto **2/AcOH** con ClSiMe_3 en THF y se añade posteriormente una disolución de sacarina y KOH en medio metanol, se obtiene una disolución azul-violeta. El espectro de RMN de ^{31}P del crudo de reacción indica la presencia, de nuevo, de tres compuestos distintos en proporciones 10:5:2. A estos compuestos, siguiendo los criterios utilizados más arriba se les asignan estructuras del tipo **1**, **2** y **3** como en el caso de los derivados de succinimida y pirrolidina. Se trata (**Figura 10**) de dos productos con una única señal de fósforo en el espectro de RMN de ^{31}P a $\delta = 19.4$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 165$ Hz) (**1.sa**, intensidad 5) y $\delta = 14.9$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 153$ Hz) (**3.sa**, intensidad 2) y uno más, con dos entornos de ^{31}P diferenciados, con dos señales a $\delta = 18.2$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 172$ Hz) y $\delta = 15.3$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 162$ Hz) (**2.sa**, intensidad 10).

Es de destacar que en este caso no se observa una posterior evolución de la composición de la mezcla de reacción en las condiciones en las que las de los compuestos anteriores si lo hacían. Después de un mes a temperatura ambiente, la disolución muestra la presencia de las mismas tres especies diferentes en disolución, en las mismas proporciones. Por cromatografía en columna se consiguió aislar en forma pura el compuesto que muestra $^1J_{\text{Rh-P}} = 165 \text{ Hz}$, **1.sa**. Todos los intentos de obtener cristales adecuados para difracción de rayos X resultaron infructuosos. No ha sido posible la separación de los otros dos productos detectados por espectroscopia de RMN de ^{31}P .

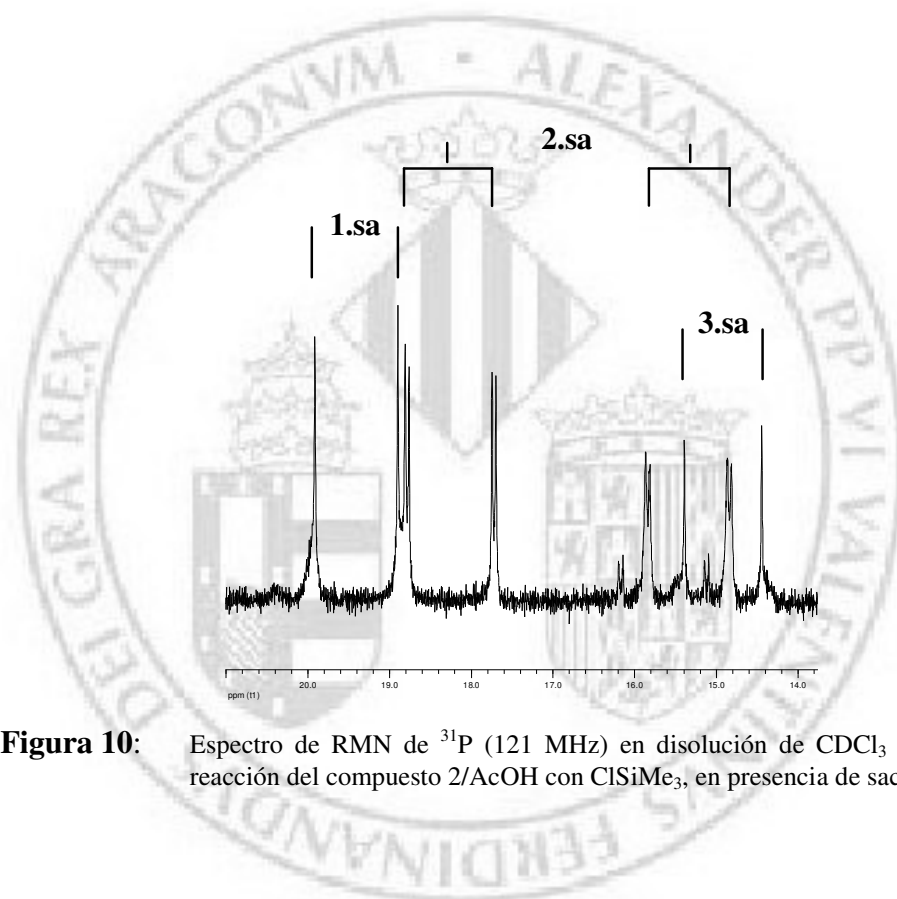


Figura 10: Espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz) en disolución de CDCl_3 del crudo de reacción del compuesto **2/AcOH** con ClSiMe_3 , en presencia de sacarinato.

V·2·3·2 Substitución directa

Tal como se ha indicado, en el apartado dedicado a la preparación de los compuestos con ligando succinimidato, se intentó también la preparación en un solo paso de los compuestos substituidos indicados en el subapartado anterior. Se utilizó el compuesto **3/CF₃COOH**, puesto que sus ligandos carboxilato pueden resultar peores bases de Lewis y por tanto más fácilmente substituibles. Al calentar una disolución de este producto en tolueno en presencia de un exceso de ligando pirrolidinona (relación

Rh₂:L= 1:10) se observa, mediante espectroscopia de RMN de ³¹P, un único producto con una señal en el espectro de RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃) a δ = 20.2 ppm (¹J_{Rh-P} =170 Hz) y otra en el espectro de RMN de ¹⁹F (300 MHz) a δ= -75.97 ppm. Mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal, se ha podido resolver la estructura cristalina de este producto. Se aprecia que no ha tenido lugar el desplazamiento del ligando trifluoroacetato, únicamente se ha producido la coordinación de la pirrolidinona en las posiciones axiales del compuesto dinuclear de rodio. En la **Figura 11** se representa esta reacción así como el diagrama molecular del compuesto obtenido. La información estructural de este compuesto se presenta en el **APÉNDICE** de este trabajo (**Tabla A26**).

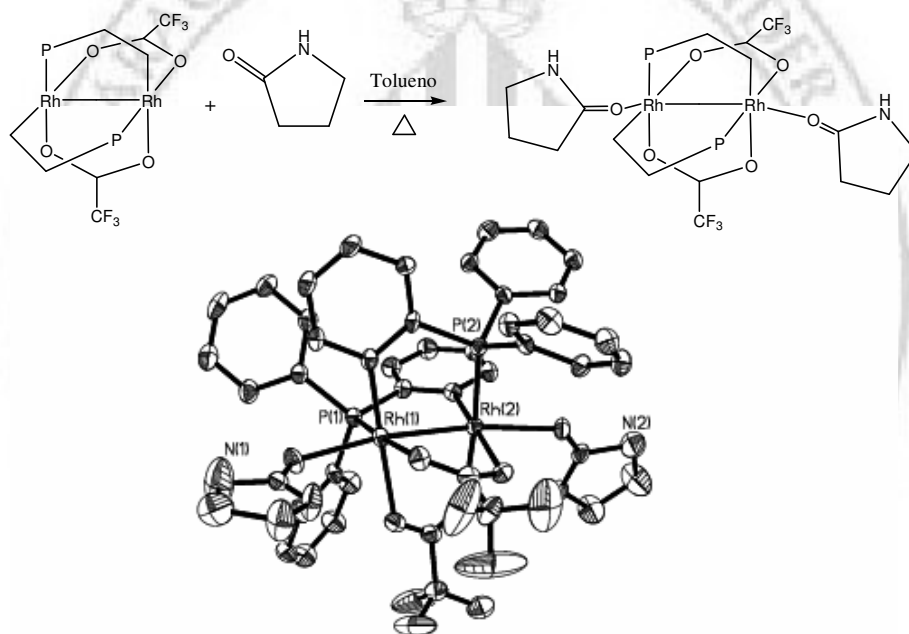


Figura 11: Reacción del compuesto 3/CF₃COOH con pirrolidinona en disolución de tolueno a reflujo. Diagrama molecular del producto resultante.

Cuando el mismo proceso de síntesis se realiza en cloroformo en frío (0 °C) con una relación 1:4 entre el complejo de rodio y ligando en forma aniónica, la mezcla de reacción muestra un espectro de RMN de ³¹P mucho más complejo. Se observan ahora las señales correspondientes a los compuestos **1.pi**, **2.pi** y **3.pi** indicados anteriormente. Está claro que el proceso de sustitución de los grupos CF₃COO⁻ se produce solamente

cuando la desprotonación del ligando genera una base de Lewis lo suficientemente fuerte para permitir su coordinación, tal como sucede en multitud de procesos.⁴

Si esta reacción se lleva a cabo utilizando sacarina como ligando substituyente, y en las mismas condiciones, los resultados obtenidos son más interesantes. Cuando el proceso se lleva a cabo con el ligando en su forma protonada, por calentamiento en disolución de tolueno, por espectroscopia de RMN de ³¹P se observa en la mezcla final de reacción la presencia de dos productos en proporción 5:2. Uno de los productos, simétrico, muestra una única señal a $\delta = 14.9$ ppm y el otro, asimétrico, tiene dos señales a $\delta = 18.2$ ppm y a $\delta = 15.3$ ppm. Se asignan, por tanto a los compuestos **3.sa** (mayoritario) y **2.sa** (minoritario) citados anteriormente. Si el proceso se lleva a cabo sobre el ligando desprotonado en disolución de cloroformo y a 0 °C, el espectro de la mezcla de reacción es muy similar al de la **Figura 10**. En estas condiciones se obtiene como producto mayoritario el compuesto asimétrico **2.sa**, mientras que los compuestos **1.sa** y **3.sa** también se encuentran presentes en el medio.

En este caso, a diferencia de la reacción con pirrolidinona, el proceso de substitución se produce directamente con el ligando sin presencia de base. El menor valor de pK_a de la sacarina indica una mayor capacidad de desprotonación en el medio de reacción y una mayor disponibilidad de su base conjugada a actuar como base de Lewis en el proceso de substitución. La distinta composición de las mezclas de reacción obtenidas debe relacionarse con la variación de la composición con el tiempo. Parece claro que el compuesto **1.sa** desaparece del medio de reacción, mientras que el compuesto **3.sa** es el producto termodinámicamente más estable de la mezcla.

V·2·4 Resumen de los resultados obtenidos

En la **Tabla 5** se representan todos los compuestos dinucleares de Rh(II) con ligandos N-O dadores obtenidos en el presente trabajo, así como la asignación de las señales de RMN de ³¹P en cada uno de los casos. La magnitud de las constantes de

acoplamiento $^1J_{\text{Rh-P}}$ está relacionada con la naturaleza de los grupos en posición *trans* al fósforo.²¹ Ya en la bibliografía²²⁻²⁵ aparecen numerosos casos de compuestos dinucleares de rodio, con dos fosfinas ciclometaladas y con átomos de oxígeno en disposición *trans*. En todos estos productos las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Rh-P}}$ están alrededor de 160-170 Hz. Para compuestos con fósforos *trans* a N existen menos ejemplos, en estos casos las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Rh-P}}$ son algo menores.^{8,26}

	1.L	2.L	3.L
HN-O			
Succinimida	 $\delta = 23.9$ ppm $^1J_{\text{Rh-P}} = 171$ Hz	$\delta = 25.0$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 178$ Hz), $\delta = 14.7$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 146$ Hz)	$\delta = 18.6$ ppm $^1J_{\text{Rh-P}} = 144$ Hz
Pirrolidinona	 $\delta = 20.1$ ppm $^1J_{\text{Rh-P}} = 163$ Hz	$\delta = 20.9$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 170$ Hz) $\delta = 19.2$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 142$ Hz)	$\delta = 19.8$ ppm $^1J_{\text{Rh-P}} = 133$ Hz
Sacarina	 $\delta = 19.4$ ppm $^1J_{\text{Rh-P}} = 165$ Hz	$\delta = 18.2$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 172$ Hz) $\delta = 15.3$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 162$ Hz)	$\delta = 14.9$ ppm $^1J_{\text{Rh-P}} = 153$ Hz

Tabla 5: Datos de espectroscopia de RMN de ^{31}P en CDCl_3 (121 MHz) de los diferentes compuestos de Rh(II) utilizados en el presente trabajo.

En cuanto a la preparación de los compuestos, de nuestros datos y los existentes en la bibliografía se desprende que la reacción de intercambio con el ligando sin desprotonar (HN-O) resulta adecuada para los derivados succinimida y sacarina. La reacción de sustitución a partir de los ligandos desprotonados (N-O⁻), en cambio, se produce con todos ellos. El diferente comportamiento de las tres reacciones de desplazamiento, están de acuerdo con los valores de $\text{p}K_a$ ^{19,20} indicados en la **Figura 7**.

Todos los compuestos estudiados experimentan isomerización térmica, si bien el producto resultante presenta diferente estructura en cada caso. Mientras que para los compuestos con ligando succinimida el producto final corresponde a una forma **2**, para el ligando pirrolidinona la forma termodinámicamente estable es la **1**. Los procesos de isomerización de los compuestos con ligando sacarina conducen a un sistema en equilibrio donde coexisten las formas **1**, **2** y **3**.

El estudio cinético-mecánico de los procesos de isomerización se ha llevado a cabo sobre el sistema con succinimida. El seguimiento de los procesos **1.suc** a **2.suc** y **3.suc** a **2.suc**, por espectroscopia de resonancia magnética nuclear y por espectroscopia de absorción UV-vis produce los resultados que se resumen en la **Tabla 2**. En ningún caso se ha encontrado dependencia del proceso con la concentración de ligando libre ni de complejo de rodio, lo que indica el carácter intramolecular del proceso. El valor del parámetro ΔH^\ddagger es muy grande y prácticamente igual para las dos reacciones, lo que indica que el proceso intramolecular debe estar activado disociativamente y referido al mismo tipo de enlace. El valor de ΔS^\ddagger muestra diferencias significativas en ambos procesos al igual que ΔV^\ddagger . El valor del volumen de activación es prácticamente nulo para la reacción de **1.suc** a **2.suc** y muy positivo para la isomerización de **3.suc** a **2.suc**. Para esta última reacción, la dependencia de la velocidad con la polaridad del disolvente es más acusada que en la reacción de **1.suc** a **2.suc**. El conjunto de estos resultados nos induce a pensar que la generación de carga para alcanzar el estado de transición es mayor en el proceso **3.suc** a **2.suc** que en el de **1.suc** a **2.suc** produciéndose, por tanto, un mayor grado de desordenación/expansión en la segunda reacción.

V-3 CONCLUSIONES

· En este capítulo se ha presentado la síntesis de un nuevo compuesto de fórmula general $[\text{Rh}_2(\text{succinimidato})_2(\text{PC})_2]$ (**3.suc**) obtenido mediante intercambio del carboxilato por succinimidato en los compuestos 2/AcOH y 3/AcOH. Del mismo modo se ha establecido un nuevo procedimiento de síntesis de los compuestos **1.suc** y **2.suc** que mejora los rendimientos previamente descritos. Se ha ampliado este estudio preparativo mediante la utilización de otros ligandos N-O dadores, como son el pirrolidinonato y el sacarinato.

· Se ha estudiado detalladamente el mecanismo del proceso de isomerización entre estas especies con ligando succinimidato. Todos los resultados obtenidos, indican que la reacción de isomerización de **1.suc** y **3.suc** para dar el producto termodinámicamente estable, **2.suc**, se producen de un modo intramolecular y por tanto activadas disociativamente. Se descarta la intervención de un ligando succinimida libre, así como la de una segunda molécula de complejo en el proceso determinante de la velocidad. La mayor estabilidad de este compuesto **2.suc** puede asociarse al compromiso entre razones estéricas y electrónicas. El compuesto con estructura **3.suc** se favorece por razones estéricas evidentes, mientras que la forma **1.suc** está favorecida por la mayor longitud del enlace Rh-N debida a la influencia *trans* del carbono^{27,28} que deja menos congestionado el centro de rodio.

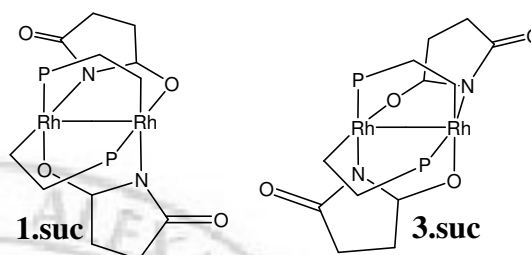
· Los elevados valores de la entalpía de activación y la variación de la constante de velocidad con la polaridad del disolvente indican que se produce un proceso disociativo del enlace Rh-N para llegar al estado de transición. En el proceso también debe producirse una disociación de un ligando Rh-O. Este último proceso no debe ser el determinante de la velocidad puesto que se esperaría un valor más pequeño de la entalpía de activación y no se produciría ninguna separación de cargas para llegar al estado de transición. No es posible, de todos modos, descartar que ambos procesos se produzcan de modo simultáneo en el paso determinante de la velocidad.

· Los valores de la entropía y volumen de activación para el proceso de **3.suc** a **2.suc** son los esperados para una activación disociativa con generación de cargas como paso determinante de la velocidad. Sin embargo, para la reacción de **1.suc** a **2.suc** estos valores resultan muy poco positivos ($\Delta V^\ddagger \approx 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 45 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). Esta diferencia se puede asociar a la mayor longitud del enlace Rh-N en el compuesto con estructura tipo **1** (2.18 Å) que en el compuesto con estructura **3** (2.07 Å). Si el estado de transición para ambos procesos de isomerización a **2.suc** es muy similar, el grado de disociación del compuesto con estructura tipo **3** deberá ser más importante que para el de estructura tipo **1**.

· En lo referente a los procesos de isomerización de los compuestos con ligando pirrolidinonato y sacarinato, cabe destacar que estos se producen hacia especies distintas de las observadas para el compuesto con ligando succinimidato. Para el compuesto con ligando sacarinato la mezcla de reacción termodinámicamente estable es un equilibrio en el que predomina la forma **3** por razones estéricas. La presencia de un grupo SO₂ cerca de los centros de Rh más congestionados estéricamente en las formas **1** y **2** resulta claramente desfavorable. Para el compuesto con pirrolidinona, la especie termodinámicamente estable corresponde al isómero con estructura del tipo **1**, puesto que no hay razones estéricas para favorecer una descongestión, ya sea de forma parcial (forma **2**) o total (forma **3**).

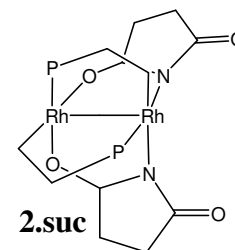
V·4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

V·4·1 Síntesis de 1.suc y 3.suc



A una disolución, de 0.10 g del compuesto $3/CF_3COOH$ (1.04×10^{-4} mol) en 10 cm^3 de $CHCl_3$ a $0^\circ C$, se añade lentamente una disolución de 0.041 g (4.16×10^{-4} mol) de succinimida y 0.026 g de KOH (4.16×10^{-4} mol) en 5 cm^3 de MeOH. La disolución resultante se mantiene con agitación, en baño de hielo, durante 5 minutos. Pasado este tiempo, se reduce el volumen a la mitad y se transfiere la disolución a una columna de cromatografía. Como fase estacionaria se utiliza sílica ($2.5 \times 50 \text{ cm}$) y como fase móvil una mezcla de acetato de etilo:hexano (3:1). Inicialmente es eluido el producto **1.suc**, a continuación el **2.suc** y por último el **3.suc**. Se elimina el disolvente en el rotavapor y se seca el sólido al vacío. El rendimiento es del 60% para **1.suc** y del 10 % para **3.suc**. El compuesto **3.suc** se caracteriza por espectroscopia de RMN de $^{31}P[^1H]$ ($CDCl_3$, 121 MHz): $\delta = 18.6 \text{ ppm}$ ($^1J_{Rh-P} = 144 \text{ Hz}$).

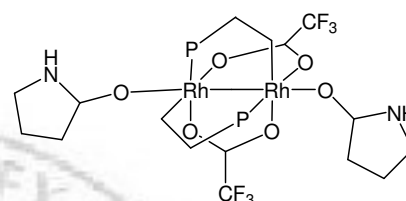
V·4·2 Síntesis de 2.suc



A una disolución de 0.024 g de $3/CF_3COOH$ (2.0×10^{-5} mol) en 15 cm^3 de tolueno, se adicionan 0.012 g (1.2×10^{-4} mol) de succinimida. La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 15 minutos. Se elimina el disolvente y el ácido

trifluoroacético formado en el rotavapor. El residuo sólido obtenido se disuelve nuevamente en 15 cm³ de tolueno y se repite el procedimiento de evaporación hasta un total de cuatro veces. El producto obtenido se seca en vacío. Rendimiento del 90%.

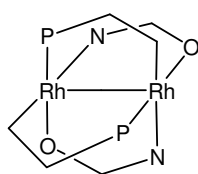
V·4·3 Síntesis de 3.pi



A una disolución de 0.024 g de 3/H₂O (2.0×10^{-5} mol) en 15 cm³ de tolueno, se adicionan 0.010 g (1.2×10^{-4} mol) de pirrolidinona. La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 15 minutos evaporando el disolvente y agua formada en el rotavapor. El residuo sólido se disuelve de nuevo en 15 cm³ de tolueno y el procedimiento se repite un total de 3 veces. Se seca el producto obtenido a vacío. Rendimiento del 90%. La caracterización se realiza mediante espectroscopia de RMN de ³¹P[¹H] (121 MHz, CDCl₃); $\delta = 20.2$ ppm, ($^1J_{\text{Rh-P}}=170$ Hz) y de ¹⁹F[¹H] (300 MHz, CDCl₃) $\delta = -75.97$ ppm.

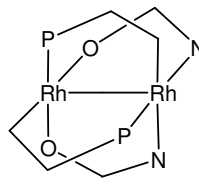
La obtención de cristales adecuados para la determinación estructural mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal del compuesto 3/pi se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución de diclorometano:hexano de dicho producto. Los cristales se montaron sobre fibra de vidrio y se utilizó un difractómetro con geometría Kappa y detector de área CCD para la determinación de las constantes de celda, tal como se describe con mayor detalle en el Capítulo II de esta Tesis Doctoral. Todas las distancias y ángulos de enlace y de torsión observados en este compuesto, no muestran diferencias significativas con las observadas en el resto de compuestos bis-ciclometalados análogos, comentados en el Capítulo II.

V·4·4 Síntesis de $[\text{Rh}_2(\text{N-O})_2(\text{PC})_2]$, **1.pi**, **1.sa**, **2.pi**, **2.sa**, **3.pi** y **3.sa**



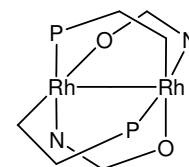
1.pi

1.sa



2.pi

2.sa



3.pi

3.sa

Estos compuestos se prepararon por el procedimiento descrito anteriormente para la síntesis de los compuestos **1.suc**, **2.suc** y **3.suc**. Se adiciona, a 0 °C, una disolución de 4.16×10^{-4} mol de HN-O con 0.026 g KOH (4.16×10^{-4} mol) en 5 cm³ de MeOH sobre otra disolución de 0.10 g del compuesto 3/H₂O (1.04×10^{-4} mol) en 10 cm³ de CHCl₃. Por cromatografía en columna, utilizando sílica como fase estacionaria y diclorometano:hexano (1:1) como eluyente, se consiguió obtener puro el compuesto **1.sa**.

La caracterización de todas las especies se ha realizado por espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ (121 MHz, CDCl₃):

1.pi: $\delta = 20.1$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 163$ Hz).

2.pi: $\delta = 20.9$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 170$ Hz), $\delta = 19.2$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 142$ Hz).

3.pi: $\delta = 19.8$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 133$ Hz).

1.sa: $\delta = 19.4$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 165$ Hz).

2.sa: $\delta = 18.2$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 172$ Hz), $\delta = 15.3$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 162$ Hz).

3.sa: $\delta = 14.9$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 153$ Hz).



V·5 BIBLIOGRAFÍA

- 1· M. P. Doyle, W. R. Winchester, j. Hoorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9968.
- 2· A. M. Dennis, J. D. Korp, I. Bernal, R. A. Howard, J. L. Bear, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1522.
- 3· M. P. Doyle, E. Raab, G. H. P. Roos, V. Linch, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *266*, 13.
- 4· M. P. Doyle, Q. L. Zhou, C. E. Raab, G. H. P. Roos, S. H. Simonsen, V. Linch, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6064.
- 5· R. S. Lifsey, X. L. Lin, M. Y. Chavan, M. Q. Ashan, K. Kadish, J. L. Bear, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 830.
- 6· D. F. Taber, S. C. Malcolm, K. Bieger, P. Lahuerta, M. Sanau, S. E. Stiriba, J. Pérez-Prieto, M. A. monge, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 860.
- 7· F. Estevan, K. Herbst, P. Lahuerta, M. Barberis, J. Pérez-Prieto, *Organometallics*, **2001**, *20*, 950.
- 8· M. Barberis, F Estevan, P Lahuerta, J. Perez-Prieto, M. Sanau, *Inorganic Chemistry*, **2001**, *40*, 4226.
- 9· P. Lahuerta, I. Pereira, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S. E. Stiriba, D. F. Taber, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *612*, 36.
- 10· M. Kennedy, M. A. Mckervery, A. R. Maguire, S. M. Tuladhar, M. F. Twohig, *J. Chem. Soc., Perkins Trans.*, **1990**, 1047.
- 11· C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., VCH, **1988**.
- 12· C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2319.
- 13· A. C. Hengge, R. L. Stein, *Biochemistry*, **2004**, *43*(3), 742.
- 14· J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th Ed., Harper and Collins, **1993**.
- 15· J. Ribas, *Q. de Coordinación*, Ed. Omega, S. A., **2000**.
- 16· A. González Ureña, *Cinética Química*, Ed. Síntesis, **2001**.

- 17 • C. R. Baar, L. P. Carbray, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4156.
- 18 • a) I. Favier, M. Gómez, J. Granell, M. Martínez, M. Font-Bardía, X. Solans, *Dalton Trans.* **2004**, 123-132.
- b) M. G. Basallote, J. Duran, M. J. Fernandez-Trujillo, G. González, M. A. Máñez, M. Martínez, *Inorg.Chem.* **1998**, *37*, 1623-1628.
- 19 • H. Taniguchi, Y. Kirino, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 3625.
- 20 • R. Ramana, V. Chittireddy; M. G. Ram Reddy, *J. Chem. Eng. Data*, **1994**, *39*, 723.
- 21 • D. C. Griffiths, D. I. Mactavish, N. A. H. Male, D. A. Tocher, G. B. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, *18*, 3373.
- 22 • F. A. Cotton, F. Barceló, P. Lahuerta, R. Llusar, J. Payá, M. A. Úbeda, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1010.
- 23 • P. Lahuerta, J. M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1224.
- 24 • J. Pérez-Prieto, S. E. Stiriba, E. Moreno, P. Lahuerta, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, *14*, 787.
- 25 • F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú , S. E. Stiriba, M. A. Ubeda, *Organometallics*, **1997**, *16*, 880.
- 26 • G. C. Cridtoph, P. Blum, W. C. Liu, A. Elia, D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 897.
- 27 • M. L. Tobe, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Nelson, **1977**.
- 28 • M. L. Tobe, J. Burgess, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Longman, **1999**.



CAPÍTULO VI

APÉNDICE



Tabla A1: Valores de k_{obs} determinados en función del compuesto de platino, disolvente, temperatura y concentraciones de ligandos entrante y saliente.

Complejo	Ligando Entrante	Disolvente	$T / ^\circ\text{C}$	$10^3 \times [\text{Ent}] / \text{M}$	$10^3 \times [\text{Sal}] / \text{M}$	$10^3 \times k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
aF(SMe ₂)	MeNH ₂	Tolueno	16	14	23	16
				28	23	16
			20	14	46	23
				28	46	23
				56	46	18
				84	35	18
				84	23	24
				84	12	17
				110	12	35
				28	0.0	19
			56	0.0	19	
			84	0.0	23	
			110	0.0	24	
			30	28	2.3	64
	28	14		75		
	35	14	4.6	92		
		14	14	100		
	40	14	4.6	140		
		14	14	150		
	45	56	4.6	270		
	Me ₂ NH	Acetona	15	16	24	2.6
				31	24	4.5
				55	24	6.8
				71	16	9.0
				71	8.0	11
				94	8.0	12
			20	23	46	4.7
				46	46	7.7
68				23	14	
91				17	18	
29		91	11	21		
		91	6.9	23		
		23	46	13		
		46	46	22		
		68	23	44		
		91	17	48		
91		11	60			

	Me ₃ N	Acetona	15	33	58	14
				66	58	13
				120	58	13
				83	23	12
				83	12	14
				83	5.8	13
			20	33	58	28
				66	58	28
				120	58	30
				83	23	30
				83	12	28
				83	5.8	32
			30	33	58	60
				66	58	64
				120	58	58
				83	23	56
				83	12	68
aCl(SMe ₂)	MeNH ₂	Tolueno	10	170	1400	4.1
				170	1100	4.4
				170	2000	4.5
				170	800	4.7
				170	640	5.4
				170	400	6.1
				170	200	7.2
				370	200	11
				360	160	14
				360	80	16
				360	40	20
			15	19	810	4.0
				95	810	5.2
				95	480	15
				19	80	21
				29	80	22
				95	160	25
				19	40	27
				29	40	29
				48	80	30
				48	40	40
				95	80	40
				19	16	40
				29	16	43

			48	16	48
			95	40	48
			95	16	54
		25	43	810	30
			43	320	49
			43	160	82
			43	130	92
			43	80	110
			43	40	150
			73	40	200
			86	32	220
			86	16	240
			86	8.0	250
		36	38	610	300
			38	350	310
			38	180	340
			38	94	380
			38	120	390
			76	94	430
			96	94	450
			38	24	470
			380	94	500
			76	24	500
			150	24	520
			96	24	520
Me ₂ NH	Acetona	10	6.0	7.0	6.3
			15	7.0	11
			15	3.5	18
			30	4.9	21
		23	7.5	11	32
			15	11	56
			23	11	72
			39	11	88
			39	7.8	100
			39	5.6	110
			39	3.4	120
		30	29	32	120
			57	32	180
			57	13	240
			57	6.9	290
		42	7.5	11	37,-0

				15	11	520
				23	11	570
				39	11	740
				39	7.8	800
				39	3.4	840
				39	5.6	850
	Me ₃ N	Acetona	10	13	30	20
				120	30	31
				120	16	20
			20	10	31	120
				110	33	130
				110	17	110
			40	55	120	1200
				55	60	1600
				55	12	1400
				140	12	1300
				180	12	1400
aBr(SMe₂)	MeNH ₂	Tolueno	11	99	1200	3.5
				99	690	3.7
				99	1000	3.8
				99	550	6.2
				99	410	7.6
				99	280	9.9
				110	73	18
				110	44	23
				110	29	26
				110	22	33
				110	15	35
				110	7.0	38
			21	12	110	28
				23	140	36
				12	140	39
				35	140	49
				58	110	75
				70	97	90
				81	69	100
				81	41	120
				81	21	130
				81	6.9	140
			31	9.6	78	130
				19	78	150

			38	78	230
			67	78	290
			67	62	320
			67	47	340
			67	31	350
			67	16	380
			67	8.0	400
			81	6.9	420
Me ₂ NH	Acetona	10	37	24	11
			56	24	14
			70	16	16
			70	39	19
		20	3.0	7.0	23
			6.0	7.0	31
			15	7.0	61
			30	7.0	88
			31	5.0	100
			30	3.5	150
		32	55	47	200
			96	47	280
			140	47	360
			140	31	460
			170	16	560
			270	16	630
		41	37	47	420
			74	47	540
			110	47	620
			140	47	650
140	32		730		
140	16		790		
140	7.9		870		
Me ₃ N	Acetona	25	30	32	240
			60	6.4	240
			60	16	250
			60	32	260
		31	20	32	390
			60	6.4	390
			40	32	410
			60	32	420
			60	13	420
			60	9.6	430

bCl(SMe ₂)	MeNH ₂	Tolueno	16	75	170	12
				110	170	17
				75	67	23
				75	42	25
				75	17	28
				75	11	30
			20	37	84	22
				59	84	30
				75	30	45
				75	17	51
				75	8.4	52
			30	37	84	88
				37	50	150
				37	25	190
				60	25	210
				75	25	220
				75	17	240
				75	10	250
	75	8.4		260		
	40	37	84	320		
		37	50	400		
		37	25	450		
		60	25	490		
		75	25	500		
		75	17	520		
		75	10	530		
	PrNH ₂	Tolueno	15	39	85	8.3
78				85	12	
120				85	12	
190				85	16	
190				43	19	
190				34	20	
20				39	85	19
			78	85	27	
			120	85	29	
			120	21	43	
			120	13	45	
30			15	34	66	
			31	34	120	
			46	34	140	
			77	34	160	

			46	8.4	190
			46	4.2	210
		40	15	34	220
			31	34	320
			46	34	370
			77	34	42
			46	8.4	460
			46	4.2	470
Me ₂ NH	Acetona	10	34	39	1.6
			69	39	2.5
			170	39	3.1
			270	39	3.8
			270	24	4.0
		20	5.0	50	1.6
			8.0	60	2.2
			6.0	30	3.2
			3.0	7.5	4.3
			5.0	5.0	7.9
			50	5.0	27
		31	34	47	31
			55	47	44
			96	47	62
			140	47	77
			140	31	88
			170	16	110
		45	7.3	56	54
			7.3	38	73
			7.3	19	110
			7.3	11	160
			36	2.8	280
			22	2.8	400
			110	2.8	420
	Tolueno	16	9.1	20	10
			18	20	15
			36	20	18
			36	10	23
			36	6.9	26
			36	3.4	28
		25	9.1	20	26
			18	20	38
			36	20	50

			36	10	55
			36	6.9	59
			36	3.4	64
		36	4.3	7.6	130
			8.5	7.6	17,-0
			23	7.6	230
			21	6.0	240
			21	4.5	250
			21	3.0	270
			21	2.3	270
		42	4.3	7.6	290
			8.5	7.6	360
			23	7.6	510
			21	7.6	500
			21	4.5	520
			21	3.0	560
			21	2.3	600
Me ₃ N	Acetona	15	2.7	2.5	24
			9.7	2.5	17
			17	2.5	17
			27	2.5	15
			25	2.5	15
			11	4.8	16
			11	17	17
			11	30	14
			11	48	15
		20	2.5	5.0	32
			5.0	2.5	34
			5.0	75	41
			5.0	13	33
			5.0	18	41
			5.0	23	42
			75	5.0	39
			13	5.0	36
			18	5.0	34
		25	2.7	2.5	49
			9.7	2.5	55
			17	2.5	54
			27	2.5	50
		35	9.7	2.5	200
			17	2.5	190

			27	2.5	410
		45	9.7	2.5	490
			17	2.5	480
			11	4.8	47
			11	17	480
	Tolueno	10	5.1	1.1	15
			5.1	1.1	16
			5.1	0.53	14
			5.1	0.53	15
			5.1	0.53	15
		40	3.1	5.0	330
			3.1	5.0	300
			6.9	5.0	300
			6.9	5.0	290
			5.1	1.1	240
			5.1	1.1	270
			5.1	0.53	280
			5.1	0.53	240
Py	Acetona	10	5.0	50	0.53
			8.0	60	0.74
			6.0	30	0.97
			3.7	7.5	1.4
			5.0	5.0	2.5
			25	2.5	4.4
		15	2.5	20	1.7
			5.0	20	3.0
			8.0	20	4.2
			10	20	4.8
			25	25	8.2
			25	25	8.6
			25	10	11
			25	7.5	12
			25	2.5	14
			25	5.0	13
		25	5.0	50	6.3
			8.0	60	8.3
			6.0	30	11
			3.7	7.5	17
			5.0	5.0	26
		35	7.8	25	0.97
			5.7	50	19

				8.0	60	22
				6.7	30	32
				3.7	7.5	49
				5.7	5.0	79
				25	2.5	130
			45	4.5	9.7	24
				9.7	9.7	41
				14	4.9	110
				15	3.1	190
				16	2.4	260
bCl(MeNH₂)	PPh ₃	Tolueno	18	64	-	0.035
				93	-	0.033
			27	89	-	0.18
				58	-	0.15
			37	48	-	0.58
				83	-	0.55
			45	31	80	1.5
				53	80	1.5
				100	80	1.6
				53	20	1.6
				170	41	1.7
				100	41	1.7
				53	41	1.7
				12	80	1.7
				31	20	1.7
				100	20	1.7
				160	20	1.7
				31	-	1.7
				53	-	1.8
	100	-	1.8			
	160	-	1.8			
	190	41	1.9			
bCl(PrNH₂)	PPh ₃	Tolueno	16	11	43	0.018
				20	43	0.020
				35	43	0.025
				48	34	0.026
				61	17	0.031
				69	8.6	0.036
				74	8.6	0.037
				78	6.8	0.037
			26	9.5	43	0.13

				30	43	0.15
				50	43	0.19
				69	43	0.21
				69	34	0.22
				69	17	0.23
				69	8.6	0.24
			35	8.8	86	0.28
				10	86	0.30
				16	86	0.34
				59	17	0.46
				59	86	0.50
				59	43	0.57
				85	17	0.64
				57	17	0.65
				68	8.6	0.70
				78	6.8	0.71
			43	13	43	1.3
				18	43	1.4
				35	43	1.6
				48	34	2.0
				73	17	2.2
				70	8.6	2.3
bCl(Me₂NH)	PPh₃	Acetona	25	9.0	45	0.055
				18	45	0.075
				27	45	0.09
				45	45	0.1
				45	22	0.11
				45	9.8	0.11
				45	22	0.11
				90	13	0.13
				45	4.9	0.14
				45	2.2	0.16
				63	2.2	0.17
				90	1.3	0.20
			35	9.0	45	0.23
				18	45	0.24
				27	45	0.25
				45	45	0.26
				45	22	0.26
				45	9.8	0.31
				45	4.9	0.35

			45	2.2	0.37
			63	2.2	0.40
			90	1.3	0.42
		45	9.0	45	0.8
			18	45	0.82
			27	45	0.91
			45	45	1.0
			45	22	1.2
			45	4.9	1.8
			45	2.2	2.1
			63	2.2	2.2
			90	1.3	2.5
	Tolueno	21	16	48	0.033
			14	24	0.039
			33	48	0.040
			57	48	0.048
			70	48	0.064
			33	24	0.064
			73	24	0.083
			69	14	0.084
			58	24	0.085
			69	4.8	0.12
			12	-	0.17
			43	-	0.17
			65	-	0.17
		34	1.7	2.4	0.44
			1.3	2.4	0.47
			2.1	2.4	0.57
			6.2	2.4	0.77
			10	2.4	0.83
			21	2.4	1.1
			35	1.9	1.2
			35	0.95	1.2
			35	0.48	1.2
		42	1.3	2.4	1.4
			0.83	2.4	1.5
			2.1	2.4	1.7
			6.2	2.4	2.3
			10	2.4	2.7
			21	2.4	3.2
			35	1.9	3.4

				35	0.95	3.5
				35	0.48	3.6
			48	1.7	2.4	3.1
				1.3	2.4	3.5
				2.1	2.4	3.9
				6.2	2.4	5.0
				10	2.4	6.0
				21	2.4	6.3
				35	0.95	7.0
				35	0.48	7.1
bCl(Me₃N)	PPh₃	Acetona	12	29	150	2.1
				29	74	3.5
				29	37	5.0
				29	22	6.0
				23	7.4	7.2
				34	7.4	8.5
				46	7.4	8.6
				5.1	3.7	9.4
			16	4.3	7.4	10
				7.2	7.4	12
				17	7.4	16
				23	7.4	18
				23	5.6	19
				23	3.7	20
				23	1.9	21
			22	5.7	74	7.7
				8.6	74	9.6
				11	74	9.2
				14	74	9.1
				23	52	19
				23	30	24
				23	15	27
				23	7.4	35
				26	5.5	37
				29	3.7	38
				29	2.2	39
			31	2.9	3.7	73
				8.5	3.7	100
				11	3.7	110
				11	2.2	120
				11	1.5	130

			11	1.1	140
		39	7.2	15	210
			7.2	4.5	380
			7.2	2.3	440
			7.2	1.5	470
			9.4	1.5	490
			14	1.5	500
	Tolueno	17	3.6	16	6.3
			4.2	16	7.6
			6.0	16	9.4
			7.9	16	11
			12	12	16
			12	6.5	21
			12	2.6	26
			12	1.6	28
		39	3.2	16	190
			3.9	16	240
			5.9	16	290
			7.9	16	350
			16	16	470
			16	8.0	560
			16	5.6	580
			16	3.2	620
			16	1.6	640
		45	6.0	13	493
			7.2	7.8	640
			7.2	3.9	900
			9.6	2.6	1000
			12	1.6	1100
py	Acetona	16	120	130	11
			270	130	14
			390	130	15
			390	100	17
			390	75	17
			390	50	18
			390	38	19
		25	47	130	30
			62	130	31
			78	130	40
			120	130	45
			270	130	54

				390	130	56
				390	100	59
				390	75	61
				390	38	68
			35	9.3	25	67
				14	25	98
				19	25	120
				25	25	140
				31	15	160
				47	10	220
				47	5.0	230
bCl(py)	PPh ₃	Tolueno	31	5.0	-	6.4
				10	-	6.7
				15	-	6.7
			40	13	15	5.7
				5.0	5.0	6.5
				13	10	7.4
				13	5.0	10
				15	5.0	11
				25	5.0	13
			48	10	-	17
				5.0	-	47
				15	-	54
59	10	-	130			
bCl(SBzl₂)	MeNH ₂	Acetona	14	86	17	0.15
				17	17	0.23
				400	17	0.39
				400	100	0.7
				400	68	0.97
			22	130	180	0.59
				380	180	1.7
				500	110	2.7
				500	70	3.7
				500	53	4.9
			31	190	180	5.5
				300	180	6.3
				380	140	9.4
				380	75	14
				380	53	17
			39	110	180	9.2
				190	180	15

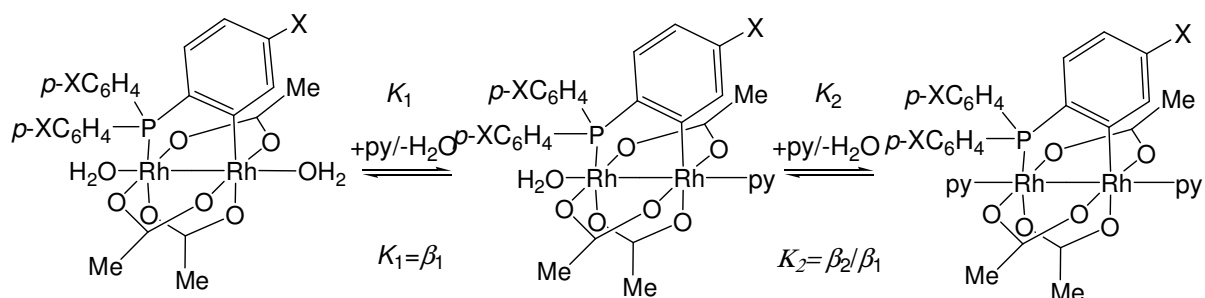
			300	180	17
			380	140	25
			380	75	38
			380	53	46
	Tolueno	16	47	80	150
			180	80	210
			230	48	240
			230	32	250
			230	16	27
		20	47	80	350
			88	80	450
			230	48	530
			230	32	550
			230	16	590
		32	9.4	16	1300
			18	16	2000
			35	16	2300
			47	9.6	2800
			47	6.4	3000
			47	3.2	3200
Me ₂ NH	Acetona	9	64	110	25
			110	110	45
			190	110	64
			160	22	89
			160	15	100
			190	10	120
		18	8.2	7.8	120
			21	7.8	190
			3.1	7.8	230
			31	4.6	260
			31	3.4	270
			31	2.3	300
		23	13	21	120
			22	21	180
			38	21	230
			32	77	330
			32	4.3	350
			32	3.0	400
		31	13	17	260
			27	17	410
			40	17	460

			54	9.9	57
			54	6.6	630
			54	5.0	680
	Tolueno	16	13	24	98
			27	24	150
			66	24	220
			80	14	260
			80	9.4	27
			80	5.9	290
		20	6.4	16	100
			13	16	150
			19	16	200
			26	9.6	280
			26	4.8	360
			26	3.2	390
			26	1.6	400
		29	10	17	500
			20	17	70
			40	17	1000
			51	10	1300
			51	6.8	1400
			51	3.4	1500
		37	10	17	800
			20	17	1200
			40	17	1900
			51	10	2300
			51	6.8	3000
			51	3.4	3400
Me ₃ N	Acetona	10	8.0	15	38
			9.3	15	40
			11	15	42
			11	9.0	58
			11	6.0	67
			11	3.0	86
			21	3.0	100
			27	3.0	120
		14	8.0	15	65
			5.2	11	7
			9.3	15	70
			11	15	76
			10	11	90

		11	9.0	90
		11	6.0	120
		26	11	130
		33	9.3	150
		33	5.6	17
		33	3.7	180
	20	6.9	13	140
		5.8	9.9	180
		73	9.9	170
		9.1	9.9	200
		14	13	200
		14	9.9	210
		28	13	250
		56	13	310
		56	8.5	340
		56	6.4	350
		56	4.2	360
	31	5.2	11	240
		73	9.9	230
		9.1	9.9	250
		15	9.9	290
		18	9.9	350
		26	11	410
		33	9.3	460
		33	5.6	600
		33	3.7	620
		33	2.8	670
	39	5.2	11	420
		5.5	9.9	440
		73	9.9	460
		10	11	470
		15	9.9	550
		26	11	620
		33	9.3	740
		33	5.6	900
		33	3.7	950
		33	2.8	1000
	Tolueno	12	5.3	48
			6.7	53
			8.0	61
			10	71

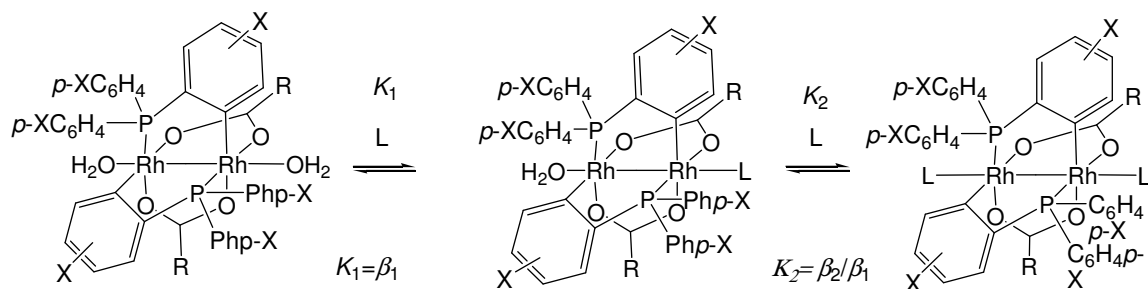
			20	9.6	98
			16	4.8	120
			16	2.5	140
			16	1.6	150
		17	7.8	14	85
			9.8	14	94
			12	14	99
			14	14	110
			19	14	140
			26	12	180
			26	5.8	250
			26	3.5	280
			29	2.9	290
		22	4.1	9.6	160
			10	9.6	270
			20	9.6	370
			16	4.8	440
			5.3	10	180
			6.7	10	200
			8.0	10	220
			16	2.5	510
			16	1.6	570
		31	4.1	9.6	500
			5.3	10	500
			6.7	10	520
			8.0	10	560
			9.3	10	600
			10	9.6	700
			20	9.6	1100
			16	4.8	1300
			16	2.5	1500
			16	1.6	1600

Tabla A2: Información obtenida del espectro visible de todos los compuestos monometalados utilizados en el presente trabajo.



Producto	X	L	$\lambda_{\text{max, hombro}} \text{ (nm)}$	$\epsilon_{\text{max, hombro}} \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$
20/L	OMe	H ₂ O, H ₂ O	562, 652	199.378, 153.335
		H ₂ O, py	502, 588	425.351, 205.052
		py, py	463, 541	498.906, 204.059
21/L	Me	H ₂ O, H ₂ O	553	155.139
		H ₂ O, py	499, 594	379.24, 152.094
		py, py	457, 549	512.606, 172.037
22/L	H	H ₂ O, H ₂ O	562, 655	188.659, 128.617
		H ₂ O, py	499, 593	444.206, 191.367
		py, py	450, 535	607.861, 277.558
23/L	F	H ₂ O, H ₂ O	541, 621	170.364, 129.876
		H ₂ O, py	490, 574	312.731, 130.406
		py, py	438, 543	443.276, 193.118
24/L	CF ₃	H ₂ O, H ₂ O	548, 639	192.076, 134.967
		H ₂ O, py	489, 579	467.888, 195.331
		py, py	443, 538	718.937, 200.354

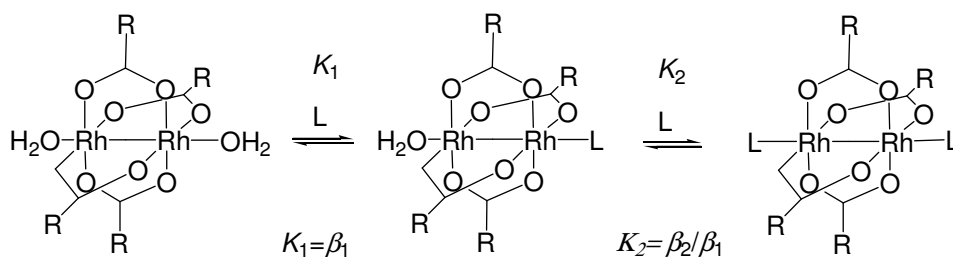
Tabla A3: Información obtenida del espectro visible de todos los compuestos bis-ciclometalados utilizados en el presente trabajo.



Compuesto	R	X	L	λ (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
1/L	CMe₃	H	H ₂ O, H ₂ O	564	257.332
			H ₂ O, py	539	430.895
			py, py	482	631.060
2/L	Me	H	H ₂ O, H ₂ O	593	296.839
			H ₂ O, py	549	649.516
			py, py	486	979.715
			H ₂ O, 3-COMepy	552	644.852
			3-COMepy, 3-COMepy	488	1761.109
			H ₂ O, 4-COMepy	530	899.096
			4-COMepy, 4-COMepy	496	5022.953
			H ₂ O, 4-CF ₃ py	545	662.733
			4-CF ₃ py, 4-CF ₃ py	482	1210.237
			H ₂ O, Me ₃ CNC	480	970.755
Me ₃ CNC, Me ₃ CNC	416	5117.863			
H ₂ O, NH ₂ Ph	563	385.612			
NH ₂ Ph, NH ₂ Ph	-	-			
3/L	CF₃	H	H ₂ O, H ₂ O	568	224.473
			H ₂ O, py	540	507.494
			py, py	485	777.686
			H ₂ O, 3-COMepy	531	688.650
			3-COMepy, 3-COMepy	493	1792.815
			H ₂ O, 4-COMepy	539	704.066
			4-COMepy, 4-COMepy	497	1308.348
			H ₂ O, Me-Im	535	673.356
Me-Im, Me-Im	484	1320.044			
4/L	CF₃(CF₂)₂	H	H ₂ O, H ₂ O	576	340.409
			H ₂ O, py	539	758.118
			py, py	481	1126.171
5/L	CF₃(CF₂)₅	H	H ₂ O, H ₂ O	577	272.629
			H ₂ O, py	529	620.084
			py, py	479	959.053
			H ₂ O, H ₂ O	573	286.700

6/L	CF ₃ (CF ₂) ₁₀	H	H ₂ O, py	540	593.027
			py, py	480	892.730
7/L	Ph	H	H ₂ O, H ₂ O	565	246.649
			H ₂ O, py	540	491.679
			py, py	483	809.360
8/L	C ₆ F ₅	H	H ₂ O, H ₂ O	579	312.469
			H ₂ O, py	536	647.145
			py, py	477	909.224
9/L	4-NO ₂ C ₆ H ₅	H	H ₂ O, H ₂ O	579	249.458
			H ₂ O, py	538	510.204
			py, py	479	937.804
10/L	Me	<i>p</i> -SiMe ₃	H ₂ O, H ₂ O	591	296.200
			H ₂ O, py	551	610.0334
			py, py	488	961.916
11/L	Me	<i>p</i> -MeO	H ₂ O, H ₂ O	584	307.605
			H ₂ O, py	550	585.383
			py, py	485	803.799
			H ₂ O, NH ₂ Ph NH ₂ Ph, NH ₂ Ph	541 -	520.092 -
12/L	CF ₃	<i>p</i> -MeO	H ₂ O, H ₂ O	557	321.432
			H ₂ O, py	537	552.076
			py, py	485	870.934
13/L	Me	<i>p</i> -Me	H ₂ O, H ₂ O	587	317.479
			H ₂ O, py	550	585.383
			py, py	485	803.799
			H ₂ O, 4-CF ₃ py 4-CF ₃ py, 4-CF ₃ py	538 483	836.527 3581.105
14/L	Me	<i>p</i> -F	H ₂ O, H ₂ O	569	376.429
			H ₂ O, py	535	649.327
			py, py	478	1456.108
			H ₂ O, 4-CF ₃ py 4-CF ₃ py, 4-CF ₃ py	538 480	620.921 1588.349
15/L	CF ₃	<i>p</i> -F	H ₂ O, H ₂ O	537	323.457
			H ₂ O, py	519	664.172
			py, py	476	1148.226
16/L	Me	<i>p</i> -CF ₃	H ₂ O, H ₂ O	559	393.200
			H ₂ O, py	537	803.971
			py, py	487	1284.079
18/L	Me	<i>m</i> -Me	H ₂ O, H ₂ O	568	368.206
			H ₂ O, py	548	560.449
			py, py	483	944.172
19/L	Me	<i>m</i> -CF ₃	H ₂ O, H ₂ O	550	416.278
			H ₂ O, py	506	753.193
			py, py	480	1412.977

Tabla A4: Información obtenida del espectro visible de todos los tetracarboxilatos de Rh(II) utilizados en el presente trabajo.



R	L	λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
CMe ₃	H ₂ O, H ₂ O	613	247.639
	H ₂ O, py	554	274.985
	py, py	508	942.610
CF ₃	H ₂ O, H ₂ O	577	176.505
	H ₂ O, py	543	161.043
	py, py	517	360.299
	H ₂ O, Me ₃ CNC	536	235.266
	Me ₃ CNC, Me ₃ CNC	413	2079.678

Tabla A5: Distancias de enlace más significativas de los compuestos bis-ciclometalados del tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_2(\text{PC})_2](\text{L})_2$. Las referencias citadas en esta tabla aparecen recogidas en la bibliografía del Capítulo III de esta tesis doctoral.

PC	R	L _{axial}	d ₃ (Å) Rh ₁ -C ₄₂ Rh ₂ -C ₁₂	d ₂ (Å) Rh ₁ -L _{ax} Rh ₂ -L _{ax}	d ₁ (Å) Rh ₁ -Rh ₂	Ref.	
(C ₆ H ₄)PPh ₂	CPh ₃	py	2.005	2.301	2.559	14	
			2.005	2.301			
	CMe ₃	py	2.012	2.289	2.545	Este trabajo	
			2.023	2.239			
	Me	AcOH		1.997	2.342	2.507	5,15
				1.997	2.342		
		H ₂ O		1.960	2.345	2.499	Este trabajo
				1.978	2.336		
		py		2.014	2.281	2.556	5
				2.014	2.281		
		4-COMepy		1.999	2.283	2.558	Este trabajo
				2.012	2.290		
		3-COMepy		2.020	2.259	2.554	Este trabajo
				2.016	2.262		
		NH ₂ Ph		2.007	2.328	2.506	Este trabajo
				2.002	2.364		
	CF ₃	CF ₃ COOH		2.019	2.335	2.515	11
				1.992	2.361		
		H ₂ O		2.024	2.364	2.522	Este trabajo
				2.053	2.308		
	py		2.012	2.293	2.582	11	
			1.994	2.263			
	PPh ₃			2.010	2.561	2.629	16
			2.010	2.561			
CF ₃ (CF ₂) ₂	py		1.999	2.250	2.549	Este trabajo	
			2.013	2.276			
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ COOH	M	1.989	2.342	2.502	Este trabajo	
		M	1.990	2.308			
	C ₆ H ₅ COOH	M,P	2.008	2.285	2.5019	Este trabajo	
		M,P	2.006	2.345			
C ₆ F ₅	H ₂ O		1.958	2.322	2.509	Este trabajo	
			2.014	2.319			
	py		2.000	2.264	2.556	Este trabajo	
			2.005	2.272			
4-NO ₂ C ₆ H ₄	py		2.058	2.289	2.575	Este trabajo	
			2.058	2.289			
	4-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH		2.002	2.299	2.500	Este trabajo	
			1.996	2.304			
(C ₆ H ₄)PPh(C ₆ F ₅)	Me	H ₂ O	2.049	2.310	2.496	17	
			1.970	2.367			
	CF ₃ (CF ₂) ₂	H ₂ O		2.010	2.337	2.530	17
			1.979	2.348			
(p-OMeC ₆ H ₄)P(p-OMeC ₆ H ₄) ₂	CF ₃	H ₂ O	2.001	2.328	2.517	Este trabajo	
			1.984	2.407			
(p-FC ₆ H ₄)P(p-FC ₆ H ₄) ₂	Me	AcOH	1.983	2.291	2.488	4	
			1.983	2.291			
	Py		2.049	2.277	2.563	Este trabajo	
			2.049	2.277			
(C ₆ H ₄)PMe ₂	CMe ₃	H ₂ O	1.995	2.360	2.492	18	
			1.990	2.351			
(m-MeC ₆ H ₄)P(m-MeC ₆ H ₄) ₂	Me	AcOH	1.993	2.412	2.502	19	
			1.974	2.318			
(p-OMeC ₆ H ₄)P(p-OMeC ₆ H ₄) ₂ (C ₆ H ₄)PPh ₂	Me	AcOH	1.999	2.274	2.494	Este trabajo	
			1.993	2.351			
(m-CF ₃ C ₆ H ₄)P(m-CF ₃ C ₆ H ₄) ₂	Me	H ₂ O	1.990	2.329	2.494	Este trabajo	

Tabla A6: Ángulos de torsión más significativos de los compuestos bis-ciclometalados del tipo $[\text{Rh}_2(\text{RCOO})_2(\text{PC})_2](\text{L})_2$. Las referencias citadas en esta tabla aparecen recogidas en la bibliografía del Capítulo III de esta tesis doctoral.

PC	R	L_{axial}	α	β	γ	δ	Ref	
			P-Rh _{1,2} -C P-Rh _{2,1} -C	O-Rh _{1,2} -O	PRh _{1,2} P	$L_{\text{ax1}}\text{Rh}_{1,2}$ $L_{\text{ax2}}\text{Rh}_{2,1}$		
$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$	CPh ₃	py	17.443° 17.443°	14.526° 14.526°	-78.441°	162.02°	14	
	CMe ₃	py	-20.818° -20.343°	-13.081° -14.158°	78.413°	164.4° 164.8°	Este trabajo	
	Me	AcOH	12.236° 12.236°	17.336° 17.336°	103.107°	163.61°	5,15	
			H ₂ O	13.642° 10.675°	14.393° 15.179°	102.322° 106.078°	164.6° 165.2°	Este trabajo
		py	-3.897° -3.897°	-14.501° -14.501°	-93.923°	162.015°	5	
		4-COMepy	14.625° 14.738°	19.094° 17.946°	105.380°	164.5° 165.9°	Este trabajo	
		3-COMepy	3.375° 3.121°	11.217° 11.534°	92.903°	161.7° 161.9°	Este trabajo	
		NH ₂ Ph	17.070° 16.784°	19.281° 18.958°	106.670°	156.52° 159.30°	Este trabajo	
		CF ₃	CF ₃ COOH	-9.085° -11.068°	-14.235° -12.792°	- 100.873°	166.52°	11
	AcOH	10.945° 10.518°	14.546° 10.518°	100.957°	171.5° 171.8°	Este trabajo		
		py	13.730° 11.715°	17.804° 17.759°	100.976°	164.22°	11	
		PPh ₃	-17.595° -17.595°	-18.237° -18.237°	- 103.117°	158.13°	16	
	CF ₃ (CF ₂) ₂	py	20.564° 22.461°	14.792° 14.023°	-75.210°	164.38° 165.77°	Este trabajo	
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ COOH	-12.123° -12.820°	-17.170° -17.494°	103.793°	163.7° 168.5°	Este trabajo	
			C ₆ H ₅ COOH M,P	12.352° 13.473°	17.618° 17.752°	104.363°	168.5° 164.1°	Este trabajo
		C ₆ F ₅	H ₂ O	11.765° 9.955°	15.485° 15.795°	99.568°	161.7° 162.0°	Este trabajo
	4-NO ₂ C ₆ H ₄	py	18.371° 19.731°	12.396° 11.892°	-76.864°	164.08° 164.77°	Este trabajo	
			-3.086° -3.099°	1.725° 1.738°	87.442°	161.5° 161.5°	Este trabajo	
		4-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH	-14.188° -13.608°	-16.533° -18.939°	- 101.360°	169.0° 168.1°	Este trabajo	
			14.736° 15.369°	20.760° 17.346°	105.273°	165.59°	17	
	$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}(\text{C}_6\text{F}_5)$	Me	H ₂ O	10.301° 5.410°	-0.171° 1.156°	-86.654°	163.69°	17
	$(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)\text{P}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_2$	CF ₃	H ₂ O	14.364° 12.486°	16.207° 14.890°	102.309°	166.31° 162.63°	Este trabajo
	$(p\text{-FC}_6\text{H}_4)\text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2$	Me	AcOH	7.842° 7.842°	13.673° 13.673°	98.638°	167.46°	4
py			-12.845° -12.845°	-17.198° -17.210°	- 103.187°	167.2° 167.2°	Este trabajo	
$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PMe}_2$	CMe ₃	H ₂ O	4.459° 5.282°	2.081° 2.238°	-85.906°	162.04°	18	
$(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{P}(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2$	Me	AcOH	12.372° 12.145°	15.721° 17.021°	102.808°	164.46°	19	
$(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)\text{P}(p\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_2$ $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2$	Me	AcOH	13.761° 17.048°	17.107° 17.449°	106.395°	169.605° 167.714°	Este trabajo	
		$(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$	Me	H ₂ O	-15.666°	-18.943°	- 107.512°	164.726°

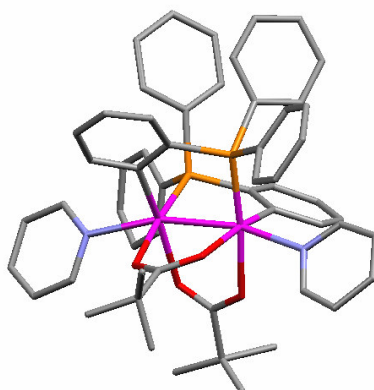
Tabla A7: Información estructural del compuesto 1/py.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₅₆ H ₅₇ N ₂ O ₄ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1089.80	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.2220(5) Å	alpha = 78.100(3)
deg.	b = 15.2000(6) Å	beta = 87.740(2)
deg.	c = 17.6770(8) Å	gamma = 84.7220(18)
deg.		
Volume	2937.3(2) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.232 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.657 mm ⁻¹	
F(000)	1118	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.18 to 27.60 deg.	
Limiting indices	-14<=h<=13, -19<=k<=19, -22<=l<=22	
Reflections collected / unique	21129 / 13344 [R(int) = 0.1369]	
Completeness to theta = 27.60	97.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13344 / 0 / 601	
Goodness-of-fit on F ²	0.987	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0918, wR2 = 0.2206	
R indices (all data)	R1 = 0.3105, wR2 = 0.3453	

Largest diff. peak and hole 1.452 and -1.566 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for shelxl.
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	3378(1)	3595(1)	3153(1)	38(1)
P(1)	4048(3)	4007(2)	1949(2)	37(1)
C(71)	5170(14)	5044(11)	3441(9)	58(4)
N(1)	4135(11)	4684(8)	3672(6)	46(3)
O(1)	1821(9)	4590(6)	2960(5)	49(3)
C(1)	783(14)	4326(11)	2902(8)	51(4)
Rh(2)	2001(1)	2578(1)	2698(1)	39(1)
P(2)	3542(3)	1576(3)	2665(2)	40(1)
O(2)	576(8)	3549(7)	2842(5)	49(3)
C(72)	5428(17)	5842(12)	3677(10)	80(6)
N(2)	531(11)	1712(8)	2590(7)	51(3)
O(3)	2590(9)	3202(7)	4270(5)	51(3)
C(73)	4621(19)	6223(12)	4161(11)	83(6)
C(3)	2059(15)	2509(13)	4435(8)	64(5)
C(74)	3616(18)	5824(12)	4395(10)	78(6)
O(4)	1750(8)	2048(6)	3940(5)	52(3)
C(4)	1660(20)	2144(16)	5274(9)	101(8)
C(75)	3368(14)	5072(11)	4147(8)	62(5)
C(81)	-1200(20)	493(16)	2699(17)	123(10)
C(8)	2030(30)	2800(20)	5767(12)	223(17)
C(9)	450(30)	2520(50)	5378(17)	500(70)
C(10)	2030(70)	1220(20)	5510(15)	430(50)
C(11)	2882(11)	3914(9)	1296(7)	38(3)
C(12)	2062(12)	3263(10)	1589(7)	44(4)
C(13)	1103(12)	3223(10)	1091(8)	51(4)
C(14)	1039(14)	3794(11)	382(8)	59(4)
C(15)	1840(14)	4434(11)	102(8)	59(4)
C(16)	2785(12)	4462(10)	568(7)	46(4)
C(21)	4315(14)	5206(9)	1684(7)	47(4)
C(22)	5366(13)	5542(10)	1350(8)	52(4)
C(23)	5504(17)	6439(13)	1216(10)	74(5)
C(24)	4615(18)	7050(12)	1396(9)	68(5)
C(25)	3590(16)	6774(11)	1760(10)	72(5)
C(26)	3445(14)	5815(11)	1884(8)	61(4)
C(31)	5458(11)	3524(9)	1582(7)	39(3)
C(32)	6473(12)	3368(10)	2053(9)	51(4)
C(33)	7592(13)	3152(10)	1748(9)	57(4)
C(34)	7708(14)	3074(11)	979(10)	66(5)
C(35)	6710(15)	3214(10)	517(9)	58(4)
C(36)	5563(12)	3467(9)	807(8)	47(4)
C(41)	4625(11)	1698(10)	3394(7)	39(3)
C(42)	4621(11)	2578(9)	3535(7)	38(3)
C(43)	5435(14)	2649(12)	4091(9)	65(5)
C(44)	6101(13)	1868(16)	4497(8)	76(6)
C(45)	6023(14)	1032(12)	4392(9)	59(5)
C(46)	5310(14)	945(10)	3844(8)	54(4)
C(51)	4423(12)	1491(9)	1786(8)	42(4)
C(52)	5646(13)	1229(9)	1783(9)	51(4)
C(53)	6213(16)	1028(11)	1156(11)	77(6)
C(54)	5630(19)	1059(13)	492(10)	82(6)
C(55)	4441(19)	1330(13)	462(9)	81(6)
C(56)	3820(14)	1550(10)	1095(8)	59(4)
C(61)	3149(13)	398(10)	2946(9)	52(4)
C(62)	3562(17)	-273(12)	2542(11)	91(7)
C(63)	3240(20)	-1149(14)	2790(14)	127(10)
C(64)	2500(20)	-1395(13)	3377(12)	96(7)

C(65)	2082(14)	-712(13)	3771(9)	74(6)
C(66)	2423(14)	138(10)	3556(9)	55(4)
C(82)	-387(14)	1697(10)	3075(9)	58(4)
C(83)	-1268(15)	1134(15)	3171(12)	92(7)
C(84)	-291(19)	516(14)	2163(12)	92(7)
C(85)	524(14)	1119(13)	2154(10)	72(5)
C(2)	-347(19)	5055(13)	2854(14)	106(7)
C(6)	107(19)	5891(14)	3150(16)	150(11)
C(5)	-690(30)	5050(30)	1879(19)	300(20)
C(7)	-1350(30)	4640(20)	3200(30)	390(40)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.010(13)
Rh(1)-O(3)	2.123(9)
Rh(1)-O(1)	2.192(9)
Rh(1)-P(1)	2.214(4)
Rh(1)-N(1)	2.291(11)
Rh(1)-Rh(2)	2.5447(14)
P(1)-C(11)	1.812(12)
P(1)-C(21)	1.835(14)
P(1)-C(31)	1.835(13)
C(71)-N(1)	1.342(17)
C(71)-C(72)	1.42(2)
C(71)-H(71A)	0.9300
N(1)-C(75)	1.360(16)
O(1)-C(1)	1.282(17)
C(1)-O(2)	1.250(16)
C(1)-C(2)	1.60(2)
Rh(2)-C(12)	2.024(13)
Rh(2)-O(2)	2.119(9)
Rh(2)-O(4)	2.193(9)
Rh(2)-P(2)	2.204(4)
Rh(2)-N(2)	2.240(12)
P(2)-C(51)	1.829(13)
P(2)-C(61)	1.846(15)
P(2)-C(41)	1.853(13)
C(72)-C(73)	1.39(2)
C(72)-H(72A)	0.9300
N(2)-C(85)	1.301(18)
N(2)-C(82)	1.313(17)
O(3)-C(3)	1.234(18)
C(73)-C(74)	1.34(2)
C(73)-H(73A)	0.9300
C(3)-O(4)	1.304(16)
C(3)-C(4)	1.54(2)
C(74)-C(75)	1.36(2)
C(74)-H(74A)	0.9300
C(4)-C(10)	1.41(3)
C(4)-C(9)	1.44(5)
C(4)-C(8)	1.54(3)
C(75)-H(75A)	0.9300
C(81)-C(84)	1.36(3)
C(81)-C(83)	1.40(3)
C(81)-H(81A)	0.9300
C(8)-H(8A)	0.9601
C(8)-H(8B)	0.9601
C(8)-H(8C)	0.9601
C(9)-H(9A)	1.0566
C(9)-H(9B)	1.0512
C(9)-H(9C)	1.0467
C(10)-H(10A)	0.9893
C(10)-H(10B)	0.9903
C(10)-H(10C)	0.9910
C(11)-C(16)	1.383(17)

C(11)-C(12)	1.419(18)
C(12)-C(13)	1.431(17)
C(13)-C(14)	1.370(18)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.388(19)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.377(18)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.369(19)
C(21)-C(22)	1.390(18)
C(22)-C(23)	1.36(2)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.37(2)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.35(2)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.45(2)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(26)-H(26A)	0.9300
C(31)-C(36)	1.389(16)
C(31)-C(32)	1.412(18)
C(32)-C(33)	1.386(18)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(33)-C(34)	1.389(19)
C(33)-H(33A)	0.9300
C(34)-C(35)	1.39(2)
C(34)-H(34A)	0.9300
C(35)-C(36)	1.417(18)
C(35)-H(35A)	0.9300
C(36)-H(36A)	0.9300
C(41)-C(42)	1.409(17)
C(41)-C(46)	1.430(19)
C(42)-C(43)	1.395(17)
C(42)-H(42)	0.9800
C(43)-C(44)	1.42(2)
C(43)-H(43A)	0.9300
C(44)-C(45)	1.33(2)
C(44)-H(44A)	0.9300
C(45)-C(46)	1.316(18)
C(45)-H(45A)	0.9300
C(46)-H(46A)	0.9300
C(51)-C(52)	1.394(18)
C(51)-C(56)	1.404(18)
C(52)-C(53)	1.333(18)
C(52)-H(52A)	0.9300
C(53)-C(54)	1.36(2)
C(53)-H(53A)	0.9300
C(54)-C(55)	1.36(2)
C(54)-H(54A)	0.9300
C(55)-C(56)	1.378(19)
C(55)-H(55A)	0.9300
C(56)-H(56A)	0.9300
C(61)-C(66)	1.339(19)
C(61)-C(62)	1.397(19)
C(62)-C(63)	1.39(2)
C(62)-H(62A)	0.9300
C(63)-C(64)	1.31(3)
C(63)-H(63A)	0.9300
C(64)-C(65)	1.40(2)
C(64)-H(64A)	0.9300
C(65)-C(66)	1.35(2)
C(65)-H(65A)	0.9300
C(66)-H(66A)	0.9300
C(82)-C(83)	1.35(2)
C(82)-H(82B)	0.9300
C(83)-H(83A)	0.9300
C(84)-C(85)	1.35(2)

C(84)-H(84A)	0.9300
C(85)-H(85A)	0.9300
C(2)-C(7)	1.39(3)
C(2)-C(6)	1.60(3)
C(2)-C(5)	1.78(4)
C(6)-H(6A)	0.9601
C(6)-H(6B)	0.9601
C(6)-H(6C)	0.9601
C(5)-H(5A)	0.9600
C(5)-H(5B)	0.9600
C(5)-H(5C)	0.9600
C(7)-H(7A)	0.9607
C(7)-H(7B)	0.9607
C(7)-H(7C)	0.9607
C(42)-Rh(1)-O(3)	84.0(4)
C(42)-Rh(1)-O(1)	168.0(4)
O(3)-Rh(1)-O(1)	84.1(4)
C(42)-Rh(1)-P(1)	99.3(3)
O(3)-Rh(1)-P(1)	175.2(3)
O(1)-Rh(1)-P(1)	92.4(3)
C(42)-Rh(1)-N(1)	98.1(5)
O(3)-Rh(1)-N(1)	84.3(4)
O(1)-Rh(1)-N(1)	82.5(4)
P(1)-Rh(1)-N(1)	98.7(3)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	93.7(4)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	86.9(3)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	83.8(2)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	89.32(9)
N(1)-Rh(1)-Rh(2)	164.4(3)
C(11)-P(1)-C(21)	102.9(7)
C(11)-P(1)-C(31)	107.3(6)
C(21)-P(1)-C(31)	99.0(6)
C(11)-P(1)-Rh(1)	108.7(4)
C(21)-P(1)-Rh(1)	113.3(4)
C(31)-P(1)-Rh(1)	123.4(5)
N(1)-C(71)-C(72)	119.4(15)
N(1)-C(71)-H(71A)	120.3
C(72)-C(71)-H(71A)	120.3
C(71)-N(1)-C(75)	119.6(12)
C(71)-N(1)-Rh(1)	124.3(10)
C(75)-N(1)-Rh(1)	115.2(10)
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.5(9)
O(2)-C(1)-O(1)	125.5(14)
O(2)-C(1)-C(2)	116.4(15)
O(1)-C(1)-C(2)	118.0(15)
C(12)-Rh(2)-O(2)	85.1(5)
C(12)-Rh(2)-O(4)	169.9(5)
O(2)-Rh(2)-O(4)	85.3(4)
C(12)-Rh(2)-P(2)	99.4(4)
O(2)-Rh(2)-P(2)	174.2(3)
O(4)-Rh(2)-P(2)	90.1(3)
C(12)-Rh(2)-N(2)	98.3(5)
O(2)-Rh(2)-N(2)	84.2(4)
O(4)-Rh(2)-N(2)	83.5(4)
P(2)-Rh(2)-N(2)	98.7(3)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	93.0(4)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.9(3)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	83.6(3)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	89.19(10)
N(2)-Rh(2)-Rh(1)	164.8(3)
C(51)-P(2)-C(61)	99.0(6)
C(51)-P(2)-C(41)	106.1(6)
C(61)-P(2)-C(41)	105.1(7)
C(51)-P(2)-Rh(2)	123.4(5)
C(61)-P(2)-Rh(2)	113.4(5)
C(41)-P(2)-Rh(2)	108.3(5)
C(1)-O(2)-Rh(2)	120.5(9)

C(73)-C(72)-C(71)	119.5(17)
C(73)-C(72)-H(72A)	120.2
C(71)-C(72)-H(72A)	120.3
C(85)-N(2)-C(82)	113.1(14)
C(85)-N(2)-Rh(2)	127.6(11)
C(82)-N(2)-Rh(2)	118.8(10)
C(3)-O(3)-Rh(1)	120.5(9)
C(74)-C(73)-C(72)	119.0(16)
C(74)-C(73)-H(73A)	120.5
C(72)-C(73)-H(73A)	120.5
O(3)-C(3)-O(4)	125.1(14)
O(3)-C(3)-C(4)	120.4(14)
O(4)-C(3)-C(4)	114.4(16)
C(73)-C(74)-C(75)	120.7(16)
C(73)-C(74)-H(74A)	119.7
C(75)-C(74)-H(74A)	119.6
C(3)-O(4)-Rh(2)	119.5(10)
C(10)-C(4)-C(9)	123(4)
C(10)-C(4)-C(3)	111(2)
C(9)-C(4)-C(3)	108(2)
C(10)-C(4)-C(8)	118(3)
C(9)-C(4)-C(8)	86(3)
C(3)-C(4)-C(8)	107.3(17)
N(1)-C(75)-C(74)	121.8(15)
N(1)-C(75)-H(75A)	119.1
C(74)-C(75)-H(75A)	119.1
C(84)-C(81)-C(83)	118(2)
C(84)-C(81)-H(81A)	120.9
C(83)-C(81)-H(81A)	121.0
C(4)-C(8)-H(8A)	109.0
C(4)-C(8)-H(8B)	109.8
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(4)-C(8)-H(8C)	109.6
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(4)-C(9)-H(9A)	119.9
C(4)-C(9)-H(9B)	119.0
H(9A)-C(9)-H(9B)	98.7
C(4)-C(9)-H(9C)	118.3
H(9A)-C(9)-H(9C)	97.3
H(9B)-C(9)-H(9C)	99.1
C(4)-C(10)-H(10A)	112.4
C(4)-C(10)-H(10B)	112.8
H(10A)-C(10)-H(10B)	106.0
C(4)-C(10)-H(10C)	113.0
H(10A)-C(10)-H(10C)	106.2
H(10B)-C(10)-H(10C)	105.9
C(16)-C(11)-C(12)	122.5(12)
C(16)-C(11)-P(1)	121.8(10)
C(12)-C(11)-P(1)	115.7(10)
C(11)-C(12)-C(13)	115.7(12)
C(11)-C(12)-Rh(2)	124.3(9)
C(13)-C(12)-Rh(2)	119.0(10)
C(14)-C(13)-C(12)	119.2(14)
C(14)-C(13)-H(13A)	120.4
C(12)-C(13)-H(13A)	120.4
C(13)-C(14)-C(15)	124.7(14)
C(13)-C(14)-H(14A)	117.7
C(15)-C(14)-H(14A)	117.6
C(16)-C(15)-C(14)	116.6(14)
C(16)-C(15)-H(15A)	121.7
C(14)-C(15)-H(15A)	121.8
C(15)-C(16)-C(11)	121.2(14)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.4
C(11)-C(16)-H(16A)	119.4
C(26)-C(21)-C(22)	117.2(13)
C(26)-C(21)-P(1)	117.4(12)
C(22)-C(21)-P(1)	125.3(12)

C (23)-C (22)-C (21)	120.9 (15)
C (23)-C (22)-H (22A)	119.5
C (21)-C (22)-H (22A)	119.6
C (22)-C (23)-C (24)	121.8 (16)
C (22)-C (23)-H (23A)	119.1
C (24)-C (23)-H (23A)	119.1
C (25)-C (24)-C (23)	121.1 (16)
C (25)-C (24)-H (24A)	119.5
C (23)-C (24)-H (24A)	119.5
C (24)-C (25)-C (26)	116.4 (15)
C (24)-C (25)-H (25A)	121.9
C (26)-C (25)-H (25A)	121.8
C (21)-C (26)-C (25)	122.6 (14)
C (21)-C (26)-H (26A)	118.7
C (25)-C (26)-H (26A)	118.7
C (36)-C (31)-C (32)	120.8 (12)
C (36)-C (31)-P (1)	119.3 (11)
C (32)-C (31)-P (1)	118.9 (9)
C (33)-C (32)-C (31)	120.2 (13)
C (33)-C (32)-H (32A)	119.9
C (31)-C (32)-H (32A)	119.9
C (32)-C (33)-C (34)	119.7 (14)
C (32)-C (33)-H (33A)	120.1
C (34)-C (33)-H (33A)	120.2
C (35)-C (34)-C (33)	120.3 (14)
C (35)-C (34)-H (34A)	119.8
C (33)-C (34)-H (34A)	119.9
C (34)-C (35)-C (36)	121.1 (13)
C (34)-C (35)-H (35A)	119.5
C (36)-C (35)-H (35A)	119.4
C (31)-C (36)-C (35)	117.8 (13)
C (31)-C (36)-H (36A)	121.1
C (35)-C (36)-H (36A)	121.1
C (42)-C (41)-C (46)	122.2 (12)
C (42)-C (41)-P (2)	114.7 (10)
C (46)-C (41)-P (2)	122.7 (11)
C (43)-C (42)-C (41)	113.5 (13)
C (43)-C (42)-Rh (1)	120.8 (11)
C (41)-C (42)-Rh (1)	124.7 (9)
C (43)-C (42)-H (42)	93.3
C (41)-C (42)-H (42)	93.3
Rh (1)-C (42)-H (42)	93.4
C (42)-C (43)-C (44)	120.3 (15)
C (42)-C (43)-H (43A)	119.9
C (44)-C (43)-H (43A)	119.8
C (45)-C (44)-C (43)	124.9 (14)
C (45)-C (44)-H (44A)	117.5
C (43)-C (44)-H (44A)	117.5
C (46)-C (45)-C (44)	116.4 (16)
C (46)-C (45)-H (45A)	121.7
C (44)-C (45)-H (45A)	121.8
C (45)-C (46)-C (41)	122.3 (14)
C (45)-C (46)-H (46A)	118.9
C (41)-C (46)-H (46A)	118.8
C (52)-C (51)-C (56)	116.9 (13)
C (52)-C (51)-P (2)	123.6 (11)
C (56)-C (51)-P (2)	118.7 (11)
C (53)-C (52)-C (51)	121.5 (15)
C (53)-C (52)-H (52A)	119.2
C (51)-C (52)-H (52A)	119.3
C (52)-C (53)-C (54)	121.9 (17)
C (52)-C (53)-H (53A)	119.1
C (54)-C (53)-H (53A)	119.0
C (53)-C (54)-C (55)	118.7 (16)
C (53)-C (54)-H (54A)	120.6
C (55)-C (54)-H (54A)	120.6
C (54)-C (55)-C (56)	121.4 (16)
C (54)-C (55)-H (55A)	119.3

C(56)-C(55)-H(55A)	119.3
C(55)-C(56)-C(51)	119.5(15)
C(55)-C(56)-H(56A)	120.3
C(51)-C(56)-H(56A)	120.2
C(66)-C(61)-C(62)	115.7(15)
C(66)-C(61)-P(2)	121.2(12)
C(62)-C(61)-P(2)	123.2(12)
C(61)-C(62)-C(63)	120.1(17)
C(61)-C(62)-H(62A)	119.9
C(63)-C(62)-H(62A)	120.0
C(64)-C(63)-C(62)	124(2)
C(64)-C(63)-H(63A)	118.0
C(62)-C(63)-H(63A)	118.1
C(63)-C(64)-C(65)	115.3(19)
C(63)-C(64)-H(64A)	122.3
C(65)-C(64)-H(64A)	122.4
C(66)-C(65)-C(64)	121.6(16)
C(66)-C(65)-H(65A)	119.2
C(64)-C(65)-H(65A)	119.2
C(61)-C(66)-C(65)	123.3(16)
C(61)-C(66)-H(66A)	118.2
C(65)-C(66)-H(66A)	118.4
N(2)-C(82)-C(83)	127.4(17)
N(2)-C(82)-H(82B)	116.3
C(83)-C(82)-H(82B)	116.3
C(82)-C(83)-C(81)	116.3(19)
C(82)-C(83)-H(83A)	121.8
C(81)-C(83)-H(83A)	121.8
C(85)-C(84)-C(81)	118(2)
C(85)-C(84)-H(84A)	121.3
C(81)-C(84)-H(84A)	121.2
N(2)-C(85)-C(84)	127.4(18)
N(2)-C(85)-H(85A)	116.4
C(84)-C(85)-H(85A)	116.2
C(7)-C(2)-C(6)	120(3)
C(7)-C(2)-C(1)	109.8(19)
C(6)-C(2)-C(1)	105.6(16)
C(7)-C(2)-C(5)	97(3)
C(6)-C(2)-C(5)	125(2)
C(1)-C(2)-C(5)	95.7(16)
C(2)-C(6)-H(6A)	109.3
C(2)-C(6)-H(6B)	109.7
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(2)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(2)-C(5)-H(5A)	110.0
C(2)-C(5)-H(5B)	109.2
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(2)-C(5)-H(5C)	109.2
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(2)-C(7)-H(7A)	109.2
C(2)-C(7)-H(7B)	109.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.4
C(2)-C(7)-H(7C)	110.0
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.4
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	37(1)	41(1)	36(1)	-9(1)	1(1)	-4(1)
P(1)	36(2)	34(2)	40(2)	-6(2)	-2(2)	-5(2)
C(71)	46(10)	60(12)	72(11)	-19(9)	-6(8)	-8(9)
N(1)	56(8)	42(8)	38(7)	-9(6)	-9(6)	8(7)
O(1)	44(6)	43(7)	58(6)	-8(5)	-4(5)	5(5)
C(1)	49(11)	48(11)	49(9)	-6(8)	5(8)	17(9)
Rh(2)	34(1)	40(1)	42(1)	-6(1)	3(1)	-6(1)
P(2)	37(2)	41(2)	44(2)	-9(2)	0(2)	-6(2)
O(2)	40(6)	40(7)	67(7)	-11(6)	8(5)	-3(5)
C(72)	92(15)	76(14)	83(13)	-33(11)	12(11)	-31(12)
N(2)	45(8)	40(8)	66(8)	-3(7)	-4(7)	-10(7)
O(3)	64(7)	44(7)	43(6)	-2(5)	9(5)	-14(6)
C(73)	111(17)	56(13)	90(14)	-35(11)	-9(13)	-3(13)
C(3)	71(12)	85(15)	39(9)	-15(10)	2(8)	-15(11)
C(74)	97(15)	63(13)	80(13)	-35(11)	36(11)	-14(12)
O(4)	43(6)	46(7)	59(6)	9(5)	16(5)	-6(5)
C(4)	170(20)	112(18)	26(9)	3(11)	17(12)	-77(17)
C(75)	59(11)	74(13)	60(10)	-27(10)	7(9)	-7(10)
C(81)	93(19)	91(19)	180(30)	12(18)	-59(18)	-50(16)
C(8)	360(50)	270(40)	46(14)	-26(19)	50(20)	-100(40)
C(9)	150(30)	1300(200)	90(20)	-180(60)	70(20)	-370(70)
C(10)	1100(160)	90(20)	68(19)	30(17)	140(40)	-10(50)
C(11)	29(8)	38(9)	43(8)	-1(7)	-4(6)	-6(7)
C(12)	30(8)	60(11)	37(8)	-4(7)	1(6)	3(8)
C(13)	44(9)	57(11)	49(9)	5(8)	-15(7)	-14(8)
C(14)	54(11)	69(13)	48(9)	3(9)	-25(8)	4(10)
C(15)	53(11)	59(12)	55(10)	13(9)	-13(8)	-2(9)
C(16)	32(8)	56(11)	46(9)	-1(8)	-8(7)	-6(8)
C(21)	70(11)	32(9)	40(8)	-10(7)	4(8)	-6(8)
C(22)	40(9)	42(10)	72(10)	-2(8)	7(8)	-16(8)
C(23)	72(13)	69(14)	88(13)	-17(11)	8(10)	-40(12)
C(24)	99(15)	50(12)	57(10)	-8(9)	11(10)	-36(12)
C(25)	82(14)	46(12)	91(13)	-29(10)	23(11)	3(10)
C(26)	49(11)	63(13)	71(11)	-11(10)	7(9)	-15(9)
C(31)	35(8)	38(9)	49(8)	-18(7)	13(7)	-16(7)
C(32)	32(9)	60(11)	61(10)	-9(8)	-4(8)	-5(8)
C(33)	26(9)	65(12)	74(11)	-6(9)	1(8)	1(8)
C(34)	45(11)	70(13)	78(12)	-14(10)	19(10)	-2(9)
C(35)	63(12)	62(12)	49(9)	-5(8)	12(9)	-12(9)
C(36)	43(9)	58(11)	46(9)	-27(8)	13(7)	-12(8)
C(41)	32(8)	43(10)	40(8)	-4(7)	3(6)	-4(7)
C(42)	40(8)	47(10)	23(7)	2(7)	11(6)	-8(7)
C(43)	58(11)	88(14)	63(10)	-41(10)	-15(9)	-10(10)
C(44)	31(9)	150(20)	42(9)	-8(12)	-20(7)	6(12)
C(45)	69(12)	57(12)	56(10)	-23(9)	-31(9)	10(10)
C(46)	61(11)	46(11)	53(10)	-11(8)	11(9)	-2(9)
C(51)	42(9)	29(9)	56(9)	-18(7)	5(7)	5(7)
C(52)	43(10)	43(10)	62(10)	-4(8)	0(8)	4(8)
C(53)	62(12)	69(13)	98(14)	-23(12)	44(12)	3(10)
C(54)	92(16)	99(17)	55(12)	-23(11)	23(11)	11(13)
C(55)	104(17)	102(16)	43(10)	-30(10)	-2(11)	-3(13)
C(56)	59(11)	65(12)	56(10)	-10(9)	-3(9)	-21(9)
C(61)	45(10)	46(10)	64(10)	-6(9)	13(8)	-15(8)
C(62)	118(17)	52(13)	110(15)	-38(12)	52(13)	-20(12)
C(63)	200(30)	48(14)	140(20)	-34(14)	50(20)	-57(17)
C(64)	150(20)	39(13)	102(16)	-14(12)	20(15)	-4(13)
C(65)	52(11)	87(15)	68(11)	36(11)	-2(9)	-37(11)
C(66)	64(11)	37(10)	63(10)	-1(8)	-20(9)	-8(9)
C(82)	46(10)	45(11)	80(12)	-7(9)	1(9)	-3(9)
C(83)	35(11)	113(19)	118(17)	15(14)	-3(10)	-38(12)
C(84)	76(15)	86(17)	116(17)	-13(13)	-11(13)	-36(14)
C(85)	49(11)	93(15)	78(12)	-12(11)	-8(9)	-35(11)
C(2)	86(16)	49(13)	170(20)	-18(14)	31(15)	26(12)
C(6)	95(18)	72(17)	290(30)	-70(20)	-20(20)	34(14)

C(5)	200(40)	400(60)	210(40)	140(30)	-110(30)	-20(40)
C(7)	140(30)	170(30)	760(110)	70(50)	290(50)	70(30)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(71A)	5713	4772	3130	70
H(72A)	6131	6108	3510	96
H(73A)	4775	6748	4319	99
H(74A)	3082	6064	4731	93
H(75A)	2655	4817	4307	75
H(81A)	-1750	65	2752	147
H(8A)	2761	2551	6028	334
H(8B)	1412	2879	6141	334
H(8C)	2160	3369	5437	334
H(9A)	245	2415	5920	756
H(9B)	-88	2243	5112	756
H(9C)	398	3160	5172	756
H(10A)	1406	919	5826	648
H(10B)	2744	1143	5802	648
H(10C)	2176	952	5063	648
H(13A)	529	2814	1246	61
H(14A)	415	3750	65	71
H(15A)	1744	4824	-376	71
H(16A)	3368	4857	391	55
H(22A)	5983	5147	1216	62
H(23A)	6219	6646	997	89
H(24A)	4719	7663	1265	81
H(25A)	3010	7177	1922	87
H(26A)	2734	5606	2108	73
H(32A)	6390	3411	2570	62
H(33A)	8262	3058	2057	68
H(34A)	8458	2928	773	79
H(35A)	6796	3142	7	70
H(36A)	4901	3591	490	56
H(42)	5177	2768	3104	46
H(43A)	5541	3211	4197	78
H(44A)	6633	1945	4863	91
H(45A)	6451	537	4691	71
H(46A)	5248	373	3745	65
H(52A)	6076	1192	2229	61
H(53A)	7032	862	1174	92
H(54A)	6036	898	65	99
H(55A)	4038	1368	5	97
H(56A)	3007	1736	1064	71
H(62A)	4056	-134	2107	109
H(63A)	3555	-1587	2524	152
H(64A)	2276	-1981	3522	115
H(65A)	1557	-845	4191	89
H(66A)	2139	562	3845	67
H(82B)	-437	2123	3387	69
H(83A)	-1890	1170	3530	110
H(84A)	-236	131	1814	110
H(85A)	1152	1110	1796	87
H(6A)	452	6292	2723	225
H(6B)	699	5674	3538	225
H(6C)	-557	6208	3367	225
H(5A)	-287	4526	1730	446
H(5B)	-427	5584	1546	446
H(5C)	-1538	5042	1835	446
H(7A)	-1188	3997	3279	587
H(7B)	-2023	4831	2874	587
H(7C)	-1516	4809	3692	587

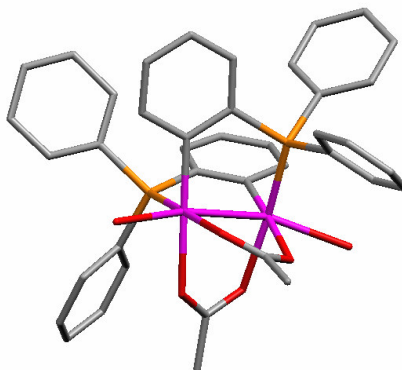
Tabla A8: Información estructural del compuesto 1/H₂O.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C80 H75 O12 P4 Rh4	
Formula weight	1763.92	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system, space group	Triclinic P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.5720(5) Å	alpha = 84.7790(12)
deg.	b = 13.8160(3) Å	beta = 89.3070(13)
deg.	c = 22.3950(6) Å	gamma = 80.1590(12)
deg.		
Volume	4120.3(2) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.422 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.553 mm ⁻¹	
F(000)	1782	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.98 to 59.71 deg.	
Limiting indices	-14<=h<=14, -9<=k<=13, -19<=l<=21	
Reflections collected / unique	9257 / 7408 [R(int) = 0.0953]	
Completeness to theta = 59.71	61.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7408 / 0 / 901	
Goodness-of-fit on F ²	0.982	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0726, wR2 = 0.1970	
R indices (all data)	R1 = 0.1513, wR2 = 0.2404	

Largest diff. peak and hole 1.153 and -1.228 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for shelxl.
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	1973(1)	6817(1)	1974(1)	44(1)
P(1)	2701(4)	5462(4)	1600(3)	51(2)
O(1)	2335(11)	6269(9)	2893(5)	44(4)
C(1)	3250(20)	6137(16)	3085(11)	54(7)
Rh(2)	3638(1)	7360(1)	1964(1)	43(1)
P(2)	3163(4)	8340(4)	1156(2)	48(2)
O(2)	3959(10)	6385(9)	2771(6)	45(4)
C(2)	3409(17)	5627(17)	3697(10)	84(8)
Rh(3)	2987(1)	3125(1)	6531(1)	42(1)
P(3)	2822(4)	3242(4)	5547(2)	46(2)
O(3)	1390(10)	8169(9)	2351(7)	54(4)
C(3)	2000(20)	8639(16)	2590(9)	54(7)
Rh(4)	1389(1)	2462(1)	6599(1)	44(1)
P(4)	2273(4)	1003(4)	6850(3)	53(2)
O(4)	2941(11)	8428(9)	2553(6)	51(4)
C(4)	1568(18)	9550(16)	2904(11)	89(9)
O(5)	499(9)	6229(9)	2259(6)	57(4)
O(6)	5063(10)	7992(9)	2198(6)	60(4)
O(7)	2998(11)	2992(9)	7506(6)	47(4)
O(8)	1374(10)	2892(9)	7521(6)	53(4)
O(9)	632(10)	3933(10)	6393(6)	49(4)
O(10)	2044(11)	4513(9)	6613(6)	48(4)
O(11)	4204(10)	4133(9)	6657(6)	55(4)
C(11)	3909(15)	5549(14)	1310(9)	44(6)
C(12)	4341(13)	6374(14)	1448(8)	33(5)
O(12)	-301(9)	2305(10)	6701(6)	61(4)
C(13)	5255(18)	6403(14)	1233(9)	58(7)
C(14)	5774(17)	5722(19)	905(11)	75(8)
C(15)	5375(18)	4935(18)	720(11)	74(8)
C(21)	2141(16)	5060(16)	954(14)	53(7)
C(22)	2139(18)	5487(18)	417(13)	66(8)
C(23)	1730(20)	5190(20)	-66(13)	88(10)
C(24)	1250(30)	4440(30)	-15(15)	108(12)
C(25)	1100(30)	4000(20)	520(20)	132(14)
C(26)	1540(20)	4350(20)	1028(12)	101(10)
C(31)	2940(20)	4480(20)	2141(13)	73(9)
C(32)	2140(40)	4248(19)	2453(15)	130(20)
C(33)	2170(20)	3530(30)	2859(19)	130(17)
C(34)	3110(30)	2914(18)	3080(12)	111(14)
C(35)	3940(20)	3100(20)	2781(13)	94(10)
C(36)	3850(20)	3880(20)	2314(13)	86(9)
C(41)	2016(16)	8063(18)	822(11)	54(7)
C(42)	1538(17)	7410(15)	1172(9)	41(6)
C(43)	647(19)	7273(16)	915(11)	59(7)
C(44)	243(19)	7755(19)	398(12)	65(7)
C(45)	770(20)	8400(20)	91(12)	85(8)
C(46)	1640(20)	8560(18)	305(13)	80(8)
C(51)	3999(18)	8355(17)	561(10)	57(7)
C(52)	4010(20)	7824(18)	72(12)	89(9)
C(53)	4770(30)	7790(20)	-350(13)	107(11)
C(54)	5560(20)	8300(30)	-303(18)	120(13)
C(55)	5560(30)	8800(30)	170(17)	133(15)
C(56)	4850(30)	8780(20)	580(14)	125(13)
C(61)	2850(20)	9631(16)	1289(10)	63(8)
C(62)	3530(20)	9964(17)	1648(12)	83(10)
C(63)	3440(30)	10890(30)	1823(14)	121(13)

C(64)	2610(30)	11450(20)	1675(16)	119(13)
C(65)	1880(30)	11150(30)	1346(18)	146(15)
C(66)	2000(20)	10250(20)	1140(15)	140(16)
C(100)	1096(18)	4645(16)	6486(9)	47(6)
C(101)	4473(19)	4879(16)	930(11)	75(8)
C(102)	2220(20)	694(15)	7634(12)	75(8)
C(103)	1250(20)	806(17)	7946(14)	82(8)
C(104)	1270(30)	550(20)	8596(16)	124(15)
C(105)	2090(40)	200(40)	8940(20)	190(20)
C(106)	2990(30)	150(20)	8660(17)	126(14)
C(107)	3080(20)	340(16)	8015(14)	78(8)
C(108)	1931(17)	-82(15)	6551(11)	50(6)
C(109)	1260(20)	-592(17)	6828(13)	79(8)
C(110)	970(20)	-1419(19)	6597(14)	94(10)
C(111)	1290(20)	-1640(20)	6020(18)	102(11)
C(112)	1950(20)	-1149(19)	5734(13)	80(10)
C(113)	2288(17)	-309(17)	6002(13)	81(8)
C(114)	3594(17)	927(16)	6658(9)	57(7)
C(115)	4280(20)	41(16)	6678(11)	80(9)
C(116)	5280(20)	40(20)	6559(12)	74(8)
C(117)	5616(18)	900(20)	6430(11)	79(9)
C(118)	4946(18)	1799(17)	6376(9)	65(7)
C(119)	3885(13)	1835(14)	6517(8)	27(5)
C(120)	1371(17)	2121(16)	5759(11)	56(7)
C(121)	668(14)	1538(14)	5588(10)	45(6)
C(122)	623(17)	1382(15)	4992(13)	63(7)
C(123)	2332(16)	4520(14)	5235(9)	42(6)
C(124)	1858(18)	2313(16)	4714(11)	70(7)
C(125)	1943(18)	2495(14)	5306(11)	53(7)
C(126)	3897(16)	2882(17)	5083(9)	47(6)
C(127)	4260(19)	1865(18)	5039(10)	77(8)
C(128)	5063(19)	1556(19)	4660(12)	68(7)
C(129)	5469(18)	2250(20)	4293(11)	74(8)
C(130)	5139(19)	3270(20)	4356(12)	87(8)
C(131)	4356(16)	3565(18)	4739(12)	64(8)
C(132)	1200(20)	1756(18)	4551(10)	71(8)
C(133)	2811(17)	5289(18)	5393(10)	67(7)
C(134)	2410(20)	6253(17)	5171(12)	71(8)
C(135)	1570(20)	6470(20)	4863(13)	90(10)
C(136)	1115(17)	5750(20)	4701(11)	71(8)
C(137)	1480(18)	4765(19)	4896(11)	70(7)
C(138)	512(16)	5670(14)	6461(10)	72(8)
C(139)	2167(18)	2959(14)	7802(11)	46(6)
C(140)	2149(16)	3082(16)	8447(10)	72(8)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	1.96(2)
Rh(1)-O(3)	2.142(12)
Rh(1)-O(1)	2.159(13)
Rh(1)-P(1)	2.195(5)
Rh(1)-O(5)	2.345(12)
Rh(1)-Rh(2)	2.499(2)
P(1)-C(31)	1.72(3)
P(1)-C(11)	1.77(2)
P(1)-C(21)	1.81(2)
O(1)-C(1)	1.30(2)
C(1)-O(2)	1.26(3)
C(1)-C(2)	1.48(3)
Rh(2)-C(12)	1.978(16)
Rh(2)-O(2)	2.155(14)
Rh(2)-O(4)	2.159(12)
Rh(2)-P(2)	2.193(6)
Rh(2)-O(6)	2.337(12)
P(2)-C(51)	1.74(2)
P(2)-C(61)	1.81(2)

P(2)-C(41)	1.85(2)
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
Rh(3)-C(119)	1.982(16)
Rh(3)-O(10)	2.138(12)
Rh(3)-O(7)	2.176(13)
Rh(3)-P(3)	2.205(6)
Rh(3)-O(11)	2.370(12)
Rh(3)-Rh(4)	2.493(2)
P(3)-C(126)	1.81(2)
P(3)-C(125)	1.82(2)
P(3)-C(123)	1.85(2)
O(3)-C(3)	1.28(3)
C(3)-O(4)	1.27(2)
C(3)-C(4)	1.52(2)
Rh(4)-C(120)	1.98(2)
Rh(4)-O(9)	2.127(12)
Rh(4)-P(4)	2.191(6)
Rh(4)-O(8)	2.200(13)
Rh(4)-O(12)	2.346(13)
P(4)-C(102)	1.77(3)
P(4)-C(108)	1.83(2)
P(4)-C(114)	1.83(2)
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
O(5)-H(5A)	0.8200
O(6)-H(6A)	0.8200
O(7)-C(139)	1.31(2)
O(8)-C(139)	1.27(2)
O(9)-C(100)	1.29(2)
O(10)-C(100)	1.30(2)
O(11)-H(11A)	0.8200
C(11)-C(12)	1.43(2)
C(11)-C(101)	1.43(3)
C(12)-C(13)	1.33(3)
O(12)-H(12A)	0.8200
C(13)-C(14)	1.35(2)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.39(3)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(101)	1.32(3)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(21)-C(22)	1.29(3)
C(21)-C(26)	1.37(3)
C(22)-C(23)	1.35(3)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.31(4)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.32(4)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.44(4)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(26)-H(26A)	0.9300
C(31)-C(32)	1.35(4)
C(31)-C(36)	1.41(3)
C(32)-C(33)	1.28(4)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(33)-C(34)	1.48(4)
C(33)-H(33A)	0.9300
C(34)-C(35)	1.36(4)
C(34)-H(34A)	0.9300
C(35)-C(36)	1.43(3)
C(35)-H(35A)	0.9300
C(36)-H(36A)	0.9300
C(41)-C(46)	1.35(3)
C(41)-C(42)	1.38(3)

C(42)-C(43)	1.39(3)
C(43)-C(44)	1.35(3)
C(43)-H(43A)	0.9300
C(44)-C(45)	1.37(3)
C(44)-H(44A)	0.9300
C(45)-C(46)	1.34(3)
C(45)-H(45A)	0.9300
C(46)-H(46A)	0.9300
C(51)-C(52)	1.37(3)
C(51)-C(56)	1.39(4)
C(52)-C(53)	1.40(4)
C(52)-H(52A)	0.9300
C(53)-C(54)	1.39(4)
C(53)-H(53A)	0.9300
C(54)-C(55)	1.32(4)
C(54)-H(54A)	0.9300
C(55)-C(56)	1.32(4)
C(55)-H(55A)	0.9300
C(56)-H(56A)	0.9300
C(61)-C(66)	1.34(3)
C(61)-C(62)	1.39(3)
C(62)-C(63)	1.35(3)
C(62)-H(62A)	0.9300
C(63)-C(64)	1.27(4)
C(63)-H(63A)	0.9300
C(64)-C(65)	1.38(4)
C(64)-H(64A)	0.9300
C(65)-C(66)	1.36(4)
C(65)-H(65A)	0.9300
C(66)-H(66A)	0.9300
C(100)-C(138)	1.50(2)
C(101)-H(10A)	0.9300
C(102)-C(107)	1.44(3)
C(102)-C(103)	1.48(3)
C(103)-C(104)	1.47(4)
C(103)-H(10B)	0.9300
C(104)-C(105)	1.36(5)
C(104)-H(10C)	0.9300
C(105)-C(106)	1.36(5)
C(105)-H(10D)	0.9300
C(106)-C(107)	1.45(4)
C(106)-H(10E)	0.9300
C(107)-H(10F)	0.9300
C(108)-C(109)	1.35(3)
C(108)-C(113)	1.36(3)
C(109)-C(110)	1.42(3)
C(109)-H(10G)	0.9300
C(110)-C(111)	1.41(4)
C(110)-H(11B)	0.9700
C(110)-H(11C)	0.9700
C(111)-C(112)	1.33(4)
C(111)-H(11D)	0.9300
C(112)-C(113)	1.50(3)
C(112)-H(11E)	0.9300
C(113)-H(11F)	0.9700
C(113)-H(11G)	0.9700
C(114)-C(119)	1.39(3)
C(114)-C(115)	1.41(3)
C(115)-C(116)	1.38(3)
C(115)-H(11H)	0.9700
C(115)-H(11I)	0.9700
C(116)-C(117)	1.36(3)
C(116)-H(11J)	0.9300
C(117)-C(118)	1.40(3)
C(117)-H(11K)	0.9300
C(118)-C(119)	1.46(3)
C(118)-H(11L)	0.9300
C(120)-C(125)	1.38(3)

C(120)-C(121)	1.43(3)
C(121)-C(122)	1.38(3)
C(121)-H(12B)	0.9300
C(122)-C(132)	1.37(3)
C(122)-H(12C)	0.9300
C(123)-C(137)	1.37(3)
C(123)-C(133)	1.41(3)
C(124)-C(132)	1.34(3)
C(124)-C(125)	1.38(3)
C(124)-H(12D)	0.9300
C(126)-C(131)	1.39(3)
C(126)-C(127)	1.42(3)
C(127)-C(128)	1.41(3)
C(127)-H(12E)	0.9300
C(128)-C(129)	1.39(3)
C(128)-H(12F)	0.9300
C(129)-C(130)	1.42(3)
C(129)-H(12G)	0.9300
C(130)-C(131)	1.39(3)
C(130)-H(13B)	0.9300
C(131)-H(13C)	0.9300
C(132)-H(13D)	0.9300
C(133)-C(134)	1.40(3)
C(133)-H(13E)	0.9300
C(134)-C(135)	1.31(3)
C(134)-H(13F)	0.9300
C(135)-C(136)	1.35(3)
C(135)-H(13G)	0.9300
C(136)-C(137)	1.39(3)
C(136)-H(13H)	0.9300
C(137)-H(13I)	0.9300
C(138)-H(13J)	0.9600
C(138)-H(13K)	0.9600
C(138)-H(13L)	0.9600
C(139)-C(140)	1.47(3)
C(140)-H(14B)	0.9600
C(140)-H(14C)	0.9600
C(140)-H(14D)	0.9600
C(42)-Rh(1)-O(3)	90.7(6)
C(42)-Rh(1)-O(1)	174.3(6)
O(3)-Rh(1)-O(1)	84.2(5)
C(42)-Rh(1)-P(1)	90.7(5)
O(3)-Rh(1)-P(1)	175.0(4)
O(1)-Rh(1)-P(1)	94.6(3)
C(42)-Rh(1)-O(5)	97.6(8)
O(3)-Rh(1)-O(5)	89.0(5)
O(1)-Rh(1)-O(5)	79.8(5)
P(1)-Rh(1)-O(5)	95.6(3)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.2(7)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	86.9(4)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	85.1(4)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	88.15(17)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	164.6(3)
C(31)-P(1)-C(11)	102.7(12)
C(31)-P(1)-C(21)	108.7(13)
C(11)-P(1)-C(21)	99.9(10)
C(31)-P(1)-Rh(1)	112.0(9)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.8(6)
C(21)-P(1)-Rh(1)	119.0(7)
C(1)-O(1)-Rh(1)	120.7(15)
O(2)-C(1)-O(1)	123(2)
O(2)-C(1)-C(2)	122(2)
O(1)-C(1)-C(2)	115(2)
C(12)-Rh(2)-O(2)	93.0(6)
C(12)-Rh(2)-O(4)	177.1(7)
O(2)-Rh(2)-O(4)	85.3(5)
C(12)-Rh(2)-P(2)	89.0(6)

O(2)-Rh(2)-P(2)	174.6(4)
O(4)-Rh(2)-P(2)	92.8(4)
C(12)-Rh(2)-O(6)	95.4(6)
O(2)-Rh(2)-O(6)	85.9(5)
O(4)-Rh(2)-O(6)	82.0(5)
P(2)-Rh(2)-O(6)	98.9(4)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	97.6(6)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.2(4)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	84.8(4)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	88.56(16)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	165.2(3)
C(51)-P(2)-C(61)	102.7(12)
C(51)-P(2)-C(41)	104.4(12)
C(61)-P(2)-C(41)	104.5(11)
C(51)-P(2)-Rh(2)	117.9(7)
C(61)-P(2)-Rh(2)	113.7(8)
C(41)-P(2)-Rh(2)	112.2(9)
C(1)-O(2)-Rh(2)	119.7(13)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(119)-Rh(3)-O(10)	175.8(6)
C(119)-Rh(3)-O(7)	91.1(6)
O(10)-Rh(3)-O(7)	84.8(5)
C(119)-Rh(3)-P(3)	90.9(5)
O(10)-Rh(3)-P(3)	93.3(4)
O(7)-Rh(3)-P(3)	174.4(4)
C(119)-Rh(3)-O(11)	99.0(6)
O(10)-Rh(3)-O(11)	79.5(5)
O(7)-Rh(3)-O(11)	82.7(5)
P(3)-Rh(3)-O(11)	102.1(4)
C(119)-Rh(3)-Rh(4)	96.6(6)
O(10)-Rh(3)-Rh(4)	84.2(4)
O(7)-Rh(3)-Rh(4)	86.9(4)
P(3)-Rh(3)-Rh(4)	87.71(16)
O(11)-Rh(3)-Rh(4)	161.4(3)
C(126)-P(3)-C(125)	102.2(10)
C(126)-P(3)-C(123)	103.2(10)
C(125)-P(3)-C(123)	105.5(10)
C(126)-P(3)-Rh(3)	120.0(7)
C(125)-P(3)-Rh(3)	112.4(9)
C(123)-P(3)-Rh(3)	112.2(6)
C(3)-O(3)-Rh(1)	119.0(12)
O(4)-C(3)-O(3)	124.1(18)
O(4)-C(3)-C(4)	117(2)
O(3)-C(3)-C(4)	118(2)
C(120)-Rh(4)-O(9)	94.0(7)
C(120)-Rh(4)-P(4)	89.1(6)
O(9)-Rh(4)-P(4)	174.8(4)
C(120)-Rh(4)-O(8)	177.9(7)
O(9)-Rh(4)-O(8)	83.9(5)
P(4)-Rh(4)-O(8)	93.0(4)
C(120)-Rh(4)-O(12)	90.1(8)
O(9)-Rh(4)-O(12)	77.1(5)
P(4)-Rh(4)-O(12)	107.0(4)
O(8)-Rh(4)-O(12)	89.2(5)
C(120)-Rh(4)-Rh(3)	96.7(8)
O(9)-Rh(4)-Rh(3)	87.6(4)
P(4)-Rh(4)-Rh(3)	87.92(17)
O(8)-Rh(4)-Rh(3)	83.5(4)
O(12)-Rh(4)-Rh(3)	163.7(3)
C(102)-P(4)-C(108)	102.1(11)
C(102)-P(4)-C(114)	106.5(13)
C(108)-P(4)-C(114)	103.6(10)

C(102)-P(4)-Rh(4)	110.9(8)
C(108)-P(4)-Rh(4)	119.5(7)
C(114)-P(4)-Rh(4)	112.9(8)
C(3)-O(4)-Rh(2)	120.9(13)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
Rh(1)-O(5)-H(5A)	109.5
Rh(2)-O(6)-H(6A)	109.5
C(139)-O(7)-Rh(3)	120.1(13)
C(139)-O(8)-Rh(4)	122.8(14)
C(100)-O(9)-Rh(4)	118.2(12)
C(100)-O(10)-Rh(3)	121.1(12)
Rh(3)-O(11)-H(11A)	109.5
C(12)-C(11)-C(101)	117.1(19)
C(12)-C(11)-P(1)	117.4(13)
C(101)-C(11)-P(1)	125.4(16)
C(13)-C(12)-C(11)	115.7(16)
C(13)-C(12)-Rh(2)	123.0(15)
C(11)-C(12)-Rh(2)	121.2(13)
Rh(4)-O(12)-H(12A)	109.5
C(12)-C(13)-C(14)	125(2)
C(12)-C(13)-H(13A)	117.7
C(14)-C(13)-H(13A)	117.7
C(13)-C(14)-C(15)	123(2)
C(13)-C(14)-H(14A)	118.6
C(15)-C(14)-H(14A)	118.6
C(101)-C(15)-C(14)	114(2)
C(101)-C(15)-H(15A)	123.0
C(14)-C(15)-H(15A)	123.0
C(22)-C(21)-C(26)	114(2)
C(22)-C(21)-P(1)	125(2)
C(26)-C(21)-P(1)	120(2)
C(21)-C(22)-C(23)	125(3)
C(21)-C(22)-H(22A)	117.6
C(23)-C(22)-H(22A)	117.6
C(24)-C(23)-C(22)	121(3)
C(24)-C(23)-H(23A)	119.3
C(22)-C(23)-H(23A)	119.3
C(23)-C(24)-C(25)	120(3)
C(23)-C(24)-H(24A)	120.2
C(25)-C(24)-H(24A)	120.2
C(24)-C(25)-C(26)	117(3)
C(24)-C(25)-H(25A)	121.3
C(26)-C(25)-H(25A)	121.3
C(21)-C(26)-C(25)	122(3)
C(21)-C(26)-H(26A)	119.2
C(25)-C(26)-H(26A)	119.2
C(32)-C(31)-C(36)	114(3)
C(32)-C(31)-P(1)	116(3)
C(36)-C(31)-P(1)	130(3)
C(33)-C(32)-C(31)	126(4)
C(33)-C(32)-H(32A)	117.2
C(31)-C(32)-H(32A)	117.3
C(32)-C(33)-C(34)	123(4)
C(32)-C(33)-H(33A)	118.8
C(34)-C(33)-H(33A)	118.6
C(35)-C(34)-C(33)	115(3)
C(35)-C(34)-H(34A)	122.3
C(33)-C(34)-H(34A)	122.6
C(34)-C(35)-C(36)	119(3)
C(34)-C(35)-H(35A)	120.6
C(36)-C(35)-H(35A)	120.4
C(31)-C(36)-C(35)	124(3)
C(31)-C(36)-H(36A)	118.2

C(35)-C(36)-H(36A)	118.3
C(46)-C(41)-C(42)	124(2)
C(46)-C(41)-P(2)	121(2)
C(42)-C(41)-P(2)	115.0(19)
C(41)-C(42)-C(43)	113(2)
C(41)-C(42)-Rh(1)	124.8(19)
C(43)-C(42)-Rh(1)	122.4(19)
C(44)-C(43)-C(42)	125(2)
C(44)-C(43)-H(43A)	117.4
C(42)-C(43)-H(43A)	117.4
C(43)-C(44)-C(45)	117(3)
C(43)-C(44)-H(44A)	121.3
C(45)-C(44)-H(44A)	121.3
C(46)-C(45)-C(44)	121(3)
C(46)-C(45)-H(45A)	119.5
C(44)-C(45)-H(45A)	119.5
C(45)-C(46)-C(41)	120(3)
C(45)-C(46)-H(46A)	120.1
C(41)-C(46)-H(46A)	120.1
C(52)-C(51)-C(56)	111(2)
C(52)-C(51)-P(2)	125(2)
C(56)-C(51)-P(2)	123(2)
C(51)-C(52)-C(53)	122(3)
C(51)-C(52)-H(52A)	119.1
C(53)-C(52)-H(52A)	119.1
C(54)-C(53)-C(52)	122(3)
C(54)-C(53)-H(53A)	119.2
C(52)-C(53)-H(53A)	119.2
C(55)-C(54)-C(53)	117(3)
C(55)-C(54)-H(54A)	121.7
C(53)-C(54)-H(54A)	121.7
C(54)-C(55)-C(56)	120(3)
C(54)-C(55)-H(55A)	119.8
C(56)-C(55)-H(55A)	119.8
C(55)-C(56)-C(51)	128(3)
C(55)-C(56)-H(56A)	115.9
C(51)-C(56)-H(56A)	116.0
C(66)-C(61)-C(62)	118(2)
C(66)-C(61)-P(2)	127(2)
C(62)-C(61)-P(2)	115.1(19)
C(63)-C(62)-C(61)	125(3)
C(63)-C(62)-H(62A)	117.4
C(61)-C(62)-H(62A)	117.4
C(64)-C(63)-C(62)	115(3)
C(64)-C(63)-H(63A)	122.5
C(62)-C(63)-H(63A)	122.6
C(63)-C(64)-C(65)	123(3)
C(63)-C(64)-H(64A)	118.4
C(65)-C(64)-H(64A)	118.4
C(66)-C(65)-C(64)	122(3)
C(66)-C(65)-H(65A)	119.1
C(64)-C(65)-H(65A)	119.2
C(61)-C(66)-C(65)	117(3)
C(61)-C(66)-H(66A)	121.5
C(65)-C(66)-H(66A)	121.6
O(9)-C(100)-O(10)	123.1(18)
O(9)-C(100)-C(138)	119(2)
O(10)-C(100)-C(138)	118(2)
C(15)-C(101)-C(11)	126(2)
C(15)-C(101)-H(10A)	117.2
C(11)-C(101)-H(10A)	117.2
C(107)-C(102)-C(103)	115(2)
C(107)-C(102)-P(4)	125(3)
C(103)-C(102)-P(4)	120(2)
C(104)-C(103)-C(102)	117(3)
C(104)-C(103)-H(10B)	121.6
C(102)-C(103)-H(10B)	121.4
C(105)-C(104)-C(103)	127(4)

C(105)-C(104)-H(10C)	116.7
C(103)-C(104)-H(10C)	116.7
C(104)-C(105)-C(106)	116(5)
C(104)-C(105)-H(10D)	121.9
C(106)-C(105)-H(10D)	122.0
C(105)-C(106)-C(107)	123(4)
C(105)-C(106)-H(10E)	118.4
C(107)-C(106)-H(10E)	118.6
C(102)-C(107)-C(106)	122(3)
C(102)-C(107)-H(10F)	119.0
C(106)-C(107)-H(10F)	119.1
C(109)-C(108)-C(113)	120(2)
C(109)-C(108)-P(4)	122.0(19)
C(113)-C(108)-P(4)	118(2)
C(108)-C(109)-C(110)	123(3)
C(108)-C(109)-H(10G)	118.5
C(110)-C(109)-H(10G)	118.5
C(111)-C(110)-C(109)	118(3)
C(111)-C(110)-H(11B)	107.8
C(109)-C(110)-H(11B)	107.8
C(111)-C(110)-H(11C)	107.8
C(109)-C(110)-H(11C)	107.8
H(11B)-C(110)-H(11C)	107.2
C(112)-C(111)-C(110)	120(3)
C(112)-C(111)-H(11D)	120.1
C(110)-C(111)-H(11D)	120.0
C(111)-C(112)-C(113)	121(3)
C(111)-C(112)-H(11E)	119.6
C(113)-C(112)-H(11E)	119.6
C(108)-C(113)-C(112)	118(2)
C(108)-C(113)-H(11F)	107.8
C(112)-C(113)-H(11F)	107.8
C(108)-C(113)-H(11G)	107.8
C(112)-C(113)-H(11G)	107.8
H(11F)-C(113)-H(11G)	107.1
C(119)-C(114)-C(115)	122(2)
C(119)-C(114)-P(4)	114.1(15)
C(115)-C(114)-P(4)	124(2)
C(116)-C(115)-C(114)	121(2)
C(116)-C(115)-H(11H)	107.0
C(114)-C(115)-H(11H)	107.0
C(116)-C(115)-H(11I)	107.0
C(114)-C(115)-H(11I)	107.0
H(11H)-C(115)-H(11I)	106.7
C(117)-C(116)-C(115)	120(2)
C(117)-C(116)-H(11J)	120.1
C(115)-C(116)-H(11J)	120.1
C(116)-C(117)-C(118)	121(2)
C(116)-C(117)-H(11K)	119.7
C(118)-C(117)-H(11K)	119.7
C(117)-C(118)-C(119)	121(2)
C(117)-C(118)-H(11L)	119.5
C(119)-C(118)-H(11L)	119.5
C(114)-C(119)-C(118)	115.4(17)
C(114)-C(119)-Rh(3)	124.6(15)
C(118)-C(119)-Rh(3)	120.0(15)
C(125)-C(120)-C(121)	117(2)
C(125)-C(120)-Rh(4)	123.6(17)
C(121)-C(120)-Rh(4)	119.2(19)
C(122)-C(121)-C(120)	118(2)
C(122)-C(121)-H(12B)	121.2
C(120)-C(121)-H(12B)	121.2
C(132)-C(122)-C(121)	124(2)
C(132)-C(122)-H(12C)	117.8
C(121)-C(122)-H(12C)	117.8
C(137)-C(123)-C(133)	118(2)
C(137)-C(123)-P(3)	123.1(19)

C(133)-C(123)-P(3)	118.6(18)
C(132)-C(124)-C(125)	121(2)
C(132)-C(124)-H(12D)	119.7
C(125)-C(124)-H(12D)	119.7
C(124)-C(125)-C(120)	123(2)
C(124)-C(125)-P(3)	122(2)
C(120)-C(125)-P(3)	115.2(16)
C(131)-C(126)-C(127)	118(2)
C(131)-C(126)-P(3)	122.4(17)
C(127)-C(126)-P(3)	119(2)
C(128)-C(127)-C(126)	121(2)
C(128)-C(127)-H(12E)	119.5
C(126)-C(127)-H(12E)	119.5
C(129)-C(128)-C(127)	120(2)
C(129)-C(128)-H(12F)	120.1
C(127)-C(128)-H(12F)	120.2
C(128)-C(129)-C(130)	119(2)
C(128)-C(129)-H(12G)	120.4
C(130)-C(129)-H(12G)	120.4
C(131)-C(130)-C(129)	120(3)
C(131)-C(130)-H(13B)	119.8
C(129)-C(130)-H(13B)	119.8
C(126)-C(131)-C(130)	121(2)
C(126)-C(131)-H(13C)	119.4
C(130)-C(131)-H(13C)	119.4
C(124)-C(132)-C(122)	118(2)
C(124)-C(132)-H(13D)	121.1
C(122)-C(132)-H(13D)	121.1
C(134)-C(133)-C(123)	118(2)
C(134)-C(133)-H(13E)	121.1
C(123)-C(133)-H(13E)	121.1
C(135)-C(134)-C(133)	123(2)
C(135)-C(134)-H(13F)	118.5
C(133)-C(134)-H(13F)	118.5
C(134)-C(135)-C(136)	120(3)
C(134)-C(135)-H(13G)	120.2
C(136)-C(135)-H(13G)	120.2
C(135)-C(136)-C(137)	121(2)
C(135)-C(136)-H(13H)	119.7
C(137)-C(136)-H(13H)	119.7
C(123)-C(137)-C(136)	121(2)
C(123)-C(137)-H(13I)	119.7
C(136)-C(137)-H(13I)	119.7
C(100)-C(138)-H(13J)	109.5
C(100)-C(138)-H(13K)	109.5
H(13J)-C(138)-H(13K)	109.5
C(100)-C(138)-H(13L)	109.5
H(13J)-C(138)-H(13L)	109.5
H(13K)-C(138)-H(13L)	109.5
O(8)-C(139)-O(7)	120(2)
O(8)-C(139)-C(140)	121(2)
O(7)-C(139)-C(140)	119.0(19)
C(139)-C(140)-H(14B)	109.5
C(139)-C(140)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(140)-H(14C)	109.5
C(139)-C(140)-H(14D)	109.5
H(14B)-C(140)-H(14D)	109.5
H(14C)-C(140)-H(14D)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	40(1)	42(1)	50(1)	-11(1)	1(1)	-2(1)
P(1)	54(4)	44(4)	53(4)	-11(3)	1(3)	-2(3)
O(1)	49(10)	48(9)	31(9)	-6(7)	5(8)	2(8)
C(1)	60(20)	50(16)	43(19)	-7(13)	-11(16)	22(15)
Rh(2)	43(1)	43(1)	41(1)	-9(1)	1(1)	-4(1)
P(2)	52(4)	53(4)	41(4)	2(3)	0(3)	-14(3)
O(2)	39(9)	54(9)	41(10)	6(7)	6(8)	-8(8)
C(2)	80(20)	100(20)	52(19)	37(15)	-21(15)	11(16)
Rh(3)	40(1)	41(1)	46(1)	-14(1)	-3(1)	-2(1)
P(3)	48(4)	47(4)	43(4)	-9(3)	-3(3)	-2(3)
O(3)	28(9)	52(9)	81(12)	-23(8)	-9(8)	0(7)
C(3)	51(18)	63(17)	38(16)	-2(12)	25(13)	16(15)
Rh(4)	42(1)	40(1)	49(1)	-13(1)	-1(1)	-5(1)
P(4)	61(4)	43(4)	57(5)	-19(3)	-1(3)	-8(3)
O(4)	55(11)	45(9)	55(11)	-23(7)	10(8)	-5(8)
C(4)	90(20)	83(18)	100(20)	-62(17)	14(17)	-9(16)
O(5)	32(8)	40(8)	99(12)	-10(8)	18(8)	-6(7)
O(6)	47(9)	60(9)	76(12)	-16(8)	-16(8)	-16(8)
O(7)	56(11)	52(9)	31(9)	-12(7)	-2(8)	0(8)
O(8)	40(9)	58(9)	61(11)	-13(8)	-1(8)	-3(8)
O(9)	45(9)	43(9)	56(10)	-15(7)	2(8)	2(8)
O(10)	47(10)	39(9)	61(11)	-18(7)	-1(8)	-8(8)
O(11)	49(9)	55(9)	61(11)	-1(7)	4(8)	-16(7)
C(11)	54(15)	36(13)	40(15)	-18(11)	-13(11)	2(12)
C(12)	8(11)	54(14)	33(14)	-10(10)	32(10)	8(11)
O(12)	45(9)	89(11)	58(11)	-29(8)	8(8)	-30(8)
C(13)	73(19)	46(14)	54(17)	-21(12)	26(14)	-1(14)
C(14)	47(16)	100(20)	80(20)	-30(17)	11(14)	-2(16)
C(15)	36(16)	79(19)	100(20)	-26(16)	33(15)	5(15)
C(21)	40(15)	34(15)	90(30)	-16(15)	9(15)	-14(12)
C(22)	100(20)	72(18)	27(17)	-20(16)	6(16)	-21(16)
C(23)	120(30)	60(20)	90(30)	-28(18)	0(20)	-10(18)
C(24)	160(30)	80(30)	70(30)	-10(20)	-30(20)	30(20)
C(25)	200(40)	80(20)	140(30)	10(20)	-70(30)	-90(20)
C(26)	130(30)	110(20)	50(20)	-2(18)	-16(19)	-10(20)
C(31)	70(20)	60(20)	90(20)	-16(18)	23(18)	-17(18)
C(32)	280(60)	0(15)	110(30)	26(16)	-80(40)	0(20)
C(33)	51(19)	110(30)	230(50)	-130(30)	10(20)	50(20)
C(34)	230(40)	51(18)	60(20)	-4(14)	100(30)	-50(30)
C(35)	120(30)	80(20)	60(20)	31(17)	0(20)	19(19)
C(36)	70(20)	90(20)	100(30)	-20(20)	11(17)	1(18)
C(41)	53(16)	60(17)	40(17)	8(13)	-20(14)	13(14)
C(42)	53(16)	40(14)	30(15)	-4(11)	12(13)	-10(12)
C(43)	80(20)	62(16)	35(18)	0(14)	4(15)	-25(15)
C(44)	80(20)	77(18)	35(18)	-10(14)	-8(17)	-7(17)
C(45)	90(20)	90(20)	70(20)	29(17)	-10(20)	-31(19)
C(46)	80(20)	72(19)	90(30)	6(18)	-11(18)	-37(17)
C(51)	52(17)	71(17)	43(18)	13(13)	8(14)	-1(14)
C(52)	110(20)	100(20)	70(20)	-42(18)	18(19)	-20(18)
C(53)	150(30)	90(20)	70(20)	-37(18)	20(20)	40(20)
C(54)	70(20)	130(30)	150(40)	30(30)	40(20)	-30(20)
C(55)	140(30)	180(40)	110(30)	-70(30)	40(30)	-90(30)
C(56)	140(30)	160(30)	80(30)	-10(20)	80(20)	-40(30)
C(61)	110(20)	40(15)	45(17)	-13(12)	-25(15)	-21(17)
C(62)	140(30)	22(15)	80(20)	-2(13)	40(20)	3(16)
C(63)	130(30)	90(30)	120(30)	-10(20)	-20(20)	30(20)
C(64)	140(40)	70(20)	160(30)	-60(20)	10(30)	-20(30)
C(65)	90(30)	100(30)	220(50)	10(30)	-30(30)	40(20)
C(66)	170(30)	24(17)	200(40)	-21(19)	-70(30)	80(20)
C(100)	57(17)	46(16)	33(15)	-16(11)	-2(12)	8(15)
C(101)	63(19)	69(17)	100(20)	-54(16)	-3(16)	-10(15)
C(102)	120(20)	43(15)	80(20)	-20(14)	-40(20)	-25(16)
C(103)	90(20)	75(19)	90(30)	-4(16)	16(19)	-53(17)
C(104)	240(50)	80(20)	70(30)	-22(19)	100(30)	-90(30)

C(105)	220(60)	200(50)	160(50)	80(40)	-60(50)	-120(50)
C(106)	190(40)	120(30)	80(30)	70(20)	-50(30)	-90(30)
C(107)	80(20)	70(18)	90(30)	-4(17)	-2(18)	-32(16)
C(108)	53(16)	45(15)	56(18)	-17(13)	3(13)	-15(13)
C(109)	90(20)	44(16)	110(20)	-17(16)	-10(19)	-32(16)
C(110)	80(20)	80(20)	120(30)	5(19)	0(20)	8(18)
C(111)	80(30)	70(20)	150(40)	0(20)	-30(20)	-23(19)
C(112)	70(20)	64(19)	100(20)	-54(18)	-48(18)	26(16)
C(113)	59(18)	67(18)	100(30)	-7(16)	-8(17)	27(15)
C(114)	82(19)	27(14)	57(17)	-10(11)	-20(13)	6(15)
C(115)	110(30)	49(18)	80(20)	-30(14)	-19(18)	17(19)
C(116)	39(19)	70(20)	110(20)	-20(17)	-15(16)	15(17)
C(117)	45(18)	80(20)	100(20)	-28(17)	-18(15)	34(19)
C(118)	67(19)	66(18)	63(18)	-24(13)	-4(14)	-1(16)
C(119)	15(12)	34(14)	33(13)	-19(10)	2(9)	3(10)
C(120)	54(17)	57(15)	56(18)	-31(14)	14(14)	5(13)
C(121)	36(13)	56(14)	53(18)	-25(12)	3(12)	-27(12)
C(122)	57(17)	57(16)	80(20)	-20(16)	3(16)	-19(13)
C(123)	53(16)	43(14)	26(14)	-5(11)	5(12)	5(13)
C(124)	80(20)	89(18)	46(19)	-24(14)	0(15)	-34(16)
C(125)	81(19)	42(14)	39(17)	-30(12)	-9(14)	-7(13)
C(126)	54(16)	53(16)	36(15)	-2(12)	-11(12)	-10(14)
C(127)	100(20)	70(20)	52(18)	-8(14)	8(16)	3(16)
C(128)	80(20)	69(18)	54(19)	-27(16)	23(15)	1(16)
C(129)	66(19)	100(20)	45(18)	-16(17)	5(14)	21(19)
C(130)	53(19)	100(20)	100(20)	12(18)	-9(17)	-6(17)
C(131)	22(14)	67(18)	110(20)	-43(17)	16(14)	4(14)
C(132)	110(20)	100(20)	11(15)	-17(14)	-26(16)	-33(18)
C(133)	75(18)	52(18)	80(20)	-20(15)	-24(15)	-20(15)
C(134)	90(20)	33(18)	100(20)	-12(14)	-10(18)	-23(15)
C(135)	90(20)	70(20)	110(30)	-37(18)	-30(20)	-20(19)
C(136)	45(16)	80(20)	67(19)	28(17)	-3(14)	14(17)
C(137)	57(18)	80(20)	70(20)	-13(16)	-10(15)	-13(16)
C(138)	64(17)	40(15)	100(20)	-1(13)	-7(14)	27(13)
C(139)	38(16)	46(14)	60(19)	-15(12)	-7(15)	-15(13)
C(140)	69(18)	110(20)	49(18)	-38(14)	3(14)	-25(15)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4100	5567	3808	126
H(2B)	3233	4982	3703	126
H(2C)	2999	6001	3977	126
H(4A)	2104	9826	3060	133
H(4B)	1146	9368	3228	133
H(4C)	1183	10029	2623	133
H(5A)	45	6696	2289	85
H(6A)	5532	7536	2265	89
H(11A)	4687	3806	6839	82
H(12A)	-418	2147	7053	91
H(13A)	5556	6932	1316	70
H(14A)	6426	5779	796	90
H(15A)	5714	4488	471	89
H(22A)	2440	6045	358	79
H(23A)	1798	5514	-442	105
H(24A)	1010	4216	-356	130
H(25A)	734	3496	572	158
H(26A)	1422	4086	1413	121
H(32A)	1524	4639	2363	162
H(33A)	1565	3400	3023	156
H(34A)	3128	2433	3401	133
H(35A)	4562	2715	2880	113

H (36A)	4432	4001	2114	103
H (43A)	302	6814	1114	70
H (44A)	-370	7654	258	78
H (45A)	526	8723	-272	102
H (46A)	1981	9015	99	95
H (52A)	3484	7480	21	107
H (53A)	4758	7405	-671	129
H (54A)	6057	8298	-591	144
H (55A)	6056	9176	216	159
H (56A)	4935	9089	923	150
H (62A)	4095	9516	1779	100
H (63A)	3933	11096	2035	145
H (64A)	2504	12084	1793	142
H (65A)	1284	11590	1264	175
H (66A)	1515	10060	907	167
H (10A)	4178	4359	823	90
H (10B)	652	1026	7738	98
H (10C)	654	643	8792	149
H (10D)	2041	5	9349	226
H (10E)	3569	-21	8890	151
H (10F)	3714	232	7843	93
H (10G)	988	-391	7188	95
H (11B)	1198	-1993	6874	113
H (11C)	242	-1318	6597	113
H (11D)	1054	-2136	5838	122
H (11E)	2195	-1329	5364	96
H (11F)	3012	-451	6028	98
H (11G)	2112	275	5724	98
H (11H)	4242	-292	7075	96
H (11I)	4047	-366	6398	96
H (11J)	5724	-557	6567	89
H (11K)	6297	904	6378	95
H (11L)	5178	2379	6248	79
H (12B)	255	1273	5870	54
H (12C)	170	997	4880	75
H (12D)	2258	2579	4425	84
H (12E)	3962	1396	5265	92
H (12F)	5321	889	4655	81
H (12G)	5951	2054	4010	88
H (13B)	5449	3736	4139	104
H (13C)	4136	4235	4767	77
H (13D)	1144	1629	4154	86
H (13E)	3376	5160	5637	80
H (13F)	2746	6760	5246	85
H (13G)	1298	7131	4756	107
H (13H)	551	5900	4457	85
H (13I)	1141	4273	4795	84
H (13J)	951	6123	6533	107
H (13K)	0	5699	6762	107
H (13L)	209	5844	6073	107
H (14B)	1493	3041	8602	108
H (14C)	2312	3714	8510	108
H (14D)	2628	2571	8651	108

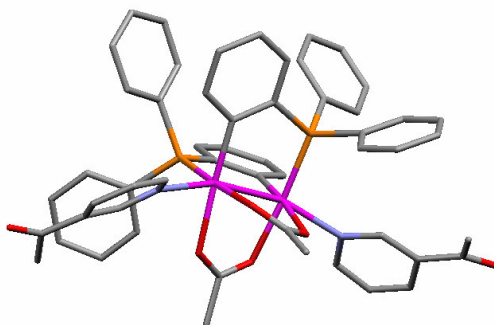
Tabla A9: Información estructural del compuesto 2/3-COMepy.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₅₄ H ₄₈ N ₂ O ₉ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1136.70	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.3522(2) Å	alpha = 84.8870(10)
deg.	b = 13.2271(2) Å	beta = 90.0130(10)
deg.	c = 19.9396(4) Å	gamma = 66.9690(10)
deg.		
Volume	2500.86(8) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.510 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.782 mm ⁻¹	
F(000)	1156	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.68 to 27.52 deg.	
Limiting indices	-13<=h<=13, -17<=k<=16, -25<=l<=23	
Reflections collected / unique	17510 / 11288 [R(int) = 0.0379]	
Completeness to theta = 27.52	97.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11288 / 0 / 622	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1411	
R indices (all data)	R1 = 0.0980, wR2 = 0.1660	
Largest diff. peak and hole	2.292 and -0.797 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	4582(1)	9352(1)	3044(1)	30(1)
Rh(2)	3934(1)	10648(1)	1957(1)	30(1)
P(2)	1947(2)	11682(1)	2396(1)	32(1)
P(1)	3626(2)	8317(1)	2603(1)	32(1)
C(15)	1686(8)	8680(6)	767(3)	55(2)
O(2)	5836(4)	9550(3)	1583(2)	43(1)
N(2)	4067(5)	11738(4)	1041(2)	42(1)
O(3)	5394(4)	10443(3)	3418(2)	43(1)
O(4)	5238(4)	11383(3)	2409(2)	43(1)
N(1)	5812(5)	8262(4)	3956(2)	41(1)
O(1)	6617(4)	8621(3)	2593(2)	44(1)
C(82)	3986(7)	13478(5)	526(3)	47(2)
C(72)	7453(7)	6527(5)	4471(3)	50(2)
C(73)	7475(8)	7016(6)	5057(3)	57(2)
C(11)	2875(6)	8861(4)	1767(3)	34(1)
C(14)	1694(7)	9671(6)	491(3)	51(2)
C(71)	6623(7)	7202(5)	3931(3)	44(1)
C(31)	2234(6)	8101(5)	3095(3)	39(1)
C(32)	835(7)	8570(6)	2879(4)	54(2)
C(81)	3821(6)	12802(5)	1068(3)	43(1)
C(51)	334(6)	11906(5)	1910(3)	40(1)
C(44)	1363(8)	10324(6)	4512(3)	52(2)
C(21)	4817(6)	6900(5)	2451(3)	39(1)
C(46)	556(6)	11722(5)	3594(3)	45(1)
C(34)	151(10)	7876(8)	3901(5)	77(3)
C(87)	4582(7)	11308(5)	470(3)	49(2)
C(55)	-1741(8)	11550(8)	1710(4)	73(2)
C(62)	2598(7)	13213(5)	3036(3)	51(2)
C(75)	5890(7)	8694(5)	4528(3)	49(2)
C(45)	361(8)	11318(6)	4235(4)	56(2)
C(52)	105(7)	12464(6)	1268(3)	53(2)
C(22)	5809(7)	6780(5)	1966(3)	50(2)
C(43)	2537(6)	9749(5)	4157(3)	41(1)
C(4)	6516(8)	11688(7)	3304(4)	65(2)
C(56)	-598(7)	11438(6)	2121(4)	52(2)
C(16)	2278(7)	8279(5)	1404(3)	48(2)
C(41)	1737(6)	11140(5)	3231(3)	35(1)
C(36)	2575(7)	7531(5)	3735(3)	48(2)
C(23)	6759(8)	5757(6)	1819(4)	65(2)
C(13)	2283(6)	10247(5)	845(3)	41(1)
C(61)	1714(6)	13107(5)	2548(3)	39(1)
C(2)	8209(7)	8281(7)	1693(4)	64(2)
C(26)	4824(9)	5942(5)	2785(4)	64(2)
O(5)	8664(9)	4709(5)	4950(4)	119(3)
C(77)	8667(16)	4890(10)	3791(6)	162(7)
O(8)	3393(10)	15284(6)	40(4)	120(3)
C(33)	-189(8)	8448(7)	3291(4)	70(2)
C(12)	2910(5)	9868(4)	1494(3)	31(1)
C(74)	6686(8)	8106(6)	5089(3)	54(2)
C(53)	-1065(9)	12601(7)	866(4)	69(2)
C(66)	761(9)	14053(6)	2217(4)	65(2)
C(54)	-1966(9)	12132(8)	1101(4)	75(2)
C(85)	4470(8)	13004(6)	-63(3)	56(2)
C(3)	5650(6)	11137(5)	3018(3)	42(1)
C(24)	6728(10)	4822(7)	2171(5)	81(3)
C(76)	8304(9)	5326(7)	4439(5)	73(2)

C(42)	2778(6)	10138(4)	3508(3)	32(1)
C(86)	4785(8)	11907(6)	-92(3)	57(2)
C(64)	1541(11)	15183(6)	2831(5)	81(3)
C(35)	1535(10)	7401(7)	4122(4)	71(2)
C(25)	5783(11)	4907(6)	2647(5)	89(3)
C(63)	2526(9)	14244(6)	3175(4)	65(2)
C(1)	6788(6)	8865(5)	1989(3)	41(1)
C(83)	3627(10)	14677(6)	552(5)	73(2)
C(65)	677(11)	15094(6)	2343(5)	87(3)
C(84)	3599(19)	15102(9)	1205(6)	155(7)
O(9)	438(8)	4189(11)	9587(3)	179(5)
O(10)	4380(9)	6278(8)	5381(4)	114(3)
O(11)	5079(11)	4683(8)	4568(5)	135(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.019(5)
Rh(1)-O(3)	2.118(4)
Rh(1)-O(1)	2.178(4)
Rh(1)-P(1)	2.2143(14)
Rh(1)-N(1)	2.260(5)
Rh(1)-Rh(2)	2.5547(5)
Rh(2)-C(12)	2.016(5)
Rh(2)-O(2)	2.121(4)
Rh(2)-O(4)	2.183(4)
Rh(2)-P(2)	2.2100(15)
Rh(2)-N(2)	2.262(5)
P(2)-C(41)	1.801(6)
P(2)-C(51)	1.838(6)
P(2)-C(61)	1.858(5)
P(1)-C(11)	1.801(5)
P(1)-C(31)	1.843(6)
P(1)-C(21)	1.849(6)
C(15)-C(16)	1.377(9)
C(15)-C(14)	1.380(9)
O(2)-C(1)	1.271(7)
N(2)-C(87)	1.334(8)
N(2)-C(81)	1.335(7)
O(3)-C(3)	1.267(7)
O(4)-C(3)	1.259(7)
N(1)-C(71)	1.328(8)
N(1)-C(75)	1.337(7)
O(1)-C(1)	1.249(7)
C(82)-C(85)	1.382(9)
C(82)-C(81)	1.393(8)
C(82)-C(83)	1.486(10)
C(72)-C(71)	1.388(9)
C(72)-C(73)	1.389(9)
C(72)-C(76)	1.492(10)
C(73)-C(74)	1.358(10)
C(11)-C(16)	1.404(7)
C(11)-C(12)	1.408(7)
C(14)-C(13)	1.382(8)
C(31)-C(32)	1.385(9)
C(31)-C(36)	1.392(9)
C(32)-C(33)	1.391(10)
C(51)-C(56)	1.384(9)
C(51)-C(52)	1.389(9)
C(44)-C(45)	1.383(10)
C(44)-C(43)	1.389(9)
C(21)-C(26)	1.375(9)
C(21)-C(22)	1.384(9)
C(46)-C(45)	1.387(9)
C(46)-C(41)	1.405(8)
C(34)-C(33)	1.343(12)
C(34)-C(35)	1.374(13)

C(87)-C(86)	1.380(9)
C(55)-C(54)	1.346(12)
C(55)-C(56)	1.391(10)
C(62)-C(61)	1.388(8)
C(62)-C(63)	1.390(9)
C(75)-C(74)	1.369(9)
C(52)-C(53)	1.395(10)
C(22)-C(23)	1.383(9)
C(43)-C(42)	1.408(8)
C(4)-C(3)	1.498(8)
C(41)-C(42)	1.405(8)
C(36)-C(35)	1.381(10)
C(23)-C(24)	1.380(12)
C(13)-C(12)	1.406(8)
C(61)-C(66)	1.365(9)
C(2)-C(1)	1.518(9)
C(26)-C(25)	1.392(11)
O(5)-C(76)	1.207(10)
C(77)-C(76)	1.452(13)
O(8)-C(83)	1.204(10)
C(53)-C(54)	1.370(12)
C(66)-C(65)	1.391(10)
C(85)-C(86)	1.364(10)
C(24)-C(25)	1.343(12)
C(64)-C(65)	1.366(12)
C(64)-C(63)	1.382(11)
C(83)-C(84)	1.459(13)
O(10)-O(11)#1	1.166(10)
O(11)-O(10)#1	1.166(10)
C(42)-Rh(1)-O(3)	88.71(18)
C(42)-Rh(1)-O(1)	173.78(17)
O(3)-Rh(1)-O(1)	85.07(16)
C(42)-Rh(1)-P(1)	89.81(14)
O(3)-Rh(1)-P(1)	175.73(12)
O(1)-Rh(1)-P(1)	96.42(12)
C(42)-Rh(1)-N(1)	97.2(2)
O(3)-Rh(1)-N(1)	81.25(16)
O(1)-Rh(1)-N(1)	81.51(17)
P(1)-Rh(1)-N(1)	102.91(12)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	96.18(16)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	86.66(11)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	83.85(11)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	89.52(4)
N(1)-Rh(1)-Rh(2)	161.72(13)
C(12)-Rh(2)-O(2)	88.75(19)
C(12)-Rh(2)-O(4)	174.09(18)
O(2)-Rh(2)-O(4)	85.36(16)
C(12)-Rh(2)-P(2)	89.59(15)
O(2)-Rh(2)-P(2)	175.54(12)
O(4)-Rh(2)-P(2)	96.32(12)
C(12)-Rh(2)-N(2)	97.0(2)
O(2)-Rh(2)-N(2)	81.48(17)
O(4)-Rh(2)-N(2)	81.72(16)
P(2)-Rh(2)-N(2)	102.84(14)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.23(15)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.53(11)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	83.89(11)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	89.54(4)
N(2)-Rh(2)-Rh(1)	161.93(13)
C(41)-P(2)-C(51)	106.1(3)
C(41)-P(2)-C(61)	100.8(3)
C(51)-P(2)-C(61)	102.7(3)
C(41)-P(2)-Rh(2)	112.7(2)
C(51)-P(2)-Rh(2)	115.73(19)
C(61)-P(2)-Rh(2)	117.2(2)
C(11)-P(1)-C(31)	106.4(3)
C(11)-P(1)-C(21)	100.8(3)

C(31)-P(1)-C(21)	103.2(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.60(18)
C(31)-P(1)-Rh(1)	115.21(18)
C(21)-P(1)-Rh(1)	117.05(19)
C(16)-C(15)-C(14)	118.4(6)
C(1)-O(2)-Rh(2)	120.1(4)
C(87)-N(2)-C(81)	116.5(5)
C(87)-N(2)-Rh(2)	120.8(4)
C(81)-N(2)-Rh(2)	122.1(4)
C(3)-O(3)-Rh(1)	120.5(4)
C(3)-O(4)-Rh(2)	121.2(3)
C(71)-N(1)-C(75)	116.6(5)
C(71)-N(1)-Rh(1)	122.3(4)
C(75)-N(1)-Rh(1)	120.7(4)
C(1)-O(1)-Rh(1)	121.5(4)
C(85)-C(82)-C(81)	117.7(6)
C(85)-C(82)-C(83)	119.4(6)
C(81)-C(82)-C(83)	122.9(6)
C(71)-C(72)-C(73)	117.1(6)
C(71)-C(72)-C(76)	122.6(7)
C(73)-C(72)-C(76)	120.3(7)
C(74)-C(73)-C(72)	120.2(6)
C(16)-C(11)-C(12)	121.6(5)
C(16)-C(11)-P(1)	119.9(4)
C(12)-C(11)-P(1)	118.5(4)
C(15)-C(14)-C(13)	120.9(6)
N(1)-C(71)-C(72)	123.7(6)
C(32)-C(31)-C(36)	118.4(6)
C(32)-C(31)-P(1)	122.3(5)
C(36)-C(31)-P(1)	119.1(5)
C(31)-C(32)-C(33)	120.1(7)
N(2)-C(81)-C(82)	123.6(6)
C(56)-C(51)-C(52)	117.6(6)
C(56)-C(51)-P(2)	122.7(5)
C(52)-C(51)-P(2)	119.3(5)
C(45)-C(44)-C(43)	120.7(6)
C(26)-C(21)-C(22)	116.5(6)
C(26)-C(21)-P(1)	125.8(5)
C(22)-C(21)-P(1)	117.8(4)
C(45)-C(46)-C(41)	121.1(6)
C(33)-C(34)-C(35)	119.5(7)
N(2)-C(87)-C(86)	124.1(6)
C(54)-C(55)-C(56)	120.2(8)
C(61)-C(62)-C(63)	121.2(7)
N(1)-C(75)-C(74)	124.4(6)
C(44)-C(45)-C(46)	118.3(6)
C(51)-C(52)-C(53)	121.3(7)
C(23)-C(22)-C(21)	122.3(6)
C(44)-C(43)-C(42)	122.6(6)
C(51)-C(56)-C(55)	120.8(7)
C(15)-C(16)-C(11)	121.1(6)
C(42)-C(41)-C(46)	121.4(5)
C(42)-C(41)-P(2)	118.6(4)
C(46)-C(41)-P(2)	119.9(5)
C(35)-C(36)-C(31)	119.9(7)
C(24)-C(23)-C(22)	119.0(7)
C(14)-C(13)-C(12)	122.9(6)
C(66)-C(61)-C(62)	117.6(6)
C(66)-C(61)-P(2)	125.5(5)
C(62)-C(61)-P(2)	116.9(5)
C(21)-C(26)-C(25)	121.8(7)
C(34)-C(33)-C(32)	121.2(8)
C(13)-C(12)-C(11)	115.2(5)
C(13)-C(12)-Rh(2)	121.8(4)
C(11)-C(12)-Rh(2)	122.8(4)
C(73)-C(74)-C(75)	117.9(6)
C(54)-C(53)-C(52)	118.8(8)
C(61)-C(66)-C(65)	122.3(7)

C(55)-C(54)-C(53)	121.2(7)
C(86)-C(85)-C(82)	119.6(6)
O(4)-C(3)-O(3)	124.9(5)
O(4)-C(3)-C(4)	118.7(6)
O(3)-C(3)-C(4)	116.4(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120.2(7)
O(5)-C(76)-C(77)	119.8(9)
O(5)-C(76)-C(72)	120.2(8)
C(77)-C(76)-C(72)	120.0(8)
C(41)-C(42)-C(43)	115.8(5)
C(41)-C(42)-Rh(1)	122.7(4)
C(43)-C(42)-Rh(1)	121.4(4)
C(85)-C(86)-C(87)	118.4(6)
C(65)-C(64)-C(63)	120.1(7)
C(34)-C(35)-C(36)	120.9(8)
C(24)-C(25)-C(26)	120.1(8)
C(64)-C(63)-C(62)	119.5(7)
O(1)-C(1)-O(2)	125.0(5)
O(1)-C(1)-C(2)	119.0(6)
O(2)-C(1)-C(2)	115.9(6)
O(8)-C(83)-C(84)	120.6(8)
O(8)-C(83)-C(82)	120.3(8)
C(84)-C(83)-C(82)	119.2(8)
C(64)-C(65)-C(66)	119.3(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	31(1)	28(1)	31(1)	-1(1)	-1(1)	-11(1)
Rh(2)	30(1)	28(1)	30(1)	-1(1)	2(1)	-11(1)
P(2)	30(1)	29(1)	34(1)	-3(1)	0(1)	-9(1)
P(1)	34(1)	30(1)	34(1)	-3(1)	2(1)	-14(1)
C(15)	67(5)	59(4)	48(4)	-12(3)	-8(3)	-32(4)
O(2)	35(2)	44(2)	42(2)	-3(2)	9(2)	-8(2)
N(2)	47(3)	35(3)	40(3)	0(2)	2(2)	-13(2)
O(3)	50(3)	46(2)	42(2)	-5(2)	-5(2)	-26(2)
O(4)	48(3)	46(2)	46(2)	-4(2)	5(2)	-30(2)
N(1)	43(3)	34(3)	41(3)	-3(2)	-2(2)	-10(2)
O(1)	29(2)	47(2)	45(2)	1(2)	-1(2)	-7(2)
C(82)	49(4)	38(3)	54(4)	5(3)	-1(3)	-18(3)
C(72)	46(4)	44(4)	54(4)	7(3)	0(3)	-14(3)
C(73)	62(5)	65(5)	42(4)	13(3)	-15(3)	-26(4)
C(11)	36(3)	34(3)	32(3)	-6(2)	-1(2)	-12(2)
C(14)	48(4)	63(4)	36(3)	-4(3)	-9(3)	-16(3)
C(71)	45(4)	45(4)	39(3)	0(3)	-2(3)	-15(3)
C(31)	40(3)	36(3)	46(3)	-10(3)	7(3)	-20(3)
C(32)	48(4)	63(4)	58(4)	-12(3)	5(3)	-28(4)
C(81)	45(4)	40(3)	42(3)	-2(3)	1(3)	-16(3)
C(51)	35(3)	40(3)	48(3)	-11(3)	0(3)	-14(3)
C(44)	63(4)	62(4)	35(3)	-8(3)	11(3)	-28(4)
C(21)	42(3)	33(3)	39(3)	-3(2)	2(3)	-12(3)
C(46)	38(3)	43(3)	45(3)	-9(3)	10(3)	-7(3)
C(34)	84(6)	104(7)	73(6)	-32(5)	40(5)	-62(6)
C(87)	57(4)	42(3)	43(3)	-4(3)	11(3)	-16(3)
C(55)	51(5)	104(7)	80(6)	-30(5)	5(4)	-42(5)
C(62)	60(4)	41(3)	48(4)	-10(3)	-3(3)	-15(3)
C(75)	53(4)	46(4)	44(3)	-1(3)	-9(3)	-17(3)
C(45)	52(4)	63(5)	55(4)	-22(4)	25(3)	-20(4)

C(52)	52(4)	52(4)	49(4)	-3(3)	-5(3)	-17(3)
C(22)	58(4)	40(3)	52(4)	-8(3)	8(3)	-19(3)
C(43)	43(3)	43(3)	38(3)	-5(3)	2(3)	-18(3)
C(4)	68(5)	73(5)	74(5)	-9(4)	-6(4)	-48(4)
C(56)	39(4)	64(4)	56(4)	-17(3)	5(3)	-20(3)
C(16)	57(4)	40(3)	52(4)	-10(3)	-1(3)	-24(3)
C(41)	36(3)	34(3)	36(3)	-4(2)	3(2)	-14(3)
C(36)	53(4)	45(4)	47(4)	-2(3)	12(3)	-22(3)
C(23)	61(5)	61(5)	67(5)	-19(4)	20(4)	-13(4)
C(13)	44(3)	41(3)	35(3)	-1(2)	-1(2)	-14(3)
C(61)	44(3)	30(3)	41(3)	-6(2)	0(3)	-13(3)
C(2)	38(4)	76(5)	63(5)	-12(4)	12(3)	-6(4)
C(26)	82(6)	35(4)	72(5)	-6(3)	26(4)	-19(4)
O(5)	152(7)	58(4)	113(6)	32(4)	-19(5)	-13(4)
C(77)	203(15)	93(9)	95(9)	-40(7)	-12(9)	50(9)
O(8)	169(8)	62(4)	109(6)	34(4)	-8(5)	-35(5)
C(33)	41(4)	95(6)	86(6)	-26(5)	12(4)	-36(4)
C(12)	27(3)	32(3)	34(3)	-7(2)	5(2)	-10(2)
C(74)	62(4)	54(4)	43(4)	-7(3)	-11(3)	-19(4)
C(53)	60(5)	63(5)	62(5)	-10(4)	-21(4)	-1(4)
C(66)	77(5)	38(4)	69(5)	-6(3)	-21(4)	-9(4)
C(54)	51(5)	96(7)	71(6)	-29(5)	-15(4)	-17(5)
C(85)	72(5)	54(4)	39(3)	12(3)	6(3)	-24(4)
C(3)	37(3)	41(3)	51(4)	-10(3)	4(3)	-17(3)
C(24)	82(6)	43(4)	101(7)	-19(4)	13(5)	-2(4)
C(76)	64(5)	53(5)	85(6)	6(4)	-10(4)	-7(4)
C(42)	35(3)	35(3)	33(3)	-9(2)	5(2)	-20(3)
C(86)	64(5)	55(4)	44(4)	-1(3)	12(3)	-17(4)
C(64)	113(8)	37(4)	93(6)	-13(4)	-3(6)	-30(5)
C(35)	102(7)	74(5)	53(4)	-7(4)	27(4)	-52(5)
C(25)	108(8)	37(4)	113(8)	-3(5)	30(6)	-18(5)
C(63)	78(5)	60(5)	68(5)	-21(4)	-1(4)	-37(4)
C(1)	28(3)	37(3)	58(4)	-10(3)	3(3)	-9(3)
C(83)	85(6)	48(4)	88(6)	3(4)	5(5)	-30(4)
C(65)	114(8)	35(4)	97(7)	-4(4)	-20(6)	-13(5)
C(84)	320(20)	95(8)	103(9)	-40(7)	42(11)	-131(12)
O(9)	96(5)	452(17)	39(3)	-43(6)	46(3)	-155(8)
O(10)	112(6)	152(8)	82(5)	-7(5)	-28(4)	-58(6)
O(11)	163(9)	102(6)	130(7)	0(6)	-69(6)	-44(6)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(15A)	1290	8292	529	66
H(73A)	8032	6597	5428	69
H(14A)	1298	9955	62	61
H(71A)	6634	6895	3528	53
H(32A)	579	8968	2458	65
H(81A)	3522	13109	1470	51
H(44A)	1250	10038	4941	62
H(46A)	-107	12390	3400	54
H(34A)	-544	7801	4171	93
H(87A)	4818	10557	451	58
H(55A)	-2351	11222	1856	88
H(62A)	3250	12583	3273	61
H(75A)	5370	9444	4547	58
H(45A)	-423	11706	4472	68
H(52A)	745	12751	1104	63
H(22A)	5838	7410	1731	60
H(43A)	3189	9080	4355	49
H(4A)	6640	12196	2962	97
H(4B)	7417	11140	3460	97

H (4C)	6046	12079	3675	97
H (56A)	-460	11044	2544	63
H (16A)	2282	7611	1597	57
H (36A)	3501	7239	3900	58
H (23A)	7409	5702	1487	78
H (13A)	2265	10915	644	49
H (2A)	8850	7786	2037	96
H (2B)	8565	8817	1517	96
H (2C)	8111	7871	1336	96
H (26A)	4170	5987	3113	77
H (77A)	9208	4109	3859	243
H (77B)	9210	5243	3554	243
H (77C)	7824	5031	3530	243
H (33A)	-1126	8769	3141	84
H (74A)	6685	8442	5479	65
H (53A)	-1230	13003	446	82
H (66A)	146	13999	1895	78
H (54A)	-2747	12217	836	91
H (85A)	4579	13432	-438	67
H (24A)	7364	4129	2079	98
H (86A)	5129	11572	-482	68
H (64A)	1468	15876	2931	97
H (35A)	1775	6986	4539	85
H (25A)	5769	4274	2885	107
H (63A)	3136	14302	3498	78
H (65A)	38	15723	2097	104
H (84A)	3343	15885	1141	232
H (84B)	4512	14753	1426	232
H (84C)	2923	14946	1479	232

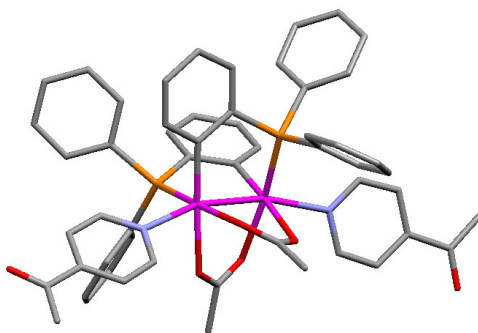
Tabla A10: Información estructural del compuesto 2/4-COMepy.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₅₆ H ₅₂ Cl ₄ N ₂ O ₈ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1290.56	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 13.5440(2) Å	alpha = 90 deg.
deg.	b = 25.3730(4) Å	beta = 91.3790(7)
	c = 16.2510(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5583.07(16) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.535 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.895 mm ⁻¹	
F(000)	2616	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.49 to 27.48 deg.	
Limiting indices	-17<=h<=17, -32<=k<=27, -19<=l<=18	
Reflections collected / unique	17126 / 11202 [R(int) = 0.0301]	
Completeness to theta = 27.48	87.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11202 / 0 / 671	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1629	
R indices (all data)	R1 = 0.1159, wR2 = 0.2033	
Largest diff. peak and hole	0.815 and -0.830 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	6937(1)	3850(1)	9023(1)	40(1)
P(1)	8018(1)	4216(1)	8200(1)	45(1)
O(1)	5742(3)	3502(2)	9666(3)	49(1)
C(1)	4867(5)	3577(2)	9393(4)	50(2)
N(1)	7675(4)	3981(2)	10282(3)	50(1)
Cl(1)	3914(5)	4517(2)	4382(3)	232(3)
Rh(2)	5754(1)	3839(1)	7772(1)	42(1)
P(2)	6037(1)	2980(1)	7711(1)	46(1)
N(2)	4413(4)	3917(2)	6912(4)	56(2)
O(2)	4636(3)	3764(2)	8700(3)	51(1)
C(2)	4038(5)	3409(3)	9932(5)	67(2)
Cl(2)	5390(5)	4145(4)	3416(4)	277(4)
O(3)	6197(3)	4590(2)	9287(3)	48(1)
C(3)	5739(5)	4829(2)	8714(4)	49(2)
Cl(3)	2217(5)	2397(2)	6384(3)	221(3)
O(4)	5585(3)	4661(2)	7994(3)	49(1)
C(4)	5358(6)	5382(3)	8902(5)	71(2)
Cl(4)	276(8)	2814(4)	6092(5)	355(6)
C(5)	9813(7)	4334(5)	12925(6)	101(3)
O(6)	1638(9)	3822(4)	4848(8)	220(7)
O(7)	8140(5)	4362(3)	13283(4)	91(2)
C(85)	1041(8)	4518(5)	5604(10)	155(7)
C(11)	7758(5)	4088(2)	7115(4)	49(2)
C(12)	6763(5)	3978(2)	6912(4)	47(2)
C(13)	6535(6)	3983(3)	6071(5)	64(2)
C(14)	7235(7)	4067(3)	5479(5)	72(2)
C(15)	8216(7)	4149(3)	5689(5)	75(2)
C(16)	8464(6)	4169(3)	6523(5)	64(2)
O(20)	446(13)	2109(6)	6904(8)	255(8)
C(21)	9348(5)	4067(3)	8305(4)	50(2)
O(21)	3286(8)	4704(4)	9168(7)	178(4)
C(22)	9682(6)	3570(3)	8069(5)	62(2)
C(23)	10681(6)	3451(3)	8090(5)	76(2)
C(24)	11357(5)	3820(4)	8377(5)	73(2)
C(25)	11037(6)	4305(3)	8620(5)	69(2)
C(26)	10052(5)	4429(3)	8582(4)	58(2)
C(31)	7991(4)	4939(2)	8266(4)	47(2)
C(32)	7763(6)	5252(3)	7574(5)	62(2)
C(33)	7716(6)	5799(3)	7654(5)	71(2)
C(34)	7898(6)	6030(3)	8403(6)	69(2)
C(35)	8117(6)	5729(3)	9070(5)	65(2)
C(36)	8135(5)	5190(2)	9012(5)	55(2)
C(39)	1356(19)	2594(13)	5831(15)	380(20)
C(41)	7158(5)	2784(2)	8255(4)	50(2)
C(42)	7546(5)	3132(2)	8849(4)	47(2)
C(43)	8323(5)	2938(3)	9335(5)	61(2)
C(44)	8727(6)	2448(3)	9220(5)	66(2)
C(45)	8375(6)	2123(3)	8612(5)	72(2)
C(46)	7582(6)	2286(3)	8135(5)	68(2)
C(50)	4729(13)	4724(7)	3850(16)	278(14)
C(51)	6188(5)	2661(2)	6703(4)	47(2)
C(52)	5502(5)	2318(3)	6350(5)	57(2)
C(53)	5686(6)	2102(3)	5582(5)	72(2)
C(54)	6515(7)	2214(3)	5176(5)	77(2)
C(55)	7207(7)	2539(3)	5534(5)	75(2)
C(56)	7039(6)	2766(3)	6287(5)	63(2)
C(61)	5069(5)	2578(3)	8172(4)	54(2)

C(62)	4086(6)	2671(3)	7967(5)	69(2)
C(63)	3348(7)	2357(4)	8286(6)	85(3)
C(64)	3577(8)	1956(3)	8805(6)	88(3)
C(65)	4524(9)	1863(4)	9033(7)	103(3)
C(66)	5285(7)	2171(3)	8724(5)	72(2)
C(71)	8630(5)	4056(3)	10444(4)	51(2)
C(72)	9025(5)	4151(3)	11229(5)	58(2)
C(73)	8393(5)	4187(3)	11876(4)	55(2)
C(74)	8747(7)	4304(3)	12751(5)	68(2)
C(76)	7401(6)	4115(3)	11708(5)	67(2)
C(77)	7071(5)	4016(3)	10924(5)	60(2)
C(81)	4174(6)	3595(3)	6275(5)	66(2)
C(82)	3323(6)	3642(3)	5811(6)	77(2)
C(83)	2677(6)	4040(3)	5976(5)	71(2)
C(84)	1749(8)	4114(5)	5454(8)	115(4)
C(86)	2898(6)	4367(3)	6627(5)	73(2)
C(87)	3768(5)	4290(3)	7082(5)	63(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.022(6)
Rh(1)-O(1)	2.138(4)
Rh(1)-O(3)	2.176(4)
Rh(1)-P(1)	2.2100(18)
Rh(1)-N(1)	2.280(5)
Rh(1)-Rh(2)	2.5573(7)
P(1)-C(11)	1.818(7)
P(1)-C(31)	1.840(6)
P(1)-C(21)	1.845(7)
O(1)-C(1)	1.269(8)
C(1)-O(2)	1.255(8)
C(1)-C(2)	1.502(10)
N(1)-C(71)	1.328(8)
N(1)-C(77)	1.344(9)
Cl(1)-C(50)	1.512(16)
Rh(2)-C(12)	2.010(7)
Rh(2)-O(4)	2.130(4)
Rh(2)-O(2)	2.171(5)
Rh(2)-P(2)	2.2154(16)
Rh(2)-N(2)	2.275(5)
P(2)-C(41)	1.808(6)
P(2)-C(61)	1.836(7)
P(2)-C(51)	1.842(7)
N(2)-C(87)	1.322(9)
N(2)-C(81)	1.351(9)
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
Cl(2)-C(50)	1.87(2)
O(3)-C(3)	1.261(7)
C(3)-O(4)	1.259(8)
C(3)-C(4)	1.528(9)
Cl(3)-C(39)	1.538(19)
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
Cl(4)-C(39)	1.63(2)
C(5)-C(74)	1.467(12)
C(5)-H(5A)	0.9600
C(5)-H(5B)	0.9600
C(5)-H(5C)	0.9600
O(6)-C(84)	1.237(13)
O(7)-C(74)	1.217(10)
C(85)-C(84)	1.427(14)
C(85)-H(85A)	0.9600
C(85)-H(85B)	0.9600

C(85)-H(85C)	0.9600
C(11)-C(16)	1.387(10)
C(11)-C(12)	1.409(9)
C(12)-C(13)	1.394(10)
C(13)-C(14)	1.383(11)
C(13)-H(13)	0.9300
C(14)-C(15)	1.379(11)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.389(11)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(26)	1.390(9)
C(21)-C(22)	1.397(9)
C(22)-C(23)	1.387(10)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.383(11)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.364(11)
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(26)	1.371(10)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-H(26)	0.9300
C(31)-C(36)	1.379(9)
C(31)-C(32)	1.404(9)
C(32)-C(33)	1.395(10)
C(32)-H(32)	0.9300
C(33)-C(34)	1.368(11)
C(33)-H(33)	0.9300
C(34)-C(35)	1.354(11)
C(34)-H(34)	0.9300
C(35)-C(36)	1.370(9)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-H(36)	0.9300
C(39)-H(39A)	0.9700
C(39)-H(39B)	0.9700
C(41)-C(42)	1.401(9)
C(41)-C(46)	1.404(9)
C(42)-C(43)	1.391(9)
C(43)-C(44)	1.375(9)
C(43)-H(43)	0.9300
C(44)-C(45)	1.363(10)
C(44)-H(44)	0.9300
C(45)-C(46)	1.373(10)
C(45)-H(45)	0.9300
C(46)-H(46)	0.9300
C(50)-H(50A)	0.9700
C(50)-H(50B)	0.9700
C(51)-C(56)	1.376(10)
C(51)-C(52)	1.386(9)
C(52)-C(53)	1.391(11)
C(52)-H(52)	0.9300
C(53)-C(54)	1.346(12)
C(53)-H(53)	0.9300
C(54)-C(55)	1.366(11)
C(54)-H(54)	0.9300
C(55)-C(56)	1.376(11)
C(55)-H(55)	0.9300
C(56)-H(56)	0.9300
C(61)-C(62)	1.385(10)
C(61)-C(66)	1.394(10)
C(62)-C(63)	1.387(11)
C(62)-H(62)	0.9300
C(63)-C(64)	1.354(13)
C(63)-H(63)	0.9300
C(64)-C(65)	1.347(14)
C(64)-H(64)	0.9300
C(65)-C(66)	1.396(12)

C(65)-H(65)	0.9300
C(66)-H(66)	0.9300
C(71)-C(72)	1.392(9)
C(71)-H(71)	0.9300
C(72)-C(73)	1.375(11)
C(72)-H(72)	0.9300
C(73)-C(76)	1.377(10)
C(73)-C(74)	1.517(10)
C(76)-C(77)	1.363(10)
C(76)-H(76)	0.9300
C(77)-H(77)	0.9300
C(81)-C(82)	1.367(10)
C(81)-H(81)	0.9300
C(82)-C(83)	1.366(12)
C(82)-H(82)	0.9300
C(83)-C(86)	1.374(11)
C(83)-C(84)	1.511(12)
C(86)-C(87)	1.390(10)
C(86)-H(86)	0.9300
C(87)-H(87)	0.9300
C(42)-Rh(1)-O(1)	90.7(2)
C(42)-Rh(1)-O(3)	175.0(2)
O(1)-Rh(1)-O(3)	84.39(16)
C(42)-Rh(1)-P(1)	90.87(19)
O(1)-Rh(1)-P(1)	171.48(12)
O(3)-Rh(1)-P(1)	94.12(12)
C(42)-Rh(1)-N(1)	94.9(2)
O(1)-Rh(1)-N(1)	86.69(18)
O(3)-Rh(1)-N(1)	83.79(17)
P(1)-Rh(1)-N(1)	101.51(15)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.40(17)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	85.21(11)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	83.31(11)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	86.28(5)
N(1)-Rh(1)-Rh(2)	165.37(15)
C(11)-P(1)-C(31)	103.3(3)
C(11)-P(1)-C(21)	102.6(3)
C(31)-P(1)-C(21)	102.6(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	113.4(2)
C(31)-P(1)-Rh(1)	111.7(2)
C(21)-P(1)-Rh(1)	121.2(2)
C(1)-O(1)-Rh(1)	118.6(4)
O(2)-C(1)-O(1)	125.4(6)
O(2)-C(1)-C(2)	117.2(6)
O(1)-C(1)-C(2)	117.3(6)
C(71)-N(1)-C(77)	116.4(6)
C(71)-N(1)-Rh(1)	127.1(5)
C(77)-N(1)-Rh(1)	116.4(4)
C(12)-Rh(2)-O(4)	91.4(2)
C(12)-Rh(2)-O(2)	174.8(2)
O(4)-Rh(2)-O(2)	83.58(17)
C(12)-Rh(2)-P(2)	91.13(18)
O(4)-Rh(2)-P(2)	172.05(12)
O(2)-Rh(2)-P(2)	94.02(12)
C(12)-Rh(2)-N(2)	95.9(3)
O(4)-Rh(2)-N(2)	86.04(18)
O(2)-Rh(2)-N(2)	82.8(2)
P(2)-Rh(2)-N(2)	101.22(14)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	97.34(19)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	85.57(11)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	83.27(12)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.62(5)
N(2)-Rh(2)-Rh(1)	164.45(17)
C(41)-P(2)-C(61)	104.3(3)
C(41)-P(2)-C(51)	101.8(3)
C(61)-P(2)-C(51)	102.4(3)
C(41)-P(2)-Rh(2)	113.1(2)

C(61)-P(2)-Rh(2)	113.7(2)
C(51)-P(2)-Rh(2)	119.6(2)
C(87)-N(2)-C(81)	116.5(6)
C(87)-N(2)-Rh(2)	117.1(5)
C(81)-N(2)-Rh(2)	126.3(5)
C(1)-O(2)-Rh(2)	119.6(4)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(3)-O(3)-Rh(1)	119.4(4)
O(4)-C(3)-O(3)	126.2(6)
O(4)-C(3)-C(4)	116.6(6)
O(3)-C(3)-C(4)	117.1(6)
C(3)-O(4)-Rh(2)	118.2(4)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(74)-C(5)-H(5A)	109.5
C(74)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
C(74)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
C(84)-C(85)-H(85A)	109.5
C(84)-C(85)-H(85B)	109.5
H(85A)-C(85)-H(85B)	109.5
C(84)-C(85)-H(85C)	109.5
H(85A)-C(85)-H(85C)	109.5
H(85B)-C(85)-H(85C)	109.5
C(16)-C(11)-C(12)	122.6(6)
C(16)-C(11)-P(1)	121.7(5)
C(12)-C(11)-P(1)	115.1(5)
C(13)-C(12)-C(11)	114.6(7)
C(13)-C(12)-Rh(2)	123.1(5)
C(11)-C(12)-Rh(2)	122.3(5)
C(14)-C(13)-C(12)	122.9(7)
C(14)-C(13)-H(13)	118.5
C(12)-C(13)-H(13)	118.5
C(15)-C(14)-C(13)	121.6(8)
C(15)-C(14)-H(14)	119.2
C(13)-C(14)-H(14)	119.2
C(14)-C(15)-C(16)	117.1(8)
C(14)-C(15)-H(15)	121.5
C(16)-C(15)-H(15)	121.5
C(11)-C(16)-C(15)	121.1(7)
C(11)-C(16)-H(16)	119.4
C(15)-C(16)-H(16)	119.4
C(26)-C(21)-C(22)	117.4(6)
C(26)-C(21)-P(1)	123.8(5)
C(22)-C(21)-P(1)	118.7(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.8(7)
C(23)-C(22)-H(22)	119.6
C(21)-C(22)-H(22)	119.6
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(7)
C(24)-C(23)-H(23)	120.1
C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(25)-C(24)-C(23)	119.8(7)
C(25)-C(24)-H(24)	120.1
C(23)-C(24)-H(24)	120.1
C(24)-C(25)-C(26)	120.6(7)
C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(26)-C(25)-H(25)	119.7

C(25)-C(26)-C(21)	121.5(7)
C(25)-C(26)-H(26)	119.2
C(21)-C(26)-H(26)	119.2
C(36)-C(31)-C(32)	117.9(6)
C(36)-C(31)-P(1)	120.6(5)
C(32)-C(31)-P(1)	121.4(5)
C(33)-C(32)-C(31)	119.8(7)
C(33)-C(32)-H(32)	120.1
C(31)-C(32)-H(32)	120.1
C(34)-C(33)-C(32)	120.2(7)
C(34)-C(33)-H(33)	119.9
C(32)-C(33)-H(33)	119.9
C(35)-C(34)-C(33)	120.1(7)
C(35)-C(34)-H(34)	120.0
C(33)-C(34)-H(34)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	120.8(7)
C(34)-C(35)-H(35)	119.6
C(36)-C(35)-H(35)	119.6
C(35)-C(36)-C(31)	121.2(7)
C(35)-C(36)-H(36)	119.4
C(31)-C(36)-H(36)	119.4
Cl(3)-C(39)-Cl(4)	129.2(17)
Cl(3)-C(39)-H(39A)	105.0
Cl(4)-C(39)-H(39A)	105.0
Cl(3)-C(39)-H(39B)	105.0
Cl(4)-C(39)-H(39B)	105.0
H(39A)-C(39)-H(39B)	105.9
C(42)-C(41)-C(46)	121.0(6)
C(42)-C(41)-P(2)	117.4(4)
C(46)-C(41)-P(2)	121.4(5)
C(43)-C(42)-C(41)	115.8(6)
C(43)-C(42)-Rh(1)	123.0(5)
C(41)-C(42)-Rh(1)	121.1(4)
C(44)-C(43)-C(42)	122.7(6)
C(44)-C(43)-H(43)	118.6
C(42)-C(43)-H(43)	118.6
C(45)-C(44)-C(43)	120.9(6)
C(45)-C(44)-H(44)	119.6
C(43)-C(44)-H(44)	119.6
C(44)-C(45)-C(46)	118.9(6)
C(44)-C(45)-H(45)	120.6
C(46)-C(45)-H(45)	120.6
C(45)-C(46)-C(41)	120.6(6)
C(45)-C(46)-H(46)	119.7
C(41)-C(46)-H(46)	119.7
Cl(1)-C(50)-Cl(2)	107.8(10)
Cl(1)-C(50)-H(50A)	110.1
Cl(2)-C(50)-H(50A)	110.1
Cl(1)-C(50)-H(50B)	110.1
Cl(2)-C(50)-H(50B)	110.1
H(50A)-C(50)-H(50B)	108.5
C(56)-C(51)-C(52)	118.6(6)
C(56)-C(51)-P(2)	117.6(5)
C(52)-C(51)-P(2)	123.7(6)
C(51)-C(52)-C(53)	119.0(7)
C(51)-C(52)-H(52)	120.5
C(53)-C(52)-H(52)	120.5
C(54)-C(53)-C(52)	121.7(7)
C(54)-C(53)-H(53)	119.1
C(52)-C(53)-H(53)	119.1
C(53)-C(54)-C(55)	119.3(8)
C(53)-C(54)-H(54)	120.3
C(55)-C(54)-H(54)	120.3
C(54)-C(55)-C(56)	120.3(8)
C(54)-C(55)-H(55)	119.9
C(56)-C(55)-H(55)	119.9
C(51)-C(56)-C(55)	120.9(7)
C(51)-C(56)-H(56)	119.5

C(55)-C(56)-H(56)	119.5
C(62)-C(61)-C(66)	117.8(7)
C(62)-C(61)-P(2)	119.9(6)
C(66)-C(61)-P(2)	122.3(6)
C(61)-C(62)-C(63)	120.6(8)
C(61)-C(62)-H(62)	119.7
C(63)-C(62)-H(62)	119.7
C(64)-C(63)-C(62)	120.5(9)
C(64)-C(63)-H(63)	119.7
C(62)-C(63)-H(63)	119.7
C(65)-C(64)-C(63)	120.3(9)
C(65)-C(64)-H(64)	119.9
C(63)-C(64)-H(64)	119.9
C(64)-C(65)-C(66)	120.6(9)
C(64)-C(65)-H(65)	119.7
C(66)-C(65)-H(65)	119.7
C(61)-C(66)-C(65)	120.1(9)
C(61)-C(66)-H(66)	120.0
C(65)-C(66)-H(66)	120.0
N(1)-C(71)-C(72)	123.9(7)
N(1)-C(71)-H(71)	118.1
C(72)-C(71)-H(71)	118.1
C(73)-C(72)-C(71)	118.7(7)
C(73)-C(72)-H(72)	120.6
C(71)-C(72)-H(72)	120.6
C(72)-C(73)-C(76)	117.4(7)
C(72)-C(73)-C(74)	122.8(7)
C(76)-C(73)-C(74)	119.8(8)
O(7)-C(74)-C(5)	122.4(8)
O(7)-C(74)-C(73)	119.1(8)
C(5)-C(74)-C(73)	118.6(8)
C(77)-C(76)-C(73)	120.4(7)
C(77)-C(76)-H(76)	119.8
C(73)-C(76)-H(76)	119.8
N(1)-C(77)-C(76)	123.1(7)
N(1)-C(77)-H(77)	118.5
C(76)-C(77)-H(77)	118.5
N(2)-C(81)-C(82)	123.6(7)
N(2)-C(81)-H(81)	118.2
C(82)-C(81)-H(81)	118.2
C(83)-C(82)-C(81)	119.4(7)
C(83)-C(82)-H(82)	120.3
C(81)-C(82)-H(82)	120.3
C(82)-C(83)-C(86)	118.0(7)
C(82)-C(83)-C(84)	120.7(8)
C(86)-C(83)-C(84)	121.3(8)
O(6)-C(84)-C(85)	119.7(10)
O(6)-C(84)-C(83)	117.0(10)
C(85)-C(84)-C(83)	123.1(10)
C(83)-C(86)-C(87)	119.4(7)
C(83)-C(86)-H(86)	120.3
C(87)-C(86)-H(86)	120.3
N(2)-C(87)-C(86)	123.1(7)
N(2)-C(87)-H(87)	118.5
C(86)-C(87)-H(87)	118.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

U11	U22	U33	U23	U13	U12
-----	-----	-----	-----	-----	-----

Rh(1)	41(1)	36(1)	43(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
P(1)	46(1)	39(1)	49(1)	-3(1)	6(1)	-3(1)
O(1)	46(2)	54(3)	47(3)	6(2)	7(2)	-6(2)
C(1)	55(4)	39(3)	56(4)	-5(3)	7(3)	-7(3)
N(1)	59(3)	47(3)	43(3)	-1(2)	-1(3)	-1(3)
Cl(1)	278(7)	238(6)	182(5)	74(4)	69(5)	13(5)
Rh(2)	44(1)	39(1)	43(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
P(2)	49(1)	40(1)	49(1)	-4(1)	-1(1)	0(1)
N(2)	55(3)	50(3)	63(4)	1(3)	-10(3)	4(3)
O(2)	48(2)	51(2)	54(3)	0(2)	3(2)	2(2)
C(2)	55(4)	83(5)	64(5)	-6(4)	14(4)	-16(4)
Cl(2)	219(6)	430(11)	184(5)	76(6)	52(5)	79(7)
O(3)	51(2)	44(2)	48(3)	-2(2)	5(2)	4(2)
C(3)	46(4)	42(3)	59(5)	-2(3)	9(3)	4(3)
Cl(3)	313(7)	192(4)	155(4)	-11(3)	-67(5)	-53(5)
O(4)	59(3)	38(2)	49(3)	-7(2)	-2(2)	7(2)
C(4)	80(5)	54(4)	78(5)	-13(4)	-5(4)	25(4)
Cl(4)	422(13)	441(14)	199(7)	-127(8)	-68(8)	81(11)
C(5)	92(7)	148(9)	62(6)	9(6)	-19(5)	-31(6)
O(6)	188(10)	201(10)	261(14)	-117(10)	-160(11)	87(8)
O(7)	101(5)	112(5)	61(4)	-18(3)	3(4)	8(4)
C(85)	82(7)	127(9)	253(18)	-56(11)	-67(10)	44(7)
C(11)	59(4)	44(3)	45(4)	3(3)	12(3)	2(3)
C(12)	55(4)	41(3)	45(4)	1(3)	6(3)	2(3)
C(13)	60(4)	77(5)	56(5)	-4(4)	3(4)	4(4)
C(14)	81(6)	85(5)	51(5)	-2(4)	7(4)	5(5)
C(15)	97(6)	85(6)	44(5)	-3(4)	29(4)	0(5)
C(16)	66(5)	71(5)	57(5)	-2(4)	20(4)	-11(4)
O(20)	370(20)	225(13)	175(11)	-99(10)	63(12)	-141(13)
C(21)	52(4)	55(4)	43(4)	5(3)	8(3)	-2(3)
O(21)	172(10)	176(9)	186(10)	-1(8)	1(8)	-22(7)
C(22)	61(4)	52(4)	74(5)	-8(4)	6(4)	5(3)
C(23)	69(5)	75(5)	85(6)	-10(5)	7(5)	17(4)
C(24)	44(4)	100(7)	76(6)	13(5)	6(4)	4(4)
C(25)	55(4)	69(5)	82(6)	9(4)	-3(4)	-10(4)
C(26)	55(4)	63(4)	57(4)	5(3)	7(3)	-9(3)
C(31)	47(3)	44(3)	51(4)	-3(3)	9(3)	-7(3)
C(32)	73(5)	47(4)	66(5)	3(4)	-2(4)	-1(3)
C(33)	89(6)	48(4)	75(6)	8(4)	0(5)	4(4)
C(34)	76(5)	38(4)	93(7)	1(4)	0(5)	-2(3)
C(35)	73(5)	49(4)	72(5)	-10(4)	8(4)	-8(4)
C(36)	60(4)	41(3)	64(5)	0(3)	5(4)	-1(3)
C(39)	290(30)	610(60)	230(20)	190(30)	90(20)	320(40)
C(41)	54(4)	39(3)	57(4)	-2(3)	-4(3)	6(3)
C(42)	47(3)	41(3)	51(4)	-2(3)	1(3)	-1(3)
C(43)	60(4)	51(4)	71(5)	-10(4)	-17(4)	1(3)
C(44)	62(4)	50(4)	83(6)	-6(4)	-19(4)	13(3)
C(45)	72(5)	46(4)	97(6)	-5(4)	-16(5)	25(4)
C(46)	80(5)	44(4)	79(5)	-17(4)	-18(4)	6(4)
C(50)	172(16)	195(17)	480(40)	210(20)	170(20)	59(13)
C(51)	48(4)	39(3)	53(4)	-4(3)	-1(3)	10(3)
C(52)	48(4)	56(4)	67(5)	-9(4)	-10(3)	4(3)
C(53)	75(5)	73(5)	66(5)	-24(4)	-23(5)	10(4)
C(54)	100(7)	74(5)	57(5)	-17(4)	0(5)	20(5)
C(55)	86(6)	65(5)	76(6)	-19(4)	22(5)	15(4)
C(56)	66(5)	55(4)	70(5)	-12(4)	7(4)	2(3)
C(61)	61(4)	46(4)	53(4)	-5(3)	4(3)	-6(3)
C(62)	62(5)	65(5)	82(6)	-1(4)	11(4)	-8(4)
C(63)	66(5)	95(7)	95(7)	-16(6)	13(5)	-21(5)
C(64)	111(8)	62(5)	95(7)	-8(5)	43(6)	-28(5)
C(65)	121(9)	76(6)	112(8)	30(6)	22(7)	-19(6)
C(66)	86(6)	61(4)	69(5)	10(4)	6(4)	-9(4)
C(71)	46(4)	53(4)	54(4)	-6(3)	3(3)	-6(3)
C(72)	51(4)	55(4)	69(5)	6(4)	-7(4)	-5(3)
C(73)	63(4)	50(4)	53(4)	2(3)	2(4)	0(3)
C(74)	84(6)	64(5)	56(5)	2(4)	-9(5)	-6(4)
C(76)	63(5)	86(5)	52(5)	-15(4)	9(4)	-5(4)

C(77)	48(4)	75(5)	56(5)	-15(4)	3(3)	4(3)
C(81)	71(5)	57(4)	68(5)	-9(4)	-21(4)	15(4)
C(82)	79(6)	67(5)	82(6)	-18(4)	-21(5)	4(4)
C(83)	63(5)	71(5)	78(6)	-4(4)	-26(4)	1(4)
C(84)	101(8)	108(8)	134(10)	-29(7)	-58(8)	3(7)
C(86)	58(4)	72(5)	89(6)	-5(5)	-7(4)	15(4)
C(87)	60(4)	67(4)	63(5)	-11(4)	-5(4)	5(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3488	3644	9852	101
H(2B)	4256	3420	10498	101
H(2C)	3839	3057	9791	101
H(4A)	5865	5636	8793	106
H(4B)	5185	5402	9470	106
H(4C)	4787	5455	8560	106
H(5A)	10071	4651	12688	152
H(5B)	10133	4034	12691	152
H(5C)	9932	4339	13510	152
H(85A)	1286	4849	5409	232
H(85B)	931	4541	6184	232
H(85C)	432	4435	5319	232
H(13)	5883	3927	5900	77
H(14)	7040	4069	4927	87
H(15)	8692	4188	5290	90
H(16)	9113	4239	6688	77
H(22)	9228	3316	7894	75
H(23)	10897	3123	7912	92
H(24)	12026	3739	8405	87
H(25)	11491	4553	8813	82
H(26)	9850	4762	8745	70
H(32)	7643	5095	7064	74
H(33)	7560	6006	7198	85
H(34)	7872	6395	8453	83
H(35)	8256	5889	9574	78
H(36)	8248	4990	9484	66
H(39A)	1216	2306	5453	451
H(39B)	1637	2873	5502	451
H(43)	8580	3149	9757	73
H(44)	9248	2336	9560	79
H(45)	8667	1797	8523	86
H(46)	7323	2064	7730	81
H(50A)	5183	4939	4176	334
H(50B)	4451	4939	3408	334
H(52)	4928	2234	6624	69
H(53)	5224	1875	5343	86
H(54)	6616	2073	4657	92
H(55)	7794	2606	5268	90
H(56)	7508	2993	6518	76
H(62)	3919	2946	7612	83
H(63)	2691	2424	8142	102
H(64)	3078	1743	9006	106
H(65)	4673	1591	9399	123
H(66)	5936	2104	8887	86
H(71)	9061	4045	10007	61
H(72)	9703	4189	11313	70
H(76)	6953	4134	12132	80
H(77)	6397	3970	10829	72
H(81)	4612	3327	6146	79
H(82)	3185	3405	5387	92

H (86)	2469	4638	6763	88
H (87)	3904	4512	7526	76

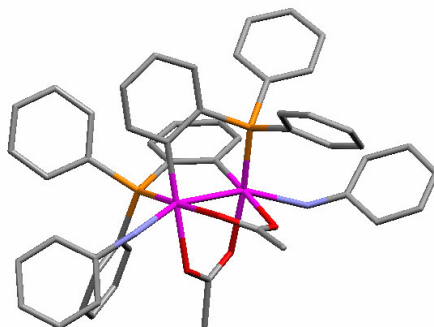
Tabla A11: Información estructural del compuesto 2/NH₂Ph.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl
Empirical formula	C ₅₂ H ₄₆ N ₂ O ₄ P ₂ Rh ₂
Formula weight	1030.67
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 23.2120(4) Å alpha = 90 deg. b = 10.1140(2) Å beta = 99.3430(8) c = 19.9470(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	4620.76(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.482 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.831 mm ⁻¹
F(000)	2096
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.07 to 27.47 deg.
Limiting indices	-30 ≤ h ≤ 30, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	18091 / 10460 [R(int) = 0.0463]
Completeness to theta = 27.47	99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10460 / 0 / 559
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0550, wR ₂ = 0.1473
R indices (all data)	R ₁ = 0.1057, wR ₂ = 0.1933
Largest diff. peak and hole	1.425 and -2.085 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	7392(1)	1503(1)	6026(1)	38(1)
P(1)	6528(1)	929(1)	5457(1)	39(1)
C(1)	7035(2)	-277(7)	7090(3)	45(1)
O(1)	7154(2)	923(4)	6991(2)	48(1)
N(1)	7388(2)	3618(5)	6484(3)	63(2)
Rh(2)	7692(1)	-870(1)	5969(1)	38(1)
P(2)	8234(1)	-272(2)	5205(1)	43(1)
O(2)	7148(2)	-1216(4)	6714(2)	46(1)
C(2)	6720(3)	-571(7)	7670(3)	59(2)
N(2)	7921(3)	-3063(6)	6326(4)	75(2)
C(3)	8504(3)	842(7)	6920(3)	48(1)
O(3)	8246(2)	1810(4)	6590(2)	51(1)
O(4)	8354(2)	-345(4)	6824(2)	51(1)
C(4)	9030(3)	1166(8)	7430(4)	71(2)
C(11)	6551(2)	-648(6)	5023(3)	41(1)
C(12)	7054(2)	-1436(5)	5224(3)	40(1)
C(13)	7060(3)	-2642(6)	4891(3)	47(1)
C(14)	6596(3)	-3095(7)	4434(3)	57(2)
C(15)	6103(3)	-2306(7)	4248(3)	61(2)
C(16)	6087(3)	-1085(7)	4544(3)	54(2)
C(21)	6169(3)	2041(6)	4789(3)	45(1)
C(22)	6345(3)	2002(7)	4152(3)	55(2)
C(23)	6111(3)	2865(7)	3641(3)	62(2)
C(43)	8044(4)	3012(8)	3963(4)	72(2)
C(24)	5717(4)	3799(7)	3758(4)	67(2)
C(44)	7686(3)	3787(7)	4293(4)	65(2)
C(25)	5533(4)	3873(7)	4375(4)	69(2)
C(26)	5749(3)	2982(7)	4890(3)	59(2)
C(31)	5969(2)	723(6)	6003(3)	43(1)
C(32)	5868(3)	1732(7)	6440(3)	49(1)
C(33)	5444(3)	1586(8)	6853(3)	62(2)
C(34)	5135(3)	448(9)	6838(4)	70(2)
C(35)	5232(3)	-577(9)	6419(4)	69(2)
C(36)	5647(3)	-438(7)	6003(4)	55(2)
C(41)	8018(3)	1311(6)	4823(3)	49(1)
C(42)	7641(2)	2092(6)	5155(3)	45(1)
C(40)	7490(3)	3337(6)	4858(3)	54(2)
C(46)	8211(3)	1763(7)	4231(4)	66(2)
C(51)	8248(2)	-1370(6)	4477(3)	44(1)
C(53)	8624(4)	-3242(8)	3950(4)	71(2)
C(54)	8207(4)	-3072(8)	3377(4)	73(2)
C(55)	7816(4)	-2086(9)	3350(4)	72(2)
C(56)	7827(3)	-1219(7)	3893(3)	61(2)
C(52)	8640(3)	-2389(6)	4495(4)	57(2)
C(61)	9009(3)	-81(7)	5555(3)	53(2)
C(62)	9297(3)	-1060(8)	5952(4)	62(2)
C(63)	10187(3)	200(11)	6095(5)	91(3)
C(64)	9894(3)	-925(10)	6222(5)	81(2)
C(65)	9901(4)	1193(11)	5717(5)	91(3)
C(66)	9323(3)	1053(8)	5442(4)	70(2)
C(71)	6936(3)	4405(6)	6668(4)	52(2)
C(72)	6586(3)	5179(7)	6196(4)	69(2)
C(73)	6154(4)	5949(8)	6372(6)	89(3)
C(74)	6074(5)	5942(10)	7044(7)	104(4)
C(75)	6397(4)	5182(10)	7505(5)	88(3)
C(76)	6835(4)	4388(8)	7332(4)	71(2)
C(81)	8383(4)	-3753(8)	6355(5)	79(3)

C(82)	8814(5)	-3826(12)	6974(5)	111(4)
C(83)	9325(5)	-4579(15)	6988(7)	129(4)
C(84)	9441(6)	-5266(15)	6481(9)	139(5)
C(85)	9032(6)	-5280(12)	5888(8)	129(4)
C(86)	8514(4)	-4540(9)	5848(5)	89(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.007(6)
Rh(1)-O(3)	2.137(4)
Rh(1)-O(1)	2.168(4)
Rh(1)-P(1)	2.2164(15)
Rh(1)-N(1)	2.328(5)
Rh(1)-Rh(2)	2.5062(6)
P(1)-C(11)	1.819(6)
P(1)-C(31)	1.835(6)
P(1)-C(21)	1.837(6)
C(1)-O(2)	1.263(7)
C(1)-O(1)	1.268(7)
C(1)-C(2)	1.496(9)
N(1)-C(71)	1.411(8)
Rh(2)-C(12)	2.002(6)
Rh(2)-O(2)	2.129(4)
Rh(2)-O(4)	2.169(4)
Rh(2)-P(2)	2.2112(15)
Rh(2)-N(2)	2.364(6)
P(2)-C(41)	1.809(6)
P(2)-C(61)	1.831(6)
P(2)-C(51)	1.834(6)
N(2)-C(81)	1.273(11)
C(3)-O(4)	1.256(8)
C(3)-O(3)	1.274(8)
C(3)-C(4)	1.494(9)
C(11)-C(16)	1.390(8)
C(11)-C(12)	1.417(8)
C(12)-C(13)	1.391(8)
C(13)-C(14)	1.372(9)
C(14)-C(15)	1.396(10)
C(15)-C(16)	1.371(9)
C(21)-C(22)	1.396(8)
C(21)-C(26)	1.399(9)
C(22)-C(23)	1.384(9)
C(23)-C(24)	1.362(11)
C(43)-C(44)	1.384(11)
C(43)-C(46)	1.401(10)
C(24)-C(25)	1.369(11)
C(44)-C(40)	1.361(10)
C(25)-C(26)	1.398(10)
C(31)-C(32)	1.386(9)
C(31)-C(36)	1.393(9)
C(32)-C(33)	1.391(9)
C(33)-C(34)	1.353(11)
C(34)-C(35)	1.374(11)
C(35)-C(36)	1.376(10)
C(41)-C(46)	1.406(9)
C(41)-C(42)	1.420(9)
C(42)-C(40)	1.412(9)
C(51)-C(52)	1.371(9)
C(51)-C(56)	1.402(9)
C(53)-C(54)	1.382(11)
C(53)-C(52)	1.384(9)
C(54)-C(55)	1.343(11)
C(55)-C(56)	1.391(10)
C(61)-C(62)	1.371(10)
C(61)-C(66)	1.397(10)
C(62)-C(64)	1.409(10)

C(63)-C(65)	1.362(14)
C(63)-C(64)	1.371(13)
C(65)-C(66)	1.372(11)
C(71)-C(76)	1.382(10)
C(71)-C(72)	1.382(10)
C(72)-C(73)	1.361(12)
C(73)-C(74)	1.382(15)
C(74)-C(75)	1.333(14)
C(75)-C(76)	1.382(12)
C(81)-C(86)	1.359(12)
C(81)-C(82)	1.460(13)
C(82)-C(83)	1.407(15)
C(83)-C(84)	1.290(18)
C(84)-C(85)	1.390(18)
C(85)-C(86)	1.407(15)
C(42)-Rh(1)-O(3)	92.3(2)
C(42)-Rh(1)-O(1)	177.4(2)
O(3)-Rh(1)-O(1)	85.46(16)
C(42)-Rh(1)-P(1)	89.89(17)
O(3)-Rh(1)-P(1)	173.20(12)
O(1)-Rh(1)-P(1)	92.49(11)
C(42)-Rh(1)-N(1)	95.0(2)
O(3)-Rh(1)-N(1)	73.88(19)
O(1)-Rh(1)-N(1)	83.22(19)
P(1)-Rh(1)-N(1)	112.36(15)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.11(18)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	85.60(12)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	83.94(11)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	87.74(4)
N(1)-Rh(1)-Rh(2)	156.53(16)
C(11)-P(1)-C(31)	105.1(3)
C(11)-P(1)-C(21)	103.7(3)
C(31)-P(1)-C(21)	102.7(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.29(18)
C(31)-P(1)-Rh(1)	113.17(19)
C(21)-P(1)-Rh(1)	118.55(19)
O(2)-C(1)-O(1)	123.7(5)
O(2)-C(1)-C(2)	119.0(6)
O(1)-C(1)-C(2)	117.2(6)
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.4(4)
C(71)-N(1)-Rh(1)	132.2(4)
C(12)-Rh(2)-O(2)	91.18(19)
C(12)-Rh(2)-O(4)	175.92(19)
O(2)-Rh(2)-O(4)	85.15(16)
C(12)-Rh(2)-P(2)	90.16(16)
O(2)-Rh(2)-P(2)	173.54(12)
O(4)-Rh(2)-P(2)	93.69(12)
C(12)-Rh(2)-N(2)	93.3(2)
O(2)-Rh(2)-N(2)	76.4(2)
O(4)-Rh(2)-N(2)	84.08(19)
P(2)-Rh(2)-N(2)	109.82(19)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	97.49(16)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	85.71(11)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	84.02(11)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.84(4)
N(2)-Rh(2)-Rh(1)	159.27(18)
C(41)-P(2)-C(61)	104.8(3)
C(41)-P(2)-C(51)	104.0(3)
C(61)-P(2)-C(51)	102.8(3)
C(41)-P(2)-Rh(2)	112.5(2)
C(61)-P(2)-Rh(2)	113.6(2)
C(51)-P(2)-Rh(2)	117.73(19)
C(1)-O(2)-Rh(2)	119.7(4)
C(81)-N(2)-Rh(2)	132.4(5)
O(4)-C(3)-O(3)	124.0(5)
O(4)-C(3)-C(4)	119.3(6)
O(3)-C(3)-C(4)	116.6(6)

C(3)-O(3)-Rh(1)	118.6(4)
C(3)-O(4)-Rh(2)	119.9(4)
C(16)-C(11)-C(12)	121.7(5)
C(16)-C(11)-P(1)	121.8(5)
C(12)-C(11)-P(1)	116.4(4)
C(13)-C(12)-C(11)	115.5(5)
C(13)-C(12)-Rh(2)	122.8(4)
C(11)-C(12)-Rh(2)	121.7(4)
C(14)-C(13)-C(12)	122.9(6)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(6)
C(16)-C(15)-C(14)	118.7(6)
C(15)-C(16)-C(11)	120.7(6)
C(22)-C(21)-C(26)	117.7(6)
C(22)-C(21)-P(1)	118.5(5)
C(26)-C(21)-P(1)	123.7(5)
C(23)-C(22)-C(21)	121.0(7)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(7)
C(44)-C(43)-C(46)	118.6(7)
C(23)-C(24)-C(25)	120.7(6)
C(40)-C(44)-C(43)	120.8(7)
C(24)-C(25)-C(26)	119.8(7)
C(25)-C(26)-C(21)	120.5(7)
C(32)-C(31)-C(36)	118.3(6)
C(32)-C(31)-P(1)	119.8(5)
C(36)-C(31)-P(1)	121.8(5)
C(31)-C(32)-C(33)	120.2(6)
C(34)-C(33)-C(32)	120.1(7)
C(33)-C(34)-C(35)	121.1(6)
C(34)-C(35)-C(36)	119.4(7)
C(35)-C(36)-C(31)	121.0(7)
C(46)-C(41)-C(42)	121.1(6)
C(46)-C(41)-P(2)	122.5(5)
C(42)-C(41)-P(2)	116.4(5)
C(40)-C(42)-C(41)	115.4(6)
C(40)-C(42)-Rh(1)	122.8(5)
C(41)-C(42)-Rh(1)	121.6(5)
C(44)-C(40)-C(42)	123.5(7)
C(43)-C(46)-C(41)	120.4(7)
C(52)-C(51)-C(56)	118.3(6)
C(52)-C(51)-P(2)	122.1(5)
C(56)-C(51)-P(2)	119.5(5)
C(54)-C(53)-C(52)	119.8(7)
C(55)-C(54)-C(53)	120.2(7)
C(54)-C(55)-C(56)	120.7(7)
C(55)-C(56)-C(51)	120.0(7)
C(51)-C(52)-C(53)	121.0(7)
C(62)-C(61)-C(66)	117.9(6)
C(62)-C(61)-P(2)	120.1(5)
C(66)-C(61)-P(2)	122.1(6)
C(61)-C(62)-C(64)	120.5(7)
C(65)-C(63)-C(64)	120.1(8)
C(63)-C(64)-C(62)	119.8(8)
C(63)-C(65)-C(66)	120.2(9)
C(65)-C(66)-C(61)	121.5(9)
C(76)-C(71)-C(72)	119.2(7)
C(76)-C(71)-N(1)	119.4(7)
C(72)-C(71)-N(1)	121.4(7)
C(73)-C(72)-C(71)	121.6(8)
C(72)-C(73)-C(74)	118.0(9)
C(75)-C(74)-C(73)	121.5(9)
C(74)-C(75)-C(76)	121.2(9)
C(71)-C(76)-C(75)	118.5(8)
N(2)-C(81)-C(86)	125.2(10)
N(2)-C(81)-C(82)	121.5(8)
C(86)-C(81)-C(82)	113.2(9)
C(83)-C(82)-C(81)	120.2(10)
C(84)-C(83)-C(82)	123.9(12)
C(83)-C(84)-C(85)	118.2(12)

C(84)-C(85)-C(86) 120.1(12)
 C(81)-C(86)-C(85) 124.2(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	33(1)	42(1)	40(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
P(1)	34(1)	44(1)	38(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(1)	32(3)	64(4)	38(3)	7(3)	4(2)	3(3)
O(1)	38(2)	61(3)	43(2)	-2(2)	7(2)	2(2)
N(1)	49(3)	53(3)	88(4)	-17(3)	15(3)	-10(3)
Rh(2)	31(1)	43(1)	39(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
P(2)	34(1)	50(1)	45(1)	-2(1)	10(1)	-2(1)
O(2)	41(2)	53(2)	44(2)	7(2)	9(2)	-3(2)
C(2)	64(4)	68(4)	49(4)	5(3)	20(3)	2(3)
N(2)	57(4)	64(4)	100(5)	25(4)	-5(4)	-14(3)
C(3)	31(3)	68(4)	45(3)	-3(3)	5(2)	0(3)
O(3)	37(2)	60(3)	56(3)	-4(2)	4(2)	-8(2)
O(4)	40(2)	58(3)	53(2)	4(2)	3(2)	4(2)
C(4)	48(4)	91(5)	69(5)	-9(4)	-11(3)	-3(4)
C(11)	33(3)	49(3)	40(3)	0(2)	2(2)	0(2)
C(12)	38(3)	42(3)	40(3)	2(2)	9(2)	-3(2)
C(13)	43(3)	47(3)	51(3)	-1(3)	8(3)	3(3)
C(14)	62(4)	52(4)	54(4)	-17(3)	8(3)	-11(3)
C(15)	58(4)	67(4)	51(4)	-9(3)	-11(3)	-11(3)
C(16)	41(3)	58(4)	55(4)	-2(3)	-10(3)	1(3)
C(21)	42(3)	48(3)	43(3)	4(3)	2(2)	-5(3)
C(22)	52(4)	67(4)	45(3)	4(3)	6(3)	-1(3)
C(23)	64(4)	71(5)	48(4)	15(3)	1(3)	-6(4)
C(43)	83(5)	71(5)	67(5)	18(4)	32(4)	0(4)
C(24)	74(5)	64(4)	58(4)	21(4)	-7(4)	-1(4)
C(44)	67(5)	60(4)	70(5)	15(4)	13(4)	-6(4)
C(25)	72(5)	62(4)	68(5)	5(4)	-3(4)	15(4)
C(26)	68(4)	57(4)	52(4)	4(3)	8(3)	7(3)
C(31)	30(3)	59(4)	41(3)	5(3)	4(2)	1(2)
C(32)	39(3)	66(4)	42(3)	-4(3)	4(3)	-6(3)
C(33)	50(4)	90(5)	46(4)	-6(3)	13(3)	8(4)
C(34)	38(3)	115(7)	58(4)	14(4)	13(3)	-5(4)
C(35)	46(4)	91(5)	71(5)	17(4)	9(4)	-17(4)
C(36)	44(3)	61(4)	59(4)	10(3)	9(3)	-6(3)
C(41)	47(3)	55(4)	45(3)	3(3)	12(3)	-1(3)
C(42)	36(3)	54(3)	46(3)	-1(3)	7(2)	-6(3)
C(40)	54(4)	49(4)	61(4)	4(3)	12(3)	-5(3)
C(46)	78(5)	63(4)	67(4)	3(4)	40(4)	-3(4)
C(51)	37(3)	51(3)	47(3)	-4(3)	14(3)	-5(2)
C(53)	72(5)	64(4)	79(5)	-13(4)	18(4)	5(4)
C(54)	80(6)	69(5)	75(5)	-27(4)	29(4)	-18(4)
C(55)	68(5)	95(6)	51(4)	-13(4)	5(3)	-5(4)
C(56)	57(4)	70(4)	56(4)	-7(3)	14(3)	4(3)
C(52)	57(4)	55(4)	60(4)	-11(3)	12(3)	-1(3)
C(61)	38(3)	67(4)	56(4)	-18(3)	14(3)	-10(3)
C(62)	43(4)	74(5)	69(5)	0(4)	3(3)	-1(3)
C(63)	41(4)	142(9)	93(6)	-41(6)	14(4)	-24(5)
C(64)	48(4)	110(7)	82(6)	-2(5)	-1(4)	14(4)
C(65)	47(5)	110(7)	117(8)	-16(6)	17(5)	-27(5)
C(66)	53(4)	78(5)	81(5)	-6(4)	16(4)	-12(4)
C(71)	43(3)	49(3)	64(4)	-4(3)	12(3)	-9(3)

C(72)	68(5)	60(4)	81(5)	15(4)	13(4)	3(4)
C(73)	80(6)	69(5)	124(8)	28(5)	30(6)	18(4)
C(74)	81(7)	87(6)	158(11)	-3(7)	65(7)	8(5)
C(75)	93(6)	96(7)	85(6)	-1(5)	41(5)	4(5)
C(76)	72(5)	74(5)	66(5)	5(4)	8(4)	0(4)
C(81)	80(6)	63(5)	104(7)	-27(5)	49(5)	-32(4)
C(82)	85(7)	156(10)	84(7)	-27(7)	-13(6)	22(7)
C(83)	100(8)	183(13)	94(8)	21(9)	-11(7)	47(9)
C(84)	117(10)	153(13)	144(13)	11(10)	11(10)	49(9)
C(85)	143(11)	107(9)	141(12)	-27(8)	33(10)	30(8)
C(86)	80(6)	74(5)	111(7)	-20(5)	11(5)	-3(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7725	3991	6555	76
H(2A)	6655	-1506	7693	89
H(2B)	6351	-119	7602	89
H(2C)	6950	-277	8087	89
H(2D)	7637	-3475	6462	90
H(4A)	9188	368	7647	107
H(4B)	8922	1757	7765	107
H(4C)	9319	1580	7206	107
H(13A)	7393	-3164	4982	56
H(14A)	6611	-3934	4246	68
H(15A)	5792	-2601	3931	73
H(16A)	5763	-544	4422	64
H(22A)	6623	1387	4071	66
H(23A)	6224	2806	3215	74
H(43A)	8171	3313	3571	86
H(24A)	5571	4391	3416	81
H(44A)	7579	4626	4127	78
H(25A)	5264	4516	4451	83
H(26A)	5614	3014	5304	71
H(32A)	6085	2508	6457	59
H(33A)	5372	2271	7139	74
H(34A)	4853	359	7117	84
H(35A)	5019	-1357	6416	83
H(36A)	5712	-1130	5717	66
H(40B)	7243	3879	5059	65
H(46A)	8451	1229	4015	79
H(53A)	8893	-3928	3969	85
H(54A)	8197	-3641	3010	87
H(55A)	7536	-1983	2964	87
H(56A)	7555	-539	3869	73
H(52A)	8920	-2509	4879	69
H(62A)	9097	-1818	6043	75
H(63A)	10583	285	6267	110
H(64A)	10088	-1598	6485	97
H(65A)	10098	1968	5646	110
H(66A)	9136	1728	5174	84
H(72A)	6648	5174	5747	83
H(73A)	5920	6465	6051	107
H(74A)	5787	6479	7177	125
H(75A)	6328	5187	7951	106
H(76A)	7056	3853	7655	85
H(82A)	8750	-3374	7361	134
H(83A)	9596	-4581	7386	154
H(84A)	9787	-5740	6511	167
H(85A)	9102	-5778	5518	155
H(86B)	8245	-4594	5450	107

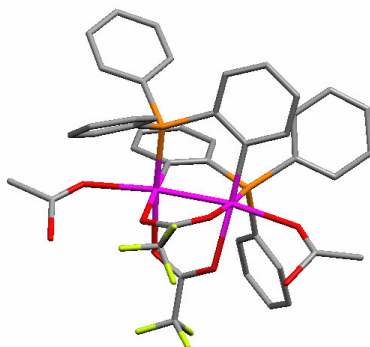
Tabla A12: Información estructural del compuesto 3/AcOH.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl
Empirical formula	C ₄₄ H ₃₆ F ₆ O ₈ P ₂ Rh ₂
Formula weight	1074.49
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Ortorombico, Pna2(1)
Unit cell dimensions	a = 23.93400(10) Å alpha = 90 deg. b = 10.0210(3) Å beta = 90 deg. c = 18.9230(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	4538.54(17) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.573 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.206 mm ⁻¹
F(000)	2152
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	4.37 to 70.09 deg.
Limiting indices	-29<=h<=29, -11<=k<=11, -21<=l<=22
Reflections collected / unique	7073 / 7073 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 70.09	93.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7073 / 1 / 564
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1872
R indices (all data)	R1 = 0.0821, wR2 = 0.2022
Absolute structure parameter	0.00
Extinction coefficient	0.00206(19)
Largest diff. peak and hole	1.712 and -1.396 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	4321(1)	2100(1)	8162(1)	43(1)
P(1)	4435(1)	2804(3)	9264(2)	45(1)
O(1)	5168(3)	2727(8)	7830(5)	53(2)
C(1)	5261(5)	3955(12)	7759(7)	53(3)
F(1)	6199(5)	3345(16)	7625(17)	240(16)
Rh(2)	4055(1)	4450(1)	7824(1)	43(1)
P(2)	3172(1)	3815(3)	7861(2)	44(1)
O(2)	4938(3)	4907(8)	7812(5)	55(2)
C(2)	5853(6)	4279(16)	7565(9)	65(4)
F(2)	6063(6)	5218(19)	7942(15)	188(10)
O(3)	4209(4)	1573(9)	7056(5)	57(2)
C(3)	4236(5)	2527(14)	6631(7)	48(3)
F(3)	5915(6)	4710(30)	6958(9)	218(13)
O(4)	4219(4)	3734(9)	6746(4)	51(2)
C(4)	4280(7)	2105(15)	5877(8)	63(4)
F(4)	4474(11)	998(19)	5758(7)	188(10)
F(5)	3863(10)	2040(40)	5564(11)	290(20)
O(6)	3847(5)	6519(9)	7348(6)	68(3)
F(6)	4529(18)	2860(20)	5501(10)	276(19)
C(11)	4175(6)	4463(13)	9425(7)	50(3)
C(12)	3990(5)	5175(12)	8835(6)	45(3)
C(13)	3803(6)	6482(14)	8942(7)	55(3)
C(14)	2471(6)	513(13)	8763(7)	57(3)
C(45)	3818(6)	7061(12)	9594(7)	55(3)
C(15)	3989(7)	6321(15)	10181(8)	71(4)
C(16)	4178(6)	5028(14)	10082(7)	57(3)
C(21)	4119(5)	1819(15)	9975(7)	53(3)
C(22)	3586(7)	2166(18)	10225(10)	84(5)
C(23)	3335(8)	1410(20)	10737(9)	93(6)
C(24)	3588(10)	370(20)	11055(9)	94(6)
C(25)	4118(10)	20(20)	10822(11)	95(6)
C(26)	4387(9)	740(16)	10295(10)	76(4)
C(31)	5168(6)	2892(13)	9487(7)	55(3)
C(32)	5507(7)	1771(15)	9434(9)	68(4)
C(33)	6077(6)	1791(18)	9569(10)	79(5)
C(34)	6336(6)	2990(20)	9773(9)	84(5)
C(35)	6003(7)	4130(20)	9797(14)	97(6)
C(36)	5442(6)	4080(15)	9666(9)	68(4)
C(41)	3068(5)	2273(11)	8327(6)	47(3)
C(42)	3552(5)	1525(10)	8428(6)	49(3)
C(43)	3454(6)	160(13)	8666(8)	61(3)
C(44)	2931(6)	-298(14)	8815(8)	61(3)
C(46)	2546(5)	1802(13)	8522(7)	56(3)
C(51)	2671(5)	4980(11)	8235(8)	51(3)
C(52)	2394(7)	5951(14)	7827(11)	79(4)
C(53)	2012(7)	6841(16)	8142(15)	97(6)
C(54)	1919(7)	6772(19)	8870(12)	90(6)
C(55)	2176(8)	5858(18)	9277(11)	86(5)
C(56)	2565(5)	4958(16)	8967(8)	65(4)
C(61)	2898(5)	3470(13)	6978(6)	47(3)
C(62)	2575(7)	2337(16)	6817(8)	70(4)
C(63)	2351(9)	2130(18)	6175(8)	82(5)
C(64)	2447(7)	3050(18)	5642(7)	74(5)
C(65)	2758(7)	4177(18)	5761(8)	72(4)
C(66)	2996(6)	4372(15)	6434(8)	63(3)
O(30)	4690(4)	-47(8)	8376(5)	63(2)
C(102)	5085(6)	-691(13)	8210(10)	69(4)

C(100)	5211(10)	-1987(16)	8582(14)	113(8)
O(100)	5496(13)	-310(20)	7651(16)	199(12)
C(103)	4013(9)	7291(16)	6933(9)	77(5)
C(105)	3703(16)	8500(20)	6755(13)	144(12)
O(101)	4597(13)	6940(30)	6564(16)	202(11)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	1.993(13)
Rh(1)-O(3)	2.175(9)
Rh(1)-O(1)	2.214(7)
Rh(1)-P(1)	2.219(3)
Rh(1)-O(30)	2.361(8)
Rh(1)-Rh(2)	2.5220(10)
P(1)-C(11)	1.801(13)
P(1)-C(31)	1.806(13)
P(1)-C(21)	1.832(14)
O(1)-C(1)	1.258(14)
C(1)-O(2)	1.232(15)
C(1)-C(2)	1.500(18)
F(1)-C(2)	1.26(2)
Rh(2)-C(12)	2.052(11)
Rh(2)-O(2)	2.163(7)
Rh(2)-O(4)	2.198(8)
Rh(2)-P(2)	2.207(3)
Rh(2)-O(6)	2.315(9)
P(2)-C(41)	1.796(11)
P(2)-C(51)	1.819(12)
P(2)-C(61)	1.827(11)
C(2)-F(3)	1.24(2)
C(2)-F(2)	1.28(2)
O(3)-C(3)	1.250(16)
C(3)-O(4)	1.229(17)
C(3)-C(4)	1.49(2)
C(4)-F(5)	1.16(3)
C(4)-F(6)	1.20(2)
C(4)-F(4)	1.22(2)
O(6)-C(103)	1.171(18)
C(11)-C(16)	1.367(19)
C(11)-C(12)	1.397(18)
C(12)-C(13)	1.399(18)
C(13)-C(45)	1.364(19)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(44)	1.37(2)
C(14)-C(46)	1.382(18)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(45)-C(15)	1.40(2)
C(45)-H(45B)	0.9300
C(15)-C(16)	1.39(2)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.39(2)
C(21)-C(22)	1.40(2)
C(22)-C(23)	1.37(2)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.35(3)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.39(3)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.39(3)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(26)-H(26A)	0.9300
C(31)-C(32)	1.390(19)
C(31)-C(36)	1.40(2)
C(32)-C(33)	1.39(2)
C(32)-H(32A)	0.9300

C(33)-C(34)	1.40(3)
C(33)-H(33A)	0.9300
C(34)-C(35)	1.39(3)
C(34)-H(34A)	0.9300
C(35)-C(36)	1.37(2)
C(35)-H(35A)	0.9300
C(36)-H(36A)	0.9300
C(41)-C(46)	1.386(17)
C(41)-C(42)	1.394(16)
C(42)-C(43)	1.458(17)
C(43)-C(44)	1.363(19)
C(43)-H(43A)	0.9300
C(44)-H(44A)	0.9300
C(46)-H(46A)	0.9300
C(51)-C(56)	1.41(2)
C(51)-C(52)	1.41(2)
C(52)-C(53)	1.41(2)
C(52)-H(52A)	0.9300
C(53)-C(54)	1.40(3)
C(53)-H(53A)	0.9300
C(54)-C(55)	1.35(3)
C(54)-H(54A)	0.9300
C(55)-C(56)	1.42(2)
C(55)-H(55A)	0.9300
C(56)-H(56A)	0.9300
C(61)-C(66)	1.391(19)
C(61)-C(62)	1.41(2)
C(62)-C(63)	1.34(2)
C(62)-H(62A)	0.9300
C(63)-C(64)	1.39(2)
C(63)-H(63A)	0.9300
C(64)-C(65)	1.37(2)
C(64)-H(64A)	0.9300
C(65)-C(66)	1.41(2)
C(65)-H(65A)	0.9300
C(66)-H(66A)	0.9300
O(30)-C(102)	1.187(16)
C(102)-O(100)	1.49(3)
C(102)-C(100)	1.51(2)
C(100)-H(10A)	0.9600
C(100)-H(10B)	0.9600
C(100)-H(10C)	0.9600
O(100)-H(100)	0.8200
C(103)-C(105)	1.46(3)
C(103)-O(101)	1.60(4)
C(105)-H(10D)	0.9600
C(105)-H(10E)	0.9600
C(105)-H(10F)	0.9600
O(101)-H(101)	0.8269
C(42)-Rh(1)-O(3)	93.4(4)
C(42)-Rh(1)-O(1)	178.2(4)
O(3)-Rh(1)-O(1)	84.8(4)
C(42)-Rh(1)-P(1)	88.2(3)
O(3)-Rh(1)-P(1)	175.5(3)
O(1)-Rh(1)-P(1)	93.6(3)
C(42)-Rh(1)-O(30)	92.2(4)
O(3)-Rh(1)-O(30)	89.4(3)
O(1)-Rh(1)-O(30)	88.0(3)
P(1)-Rh(1)-O(30)	94.7(2)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	95.8(3)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	87.2(2)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	84.0(2)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	88.43(8)
O(30)-Rh(1)-Rh(2)	171.5(2)
C(11)-P(1)-C(31)	104.5(6)
C(11)-P(1)-C(21)	103.3(6)
C(31)-P(1)-C(21)	104.8(6)

C(11)-P(1)-Rh(1)	114.2(4)
C(31)-P(1)-Rh(1)	110.8(5)
C(21)-P(1)-Rh(1)	117.9(5)
C(1)-O(1)-Rh(1)	117.9(7)
O(2)-C(1)-O(1)	129.8(11)
O(2)-C(1)-C(2)	116.4(11)
O(1)-C(1)-C(2)	113.8(11)
C(12)-Rh(2)-O(2)	90.5(4)
C(12)-Rh(2)-O(4)	173.9(4)
O(2)-Rh(2)-O(4)	83.4(4)
C(12)-Rh(2)-P(2)	90.0(4)
O(2)-Rh(2)-P(2)	175.3(2)
O(4)-Rh(2)-P(2)	96.1(2)
C(12)-Rh(2)-O(6)	91.7(4)
O(2)-Rh(2)-O(6)	91.0(4)
O(4)-Rh(2)-O(6)	88.3(4)
P(2)-Rh(2)-O(6)	93.7(3)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.5(3)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.3(2)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	83.4(2)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.93(7)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	171.6(3)
C(41)-P(2)-C(51)	105.6(6)
C(41)-P(2)-C(61)	103.7(6)
C(51)-P(2)-C(61)	103.9(6)
C(41)-P(2)-Rh(2)	113.4(4)
C(51)-P(2)-Rh(2)	117.3(4)
C(61)-P(2)-Rh(2)	111.6(4)
C(1)-O(2)-Rh(2)	116.7(7)
F(3)-C(2)-F(1)	105(2)
F(3)-C(2)-F(2)	102(2)
F(1)-C(2)-F(2)	104(2)
F(3)-C(2)-C(1)	114.7(15)
F(1)-C(2)-C(1)	116.2(14)
F(2)-C(2)-C(1)	113.1(14)
C(3)-O(3)-Rh(1)	115.2(8)
O(4)-C(3)-O(3)	129.6(12)
O(4)-C(3)-C(4)	116.7(12)
O(3)-C(3)-C(4)	113.7(12)
C(3)-O(4)-Rh(2)	119.4(8)
F(5)-C(4)-F(6)	99(3)
F(5)-C(4)-F(4)	101(2)
F(6)-C(4)-F(4)	106(2)
F(5)-C(4)-C(3)	116.3(17)
F(6)-C(4)-C(3)	114.9(16)
F(4)-C(4)-C(3)	117.4(14)
C(103)-O(6)-Rh(2)	141.1(13)
C(16)-C(11)-C(12)	121.2(12)
C(16)-C(11)-P(1)	122.3(10)
C(12)-C(11)-P(1)	116.4(9)
C(11)-C(12)-C(13)	117.6(11)
C(11)-C(12)-Rh(2)	122.7(9)
C(13)-C(12)-Rh(2)	119.4(9)
C(45)-C(13)-C(12)	121.4(13)
C(45)-C(13)-H(13A)	119.3
C(12)-C(13)-H(13A)	119.3
C(44)-C(14)-C(46)	118.2(12)
C(44)-C(14)-H(14A)	120.9
C(46)-C(14)-H(14A)	120.9
C(13)-C(45)-C(15)	120.1(12)
C(13)-C(45)-H(45B)	120.0
C(15)-C(45)-H(45B)	120.0
C(16)-C(15)-C(45)	119.0(13)
C(16)-C(15)-H(15A)	120.5
C(45)-C(15)-H(15A)	120.5
C(11)-C(16)-C(15)	120.5(12)
C(11)-C(16)-H(16A)	119.7
C(15)-C(16)-H(16A)	119.7

C(26)-C(21)-C(22)	117.6(14)
C(26)-C(21)-P(1)	123.2(12)
C(22)-C(21)-P(1)	119.2(10)
C(23)-C(22)-C(21)	120.0(16)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.0
C(21)-C(22)-H(22A)	120.0
C(24)-C(23)-C(22)	123.1(19)
C(24)-C(23)-H(23A)	118.5
C(22)-C(23)-H(23A)	118.4
C(23)-C(24)-C(25)	117.7(17)
C(23)-C(24)-H(24A)	121.2
C(25)-C(24)-H(24A)	121.2
C(26)-C(25)-C(24)	121.4(19)
C(26)-C(25)-H(25A)	119.3
C(24)-C(25)-H(25A)	119.3
C(25)-C(26)-C(21)	120.1(18)
C(25)-C(26)-H(26A)	120.0
C(21)-C(26)-H(26A)	120.0
C(32)-C(31)-C(36)	115.5(14)
C(32)-C(31)-P(1)	120.7(11)
C(36)-C(31)-P(1)	123.6(10)
C(33)-C(32)-C(31)	123.3(15)
C(33)-C(32)-H(32A)	118.4
C(31)-C(32)-H(32A)	118.3
C(32)-C(33)-C(34)	119.8(15)
C(32)-C(33)-H(33A)	120.1
C(34)-C(33)-H(33A)	120.1
C(35)-C(34)-C(33)	117.2(14)
C(35)-C(34)-H(34A)	121.4
C(33)-C(34)-H(34A)	121.4
C(36)-C(35)-C(34)	121.8(17)
C(36)-C(35)-H(35A)	119.1
C(34)-C(35)-H(35A)	119.1
C(35)-C(36)-C(31)	122.3(15)
C(35)-C(36)-H(36A)	118.9
C(31)-C(36)-H(36A)	118.8
C(46)-C(41)-C(42)	122.0(11)
C(46)-C(41)-P(2)	123.3(9)
C(42)-C(41)-P(2)	114.5(8)
C(41)-C(42)-C(43)	114.4(11)
C(41)-C(42)-Rh(1)	125.3(8)
C(43)-C(42)-Rh(1)	119.8(9)
C(44)-C(43)-C(42)	121.8(12)
C(44)-C(43)-H(43A)	119.1
C(42)-C(43)-H(43A)	119.1
C(43)-C(44)-C(14)	121.5(12)
C(43)-C(44)-H(44A)	119.2
C(14)-C(44)-H(44A)	119.2
C(14)-C(46)-C(41)	121.5(12)
C(14)-C(46)-H(46A)	119.2
C(41)-C(46)-H(46A)	119.2
C(56)-C(51)-C(52)	117.8(13)
C(56)-C(51)-P(2)	119.4(10)
C(52)-C(51)-P(2)	122.7(12)
C(51)-C(52)-C(53)	121(2)
C(51)-C(52)-H(52A)	119.7
C(53)-C(52)-H(52A)	119.6
C(54)-C(53)-C(52)	119(2)
C(54)-C(53)-H(53A)	120.3
C(52)-C(53)-H(53A)	120.4
C(55)-C(54)-C(53)	121.7(15)
C(55)-C(54)-H(54A)	119.1
C(53)-C(54)-H(54A)	119.2
C(54)-C(55)-C(56)	119.7(17)
C(54)-C(55)-H(55A)	120.2
C(56)-C(55)-H(55A)	120.1
C(51)-C(56)-C(55)	120.8(16)
C(51)-C(56)-H(56A)	119.6

C(55)-C(56)-H(56A)	119.6
C(66)-C(61)-C(62)	117.1(12)
C(66)-C(61)-P(2)	119.6(10)
C(62)-C(61)-P(2)	123.2(10)
C(63)-C(62)-C(61)	122.7(15)
C(63)-C(62)-H(62A)	118.7
C(61)-C(62)-H(62A)	118.7
C(62)-C(63)-C(64)	119.3(15)
C(62)-C(63)-H(63A)	120.3
C(64)-C(63)-H(63A)	120.3
C(65)-C(64)-C(63)	121.2(13)
C(65)-C(64)-H(64A)	119.4
C(63)-C(64)-H(64A)	119.4
C(64)-C(65)-C(66)	118.8(15)
C(64)-C(65)-H(65A)	120.6
C(66)-C(65)-H(65A)	120.6
C(61)-C(66)-C(65)	120.8(14)
C(61)-C(66)-H(66A)	119.6
C(65)-C(66)-H(66A)	119.6
C(102)-O(30)-Rh(1)	138.4(11)
O(30)-C(102)-O(100)	125.0(16)
O(30)-C(102)-C(100)	120.3(17)
O(100)-C(102)-C(100)	114.7(16)
C(102)-C(100)-H(10A)	109.5
C(102)-C(100)-H(10B)	109.4
H(10A)-C(100)-H(10B)	109.5
C(102)-C(100)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(100)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(100)-H(10C)	109.5
C(102)-O(100)-H(100)	109.5
O(6)-C(103)-C(105)	122(2)
O(6)-C(103)-O(101)	116.5(18)
C(105)-C(103)-O(101)	121.5(19)
C(103)-C(105)-H(10D)	109.5
C(103)-C(105)-H(10E)	109.4
H(10D)-C(105)-H(10E)	109.5
C(103)-C(105)-H(10F)	109.5
H(10D)-C(105)-H(10F)	109.5
H(10E)-C(105)-H(10F)	109.5
C(103)-O(101)-H(101)	110.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	38(1)	44(1)	47(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
P(1)	44(2)	48(2)	45(2)	-3(1)	-5(1)	1(1)
O(1)	26(3)	73(5)	59(4)	1(5)	8(4)	4(3)
C(1)	40(6)	61(7)	58(7)	1(6)	-4(5)	-13(5)
F(1)	57(7)	155(12)	510(50)	90(20)	91(16)	17(8)
Rh(2)	40(1)	43(1)	46(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
P(2)	33(1)	49(1)	50(1)	5(1)	-2(1)	1(1)
O(2)	41(4)	58(4)	66(5)	3(5)	3(4)	-6(3)
C(2)	50(8)	78(10)	68(8)	-1(7)	7(6)	-9(7)
F(2)	90(9)	202(14)	270(30)	-94(19)	46(14)	-63(10)
O(3)	64(5)	58(5)	50(5)	-9(4)	-2(4)	-2(4)
C(3)	47(7)	53(7)	44(6)	3(6)	2(5)	4(6)
F(3)	76(10)	460(40)	118(13)	65(18)	26(8)	-65(15)
O(4)	51(5)	56(5)	45(4)	-4(4)	10(3)	1(4)

C(4)	81(11)	62(9)	47(7)	10(6)	3(7)	5(7)
F(4)	340(30)	166(14)	62(7)	-22(8)	40(11)	128(17)
F(5)	170(20)	560(60)	123(13)	-210(30)	-67(15)	130(30)
O(6)	83(7)	43(5)	79(7)	8(5)	-12(5)	-1(5)
F(6)	560(50)	172(16)	101(11)	-56(11)	150(20)	-160(20)
C(11)	45(6)	60(8)	45(6)	0(5)	-1(5)	1(5)
C(12)	55(7)	44(6)	38(5)	-8(5)	7(5)	3(5)
C(13)	48(7)	63(8)	54(7)	3(6)	1(5)	2(6)
C(14)	48(7)	65(8)	58(7)	12(6)	4(6)	-18(6)
C(45)	61(8)	49(7)	56(7)	-9(5)	3(6)	2(6)
C(15)	93(12)	66(9)	55(8)	-13(7)	-3(7)	17(8)
C(16)	61(8)	59(8)	49(7)	3(6)	-14(6)	5(6)
C(21)	34(6)	71(9)	54(7)	14(6)	-9(5)	-1(5)
C(22)	62(10)	98(12)	91(12)	38(9)	13(8)	17(8)
C(23)	79(12)	126(15)	74(10)	30(10)	27(9)	-27(11)
C(24)	99(15)	118(15)	64(10)	23(10)	2(9)	-19(11)
C(25)	116(17)	86(12)	84(13)	27(11)	-3(11)	-4(11)
C(26)	98(14)	56(8)	73(10)	3(7)	1(9)	7(8)
C(31)	49(7)	68(8)	48(6)	2(6)	-15(5)	5(6)
C(32)	57(8)	69(8)	79(9)	-10(8)	0(7)	11(7)
C(33)	36(7)	96(11)	106(12)	-8(10)	-25(8)	18(7)
C(34)	35(7)	136(15)	82(10)	12(10)	-11(7)	4(8)
C(35)	46(9)	101(13)	144(19)	-2(13)	-21(10)	-15(9)
C(36)	59(8)	60(8)	85(10)	1(7)	-6(7)	12(7)
C(41)	35(5)	54(6)	52(7)	2(5)	-7(4)	-5(5)
C(42)	59(7)	37(5)	50(6)	7(5)	-2(5)	4(5)
C(43)	53(8)	50(7)	80(9)	20(6)	6(7)	5(6)
C(44)	55(8)	55(7)	72(8)	12(6)	-8(6)	-15(6)
C(46)	47(7)	63(7)	58(7)	4(6)	-3(6)	-14(6)
C(51)	40(5)	45(6)	69(7)	-13(6)	-10(6)	-2(5)
C(52)	79(10)	72(8)	85(9)	-14(9)	-14(10)	28(7)
C(53)	63(9)	76(9)	152(18)	-14(13)	8(12)	20(7)
C(54)	44(8)	80(11)	144(18)	-48(12)	20(9)	11(8)
C(55)	84(12)	79(10)	94(12)	-46(9)	26(10)	-12(9)
C(56)	38(7)	80(9)	76(9)	-16(8)	9(6)	1(6)
C(61)	34(6)	61(7)	47(6)	0(5)	-12(5)	4(5)
C(62)	72(10)	77(10)	61(8)	1(7)	-13(7)	-17(8)
C(63)	98(13)	89(11)	59(9)	-13(8)	-11(8)	-26(9)
C(64)	57(9)	117(14)	49(7)	-20(8)	-20(7)	12(9)
C(65)	56(8)	103(12)	57(8)	9(8)	-8(6)	11(8)
C(66)	58(8)	74(9)	58(7)	3(6)	3(6)	-4(6)
O(30)	58(5)	48(4)	82(7)	4(4)	-5(4)	20(4)
C(102)	65(9)	63(7)	79(9)	-18(8)	1(8)	6(6)
C(100)	115(17)	60(9)	160(20)	17(12)	-20(16)	29(9)
O(100)	220(30)	167(18)	210(30)	3(18)	120(20)	55(17)
C(103)	116(15)	54(8)	63(9)	16(7)	-14(9)	-35(9)
C(105)	240(40)	96(15)	92(15)	36(13)	-14(18)	10(19)
O(101)	170(30)	280(30)	150(20)	30(20)	5(18)	-60(20)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(13A)	3666	6967	8561	66
H(14A)	2118	203	8888	69
H(45B)	3714	7950	9648	66
H(15A)	3976	6692	10631	86
H(16A)	4309	4540	10467	68
H(22A)	3404	2910	10043	101
H(23A)	2972	1624	10872	111
H(24A)	3414	-98	11417	112
H(25A)	4297	-709	11023	114
H(26A)	4746	502	10155	91

H (32A)	5344	968	9300	82
H (33A)	6286	1014	9525	95
H (34A)	6713	3019	9887	101
H (35A)	6168	4944	9905	116
H (36A)	5236	4863	9696	82
H (43A)	3757	-413	8717	73
H (44A)	2885	-1181	8954	73
H (46A)	2238	2367	8490	67
H (52A)	2463	6006	7344	94
H (53A)	1823	7467	7869	116
H (54A)	1674	7373	9079	108
H (55A)	2100	5815	9758	103
H (56A)	2752	4347	9252	78
H (62A)	2514	1706	7169	84
H (63A)	2135	1376	6089	98
H (64A)	2297	2901	5195	89
H (65A)	2811	4801	5403	86
H (66A)	3222	5112	6514	76
H (10A)	4899	-2235	8872	169
H (10B)	5536	-1879	8873	169
H (10C)	5279	-2673	8238	169
H (100)	5614	443	7730	299
H (10D)	3335	8451	6954	216
H (10E)	3676	8583	6251	216
H (10F)	3894	9264	6944	216
H (101)	4672	7521	6271	303

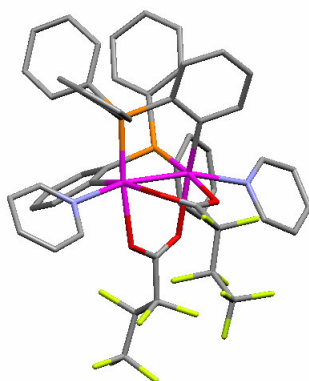
Tabla A13: Información estructural del compuesto 4/py.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl
Empirical formula	C54 H38 F14 N2 O4 P2 Rh2
Formula weight	1312.62
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 11.63100(10) Å alpha = 90 deg. b = 19.65900(10) Å beta = 100.3310(6) deg.
Volume	5806.78(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.501 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.909 mm ⁻¹
F(000)	2616
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.84 to 72.24 deg.
Limiting indices	-13<=h<=13, -14<=k<=23, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	13341 / 10048 [R(int) = 0.0419]
Completeness to theta = 72.24	87.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10048 / 0 / 704
Goodness-of-fit on F ²	1.099
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0842, wR2 = 0.2462
R indices (all data)	R1 = 0.1014, wR2 = 0.2692
Extinction coefficient	0.0023(2)
Largest diff. peak and hole	2.189 and -1.124 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	7615(1)	2206(1)	1321(1)	44(1)
P(1)	6600(2)	1439(1)	801(1)	47(1)
N(1)	7843(6)	1625(3)	2083(3)	54(2)
C(1)	5715(7)	3194(4)	1461(3)	46(2)
O(1)	6059(5)	2615(3)	1611(2)	56(1)
Rh(2)	7075(1)	3092(1)	597(1)	44(1)
P(2)	8352(2)	2626(1)	164(1)	46(1)
O(2)	5954(5)	3542(3)	1101(2)	52(1)
N(2)	6701(6)	4067(3)	121(3)	55(2)
C(2)	4841(8)	3509(4)	1764(4)	59(2)
O(3)	8488(5)	3031(3)	1792(2)	56(1)
C(3)	2582(9)	3585(6)	1754(6)	90(4)
O(4)	8404(5)	3727(2)	1090(2)	53(1)
C(4)	3615(9)	3194(5)	1617(5)	69(2)
C(5)	8662(7)	3578(4)	1564(3)	53(2)
C(6)	9233(8)	4144(4)	1936(4)	60(2)
C(7)	8325(10)	4546(7)	2147(6)	99(4)
C(8)	8696(13)	5095(10)	2540(8)	122(6)
C(11)	5472(7)	1869(4)	365(3)	49(2)
C(12)	5662(7)	2560(4)	256(3)	49(2)
C(13)	4699(7)	2923(5)	-41(4)	61(2)
C(14)	3664(8)	2605(5)	-236(4)	78(3)
C(15)	3473(9)	1919(5)	-148(5)	79(3)
C(16)	4395(8)	1565(5)	160(4)	68(2)
F(21)	4725(5)	4186(2)	1675(2)	73(1)
C(21)	7255(7)	838(4)	403(4)	56(2)
F(22)	5210(5)	3429(3)	2296(2)	83(2)
C(22)	6683(8)	615(4)	-78(4)	62(2)
C(23)	7142(10)	92(5)	-350(4)	78(3)
C(24)	8214(10)	-207(5)	-130(5)	87(3)
C(25)	8790(9)	12(4)	351(5)	78(3)
C(26)	8327(7)	527(4)	617(4)	61(2)
C(31)	5828(7)	848(4)	1179(3)	53(2)
F(31)	2396(7)	4151(4)	1468(4)	133(3)
F(32)	1622(6)	3231(4)	1667(4)	123(3)
C(32)	6000(9)	150(5)	1181(4)	74(3)
F(33)	2845(7)	3788(4)	2267(3)	118(3)
C(33)	5455(11)	-254(5)	1511(6)	100(4)
C(34)	4753(11)	22(6)	1835(5)	92(3)
C(35)	4580(10)	711(6)	1813(5)	88(3)
C(36)	5085(9)	1120(5)	1490(4)	73(3)
C(40)	9463(7)	2185(4)	632(3)	48(2)
F(41)	3375(5)	3123(3)	1088(3)	92(2)
F(42)	3610(6)	2579(3)	1834(3)	99(2)
C(41)	7899(7)	2075(4)	-406(3)	53(2)
C(42)	9152(7)	1995(4)	1113(3)	48(2)
C(43)	10066(7)	1705(4)	1486(4)	61(2)
C(44)	11158(7)	1601(4)	1379(4)	64(2)
C(45)	11430(7)	1785(4)	909(4)	61(2)
C(46)	10601(8)	2082(4)	533(4)	58(2)
C(52)	6854(8)	2186(4)	-743(4)	61(2)
C(53)	6567(11)	1847(5)	-1210(4)	82(3)
C(54)	7336(11)	1376(6)	-1358(4)	88(3)
C(55)	8364(11)	1262(5)	-1042(5)	86(3)
C(56)	8664(9)	1595(5)	-545(4)	71(2)
C(61)	9212(7)	3268(4)	-122(3)	53(2)
F(61)	10028(6)	3893(3)	2323(3)	104(2)

F (62)	9815 (6)	4571 (3)	1678 (3)	94 (2)
C (62)	9931 (8)	3700 (5)	214 (4)	67 (2)
C (63)	10586 (9)	4197 (5)	13 (5)	87 (3)
C (64)	10521 (10)	4284 (6)	-521 (5)	96 (4)
C (65)	9786 (11)	3843 (7)	-854 (5)	103 (4)
C (66)	9181 (10)	3338 (6)	-652 (5)	86 (3)
C (71)	7987 (8)	954 (4)	2129 (4)	62 (2)
F (71)	7608 (8)	4830 (5)	1750 (5)	164 (5)
F (72)	7724 (10)	4121 (6)	2397 (5)	210 (7)
C (72)	7879 (9)	587 (6)	2569 (5)	83 (3)
C (73)	7569 (12)	939 (7)	2984 (5)	105 (4)
C (74)	7447 (11)	1643 (7)	2952 (5)	92 (3)
C (75)	7577 (9)	1953 (5)	2507 (4)	71 (3)
C (81)	6671 (8)	4636 (4)	397 (4)	61 (2)
F (81)	9464 (15)	4892 (6)	2948 (5)	203 (6)
F (82)	7820 (9)	5398 (7)	2671 (6)	247 (8)
C (82)	6486 (8)	5267 (4)	165 (4)	66 (2)
F (83)	9289 (10)	5561 (5)	2364 (5)	160 (4)
C (83)	6316 (9)	5325 (5)	-355 (5)	81 (3)
C (84)	6316 (10)	4738 (5)	-664 (4)	78 (3)
C (85)	6541 (9)	4127 (5)	-380 (4)	69 (2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	1.999(8)
Rh(1)-O(3)	2.167(5)
Rh(1)-P(1)	2.214(2)
Rh(1)-O(1)	2.230(5)
Rh(1)-N(1)	2.250(6)
Rh(1)-Rh(2)	2.5488(7)
P(1)-C(11)	1.781(8)
P(1)-C(21)	1.819(9)
P(1)-C(31)	1.849(8)
N(1)-C(71)	1.332(11)
N(1)-C(75)	1.354(12)
C(1)-O(2)	1.225(9)
C(1)-O(1)	1.245(9)
C(1)-C(2)	1.520(11)
Rh(2)-C(12)	2.013(8)
Rh(2)-O(2)	2.187(5)
Rh(2)-O(4)	2.205(5)
Rh(2)-P(2)	2.211(2)
Rh(2)-N(2)	2.277(6)
P(2)-C(40)	1.823(8)
P(2)-C(41)	1.828(8)
P(2)-C(61)	1.844(8)
N(2)-C(85)	1.277(11)
N(2)-C(81)	1.330(11)
C(2)-F(21)	1.353(10)
C(2)-F(22)	1.373(10)
C(2)-C(4)	1.538(13)
O(3)-C(5)	1.261(10)
C(3)-F(32)	1.301(12)
C(3)-F(31)	1.331(14)
C(3)-F(33)	1.365(15)
C(3)-C(4)	1.520(14)
O(4)-C(5)	1.243(9)
C(4)-F(42)	1.332(11)
C(4)-F(41)	1.352(12)
C(5)-C(6)	1.539(12)
C(6)-F(62)	1.329(10)
C(6)-F(61)	1.329(10)
C(6)-C(7)	1.499(14)
C(7)-F(71)	1.323(17)
C(7)-F(72)	1.329(17)

C (7) -C (8)	1.491 (16)
C (8) -F (82)	1.277 (16)
C (8) -F (83)	1.28 (2)
C (8) -F (81)	1.31 (2)
C (11) -C (16)	1.402 (11)
C (11) -C (12)	1.413 (11)
C (12) -C (13)	1.429 (11)
C (13) -C (14)	1.370 (12)
C (13) -H (13A)	0.9300
C (14) -C (15)	1.393 (14)
C (14) -H (14A)	0.9300
C (15) -C (16)	1.400 (13)
C (15) -H (15A)	0.9300
C (16) -H (16A)	0.9300
C (21) -C (22)	1.371 (12)
C (21) -C (26)	1.410 (12)
C (22) -C (23)	1.404 (13)
C (22) -H (22A)	0.9300
C (23) -C (24)	1.403 (16)
C (23) -H (23A)	0.9300
C (24) -C (25)	1.369 (16)
C (24) -H (24A)	0.9300
C (25) -C (26)	1.386 (12)
C (25) -H (25A)	0.9300
C (26) -H (26A)	0.9300
C (31) -C (32)	1.387 (12)
C (31) -C (36)	1.388 (12)
C (32) -C (33)	1.398 (14)
C (32) -H (32A)	0.9300
C (33) -C (34)	1.380 (18)
C (33) -H (33A)	0.9300
C (34) -C (35)	1.370 (17)
C (34) -H (34A)	0.9300
C (35) -C (36)	1.365 (13)
C (35) -H (35A)	0.9300
C (36) -H (36A)	0.9300
C (40) -C (46)	1.406 (11)
C (40) -C (42)	1.406 (11)
C (41) -C (52)	1.379 (12)
C (41) -C (56)	1.388 (12)
C (42) -C (43)	1.420 (11)
C (43) -C (44)	1.363 (12)
C (43) -H (43A)	0.9300
C (44) -C (45)	1.356 (13)
C (44) -H (44A)	0.9300
C (45) -C (46)	1.370 (13)
C (45) -H (45A)	0.9300
C (46) -H (46A)	0.9300
C (52) -C (53)	1.366 (13)
C (52) -H (52A)	0.9300
C (53) -C (54)	1.387 (16)
C (53) -H (53A)	0.9300
C (54) -C (55)	1.339 (16)
C (54) -H (54A)	0.9300
C (55) -C (56)	1.428 (14)
C (55) -H (55A)	0.9300
C (56) -H (56A)	0.9300
C (61) -C (66)	1.369 (13)
C (61) -C (62)	1.382 (12)
C (62) -C (63)	1.395 (13)
C (62) -H (62A)	0.9300
C (63) -C (64)	1.379 (16)
C (63) -H (63A)	0.9300
C (64) -C (65)	1.398 (17)
C (64) -H (64A)	0.9300
C (65) -C (66)	1.373 (14)
C (65) -H (65A)	0.9300
C (66) -H (66A)	0.9300

C (71)–C (72)	1.370 (13)
C (71)–H (71A)	0.9300
C (72)–C (73)	1.377 (17)
C (72)–H (72A)	0.9300
C (73)–C (74)	1.392 (18)
C (73)–H (73A)	0.9300
C (74)–C (75)	1.333 (15)
C (74)–H (74A)	0.9300
C (75)–H (75A)	0.9300
C (81)–C (82)	1.379 (12)
C (81)–H (81A)	0.9300
C (82)–C (83)	1.326 (14)
C (82)–H (82A)	0.9300
C (83)–C (84)	1.402 (16)
C (83)–H (83A)	0.9300
C (84)–C (85)	1.407 (13)
C (84)–H (84A)	0.9300
C (85)–H (85A)	0.9300
C (42)–Rh (1)–O (3)	87.4 (3)
C (42)–Rh (1)–P (1)	95.8 (2)
O (3)–Rh (1)–P (1)	174.40 (16)
C (42)–Rh (1)–O (1)	169.6 (3)
O (3)–Rh (1)–O (1)	82.4 (2)
P (1)–Rh (1)–O (1)	94.17 (16)
C (42)–Rh (1)–N (1)	99.1 (3)
O (3)–Rh (1)–N (1)	85.3 (2)
P (1)–Rh (1)–N (1)	98.65 (18)
O (1)–Rh (1)–N (1)	82.2 (2)
C (42)–Rh (1)–Rh (2)	93.4 (2)
O (3)–Rh (1)–Rh (2)	85.96 (15)
P (1)–Rh (1)–Rh (2)	89.25 (5)
O (1)–Rh (1)–Rh (2)	83.81 (14)
N (1)–Rh (1)–Rh (2)	164.37 (19)
C (11)–P (1)–C (21)	106.7 (4)
C (11)–P (1)–C (31)	105.0 (4)
C (21)–P (1)–C (31)	100.5 (4)
C (11)–P (1)–Rh (1)	108.2 (2)
C (21)–P (1)–Rh (1)	123.6 (3)
C (31)–P (1)–Rh (1)	111.4 (3)
C (71)–N (1)–C (75)	116.3 (8)
C (71)–N (1)–Rh (1)	125.1 (6)
C (75)–N (1)–Rh (1)	117.2 (6)
O (2)–C (1)–O (1)	130.0 (7)
O (2)–C (1)–C (2)	115.2 (7)
O (1)–C (1)–C (2)	114.8 (7)
C (1)–O (1)–Rh (1)	117.4 (5)
C (12)–Rh (2)–O (2)	86.8 (3)
C (12)–Rh (2)–O (4)	168.5 (3)
O (2)–Rh (2)–O (4)	81.9 (2)
C (12)–Rh (2)–P (2)	97.6 (2)
O (2)–Rh (2)–P (2)	173.90 (16)
O (4)–Rh (2)–P (2)	93.51 (15)
C (12)–Rh (2)–N (2)	98.0 (3)
O (2)–Rh (2)–N (2)	84.5 (2)
O (4)–Rh (2)–N (2)	83.2 (2)
P (2)–Rh (2)–N (2)	98.99 (19)
C (12)–Rh (2)–Rh (1)	92.3 (2)
O (2)–Rh (2)–Rh (1)	86.28 (14)
O (4)–Rh (2)–Rh (1)	84.80 (14)
P (2)–Rh (2)–Rh (1)	89.30 (6)
N (2)–Rh (2)–Rh (1)	165.76 (18)
C (40)–P (2)–C (41)	108.6 (4)
C (40)–P (2)–C (61)	102.7 (4)
C (41)–P (2)–C (61)	100.5 (4)
C (40)–P (2)–Rh (2)	108.9 (3)
C (41)–P (2)–Rh (2)	122.0 (3)

C(61)-P(2)-Rh(2)	112.4(3)
C(1)-O(2)-Rh(2)	117.8(5)
C(85)-N(2)-C(81)	116.9(7)
C(85)-N(2)-Rh(2)	127.1(6)
C(81)-N(2)-Rh(2)	116.0(6)
F(21)-C(2)-F(22)	106.6(7)
F(21)-C(2)-C(1)	111.6(7)
F(22)-C(2)-C(1)	110.5(7)
F(21)-C(2)-C(4)	107.1(7)
F(22)-C(2)-C(4)	108.1(7)
C(1)-C(2)-C(4)	112.7(7)
C(5)-O(3)-Rh(1)	118.3(5)
F(32)-C(3)-F(31)	107.6(11)
F(32)-C(3)-F(33)	111.0(10)
F(31)-C(3)-F(33)	106.2(10)
F(32)-C(3)-C(4)	112.4(9)
F(31)-C(3)-C(4)	110.6(10)
F(33)-C(3)-C(4)	108.9(10)
C(5)-O(4)-Rh(2)	117.1(5)
F(42)-C(4)-F(41)	108.4(8)
F(42)-C(4)-C(3)	107.3(9)
F(41)-C(4)-C(3)	105.0(9)
F(42)-C(4)-C(2)	109.6(8)
F(41)-C(4)-C(2)	107.7(8)
C(3)-C(4)-C(2)	118.4(8)
O(4)-C(5)-O(3)	129.1(7)
O(4)-C(5)-C(6)	116.4(7)
O(3)-C(5)-C(6)	114.4(8)
F(62)-C(6)-F(61)	105.3(8)
F(62)-C(6)-C(7)	107.7(9)
F(61)-C(6)-C(7)	111.2(10)
F(62)-C(6)-C(5)	110.3(7)
F(61)-C(6)-C(5)	111.4(7)
C(7)-C(6)-C(5)	110.8(7)
F(71)-C(7)-F(72)	109.2(11)
F(71)-C(7)-C(8)	106.7(14)
F(72)-C(7)-C(8)	103.8(13)
F(71)-C(7)-C(6)	109.1(11)
F(72)-C(7)-C(6)	108.2(11)
C(8)-C(7)-C(6)	119.5(10)
F(82)-C(8)-F(83)	105.5(17)
F(82)-C(8)-F(81)	113.0(18)
F(83)-C(8)-F(81)	99.8(13)
F(82)-C(8)-C(7)	111.7(12)
F(83)-C(8)-C(7)	112.6(16)
F(81)-C(8)-C(7)	113.4(16)
C(16)-C(11)-C(12)	119.6(7)
C(16)-C(11)-P(1)	122.9(6)
C(12)-C(11)-P(1)	117.3(5)
C(11)-C(12)-C(13)	116.8(7)
C(11)-C(12)-Rh(2)	123.8(6)
C(13)-C(12)-Rh(2)	118.4(6)
C(14)-C(13)-C(12)	121.5(8)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.3
C(12)-C(13)-H(13A)	119.3
C(13)-C(14)-C(15)	122.5(9)
C(13)-C(14)-H(14A)	118.8
C(15)-C(14)-H(14A)	118.8
C(14)-C(15)-C(16)	116.4(8)
C(14)-C(15)-H(15A)	121.8
C(16)-C(15)-H(15A)	121.8
C(15)-C(16)-C(11)	123.0(8)
C(15)-C(16)-H(16A)	118.5
C(11)-C(16)-H(16A)	118.5
C(22)-C(21)-C(26)	117.9(8)
C(22)-C(21)-P(1)	122.3(7)
C(26)-C(21)-P(1)	119.4(7)
C(21)-C(22)-C(23)	121.4(10)

C (21) -C (22) -H (22A)	119.3
C (23) -C (22) -H (22A)	119.3
C (24) -C (23) -C (22)	119.6 (10)
C (24) -C (23) -H (23A)	120.2
C (22) -C (23) -H (23A)	120.2
C (25) -C (24) -C (23)	119.4 (9)
C (25) -C (24) -H (24A)	120.3
C (23) -C (24) -H (24A)	120.3
C (24) -C (25) -C (26)	120.6 (10)
C (24) -C (25) -H (25A)	119.7
C (26) -C (25) -H (25A)	119.7
C (25) -C (26) -C (21)	121.2 (9)
C (25) -C (26) -H (26A)	119.4
C (21) -C (26) -H (26A)	119.4
C (32) -C (31) -C (36)	118.9 (8)
C (32) -C (31) -P (1)	122.7 (7)
C (36) -C (31) -P (1)	118.4 (6)
C (31) -C (32) -C (33)	119.0 (10)
C (31) -C (32) -H (32A)	120.5
C (33) -C (32) -H (32A)	120.5
C (34) -C (33) -C (32)	121.9 (10)
C (34) -C (33) -H (33A)	119.1
C (32) -C (33) -H (33A)	119.1
C (35) -C (34) -C (33)	117.6 (10)
C (35) -C (34) -H (34A)	121.2
C (33) -C (34) -H (34A)	121.2
C (36) -C (35) -C (34)	122.1 (11)
C (36) -C (35) -H (35A)	119.0
C (34) -C (35) -H (35A)	119.0
C (35) -C (36) -C (31)	120.6 (10)
C (35) -C (36) -H (36A)	119.7
C (31) -C (36) -H (36A)	119.7
C (46) -C (40) -C (42)	121.4 (8)
C (46) -C (40) -P (2)	121.8 (7)
C (42) -C (40) -P (2)	116.6 (6)
C (52) -C (41) -C (56)	118.6 (8)
C (52) -C (41) -P (2)	120.5 (7)
C (56) -C (41) -P (2)	120.4 (7)
C (40) -C (42) -C (43)	115.2 (7)
C (40) -C (42) -Rh (1)	124.5 (6)
C (43) -C (42) -Rh (1)	119.9 (6)
C (44) -C (43) -C (42)	122.3 (9)
C (44) -C (43) -H (43A)	118.9
C (42) -C (43) -H (43A)	118.9
C (45) -C (44) -C (43)	121.1 (8)
C (45) -C (44) -H (44A)	119.4
C (43) -C (44) -H (44A)	119.4
C (44) -C (45) -C (46)	119.9 (8)
C (44) -C (45) -H (45A)	120.0
C (46) -C (45) -H (45A)	120.0
C (45) -C (46) -C (40)	120.0 (9)
C (45) -C (46) -H (46A)	120.0
C (40) -C (46) -H (46A)	120.0
C (53) -C (52) -C (41)	121.8 (10)
C (53) -C (52) -H (52A)	119.1
C (41) -C (52) -H (52A)	119.1
C (52) -C (53) -C (54)	120.1 (11)
C (52) -C (53) -H (53A)	119.9
C (54) -C (53) -H (53A)	119.9
C (55) -C (54) -C (53)	119.6 (10)
C (55) -C (54) -H (54A)	120.2
C (53) -C (54) -H (54A)	120.2
C (54) -C (55) -C (56)	121.2 (10)
C (54) -C (55) -H (55A)	119.4
C (56) -C (55) -H (55A)	119.4
C (41) -C (56) -C (55)	118.6 (10)
C (41) -C (56) -H (56A)	120.7
C (55) -C (56) -H (56A)	120.7

C(66)-C(61)-C(62)	118.0(8)
C(66)-C(61)-P(2)	123.4(7)
C(62)-C(61)-P(2)	118.7(7)
C(61)-C(62)-C(63)	120.5(10)
C(61)-C(62)-H(62A)	119.8
C(63)-C(62)-H(62A)	119.8
C(64)-C(63)-C(62)	121.5(10)
C(64)-C(63)-H(63A)	119.3
C(62)-C(63)-H(63A)	119.3
C(63)-C(64)-C(65)	117.1(9)
C(63)-C(64)-H(64A)	121.4
C(65)-C(64)-H(64A)	121.4
C(66)-C(65)-C(64)	120.9(12)
C(66)-C(65)-H(65A)	119.6
C(64)-C(65)-H(65A)	119.6
C(61)-C(66)-C(65)	122.0(11)
C(61)-C(66)-H(66A)	119.0
C(65)-C(66)-H(66A)	119.0
N(1)-C(71)-C(72)	124.5(10)
N(1)-C(71)-H(71A)	117.7
C(72)-C(71)-H(71A)	117.7
C(71)-C(72)-C(73)	117.2(11)
C(71)-C(72)-H(72A)	121.4
C(73)-C(72)-H(72A)	121.4
C(72)-C(73)-C(74)	119.4(10)
C(72)-C(73)-H(73A)	120.3
C(74)-C(73)-H(73A)	120.3
C(75)-C(74)-C(73)	118.7(11)
C(75)-C(74)-H(74A)	120.7
C(73)-C(74)-H(74A)	120.7
C(74)-C(75)-N(1)	123.8(10)
C(74)-C(75)-H(75A)	118.1
N(1)-C(75)-H(75A)	118.1
N(2)-C(81)-C(82)	122.7(9)
N(2)-C(81)-H(81A)	118.7
C(82)-C(81)-H(81A)	118.7
C(83)-C(82)-C(81)	120.1(9)
C(83)-C(82)-H(82A)	120.0
C(81)-C(82)-H(82A)	120.0
C(82)-C(83)-C(84)	119.4(9)
C(82)-C(83)-H(83A)	120.3
C(84)-C(83)-H(83A)	120.3
C(83)-C(84)-C(85)	115.1(10)
C(83)-C(84)-H(84A)	122.5
C(85)-C(84)-H(84A)	122.5
N(2)-C(85)-C(84)	125.9(9)
N(2)-C(85)-H(85A)	117.0
C(84)-C(85)-H(85A)	117.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	48(1)	42(1)	43(1)	3(1)	7(1)	1(1)
P(1)	48(1)	41(1)	52(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
N(1)	58(4)	61(4)	40(4)	14(3)	-1(3)	2(3)
C(1)	57(4)	46(4)	40(4)	-2(3)	20(3)	3(3)
O(1)	58(3)	52(3)	61(4)	4(3)	17(3)	8(2)
Rh(2)	48(1)	41(1)	42(1)	2(1)	7(1)	1(1)

P(2)	51(1)	47(1)	41(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
O(2)	56(3)	50(3)	52(3)	3(2)	21(3)	10(2)
N(2)	68(4)	46(3)	48(4)	18(3)	5(3)	1(3)
C(2)	67(5)	54(5)	58(5)	1(4)	15(4)	4(4)
O(3)	67(4)	56(3)	45(3)	-4(2)	6(3)	-3(3)
C(3)	67(6)	76(7)	138(12)	-3(7)	45(7)	2(5)
O(4)	64(3)	47(3)	46(3)	-1(2)	3(3)	-2(2)
C(4)	70(6)	58(5)	82(8)	-6(5)	21(5)	1(4)
C(5)	56(5)	49(4)	55(5)	-8(4)	12(4)	0(3)
C(6)	61(5)	60(5)	59(6)	-5(4)	12(4)	-8(4)
C(7)	69(7)	97(8)	136(12)	-59(8)	26(7)	-24(6)
C(8)	91(9)	135(13)	147(15)	-82(12)	38(10)	-23(9)
C(11)	44(4)	50(4)	48(5)	-2(3)	-5(3)	-6(3)
C(12)	54(4)	50(4)	44(4)	-1(3)	9(3)	0(3)
C(13)	46(4)	62(5)	71(6)	19(4)	-1(4)	4(4)
C(14)	53(5)	91(7)	80(7)	24(5)	-12(5)	0(5)
C(15)	54(5)	77(6)	96(8)	13(5)	-11(5)	-15(4)
C(16)	70(6)	58(5)	78(7)	4(4)	18(5)	-12(4)
F(21)	77(3)	50(3)	97(4)	-7(2)	29(3)	4(2)
C(21)	60(5)	52(4)	60(5)	-2(4)	18(4)	-10(4)
F(22)	91(4)	97(4)	63(4)	-8(3)	22(3)	11(3)
C(22)	66(5)	58(5)	60(6)	-3(4)	10(4)	-14(4)
C(23)	102(8)	66(6)	74(7)	-27(5)	37(6)	-26(5)
C(24)	92(8)	63(6)	114(10)	-31(6)	40(7)	-12(5)
C(25)	77(6)	55(5)	106(9)	-9(5)	31(6)	1(5)
C(26)	58(5)	56(5)	72(6)	-7(4)	18(4)	0(4)
C(31)	57(5)	45(4)	54(5)	3(3)	7(4)	-5(3)
F(31)	99(5)	102(5)	203(10)	33(6)	41(6)	35(4)
F(32)	73(4)	106(5)	203(9)	-36(5)	62(5)	-11(4)
C(32)	78(6)	65(5)	80(7)	13(5)	18(5)	-1(5)
F(33)	113(6)	134(6)	120(7)	-35(5)	60(5)	-4(4)
C(33)	105(9)	63(6)	126(11)	36(7)	6(8)	-28(6)
C(34)	93(8)	90(8)	101(10)	23(6)	38(7)	-22(6)
C(35)	84(7)	106(8)	86(8)	6(6)	44(6)	-20(6)
C(36)	71(6)	75(6)	76(7)	10(5)	17(5)	-6(5)
C(40)	43(4)	48(4)	52(5)	-2(3)	8(3)	-2(3)
F(41)	71(4)	122(5)	83(5)	-28(4)	13(3)	-7(3)
F(42)	89(4)	60(3)	158(7)	16(4)	50(4)	-3(3)
C(41)	61(5)	52(4)	48(5)	-5(3)	12(4)	-16(4)
C(42)	46(4)	44(4)	53(5)	-1(3)	6(3)	1(3)
C(43)	61(5)	60(5)	58(6)	11(4)	2(4)	-5(4)
C(44)	48(4)	62(5)	81(7)	13(4)	7(4)	8(4)
C(45)	45(4)	67(5)	72(6)	-1(4)	14(4)	4(4)
C(46)	63(5)	52(4)	60(6)	-7(4)	17(4)	-6(4)
C(52)	71(6)	61(5)	52(6)	0(4)	14(4)	-12(4)
C(53)	92(8)	88(7)	59(6)	-4(5)	-4(5)	-26(6)
C(54)	110(9)	96(8)	59(7)	-32(6)	18(6)	-33(7)
C(55)	109(9)	80(7)	77(8)	-30(6)	38(7)	-9(6)
C(56)	77(6)	67(5)	70(7)	-18(5)	17(5)	-5(5)
C(61)	50(4)	57(4)	52(5)	5(4)	8(4)	-9(3)
F(61)	113(5)	91(4)	86(5)	-16(3)	-38(4)	3(4)
F(62)	104(5)	88(4)	98(5)	-27(3)	34(4)	-46(3)
C(62)	75(6)	73(6)	57(6)	-7(4)	26(5)	-13(4)
C(63)	72(6)	72(6)	117(10)	-14(6)	16(6)	-33(5)
C(64)	90(8)	106(8)	93(9)	19(7)	21(7)	-42(7)
C(65)	113(10)	124(10)	78(8)	28(7)	32(7)	-30(8)
C(66)	85(7)	99(8)	70(7)	5(6)	7(6)	-36(6)
C(71)	66(5)	56(5)	64(6)	13(4)	12(4)	2(4)
F(71)	114(6)	179(9)	177(9)	-88(8)	-32(6)	71(6)
F(72)	225(11)	198(10)	263(14)	-160(10)	196(11)	-144(9)
C(72)	81(7)	91(7)	70(7)	30(6)	-2(5)	-11(5)
C(73)	130(11)	135(11)	54(7)	45(7)	26(7)	7(8)
C(74)	113(9)	106(9)	62(7)	4(6)	27(6)	11(7)
C(75)	90(7)	77(6)	44(5)	2(4)	8(5)	3(5)
C(81)	66(5)	47(4)	67(6)	3(4)	4(4)	2(4)
F(81)	311(18)	152(9)	129(9)	-77(8)	-6(10)	2(10)
F(82)	133(8)	263(14)	366(19)	-242(14)	99(10)	-30(8)

C(82)	75(6)	49(4)	72(7)	9(4)	12(5)	3(4)
F(83)	182(9)	103(6)	205(11)	-63(6)	65(8)	-44(6)
C(83)	79(7)	60(6)	102(9)	31(6)	16(6)	5(5)
C(84)	100(8)	85(7)	53(6)	29(5)	23(5)	18(6)
C(85)	87(7)	57(5)	63(6)	12(4)	17(5)	8(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(13A)	4777	3385	-103	73
H(14A)	3066	2857	-435	93
H(15A)	2771	1706	-287	94
H(16A)	4289	1109	233	82
H(22A)	5975	814	-227	74
H(23A)	6739	-55	-674	94
H(24A)	8531	-550	-309	105
H(25A)	9498	-187	499	93
H(26A)	8730	669	943	73
H(32A)	6471	-46	966	88
H(33A)	5568	-723	1512	120
H(34A)	4411	-250	2060	111
H(35A)	4103	907	2025	106
H(36A)	4930	1584	1477	88
H(43A)	9914	1583	1815	73
H(44A)	11726	1400	1632	77
H(45A)	12179	1709	842	73
H(46A)	10790	2215	213	69
H(52A)	6330	2501	-649	73
H(53A)	5855	1931	-1428	98
H(54A)	7139	1142	-1674	106
H(55A)	8891	960	-1149	103
H(56A)	9358	1492	-318	85
H(62A)	9978	3658	576	80
H(63A)	11077	4477	246	105
H(64A)	10948	4620	-654	115
H(65A)	9706	3893	-1217	124
H(66A)	8736	3035	-881	103
H(71A)	8174	718	1843	75
H(72A)	8009	120	2586	99
H(73A)	7443	708	3284	126
H(74A)	7277	1892	3236	111
H(75A)	7480	2423	2487	85
H(81A)	6779	4606	762	73
H(82A)	6480	5653	373	79
H(83A)	6197	5750	-513	97
H(84A)	6179	4752	-1030	94
H(85A)	6575	3732	-574	82

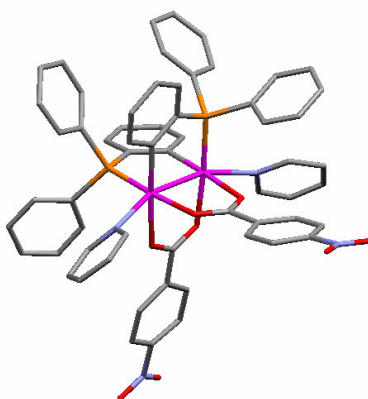
Tabla A14: Información estructural del compuesto 9/py.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₆₀ H ₄₈ N ₄ O ₈ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1220.78	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, C ₂ /c	
Unit cell dimensions	a = 25.4300(9) Å	alpha = 90 deg.
	b = 10.4260(4) Å	beta = 97.0470(18)
deg.	c = 20.2570(7) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5330.2(3) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.521 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.072 mm ⁻¹	
F(000)	2480	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	4.40 to 59.09 deg.	
Limiting indices	-26 ≤ h ≤ 28, -10 ≤ k ≤ 5, -15 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected / unique	2409 / 1841 [R(int) = 0.0386]	
Completeness to theta = 59.09	47.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1841 / 0 / 343	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.1039	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0806, wR ₂ = 0.1191	
Largest diff. peak and hole	0.493 and -1.191 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	321(1)	6055(1)	2055(1)	46(1)
P(1)	790(1)	7594(3)	2609(2)	48(1)
C(1)	-586(5)	4228(11)	1816(8)	39(4)
N(1)	859(4)	5359(9)	1303(7)	53(4)
O(1)	-177(3)	4620(6)	1574(4)	56(3)
O(2)	-735(3)	4548(7)	2362(5)	53(3)
C(2)	-942(5)	3359(13)	1392(8)	53(5)
N(2)	-2028(7)	1181(16)	81(10)	110(6)
C(3)	-831(5)	3001(12)	770(9)	63(5)
O(3)	-2426(5)	824(13)	278(7)	195(7)
C(4)	-1181(5)	2278(12)	332(7)	70(5)
O(4)	-1940(5)	1018(14)	-470(8)	158(6)
C(5)	-1646(5)	1936(13)	559(10)	67(5)
C(6)	-1771(6)	2201(15)	1168(10)	95(6)
C(7)	-1417(6)	2931(13)	1571(7)	78(5)
C(11)	561(5)	7918(11)	3393(7)	45(4)
C(12)	97(5)	7382(9)	3551(7)	47(4)
C(13)	-72(5)	7685(13)	4169(8)	56(5)
C(14)	213(6)	8450(14)	4617(8)	72(5)
C(15)	684(6)	8991(11)	4447(8)	69(5)
C(16)	850(6)	8692(13)	3846(9)	68(5)
C(21)	1494(5)	7223(13)	2877(8)	60(4)
C(22)	1915(6)	7755(13)	2580(7)	94(5)
C(23)	2434(7)	7380(20)	2792(10)	123(8)
C(24)	2516(9)	6480(20)	3279(12)	133(10)
C(25)	2120(8)	5964(14)	3596(10)	125(7)
C(26)	1611(6)	6352(14)	3384(9)	94(6)
C(31)	818(5)	9145(12)	2211(8)	57(4)
C(32)	631(5)	10254(17)	2462(7)	87(5)
C(33)	624(9)	11403(19)	2102(12)	125(8)
C(34)	837(9)	11460(20)	1514(14)	134(11)
C(35)	1037(6)	10350(20)	1274(8)	102(6)
C(36)	1014(5)	9215(13)	1606(9)	70(5)
C(71)	670(5)	4886(12)	714(8)	56(5)
C(72)	961(6)	4299(11)	269(7)	71(5)
C(73)	1494(7)	4162(14)	480(9)	77(6)
C(74)	1708(5)	4585(13)	1103(9)	73(5)
C(75)	1371(5)	5171(10)	1500(6)	61(4)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(12)#1	2.058(11)
Rh(1)-O(1)	2.118(7)
Rh(1)-O(2)#1	2.160(8)
Rh(1)-P(1)	2.220(3)
Rh(1)-N(1)	2.289(10)
Rh(1)-Rh(1)#1	2.5749(16)
P(1)-C(11)	1.789(13)
P(1)-C(31)	1.813(12)
P(1)-C(21)	1.845(14)
C(1)-O(2)	1.258(13)
C(1)-O(1)	1.270(13)
C(1)-C(2)	1.478(15)
N(1)-C(71)	1.326(12)
N(1)-C(75)	1.328(13)

O(2)-Rh(1)#1	2.160(8)
C(2)-C(3)	1.375(14)
C(2)-C(7)	1.378(15)
N(2)-O(4)	1.178(15)
N(2)-O(3)	1.192(16)
N(2)-C(5)	1.507(19)
C(3)-C(4)	1.398(14)
C(3)-H(3A)	0.9300
C(4)-C(5)	1.367(15)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.341(15)
C(6)-C(7)	1.370(15)
C(6)-H(6A)	0.9300
C(7)-H(7A)	0.9300
C(11)-C(16)	1.367(14)
C(11)-C(12)	1.379(13)
C(12)-C(13)	1.408(14)
C(12)-Rh(1)#1	2.058(11)
C(12)-H(12A)	0.9300
C(13)-C(14)	1.350(14)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.405(15)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.372(15)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.376(15)
C(21)-C(22)	1.405(15)
C(22)-C(23)	1.391(18)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.36(2)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.37(2)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.373(17)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(26)-H(26A)	0.9300
C(31)-C(32)	1.371(15)
C(31)-C(36)	1.381(16)
C(32)-C(33)	1.403(19)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(33)-C(34)	1.37(2)
C(33)-H(33A)	0.9300
C(34)-C(35)	1.38(2)
C(34)-H(34A)	0.9300
C(35)-C(36)	1.366(17)
C(35)-H(35A)	0.9300
C(36)-H(36A)	0.9300
C(71)-C(72)	1.378(15)
C(71)-H(71A)	0.9300
C(72)-C(73)	1.376(16)
C(72)-H(72A)	0.9300
C(73)-C(74)	1.383(15)
C(73)-H(73A)	0.9300
C(74)-C(75)	1.387(15)
C(74)-H(74A)	0.9300
C(75)-H(75A)	0.9300
C(12)#1-Rh(1)-O(1)	88.0(3)
C(12)#1-Rh(1)-O(2)#1	175.5(4)
O(1)-Rh(1)-O(2)#1	87.8(3)
C(12)#1-Rh(1)-P(1)	91.3(3)
O(1)-Rh(1)-P(1)	175.3(2)
O(2)#1-Rh(1)-P(1)	93.1(2)
C(12)#1-Rh(1)-N(1)	97.1(5)
O(1)-Rh(1)-N(1)	80.9(4)
O(2)#1-Rh(1)-N(1)	80.9(4)

P(1)-Rh(1)-N(1)	103.7(3)
C(12)#1-Rh(1)-Rh(1)#1	95.3(4)
O(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	85.8(2)
O(2)#1-Rh(1)-Rh(1)#1	85.8(2)
P(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	89.66(9)
N(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	161.5(2)
C(11)-P(1)-C(31)	105.1(6)
C(11)-P(1)-C(21)	100.8(6)
C(31)-P(1)-C(21)	103.2(6)
C(11)-P(1)-Rh(1)	111.8(5)
C(31)-P(1)-Rh(1)	117.9(5)
C(21)-P(1)-Rh(1)	116.0(4)
O(2)-C(1)-O(1)	127.1(12)
O(2)-C(1)-C(2)	116.4(13)
O(1)-C(1)-C(2)	116.4(13)
C(71)-N(1)-C(75)	116.7(12)
C(71)-N(1)-Rh(1)	122.5(10)
C(75)-N(1)-Rh(1)	119.4(10)
C(1)-O(1)-Rh(1)	121.5(8)
C(1)-O(2)-Rh(1)#1	119.6(8)
C(3)-C(2)-C(7)	116.0(15)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(14)
C(7)-C(2)-C(1)	122.6(15)
O(4)-N(2)-O(3)	123(2)
O(4)-N(2)-C(5)	120.2(19)
O(3)-N(2)-C(5)	117.1(16)
C(2)-C(3)-C(4)	122.8(13)
C(2)-C(3)-H(3A)	118.6
C(4)-C(3)-H(3A)	118.6
C(5)-C(4)-C(3)	115.9(14)
C(5)-C(4)-H(4A)	122.1
C(3)-C(4)-H(4A)	122.1
C(6)-C(5)-C(4)	124.7(17)
C(6)-C(5)-N(2)	119.5(16)
C(4)-C(5)-N(2)	115.8(17)
C(5)-C(6)-C(7)	116.7(16)
C(5)-C(6)-H(6A)	121.6
C(7)-C(6)-H(6A)	121.6
C(6)-C(7)-C(2)	123.8(15)
C(6)-C(7)-H(7A)	118.1
C(2)-C(7)-H(7A)	118.1
C(16)-C(11)-C(12)	119.2(13)
C(16)-C(11)-P(1)	120.0(11)
C(12)-C(11)-P(1)	120.7(12)
C(11)-C(12)-C(13)	118.6(11)
C(11)-C(12)-Rh(1)#1	121.8(12)
C(13)-C(12)-Rh(1)#1	119.4(11)
C(11)-C(12)-H(12A)	120.7
C(13)-C(12)-H(12A)	120.7
Rh(1)#1-C(12)-H(12A)	4.3
C(14)-C(13)-C(12)	122.2(14)
C(14)-C(13)-H(13A)	118.9
C(12)-C(13)-H(13A)	118.9
C(13)-C(14)-C(15)	118.4(15)
C(13)-C(14)-H(14A)	120.8
C(15)-C(14)-H(14A)	120.8
C(16)-C(15)-C(14)	119.4(15)
C(16)-C(15)-H(15A)	120.3
C(14)-C(15)-H(15A)	120.3
C(11)-C(16)-C(15)	122.1(15)
C(11)-C(16)-H(16A)	119.0
C(15)-C(16)-H(16A)	119.0
C(26)-C(21)-C(22)	118.2(14)
C(26)-C(21)-P(1)	118.1(11)
C(22)-C(21)-P(1)	123.6(14)
C(23)-C(22)-C(21)	120.2(16)
C(23)-C(22)-H(22A)	119.9
C(21)-C(22)-H(22A)	119.9

C(24)-C(23)-C(22)	118(2)
C(24)-C(23)-H(23A)	120.9
C(22)-C(23)-H(23A)	120.9
C(23)-C(24)-C(25)	124(2)
C(23)-C(24)-H(24A)	118.2
C(25)-C(24)-H(24A)	118.2
C(24)-C(25)-C(26)	117(2)
C(24)-C(25)-H(25A)	121.4
C(26)-C(25)-H(25A)	121.4
C(25)-C(26)-C(21)	122.5(17)
C(25)-C(26)-H(26A)	118.8
C(21)-C(26)-H(26A)	118.8
C(32)-C(31)-C(36)	117.7(13)
C(32)-C(31)-P(1)	123.5(13)
C(36)-C(31)-P(1)	118.7(12)
C(31)-C(32)-C(33)	120.6(15)
C(31)-C(32)-H(32A)	119.7
C(33)-C(32)-H(32A)	119.7
C(34)-C(33)-C(32)	121(2)
C(34)-C(33)-H(33A)	119.7
C(32)-C(33)-H(33A)	119.7
C(33)-C(34)-C(35)	118(2)
C(33)-C(34)-H(34A)	120.8
C(35)-C(34)-H(34A)	120.8
C(36)-C(35)-C(34)	121.0(18)
C(36)-C(35)-H(35A)	119.5
C(34)-C(35)-H(35A)	119.5
C(35)-C(36)-C(31)	121.6(15)
C(35)-C(36)-H(36A)	119.2
C(31)-C(36)-H(36A)	119.2
N(1)-C(71)-C(72)	126.1(14)
N(1)-C(71)-H(71A)	116.9
C(72)-C(71)-H(71A)	116.9
C(73)-C(72)-C(71)	115.4(14)
C(73)-C(72)-H(72A)	122.3
C(71)-C(72)-H(72A)	122.3
C(72)-C(73)-C(74)	120.8(14)
C(72)-C(73)-H(73A)	119.6
C(74)-C(73)-H(73A)	119.6
C(73)-C(74)-C(75)	117.9(14)
C(73)-C(74)-H(74A)	121.0
C(75)-C(74)-H(74A)	121.0
N(1)-C(75)-C(74)	122.8(13)
N(1)-C(75)-H(75A)	118.6
C(74)-C(75)-H(75A)	118.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x,y,-z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	49(1)	47(1)	42(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
P(1)	55(2)	47(2)	42(3)	1(2)	4(2)	-7(2)
C(1)	46(9)	24(8)	34(16)	-21(9)	-46(10)	-7(7)
N(1)	46(8)	59(7)	52(12)	-5(8)	-6(8)	9(6)
O(1)	54(5)	48(5)	70(8)	-8(5)	17(5)	-18(4)
O(2)	64(5)	41(5)	55(9)	-26(5)	14(6)	-17(4)
C(2)	60(10)	63(9)	39(16)	4(11)	11(10)	18(9)
N(2)	108(13)	134(12)	90(20)	-55(14)	37(14)	-13(11)
C(3)	58(9)	60(9)	71(17)	-11(10)	6(11)	-32(8)

O(3)	148(11)	289(16)	159(14)	-87(11)	59(10)	-133(11)
C(4)	69(10)	92(11)	54(14)	-11(10)	24(10)	-9(9)
O(4)	131(11)	216(13)	125(17)	-104(12)	3(10)	-75(9)
C(5)	54(10)	70(9)	73(19)	-39(11)	-9(12)	-13(8)
C(6)	83(12)	118(14)	90(20)	-48(13)	42(13)	-33(10)
C(7)	83(11)	94(11)	59(15)	-32(10)	18(11)	-16(9)
C(11)	65(10)	46(8)	20(13)	-14(8)	-15(9)	-26(7)
C(12)	60(9)	17(6)	60(14)	-36(8)	-11(9)	-17(6)
C(13)	56(9)	67(10)	44(16)	-6(10)	6(10)	10(8)
C(14)	84(12)	83(11)	49(16)	-3(10)	5(11)	-8(9)
C(15)	94(12)	53(8)	54(17)	-11(10)	-16(10)	-25(8)
C(16)	91(11)	83(11)	33(16)	-13(11)	11(11)	-15(9)
C(21)	62(10)	74(10)	41(14)	-1(9)	-10(10)	-2(8)
C(22)	80(11)	147(14)	55(14)	4(11)	4(11)	-29(11)
C(23)	45(12)	190(20)	130(20)	-30(16)	-5(14)	-20(13)
C(24)	79(15)	150(20)	160(30)	-27(17)	-32(18)	33(15)
C(25)	84(13)	107(13)	170(20)	29(13)	-43(16)	13(12)
C(26)	61(11)	95(12)	110(20)	17(12)	-33(12)	15(9)
C(31)	78(9)	57(10)	33(14)	19(10)	-5(9)	-12(8)
C(32)	128(13)	66(11)	66(16)	1(13)	11(10)	3(10)
C(33)	170(20)	60(15)	130(30)	14(15)	-32(17)	-12(12)
C(34)	160(20)	70(15)	160(30)	60(19)	-41(19)	-50(14)
C(35)	113(13)	106(13)	79(17)	36(17)	-24(11)	-55(13)
C(36)	108(11)	50(10)	49(17)	20(11)	-7(10)	-35(8)
C(71)	69(10)	72(10)	26(16)	-5(10)	-3(11)	-24(8)
C(72)	91(12)	87(10)	39(14)	-7(9)	26(11)	0(9)
C(73)	86(13)	98(12)	50(17)	10(12)	30(12)	19(10)
C(74)	56(10)	101(12)	64(17)	17(12)	9(12)	16(9)
C(75)	62(9)	73(9)	49(13)	-5(8)	9(10)	11(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	-509	3250	635	76
H(4A)	-1103	2043	-88	84
H(6A)	-2083	1904	1310	114
H(7A)	-1502	3150	1990	94
H(12A)	-101	6832	3256	57
H(13A)	-390	7346	4273	67
H(14A)	99	8616	5028	87
H(15A)	882	9546	4739	83
H(16A)	1169	9027	3744	82
H(22A)	1847	8356	2242	113
H(23A)	2716	7744	2606	148
H(24A)	2861	6194	3402	160
H(25A)	2192	5377	3941	150
H(26A)	1335	6013	3591	113
H(32A)	508	10243	2876	104
H(33A)	474	12134	2264	150
H(34A)	845	12228	1283	160
H(35A)	1191	10375	881	123
H(36A)	1133	8470	1419	85
H(71A)	307	4957	589	68
H(72A)	809	4016	-146	85
H(73A)	1712	3779	201	92
H(74A)	2066	4479	1250	88
H(75A)	1510	5445	1923	73

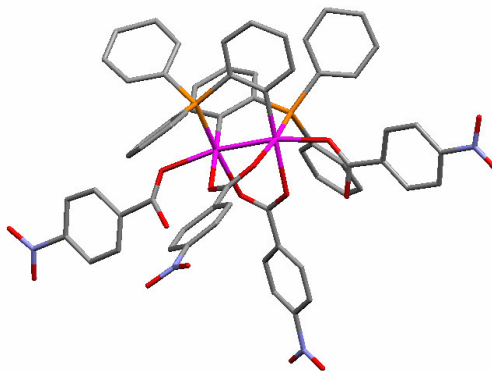
Tabla A15: Información estructural del compuesto 9/4- NO₂C₆H₄COOH.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C64 H46 N4 O19 P2 Rh2	
Formula weight	1442.81	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 16.0750(2) Å	alpha = 90 deg.
deg.	b = 16.9790(3) Å	beta = 120.2661(6)
	c = 28.9800(5) Å	gamma = 90 deg.
Volume	6831.58(19) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.403 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.601 mm ⁻¹	
F(000)	2920	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.45 to 27.49 deg.	
Limiting indices	-20<=h<=20, -21<=k<=21, -36<=l<=35	
Reflections collected / unique	27944 / 14788 [R(int) = 0.1886]	
Completeness to theta = 27.49	94.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14788 / 0 / 822	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1019, wR2 = 0.2834	
R indices (all data)	R1 = 0.2813, wR2 = 0.3875	
Largest diff. peak and hole	3.164 and -1.941 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(16)	7396(9)	7087(7)	3468(4)	81(4)
Rh(1)	8832(1)	10207(1)	1677(1)	36(1)
Rh(2)	7131(1)	10213(1)	1485(1)	36(1)
P(1)	8216(2)	10382(2)	807(2)	40(1)
P(2)	7374(2)	11442(2)	1777(2)	41(1)
O(8)	10475(6)	8676(6)	1981(5)	59(3)
O(3)	7063(6)	8985(5)	1248(4)	43(2)
C(1)	8619(11)	9746(8)	2610(6)	44(3)
C(81)	8927(10)	9586(8)	3170(6)	45(4)
O(6)	6106(7)	8974(8)	1982(5)	80(4)
C(31)	8038(10)	9456(8)	458(6)	43(4)
C(11)	7021(9)	10784(8)	471(6)	42(4)
C(61)	7629(10)	11458(9)	2468(6)	46(4)
O(4)	8674(6)	8917(6)	1656(4)	45(2)
C(71)	7767(9)	7719(9)	1389(6)	46(4)
O(1)	7751(6)	9654(6)	2261(3)	44(2)
O(2)	9249(6)	10046(6)	2515(4)	47(3)
C(12)	6479(9)	10647(8)	745(5)	37(3)
C(14)	5079(10)	11144(9)	-28(6)	50(4)
C(32)	8834(10)	8937(10)	648(6)	53(4)
O(5)	5679(7)	10027(6)	1448(4)	49(3)
C(33)	8746(11)	8182(10)	401(7)	59(4)
C(52)	6371(12)	12573(11)	1001(8)	77(5)
C(35)	7058(11)	8467(12)	-187(7)	84(6)
C(21)	8867(10)	11020(9)	584(6)	47(4)
C(66)	7033(11)	11189(10)	2628(7)	59(4)
C(101)	11962(10)	9378(11)	2280(7)	56(4)
C(91)	4448(10)	9267(9)	1472(6)	44(4)
C(62)	8554(11)	11714(10)	2885(7)	59(4)
O(7)	10431(7)	10001(6)	1959(4)	58(3)
C(43)	9906(10)	11706(9)	1811(6)	50(4)
C(41)	8405(9)	11900(8)	1796(6)	41(3)
C(51)	6384(10)	12133(9)	1415(6)	51(4)
C(102)	12428(10)	8668(11)	2345(7)	62(5)
C(46)	8565(11)	12695(10)	1856(6)	57(4)
C(42)	9068(9)	11368(9)	1774(6)	45(4)
C(23)	9279(16)	12332(11)	446(8)	93(7)
C(84)	9409(15)	9262(10)	4214(7)	66(5)
C(36)	7167(10)	9209(10)	30(6)	55(4)
C(93)	2861(11)	9769(13)	1121(7)	79(6)
N(1)	9718(19)	9074(11)	4792(7)	91(6)
C(96)	4180(11)	8522(11)	1497(7)	63(5)
C(15)	5601(12)	11289(11)	-286(6)	68(5)
C(86)	9859(10)	9721(10)	3589(6)	56(4)
C(45)	9414(11)	12987(11)	1909(7)	66(5)
C(63)	8797(12)	11697(11)	3405(6)	64(5)
C(103)	13437(11)	8672(12)	2536(7)	68(5)
C(2)	7849(11)	8607(10)	1434(6)	48(4)
C(85)	10106(12)	9572(11)	4127(6)	69(5)
C(16)	6564(10)	11111(10)	-29(5)	54(4)
C(3)	5481(10)	9490(12)	1611(7)	61(5)
C(22)	8746(11)	11828(10)	559(7)	62(4)
C(95)	3229(11)	8348(12)	1327(7)	71(5)
C(76)	8546(11)	7250(10)	1694(7)	63(5)
C(4)	10861(10)	9380(10)	2056(6)	46(4)
C(56)	5622(11)	12212(10)	1513(7)	62(5)
C(75)	8487(12)	6475(11)	1675(8)	76(6)

C(26)	9546(10)	10738(10)	485(6)	54(4)
C(92)	3782(11)	9890(10)	1281(7)	62(5)
C(25)	10078(13)	11222(12)	359(8)	81(6)
C(13)	5518(8)	10842(9)	475(6)	52(4)
C(83)	8469(15)	9132(11)	3820(7)	79(6)
C(64)	8130(15)	11420(11)	3536(7)	74(5)
C(104)	13863(11)	9395(13)	2653(7)	69(5)
C(34)	7817(14)	7982(12)	-15(8)	87(6)
O(11)	8176(13)	4860(9)	1585(8)	129(7)
C(94)	2601(10)	8979(13)	1149(7)	69(6)
O(14)	1339(9)	8147(11)	971(7)	119(6)
O(18)	10497(12)	9164(10)	5129(6)	111(6)
O(19)	9076(14)	8832(9)	4861(6)	117(6)
N(3)	1583(10)	8814(14)	1014(6)	83(5)
O(13)	1077(10)	9364(12)	941(7)	123(6)
C(82)	8197(14)	9277(11)	3289(7)	77(6)
C(44)	10072(11)	12506(10)	1894(6)	57(4)
C(53)	5592(15)	13085(13)	684(9)	109(8)
C(74)	7609(14)	6142(11)	1340(9)	88(6)
C(65)	7273(15)	11163(11)	3149(8)	76(6)
C(72)	6893(11)	7344(10)	1047(8)	78(6)
C(54)	4833(12)	13125(12)	860(11)	98(8)
C(55)	4859(13)	12709(14)	1236(9)	87(7)
C(73)	6801(13)	6582(10)	991(8)	92(7)
C(106)	12441(12)	10088(11)	2415(9)	92(7)
C(24)	9967(14)	12006(11)	353(8)	81(6)
C(105)	13427(12)	10116(12)	2613(11)	118(10)
O(10)	15331(9)	8812(10)	2893(6)	99(5)
N(4)	14943(12)	9424(16)	2858(8)	110(7)
O(9)	15299(12)	10056(14)	2889(15)	280(20)
N(2)	7503(14)	5258(11)	1310(11)	147(11)
O(12)	6794(17)	4991(11)	1049(13)	290(20)
O(17)	4530(5)	1896(5)	2432(4)	37(2)
O(15)	7062(6)	7226(5)	2410(4)	49(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.001(14)
Rh(1)-O(2)	2.185(9)
Rh(1)-O(4)	2.202(10)
Rh(1)-P(1)	2.215(4)
Rh(1)-O(7)	2.298(9)
Rh(1)-Rh(2)	2.5002(13)
Rh(2)-C(12)	1.995(13)
Rh(2)-O(1)	2.165(9)
Rh(2)-O(3)	2.182(9)
Rh(2)-P(2)	2.211(4)
Rh(2)-O(5)	2.304(9)
P(1)-C(11)	1.794(13)
P(1)-C(31)	1.812(15)
P(1)-C(21)	1.836(14)
P(2)-C(41)	1.806(13)
P(2)-C(61)	1.831(15)
P(2)-C(51)	1.824(15)
O(8)-C(4)	1.314(17)
O(8)-H(8)	0.8200
O(3)-C(2)	1.270(16)
C(1)-O(1)	1.254(16)
C(1)-O(2)	1.281(16)
C(1)-C(81)	1.466(19)
C(81)-C(86)	1.391(19)
C(81)-C(82)	1.48(2)
O(6)-C(3)	1.357(19)
O(6)-H(6)	0.8200
C(31)-C(36)	1.387(19)
C(31)-C(32)	1.416(19)

C(11)-C(16)	1.371(18)
C(11)-C(12)	1.462(18)
C(61)-C(66)	1.34(2)
C(61)-C(62)	1.43(2)
O(4)-C(2)	1.261(16)
C(71)-C(76)	1.37(2)
C(71)-C(72)	1.40(2)
C(71)-C(2)	1.51(2)
C(12)-C(13)	1.374(17)
C(14)-C(13)	1.360(19)
C(14)-C(15)	1.40(2)
C(14)-H(14)	0.9300
C(32)-C(33)	1.44(2)
C(32)-H(32)	0.9300
O(5)-C(3)	1.144(19)
C(33)-C(34)	1.41(2)
C(33)-H(33)	0.9300
C(52)-C(51)	1.41(2)
C(52)-C(53)	1.42(2)
C(52)-H(52)	0.9300
C(35)-C(34)	1.34(2)
C(35)-C(36)	1.38(2)
C(35)-H(35)	0.9300
C(21)-C(26)	1.350(19)
C(21)-C(22)	1.38(2)
C(66)-C(65)	1.36(2)
C(66)-H(66)	0.9300
C(101)-C(106)	1.38(2)
C(101)-C(102)	1.38(2)
C(101)-C(4)	1.547(19)
C(91)-C(96)	1.35(2)
C(91)-C(92)	1.41(2)
C(91)-C(3)	1.55(2)
C(62)-C(63)	1.35(2)
C(62)-H(62)	0.9300
O(7)-C(4)	1.215(17)
C(43)-C(44)	1.38(2)
C(43)-C(42)	1.418(18)
C(43)-H(43)	0.9300
C(41)-C(46)	1.37(2)
C(41)-C(42)	1.422(19)
C(51)-C(56)	1.40(2)
C(102)-C(103)	1.43(2)
C(102)-H(102)	0.9300
C(46)-C(45)	1.39(2)
C(46)-H(46)	0.9300
C(23)-C(22)	1.36(2)
C(23)-C(24)	1.38(2)
C(23)-H(23)	0.9300
C(84)-C(85)	1.37(2)
C(84)-C(83)	1.38(2)
C(84)-N(1)	1.52(2)
C(36)-H(36)	0.9300
C(93)-C(92)	1.32(2)
C(93)-C(94)	1.42(3)
C(93)-H(93)	0.9300
N(1)-O(18)	1.15(2)
N(1)-O(19)	1.22(2)
C(96)-C(95)	1.38(2)
C(96)-H(96)	0.9300
C(15)-C(16)	1.37(2)
C(15)-H(15)	0.9300
C(86)-C(85)	1.43(2)
C(86)-H(86)	0.9300
C(45)-C(44)	1.35(2)
C(45)-H(45)	0.9300
C(63)-C(64)	1.39(2)
C(63)-H(63)	0.9300

C(103)-C(104)	1.36(2)
C(103)-H(103)	0.9300
C(85)-H(85)	0.9300
C(16)-H(16)	0.9300
C(22)-H(22)	0.9300
C(95)-C(94)	1.38(2)
C(95)-H(95)	0.9300
C(76)-C(75)	1.32(2)
C(76)-H(76)	0.9300
C(56)-C(55)	1.37(2)
C(56)-H(56)	0.9300
C(75)-C(74)	1.37(2)
C(75)-H(75)	0.9300
C(26)-C(25)	1.36(2)
C(26)-H(26)	0.9300
C(92)-H(92)	0.9300
C(25)-C(24)	1.34(2)
C(25)-H(25)	0.9300
C(13)-H(13)	0.9300
C(83)-C(82)	1.39(2)
C(83)-H(83)	0.9300
C(64)-C(65)	1.34(2)
C(64)-H(64)	0.9300
C(104)-C(105)	1.39(3)
C(104)-N(4)	1.53(2)
C(34)-H(34)	0.9300
O(11)-N(2)	1.18(2)
C(94)-N(3)	1.50(2)
O(14)-N(3)	1.18(2)
N(3)-O(13)	1.19(2)
C(82)-H(82)	0.9300
C(44)-H(44)	0.9300
C(53)-C(54)	1.54(3)
C(53)-H(53)	0.9300
C(74)-C(73)	1.39(2)
C(74)-N(2)	1.51(3)
C(65)-H(65)	0.9300
C(72)-C(73)	1.30(2)
C(72)-H(72)	0.9300
C(54)-C(55)	1.28(3)
C(54)-H(54)	0.9300
C(55)-H(55)	0.9300
C(73)-H(73)	0.9300
C(106)-C(105)	1.39(2)
C(106)-H(106)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300
C(105)-H(105)	0.9300
O(10)-N(4)	1.19(2)
N(4)-O(9)	1.20(3)
N(2)-O(12)	1.10(2)
C(42)-Rh(1)-O(2)	92.1(5)
C(42)-Rh(1)-O(4)	174.3(5)
O(2)-Rh(1)-O(4)	82.7(4)
C(42)-Rh(1)-P(1)	88.4(4)
O(2)-Rh(1)-P(1)	172.6(2)
O(4)-Rh(1)-P(1)	97.0(3)
C(42)-Rh(1)-O(7)	90.0(5)
O(2)-Rh(1)-O(7)	85.7(4)
O(4)-Rh(1)-O(7)	87.2(3)
P(1)-Rh(1)-O(7)	101.7(3)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.8(4)
O(2)-Rh(1)-Rh(2)	86.3(2)
O(4)-Rh(1)-Rh(2)	84.3(2)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	86.26(10)
O(7)-Rh(1)-Rh(2)	169.0(3)
C(12)-Rh(2)-O(1)	174.9(4)
C(12)-Rh(2)-O(3)	95.6(5)

O(1)-Rh(2)-O(3)	80.3(4)
C(12)-Rh(2)-P(2)	87.6(4)
O(1)-Rh(2)-P(2)	96.7(3)
O(3)-Rh(2)-P(2)	173.7(2)
C(12)-Rh(2)-O(5)	91.7(4)
O(1)-Rh(2)-O(5)	85.1(3)
O(3)-Rh(2)-O(5)	88.1(3)
P(2)-Rh(2)-O(5)	97.3(3)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	99.4(4)
O(1)-Rh(2)-Rh(1)	83.5(2)
O(3)-Rh(2)-Rh(1)	86.6(2)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.51(10)
O(5)-Rh(2)-Rh(1)	168.1(3)
C(11)-P(1)-C(31)	101.7(7)
C(11)-P(1)-C(21)	103.2(7)
C(31)-P(1)-C(21)	105.8(7)
C(11)-P(1)-Rh(1)	114.3(5)
C(31)-P(1)-Rh(1)	111.9(5)
C(21)-P(1)-Rh(1)	118.2(5)
C(41)-P(2)-C(61)	105.2(7)
C(41)-P(2)-C(51)	105.2(7)
C(61)-P(2)-C(51)	105.6(7)
C(41)-P(2)-Rh(2)	113.6(5)
C(61)-P(2)-Rh(2)	109.3(5)
C(51)-P(2)-Rh(2)	116.9(5)
C(4)-O(8)-H(8)	109.6
C(2)-O(3)-Rh(2)	117.9(9)
O(1)-C(1)-O(2)	123.7(12)
O(1)-C(1)-C(81)	119.2(13)
O(2)-C(1)-C(81)	116.8(13)
C(86)-C(81)-C(1)	123.3(14)
C(86)-C(81)-C(82)	119.3(14)
C(1)-C(81)-C(82)	117.5(13)
C(3)-O(6)-H(6)	109.5
C(36)-C(31)-C(32)	117.8(14)
C(36)-C(31)-P(1)	124.4(11)
C(32)-C(31)-P(1)	117.7(11)
C(16)-C(11)-C(12)	119.4(12)
C(16)-C(11)-P(1)	125.8(11)
C(12)-C(11)-P(1)	114.3(10)
C(66)-C(61)-C(62)	115.5(15)
C(66)-C(61)-P(2)	124.7(12)
C(62)-C(61)-P(2)	119.6(11)
C(2)-O(4)-Rh(1)	120.4(9)
C(76)-C(71)-C(72)	117.3(15)
C(76)-C(71)-C(2)	120.9(13)
C(72)-C(71)-C(2)	121.8(14)
C(1)-O(1)-Rh(2)	121.7(8)
C(1)-O(2)-Rh(1)	117.1(8)
C(13)-C(12)-C(11)	117.3(12)
C(13)-C(12)-Rh(2)	122.1(10)
C(11)-C(12)-Rh(2)	120.6(9)
C(13)-C(14)-C(15)	120.8(13)
C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(15)-C(14)-H(14)	119.5
C(31)-C(32)-C(33)	121.1(14)
C(31)-C(32)-H(32)	119.5
C(33)-C(32)-H(32)	119.4
C(3)-O(5)-Rh(2)	125.2(10)
C(34)-C(33)-C(32)	115.9(15)
C(34)-C(33)-H(33)	122.2
C(32)-C(33)-H(33)	121.9
C(51)-C(52)-C(53)	120.4(17)
C(51)-C(52)-H(52)	120.1
C(53)-C(52)-H(52)	119.6
C(34)-C(35)-C(36)	120.6(15)
C(34)-C(35)-H(35)	119.6
C(36)-C(35)-H(35)	119.7

C(26)-C(21)-C(22)	116.7(14)
C(26)-C(21)-P(1)	122.1(13)
C(22)-C(21)-P(1)	120.9(12)
C(65)-C(66)-C(61)	123.0(17)
C(65)-C(66)-H(66)	118.5
C(61)-C(66)-H(66)	118.5
C(106)-C(101)-C(102)	122.5(14)
C(106)-C(101)-C(4)	118.4(15)
C(102)-C(101)-C(4)	119.1(15)
C(96)-C(91)-C(92)	121.7(14)
C(96)-C(91)-C(3)	123.0(14)
C(92)-C(91)-C(3)	115.1(14)
C(63)-C(62)-C(61)	121.9(15)
C(63)-C(62)-H(62)	119.0
C(61)-C(62)-H(62)	119.1
C(4)-O(7)-Rh(1)	128.2(10)
C(44)-C(43)-C(42)	120.2(14)
C(44)-C(43)-H(43)	119.8
C(42)-C(43)-H(43)	119.9
C(46)-C(41)-C(42)	122.3(13)
C(46)-C(41)-P(2)	122.6(11)
C(42)-C(41)-P(2)	115.0(11)
C(56)-C(51)-C(52)	119.2(15)
C(56)-C(51)-P(2)	123.0(13)
C(52)-C(51)-P(2)	117.7(12)
C(101)-C(102)-C(103)	118.8(16)
C(101)-C(102)-H(102)	120.7
C(103)-C(102)-H(102)	120.5
C(45)-C(46)-C(41)	118.6(15)
C(45)-C(46)-H(46)	120.7
C(41)-C(46)-H(46)	120.7
C(43)-C(42)-C(41)	116.4(13)
C(43)-C(42)-Rh(1)	121.0(11)
C(41)-C(42)-Rh(1)	122.6(10)
C(22)-C(23)-C(24)	117.3(18)
C(22)-C(23)-H(23)	121.3
C(24)-C(23)-H(23)	121.4
C(85)-C(84)-C(83)	124.5(16)
C(85)-C(84)-N(1)	116.1(19)
C(83)-C(84)-N(1)	119.4(19)
C(35)-C(36)-C(31)	121.5(14)
C(35)-C(36)-H(36)	119.2
C(31)-C(36)-H(36)	119.3
C(92)-C(93)-C(94)	115.8(16)
C(92)-C(93)-H(93)	122.0
C(94)-C(93)-H(93)	122.1
O(18)-N(1)-O(19)	124(2)
O(18)-N(1)-C(84)	121(2)
O(19)-N(1)-C(84)	115(2)
C(91)-C(96)-C(95)	120.4(16)
C(91)-C(96)-H(96)	119.9
C(95)-C(96)-H(96)	119.7
C(16)-C(15)-C(14)	119.3(14)
C(16)-C(15)-H(15)	120.3
C(14)-C(15)-H(15)	120.4
C(81)-C(86)-C(85)	120.5(15)
C(81)-C(86)-H(86)	119.8
C(85)-C(86)-H(86)	119.7
C(44)-C(45)-C(46)	121.5(16)
C(44)-C(45)-H(45)	119.2
C(46)-C(45)-H(45)	119.3
C(62)-C(63)-C(64)	118.9(16)
C(62)-C(63)-H(63)	120.5
C(64)-C(63)-H(63)	120.6
C(104)-C(103)-C(102)	115.6(17)
C(104)-C(103)-H(103)	122.3

C(102)-C(103)-H(103)	122.0
O(3)-C(2)-O(4)	124.8(14)
O(3)-C(2)-C(71)	116.3(13)
O(4)-C(2)-C(71)	118.9(13)
C(84)-C(85)-C(86)	117.8(15)
C(84)-C(85)-H(85)	121.0
C(86)-C(85)-H(85)	121.2
C(15)-C(16)-C(11)	121.3(14)
C(15)-C(16)-H(16)	119.4
C(11)-C(16)-H(16)	119.3
O(5)-C(3)-O(6)	126.3(14)
O(5)-C(3)-C(91)	124.9(15)
O(6)-C(3)-C(91)	108.6(15)
C(23)-C(22)-C(21)	123.1(16)
C(23)-C(22)-H(22)	118.4
C(21)-C(22)-H(22)	118.5
C(96)-C(95)-C(94)	115.9(17)
C(96)-C(95)-H(95)	122.1
C(94)-C(95)-H(95)	122.0
C(75)-C(76)-C(71)	122.1(15)
C(75)-C(76)-H(76)	118.9
C(71)-C(76)-H(76)	118.9
O(7)-C(4)-O(8)	125.9(13)
O(7)-C(4)-C(101)	119.7(14)
O(8)-C(4)-C(101)	114.4(13)
C(55)-C(56)-C(51)	123.8(18)
C(55)-C(56)-H(56)	118.0
C(51)-C(56)-H(56)	118.1
C(76)-C(75)-C(74)	117.9(17)
C(76)-C(75)-H(75)	121.2
C(74)-C(75)-H(75)	120.9
C(25)-C(26)-C(21)	121.9(17)
C(25)-C(26)-H(26)	119.1
C(21)-C(26)-H(26)	119.1
C(93)-C(92)-C(91)	121.1(17)
C(93)-C(92)-H(92)	119.5
C(91)-C(92)-H(92)	119.4
C(26)-C(25)-C(24)	120.2(17)
C(26)-C(25)-H(25)	120.0
C(24)-C(25)-H(25)	119.8
C(14)-C(13)-C(12)	121.9(14)
C(14)-C(13)-H(13)	119.0
C(12)-C(13)-H(13)	119.1
C(84)-C(83)-C(82)	119.3(17)
C(84)-C(83)-H(83)	120.5
C(82)-C(83)-H(83)	120.2
C(65)-C(64)-C(63)	119.6(17)
C(65)-C(64)-H(64)	120.3
C(63)-C(64)-H(64)	120.2
C(103)-C(104)-C(105)	127.3(15)
C(103)-C(104)-N(4)	117.2(18)
C(105)-C(104)-N(4)	115.5(18)
C(35)-C(34)-C(33)	122.8(18)
C(35)-C(34)-H(34)	118.7
C(33)-C(34)-H(34)	118.5
C(95)-C(94)-C(93)	125.0(14)
C(95)-C(94)-N(3)	116.5(18)
C(93)-C(94)-N(3)	118.3(17)
O(13)-N(3)-O(14)	124.9(18)
O(13)-N(3)-C(94)	117(2)
O(14)-N(3)-C(94)	117.7(19)
C(83)-C(82)-C(81)	118.5(16)
C(83)-C(82)-H(82)	120.9
C(81)-C(82)-H(82)	120.6
C(45)-C(44)-C(43)	120.9(14)
C(45)-C(44)-H(44)	119.5
C(43)-C(44)-H(44)	119.6
C(52)-C(53)-C(54)	113.7(19)

C(52)-C(53)-H(53)	123.2
C(54)-C(53)-H(53)	123.1
C(73)-C(74)-C(75)	123.0(18)
C(73)-C(74)-N(2)	117.1(17)
C(75)-C(74)-N(2)	119.8(17)
C(64)-C(65)-C(66)	121.1(19)
C(64)-C(65)-H(65)	119.4
C(66)-C(65)-H(65)	119.5
C(73)-C(72)-C(71)	123.4(16)
C(73)-C(72)-H(72)	118.3
C(71)-C(72)-H(72)	118.3
C(55)-C(54)-C(53)	124.3(18)
C(55)-C(54)-H(54)	118.1
C(53)-C(54)-H(54)	117.6
C(54)-C(55)-C(56)	118.5(19)
C(54)-C(55)-H(55)	120.7
C(56)-C(55)-H(55)	120.8
C(72)-C(73)-C(74)	115.8(16)
C(72)-C(73)-H(73)	122.2
C(74)-C(73)-H(73)	122.0
C(101)-C(106)-C(105)	120.4(18)
C(101)-C(106)-H(106)	119.9
C(105)-C(106)-H(106)	119.7
C(25)-C(24)-C(23)	120.7(16)
C(25)-C(24)-H(24)	119.7
C(23)-C(24)-H(24)	119.5
C(104)-C(105)-C(106)	115.3(17)
C(104)-C(105)-H(105)	122.2
C(106)-C(105)-H(105)	122.4
O(10)-N(4)-O(9)	124(2)
O(10)-N(4)-C(104)	117(2)
O(9)-N(4)-C(104)	118(2)
O(12)-N(2)-O(11)	121(2)
O(12)-N(2)-C(74)	120(2)
O(11)-N(2)-C(74)	119.5(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(16)	85(8)	57(8)	64(8)	7(6)	11(6)	-14(7)
Rh(1)	30(1)	37(1)	39(1)	0(1)	15(1)	-3(1)
Rh(2)	31(1)	38(1)	37(1)	2(1)	15(1)	0(1)
P(1)	38(2)	43(2)	39(2)	3(2)	19(2)	2(2)
P(2)	37(2)	43(2)	44(2)	-1(2)	21(2)	-4(2)
O(8)	28(5)	48(7)	88(8)	8(6)	19(6)	-6(5)
O(3)	37(5)	37(6)	49(6)	0(5)	18(5)	-3(4)
C(1)	69(10)	23(8)	42(8)	6(7)	30(8)	-2(7)
C(81)	49(8)	40(9)	43(9)	-5(7)	21(7)	-3(7)
O(6)	41(6)	100(10)	98(9)	44(8)	34(7)	6(6)
C(31)	50(8)	38(9)	57(10)	8(8)	38(8)	5(7)
C(11)	44(8)	31(8)	52(9)	10(7)	24(7)	7(6)
C(61)	44(8)	40(9)	52(9)	-8(8)	23(7)	5(7)
O(4)	30(5)	43(6)	56(6)	2(5)	19(5)	-2(4)
C(71)	41(8)	45(10)	55(9)	-5(8)	26(7)	-10(7)
O(1)	31(5)	64(7)	28(5)	8(5)	9(4)	-7(4)
O(2)	39(5)	55(7)	40(6)	7(5)	14(4)	0(5)
C(12)	39(7)	33(8)	40(8)	5(7)	19(6)	-2(6)
C(14)	37(8)	47(10)	46(9)	5(8)	6(7)	11(7)

C(32)	51(9)	58(11)	63(11)	-6(9)	38(8)	-1(8)
O(5)	42(6)	49(7)	66(7)	15(6)	33(5)	-9(5)
C(33)	67(10)	51(11)	75(12)	-15(9)	48(10)	-7(9)
C(52)	69(11)	79(14)	89(14)	22(12)	45(11)	18(10)
C(35)	37(9)	92(15)	94(14)	-48(12)	10(9)	9(9)
C(21)	50(9)	56(11)	38(8)	8(8)	23(7)	-4(8)
C(66)	60(10)	62(12)	60(11)	-4(9)	34(9)	-1(9)
C(101)	38(8)	66(12)	71(11)	18(10)	32(8)	7(8)
C(91)	46(8)	47(10)	45(9)	8(8)	28(7)	5(7)
C(62)	52(9)	55(11)	69(12)	-12(9)	30(9)	-2(8)
O(7)	37(5)	49(7)	74(8)	15(6)	19(5)	11(5)
C(43)	49(9)	36(9)	64(10)	0(8)	27(8)	-11(7)
C(41)	34(7)	34(9)	51(9)	-6(7)	18(7)	-3(6)
C(51)	54(9)	46(10)	46(9)	-1(8)	20(8)	4(7)
C(102)	37(8)	64(12)	86(13)	19(10)	31(8)	10(8)
C(46)	67(10)	55(11)	73(11)	-12(9)	52(9)	-8(9)
C(42)	39(7)	38(9)	47(9)	-1(7)	14(7)	-6(7)
C(23)	157(19)	52(12)	136(19)	1(12)	123(18)	-20(13)
C(84)	104(14)	44(11)	55(11)	5(9)	44(11)	15(10)
C(36)	38(8)	55(11)	64(11)	-15(9)	20(8)	0(7)
C(93)	44(9)	99(16)	87(14)	46(13)	27(9)	24(10)
N(1)	170(20)	62(12)	49(11)	6(9)	62(13)	21(13)
C(96)	54(10)	61(12)	80(12)	24(10)	38(9)	0(8)
C(15)	75(11)	91(15)	38(9)	24(10)	27(9)	4(10)
C(86)	41(8)	62(11)	52(10)	2(9)	13(7)	-1(8)
C(45)	64(11)	60(12)	86(13)	-10(10)	47(10)	-13(9)
C(63)	61(10)	78(14)	29(9)	0(9)	5(8)	6(9)
C(103)	51(9)	76(14)	80(13)	32(11)	34(9)	14(9)
C(2)	54(10)	54(11)	44(9)	0(8)	30(8)	7(8)
C(85)	55(10)	87(15)	44(10)	0(9)	11(8)	25(10)
C(16)	50(9)	83(13)	32(8)	24(8)	23(7)	26(8)
C(3)	40(9)	76(13)	72(12)	-4(11)	32(9)	11(9)
C(22)	63(10)	47(11)	75(12)	4(9)	36(9)	10(9)
C(95)	44(9)	88(15)	71(12)	18(11)	22(9)	-3(9)
C(76)	39(8)	44(11)	95(14)	-2(10)	26(9)	-3(8)
C(4)	44(8)	49(10)	41(9)	18(8)	18(7)	4(8)
C(56)	58(10)	64(12)	62(11)	-20(9)	28(9)	2(9)
C(75)	53(10)	48(12)	120(17)	-4(11)	38(11)	-2(9)
C(26)	53(9)	54(11)	66(11)	7(9)	37(9)	-1(8)
C(92)	50(9)	54(11)	78(12)	-1(9)	29(9)	1(8)
C(25)	95(13)	75(15)	115(17)	-8(13)	83(13)	-16(12)
C(13)	23(7)	67(11)	46(10)	13(8)	3(6)	7(7)
C(83)	107(15)	82(14)	51(11)	16(10)	42(11)	-31(11)
C(64)	112(15)	50(12)	46(11)	-10(9)	30(12)	12(11)
C(104)	42(9)	93(15)	67(12)	10(11)	25(8)	-3(10)
C(34)	103(15)	56(13)	99(16)	-31(12)	50(13)	-36(12)
O(11)	115(13)	46(9)	230(20)	7(11)	89(14)	-3(9)
C(94)	27(8)	112(18)	62(11)	1(11)	18(8)	-14(10)
O(14)	67(9)	126(14)	148(14)	63(12)	42(9)	-22(9)
O(18)	117(12)	134(16)	53(9)	0(9)	21(8)	6(11)
O(19)	209(19)	78(11)	92(12)	3(9)	97(13)	-4(12)
N(3)	44(9)	131(18)	81(11)	36(12)	36(8)	16(11)
O(13)	56(8)	178(18)	146(15)	-6(13)	59(10)	5(10)
C(82)	101(14)	73(14)	42(10)	9(10)	26(10)	-11(11)
C(44)	49(9)	60(12)	64(11)	-18(9)	30(8)	-21(8)
C(53)	92(16)	78(16)	108(17)	40(14)	14(13)	2(13)
C(74)	74(12)	46(12)	130(18)	-12(12)	41(13)	2(10)
C(65)	125(17)	63(13)	73(14)	-4(11)	74(13)	14(12)
C(72)	50(10)	45(12)	102(15)	4(10)	10(10)	8(8)
C(54)	44(10)	53(13)	150(20)	-15(14)	15(13)	19(9)
C(55)	62(12)	97(18)	101(17)	13(14)	40(12)	28(12)
C(73)	63(12)	31(10)	122(18)	-13(11)	4(11)	-14(9)
C(106)	46(10)	48(12)	160(20)	-10(13)	39(12)	-9(9)
C(24)	120(16)	56(13)	112(16)	-10(12)	91(14)	-31(12)
C(105)	41(10)	65(15)	230(30)	-25(16)	55(14)	-7(10)
O(10)	60(8)	98(12)	144(14)	30(10)	55(9)	21(8)
N(4)	52(11)	130(20)	139(18)	9(15)	41(11)	-4(13)
O(9)	60(10)	124(18)	580(60)	-80(20)	120(20)	-33(11)

N(2)	63(12)	47(13)	240(30)	-16(15)	9(15)	-6(10)
O(12)	144(19)	47(12)	400(40)	-20(17)	-80(20)	-1(12)
O(17)	33(4)	26(5)	70(7)	-2(5)	39(5)	1(4)
O(15)	74(6)	18(5)	110(8)	32(5)	88(7)	28(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(8)	9893	8718	1861	89
H(6)	6635	9017	2006	120
H(14)	4424	11255	-203	60
H(32)	9423	9086	938	64
H(33)	9270	7848	510	71
H(52)	6878	12527	934	92
H(35)	6454	8301	-454	101
H(66)	6426	11011	2371	71
H(62)	9000	11899	2796	71
H(43)	10346	11389	1779	60
H(102)	12090	8196	2266	75
H(46)	8113	13032	1860	69
H(23)	9182	12873	431	111
H(36)	6644	9551	-113	66
H(93)	2413	10176	997	95
H(96)	4639	8123	1631	76
H(15)	5298	11504	-628	82
H(86)	10324	9911	3516	67
H(45)	9535	13525	1956	79
H(63)	9401	11867	3670	77
H(103)	13782	8212	2578	82
H(85)	10720	9681	4410	82
H(16)	6914	11215	-198	65
H(22)	8279	12038	623	74
H(95)	3024	7837	1331	85
H(76)	9136	7485	1922	76
H(56)	5635	11908	1784	75
H(75)	9025	6164	1884	91
H(26)	9654	10198	503	65
H(92)	3991	10396	1267	75
H(25)	10520	11008	276	97
H(13)	5158	10764	640	62
H(83)	8020	8948	3908	95
H(64)	8278	11414	3890	89
H(34)	7725	7493	-178	104
H(82)	7569	9182	3016	92
H(44)	10643	12717	1941	69
H(53)	5543	13370	398	131
H(65)	6834	10963	3239	91
H(72)	6350	7655	850	94
H(54)	4323	13475	682	118
H(55)	4371	12744	1317	104
H(73)	6231	6347	735	110
H(106)	12102	10551	2373	110
H(24)	10358	12333	287	97
H(105)	13771	10586	2712	141

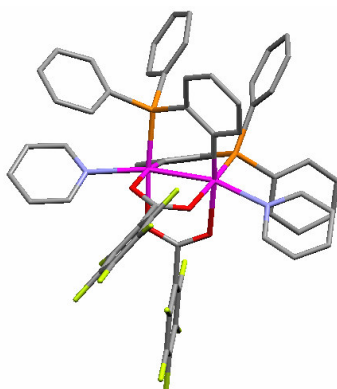
Tabla A16: Información estructural del compuesto 8/py.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C60 H38 F10 N2 O4 P2 Rh2	
Formula weight	1308.68	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinico, P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.6950(2) Å	alpha = 105.7700(5) deg.
	b = 13.0310(2) Å	beta = 98.3900(5) deg.
	c = 18.7930(3) Å	gamma = 100.7280(6) deg.
Volume	2875.41(8) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.512 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.709 mm ⁻¹	
F(000)	1308	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.15 to 27.52 deg.	
Limiting indices	-16<=h<=16, -16<=k<=16, -24<=l<=24	
Reflections collected / unique	46907 / 12975 [R(int) = 0.0806]	
Completeness to theta = 27.52	97.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12975 / 0 / 722	
Goodness-of-fit on F ²	1.096	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1403	
R indices (all data)	R1 = 0.0907, wR2 = 0.1741	
Extinction coefficient	0.0154(9)	

Largest diff. peak and hole 1.604 and -1.307 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for shelxl.
 U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	337(1)	1989(1)	7181(1)	37(1)
P(1)	-546(1)	3300(1)	7501(1)	41(1)
N(1)	-1105(3)	514(3)	6807(2)	48(1)
O(1)	1330(2)	804(2)	6951(2)	46(1)
C(1)	2340(4)	1132(4)	7024(2)	44(1)
Rh(2)	2149(1)	3380(1)	7857(1)	39(1)
P(2)	2074(1)	4044(1)	6888(1)	42(1)
N(2)	3907(3)	4209(4)	8474(2)	57(1)
O(2)	2926(2)	2085(2)	7307(2)	48(1)
C(2)	1294(4)	1915(4)	8723(2)	44(1)
O(3)	399(2)	1618(3)	8262(2)	46(1)
O(4)	2140(3)	2577(3)	8721(2)	51(1)
C(11)	272(4)	4335(4)	8350(3)	48(1)
C(12)	1414(4)	4427(4)	8478(2)	46(1)
C(13)	2038(5)	5222(4)	9147(3)	61(1)
C(14)	1565(5)	5899(5)	9644(3)	71(2)
C(15)	439(5)	5798(5)	9494(3)	78(2)
C(16)	-194(5)	5016(4)	8865(3)	62(1)
C(21)	-1878(4)	2792(4)	7737(3)	47(1)
C(22)	-2868(4)	2927(5)	7389(4)	71(2)
C(23)	-3835(5)	2419(7)	7527(4)	88(2)
C(24)	-3838(5)	1819(6)	8022(4)	80(2)
C(25)	-2884(5)	1705(5)	8381(4)	70(2)
C(26)	-1888(4)	2196(4)	8240(3)	60(1)
C(31)	-984(4)	4041(4)	6856(3)	48(1)
C(32)	-991(4)	5146(4)	7124(4)	63(1)
C(33)	-1454(5)	5637(5)	6625(5)	82(2)
C(34)	-1873(5)	5084(6)	5897(5)	81(2)
C(35)	-1861(4)	4003(6)	5625(4)	74(2)
C(36)	-1427(4)	3471(5)	6089(3)	58(1)
C(41)	1228(4)	2995(4)	6060(2)	44(1)
C(42)	452(3)	2161(3)	6167(2)	39(1)
C(43)	-163(4)	1325(4)	5505(2)	49(1)
C(44)	-26(4)	1351(4)	4787(3)	55(1)
C(45)	752(5)	2162(4)	4701(3)	56(1)
C(46)	1375(4)	2974(4)	5326(3)	53(1)
C(51)	1652(4)	5328(4)	6910(3)	47(1)
C(52)	1909(4)	6184(4)	7582(3)	62(1)
C(53)	1699(5)	7202(5)	7592(4)	75(2)
C(54)	1247(5)	7366(5)	6932(4)	73(2)
C(55)	999(4)	6522(5)	6269(4)	66(1)
C(56)	1182(4)	5498(4)	6255(3)	56(1)
F(2)	1159(5)	-1247(4)	9654(3)	131(2)
C(61)	3381(4)	4322(4)	6579(3)	57(1)
C(62)	3893(6)	5335(6)	6573(6)	115(3)
C(63)	4885(8)	5488(10)	6327(9)	193(7)
C(64)	5350(7)	4659(10)	6080(9)	177(6)
C(65)	4847(6)	3626(8)	6083(5)	116(3)
C(66)	3871(5)	3464(6)	6333(4)	79(2)
C(71)	1359(4)	1422(4)	9362(3)	49(1)
F(1)	1032(4)	-368(3)	8518(2)	96(1)
C(72)	1218(5)	310(5)	9232(3)	65(1)
C(73)	1280(6)	-160(6)	9805(4)	82(2)
F(3)	1554(5)	62(5)	11110(3)	144(2)
C(74)	1500(6)	501(7)	10539(4)	92(2)
F(4)	1820(5)	2263(5)	11414(2)	144(2)

C(75)	1634(6)	1604(7)	10691(3)	86(2)
F(5)	1695(3)	3139(3)	10277(2)	88(1)
C(76)	1564(5)	2052(5)	10107(3)	64(1)
C(81)	2926(4)	245(4)	6707(3)	50(1)
F(6)	3294(4)	-76(3)	7873(2)	95(1)
C(82)	3357(4)	-324(4)	7139(4)	64(1)
F(7)	4300(4)	-1684(4)	7305(3)	121(2)
C(83)	3882(5)	-1144(5)	6847(5)	78(2)
F(8)	4438(3)	-2203(3)	5826(3)	118(2)
C(84)	3938(5)	-1394(5)	6108(4)	77(2)
F(9)	3635(4)	-1108(4)	4946(2)	123(2)
C(85)	3530(5)	-847(5)	5669(4)	77(2)
F(10)	2631(3)	500(3)	5520(2)	93(1)
C(86)	3027(4)	-35(4)	5963(3)	62(1)
C(91)	-2103(4)	458(5)	6419(3)	60(1)
C(92)	-2988(5)	-395(6)	6305(4)	86(2)
C(93)	-2881(6)	-1203(6)	6625(5)	97(2)
C(94)	-1878(6)	-1160(5)	7026(4)	75(2)
C(95)	-998(4)	-299(4)	7099(3)	57(1)
C(101)	4432(4)	3653(5)	8856(3)	67(1)
C(102)	5510(5)	4029(6)	9215(4)	90(2)
C(103)	6093(6)	4964(7)	9169(5)	115(3)
C(104)	5572(7)	5558(8)	8780(6)	132(4)
C(105)	4481(5)	5150(6)	8455(4)	97(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.000(4)
Rh(1)-O(1)	2.164(3)
Rh(1)-O(3)	2.207(3)
Rh(1)-P(1)	2.2107(12)
Rh(1)-N(1)	2.264(4)
Rh(1)-Rh(2)	2.5556(4)
P(1)-C(11)	1.808(5)
P(1)-C(31)	1.832(5)
P(1)-C(21)	1.859(4)
N(1)-C(95)	1.338(7)
N(1)-C(91)	1.344(6)
O(1)-C(1)	1.248(5)
C(1)-O(2)	1.249(5)
C(1)-C(81)	1.523(6)
Rh(2)-C(12)	2.005(5)
Rh(2)-O(4)	2.159(3)
Rh(2)-O(2)	2.205(3)
Rh(2)-P(2)	2.2158(12)
Rh(2)-N(2)	2.272(4)
P(2)-C(41)	1.802(5)
P(2)-C(51)	1.842(5)
P(2)-C(61)	1.842(5)
N(2)-C(105)	1.316(8)
N(2)-C(101)	1.345(7)
C(2)-O(4)	1.247(5)
C(2)-O(3)	1.248(5)
C(2)-C(71)	1.507(6)
C(11)-C(16)	1.404(7)
C(11)-C(12)	1.411(7)
C(12)-C(13)	1.406(6)
C(13)-C(14)	1.388(7)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.390(8)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.358(8)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.378(7)
C(21)-C(22)	1.393(7)

C (22) -C (23)	1.377(8)
C (22) -H (22A)	0.9300
C (23) -C (24)	1.368(9)
C (23) -H (23A)	0.9300
C (24) -C (25)	1.351(9)
C (24) -H (24A)	0.9300
C (25) -C (26)	1.402(7)
C (25) -H (25A)	0.9300
C (26) -H (26A)	0.9300
C (31) -C (32)	1.392(7)
C (31) -C (36)	1.403(7)
C (32) -C (33)	1.392(8)
C (32) -H (32A)	0.9300
C (33) -C (34)	1.336(10)
C (33) -H (33A)	0.9300
C (34) -C (35)	1.366(10)
C (34) -H (34A)	0.9300
C (35) -C (36)	1.370(7)
C (35) -H (35A)	0.9300
C (36) -H (36A)	0.9300
C (41) -C (42)	1.403(6)
C (41) -C (46)	1.413(6)
C (42) -C (43)	1.418(6)
C (43) -C (44)	1.394(7)
C (43) -H (43A)	0.9300
C (44) -C (45)	1.367(8)
C (44) -H (44A)	0.9300
C (45) -C (46)	1.366(7)
C (45) -H (45A)	0.9300
C (46) -H (46A)	0.9300
C (51) -C (56)	1.380(7)
C (51) -C (52)	1.386(7)
C (52) -C (53)	1.398(8)
C (52) -H (52A)	0.9300
C (53) -C (54)	1.375(9)
C (53) -H (53A)	0.9300
C (54) -C (55)	1.369(8)
C (54) -H (54A)	0.9300
C (55) -C (56)	1.390(7)
C (55) -H (55A)	0.9300
C (56) -H (56A)	0.9300
F (2) -C (73)	1.341(8)
C (61) -C (62)	1.363(8)
C (61) -C (66)	1.383(8)
C (62) -C (63)	1.402(10)
C (62) -H (62A)	0.9300
C (63) -C (64)	1.332(14)
C (63) -H (63A)	0.9300
C (64) -C (65)	1.380(12)
C (64) -H (64A)	0.9300
C (65) -C (66)	1.387(9)
C (65) -H (65A)	0.9300
C (66) -H (66A)	0.9300
C (71) -C (72)	1.375(7)
C (71) -C (76)	1.376(7)
F (1) -C (72)	1.350(6)
C (72) -C (73)	1.376(8)
C (73) -C (74)	1.368(10)
F (3) -C (74)	1.345(7)
C (74) -C (75)	1.360(10)
F (4) -C (75)	1.355(8)
C (75) -C (76)	1.376(8)
F (5) -C (76)	1.337(7)
C (81) -C (82)	1.362(7)
C (81) -C (86)	1.378(7)
F (6) -C (82)	1.346(7)

C(82)-C(83)	1.393(8)
F(7)-C(83)	1.361(7)
C(83)-C(84)	1.354(10)
F(8)-C(84)	1.356(7)
C(84)-C(85)	1.337(10)
F(9)-C(85)	1.342(8)
C(85)-C(86)	1.367(8)
F(10)-C(86)	1.324(7)
C(91)-C(92)	1.371(8)
C(91)-H(91A)	0.9300
C(92)-C(93)	1.365(10)
C(92)-H(92A)	0.9300
C(93)-C(94)	1.365(10)
C(93)-H(93A)	0.9300
C(94)-C(95)	1.390(8)
C(94)-H(94A)	0.9300
C(95)-H(95A)	0.9300
C(101)-C(102)	1.368(8)
C(101)-H(10A)	0.9300
C(102)-C(103)	1.334(11)
C(102)-H(10B)	0.9300
C(103)-C(104)	1.389(12)
C(103)-H(10C)	0.9300
C(104)-C(105)	1.370(9)
C(104)-H(10D)	0.9300
C(105)-H(10E)	0.9300
C(42)-Rh(1)-O(1)	86.84(14)
C(42)-Rh(1)-O(3)	170.41(14)
O(1)-Rh(1)-O(3)	83.60(12)
C(42)-Rh(1)-P(1)	95.28(12)
O(1)-Rh(1)-P(1)	174.62(8)
O(3)-Rh(1)-P(1)	94.17(9)
C(42)-Rh(1)-N(1)	98.59(15)
O(1)-Rh(1)-N(1)	85.51(13)
O(3)-Rh(1)-N(1)	81.46(13)
P(1)-Rh(1)-N(1)	99.03(11)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	93.93(12)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	85.40(8)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	84.56(8)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	89.51(3)
N(1)-Rh(1)-Rh(2)	164.08(11)
C(11)-P(1)-C(31)	106.1(2)
C(11)-P(1)-C(21)	106.2(2)
C(31)-P(1)-C(21)	100.1(2)
C(11)-P(1)-Rh(1)	108.36(16)
C(31)-P(1)-Rh(1)	122.52(16)
C(21)-P(1)-Rh(1)	112.26(16)
C(95)-N(1)-C(91)	117.4(4)
C(95)-N(1)-Rh(1)	116.1(3)
C(91)-N(1)-Rh(1)	125.6(3)
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.4(3)
O(1)-C(1)-O(2)	129.0(4)
O(1)-C(1)-C(81)	115.0(4)
O(2)-C(1)-C(81)	116.1(4)
C(12)-Rh(2)-O(4)	86.64(16)
C(12)-Rh(2)-O(2)	170.76(16)
O(4)-Rh(2)-O(2)	84.17(12)
C(12)-Rh(2)-P(2)	96.65(14)
O(4)-Rh(2)-P(2)	174.30(9)
O(2)-Rh(2)-P(2)	92.44(9)
C(12)-Rh(2)-N(2)	97.94(17)
O(4)-Rh(2)-N(2)	84.26(14)
O(2)-Rh(2)-N(2)	82.08(14)
P(2)-Rh(2)-N(2)	99.84(12)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	93.09(13)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	85.94(8)

O(2)-Rh(2)-Rh(1)	85.35(8)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	89.23(3)
N(2)-Rh(2)-Rh(1)	164.77(12)
C(41)-P(2)-C(51)	107.1(2)
C(41)-P(2)-C(61)	101.4(2)
C(51)-P(2)-C(61)	99.9(2)
C(41)-P(2)-Rh(2)	108.73(15)
C(51)-P(2)-Rh(2)	122.84(16)
C(61)-P(2)-Rh(2)	114.58(17)
C(105)-N(2)-C(101)	117.0(5)
C(105)-N(2)-Rh(2)	126.2(4)
C(101)-N(2)-Rh(2)	116.7(4)
C(1)-O(2)-Rh(2)	117.6(3)
O(4)-C(2)-O(3)	127.8(4)
O(4)-C(2)-C(71)	116.0(4)
O(3)-C(2)-C(71)	116.2(4)
C(2)-O(3)-Rh(1)	118.5(3)
C(2)-O(4)-Rh(2)	120.0(3)
C(16)-C(11)-C(12)	120.9(4)
C(16)-C(11)-P(1)	122.3(4)
C(12)-C(11)-P(1)	116.8(3)
C(13)-C(12)-C(11)	116.2(4)
C(13)-C(12)-Rh(2)	118.9(4)
C(11)-C(12)-Rh(2)	124.3(3)
C(14)-C(13)-C(12)	122.1(5)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.0
C(12)-C(13)-H(13A)	119.0
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(5)
C(13)-C(14)-H(14A)	119.9
C(15)-C(14)-H(14A)	119.9
C(16)-C(15)-C(14)	119.4(5)
C(16)-C(15)-H(15A)	120.3
C(14)-C(15)-H(15A)	120.3
C(15)-C(16)-C(11)	121.2(5)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.4
C(11)-C(16)-H(16A)	119.4
C(26)-C(21)-C(22)	119.0(5)
C(26)-C(21)-P(1)	118.1(4)
C(22)-C(21)-P(1)	122.8(4)
C(23)-C(22)-C(21)	119.4(6)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.3
C(21)-C(22)-H(22A)	120.3
C(24)-C(23)-C(22)	121.1(6)
C(24)-C(23)-H(23A)	119.4
C(22)-C(23)-H(23A)	119.4
C(25)-C(24)-C(23)	120.2(6)
C(25)-C(24)-H(24A)	119.9
C(23)-C(24)-H(24A)	119.9
C(24)-C(25)-C(26)	119.9(6)
C(24)-C(25)-H(25A)	120.1
C(26)-C(25)-H(25A)	120.1
C(21)-C(26)-C(25)	120.3(5)
C(21)-C(26)-H(26A)	119.9
C(25)-C(26)-H(26A)	119.9
C(32)-C(31)-C(36)	118.7(5)
C(32)-C(31)-P(1)	121.1(4)
C(36)-C(31)-P(1)	120.0(4)
C(31)-C(32)-C(33)	118.8(6)
C(31)-C(32)-H(32A)	120.6
C(33)-C(32)-H(32A)	120.6
C(34)-C(33)-C(32)	122.0(6)
C(34)-C(33)-H(33A)	119.0
C(32)-C(33)-H(33A)	119.0
C(33)-C(34)-C(35)	119.8(6)
C(33)-C(34)-H(34A)	120.1
C(35)-C(34)-H(34A)	120.1
C(34)-C(35)-C(36)	121.0(6)
C(34)-C(35)-H(35A)	119.5

C(36)-C(35)-H(35A)	119.5
C(35)-C(36)-C(31)	119.8(6)
C(35)-C(36)-H(36A)	120.1
C(31)-C(36)-H(36A)	120.1
C(42)-C(41)-C(46)	120.6(4)
C(42)-C(41)-P(2)	118.0(3)
C(46)-C(41)-P(2)	121.4(4)
C(41)-C(42)-C(43)	116.3(4)
C(41)-C(42)-Rh(1)	123.5(3)
C(43)-C(42)-Rh(1)	119.5(3)
C(44)-C(43)-C(42)	121.6(5)
C(44)-C(43)-H(43A)	119.2
C(42)-C(43)-H(43A)	119.2
C(45)-C(44)-C(43)	120.7(5)
C(45)-C(44)-H(44A)	119.6
C(43)-C(44)-H(44A)	119.6
C(46)-C(45)-C(44)	119.4(4)
C(46)-C(45)-H(45A)	120.3
C(44)-C(45)-H(45A)	120.3
C(45)-C(46)-C(41)	121.3(5)
C(45)-C(46)-H(46A)	119.4
C(41)-C(46)-H(46A)	119.4
C(56)-C(51)-C(52)	118.9(5)
C(56)-C(51)-P(2)	121.0(4)
C(52)-C(51)-P(2)	119.7(4)
C(51)-C(52)-C(53)	120.3(5)
C(51)-C(52)-H(52A)	119.8
C(53)-C(52)-H(52A)	119.8
C(54)-C(53)-C(52)	120.1(6)
C(54)-C(53)-H(53A)	119.9
C(52)-C(53)-H(53A)	119.9
C(55)-C(54)-C(53)	119.4(5)
C(55)-C(54)-H(54A)	120.3
C(53)-C(54)-H(54A)	120.3
C(54)-C(55)-C(56)	120.9(5)
C(54)-C(55)-H(55A)	119.5
C(56)-C(55)-H(55A)	119.5
C(51)-C(56)-C(55)	120.2(5)
C(51)-C(56)-H(56A)	119.9
C(55)-C(56)-H(56A)	119.9
C(62)-C(61)-C(66)	117.7(5)
C(62)-C(61)-P(2)	123.3(4)
C(66)-C(61)-P(2)	119.0(4)
C(61)-C(62)-C(63)	120.3(8)
C(61)-C(62)-H(62A)	119.8
C(63)-C(62)-H(62A)	119.8
C(64)-C(63)-C(62)	122.0(9)
C(64)-C(63)-H(63A)	119.0
C(62)-C(63)-H(63A)	119.0
C(63)-C(64)-C(65)	118.7(7)
C(63)-C(64)-H(64A)	120.7
C(65)-C(64)-H(64A)	120.7
C(64)-C(65)-C(66)	120.1(7)
C(64)-C(65)-H(65A)	120.0
C(66)-C(65)-H(65A)	120.0
C(61)-C(66)-C(65)	121.2(6)
C(61)-C(66)-H(66A)	119.4
C(65)-C(66)-H(66A)	119.4
C(72)-C(71)-C(76)	116.0(5)
C(72)-C(71)-C(2)	121.7(4)
C(76)-C(71)-C(2)	122.3(4)
F(1)-C(72)-C(71)	119.9(5)
F(1)-C(72)-C(73)	117.2(5)
C(71)-C(72)-C(73)	122.9(6)
F(2)-C(73)-C(74)	120.0(6)
F(2)-C(73)-C(72)	120.9(7)
C(74)-C(73)-C(72)	119.1(6)
F(3)-C(74)-C(75)	119.7(7)

F(3)-C(74)-C(73)	120.4(7)
C(75)-C(74)-C(73)	119.9(6)
F(4)-C(75)-C(74)	120.4(6)
F(4)-C(75)-C(76)	119.8(7)
C(74)-C(75)-C(76)	119.8(6)
F(5)-C(76)-C(71)	119.4(5)
F(5)-C(76)-C(75)	118.2(6)
C(71)-C(76)-C(75)	122.4(6)
C(82)-C(81)-C(86)	116.7(5)
C(82)-C(81)-C(1)	121.9(5)
C(86)-C(81)-C(1)	121.3(4)
F(6)-C(82)-C(81)	119.3(5)
F(6)-C(82)-C(83)	118.7(6)
C(81)-C(82)-C(83)	121.9(6)
C(84)-C(83)-F(7)	122.0(6)
C(84)-C(83)-C(82)	118.5(6)
F(7)-C(83)-C(82)	119.4(7)
C(85)-C(84)-C(83)	121.1(5)
C(85)-C(84)-F(8)	120.8(7)
C(83)-C(84)-F(8)	118.1(7)
C(84)-C(85)-F(9)	118.6(6)
C(84)-C(85)-C(86)	119.9(6)
F(9)-C(85)-C(86)	121.5(6)
F(10)-C(86)-C(85)	119.0(5)
F(10)-C(86)-C(81)	119.2(4)
C(85)-C(86)-C(81)	121.8(6)
N(1)-C(91)-C(92)	122.8(6)
N(1)-C(91)-H(91A)	118.6
C(92)-C(91)-H(91A)	118.6
C(93)-C(92)-C(91)	119.4(6)
C(93)-C(92)-H(92A)	120.3
C(91)-C(92)-H(92A)	120.3
C(92)-C(93)-C(94)	118.8(6)
C(92)-C(93)-H(93A)	120.6
C(94)-C(93)-H(93A)	120.6
C(93)-C(94)-C(95)	119.3(6)
C(93)-C(94)-H(94A)	120.3
C(95)-C(94)-H(94A)	120.3
N(1)-C(95)-C(94)	122.1(5)
N(1)-C(95)-H(95A)	118.9
C(94)-C(95)-H(95A)	118.9
N(2)-C(101)-C(102)	122.7(6)
N(2)-C(101)-H(10A)	118.7
C(102)-C(101)-H(10A)	118.7
C(103)-C(102)-C(101)	119.7(7)
C(103)-C(102)-H(10B)	120.1
C(101)-C(102)-H(10B)	120.1
C(102)-C(103)-C(104)	118.8(7)
C(102)-C(103)-H(10C)	120.6
C(104)-C(103)-H(10C)	120.6
C(105)-C(104)-C(103)	118.2(7)
C(105)-C(104)-H(10D)	120.9
C(103)-C(104)-H(10D)	120.9
N(2)-C(105)-C(104)	123.5(7)
N(2)-C(105)-H(10E)	118.3
C(104)-C(105)-H(10E)	118.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	37(1)	38(1)	36(1)	15(1)	3(1)	7(1)
P(1)	40(1)	45(1)	41(1)	18(1)	8(1)	11(1)
N(1)	51(2)	47(2)	42(2)	13(2)	10(2)	5(2)
O(1)	43(2)	43(2)	52(2)	16(1)	5(1)	10(1)
C(1)	47(3)	45(3)	42(2)	18(2)	4(2)	12(2)
Rh(2)	39(1)	38(1)	40(1)	15(1)	1(1)	6(1)
P(2)	40(1)	42(1)	47(1)	22(1)	8(1)	9(1)
N(2)	49(2)	56(3)	55(2)	13(2)	-2(2)	4(2)
O(2)	44(2)	43(2)	56(2)	17(1)	9(1)	9(1)
C(2)	48(3)	46(2)	44(2)	22(2)	11(2)	13(2)
O(3)	45(2)	52(2)	41(2)	21(1)	2(1)	8(1)
O(4)	48(2)	60(2)	46(2)	28(2)	1(1)	7(2)
C(11)	52(3)	49(3)	43(2)	16(2)	11(2)	12(2)
C(12)	53(3)	40(2)	42(2)	13(2)	5(2)	8(2)
C(13)	64(3)	53(3)	55(3)	9(2)	-3(2)	11(2)
C(14)	83(4)	62(4)	52(3)	-3(3)	3(3)	14(3)
C(15)	87(4)	76(4)	60(3)	-1(3)	20(3)	21(3)
C(16)	64(3)	60(3)	60(3)	11(3)	18(3)	18(3)
C(21)	43(2)	51(3)	46(2)	15(2)	12(2)	9(2)
C(22)	47(3)	100(4)	84(4)	51(3)	18(3)	22(3)
C(23)	46(3)	133(6)	102(5)	65(5)	19(3)	18(3)
C(24)	60(3)	97(5)	90(4)	37(4)	32(3)	9(3)
C(25)	71(4)	73(4)	85(4)	44(3)	37(3)	22(3)
C(26)	58(3)	72(3)	64(3)	35(3)	24(3)	18(3)
C(31)	42(2)	57(3)	57(3)	31(2)	15(2)	17(2)
C(32)	61(3)	56(3)	86(4)	36(3)	23(3)	21(2)
C(33)	78(4)	70(4)	132(6)	66(4)	37(4)	34(3)
C(34)	61(3)	110(5)	111(5)	84(5)	24(4)	35(4)
C(35)	52(3)	126(6)	73(4)	67(4)	20(3)	32(3)
C(36)	50(3)	79(4)	57(3)	33(3)	11(2)	24(2)
C(41)	46(2)	49(2)	42(2)	20(2)	8(2)	17(2)
C(42)	37(2)	45(2)	39(2)	17(2)	5(2)	12(2)
C(43)	52(3)	53(3)	40(2)	15(2)	4(2)	12(2)
C(44)	66(3)	57(3)	40(2)	11(2)	0(2)	23(2)
C(45)	78(3)	65(3)	35(2)	20(2)	15(2)	25(3)
C(46)	63(3)	55(3)	53(3)	27(2)	21(2)	19(2)
C(51)	43(2)	45(2)	56(3)	22(2)	13(2)	8(2)
C(52)	69(3)	49(3)	66(3)	23(2)	5(3)	8(2)
C(53)	83(4)	44(3)	92(4)	17(3)	8(3)	15(3)
C(54)	74(4)	50(3)	111(5)	43(3)	23(3)	23(3)
C(55)	64(3)	72(4)	83(4)	48(3)	22(3)	28(3)
C(56)	54(3)	58(3)	67(3)	31(2)	18(2)	21(2)
F(2)	175(5)	92(3)	164(4)	90(3)	41(4)	48(3)
C(61)	44(3)	69(3)	71(3)	39(3)	20(2)	16(2)
C(62)	70(4)	86(5)	226(10)	88(6)	68(5)	17(3)
C(63)	110(7)	158(9)	400(20)	180(12)	145(11)	48(7)
C(64)	93(6)	203(11)	356(19)	205(13)	134(9)	85(7)
C(65)	91(5)	168(8)	158(8)	105(7)	70(5)	84(6)
C(66)	70(4)	92(4)	108(5)	62(4)	43(4)	37(3)
C(71)	50(3)	54(3)	47(2)	26(2)	6(2)	12(2)
F(1)	145(4)	62(2)	85(3)	26(2)	19(2)	33(2)
C(72)	76(4)	67(3)	62(3)	33(3)	12(3)	23(3)
C(73)	96(5)	83(4)	93(5)	60(4)	28(4)	30(4)
F(3)	188(5)	189(5)	111(3)	122(4)	35(4)	61(4)
C(74)	98(5)	128(6)	85(5)	79(5)	26(4)	34(5)
F(4)	209(6)	171(5)	47(2)	40(3)	16(3)	32(4)
C(75)	91(5)	122(6)	52(3)	44(4)	7(3)	24(4)
F(5)	113(3)	77(2)	60(2)	12(2)	7(2)	14(2)
C(76)	65(3)	77(4)	55(3)	30(3)	9(3)	15(3)
C(81)	41(2)	46(3)	61(3)	15(2)	3(2)	10(2)
F(6)	116(3)	109(3)	95(3)	63(2)	30(2)	58(2)
C(82)	60(3)	59(3)	81(4)	30(3)	19(3)	19(2)
F(7)	128(4)	110(3)	164(4)	73(3)	30(3)	74(3)
C(83)	56(3)	62(3)	125(6)	42(4)	5(3)	24(3)
F(8)	87(3)	84(3)	170(4)	2(3)	26(3)	50(2)

C(84)	57(3)	60(4)	102(5)	1(3)	15(3)	17(3)
F(9)	135(4)	149(4)	83(3)	-1(3)	31(3)	74(3)
C(85)	65(4)	78(4)	80(4)	10(3)	11(3)	27(3)
F(10)	112(3)	120(3)	62(2)	31(2)	15(2)	60(3)
C(86)	53(3)	62(3)	65(3)	8(3)	4(2)	20(2)
C(91)	53(3)	65(3)	61(3)	23(3)	4(2)	8(2)
C(92)	50(3)	88(5)	107(5)	37(4)	-2(3)	-12(3)
C(93)	62(4)	92(5)	119(6)	33(5)	10(4)	-19(3)
C(94)	99(5)	50(3)	77(4)	23(3)	29(4)	5(3)
C(95)	60(3)	54(3)	53(3)	15(2)	12(2)	10(2)
C(101)	53(3)	65(3)	76(4)	23(3)	-3(3)	11(2)
C(102)	60(4)	87(5)	112(5)	35(4)	-16(3)	11(3)
C(103)	60(4)	111(6)	144(7)	38(6)	-29(4)	-11(4)
C(104)	80(5)	115(6)	165(9)	72(6)	-48(5)	-46(5)
C(105)	71(4)	87(5)	117(6)	50(4)	-26(4)	-14(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(13A)	2792	5297	9260	73
H(14A)	2002	6422	10079	86
H(15A)	122	6262	9821	93
H(16A)	-951	4930	8774	75
H(22A)	-2876	3356	7067	85
H(23A)	-4497	2485	7280	105
H(24A)	-4499	1488	8113	96
H(25A)	-2888	1302	8720	83
H(26A)	-1232	2118	8487	72
H(32A)	-691	5549	7627	75
H(33A)	-1472	6371	6804	99
H(34A)	-2173	5434	5575	97
H(35A)	-2150	3622	5117	89
H(36A)	-1425	2734	5897	70
H(43A)	-672	745	5550	59
H(44A)	-467	810	4362	66
H(45A)	855	2162	4221	68
H(46A)	1907	3523	5267	64
H(52A)	2224	6080	8028	74
H(53A)	1865	7770	8045	90
H(54A)	1111	8045	6937	88
H(55A)	704	6635	5822	79
H(56A)	988	4926	5803	67
H(62A)	3582	5929	6732	138
H(63A)	5229	6189	6337	231
H(64A)	6000	4775	5910	212
H(65A)	5162	3039	5918	139
H(66A)	3540	2765	6334	94
H(91A)	-2196	1022	6219	72
H(92A)	-3656	-422	6012	103
H(93A)	-3480	-1772	6570	116
H(94A)	-1785	-1702	7249	90
H(95A)	-311	-288	7358	68
H(10A)	4045	2985	8878	80
H(10B)	5837	3634	9490	108
H(10C)	6834	5214	9394	138
H(10D)	5955	6216	8740	158
H(10E)	4126	5560	8209	117

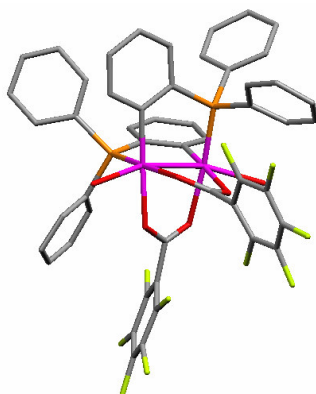
Tabla A17: Información estructural del compuesto 8/H₂O.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₅₀ H ₃₀ F ₁₀ O ₇ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1200.50	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 15.0620(3) Å	alpha = 90 deg.
deg.	b = 25.9340(6) Å	beta = 106.4360(10)
	c = 15.0430(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5635.9(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.415 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.719 mm ⁻¹	
F(000)	2384	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.41 to 24.71 deg.	
Limiting indices	-16<=h<=17, -30<=k<=28, -17<=l<=15	
Reflections collected / unique	35924 / 9565 [R(int) = 0.1006]	
Completeness to theta = 24.71	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9565 / 436 / 643	
Goodness-of-fit on F ²	1.271	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1146, wR2 = 0.3235	
R indices (all data)	R1 = 0.1960, wR2 = 0.3825	
Extinction coefficient	0.0071(8)	
Largest diff. peak and hole	4.520 and -1.661 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	6370(1)	2206(1)	10002(1)	34(1)
P(1)	7375(2)	1637(2)	9768(2)	42(1)
O(1)	7124(6)	2885(3)	9745(6)	42(2)
C(1)	7163(9)	2977(5)	8925(9)	41(3)
Rh(2)	5632(1)	2213(1)	8282(1)	35(1)
P(2)	4566(2)	1681(2)	8505(2)	43(1)
O(2)	6731(7)	2738(3)	8191(6)	45(2)
C(2)	4912(10)	3002(5)	9389(9)	42(3)
O(3)	5315(6)	2760(3)	10109(6)	43(2)
O(4)	4972(7)	2915(3)	8569(6)	45(2)
O(5)	7068(7)	2470(4)	11516(6)	52(3)
O(6)	4957(7)	2500(4)	6782(6)	56(3)
C(11)	7033(10)	1376(5)	8611(9)	48(3)
C(12)	6314(9)	1606(5)	7959(8)	40(3)
C(13)	6066(11)	1426(5)	7057(9)	49(3)
C(14)	6549(13)	1004(7)	6834(11)	68(4)
C(15)	7261(12)	769(7)	7481(12)	71(4)
C(16)	7490(11)	938(6)	8359(11)	63(4)
C(21)	7640(10)	1051(6)	10500(9)	50(3)
C(22)	6986(12)	669(6)	10385(11)	66(4)
C(23)	7145(17)	242(7)	10899(16)	111(7)
C(24)	8014(19)	139(8)	11572(18)	124(7)
C(25)	8718(16)	530(9)	11687(16)	118(7)
C(26)	8532(13)	991(8)	11123(12)	86(5)
C(31)	8484(10)	1926(7)	9896(10)	61(4)
C(32)	9013(13)	1877(8)	9259(12)	83(5)
C(33)	9894(15)	2092(10)	9377(17)	107(6)
C(34)	10270(14)	2391(9)	10236(16)	104(6)
C(35)	9767(13)	2419(9)	10875(15)	97(6)
C(36)	8920(11)	2209(7)	10742(12)	76(5)
C(41)	4876(11)	1426(6)	9657(9)	52(4)
C(42)	5651(10)	1634(5)	10308(8)	43(3)
C(43)	5824(11)	1461(6)	11234(9)	58(4)
C(44)	5319(12)	1051(7)	11477(11)	75(5)
C(45)	4591(13)	844(7)	10800(11)	81(5)
C(46)	4327(13)	1025(7)	9927(11)	77(5)
C(51)	4221(11)	1104(6)	7791(9)	50(3)
C(52)	3326(12)	1028(7)	7170(11)	66(4)
C(53)	3097(15)	581(8)	6657(13)	87(5)
C(54)	3732(14)	190(8)	6811(12)	82(5)
C(55)	4571(14)	240(7)	7366(12)	75(4)
C(56)	4805(12)	715(6)	7887(11)	61(4)
C(61)	3449(11)	2021(6)	8367(11)	57(4)
C(62)	3085(13)	2315(8)	7602(14)	81(5)
C(66)	2999(13)	2002(9)	9006(13)	90(5)
C(71)	7839(10)	3386(6)	8852(9)	48(3)
F(72)	8618(7)	2852(4)	8027(7)	86(3)
C(72)	8560(11)	3299(7)	8460(11)	65(4)
F(73)	9938(8)	3537(6)	8173(9)	127(5)
C(73)	9259(12)	3657(9)	8536(12)	78(5)
C(74)	9219(14)	4103(9)	8915(14)	88(5)
F(74)	9872(10)	4485(6)	8991(11)	147(6)
F(75)	8459(12)	4697(5)	9681(12)	160(6)
C(75)	8559(15)	4218(8)	9281(13)	84(5)
F(76)	7169(9)	3986(4)	9643(8)	102(4)
C(76)	7866(13)	3866(7)	9284(11)	68(4)

C(81)	4245(11)	3423(6)	9434(9)	57(3)
C(82)	4280(16)	3897(7)	9054(13)	90(5)
F(82)	5014(10)	4010(4)	8697(9)	124(5)
F(83)	3730(20)	4745(7)	8646(18)	305(17)
C(83)	3576(19)	4233(10)	8967(16)	125(7)
F(84)	2245(12)	4539(6)	9326(10)	169(7)
C(84)	2913(17)	4149(10)	9375(16)	113(7)
C(85)	2830(14)	3723(9)	9745(12)	82(5)
F(85)	2123(8)	3630(6)	10037(9)	135(5)
C(86)	3543(11)	3362(8)	9813(10)	67(4)
F(86)	3454(7)	2908(4)	10231(8)	87(3)
C(65)	2175(16)	2279(11)	8871(18)	121(7)
C(64)	1868(17)	2576(11)	8100(20)	131(8)
C(63)	2258(14)	2602(9)	7389(17)	104(6)
O(11)	8953(9)	3539(5)	1663(10)	103(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)–C(42)	1.967(13)
Rh(1)–O(3)	2.181(9)
Rh(1)–O(1)	2.189(9)
Rh(1)–P(1)	2.214(4)
Rh(1)–O(5)	2.325(9)
Rh(1)–Rh(2)	2.5102(13)
P(1)–C(31)	1.790(16)
P(1)–C(11)	1.802(14)
P(1)–C(21)	1.853(15)
O(1)–C(1)	1.274(14)
C(1)–O(2)	1.273(15)
C(1)–C(71)	1.495(19)
Rh(2)–C(12)	2.013(13)
Rh(2)–O(4)	2.176(9)
Rh(2)–O(2)	2.179(9)
Rh(2)–P(2)	2.212(4)
Rh(2)–O(6)	2.320(9)
P(2)–C(41)	1.789(13)
P(2)–C(51)	1.831(15)
P(2)–C(61)	1.858(16)
C(2)–O(3)	1.252(15)
C(2)–O(4)	1.281(14)
C(2)–C(81)	1.497(19)
O(5)–H(5)	0.8200
O(6)–H(6)	0.8200
C(11)–C(12)	1.375(18)
C(11)–C(16)	1.432(19)
C(12)–C(13)	1.382(17)
C(13)–C(14)	1.41(2)
C(13)–H(13)	0.9300
C(14)–C(15)	1.37(2)
C(14)–H(14)	0.9300
C(15)–C(16)	1.34(2)
C(15)–H(15)	0.9300
C(16)–H(16)	0.9300
C(21)–C(22)	1.37(2)
C(21)–C(26)	1.41(2)
C(22)–C(23)	1.33(2)
C(22)–H(22)	0.9300
C(23)–C(24)	1.43(3)
C(23)–H(23)	0.9300
C(24)–C(25)	1.44(3)
C(24)–H(24)	0.9300
C(25)–C(26)	1.45(3)
C(25)–H(25)	0.9300
C(26)–H(26)	0.9300
C(31)–C(32)	1.41(2)
C(31)–C(36)	1.45(2)

C(32)-C(33)	1.40(3)
C(32)-H(32)	0.9300
C(33)-C(34)	1.48(3)
C(33)-H(33)	0.9300
C(34)-C(35)	1.38(3)
C(34)-H(34)	0.9300
C(35)-C(36)	1.35(2)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-H(36)	0.9300
C(41)-C(42)	1.402(19)
C(41)-C(46)	1.46(2)
C(42)-C(43)	1.416(17)
C(43)-C(44)	1.41(2)
C(43)-H(43)	0.9300
C(44)-C(45)	1.38(2)
C(44)-H(44)	0.9300
C(45)-C(46)	1.34(2)
C(45)-H(45)	0.9300
C(46)-H(46)	0.9300
C(51)-C(56)	1.32(2)
C(51)-C(52)	1.42(2)
C(52)-C(53)	1.38(2)
C(52)-H(52)	0.9300
C(53)-C(54)	1.37(3)
C(53)-H(53)	0.9300
C(54)-C(55)	1.31(2)
C(54)-H(54)	0.9300
C(55)-C(56)	1.45(2)
C(55)-H(55)	0.9300
C(56)-H(56)	0.9300
C(61)-C(66)	1.32(2)
C(61)-C(62)	1.36(2)
C(62)-C(63)	1.41(3)
C(62)-H(62)	0.9300
C(66)-C(65)	1.40(3)
C(66)-H(66)	0.9300
C(71)-C(72)	1.39(2)
C(71)-C(76)	1.40(2)
F(72)-C(72)	1.345(19)
C(72)-C(73)	1.38(2)
F(73)-C(73)	1.33(2)
C(73)-C(74)	1.30(3)
C(74)-C(75)	1.30(3)
C(74)-F(74)	1.38(2)
F(75)-C(75)	1.41(2)
C(75)-C(76)	1.39(2)
F(76)-C(76)	1.347(19)
C(81)-C(86)	1.35(2)
C(81)-C(82)	1.36(2)
C(82)-C(83)	1.35(3)
C(82)-F(82)	1.39(2)
F(83)-C(83)	1.46(3)
C(83)-C(84)	1.33(3)
F(84)-C(84)	1.41(2)
C(84)-C(85)	1.26(3)
C(85)-F(85)	1.29(2)
C(85)-C(86)	1.41(2)
C(86)-F(86)	1.36(2)
C(65)-C(64)	1.36(3)
C(65)-H(65)	0.9300
C(64)-C(63)	1.36(3)
C(64)-H(64)	0.9300
C(63)-H(63)	0.9300
C(42)-Rh(1)-O(3)	91.1(5)
C(42)-Rh(1)-O(1)	174.9(4)
O(3)-Rh(1)-O(1)	84.7(3)

C(42)-Rh(1)-P(1)	88.9(4)
O(3)-Rh(1)-P(1)	175.1(2)
O(1)-Rh(1)-P(1)	95.5(3)
C(42)-Rh(1)-O(5)	96.8(4)
O(3)-Rh(1)-O(5)	82.6(3)
O(1)-Rh(1)-O(5)	79.8(3)
P(1)-Rh(1)-O(5)	102.2(3)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.7(4)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	87.3(2)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	85.0(2)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	87.93(9)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	162.4(3)
C(31)-P(1)-C(11)	105.3(7)
C(31)-P(1)-C(21)	104.1(7)
C(11)-P(1)-C(21)	102.8(6)
C(31)-P(1)-Rh(1)	111.3(6)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.5(5)
C(21)-P(1)-Rh(1)	119.6(4)
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.4(8)
O(2)-C(1)-O(1)	126.6(12)
O(2)-C(1)-C(71)	118.2(11)
O(1)-C(1)-C(71)	115.1(11)
C(12)-Rh(2)-O(4)	174.5(4)
C(12)-Rh(2)-O(2)	91.5(4)
O(4)-Rh(2)-O(2)	83.5(3)
C(12)-Rh(2)-P(2)	89.5(4)
O(4)-Rh(2)-P(2)	95.7(3)
O(2)-Rh(2)-P(2)	175.1(2)
C(12)-Rh(2)-O(6)	97.4(4)
O(4)-Rh(2)-O(6)	79.9(3)
O(2)-Rh(2)-O(6)	82.5(4)
P(2)-Rh(2)-O(6)	102.1(3)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	97.8(3)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	84.0(2)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.9(2)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	88.18(9)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	161.6(3)
C(41)-P(2)-C(51)	102.7(7)
C(41)-P(2)-C(61)	105.3(7)
C(51)-P(2)-C(61)	103.0(7)
C(41)-P(2)-Rh(2)	112.1(5)
C(51)-P(2)-Rh(2)	121.2(5)
C(61)-P(2)-Rh(2)	111.1(5)
C(1)-O(2)-Rh(2)	117.5(8)
O(3)-C(2)-O(4)	126.5(12)
O(3)-C(2)-C(81)	119.6(11)
O(4)-C(2)-C(81)	113.8(11)
C(2)-O(3)-Rh(1)	116.9(8)
C(2)-O(4)-Rh(2)	119.9(8)
Rh(1)-O(5)-H(5)	109.5
Rh(2)-O(6)-H(6)	109.5
C(12)-C(11)-C(16)	119.7(13)
C(12)-C(11)-P(1)	118.6(10)
C(16)-C(11)-P(1)	121.7(11)
C(11)-C(12)-C(13)	119.5(13)
C(11)-C(12)-Rh(2)	121.3(9)
C(13)-C(12)-Rh(2)	119.1(11)
C(12)-C(13)-C(14)	118.9(15)
C(12)-C(13)-H(13)	120.6
C(14)-C(13)-H(13)	120.6
C(15)-C(14)-C(13)	121.9(15)
C(15)-C(14)-H(14)	119.0
C(13)-C(14)-H(14)	119.0
C(16)-C(15)-C(14)	119.1(16)
C(16)-C(15)-H(15)	120.4
C(14)-C(15)-H(15)	120.4
C(15)-C(16)-C(11)	120.7(16)

C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(11)-C(16)-H(16)	119.7
C(22)-C(21)-C(26)	121.2(15)
C(22)-C(21)-P(1)	119.4(12)
C(26)-C(21)-P(1)	119.3(13)
C(23)-C(22)-C(21)	121.5(18)
C(23)-C(22)-H(22)	119.3
C(21)-C(22)-H(22)	119.3
C(22)-C(23)-C(24)	123(2)
C(22)-C(23)-H(23)	118.6
C(24)-C(23)-H(23)	118.6
C(23)-C(24)-C(25)	116.6(19)
C(23)-C(24)-H(24)	121.7
C(25)-C(24)-H(24)	121.7
C(24)-C(25)-C(26)	119.8(19)
C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(21)-C(26)-C(25)	118.1(19)
C(21)-C(26)-H(26)	121.0
C(25)-C(26)-H(26)	121.0
C(32)-C(31)-C(36)	115.9(15)
C(32)-C(31)-P(1)	125.2(13)
C(36)-C(31)-P(1)	118.8(11)
C(33)-C(32)-C(31)	124.9(18)
C(33)-C(32)-H(32)	117.6
C(31)-C(32)-H(32)	117.6
C(32)-C(33)-C(34)	115.8(18)
C(32)-C(33)-H(33)	122.1
C(34)-C(33)-H(33)	122.1
C(35)-C(34)-C(33)	119.1(19)
C(35)-C(34)-H(34)	120.5
C(33)-C(34)-H(34)	120.5
C(36)-C(35)-C(34)	124(2)
C(36)-C(35)-H(35)	118.1
C(34)-C(35)-H(35)	118.1
C(35)-C(36)-C(31)	120.4(16)
C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.8
C(42)-C(41)-C(46)	120.4(13)
C(42)-C(41)-P(2)	118.2(10)
C(46)-C(41)-P(2)	121.4(12)
C(41)-C(42)-C(43)	116.8(13)
C(41)-C(42)-Rh(1)	122.1(9)
C(43)-C(42)-Rh(1)	120.6(11)
C(44)-C(43)-C(42)	122.0(14)
C(44)-C(43)-H(43)	119.0
C(42)-C(43)-H(43)	119.0
C(45)-C(44)-C(43)	118.4(15)
C(45)-C(44)-H(44)	120.8
C(43)-C(44)-H(44)	120.8
C(46)-C(45)-C(44)	122.7(16)
C(46)-C(45)-H(45)	118.6
C(44)-C(45)-H(45)	118.7
C(45)-C(46)-C(41)	119.1(16)
C(45)-C(46)-H(46)	120.4
C(41)-C(46)-H(46)	120.4
C(56)-C(51)-C(52)	116.5(15)
C(56)-C(51)-P(2)	119.4(12)
C(52)-C(51)-P(2)	123.9(13)
C(53)-C(52)-C(51)	121.7(18)
C(53)-C(52)-H(52)	119.2
C(51)-C(52)-H(52)	119.2
C(54)-C(53)-C(52)	118.3(18)
C(54)-C(53)-H(53)	120.8
C(52)-C(53)-H(53)	120.9
C(55)-C(54)-C(53)	122.6(18)
C(55)-C(54)-H(54)	118.7
C(53)-C(54)-H(54)	118.7

C(54)-C(55)-C(56)	118.1(18)
C(54)-C(55)-H(55)	120.9
C(56)-C(55)-H(55)	120.9
C(51)-C(56)-C(55)	122.5(16)
C(51)-C(56)-H(56)	118.7
C(55)-C(56)-H(56)	118.7
C(66)-C(61)-C(62)	118.0(17)
C(66)-C(61)-P(2)	122.2(15)
C(62)-C(61)-P(2)	119.7(12)
C(61)-C(62)-C(63)	127.4(19)
C(61)-C(62)-H(62)	116.3
C(63)-C(62)-H(62)	116.3
C(61)-C(66)-C(65)	119(2)
C(61)-C(66)-H(66)	120.3
C(65)-C(66)-H(66)	120.4
C(72)-C(71)-C(76)	114.6(15)
C(72)-C(71)-C(1)	123.1(14)
C(76)-C(71)-C(1)	121.8(13)
F(72)-C(72)-C(73)	117.8(15)
F(72)-C(72)-C(71)	120.6(14)
C(73)-C(72)-C(71)	121.6(17)
C(74)-C(73)-F(73)	121.8(18)
C(74)-C(73)-C(72)	120.4(19)
F(73)-C(73)-C(72)	117.8(19)
C(75)-C(74)-C(73)	121.7(19)
C(75)-C(74)-F(74)	114(2)
C(73)-C(74)-F(74)	124(2)
C(74)-C(75)-C(76)	121(2)
C(74)-C(75)-F(75)	125(2)
C(76)-C(75)-F(75)	114.1(19)
F(76)-C(76)-C(75)	121.4(17)
F(76)-C(76)-C(71)	118.0(14)
C(75)-C(76)-C(71)	120.5(17)
C(86)-C(81)-C(82)	114.3(16)
C(86)-C(81)-C(2)	123.6(15)
C(82)-C(81)-C(2)	122.1(15)
C(83)-C(82)-C(81)	120(2)
C(83)-C(82)-F(82)	121.0(17)
C(81)-C(82)-F(82)	118.8(15)
C(84)-C(83)-C(82)	121(2)
C(84)-C(83)-F(83)	121(2)
C(82)-C(83)-F(83)	115(2)
C(85)-C(84)-C(83)	122(2)
C(85)-C(84)-F(84)	120(2)
C(83)-C(84)-F(84)	118(2)
C(84)-C(85)-F(85)	121(2)
C(84)-C(85)-C(86)	117(2)
F(85)-C(85)-C(86)	123(2)
C(81)-C(86)-F(86)	119.2(15)
C(81)-C(86)-C(85)	124.6(18)
F(86)-C(86)-C(85)	116.0(16)
C(64)-C(65)-C(66)	119(2)
C(64)-C(65)-H(65)	120.4
C(66)-C(65)-H(65)	120.3
C(65)-C(64)-C(63)	126(2)
C(65)-C(64)-H(64)	117.2
C(63)-C(64)-H(64)	117.3
C(64)-C(63)-C(62)	110(2)
C(64)-C(63)-H(63)	124.9
C(62)-C(63)-H(63)	124.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	41(1)	37(1)	26(1)	1(1)	13(1)	0(1)
P(1)	44(2)	50(2)	36(2)	-2(2)	14(2)	5(2)
O(1)	47(6)	45(6)	38(4)	-7(4)	18(4)	-8(4)
C(1)	37(7)	47(7)	38(6)	0(5)	9(5)	1(5)
Rh(2)	41(1)	41(1)	25(1)	0(1)	14(1)	-2(1)
P(2)	44(2)	50(2)	36(2)	-1(2)	16(2)	-9(2)
O(2)	54(6)	54(6)	29(4)	0(4)	16(4)	-3(5)
C(2)	52(8)	36(7)	39(6)	-1(5)	13(6)	4(6)
O(3)	48(6)	48(6)	33(4)	-1(4)	12(4)	11(4)
O(4)	58(6)	45(6)	34(4)	-3(4)	16(4)	14(5)
O(5)	48(6)	73(8)	37(5)	-6(5)	16(4)	-4(5)
O(6)	64(7)	70(8)	38(5)	3(5)	22(5)	5(6)
C(11)	54(8)	39(8)	53(7)	1(6)	19(6)	7(6)
C(12)	52(8)	42(8)	32(6)	0(5)	22(5)	-9(6)
C(13)	71(9)	43(8)	40(6)	-8(6)	27(6)	-21(6)
C(14)	97(12)	60(10)	56(8)	-19(7)	36(7)	-14(8)
C(15)	89(12)	61(11)	71(9)	-21(7)	37(8)	1(8)
C(16)	65(10)	50(9)	73(8)	-18(7)	17(7)	2(7)
C(21)	56(8)	51(8)	45(7)	1(6)	18(6)	13(6)
C(22)	72(10)	54(9)	70(10)	-2(7)	16(8)	0(7)
C(23)	128(14)	41(10)	148(17)	9(9)	14(11)	-12(10)
C(24)	147(17)	52(11)	160(17)	38(12)	22(12)	30(10)
C(25)	113(14)	79(13)	126(15)	23(11)	-26(12)	28(10)
C(26)	77(10)	79(11)	80(11)	13(9)	-11(8)	-3(9)
C(31)	49(9)	76(11)	59(8)	-5(7)	19(6)	6(7)
C(32)	70(10)	110(14)	74(10)	-18(9)	30(8)	0(9)
C(33)	73(11)	145(18)	118(13)	-10(12)	50(11)	-14(11)
C(34)	50(11)	127(17)	136(15)	-4(12)	30(9)	-18(10)
C(35)	45(9)	127(16)	114(13)	-34(11)	15(8)	-2(9)
C(36)	58(9)	96(14)	77(10)	-32(9)	25(8)	-15(9)
C(41)	71(9)	52(9)	37(6)	5(6)	19(5)	-16(7)
C(42)	65(8)	34(8)	36(6)	3(5)	23(5)	0(6)
C(43)	78(10)	53(9)	39(6)	6(6)	9(6)	-10(7)
C(44)	88(12)	97(13)	51(8)	14(8)	36(7)	-28(9)
C(45)	101(13)	91(13)	60(8)	12(8)	36(8)	-47(10)
C(46)	95(12)	76(12)	65(8)	4(8)	30(8)	-39(9)
C(51)	63(8)	43(8)	46(7)	-1(6)	18(6)	-11(6)
C(52)	65(8)	58(9)	69(10)	-1(7)	7(7)	-20(7)
C(53)	95(12)	74(11)	81(11)	-15(9)	5(9)	-24(8)
C(54)	107(12)	69(10)	66(10)	-29(9)	18(8)	-19(8)
C(55)	99(11)	50(9)	73(11)	-15(8)	22(8)	-12(8)
C(56)	67(9)	40(8)	74(10)	2(7)	18(7)	-16(6)
C(61)	47(8)	61(10)	67(9)	-5(7)	25(6)	-14(7)
C(62)	64(10)	96(14)	88(11)	9(9)	28(9)	11(9)
C(66)	70(11)	142(16)	68(10)	-18(9)	38(8)	9(10)
C(71)	58(8)	44(7)	43(7)	6(5)	18(6)	-1(6)
F(72)	69(7)	110(9)	95(8)	-29(6)	49(6)	-20(6)
C(72)	59(9)	76(10)	68(10)	7(8)	28(7)	-19(7)
F(73)	87(9)	161(13)	148(11)	-5(9)	59(8)	-45(8)
C(73)	65(10)	114(13)	63(10)	-2(9)	29(8)	-39(9)
C(74)	76(12)	101(12)	78(12)	4(9)	10(9)	-45(11)
F(74)	142(12)	126(12)	191(14)	2(10)	77(11)	-73(10)
F(75)	209(16)	66(9)	216(16)	-50(10)	78(13)	-44(10)
C(75)	94(13)	65(10)	82(12)	-9(9)	9(9)	-29(9)
F(76)	142(10)	67(7)	123(9)	-28(6)	81(8)	-6(7)
C(76)	87(11)	52(8)	64(10)	9(7)	23(8)	-11(7)
C(81)	75(9)	61(8)	36(7)	3(6)	21(6)	23(7)
C(82)	155(14)	50(9)	87(11)	16(8)	71(11)	51(9)
F(82)	193(14)	67(8)	165(11)	28(7)	136(11)	29(8)
F(83)	500(40)	132(15)	430(30)	183(19)	360(30)	200(20)
C(83)	174(18)	112(14)	124(15)	63(12)	98(13)	88(12)
F(84)	215(16)	167(15)	146(12)	49(10)	84(11)	142(14)

C(84)	120(15)	122(14)	104(14)	36(12)	47(11)	68(13)
C(85)	86(12)	101(13)	66(11)	-5(9)	30(9)	35(10)
F(85)	74(8)	207(16)	140(11)	-31(10)	55(8)	45(9)
C(86)	52(9)	92(11)	52(8)	10(8)	9(6)	24(7)
F(86)	72(7)	99(9)	100(8)	16(7)	40(6)	10(6)
C(65)	75(13)	180(20)	128(15)	-34(12)	56(12)	8(12)
C(64)	79(14)	150(20)	169(19)	-11(15)	46(13)	43(13)
C(63)	70(12)	102(15)	137(15)	-9(12)	22(10)	21(10)
O(11)	86(10)	101(11)	138(12)	-31(9)	58(9)	-8(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	7503	2662	11526	78
H(6)	5006	2276	6413	84
H(13)	5589	1581	6606	59
H(14)	6380	880	6228	82
H(15)	7580	496	7314	85
H(16)	7951	770	8809	76
H(22)	6420	709	9939	79
H(23)	6672	0	10818	133
H(24)	8118	-164	11916	149
H(25)	9290	487	12123	142
H(26)	8987	1240	11168	103
H(32)	8758	1687	8722	99
H(33)	10219	2049	8941	129
H(34)	10837	2558	10347	125
H(35)	10028	2592	11428	116
H(36)	8612	2245	11195	91
H(43)	6284	1621	11696	70
H(44)	5475	924	12080	91
H(45)	4268	568	10953	98
H(46)	3801	895	9501	93
H(52)	2883	1285	7107	79
H(53)	2525	547	6217	105
H(54)	3562	-123	6510	99
H(55)	5004	-23	7424	90
H(56)	5390	748	8304	73
H(62)	3422	2328	7170	97
H(66)	3229	1805	9539	108
H(65)	1841	2261	9304	146
H(64)	1348	2778	8057	157
H(63)	2012	2782	6840	125

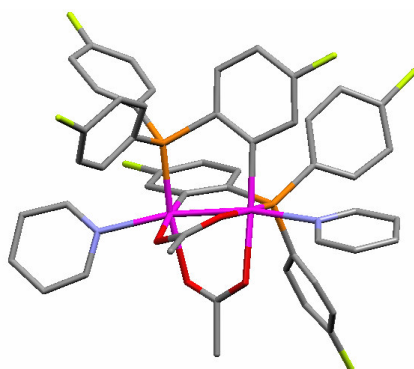
Tabla A18: Información estructural del compuesto 14/py.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₅₄ H ₅₀ F ₆ N ₂ O ₆ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1204.72	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, C ₂ /c	
Unit cell dimensions	a = 19.3590(14) Å	alpha = 90 deg.
	b = 17.7170(12) Å	beta = 90.354(3)
	c = 16.6950(14) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5726.0(7) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.397 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.757 mm ⁻¹	
F(000)	2440	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	3.38 to 49.09 deg.	
Limiting indices	-17<=h<=17, -16<=k<=10, -14<=l<=14	
Reflections collected / unique	2795 / 1989 [R(int) = 0.0523]	
Completeness to theta = 49.09	70.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1989 / 0 / 329	
Goodness-of-fit on F ²	0.983	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0756, wR2 = 0.2075	
R indices (all data)	R1 = 0.1170, wR2 = 0.2413	
Extinction coefficient	0.00012(5)	
Largest diff. peak and hole	1.040 and -0.634 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	5479(1)	1675(1)	1974(1)	70(1)
P(1)	4821(3)	2451(3)	1262(3)	73(2)
O(2)	5048(7)	658(6)	3438(7)	72(4)
C(12)	3986(10)	2575(9)	2563(15)	71(6)
O(1)	5996(6)	917(6)	2783(7)	73(4)
N(1)	6307(8)	1389(11)	1060(10)	71(4)
F(1)	2526(7)	3757(7)	3092(7)	123(4)
C(11)	4132(10)	2929(13)	1847(13)	71(6)
C(1)	5643(13)	542(13)	3243(12)	96(9)
C(33)	5557(16)	3870(30)	-419(16)	145(16)
C(21)	4364(14)	2005(13)	463(13)	83(7)
F(2)	3396(7)	1044(7)	-1503(8)	150(5)
C(13)	3411(12)	2852(14)	3013(13)	98(8)
C(75)	6450(11)	1768(13)	446(15)	93(7)
C(36)	5460(12)	3853(16)	1192(15)	100(8)
C(25)	4445(15)	1180(30)	-450(30)	190(20)
C(16)	3831(12)	3538(13)	1562(13)	86(7)
C(34)	5799(15)	4460(20)	20(30)	126(13)
C(31)	5205(12)	3237(12)	799(15)	86(8)
F(3)	6118(8)	5103(8)	-327(10)	182(7)
C(32)	5270(13)	3278(13)	30(20)	134(14)
C(24)	3790(30)	1300(20)	-780(14)	173(18)
C(14)	3072(12)	3451(16)	2673(17)	98(8)
C(26)	4690(20)	1420(20)	126(17)	161(17)
C(74)	6939(14)	1570(14)	-136(16)	110(8)
C(35)	5752(12)	4471(14)	830(20)	113(8)
C(2)	6046(11)	-161(12)	3630(13)	135(10)
C(23)	3397(16)	1881(19)	-400(20)	140(10)
C(72)	7173(15)	486(16)	663(17)	151(12)
C(15)	3269(12)	3843(12)	1980(15)	98(7)
C(73)	7303(13)	899(19)	-5(19)	130(10)
C(71)	6660(14)	748(16)	1155(13)	117(9)
C(22)	3707(18)	2179(15)	234(17)	121(9)
O	6810(20)	6490(30)	2660(30)	370(20)
C(3)	7133(11)	6093(10)	1076(15)	105(8)
C(4)	7160(30)	6290(40)	1970(30)	370(40)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(12)#1	2.050(17)
Rh(1)-O(1)	2.148(11)
Rh(1)-O(2)#1	2.181(11)
Rh(1)-P(1)	2.215(5)
Rh(1)-N(1)	2.276(16)
Rh(1)-Rh(1)#1	2.563(3)
P(1)-C(31)	1.76(2)
P(1)-C(21)	1.78(2)
P(1)-C(11)	1.86(2)
O(2)-C(1)	1.22(2)
O(2)-Rh(1)#1	2.181(11)
C(12)-C(11)	1.38(2)
C(12)-C(13)	1.43(3)
C(12)-Rh(1)#1	2.050(17)
O(1)-C(1)	1.23(2)
N(1)-C(75)	1.26(2)

N(1)-C(71)	1.33(2)
F(1)-C(14)	1.38(2)
C(11)-C(16)	1.31(2)
C(1)-C(2)	1.60(3)
C(33)-C(34)	1.35(4)
C(33)-C(32)	1.41(4)
C(33)-H(33)	0.9300
C(21)-C(26)	1.34(4)
C(21)-C(22)	1.36(3)
F(2)-C(24)	1.50(3)
C(13)-C(14)	1.37(3)
C(13)-H(13)	0.9300
C(75)-C(74)	1.40(3)
C(75)-H(75)	0.9300
C(36)-C(31)	1.37(3)
C(36)-C(35)	1.38(3)
C(36)-H(36)	0.9300
C(25)-C(26)	1.16(5)
C(25)-C(24)	1.39(4)
C(25)-H(25)	0.9300
C(16)-C(15)	1.40(3)
C(16)-H(16)	0.9300
C(34)-C(35)	1.35(3)
C(34)-F(3)	1.42(3)
C(31)-C(32)	1.29(3)
C(32)-H(32)	0.9300
C(24)-C(23)	1.44(5)
C(14)-C(15)	1.40(3)
C(26)-H(26)	0.9300
C(74)-C(73)	1.40(3)
C(74)-H(74)	0.9300
C(35)-H(35)	0.9300
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
C(23)-C(22)	1.32(3)
C(23)-H(23)	0.9300
C(72)-C(73)	1.36(3)
C(72)-C(71)	1.37(3)
C(72)-H(72)	0.9300
C(15)-H(15)	0.9300
C(73)-H(73)	0.9300
C(71)-H(71)	0.9300
C(22)-H(22)	0.9300
O-C(4)	1.38(5)
O-H(0)	0.8200
C(3)-C(4)	1.54(5)
C(3)-H(3A)	0.9600
C(3)-H(3B)	0.9600
C(3)-H(3C)	0.9600
C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700
C(12)#1-Rh(1)-O(1)	90.9(6)
C(12)#1-Rh(1)-O(2)#1	175.0(6)
O(1)-Rh(1)-O(2)#1	84.1(4)
C(12)#1-Rh(1)-P(1)	90.5(5)
O(1)-Rh(1)-P(1)	171.8(4)
O(2)#1-Rh(1)-P(1)	94.4(4)
C(12)#1-Rh(1)-N(1)	94.0(8)
O(1)-Rh(1)-N(1)	87.4(6)
O(2)#1-Rh(1)-N(1)	86.3(5)
P(1)-Rh(1)-N(1)	100.6(5)
C(12)#1-Rh(1)-Rh(1)#1	96.2(7)
O(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	84.6(3)
O(2)#1-Rh(1)-Rh(1)#1	82.9(3)
P(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	87.19(13)
N(1)-Rh(1)-Rh(1)#1	167.1(5)

C(31)-P(1)-C(21)	103.3(12)
C(31)-P(1)-C(11)	100.1(10)
C(21)-P(1)-C(11)	104.0(11)
C(31)-P(1)-Rh(1)	118.9(8)
C(21)-P(1)-Rh(1)	114.1(9)
C(11)-P(1)-Rh(1)	114.4(8)
C(1)-O(2)-Rh(1)#1	119.8(14)
C(11)-C(12)-C(13)	117.5(16)
C(11)-C(12)-Rh(1)#1	125.0(17)
C(13)-C(12)-Rh(1)#1	117.4(19)
C(1)-O(1)-Rh(1)	118.2(15)
C(75)-N(1)-C(71)	115.8(18)
C(75)-N(1)-Rh(1)	125.9(16)
C(71)-N(1)-Rh(1)	118.2(16)
C(16)-C(11)-C(12)	126.4(18)
C(16)-C(11)-P(1)	120.1(18)
C(12)-C(11)-P(1)	113.4(18)
O(2)-C(1)-O(1)	128(2)
O(2)-C(1)-C(2)	118.8(19)
O(1)-C(1)-C(2)	114(2)
C(34)-C(33)-C(32)	115(3)
C(34)-C(33)-H(33)	122.5
C(32)-C(33)-H(33)	122.5
C(26)-C(21)-C(22)	120(3)
C(26)-C(21)-P(1)	115(2)
C(22)-C(21)-P(1)	125(2)
C(14)-C(13)-C(12)	115(2)
C(14)-C(13)-H(13)	122.6
C(12)-C(13)-H(13)	122.6
N(1)-C(75)-C(74)	126(2)
N(1)-C(75)-H(75)	117.2
C(74)-C(75)-H(75)	117.2
C(31)-C(36)-C(35)	125(2)
C(31)-C(36)-H(36)	117.6
C(35)-C(36)-H(36)	117.6
C(26)-C(25)-C(24)	130(5)
C(26)-C(25)-H(25)	115.1
C(24)-C(25)-H(25)	115.1
C(11)-C(16)-C(15)	119(2)
C(11)-C(16)-H(16)	120.6
C(15)-C(16)-H(16)	120.6
C(33)-C(34)-C(35)	121(3)
C(33)-C(34)-F(3)	123(4)
C(35)-C(34)-F(3)	115(4)
C(32)-C(31)-C(36)	113(2)
C(32)-C(31)-P(1)	122(2)
C(36)-C(31)-P(1)	125(2)
C(31)-C(32)-C(33)	128(3)
C(31)-C(32)-H(32)	116.1
C(33)-C(32)-H(32)	116.1
C(25)-C(24)-C(23)	115(3)
C(25)-C(24)-F(2)	137(6)
C(23)-C(24)-F(2)	108(5)
C(13)-C(14)-F(1)	117(2)
C(13)-C(14)-C(15)	126(2)
F(1)-C(14)-C(15)	116(3)
C(25)-C(26)-C(21)	116(4)
C(25)-C(26)-H(26)	121.9
C(21)-C(26)-H(26)	121.9
C(73)-C(74)-C(75)	116(2)
C(73)-C(74)-H(74)	121.8
C(75)-C(74)-H(74)	121.8
C(34)-C(35)-C(36)	118(3)
C(34)-C(35)-H(35)	121.2
C(36)-C(35)-H(35)	121.2
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5

C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(22)-C(23)-C(24)	114(3)
C(22)-C(23)-H(23)	123.2
C(24)-C(23)-H(23)	123.2
C(73)-C(72)-C(71)	117(2)
C(73)-C(72)-H(72)	121.7
C(71)-C(72)-H(72)	121.7
C(16)-C(15)-C(14)	115.7(19)
C(16)-C(15)-H(15)	122.2
C(14)-C(15)-H(15)	122.2
C(72)-C(73)-C(74)	119(2)
C(72)-C(73)-H(73)	120.3
C(74)-C(73)-H(73)	120.3
N(1)-C(71)-C(72)	126(2)
N(1)-C(71)-H(71)	117.0
C(72)-C(71)-H(71)	117.0
C(23)-C(22)-C(21)	124(2)
C(23)-C(22)-H(22)	118.2
C(21)-C(22)-H(22)	118.2
C(4)-O-H(0)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	109.5
C(4)-C(3)-H(3B)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
O-C(4)-C(3)	148(5)
O-C(4)-H(4A)	99.6
C(3)-C(4)-H(4A)	99.6
O-C(4)-H(4B)	99.6
C(3)-C(4)-H(4B)	99.6
H(4A)-C(4)-H(4B)	104.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,y,-z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a b U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	59(1)	81(1)	71(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
P(1)	61(4)	88(4)	70(4)	4(3)	8(3)	3(3)
O(2)	47(9)	81(9)	89(9)	30(7)	11(8)	9(7)
C(12)	40(14)	42(11)	130(20)	2(14)	-11(13)	26(10)
O(1)	46(9)	84(8)	90(9)	23(8)	3(7)	16(7)
N(1)	63(13)	96(13)	54(13)	-3(10)	5(10)	7(11)
F(1)	119(11)	143(10)	108(10)	8(8)	26(9)	52(9)
C(11)	75(15)	70(15)	67(16)	26(12)	19(12)	7(14)
C(1)	90(20)	120(20)	75(17)	-19(14)	41(16)	-46(19)
C(33)	130(30)	230(40)	70(20)	-50(30)	-21(18)	70(30)
C(21)	50(18)	111(18)	88(18)	-36(14)	-2(14)	21(14)
F(2)	128(11)	166(12)	158(13)	-21(11)	-12(10)	11(10)
C(13)	70(18)	112(18)	113(19)	23(16)	7(16)	52(16)
C(75)	73(18)	128(19)	77(18)	2(17)	31(15)	16(14)
C(36)	110(20)	54(15)	130(20)	17(18)	-1(16)	-30(14)
C(25)	50(20)	280(50)	240(50)	190(40)	50(20)	80(30)
C(16)	100(20)	72(15)	85(17)	21(14)	15(15)	25(14)
C(34)	110(20)	150(30)	120(30)	70(30)	30(20)	50(20)
C(31)	110(20)	90(20)	58(15)	45(15)	37(14)	0(14)
F(3)	163(15)	145(11)	239(17)	95(12)	50(13)	-24(11)

C(32)	100(20)	99(19)	200(40)	100(20)	40(20)	9(15)
C(24)	330(50)	150(30)	40(17)	-35(17)	-40(30)	-150(30)
C(14)	59(17)	130(20)	110(20)	-15(18)	21(17)	20(17)
C(26)	210(40)	210(30)	60(20)	-20(20)	-90(20)	-10(30)
C(74)	90(20)	100(20)	130(20)	7(16)	-10(20)	-20(16)
C(35)	80(20)	80(20)	180(30)	0(20)	-30(20)	19(15)
C(2)	97(19)	140(20)	170(20)	107(18)	14(16)	56(17)
C(23)	110(20)	150(30)	160(30)	-40(20)	-30(20)	10(20)
C(72)	170(30)	190(30)	96(19)	60(20)	70(20)	80(20)
C(15)	100(20)	94(17)	104(19)	-2(16)	7(16)	47(16)
C(73)	100(20)	160(30)	130(30)	-20(20)	-10(18)	60(20)
C(71)	130(20)	130(20)	91(19)	2(16)	41(17)	44(19)
C(22)	80(20)	160(20)	120(20)	-60(20)	-15(17)	0(20)
O	180(30)	590(70)	350(50)	-60(40)	160(30)	-50(30)
C(3)	82(18)	58(13)	180(20)	1(13)	-15(16)	-12(12)
C(4)	210(60)	640(110)	260(60)	-80(70)	-60(50)	110(70)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(33)	5578	3863	-976	174
H(13)	3279	2641	3499	118
H(75)	6211	2218	370	111
H(36)	5435	3856	1748	120
H(25)	4725	852	-745	226
H(16)	3987	3762	1093	103
H(32)	5110	2866	-258	160
H(26)	5096	1219	346	193
H(74)	7016	1869	-584	132
H(35)	5912	4880	1123	135
H(2A)	5947	-188	4192	203
H(2B)	6534	-98	3556	203
H(2C)	5898	-619	3373	203
H(23)	2962	2033	-573	168
H(72)	7417	48	780	181
H(15)	3042	4278	1809	117
H(73)	7631	737	-371	156
H(71)	6550	452	1596	140
H(22)	3464	2527	540	146
H(0)	6809	6139	2975	560
H(3A)	6721	6301	842	158
H(3B)	7132	5554	1010	158
H(3C)	7530	6302	815	158
H(4A)	7402	5845	2174	445
H(4B)	7511	6677	1967	445

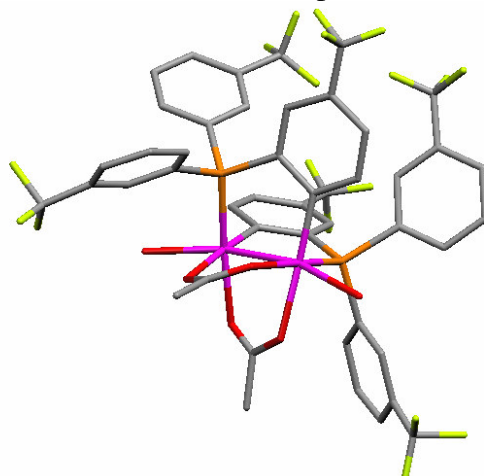
Tabla A19: Información estructural del compuesto 19/H₂O.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₄₆ H ₃₀ F ₁₈ O ₆ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1288.46	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclínico, C2/c	
Unit cell dimensions	a = 25.3830(5) Å	alpha = 90 deg.
deg.	b = 16.4340(5) Å	beta = 121.4611(13)
	c = 14.8020(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5266.9(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.625 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.795 mm ⁻¹	
F(000)	2544	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	2.48 to 26.01 deg.	
Limiting indices	-31<=h<=31, -18<=k<=20, -18<=l<=18	
Reflections collected / unique	9209 / 5165 [R(int) = 0.0497]	
Completeness to theta = 26.01	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5165 / 0 / 334	
Goodness-of-fit on F ²	1.040	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0550, wR2 = 0.1281	
R indices (all data)	R1 = 0.0927, wR2 = 0.1481	
Largest diff. peak and hole	0.946 and -0.649 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	5250(1)	5340(1)	3483(1)	36(1)
P(1)	4027(1)	6131(1)	1431(1)	40(1)
O(1)	4523(2)	4534(3)	3233(3)	48(1)
C(1)	4271(3)	4100(4)	2398(5)	50(2)
F(1)	3951(3)	8620(6)	4598(9)	241(7)
O(2)	4314(2)	4248(2)	1599(3)	49(1)
C(2)	3893(4)	3382(5)	2351(6)	81(3)
F(2)	3266(7)	7888(6)	3957(16)	284(9)
F(3)	3368(8)	8558(9)	3086(10)	281(9)
F(4)	2093(7)	3427(7)	-1111(9)	248(7)
O(5)	5753(2)	4975(3)	5263(3)	52(1)
F(5)	2669(4)	3970(5)	-1505(5)	153(3)
F(6)	1854(5)	4443(9)	-1951(7)	244(7)
F(7)	4185(5)	9650(6)	805(17)	299(10)
F(8)	4947(4)	8974(4)	1324(8)	185(4)
F(9)	4463(9)	9398(10)	-167(10)	334(11)
C(10)	3713(5)	8157(8)	3888(9)	103(4)
C(11)	4249(3)	6593(3)	2690(4)	42(1)
C(12)	4793(3)	6286(4)	3583(4)	42(1)
C(13)	4958(3)	6642(4)	4561(5)	52(2)
C(14)	4599(3)	7229(4)	4649(6)	64(2)
C(15)	4072(3)	7512(4)	3769(6)	63(2)
C(16)	3896(3)	7195(4)	2779(6)	58(2)
C(20)	2342(6)	4028(10)	-1103(9)	135(6)
C(21)	3320(3)	5554(4)	1028(5)	47(1)
C(22)	3051(4)	5522(5)	1648(6)	69(2)
C(23)	2541(4)	5034(6)	1335(8)	90(3)
C(24)	2295(4)	4576(6)	427(7)	84(3)
C(25)	2566(3)	4588(5)	-183(6)	67(2)
C(26)	3080(3)	5073(4)	136(5)	53(2)
C(30)	4406(7)	9081(7)	576(16)	167(8)
C(31)	3776(3)	7000(4)	528(5)	51(2)
C(32)	3276(4)	6970(5)	-500(6)	78(2)
C(33)	3153(5)	7614(7)	-1181(8)	106(3)
C(34)	3518(5)	8309(7)	-840(8)	107(3)
C(35)	4009(4)	8338(5)	185(8)	84(3)
C(36)	4132(3)	7698(4)	853(6)	66(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(12)	1.990(6)
Rh(1)-O(1)	2.141(4)
Rh(1)-O(2)#1	2.145(4)
Rh(1)-P(1)#1	2.1986(16)
Rh(1)-O(5)	2.329(4)
Rh(1)-Rh(1)#1	2.4944(8)
P(1)-C(11)	1.808(6)
P(1)-C(31)	1.829(6)
P(1)-C(21)	1.831(6)
P(1)-Rh(1)#1	2.1986(16)
O(1)-C(1)	1.273(7)
C(1)-O(2)	1.268(7)
C(1)-C(2)	1.500(9)
F(1)-C(10)	1.177(11)
O(2)-Rh(1)#1	2.145(4)

C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
F(2)-C(10)	1.269(14)
F(3)-C(10)	1.235(14)
F(4)-C(20)	1.170(13)
O(5)-H(5A)	0.8200
F(5)-C(20)	1.254(11)
F(6)-C(20)	1.396(18)
F(7)-C(30)	1.23(2)
F(8)-C(30)	1.247(13)
F(9)-C(30)	1.29(2)
C(10)-C(15)	1.468(11)
C(11)-C(16)	1.386(8)
C(11)-C(12)	1.416(8)
C(12)-C(13)	1.407(8)
C(13)-C(14)	1.378(9)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.374(10)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.391(9)
C(16)-H(16A)	0.9300
C(20)-C(25)	1.488(12)
C(21)-C(26)	1.379(9)
C(21)-C(22)	1.403(8)
C(22)-C(23)	1.379(11)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.375(11)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.391(10)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.384(9)
C(26)-H(26A)	0.9300
C(30)-C(35)	1.495(15)
C(31)-C(36)	1.382(9)
C(31)-C(32)	1.382(9)
C(32)-C(33)	1.380(11)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(33)-C(34)	1.389(14)
C(33)-H(33A)	0.9300
C(34)-C(35)	1.373(13)
C(34)-H(34A)	0.9300
C(35)-C(36)	1.364(10)
C(36)-H(36A)	0.9300
C(12)-Rh(1)-O(1)	90.7(2)
C(12)-Rh(1)-O(2) #1	174.49(19)
O(1)-Rh(1)-O(2) #1	84.02(17)
C(12)-Rh(1)-P(1) #1	92.05(17)
O(1)-Rh(1)-P(1) #1	173.87(10)
O(2) #1-Rh(1)-P(1) #1	93.34(13)
C(12)-Rh(1)-O(5)	96.53(19)
O(1)-Rh(1)-O(5)	87.13(15)
O(2) #1-Rh(1)-O(5)	81.56(15)
P(1) #1-Rh(1)-O(5)	97.98(11)
C(12)-Rh(1)-Rh(1) #1	97.23(16)
O(1)-Rh(1)-Rh(1) #1	86.05(10)
O(2) #1-Rh(1)-Rh(1) #1	84.12(10)
P(1) #1-Rh(1)-Rh(1) #1	88.18(4)
O(5)-Rh(1)-Rh(1) #1	164.71(11)
C(11)-P(1)-C(31)	103.1(3)
C(11)-P(1)-C(21)	106.2(3)
C(31)-P(1)-C(21)	104.9(3)
C(11)-P(1)-Rh(1) #1	112.73(19)
C(31)-P(1)-Rh(1) #1	117.7(2)
C(21)-P(1)-Rh(1) #1	111.1(2)
C(1)-O(1)-Rh(1)	117.7(4)
O(2)-C(1)-O(1)	123.7(5)

O(2)-C(1)-C(2)	118.2(6)
O(1)-C(1)-C(2)	118.1(5)
C(1)-O(2)-Rh(1) #1	120.7(4)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
Rh(1)-O(5)-H(5A)	109.5
F(1)-C(10)-F(3)	106.9(14)
F(1)-C(10)-F(2)	102.6(12)
F(3)-C(10)-F(2)	92.8(11)
F(1)-C(10)-C(15)	120.8(9)
F(3)-C(10)-C(15)	116.2(10)
F(2)-C(10)-C(15)	113.3(12)
C(16)-C(11)-C(12)	122.0(5)
C(16)-C(11)-P(1)	121.9(5)
C(12)-C(11)-P(1)	116.1(4)
C(13)-C(12)-C(11)	115.7(5)
C(13)-C(12)-Rh(1)	122.0(5)
C(11)-C(12)-Rh(1)	122.1(4)
C(14)-C(13)-C(12)	122.1(6)
C(14)-C(13)-H(13A)	118.9
C(12)-C(13)-H(13A)	118.9
C(15)-C(14)-C(13)	120.8(6)
C(15)-C(14)-H(14A)	119.6
C(13)-C(14)-H(14A)	119.6
C(14)-C(15)-C(16)	119.3(6)
C(14)-C(15)-C(10)	119.3(7)
C(16)-C(15)-C(10)	121.4(8)
C(11)-C(16)-C(15)	120.0(6)
C(11)-C(16)-H(16A)	120.0
C(15)-C(16)-H(16A)	120.0
F(4)-C(20)-F(5)	114.7(14)
F(4)-C(20)-F(6)	100.6(11)
F(5)-C(20)-F(6)	96.1(10)
F(4)-C(20)-C(25)	118.6(9)
F(5)-C(20)-C(25)	116.8(8)
F(6)-C(20)-C(25)	104.9(13)
C(26)-C(21)-C(22)	118.8(6)
C(26)-C(21)-P(1)	118.5(5)
C(22)-C(21)-P(1)	122.4(5)
C(23)-C(22)-C(21)	119.6(7)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.2
C(21)-C(22)-H(22A)	120.2
C(24)-C(23)-C(22)	121.1(7)
C(24)-C(23)-H(23A)	119.5
C(22)-C(23)-H(23A)	119.5
C(23)-C(24)-C(25)	120.0(7)
C(23)-C(24)-H(24A)	120.0
C(25)-C(24)-H(24A)	120.0
C(26)-C(25)-C(24)	118.9(6)
C(26)-C(25)-C(20)	120.7(7)
C(24)-C(25)-C(20)	120.1(7)
C(21)-C(26)-C(25)	121.6(6)
C(21)-C(26)-H(26A)	119.2
C(25)-C(26)-H(26A)	119.2
F(7)-C(30)-F(8)	108.3(19)
F(7)-C(30)-F(9)	101.4(12)
F(8)-C(30)-F(9)	104.7(19)
F(7)-C(30)-C(35)	114.5(16)
F(8)-C(30)-C(35)	115.8(9)
F(9)-C(30)-C(35)	110.7(17)
C(36)-C(31)-C(32)	118.1(6)
C(36)-C(31)-P(1)	118.6(5)
C(32)-C(31)-P(1)	123.1(6)
C(33)-C(32)-C(31)	120.3(8)

C(33)-C(32)-H(32A)	119.9
C(31)-C(32)-H(32A)	119.9
C(32)-C(33)-C(34)	120.8(9)
C(32)-C(33)-H(33A)	119.6
C(34)-C(33)-H(33A)	119.6
C(35)-C(34)-C(33)	118.6(8)
C(35)-C(34)-H(34A)	120.7
C(33)-C(34)-H(34A)	120.7
C(36)-C(35)-C(34)	120.4(9)
C(36)-C(35)-C(30)	119.8(9)
C(34)-C(35)-C(30)	119.8(9)
C(35)-C(36)-C(31)	121.9(7)
C(35)-C(36)-H(36A)	119.1
C(31)-C(36)-H(36A)	119.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,y,-z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	48(1)	38(1)	28(1)	0(1)	24(1)	1(1)
P(1)	45(1)	42(1)	34(1)	-1(1)	21(1)	-1(1)
O(1)	63(3)	52(3)	39(2)	-7(2)	34(2)	-12(2)
C(1)	63(4)	47(3)	42(3)	-4(3)	31(3)	-11(3)
F(1)	110(5)	221(9)	299(12)	-205(10)	42(6)	29(6)
O(2)	73(3)	44(2)	39(2)	-5(2)	35(2)	-9(2)
C(2)	111(7)	72(5)	57(4)	-8(4)	41(5)	-44(5)
F(2)	259(12)	153(9)	600(30)	-103(13)	336(18)	-4(9)
F(3)	384(18)	277(14)	196(11)	45(10)	161(12)	258(15)
F(4)	420(17)	214(9)	221(11)	-159(9)	245(12)	-244(12)
O(5)	59(3)	71(3)	35(2)	4(2)	30(2)	7(2)
F(5)	176(7)	197(7)	128(5)	-106(5)	108(5)	-93(6)
F(6)	193(9)	330(16)	104(6)	-101(8)	5(6)	36(10)
F(7)	179(9)	88(6)	540(30)	-91(11)	123(14)	-8(6)
F(8)	133(6)	81(4)	247(10)	25(5)	34(7)	-34(4)
F(9)	460(20)	243(14)	217(12)	53(11)	122(14)	-212(16)
C(10)	76(6)	120(9)	97(7)	-27(7)	33(6)	36(6)
C(11)	47(3)	40(3)	42(3)	-2(3)	25(3)	5(3)
C(12)	48(3)	49(3)	35(3)	-1(3)	26(3)	1(3)
C(13)	58(4)	59(4)	39(3)	-12(3)	25(3)	3(3)
C(14)	78(5)	65(5)	53(4)	-19(4)	37(4)	3(4)
C(15)	64(4)	61(4)	68(5)	-20(4)	37(4)	5(4)
C(16)	52(4)	55(4)	60(4)	-7(3)	24(3)	7(3)
C(20)	128(10)	210(14)	77(7)	-67(8)	62(7)	-122(10)
C(21)	49(3)	50(4)	46(3)	-3(3)	27(3)	-4(3)
C(22)	77(5)	84(5)	70(5)	-24(4)	55(4)	-22(4)
C(23)	103(7)	111(7)	100(7)	-25(6)	83(6)	-36(6)
C(24)	75(5)	107(7)	89(6)	-32(5)	56(5)	-46(5)
C(25)	62(4)	84(5)	54(4)	-16(4)	31(3)	-29(4)
C(26)	58(4)	65(4)	44(3)	-6(3)	33(3)	-13(3)
C(30)	126(11)	64(7)	219(17)	76(10)	24(11)	-1(7)
C(31)	54(4)	47(4)	46(3)	7(3)	21(3)	9(3)
C(32)	74(5)	73(5)	57(5)	9(4)	13(4)	-4(4)
C(33)	108(8)	96(7)	68(6)	31(5)	13(5)	13(6)
C(34)	119(8)	89(7)	86(7)	50(6)	34(6)	25(6)
C(35)	80(6)	63(5)	95(6)	34(5)	36(5)	15(4)
C(36)	64(4)	56(4)	60(4)	15(4)	20(4)	5(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic

displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3894	3346	2999	122
H(2B)	4065	2894	2255	122
H(2C)	3476	3447	1768	122
H(5A)	5585	5197	5543	78
H(13A)	5321	6477	5167	63
H(14A)	4716	7435	5313	77
H(16A)	3541	7385	2177	70
H(22A)	3214	5827	2267	83
H(23A)	2362	5015	1745	108
H(24A)	1947	4257	220	101
H(26A)	3267	5074	-261	63
H(32A)	3022	6514	-733	93
H(33A)	2822	7582	-1876	128
H(34A)	3432	8745	-1298	129
H(36A)	4465	7731	1546	80

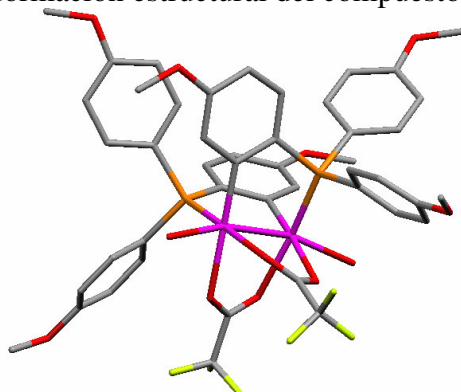
Tabla A20: Información estructural del compuesto 12/H₂O.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	Str26
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₀ F ₆ O ₁₂ P ₂ Rh ₂
Formula weight	1166.54
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 11.2890(5) Å alpha = 77.8910(19)
deg.	b = 13.4250(5) Å beta = 80.8600(18)
deg.	c = 16.2530(8) Å gamma = 85.5340(13)
deg.	
Volume	2375.30(18) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.631 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.846 mm ⁻¹
F(000)	1172
Theta range for data collection	2.21 to 27.12 deg.
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	24158 / 10207 [R(int) = 0.0726]
Completeness to theta = 27.12	97.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10207 / 0 / 613
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1490
R indices (all data)	R1 = 0.1181, wR2 = 0.1995
Largest diff. peak and hole	0.980 and -1.780 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	7801(1)	3542(1)	7609(1)	33(1)
P(1)	6913(2)	4047(1)	6466(1)	36(1)
O(1)	8353(4)	5049(3)	7640(3)	43(1)
C(1)	7586(7)	5705(5)	7841(5)	45(2)
F(1)	9208(8)	6771(6)	7601(9)	199(6)
Rh(2)	5874(1)	4072(1)	8452(1)	34(1)
P(2)	5462(2)	2435(1)	8836(1)	36(1)
O(2)	6480(5)	5629(3)	8068(3)	47(1)
F(2)	7571(10)	7462(5)	7311(7)	150(4)
C(2)	8075(9)	6731(7)	7802(8)	73(3)
O(3)	8499(5)	3106(4)	8818(3)	44(1)
C(3)	7982(7)	3506(5)	9419(4)	43(2)
F(3)	7821(10)	7022(7)	8536(7)	166(4)
O(4)	6992(5)	4009(4)	9463(3)	44(1)
C(4)	8621(8)	3387(7)	10184(5)	58(2)
F(4)	9409(11)	4013(11)	10087(5)	201(6)
O(5)	9790(5)	3236(4)	7044(3)	48(1)
F(5)	7929(7)	3430(7)	10892(4)	118(3)
O(6)	4400(6)	4985(5)	9290(4)	75(2)
F(6)	9186(11)	2495(8)	10362(6)	178(5)
O(10)	1611(5)	4520(4)	7310(3)	52(1)
C(10)	1115(8)	4653(8)	8135(6)	73(3)
C(11)	5292(6)	4103(5)	6717(4)	38(2)
C(12)	4840(6)	4201(5)	7552(4)	35(1)
C(13)	3591(6)	4362(5)	7739(4)	40(2)
C(14)	2855(6)	4393(5)	7140(5)	41(2)
C(15)	3316(7)	4248(5)	6325(5)	46(2)
C(16)	4528(7)	4129(5)	6108(5)	45(2)
O(20)	7781(6)	1536(4)	3764(4)	69(2)
C(20)	8494(13)	1885(9)	2951(6)	102(4)
C(21)	7224(7)	3325(5)	5604(4)	41(2)
C(22)	6635(7)	2406(5)	5704(5)	46(2)
C(23)	6858(8)	1839(6)	5078(5)	52(2)
C(24)	7644(7)	2164(5)	4340(5)	47(2)
C(25)	8212(8)	3064(6)	4229(5)	52(2)
C(26)	8009(7)	3628(5)	4855(5)	46(2)
C(30)	7169(15)	9060(8)	4569(12)	170(9)
O(30)	8066(8)	8290(4)	4660(5)	100(3)
C(31)	7252(7)	5359(5)	5933(4)	40(2)
C(32)	6346(7)	6105(5)	5824(4)	44(2)
C(33)	6598(9)	7089(5)	5410(5)	55(2)
C(35)	8676(8)	6613(6)	5223(6)	59(2)
C(36)	8443(8)	5645(6)	5642(5)	51(2)
C(34)	7748(9)	7355(6)	5093(6)	61(2)
O(40)	8610(6)	-161(4)	6766(4)	73(2)
C(40)	9535(12)	265(8)	6134(7)	98(4)
C(41)	6452(7)	1639(5)	8240(4)	40(2)
C(42)	7410(6)	2099(5)	7661(4)	35(1)
C(43)	8132(7)	1492(5)	7156(4)	39(2)
C(44)	7950(7)	475(6)	7247(5)	49(2)
C(45)	7022(9)	20(6)	7834(6)	59(2)
C(46)	6289(7)	591(5)	8317(5)	48(2)
O(50)	645(5)	1364(4)	8245(4)	63(2)
C(50)	-193(9)	819(7)	8906(6)	71(3)
C(51)	3969(6)	2043(5)	8734(4)	39(2)
C(52)	3044(7)	1838(6)	9401(5)	53(2)
C(53)	1901(7)	1601(6)	9267(5)	56(2)

C(54)	1723(7)	1580(5)	8454(5)	48(2)
C(55)	2630(8)	1777(6)	7789(5)	52(2)
C(56)	3739(7)	1998(6)	7919(5)	49(2)
C(60)	5197(12)	1421(11)	13140(6)	112(5)
O(60)	5985(7)	1005(5)	12508(4)	81(2)
C(61)	5616(7)	1978(5)	9956(4)	41(2)
C(62)	4984(7)	2504(6)	10553(5)	48(2)
C(63)	5092(8)	2218(6)	11408(5)	56(2)
C(64)	5848(8)	1372(6)	11672(5)	55(2)
C(65)	6509(8)	856(6)	11093(5)	55(2)
C(66)	6393(7)	1159(5)	10237(5)	45(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.001(6)
Rh(1)-O(1)	2.177(4)
Rh(1)-O(3)	2.182(5)
Rh(1)-P(1)	2.2078(19)
Rh(1)-O(5)	2.328(5)
Rh(1)-Rh(2)	2.5166(7)
P(1)-C(11)	1.810(7)
P(1)-C(31)	1.834(7)
P(1)-C(21)	1.839(7)
O(1)-C(1)	1.243(9)
C(1)-O(2)	1.250(9)
C(1)-C(2)	1.509(11)
F(1)-C(2)	1.271(12)
Rh(2)-C(12)	1.984(7)
Rh(2)-O(2)	2.183(5)
Rh(2)-O(4)	2.210(5)
Rh(2)-P(2)	2.2191(17)
Rh(2)-O(6)	2.407(6)
P(2)-C(41)	1.798(7)
P(2)-C(61)	1.827(7)
P(2)-C(51)	1.847(7)
F(2)-C(2)	1.286(13)
C(2)-F(3)	1.314(13)
O(3)-C(3)	1.256(8)
C(3)-O(4)	1.260(9)
C(3)-C(4)	1.507(11)
C(4)-F(4)	1.242(12)
C(4)-F(5)	1.294(10)
C(4)-F(6)	1.311(12)
O(10)-C(14)	1.391(9)
O(10)-C(10)	1.411(10)
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-C(12)	1.401(9)
C(11)-C(16)	1.406(10)
C(12)-C(13)	1.403(10)
C(13)-C(14)	1.371(10)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.390(10)
C(15)-C(16)	1.364(11)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
O(20)-C(24)	1.370(9)
O(20)-C(20)	1.440(11)
C(20)-H(20A)	0.9600
C(20)-H(20B)	0.9600
C(20)-H(20C)	0.9600
C(21)-C(26)	1.392(10)
C(21)-C(22)	1.415(10)
C(22)-C(23)	1.375(10)

C (22)–H (22A)	0.9300
C (23)–C (24)	1.386 (11)
C (23)–H (23A)	0.9300
C (24)–C (25)	1.376 (10)
C (25)–C (26)	1.372 (10)
C (25)–H (25A)	0.9300
C (26)–H (26A)	0.9300
C (30)–O (30)	1.392 (15)
C (30)–H (30A)	0.9600
C (30)–H (30B)	0.9600
C (30)–H (30C)	0.9600
O (30)–C (34)	1.349 (9)
C (31)–C (32)	1.379 (10)
C (31)–C (36)	1.408 (11)
C (32)–C (33)	1.380 (10)
C (32)–H (32A)	0.9300
C (33)–C (34)	1.364 (12)
C (33)–H (33A)	0.9300
C (35)–C (36)	1.359 (10)
C (35)–C (34)	1.397 (12)
C (35)–H (35A)	0.9300
C (36)–H (36A)	0.9300
O (40)–C (44)	1.375 (9)
O (40)–C (40)	1.406 (11)
C (40)–H (40A)	0.9600
C (40)–H (40B)	0.9600
C (40)–H (40C)	0.9600
C (41)–C (42)	1.405 (10)
C (41)–C (46)	1.410 (9)
C (42)–C (43)	1.403 (9)
C (43)–C (44)	1.369 (10)
C (43)–H (43A)	0.9300
C (44)–C (45)	1.385 (11)
C (45)–C (46)	1.355 (11)
C (45)–H (45A)	0.9300
C (46)–H (46A)	0.9300
O (50)–C (54)	1.382 (10)
O (50)–C (50)	1.429 (10)
C (50)–H (50A)	0.9600
C (50)–H (50B)	0.9600
C (50)–H (50C)	0.9600
C (51)–C (52)	1.380 (10)
C (51)–C (56)	1.403 (10)
C (52)–C (53)	1.413 (11)
C (52)–H (52A)	0.9300
C (53)–C (54)	1.373 (11)
C (53)–H (53A)	0.9300
C (54)–C (55)	1.363 (11)
C (55)–C (56)	1.367 (11)
C (55)–H (55A)	0.9300
C (56)–H (56A)	0.9300
C (60)–O (60)	1.426 (13)
C (60)–H (60A)	0.9600
C (60)–H (60B)	0.9600
C (60)–H (60C)	0.9600
O (60)–C (64)	1.372 (10)
C (61)–C (62)	1.393 (10)
C (61)–C (66)	1.397 (10)
C (62)–C (63)	1.384 (11)
C (62)–H (62A)	0.9300
C (63)–C (64)	1.401 (12)
C (63)–H (63A)	0.9300
C (64)–C (65)	1.377 (11)
C (65)–C (66)	1.389 (10)
C (65)–H (65A)	0.9300
C (66)–H (66A)	0.9300
C (42)–Rh (1)–O (1)	174.2 (2)

C(42)-Rh(1)-O(3)	91.1(2)
O(1)-Rh(1)-O(3)	83.59(18)
C(42)-Rh(1)-P(1)	90.23(19)
O(1)-Rh(1)-P(1)	95.34(14)
O(3)-Rh(1)-P(1)	173.69(14)
C(42)-Rh(1)-O(5)	91.7(2)
O(1)-Rh(1)-O(5)	85.59(17)
O(3)-Rh(1)-O(5)	83.13(19)
P(1)-Rh(1)-O(5)	103.02(14)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.6(2)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	84.23(13)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	86.65(13)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	87.05(5)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	166.31(13)
C(11)-P(1)-C(31)	103.2(3)
C(11)-P(1)-C(21)	104.3(3)
C(31)-P(1)-C(21)	104.0(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.4(2)
C(31)-P(1)-Rh(1)	112.0(2)
C(21)-P(1)-Rh(1)	119.3(2)
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.6(5)
O(1)-C(1)-O(2)	129.0(6)
O(1)-C(1)-C(2)	114.5(7)
O(2)-C(1)-C(2)	116.5(7)
C(12)-Rh(2)-O(2)	95.5(2)
C(12)-Rh(2)-O(4)	177.0(2)
O(2)-Rh(2)-O(4)	82.29(19)
C(12)-Rh(2)-P(2)	88.27(18)
O(2)-Rh(2)-P(2)	173.94(14)
O(4)-Rh(2)-P(2)	94.14(14)
C(12)-Rh(2)-O(6)	91.9(2)
O(2)-Rh(2)-O(6)	77.7(2)
O(4)-Rh(2)-O(6)	85.6(2)
P(2)-Rh(2)-O(6)	107.00(19)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	97.5(2)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.87(14)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	84.43(13)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.91(5)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	162.63(18)
C(41)-P(2)-C(61)	107.1(3)
C(41)-P(2)-C(51)	102.0(3)
C(61)-P(2)-C(51)	105.0(3)
C(41)-P(2)-Rh(2)	113.0(2)
C(61)-P(2)-Rh(2)	109.6(2)
C(51)-P(2)-Rh(2)	119.2(2)
C(1)-O(2)-Rh(2)	115.4(4)
F(1)-C(2)-F(2)	108.8(11)
F(1)-C(2)-F(3)	105.8(11)
F(2)-C(2)-F(3)	101.5(9)
F(1)-C(2)-C(1)	114.8(8)
F(2)-C(2)-C(1)	113.1(9)
F(3)-C(2)-C(1)	111.8(9)
C(3)-O(3)-Rh(1)	117.1(5)
O(3)-C(3)-O(4)	128.0(7)
O(3)-C(3)-C(4)	116.7(7)
O(4)-C(3)-C(4)	115.3(6)
C(3)-O(4)-Rh(2)	118.4(4)
F(4)-C(4)-F(5)	107.8(9)
F(4)-C(4)-F(6)	104.6(11)
F(5)-C(4)-F(6)	102.3(9)
F(4)-C(4)-C(3)	112.9(8)
F(5)-C(4)-C(3)	115.1(8)
F(6)-C(4)-C(3)	113.1(7)
C(14)-O(10)-C(10)	117.2(6)
O(10)-C(10)-H(10A)	109.5
O(10)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
O(10)-C(10)-H(10C)	109.5

H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(12)-C(11)-C(16)	121.6(6)
C(12)-C(11)-P(1)	115.3(5)
C(16)-C(11)-P(1)	123.0(5)
C(11)-C(12)-C(13)	116.5(6)
C(11)-C(12)-Rh(2)	122.8(5)
C(13)-C(12)-Rh(2)	120.6(5)
C(14)-C(13)-C(12)	121.4(6)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.3
C(12)-C(13)-H(13A)	119.3
C(13)-C(14)-C(15)	121.1(7)
C(13)-C(14)-O(10)	123.0(7)
C(15)-C(14)-O(10)	115.8(6)
C(16)-C(15)-C(14)	119.2(7)
C(16)-C(15)-H(15A)	120.4
C(14)-C(15)-H(15A)	120.4
C(15)-C(16)-C(11)	120.0(7)
C(15)-C(16)-H(16A)	120.0
C(11)-C(16)-H(16A)	120.0
C(24)-O(20)-C(20)	117.4(6)
O(20)-C(20)-H(20A)	109.5
O(20)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
O(20)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(26)-C(21)-C(22)	117.7(6)
C(26)-C(21)-P(1)	123.9(5)
C(22)-C(21)-P(1)	118.3(5)
C(23)-C(22)-C(21)	119.9(7)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.0
C(21)-C(22)-H(22A)	120.0
C(22)-C(23)-C(24)	120.8(7)
C(22)-C(23)-H(23A)	119.6
C(24)-C(23)-H(23A)	119.6
O(20)-C(24)-C(25)	125.1(7)
O(20)-C(24)-C(23)	115.1(6)
C(25)-C(24)-C(23)	119.8(7)
C(26)-C(25)-C(24)	119.9(7)
C(26)-C(25)-H(25A)	120.1
C(24)-C(25)-H(25A)	120.1
C(25)-C(26)-C(21)	121.8(7)
C(25)-C(26)-H(26A)	119.1
C(21)-C(26)-H(26A)	119.1
O(30)-C(30)-H(30A)	109.5
O(30)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
O(30)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(34)-O(30)-C(30)	118.1(9)
C(32)-C(31)-C(36)	117.9(6)
C(32)-C(31)-P(1)	120.9(6)
C(36)-C(31)-P(1)	121.2(6)
C(31)-C(32)-C(33)	120.9(7)
C(31)-C(32)-H(32A)	119.5
C(33)-C(32)-H(32A)	119.5
C(34)-C(33)-C(32)	121.1(8)
C(34)-C(33)-H(33A)	119.4
C(32)-C(33)-H(33A)	119.4
C(36)-C(35)-C(34)	121.1(8)
C(36)-C(35)-H(35A)	119.4
C(34)-C(35)-H(35A)	119.4
C(35)-C(36)-C(31)	120.4(8)
C(35)-C(36)-H(36A)	119.8
C(31)-C(36)-H(36A)	119.8
O(30)-C(34)-C(33)	124.8(9)

O(30)-C(34)-C(35)	116.9(8)
C(33)-C(34)-C(35)	118.4(7)
C(44)-O(40)-C(40)	117.6(7)
O(40)-C(40)-H(40A)	109.5
O(40)-C(40)-H(40B)	109.5
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
O(40)-C(40)-H(40C)	109.5
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
C(42)-C(41)-C(46)	119.3(6)
C(42)-C(41)-P(2)	117.7(5)
C(46)-C(41)-P(2)	123.0(6)
C(43)-C(42)-C(41)	117.5(6)
C(43)-C(42)-Rh(1)	120.9(5)
C(41)-C(42)-Rh(1)	121.4(5)
C(44)-C(43)-C(42)	121.6(7)
C(44)-C(43)-H(43A)	119.2
C(42)-C(43)-H(43A)	119.2
C(43)-C(44)-O(40)	124.7(7)
C(43)-C(44)-C(45)	120.6(7)
O(40)-C(44)-C(45)	114.7(6)
C(46)-C(45)-C(44)	119.4(6)
C(46)-C(45)-H(45A)	120.3
C(44)-C(45)-H(45A)	120.3
C(45)-C(46)-C(41)	121.6(7)
C(45)-C(46)-H(46A)	119.2
C(41)-C(46)-H(46A)	119.2
C(54)-O(50)-C(50)	117.8(7)
O(50)-C(50)-H(50A)	109.5
O(50)-C(50)-H(50B)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50B)	109.5
O(50)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50A)-C(50)-H(50C)	109.5
H(50B)-C(50)-H(50C)	109.5
C(52)-C(51)-C(56)	117.7(7)
C(52)-C(51)-P(2)	124.2(6)
C(56)-C(51)-P(2)	118.0(5)
C(51)-C(52)-C(53)	121.0(7)
C(51)-C(52)-H(52A)	119.5
C(53)-C(52)-H(52A)	119.5
C(54)-C(53)-C(52)	118.7(7)
C(54)-C(53)-H(53A)	120.7
C(52)-C(53)-H(53A)	120.7
C(55)-C(54)-C(53)	121.0(8)
C(55)-C(54)-O(50)	115.2(7)
C(53)-C(54)-O(50)	123.8(7)
C(54)-C(55)-C(56)	120.4(7)
C(54)-C(55)-H(55A)	119.8
C(56)-C(55)-H(55A)	119.8
C(55)-C(56)-C(51)	121.1(7)
C(55)-C(56)-H(56A)	119.4
C(51)-C(56)-H(56A)	119.4
O(60)-C(60)-H(60A)	109.5
O(60)-C(60)-H(60B)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60B)	109.5
O(60)-C(60)-H(60C)	109.5
H(60A)-C(60)-H(60C)	109.5
H(60B)-C(60)-H(60C)	109.5
C(64)-O(60)-C(60)	117.7(8)
C(62)-C(61)-C(66)	118.3(7)
C(62)-C(61)-P(2)	118.6(5)
C(66)-C(61)-P(2)	123.0(5)
C(63)-C(62)-C(61)	121.5(7)
C(63)-C(62)-H(62A)	119.3
C(61)-C(62)-H(62A)	119.3
C(62)-C(63)-C(64)	118.8(7)
C(62)-C(63)-H(63A)	120.6
C(64)-C(63)-H(63A)	120.6

O(60)-C(64)-C(65)	115.7(8)
O(60)-C(64)-C(63)	123.4(8)
C(65)-C(64)-C(63)	121.0(7)
C(64)-C(65)-C(66)	119.3(7)
C(64)-C(65)-H(65A)	120.3
C(66)-C(65)-H(65A)	120.3
C(65)-C(66)-C(61)	121.1(7)
C(65)-C(66)-H(66A)	119.4
C(61)-C(66)-H(66A)	119.4

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	26(1)	37(1)	36(1)	-8(1)	-4(1)	-2(1)
P(1)	29(1)	40(1)	37(1)	-6(1)	-2(1)	-5(1)
O(1)	30(3)	42(2)	56(3)	-13(2)	-3(2)	-3(2)
C(1)	39(5)	46(4)	55(5)	-17(3)	-10(4)	-5(3)
F(1)	74(6)	101(5)	435(18)	-128(8)	36(8)	-34(4)
Rh(2)	26(1)	39(1)	37(1)	-10(1)	-5(1)	-1(1)
P(2)	29(1)	43(1)	36(1)	-8(1)	-3(1)	-3(1)
O(2)	32(3)	40(2)	70(3)	-16(2)	-8(3)	1(2)
F(2)	166(9)	64(4)	216(10)	-6(5)	-38(8)	-25(5)
C(2)	47(6)	54(5)	121(9)	-34(6)	3(6)	-6(4)
O(3)	37(3)	53(3)	42(3)	-14(2)	-9(2)	5(2)
C(3)	33(4)	56(4)	42(4)	-11(3)	-8(3)	-7(3)
F(3)	175(10)	161(7)	196(9)	-119(7)	13(8)	-69(7)
O(4)	32(3)	60(3)	45(3)	-20(2)	-11(2)	3(2)
C(4)	44(5)	86(6)	50(5)	-27(4)	-15(4)	7(5)
F(4)	196(11)	328(15)	99(6)	4(7)	-63(7)	-168(11)
O(5)	33(3)	55(3)	56(3)	-17(2)	-2(2)	-2(2)
F(5)	94(5)	203(8)	62(4)	-39(4)	-17(4)	5(5)
O(6)	51(4)	114(5)	66(4)	-41(4)	-9(3)	24(4)
F(6)	205(11)	227(10)	135(7)	-94(7)	-116(7)	131(9)
O(10)	28(3)	69(3)	61(3)	-18(3)	-11(2)	4(2)
C(10)	32(5)	119(8)	75(6)	-42(6)	-6(4)	4(5)
C(11)	24(4)	42(3)	46(4)	-5(3)	-5(3)	-4(3)
C(12)	31(4)	39(3)	37(4)	-8(3)	-8(3)	-2(3)
C(13)	31(4)	46(4)	44(4)	-12(3)	-6(3)	-1(3)
C(14)	26(4)	46(4)	51(4)	-6(3)	-6(3)	-1(3)
C(15)	41(5)	53(4)	45(4)	-5(3)	-17(4)	-2(3)
C(16)	33(4)	58(4)	42(4)	-9(3)	-1(3)	-8(3)
O(20)	86(5)	71(4)	54(3)	-29(3)	4(3)	-16(3)
C(20)	145(13)	102(8)	65(7)	-41(6)	26(7)	-51(8)
C(21)	42(4)	48(4)	34(4)	-8(3)	-11(3)	-3(3)
C(22)	43(5)	50(4)	44(4)	-6(3)	-1(3)	-12(3)
C(23)	51(5)	52(4)	55(5)	-14(3)	-2(4)	-17(4)
C(24)	45(5)	50(4)	46(4)	-12(3)	-4(4)	-4(3)
C(25)	55(5)	55(4)	41(4)	-9(3)	5(4)	-6(4)
C(26)	42(5)	48(4)	46(4)	-6(3)	1(3)	-5(3)
C(30)	147(14)	41(6)	248(19)	32(8)	105(13)	14(7)
O(30)	106(7)	43(3)	126(6)	7(3)	31(5)	-13(4)
C(31)	40(4)	39(3)	39(4)	-4(3)	-6(3)	-6(3)
C(32)	39(4)	42(4)	47(4)	-7(3)	3(3)	-1(3)
C(33)	63(6)	42(4)	56(5)	-6(3)	-1(4)	2(4)
C(35)	41(5)	56(5)	79(6)	-10(4)	-2(4)	-14(4)
C(36)	39(5)	51(4)	61(5)	-9(4)	-1(4)	-11(3)

C(34)	67(6)	41(4)	65(5)	-1(4)	11(5)	-15(4)
O(40)	72(5)	60(3)	85(4)	-36(3)	23(4)	-3(3)
C(40)	96(10)	91(7)	91(8)	-26(6)	42(7)	4(6)
C(41)	34(4)	42(3)	42(4)	-10(3)	-2(3)	-6(3)
C(42)	31(4)	38(3)	37(4)	-11(3)	-8(3)	1(3)
C(43)	30(4)	45(4)	42(4)	-11(3)	0(3)	-4(3)
C(44)	43(5)	50(4)	55(5)	-19(3)	-4(4)	6(3)
C(45)	67(6)	40(4)	72(6)	-20(4)	0(5)	-9(4)
C(46)	43(5)	45(4)	54(4)	-10(3)	7(4)	-13(3)
O(50)	40(4)	75(4)	72(4)	2(3)	-19(3)	-13(3)
C(50)	48(6)	79(6)	79(6)	7(5)	-9(5)	-26(5)
C(51)	29(4)	39(3)	48(4)	-6(3)	-4(3)	-3(3)
C(52)	40(5)	69(5)	50(5)	-17(4)	-2(4)	-8(4)
C(53)	31(5)	75(5)	55(5)	-3(4)	6(4)	-9(4)
C(54)	37(5)	46(4)	60(5)	-1(3)	-12(4)	-4(3)
C(55)	53(5)	55(4)	47(4)	-7(3)	-5(4)	-16(4)
C(56)	41(5)	57(4)	48(4)	-8(3)	-3(4)	-12(4)
C(60)	94(10)	191(13)	46(6)	-20(7)	-13(6)	24(9)
O(60)	83(5)	115(5)	42(3)	-9(3)	-16(3)	6(4)
C(61)	39(4)	44(4)	39(4)	-9(3)	0(3)	-4(3)
C(62)	42(5)	53(4)	48(4)	-7(3)	-7(4)	5(3)
C(63)	53(6)	72(5)	42(4)	-17(4)	1(4)	5(4)
C(64)	51(5)	71(5)	43(4)	-7(4)	-11(4)	-9(4)
C(65)	45(5)	62(5)	52(5)	-3(4)	-7(4)	5(4)
C(66)	43(5)	44(4)	46(4)	-8(3)	-6(3)	2(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(10A)	256	4731	8175	109
H(10B)	1422	5250	8246	109
H(10C)	1328	4067	8545	109
H(13A)	3257	4451	8281	48
H(15A)	2803	4233	5933	55
H(16A)	4850	4065	5558	53
H(20A)	8523	1381	2607	153
H(20B)	9294	1994	3033	153
H(20C)	8140	2513	2671	153
H(22A)	6096	2185	6193	55
H(23A)	6478	1230	5152	62
H(25A)	8732	3289	3731	62
H(26A)	8407	4229	4777	56
H(30A)	7516	9682	4251	255
H(30B)	6794	9160	5120	255
H(30C)	6579	8871	4272	255
H(32A)	5554	5943	6032	53
H(33A)	5974	7580	5346	67
H(35A)	9466	6785	5019	71
H(36A)	9075	5168	5737	61
H(40A)	9924	-254	5845	147
H(40B)	10110	539	6392	147
H(40C)	9202	799	5733	147
H(43A)	8749	1786	6749	47
H(45A)	6903	-671	7895	71
H(46A)	5663	284	8708	58
H(50A)	-899	718	8679	107
H(50B)	-409	1204	9348	107
H(50C)	166	169	9136	107
H(52A)	3175	1854	9949	63
H(53A)	1281	1463	9720	67

H (55A)	2493	1761	7242	62
H (56A)	4352	2119	7460	59
H (60A)	5385	1102	13694	169
H (60B)	4382	1299	13105	169
H (60C)	5295	2142	13048	169
H (62A)	4477	3060	10373	58
H (63A)	4671	2580	11799	67
H (65A)	7028	309	11273	66
H (66A)	6841	812	9845	54

Tabla A21: Información estructural del enantiómero S del compuesto 7/PhCOOH.

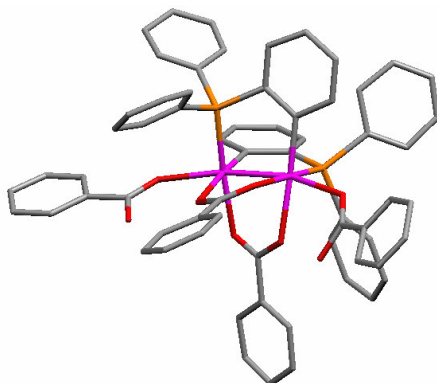


Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₆₄ H ₅₀ O ₈ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1214.80	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Ortorrombic, P2(1)2(1)2	
Unit cell dimensions	a = 17.4700(4) Å	alpha = 90 deg.
	b = 26.4670(5) Å	beta = 90 deg.
	c = 13.4180(8) Å	gamma = 90 deg.
Volume	6204.2(4) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.301 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.634 mm ⁻¹	
F(000)	2472	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.91 to 22.20 deg.	
Limiting indices	-18<=h<=18, -28<=k<=28, -14<=l<=14	
Reflections collected / unique	7634 / 7634 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 22.20	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7634 / 0 / 687	
Goodness-of-fit on F ²	1.112	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1571	
R indices (all data)	R1 = 0.0851, wR2 = 0.1807	
Absolute structure parameter	-0.06(6)	
Largest diff. peak and hole	0.771 and -0.537 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(2)	8408(1)	2476(1)	2329(1)	44(1)
Rh(1)	7672(1)	1699(1)	2781(1)	43(1)
P(1)	7793(2)	1909(1)	4366(2)	48(1)
P(2)	7303(2)	2818(1)	1872(2)	50(1)
O(2)	9434(4)	2081(3)	2774(7)	51(2)
O(7)	9218(5)	3086(3)	1698(7)	57(2)
O(3)	7644(5)	1534(3)	1236(6)	52(2)
O(1)	8803(4)	1353(3)	2697(7)	49(2)
O(5)	7202(4)	871(3)	2852(7)	60(2)
O(4)	8593(4)	2075(3)	915(6)	52(2)
O(8)	9639(6)	2690(3)	311(7)	68(3)
O(6)	8226(5)	503(3)	2194(9)	76(3)
C(62)	7191(7)	2798(4)	500(9)	49(3)
C(1)	9409(6)	1615(5)	2795(10)	49(3)
C(11)	8122(6)	2552(5)	4533(9)	50(3)
C(4)	9591(7)	3083(5)	923(11)	58(3)
C(12)	8361(6)	2805(4)	3661(10)	48(3)
C(71)	10154(6)	1335(4)	3008(9)	48(3)
C(81)	8252(8)	1483(5)	-311(10)	57(3)
C(101)	10038(6)	3533(5)	590(10)	50(3)
C(22)	6366(7)	2208(5)	5088(11)	66(4)
C(44)	5248(7)	1914(6)	2948(12)	74(4)
C(31)	8521(8)	1502(5)	4933(9)	52(3)
C(16)	8147(7)	2789(6)	5452(10)	61(4)
C(21)	6984(7)	1859(4)	5247(10)	51(3)
C(32)	9204(7)	1690(7)	5320(9)	67(4)
C(42)	6627(6)	1996(4)	2722(9)	46(3)
C(91)	7059(8)	68(5)	2121(12)	66(4)
C(43)	5979(7)	1714(5)	3021(9)	55(3)
C(36)	8434(9)	992(5)	4899(10)	65(4)
C(2)	8143(7)	1707(5)	687(9)	49(3)
C(3)	7493(6)	519(5)	2436(10)	57(3)
C(46)	5729(6)	2670(5)	2263(13)	68(4)
C(56)	6888(8)	3602(5)	3160(13)	73(4)
C(96)	7383(10)	-296(6)	1498(13)	90(5)
C(14)	8650(8)	3539(6)	4723(12)	69(4)
C(41)	6477(6)	2473(4)	2358(9)	50(3)
C(24)	5759(9)	1862(7)	6566(12)	83(5)
C(83)	7868(12)	864(8)	-1569(13)	104(6)
C(23)	5744(8)	2182(7)	5777(14)	86(5)
C(33)	9769(8)	1351(8)	5681(12)	86(5)
C(61)	8632(7)	3306(5)	3792(10)	57(3)
C(35)	9003(10)	649(7)	5262(13)	86(5)
C(76)	10819(8)	1604(6)	3157(14)	89(6)
C(92)	6336(8)	1(5)	2408(16)	87(5)
C(102)	10410(7)	3551(6)	-339(11)	68(4)
C(64)	7759(10)	2933(6)	-1126(12)	81(4)
C(74)	11499(9)	842(7)	3466(16)	98(6)
C(51)	7125(8)	3474(5)	2213(14)	73(4)
C(75)	11468(9)	1351(7)	3421(17)	104(7)
C(86)	8778(10)	1654(6)	-976(11)	85(5)
C(82)	7775(10)	1105(7)	-600(13)	94(5)
C(26)	7001(9)	1552(6)	6075(12)	80(5)
C(63)	7763(9)	2981(6)	-92(11)	73(4)
C(45)	5126(7)	2383(5)	2626(12)	67(4)
C(72)	10174(8)	824(5)	3101(14)	85(6)
C(67)	6596(10)	2582(8)	29(11)	102(6)
C(103)	10817(9)	3973(6)	-628(13)	81(4)

C(93)	5943(10)	-425(7)	2069(16)	104(6)
C(106)	10080(9)	3948(5)	1213(13)	74(4)
C(105)	10481(10)	4364(6)	924(14)	85(5)
C(95)	7006(12)	-728(8)	1221(18)	119(8)
C(15)	8406(7)	3272(6)	5563(11)	70(4)
C(25)	6370(10)	1572(7)	6715(13)	99(6)
C(34)	9657(11)	834(8)	5638(13)	92(5)
C(104)	10826(9)	4381(7)	-23(16)	93(6)
C(85)	8877(13)	1415(7)	-1914(13)	113(7)
C(65)	7151(14)	2685(8)	-1523(13)	112(7)
C(84)	8392(11)	1018(7)	-2196(13)	98(5)
C(55)	6800(9)	4075(6)	3497(16)	92(6)
C(54)	6926(17)	4458(7)	2870(20)	162(11)
C(73)	10854(10)	577(6)	3304(15)	104(6)
C(52)	7210(20)	3853(6)	1570(17)	170(13)
C(66)	6623(12)	2499(9)	-956(13)	130(9)
C(94)	6320(15)	-794(8)	1510(20)	130(8)
C(53)	7200(30)	4349(8)	1920(20)	222(19)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(2)-C(12)	1.989(12)
Rh(2)-O(2)	2.159(7)
Rh(2)-O(4)	2.198(8)
Rh(2)-P(2)	2.219(3)
Rh(2)-O(7)	2.308(8)
Rh(2)-Rh(1)	2.5015(12)
Rh(1)-C(42)	1.990(10)
Rh(1)-O(3)	2.119(8)
Rh(1)-O(1)	2.180(7)
Rh(1)-P(1)	2.209(3)
Rh(1)-O(5)	2.342(8)
P(1)-C(11)	1.812(13)
P(1)-C(31)	1.831(14)
P(1)-C(21)	1.848(12)
P(2)-C(51)	1.824(13)
P(2)-C(41)	1.827(11)
P(2)-C(62)	1.852(12)
O(2)-C(1)	1.235(13)
O(7)-C(4)	1.227(16)
O(3)-C(2)	1.231(14)
O(1)-C(1)	1.273(13)
O(5)-C(3)	1.199(14)
O(4)-C(2)	1.287(14)
O(8)-C(4)	1.326(16)
O(8)-H(8)	0.8200
O(6)-C(3)	1.322(14)
O(6)-H(6)	0.8200
C(62)-C(67)	1.343(19)
C(62)-C(63)	1.365(18)
C(1)-C(71)	1.524(16)
C(11)-C(16)	1.383(18)
C(11)-C(12)	1.412(17)
C(4)-C(101)	1.494(17)
C(12)-C(61)	1.420(17)
C(71)-C(72)	1.358(18)
C(71)-C(76)	1.376(18)
C(81)-C(82)	1.36(2)
C(81)-C(86)	1.359(19)
C(81)-C(2)	1.477(18)
C(101)-C(106)	1.380(19)
C(101)-C(102)	1.407(19)
C(22)-C(23)	1.43(2)
C(22)-C(21)	1.436(18)
C(22)-H(22)	0.9300
C(44)-C(45)	1.331(19)
C(44)-C(43)	1.386(18)
C(44)-H(44)	0.9300

C(31)-C(36)	1.361(19)
C(31)-C(32)	1.394(19)
C(16)-C(15)	1.364(19)
C(16)-H(16)	0.9300
C(21)-C(26)	1.377(18)
C(32)-C(33)	1.42(2)
C(32)-H(32)	0.9300
C(42)-C(41)	1.377(16)
C(42)-C(43)	1.413(16)
C(91)-C(92)	1.33(2)
C(91)-C(96)	1.40(2)
C(91)-C(3)	1.475(18)
C(43)-H(43)	0.9300
C(36)-C(35)	1.43(2)
C(36)-H(36)	0.9300
C(46)-C(45)	1.386(18)
C(46)-C(41)	1.413(16)
C(46)-H(46)	0.9300
C(56)-C(55)	1.34(2)
C(56)-C(51)	1.38(2)
C(56)-H(56)	0.9300
C(96)-C(95)	1.37(2)
C(96)-H(96)	0.9300
C(14)-C(61)	1.393(19)
C(14)-C(15)	1.40(2)
C(14)-H(14)	0.9300
C(24)-C(25)	1.33(2)
C(24)-C(23)	1.36(2)
C(24)-H(24)	0.9300
C(83)-C(84)	1.31(2)
C(83)-C(82)	1.46(2)
C(83)-H(83)	0.9300
C(23)-H(23)	0.9300
C(33)-C(34)	1.38(2)
C(33)-H(33)	0.9300
C(61)-H(61)	0.9300
C(35)-C(34)	1.34(2)
C(35)-H(35)	0.9300
C(76)-C(75)	1.36(2)
C(76)-H(76)	0.9300
C(92)-C(93)	1.40(2)
C(92)-H(92)	0.9300
C(102)-C(103)	1.38(2)
C(102)-H(102)	0.9300
C(64)-C(65)	1.36(3)
C(64)-C(63)	1.39(2)
C(64)-H(64)	0.9300
C(74)-C(73)	1.35(2)
C(74)-C(75)	1.35(2)
C(74)-H(74)	0.9300
C(51)-C(52)	1.33(2)
C(75)-H(75)	0.9300
C(86)-C(85)	1.42(2)
C(86)-H(86)	0.9300
C(82)-H(82)	0.9300
C(26)-C(25)	1.40(2)
C(26)-H(26)	0.9300
C(63)-H(63)	0.9300
C(45)-H(45)	0.9300
C(72)-C(73)	1.38(2)
C(72)-H(72)	0.9300
C(67)-C(66)	1.34(2)
C(67)-H(67)	0.9300
C(103)-C(104)	1.35(2)
C(103)-H(103)	0.9300
C(93)-C(94)	1.39(3)
C(93)-H(93)	0.9300
C(106)-C(105)	1.36(2)

C(106)-H(106)	0.9300
C(105)-C(104)	1.41(2)
C(105)-H(105)	0.9300
C(95)-C(94)	1.27(3)
C(95)-H(95)	0.9300
C(15)-H(15)	0.9300
C(25)-H(25)	0.9300
C(34)-H(34)	0.9300
C(104)-H(104)	0.9300
C(85)-C(84)	1.40(2)
C(85)-H(85)	0.9300
C(65)-C(66)	1.29(2)
C(65)-H(65)	0.9300
C(84)-H(84)	0.9300
C(55)-C(54)	1.33(3)
C(55)-H(55)	0.9300
C(54)-C(53)	1.39(4)
C(54)-H(54)	0.9300
C(73)-H(73)	0.9300
C(52)-C(53)	1.40(3)
C(52)-H(52)	0.9300
C(66)-H(66)	0.9300
C(94)-H(94)	0.9300
C(53)-H(53)	0.9300
C(12)-Rh(2)-O(2)	89.8(4)
C(12)-Rh(2)-O(4)	173.1(4)
O(2)-Rh(2)-O(4)	83.3(3)
C(12)-Rh(2)-P(2)	92.0(3)
O(2)-Rh(2)-P(2)	175.1(2)
O(4)-Rh(2)-P(2)	94.9(2)
C(12)-Rh(2)-O(7)	92.8(4)
O(2)-Rh(2)-O(7)	86.0(3)
O(4)-Rh(2)-O(7)	86.1(3)
P(2)-Rh(2)-O(7)	98.5(2)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.9(4)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.8(2)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	83.5(2)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.40(9)
O(7)-Rh(2)-Rh(1)	168.5(2)
C(42)-Rh(1)-O(3)	91.2(4)
C(42)-Rh(1)-O(1)	174.5(4)
O(3)-Rh(1)-O(1)	83.3(3)
C(42)-Rh(1)-P(1)	91.6(4)
O(3)-Rh(1)-P(1)	175.0(2)
O(1)-Rh(1)-P(1)	93.9(2)
C(42)-Rh(1)-O(5)	92.9(4)
O(3)-Rh(1)-O(5)	80.7(3)
O(1)-Rh(1)-O(5)	85.8(3)
P(1)-Rh(1)-O(5)	103.3(3)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.8(3)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	86.8(2)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	82.30(19)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	88.68(9)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	163.7(2)
C(11)-P(1)-C(31)	106.3(6)
C(11)-P(1)-C(21)	103.3(5)
C(31)-P(1)-C(21)	103.0(6)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.7(4)
C(31)-P(1)-Rh(1)	108.6(4)
C(21)-P(1)-Rh(1)	121.6(4)
C(51)-P(2)-C(41)	104.6(6)
C(51)-P(2)-C(62)	105.0(7)
C(41)-P(2)-C(62)	104.9(6)
C(51)-P(2)-Rh(2)	117.8(5)
C(41)-P(2)-Rh(2)	112.6(4)
C(62)-P(2)-Rh(2)	110.8(4)
C(1)-O(2)-Rh(2)	117.4(7)

C(4)-O(7)-Rh(2)	129.2(8)
C(2)-O(3)-Rh(1)	119.5(8)
C(1)-O(1)-Rh(1)	121.4(7)
C(3)-O(5)-Rh(1)	124.0(8)
C(2)-O(4)-Rh(2)	118.8(7)
C(4)-O(8)-H(8)	109.5
C(3)-O(6)-H(6)	109.5
C(67)-C(62)-C(63)	116.3(12)
C(67)-C(62)-P(2)	124.1(10)
C(63)-C(62)-P(2)	119.4(10)
O(2)-C(1)-O(1)	124.8(10)
O(2)-C(1)-C(71)	117.4(10)
O(1)-C(1)-C(71)	117.7(10)
C(16)-C(11)-C(12)	121.0(12)
C(16)-C(11)-P(1)	123.1(10)
C(12)-C(11)-P(1)	115.9(9)
O(7)-C(4)-O(8)	124.3(12)
O(7)-C(4)-C(101)	121.7(12)
O(8)-C(4)-C(101)	114.0(12)
C(11)-C(12)-C(61)	116.0(11)
C(11)-C(12)-Rh(2)	123.4(8)
C(61)-C(12)-Rh(2)	120.4(10)
C(72)-C(71)-C(76)	118.6(12)
C(72)-C(71)-C(1)	121.5(11)
C(76)-C(71)-C(1)	119.8(11)
C(82)-C(81)-C(86)	118.2(14)
C(82)-C(81)-C(2)	118.4(13)
C(86)-C(81)-C(2)	123.3(13)
C(106)-C(101)-C(102)	119.0(12)
C(106)-C(101)-C(4)	118.8(12)
C(102)-C(101)-C(4)	122.2(12)
C(23)-C(22)-C(21)	116.4(14)
C(23)-C(22)-H(22)	121.8
C(21)-C(22)-H(22)	121.8
C(45)-C(44)-C(43)	121.8(13)
C(45)-C(44)-H(44)	119.1
C(43)-C(44)-H(44)	119.1
C(36)-C(31)-C(32)	117.6(14)
C(36)-C(31)-P(1)	119.5(11)
C(32)-C(31)-P(1)	122.7(11)
C(15)-C(16)-C(11)	122.2(13)
C(15)-C(16)-H(16)	118.9
C(11)-C(16)-H(16)	118.9
C(26)-C(21)-C(22)	121.0(12)
C(26)-C(21)-P(1)	122.8(10)
C(22)-C(21)-P(1)	115.8(10)
C(31)-C(32)-C(33)	119.8(17)
C(31)-C(32)-H(32)	120.1
C(33)-C(32)-H(32)	120.1
C(41)-C(42)-C(43)	115.6(10)
C(41)-C(42)-Rh(1)	123.4(8)
C(43)-C(42)-Rh(1)	120.9(9)
C(92)-C(91)-C(96)	117.7(14)
C(92)-C(91)-C(3)	120.8(14)
C(96)-C(91)-C(3)	121.4(14)
C(44)-C(43)-C(42)	121.0(13)
C(44)-C(43)-H(43)	119.5
C(42)-C(43)-H(43)	119.5
C(31)-C(36)-C(35)	122.7(15)
C(31)-C(36)-H(36)	118.7
C(35)-C(36)-H(36)	118.7
O(3)-C(2)-O(4)	124.9(11)
O(3)-C(2)-C(81)	119.0(12)
O(4)-C(2)-C(81)	116.2(12)
O(5)-C(3)-O(6)	123.4(11)
O(5)-C(3)-C(91)	122.9(11)
O(6)-C(3)-C(91)	113.7(12)
C(45)-C(46)-C(41)	118.0(12)

C(45)-C(46)-H(46)	121.0
C(41)-C(46)-H(46)	121.0
C(55)-C(56)-C(51)	125.1(16)
C(55)-C(56)-H(56)	117.5
C(51)-C(56)-H(56)	117.5
C(95)-C(96)-C(91)	122.9(17)
C(95)-C(96)-H(96)	118.6
C(91)-C(96)-H(96)	118.6
C(61)-C(14)-C(15)	119.6(13)
C(61)-C(14)-H(14)	120.2
C(15)-C(14)-H(14)	120.2
C(42)-C(41)-C(46)	123.1(11)
C(42)-C(41)-P(2)	115.7(8)
C(46)-C(41)-P(2)	120.9(10)
C(25)-C(24)-C(23)	119.5(14)
C(25)-C(24)-H(24)	120.2
C(23)-C(24)-H(24)	120.2
C(84)-C(83)-C(82)	121.0(17)
C(84)-C(83)-H(83)	119.5
C(82)-C(83)-H(83)	119.5
C(24)-C(23)-C(22)	121.4(15)
C(24)-C(23)-H(23)	119.3
C(22)-C(23)-H(23)	119.3
C(34)-C(33)-C(32)	120.9(17)
C(34)-C(33)-H(33)	119.5
C(32)-C(33)-H(33)	119.5
C(14)-C(61)-C(12)	122.1(13)
C(14)-C(61)-H(61)	118.9
C(12)-C(61)-H(61)	119.0
C(34)-C(35)-C(36)	119.3(17)
C(34)-C(35)-H(35)	120.4
C(36)-C(35)-H(35)	120.4
C(75)-C(76)-C(71)	119.1(14)
C(75)-C(76)-H(76)	120.4
C(71)-C(76)-H(76)	120.4
C(91)-C(92)-C(93)	118.7(17)
C(91)-C(92)-H(92)	120.7
C(93)-C(92)-H(92)	120.7
C(103)-C(102)-C(101)	120.9(14)
C(103)-C(102)-H(102)	119.5
C(101)-C(102)-H(102)	119.5
C(65)-C(64)-C(63)	116.0(16)
C(65)-C(64)-H(64)	122.0
C(63)-C(64)-H(64)	122.0
C(73)-C(74)-C(75)	118.7(15)
C(73)-C(74)-H(74)	120.7
C(75)-C(74)-H(74)	120.7
C(52)-C(51)-C(56)	116.5(15)
C(52)-C(51)-P(2)	122.4(15)
C(56)-C(51)-P(2)	121.1(11)
C(74)-C(75)-C(76)	122.4(16)
C(74)-C(75)-H(75)	118.8
C(76)-C(75)-H(75)	118.8
C(81)-C(86)-C(85)	121.1(15)
C(81)-C(86)-H(86)	119.5
C(85)-C(86)-H(86)	119.5
C(81)-C(82)-C(83)	120.6(15)
C(81)-C(82)-H(82)	119.7
C(83)-C(82)-H(82)	119.7
C(21)-C(26)-C(25)	117.2(14)
C(21)-C(26)-H(26)	121.4
C(25)-C(26)-H(26)	121.4
C(62)-C(63)-C(64)	122.9(14)
C(62)-C(63)-H(63)	118.5
C(64)-C(63)-H(63)	118.5
C(44)-C(45)-C(46)	120.2(12)
C(44)-C(45)-H(45)	119.9
C(46)-C(45)-H(45)	119.9

C(71)-C(72)-C(73)	120.8(14)
C(71)-C(72)-H(72)	119.6
C(73)-C(72)-H(72)	119.6
C(66)-C(67)-C(62)	120.5(15)
C(66)-C(67)-H(67)	119.7
C(62)-C(67)-H(67)	119.7
C(104)-C(103)-C(102)	119.0(15)
C(104)-C(103)-H(103)	120.5
C(102)-C(103)-H(103)	120.5
C(94)-C(93)-C(92)	120.5(17)
C(94)-C(93)-H(93)	119.7
C(92)-C(93)-H(93)	119.7
C(105)-C(106)-C(101)	119.9(15)
C(105)-C(106)-H(106)	120.1
C(101)-C(106)-H(106)	120.1
C(106)-C(105)-C(104)	120.3(16)
C(106)-C(105)-H(105)	119.9
C(104)-C(105)-H(105)	119.9
C(94)-C(95)-C(96)	119(2)
C(94)-C(95)-H(95)	120.6
C(96)-C(95)-H(95)	120.6
C(16)-C(15)-C(14)	119.1(13)
C(16)-C(15)-H(15)	120.5
C(14)-C(15)-H(15)	120.5
C(24)-C(25)-C(26)	124.2(16)
C(24)-C(25)-H(25)	117.9
C(26)-C(25)-H(25)	117.9
C(35)-C(34)-C(33)	119.7(17)
C(35)-C(34)-H(34)	120.1
C(33)-C(34)-H(34)	120.1
C(103)-C(104)-C(105)	120.7(15)
C(103)-C(104)-H(104)	119.6
C(105)-C(104)-H(104)	119.6
C(84)-C(85)-C(86)	120.0(15)
C(84)-C(85)-H(85)	120.0
C(86)-C(85)-H(85)	120.0
C(66)-C(65)-C(64)	120.8(17)
C(66)-C(65)-H(65)	119.6
C(64)-C(65)-H(65)	119.6
C(83)-C(84)-C(85)	118.9(16)
C(83)-C(84)-H(84)	120.6
C(85)-C(84)-H(84)	120.6
C(54)-C(55)-C(56)	119(2)
C(54)-C(55)-H(55)	120.6
C(56)-C(55)-H(55)	120.6
C(55)-C(54)-C(53)	118.2(18)
C(55)-C(54)-H(54)	120.9
C(53)-C(54)-H(54)	120.9
C(74)-C(73)-C(72)	120.2(16)
C(74)-C(73)-H(73)	119.9
C(72)-C(73)-H(73)	119.9
C(51)-C(52)-C(53)	119(2)
C(51)-C(52)-H(52)	120.5
C(53)-C(52)-H(52)	120.5
C(65)-C(66)-C(67)	122.7(18)
C(65)-C(66)-H(66)	118.6
C(67)-C(66)-H(66)	118.6
C(95)-C(94)-C(93)	120.9(19)
C(95)-C(94)-H(94)	119.5
C(93)-C(94)-H(94)	119.5
C(54)-C(53)-C(52)	121(2)
C(54)-C(53)-H(53)	119.6
C(52)-C(53)-H(53)	119.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a b U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(2)	42(1)	46(1)	44(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
Rh(1)	40(1)	47(1)	43(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
P(1)	43(2)	57(2)	44(2)	-1(2)	4(2)	-2(2)
P(2)	49(2)	49(2)	50(2)	2(1)	0(2)	-2(2)
O(2)	44(4)	47(5)	62(5)	-8(4)	3(4)	-8(3)
O(7)	61(5)	63(5)	47(6)	-3(4)	10(5)	-9(4)
O(3)	45(4)	60(5)	50(5)	7(4)	3(4)	-6(4)
O(1)	41(4)	49(4)	56(5)	-7(4)	1(4)	-2(3)
O(5)	49(5)	59(5)	73(6)	-1(5)	8(5)	-4(4)
O(4)	55(5)	53(5)	49(5)	-2(4)	9(4)	-7(4)
O(8)	74(6)	66(6)	63(6)	-14(5)	21(5)	-16(5)
O(6)	62(6)	49(5)	116(8)	-12(6)	6(6)	-2(4)
C(62)	56(7)	55(7)	36(7)	6(6)	7(6)	-4(6)
C(1)	43(6)	63(8)	42(7)	-7(7)	7(6)	-5(6)
C(11)	42(6)	61(7)	45(7)	5(7)	2(5)	11(6)
C(4)	46(7)	68(9)	60(10)	-3(7)	-12(7)	-2(6)
C(12)	42(6)	40(7)	63(9)	-18(6)	-9(6)	7(5)
C(71)	48(7)	48(7)	49(9)	1(6)	-2(6)	7(5)
C(81)	68(9)	51(7)	52(9)	5(6)	-3(7)	5(7)
C(101)	39(6)	57(7)	54(8)	10(7)	5(6)	-4(6)
C(22)	58(8)	72(9)	69(10)	-6(8)	21(7)	21(7)
C(44)	41(7)	103(12)	77(12)	15(9)	12(7)	-11(7)
C(31)	62(8)	61(9)	34(7)	-10(6)	10(6)	6(7)
C(16)	63(8)	86(10)	35(8)	-6(7)	-1(6)	-5(8)
C(21)	41(6)	53(7)	58(9)	-7(6)	6(6)	-7(5)
C(32)	58(8)	103(11)	42(8)	-5(8)	-3(6)	16(9)
C(42)	43(6)	55(7)	39(6)	-7(6)	8(6)	0(5)
C(91)	65(9)	50(7)	82(11)	1(8)	-24(8)	3(6)
C(43)	55(8)	61(7)	51(9)	6(7)	12(6)	-7(6)
C(36)	70(9)	76(10)	49(8)	6(7)	0(7)	6(8)
C(2)	63(8)	48(7)	38(7)	-4(6)	-11(6)	8(7)
C(3)	49(7)	58(7)	63(10)	-1(7)	-9(6)	7(6)
C(46)	49(7)	68(8)	86(10)	-9(8)	-6(8)	12(6)
C(56)	73(10)	55(9)	92(12)	-2(8)	13(9)	-2(7)
C(96)	85(11)	95(12)	90(13)	-23(10)	0(10)	-12(10)
C(14)	65(9)	71(9)	73(11)	-21(9)	3(8)	-9(7)
C(41)	49(6)	51(6)	49(7)	7(7)	5(6)	5(5)
C(24)	70(10)	114(13)	64(12)	20(10)	35(8)	4(9)
C(83)	129(17)	125(15)	59(11)	-32(10)	8(11)	-34(13)
C(23)	46(8)	126(14)	85(13)	-25(12)	13(8)	14(9)
C(33)	48(8)	151(17)	59(10)	9(11)	5(7)	20(10)
C(61)	55(7)	63(8)	54(8)	-9(7)	-6(6)	-2(6)
C(35)	96(13)	86(11)	75(12)	12(9)	-4(10)	21(10)
C(76)	57(9)	62(9)	149(17)	12(10)	-13(9)	-6(7)
C(92)	71(9)	56(8)	134(17)	-6(10)	11(10)	-8(7)
C(102)	55(8)	75(9)	75(11)	4(8)	17(8)	-11(7)
C(64)	82(11)	99(12)	61(11)	13(9)	5(9)	-8(10)
C(74)	56(10)	94(13)	144(17)	2(12)	-5(10)	13(9)
C(51)	80(10)	43(7)	94(12)	6(8)	3(10)	3(6)
C(75)	56(10)	78(12)	180(20)	0(12)	-15(11)	-2(8)
C(86)	118(13)	81(11)	55(10)	5(9)	13(9)	-31(10)
C(82)	79(10)	123(14)	79(12)	-29(10)	25(9)	-24(11)
C(26)	73(9)	81(10)	85(12)	35(9)	34(9)	9(8)
C(63)	63(9)	91(10)	66(11)	17(8)	-17(8)	-13(8)
C(45)	45(7)	83(10)	73(10)	4(9)	8(7)	7(6)
C(72)	53(8)	59(9)	144(17)	-17(9)	-9(9)	-3(7)
C(67)	96(12)	159(17)	51(10)	7(11)	12(9)	-69(13)
C(103)	75(10)	92(12)	76(12)	12(10)	20(9)	-12(9)
C(93)	74(10)	103(13)	135(18)	-12(13)	-13(12)	-30(10)
C(106)	84(10)	56(9)	82(12)	14(8)	22(9)	-8(7)
C(105)	102(12)	59(9)	95(14)	-6(9)	8(11)	-10(9)

C(95)	92(14)	112(16)	150(20)	-57(14)	19(14)	-34(12)
C(15)	56(8)	88(10)	67(10)	-31(9)	3(8)	3(8)
C(25)	99(13)	130(16)	68(11)	25(11)	30(10)	16(12)
C(34)	105(15)	106(15)	64(12)	8(10)	-4(10)	34(12)
C(104)	70(10)	82(12)	127(17)	10(11)	30(11)	-14(9)
C(85)	180(20)	87(12)	77(13)	-16(10)	67(13)	-37(13)
C(65)	150(20)	138(17)	45(10)	4(10)	-17(12)	-15(14)
C(84)	139(15)	100(12)	56(10)	-26(10)	15(13)	6(11)
C(55)	88(12)	64(11)	125(16)	-26(11)	-4(10)	20(9)
C(54)	260(30)	52(12)	170(30)	-23(15)	50(20)	41(14)
C(73)	92(13)	69(10)	149(19)	-16(11)	-13(12)	41(10)
C(52)	360(40)	45(10)	109(17)	20(10)	50(20)	25(17)
C(66)	135(17)	200(20)	57(12)	-25(14)	16(12)	-91(18)
C(94)	130(20)	92(15)	160(20)	-31(15)	-44(17)	-27(14)
C(53)	470(60)	52(12)	150(30)	4(13)	30(30)	10(20)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(8)	9438	2443	571	102
H(6)	8420	781	2290	113
H(22)	6370	2438	4564	80
H(44)	4832	1716	3129	89
H(16)	7982	2613	6012	74
H(32)	9290	2037	5342	81
H(43)	6045	1390	3271	67
H(36)	7986	860	4629	78
H(46)	5644	2983	1967	81
H(56)	6781	3340	3599	88
H(96)	7877	-243	1260	108
H(14)	8824	3869	4784	83
H(24)	5345	1846	7001	99
H(83)	7550	597	-1745	125
H(23)	5319	2388	5682	103
H(33)	10220	1478	5950	103
H(61)	8802	3486	3238	68
H(35)	8920	303	5239	103
H(76)	10825	1953	3079	107
H(92)	6098	233	2826	104
H(102)	10381	3274	-765	82
H(64)	8149	3064	-1520	97
H(74)	11957	679	3607	117
H(75)	11904	1536	3574	125
H(86)	9078	1932	-815	102
H(82)	7387	998	-175	112
H(26)	7414	1340	6203	96
H(63)	8174	3144	209	88
H(45)	4635	2519	2643	80
H(72)	9725	639	3028	102
H(67)	6164	2490	389	122
H(103)	11081	3976	-1230	97
H(93)	5426	-463	2214	125
H(106)	9836	3942	1828	89
H(105)	10526	4638	1354	102
H(95)	7247	-969	827	143
H(15)	8420	3422	6190	84
H(25)	6378	1370	7281	119
H(34)	10035	616	5868	110
H(104)	11063	4677	-234	111
H(85)	9264	1521	-2341	136
H(65)	7114	2649	-2210	134
H(84)	8442	867	-2818	118

H (55)	6654	4135	4153	111
H (54)	6832	4790	3069	194
H (73)	10865	226	3328	124
H (52)	7280	3788	894	204
H (66)	6245	2299	-1244	155
H (94)	6067	-1093	1356	156
H (53)	7380	4609	1520	267

Tabla A22: Información estructural de la mezcla de enantiómeros R, S del compuesto 7/PhCOOH.

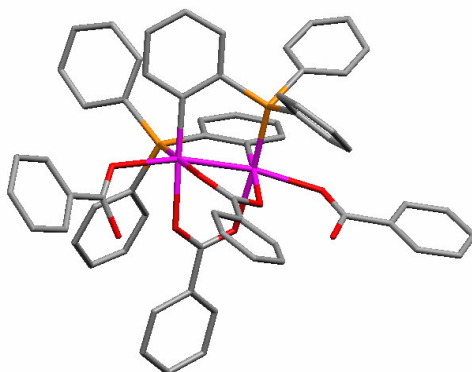


Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₆₄ H ₅₁ O ₈ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1215.81	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Ortorrombic, P2(1)2(1)2	
Unit cell dimensions	a = 13.3840(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 17.4650(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 26.3980(4) Å	gamma = 90 deg.
Volume	6170.57(15) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.309 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.637 mm ⁻¹	
F(000)	2476	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.52 to 27.49 deg.	
Limiting indices	-17<=h<=17, -22<=k<=22, -34<=l<=34	
Reflections collected / unique	13844 / 13844 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 27.49	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13844 / 584 / 687	
Goodness-of-fit on F ²	1.130	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0796, wR2 = 0.2031	
R indices (all data)	R1 = 0.1420, wR2 = 0.2646	
Absolute structure parameter	0.45(6)	
Largest diff. peak and hole	1.240 and -2.538 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	2325(1)	1595(1)	2481(1)	37(1)
P(1)	1866(2)	2700(2)	2822(1)	42(1)
O(1)	2764(6)	564(4)	2091(3)	46(2)
C(1)	660(7)	1848(6)	1711(5)	44(2)
Rh(2)	2776(1)	2330(1)	1700(1)	36(1)
P(2)	4370(2)	2207(2)	1912(1)	41(1)
O(2)	2677(6)	1191(4)	1347(3)	44(2)
O(3)	911(5)	1408(4)	2077(3)	47(2)
O(4)	1219(5)	2363(4)	1529(3)	46(2)
O(5)	1689(6)	799(5)	3091(3)	52(2)
O(6)	304(7)	372(5)	2703(3)	61(2)
O(7)	2862(6)	2802(4)	867(3)	52(2)
O(8)	2203(8)	1759(4)	493(3)	68(2)
C(8)	2790(8)	583(5)	1614(4)	42(2)
C(9)	947(9)	409(6)	3086(5)	50(2)
C(10)	2441(9)	2494(6)	513(4)	49(2)
C(11)	2357(8)	3528(6)	2470(4)	44(2)
C(12)	2717(8)	3383(5)	1999(4)	37(2)
C(13)	3042(9)	4026(6)	1711(5)	55(3)
C(14)	2979(10)	4746(6)	1908(5)	60(3)
C(15)	2604(10)	4871(6)	2370(5)	61(3)
C(16)	2277(9)	4263(6)	2662(5)	54(2)
C(21)	2233(11)	2877(6)	3486(5)	59(3)
C(26)	3171(11)	3093(7)	3600(5)	62(3)
C(31)	492(9)	2822(7)	2803(5)	56(3)
C(32)	43(10)	3407(9)	2571(8)	88(5)
C(33)	-982(12)	3425(11)	2505(9)	118(7)
C(34)	-1561(12)	2846(10)	2692(8)	96(5)
C(35)	-1142(10)	2239(8)	2922(6)	74(4)
C(36)	-94(9)	2211(7)	2986(5)	63(3)
C(41)	4536(7)	1880(6)	2548(5)	44(2)
C(42)	3660(7)	1651(6)	2825(4)	40(2)
C(43)	3786(9)	1381(6)	3323(5)	52(2)
C(44)	4705(11)	1354(7)	3534(5)	61(3)
C(45)	5567(9)	1589(7)	3264(6)	61(3)
C(46)	5469(9)	1861(6)	2780(5)	55(3)
C(51)	5250(8)	3017(6)	1873(5)	45(2)
C(52)	5091(9)	3628(7)	2194(5)	60(3)
C(53)	5752(10)	4255(7)	2158(6)	72(4)
C(54)	6535(11)	4275(8)	1859(7)	81(4)
C(55)	6732(13)	3625(9)	1559(8)	94(5)
C(56)	6070(11)	2993(8)	1550(6)	77(4)
C(61)	4942(7)	1472(6)	1497(5)	48(2)
C(62)	4895(8)	1562(8)	968(5)	58(3)
C(63)	5238(10)	1018(9)	646(6)	71(3)
C(64)	5672(10)	246(8)	1334(7)	74(3)
C(65)	5631(11)	335(9)	847(7)	79(4)
C(66)	5343(7)	796(6)	1678(6)	55(2)
C(71)	-318(8)	1755(7)	1481(5)	48(2)
C(72)	-629(11)	2225(9)	1104(6)	82(4)
C(73)	-1588(13)	2124(11)	892(8)	101(5)
C(74)	-2235(13)	1611(10)	1028(7)	98(5)
C(75)	-1936(12)	1190(13)	1431(8)	116(6)
C(76)	-1009(11)	1229(11)	1642(7)	98(5)
C(81)	2977(8)	-153(6)	1338(5)	50(2)
C(82)	3021(14)	-171(8)	814(5)	79(4)
C(83)	3256(16)	-846(9)	553(6)	96(5)
C(84)	3454(15)	-1501(8)	832(6)	87(4)

C(85)	3401(17)	-1479(9)	1342(7)	101(5)
C(86)	3184(14)	-791(8)	1606(6)	86(5)
C(91)	604(9)	-41(6)	3541(5)	48(2)
C(92)	-305(10)	-438(7)	3546(5)	59(3)
C(93)	-613(12)	-828(8)	3968(6)	75(3)
C(94)	36(13)	-839(9)	4385(6)	83(4)
C(95)	959(13)	-478(8)	4381(6)	76(3)
C(96)	1238(11)	-69(8)	3955(5)	64(3)
C(101)	2140(11)	2929(7)	57(4)	59(3)
C(102)	2480(15)	3660(8)	-8(6)	83(4)
C(103)	2203(19)	4076(11)	-432(7)	119(6)
C(104)	1620(20)	3732(12)	-805(8)	125(7)
C(105)	1262(17)	3015(12)	-759(7)	107(6)
C(106)	1526(13)	2604(10)	-299(6)	87(4)
C(22)	3469(15)	3191(10)	4086(7)	91(4)
C(23)	2990(20)	3075(17)	4449(8)	151(8)
C(25)	1653(18)	2627(18)	3861(7)	146(8)
C(24)	2100(20)	2690(20)	4340(8)	184(9)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.007(10)
Rh(1)-O(1)	2.155(7)
Rh(1)-O(3)	2.196(7)
Rh(1)-P(1)	2.217(3)
Rh(1)-O(5)	2.291(8)
Rh(1)-Rh(2)	2.5013(11)
P(1)-C(11)	1.842(11)
P(1)-C(21)	1.845(13)
P(1)-C(31)	1.852(13)
O(1)-C(8)	1.260(12)
C(1)-O(4)	1.264(12)
C(1)-O(3)	1.281(13)
C(1)-C(71)	1.452(15)
Rh(2)-C(12)	2.003(8)
Rh(2)-O(4)	2.133(7)
Rh(2)-O(2)	2.201(7)
Rh(2)-P(2)	2.216(3)
Rh(2)-O(7)	2.351(8)
P(2)-C(41)	1.788(12)
P(2)-C(51)	1.843(10)
P(2)-C(61)	1.852(12)
O(2)-C(8)	1.283(12)
O(5)-C(9)	1.205(14)
O(6)-C(9)	1.330(14)
O(6)-H(6)	0.8201
O(7)-C(10)	1.217(13)
O(8)-C(10)	1.325(13)
O(8)-H(8)	0.8200
C(8)-C(81)	1.498(15)
C(9)-C(91)	1.507(16)
C(10)-C(101)	1.478(17)
C(11)-C(12)	1.358(14)
C(11)-C(16)	1.385(14)
C(12)-C(13)	1.423(14)
C(13)-C(14)	1.363(16)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.337(18)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.383(17)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
C(21)-C(25)	1.33(2)
C(21)-C(26)	1.344(19)
C(21)-H(21)	0.9800

C (26) -C (22)	1.36 (2)
C (26) -H (26)	0.9300
C (31) -C (32)	1.333 (19)
C (31) -C (36)	1.410 (16)
C (32) -C (33)	1.38 (2)
C (32) -H (32A)	0.9300
C (33) -C (34)	1.37 (2)
C (33) -H (33A)	0.9300
C (34) -C (35)	1.34 (2)
C (34) -H (34A)	0.9300
C (35) -C (36)	1.414 (19)
C (35) -H (35A)	0.9300
C (36) -H (36A)	0.9300
C (41) -C (46)	1.390 (16)
C (41) -C (42)	1.440 (15)
C (42) -C (43)	1.406 (17)
C (43) -C (44)	1.351 (18)
C (43) -H (43A)	0.9300
C (44) -C (45)	1.42 (2)
C (44) -H (44A)	0.9300
C (45) -C (46)	1.369 (19)
C (45) -H (45A)	0.9300
C (46) -H (46A)	0.9300
C (51) -C (52)	1.380 (17)
C (51) -C (56)	1.391 (18)
C (52) -C (53)	1.411 (17)
C (52) -H (52A)	0.9300
C (53) -C (54)	1.31 (2)
C (53) -H (53A)	0.9300
C (54) -C (55)	1.41 (2)
C (54) -H (54A)	0.9300
C (55) -C (56)	1.42 (2)
C (55) -H (55A)	0.9300
C (56) -H (56A)	0.9300
C (61) -C (66)	1.382 (17)
C (61) -C (62)	1.406 (19)
C (62) -C (63)	1.356 (19)
C (62) -H (62A)	0.9300
C (63) -C (65)	1.41 (2)
C (63) -H (63A)	0.9300
C (64) -C (65)	1.30 (2)
C (64) -C (66)	1.394 (19)
C (64) -H (64A)	0.9300
C (65) -H (65A)	0.9300
C (66) -H (66A)	0.9300
C (71) -C (72)	1.355 (18)
C (71) -C (76)	1.372 (18)
C (72) -C (73)	1.41 (2)
C (72) -H (72A)	0.9300
C (73) -C (74)	1.30 (2)
C (73) -H (73A)	0.9300
C (74) -C (75)	1.35 (3)
C (74) -H (74A)	0.9300
C (75) -C (76)	1.36 (2)
C (75) -H (75A)	0.9300
C (76) -H (76A)	0.9300
C (81) -C (86)	1.348 (18)
C (81) -C (82)	1.384 (18)
C (82) -C (83)	1.40 (2)
C (82) -H (82A)	0.9300
C (83) -C (84)	1.39 (2)
C (83) -H (83A)	0.9300
C (84) -C (85)	1.35 (2)
C (84) -H (84A)	0.9300
C (85) -C (86)	1.42 (2)
C (85) -H (85A)	0.9300
C (86) -H (86A)	0.9300
C (91) -C (96)	1.385 (18)

C(91)-C(92)	1.400(17)
C(92)-C(93)	1.369(19)
C(92)-H(92A)	0.9300
C(93)-C(94)	1.40(2)
C(93)-H(93A)	0.9300
C(94)-C(95)	1.39(2)
C(94)-H(94A)	0.9300
C(95)-C(96)	1.38(2)
C(95)-H(95A)	0.9300
C(96)-H(96A)	0.9300
C(101)-C(102)	1.37(2)
C(101)-C(106)	1.37(2)
C(102)-C(103)	1.38(2)
C(102)-H(10A)	0.9300
C(103)-C(104)	1.39(3)
C(103)-H(10B)	0.9300
C(104)-C(105)	1.35(3)
C(104)-H(10C)	0.9300
C(105)-C(106)	1.45(2)
C(105)-H(105)	0.9300
C(106)-H(10F)	0.9300
C(22)-C(23)	1.17(3)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.39(4)
C(23)-H(23)	0.9300
C(25)-C(24)	1.40(3)
C(25)-H(25)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300
C(42)-Rh(1)-O(1)	90.8(3)
C(42)-Rh(1)-O(3)	173.8(3)
O(1)-Rh(1)-O(3)	83.1(3)
C(42)-Rh(1)-P(1)	91.1(3)
O(1)-Rh(1)-P(1)	175.5(2)
O(3)-Rh(1)-P(1)	95.1(2)
C(42)-Rh(1)-O(5)	92.4(4)
O(1)-Rh(1)-O(5)	86.0(3)
O(3)-Rh(1)-O(5)	86.0(3)
P(1)-Rh(1)-O(5)	98.0(2)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.7(3)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	88.25(19)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	83.37(19)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	87.44(8)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	168.5(2)
C(11)-P(1)-C(21)	104.7(5)
C(11)-P(1)-C(31)	104.4(5)
C(21)-P(1)-C(31)	105.8(6)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.3(3)
C(21)-P(1)-Rh(1)	117.3(4)
C(31)-P(1)-Rh(1)	111.4(4)
C(8)-O(1)-Rh(1)	117.6(6)
O(4)-C(1)-O(3)	124.0(9)
O(4)-C(1)-C(71)	117.1(10)
O(3)-C(1)-C(71)	119.0(9)
C(12)-Rh(2)-O(4)	91.2(4)
C(12)-Rh(2)-O(2)	174.0(4)
O(4)-Rh(2)-O(2)	82.9(3)
C(12)-Rh(2)-P(2)	91.6(3)
O(4)-Rh(2)-P(2)	175.3(2)
O(2)-Rh(2)-P(2)	94.4(2)
C(12)-Rh(2)-O(7)	92.7(3)
O(4)-Rh(2)-O(7)	80.8(3)
O(2)-Rh(2)-O(7)	85.7(3)
P(2)-Rh(2)-O(7)	102.9(2)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	97.9(3)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	87.3(2)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	82.54(18)

P(2)-Rh(2)-Rh(1)	88.56(8)
O(7)-Rh(2)-Rh(1)	164.19(19)
C(41)-P(2)-C(51)	102.5(5)
C(41)-P(2)-C(61)	106.4(5)
C(51)-P(2)-C(61)	103.6(5)
C(41)-P(2)-Rh(2)	112.8(3)
C(51)-P(2)-Rh(2)	121.8(4)
C(61)-P(2)-Rh(2)	108.4(4)
C(8)-O(2)-Rh(2)	120.6(6)
C(1)-O(3)-Rh(1)	120.2(6)
C(1)-O(4)-Rh(2)	118.6(7)
C(9)-O(5)-Rh(1)	130.0(8)
C(9)-O(6)-H(6)	109.5
C(10)-O(7)-Rh(2)	122.8(7)
C(10)-O(8)-H(8)	109.5
O(1)-C(8)-O(2)	124.4(9)
O(1)-C(8)-C(81)	118.0(9)
O(2)-C(8)-C(81)	117.6(9)
O(5)-C(9)-O(6)	124.7(11)
O(5)-C(9)-C(91)	122.6(11)
O(6)-C(9)-C(91)	112.6(10)
O(7)-C(10)-O(8)	124.8(10)
O(7)-C(10)-C(101)	121.7(10)
O(8)-C(10)-C(101)	113.5(10)
C(12)-C(11)-C(16)	122.5(10)
C(12)-C(11)-P(1)	116.3(7)
C(16)-C(11)-P(1)	121.0(9)
C(11)-C(12)-C(13)	116.7(9)
C(11)-C(12)-Rh(2)	123.1(7)
C(13)-C(12)-Rh(2)	120.2(8)
C(14)-C(13)-C(12)	120.4(12)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.8
C(12)-C(13)-H(13A)	119.8
C(15)-C(14)-C(13)	121.3(11)
C(15)-C(14)-H(14A)	119.3
C(13)-C(14)-H(14A)	119.3
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(10)
C(14)-C(15)-H(15A)	119.9
C(16)-C(15)-H(15A)	119.9
C(15)-C(16)-C(11)	118.7(11)
C(15)-C(16)-H(16A)	120.6
C(11)-C(16)-H(16A)	120.6
C(25)-C(21)-C(26)	118.1(15)
C(25)-C(21)-P(1)	119.7(13)
C(26)-C(21)-P(1)	120.4(11)
C(25)-C(21)-H(21)	94.4
C(26)-C(21)-H(21)	94.4
P(1)-C(21)-H(21)	94.4
C(21)-C(26)-C(22)	121.4(16)
C(21)-C(26)-H(26)	119.3
C(22)-C(26)-H(26)	119.3
C(32)-C(31)-C(36)	119.0(12)
C(32)-C(31)-P(1)	123.3(10)
C(36)-C(31)-P(1)	117.1(9)
C(31)-C(32)-C(33)	121.5(14)
C(31)-C(32)-H(32A)	119.2
C(33)-C(32)-H(32A)	119.2
C(34)-C(33)-C(32)	120.0(16)
C(34)-C(33)-H(33A)	120.0
C(32)-C(33)-H(33A)	120.0
C(35)-C(34)-C(33)	120.7(15)
C(35)-C(34)-H(34A)	119.6
C(33)-C(34)-H(34A)	119.6
C(34)-C(35)-C(36)	119.6(13)
C(34)-C(35)-H(35A)	120.2
C(36)-C(35)-H(35A)	120.2
C(31)-C(36)-C(35)	119.1(12)
C(31)-C(36)-H(36A)	120.5

C(35)-C(36)-H(36A)	120.5
C(46)-C(41)-C(42)	120.1(11)
C(46)-C(41)-P(2)	122.2(9)
C(42)-C(41)-P(2)	117.7(8)
C(43)-C(42)-C(41)	118.1(9)
C(43)-C(42)-Rh(1)	121.0(8)
C(41)-C(42)-Rh(1)	120.5(8)
C(44)-C(43)-C(42)	120.4(12)
C(44)-C(43)-H(43A)	119.8
C(42)-C(43)-H(43A)	119.8
C(43)-C(44)-C(45)	121.5(12)
C(43)-C(44)-H(44A)	119.2
C(45)-C(44)-H(44A)	119.2
C(46)-C(45)-C(44)	119.5(11)
C(46)-C(45)-H(45A)	120.2
C(44)-C(45)-H(45A)	120.2
C(45)-C(46)-C(41)	120.3(12)
C(45)-C(46)-H(46A)	119.9
C(41)-C(46)-H(46A)	119.8
C(52)-C(51)-C(56)	121.4(10)
C(52)-C(51)-P(2)	117.5(9)
C(56)-C(51)-P(2)	121.0(9)
C(51)-C(52)-C(53)	117.5(12)
C(51)-C(52)-H(52A)	121.2
C(53)-C(52)-H(52A)	121.2
C(54)-C(53)-C(52)	124.2(14)
C(54)-C(53)-H(53A)	117.9
C(52)-C(53)-H(53A)	117.9
C(53)-C(54)-C(55)	117.8(12)
C(53)-C(54)-H(54A)	121.1
C(55)-C(54)-H(54A)	121.1
C(54)-C(55)-C(56)	121.3(14)
C(54)-C(55)-H(55A)	119.3
C(56)-C(55)-H(55A)	119.3
C(51)-C(56)-C(55)	117.5(13)
C(51)-C(56)-H(56A)	121.3
C(55)-C(56)-H(56A)	121.3
C(66)-C(61)-C(62)	117.1(12)
C(66)-C(61)-P(2)	123.3(11)
C(62)-C(61)-P(2)	119.4(9)
C(63)-C(62)-C(61)	122.0(14)
C(63)-C(62)-H(62A)	119.0
C(61)-C(62)-H(62A)	119.0
C(62)-C(63)-C(65)	118.9(16)
C(62)-C(63)-H(63A)	120.6
C(65)-C(63)-H(63A)	120.6
C(65)-C(64)-C(66)	123.4(15)
C(65)-C(64)-H(64A)	118.3
C(66)-C(64)-H(64A)	118.3
C(64)-C(65)-C(63)	119.5(14)
C(64)-C(65)-H(65A)	120.3
C(63)-C(65)-H(65A)	120.3
C(61)-C(66)-C(64)	119.1(14)
C(61)-C(66)-H(66A)	120.4
C(64)-C(66)-H(66A)	120.4
C(72)-C(71)-C(76)	115.2(12)
C(72)-C(71)-C(1)	121.0(11)
C(76)-C(71)-C(1)	123.7(12)
C(71)-C(72)-C(73)	119.6(14)
C(71)-C(72)-H(72A)	120.2
C(73)-C(72)-H(72A)	120.2
C(74)-C(73)-C(72)	125.8(17)
C(74)-C(73)-H(73A)	117.1
C(72)-C(73)-H(73A)	117.1
C(73)-C(74)-C(75)	113.3(15)
C(73)-C(74)-H(74A)	123.4
C(75)-C(74)-H(74A)	123.4
C(74)-C(75)-C(76)	124.4(17)

C(74)-C(75)-H(75A)	117.8
C(76)-C(75)-H(75A)	117.8
C(75)-C(76)-C(71)	121.4(15)
C(75)-C(76)-H(76A)	119.3
C(71)-C(76)-H(76A)	119.3
C(86)-C(81)-C(82)	119.8(12)
C(86)-C(81)-C(8)	119.1(11)
C(82)-C(81)-C(8)	120.8(10)
C(81)-C(82)-C(83)	121.4(13)
C(81)-C(82)-H(82A)	119.3
C(83)-C(82)-H(82A)	119.3
C(84)-C(83)-C(82)	118.3(14)
C(84)-C(83)-H(83A)	120.8
C(82)-C(83)-H(83A)	120.8
C(85)-C(84)-C(83)	119.8(13)
C(85)-C(84)-H(84A)	120.1
C(83)-C(84)-H(84A)	120.1
C(84)-C(85)-C(86)	121.7(15)
C(84)-C(85)-H(85A)	119.1
C(86)-C(85)-H(85A)	119.1
C(81)-C(86)-C(85)	118.8(14)
C(81)-C(86)-H(86A)	120.6
C(85)-C(86)-H(86A)	120.6
C(96)-C(91)-C(92)	120.5(12)
C(96)-C(91)-C(9)	117.4(11)
C(92)-C(91)-C(9)	122.0(11)
C(93)-C(92)-C(91)	121.0(13)
C(93)-C(92)-H(92A)	119.5
C(91)-C(92)-H(92A)	119.5
C(92)-C(93)-C(94)	117.3(13)
C(92)-C(93)-H(93A)	121.3
C(94)-C(93)-H(93A)	121.3
C(95)-C(94)-C(93)	122.6(14)
C(95)-C(94)-H(94A)	118.7
C(93)-C(94)-H(94A)	118.7
C(96)-C(95)-C(94)	118.8(15)
C(96)-C(95)-H(95A)	120.6
C(94)-C(95)-H(95A)	120.6
C(95)-C(96)-C(91)	119.6(13)
C(95)-C(96)-H(96A)	120.2
C(91)-C(96)-H(96A)	120.2
C(102)-C(101)-C(106)	120.0(14)
C(102)-C(101)-C(10)	119.4(12)
C(106)-C(101)-C(10)	120.6(13)
C(101)-C(102)-C(103)	120.1(17)
C(101)-C(102)-H(10A)	119.9
C(103)-C(102)-H(10A)	119.9
C(102)-C(103)-C(104)	119.7(18)
C(102)-C(103)-H(10B)	120.2
C(104)-C(103)-H(10B)	120.1
C(105)-C(104)-C(103)	122.5(18)
C(105)-C(104)-H(10C)	118.8
C(103)-C(104)-H(10C)	118.8
C(104)-C(105)-C(106)	116.6(19)
C(104)-C(105)-H(105)	121.7
C(106)-C(105)-H(105)	121.7
C(101)-C(106)-C(105)	121.0(17)
C(101)-C(106)-H(10F)	119.5
C(105)-C(106)-H(10F)	119.5
C(23)-C(22)-C(26)	126(2)
C(23)-C(22)-H(22)	116.9
C(26)-C(22)-H(22)	116.9
C(22)-C(23)-C(24)	112(2)
C(22)-C(23)-H(23)	123.7
C(24)-C(23)-H(23)	123.8
C(21)-C(25)-C(24)	113(2)
C(21)-C(25)-H(25)	123.4
C(24)-C(25)-H(25)	123.4

C(23)-C(24)-C(25)	126(2)
C(23)-C(24)-H(24)	116.9
C(25)-C(24)-H(24)	116.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	36(1)	35(1)	39(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
P(1)	43(1)	41(1)	43(2)	0(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	50(4)	36(3)	51(4)	2(3)	-11(4)	1(3)
C(1)	33(4)	47(5)	50(6)	-3(4)	-1(4)	-4(4)
Rh(2)	35(1)	33(1)	41(1)	1(1)	-1(1)	-3(1)
P(2)	36(1)	37(1)	51(2)	0(1)	-1(1)	-6(1)
O(2)	48(4)	42(3)	41(4)	3(3)	2(4)	0(3)
O(3)	35(4)	54(4)	50(4)	7(3)	0(3)	-11(3)
O(4)	37(3)	52(4)	49(4)	5(3)	-6(3)	-1(3)
O(5)	39(4)	58(5)	58(5)	8(4)	-2(3)	-5(3)
O(6)	65(5)	56(5)	61(5)	5(4)	-12(4)	-10(4)
O(7)	53(4)	46(4)	56(4)	7(3)	-7(4)	-5(3)
O(8)	103(7)	55(4)	45(5)	-4(3)	-12(5)	0(5)
C(8)	41(5)	38(4)	47(5)	3(3)	-14(5)	-7(4)
C(9)	57(6)	38(5)	55(6)	4(4)	1(5)	6(4)
C(10)	50(6)	49(5)	48(5)	-1(4)	6(4)	2(4)
C(11)	41(5)	44(4)	45(5)	-7(4)	5(5)	-3(4)
C(12)	34(4)	24(4)	52(5)	-2(3)	-3(4)	-1(4)
C(13)	70(7)	29(4)	66(7)	10(4)	15(6)	-2(4)
C(14)	66(8)	31(4)	81(7)	5(5)	6(6)	-15(5)
C(15)	68(8)	27(4)	89(8)	-9(4)	-6(6)	-2(5)
C(16)	56(6)	39(5)	67(6)	-12(4)	3(6)	2(5)
C(21)	73(6)	48(6)	56(6)	-9(5)	7(6)	1(6)
C(26)	83(7)	43(6)	60(6)	-2(5)	-10(6)	2(6)
C(31)	55(6)	59(7)	52(7)	3(5)	6(5)	-3(5)
C(32)	54(6)	76(8)	136(13)	43(9)	2(8)	-8(6)
C(33)	55(6)	122(12)	176(17)	78(12)	3(10)	-1(8)
C(34)	59(7)	100(11)	128(14)	31(9)	6(8)	-5(6)
C(35)	60(6)	62(7)	99(11)	3(6)	31(7)	-8(6)
C(36)	58(6)	51(6)	79(9)	8(6)	24(6)	3(5)
C(41)	40(5)	36(5)	56(6)	-3(4)	-8(4)	-5(4)
C(42)	37(4)	34(5)	49(5)	-9(4)	-9(4)	-5(4)
C(43)	58(5)	46(6)	52(6)	4(5)	-7(5)	-3(5)
C(44)	78(7)	52(6)	54(7)	6(5)	-21(5)	7(6)
C(45)	50(5)	51(6)	83(7)	2(6)	-32(5)	0(5)
C(46)	47(5)	46(6)	71(7)	-7(5)	-12(5)	-1(5)
C(51)	35(5)	34(4)	65(7)	5(4)	-6(4)	-5(4)
C(52)	48(6)	56(7)	76(8)	-14(5)	-4(6)	-20(5)
C(53)	59(7)	49(6)	108(11)	-10(6)	-6(6)	-11(5)
C(54)	69(8)	53(7)	121(13)	-2(6)	9(7)	-32(6)
C(55)	79(9)	83(9)	120(13)	-11(8)	32(9)	-28(7)
C(56)	82(9)	58(7)	91(10)	-13(6)	26(7)	-20(6)
C(61)	30(5)	45(5)	68(6)	-6(5)	4(5)	-9(4)
C(62)	43(6)	66(7)	65(6)	-6(5)	5(5)	-1(5)
C(63)	46(7)	96(8)	71(7)	-29(6)	4(6)	-9(6)
C(64)	51(7)	49(6)	123(9)	-15(6)	-2(8)	2(5)
C(65)	51(7)	76(7)	112(8)	-33(8)	14(8)	-7(6)
C(66)	28(5)	47(5)	90(7)	2(5)	-2(6)	-5(4)
C(71)	37(5)	59(6)	47(6)	-1(5)	6(4)	0(4)
C(72)	71(8)	80(9)	95(10)	30(7)	-29(7)	-22(7)

C(73)	75(9)	102(12)	126(13)	30(9)	-43(9)	-8(8)
C(74)	73(9)	105(11)	118(13)	10(8)	-45(9)	-19(8)
C(75)	64(8)	164(16)	121(14)	45(11)	-28(9)	-48(10)
C(76)	61(7)	129(12)	105(12)	54(10)	-25(8)	-40(8)
C(81)	49(6)	47(4)	53(5)	1(4)	-3(5)	3(5)
C(82)	133(13)	52(6)	51(5)	-6(5)	-6(8)	7(7)
C(83)	164(15)	65(7)	60(7)	-22(5)	-16(9)	-4(9)
C(84)	131(13)	49(6)	82(8)	-24(6)	-8(9)	-3(8)
C(85)	171(16)	52(7)	81(7)	-11(6)	-11(11)	24(9)
C(86)	148(13)	45(6)	65(7)	-2(5)	-12(9)	18(7)
C(91)	54(6)	40(5)	52(5)	-6(4)	7(4)	-2(4)
C(92)	59(6)	54(7)	65(7)	4(5)	-4(5)	-5(5)
C(93)	76(8)	66(8)	83(9)	10(7)	20(6)	-14(7)
C(94)	108(10)	79(9)	63(8)	17(7)	19(7)	-14(8)
C(95)	97(9)	72(8)	58(7)	7(6)	-1(7)	-1(7)
C(96)	68(7)	66(8)	59(7)	6(6)	-2(5)	-11(6)
C(101)	71(8)	61(5)	44(5)	-8(4)	4(5)	14(6)
C(102)	126(13)	61(6)	62(7)	12(5)	-3(8)	5(7)
C(103)	194(18)	83(9)	81(10)	13(7)	-36(11)	15(11)
C(104)	199(19)	89(10)	87(11)	20(8)	-45(11)	15(11)
C(105)	132(14)	101(10)	87(11)	27(9)	-38(10)	8(10)
C(106)	97(11)	90(9)	74(9)	10(7)	-29(8)	0(8)
C(22)	106(11)	100(11)	66(8)	-15(8)	-18(7)	17(9)
C(23)	166(18)	220(20)	62(8)	-42(13)	-7(10)	-34(16)
C(25)	135(14)	250(20)	54(8)	-17(13)	21(8)	-69(15)
C(24)	178(19)	310(30)	63(8)	8(16)	2(11)	-76(18)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(6)	406	-19	2539	91
H(8)	1620	1702	581	101
H(13A)	3300	3954	1387	66
H(14A)	3202	5160	1716	72
H(15A)	2563	5367	2495	74
H(16A)	2008	4347	2983	65
H(21)	1964	3399	3493	71
H(26)	3625	3177	3339	75
H(32A)	427	3812	2452	106
H(33A)	-1277	3831	2333	141
H(34A)	-2252	2872	2660	115
H(35A)	-1540	1839	3038	89
H(36A)	204	1796	3146	75
H(43A)	3234	1220	3508	63
H(44A)	4774	1177	3864	74
H(45A)	6194	1559	3414	73
H(46A)	6029	2034	2605	66
H(52A)	4567	3627	2426	72
H(53A)	5625	4681	2360	86
H(54A)	6946	4704	1846	97
H(55A)	7308	3612	1362	113
H(56A)	6180	2577	1337	92
H(62A)	4620	2008	836	70
H(63A)	5214	1095	297	86
H(64A)	5935	-209	1460	89
H(65A)	5860	-49	632	95
H(66A)	5392	709	2025	66
H(72A)	-212	2612	986	99
H(73A)	-1772	2454	632	122
H(74A)	-2844	1539	865	118
H(75A)	-2394	852	1573	139
H(76A)	-842	891	1901	118

H (82A)	2892	274	632	94
H (83A)	3279	-854	201	116
H (84A)	3623	-1955	668	105
H (85A)	3510	-1927	1525	121
H (86A)	3184	-780	1959	103
H (92A)	-705	-436	3258	71
H (93A)	-1228	-1075	3977	90
H (94A)	-160	-1098	4676	100
H (95A)	1383	-511	4659	91
H (96A)	1848	186	3947	77
H (10A)	2898	3879	234	100
H (10B)	2407	4582	-467	143
H (10C)	1472	4008	-1096	150
H (105)	865	2793	-1008	128
H (10F)	1275	2114	-246	105
H (22)	4117	3366	4137	109
H (23)	3176	3223	4774	181
H (25)	1016	2428	3811	176
H (24)	1772	2461	4610	221

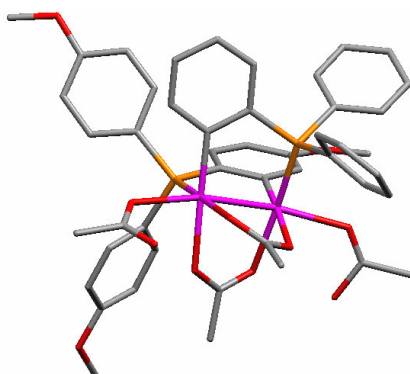
Tabla A23: Información estructural del compuesto 17/AcOH.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C47 H48 O11 P2 Rh2	
Formula weight	1056.61	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.9030(2) Å	alpha = 82.8420(7) deg.
	b = 12.4610(2) Å	beta = 75.6060(8) deg.
	c = 19.4490(4) Å	gamma = 88.5530(9) deg.
Volume	2306.53(8) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.521 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.844 mm ⁻¹	
F(000)	1076	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.65 to 27.49 deg.	
Limiting indices	-12<=h<=12, -15<=k<=16, -25<=l<=25	
Reflections collected / unique	17465 / 10164 [R(int) = 0.0387]	
Completeness to theta = 27.49	95.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10164 / 0 / 556	
Goodness-of-fit on F ²	1.129	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1607	
R indices (all data)	R1 = 0.1015, wR2 = 0.1925	
Largest diff. peak and hole	2.001 and -1.226 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	6244(1)	1509(1)	7167(1)	43(1)
Rh(2)	5583(1)	2838(1)	8050(1)	42(1)
P(2)	7015(2)	4024(1)	7296(1)	44(1)
P(1)	7468(2)	643(1)	7863(1)	46(1)
C(42)	7920(6)	2308(5)	6543(3)	43(1)
O(1)	4309(5)	705(3)	7757(2)	53(1)
O(2)	4152(5)	1611(3)	8698(2)	53(1)
C(61)	5998(7)	5007(5)	6862(3)	49(1)
C(12)	7075(6)	2442(5)	8561(3)	45(1)
O(3)	4925(5)	2396(4)	6572(2)	53(1)
O(4)	3851(4)	3196(4)	7532(2)	53(1)
C(55)	8639(9)	6365(6)	8193(5)	76(2)
O(5)	6440(6)	167(4)	6448(3)	70(1)
C(1)	3730(6)	881(5)	8379(4)	50(2)
C(64)	4167(8)	6325(5)	6245(4)	62(2)
C(31)	6515(7)	-539(5)	8409(4)	52(2)
C(63)	3993(8)	6194(5)	6981(4)	62(2)
C(14)	8338(8)	2790(6)	9442(4)	61(2)
C(62)	4879(7)	5531(5)	7278(4)	54(2)
C(21)	9146(7)	96(5)	7419(4)	53(2)
C(56)	7788(8)	5820(5)	7883(4)	64(2)
C(11)	7837(7)	1484(5)	8486(3)	50(2)
C(13)	7372(7)	3077(5)	9057(3)	54(2)
C(16)	8823(7)	1193(6)	8890(4)	60(2)
C(35)	5474(10)	-1568(7)	9545(5)	83(2)
C(32)	5916(7)	-1266(5)	8080(4)	58(2)
C(3)	3937(6)	2953(5)	6922(4)	50(2)
C(41)	8189(6)	3395(5)	6585(3)	47(1)
C(44)	9859(7)	2409(6)	5486(4)	59(2)
O(7)	4465(5)	3989(4)	8886(3)	64(1)
C(46)	9275(7)	3969(6)	6093(4)	56(2)
C(4)	2801(8)	3335(6)	6561(4)	71(2)
O(47)	10670(6)	1941(5)	4922(3)	87(2)
C(43)	8817(7)	1827(6)	5989(4)	55(2)
C(51)	8154(7)	4837(5)	7639(3)	47(1)
C(66)	6150(7)	5169(5)	6125(4)	58(2)
C(53)	10294(8)	4985(7)	8006(5)	73(2)
C(57)	10475(13)	7444(8)	8780(6)	112(4)
C(65)	5233(8)	5819(6)	5819(4)	66(2)
C(45)	10106(7)	3482(6)	5542(4)	60(2)
C(52)	9443(7)	4422(6)	7713(4)	63(2)
O(57)	10818(7)	6442(5)	8528(4)	95(2)
C(54)	9890(8)	5955(6)	8243(4)	66(2)
C(36)	6270(9)	-701(6)	9146(4)	68(2)
O(67)	3200(7)	6977(5)	6003(3)	91(2)
O(8)	2543(7)	2982(6)	9400(4)	105(2)
O(6)	4921(8)	788(7)	5850(4)	116(3)
C(22)	9250(8)	-935(6)	7197(4)	71(2)
C(15)	9083(8)	1838(7)	9359(4)	70(2)
C(33)	5129(9)	-2153(6)	8478(5)	73(2)
C(26)	10323(8)	704(7)	7273(5)	74(2)
C(34)	4937(10)	-2304(7)	9210(5)	82(2)
C(24)	11708(9)	-697(8)	6719(5)	91(3)
C(2)	2532(8)	184(6)	8814(5)	75(2)
C(7)	3295(10)	3888(6)	9268(4)	69(2)
C(23)	10531(10)	-1307(7)	6843(6)	94(3)
C(5)	5764(9)	28(7)	6064(5)	78(2)
C(25)	11621(9)	329(8)	6925(6)	96(3)

C(8)	2571(13)	4755(8)	9689(6)	120(4)
C(67)	3119(14)	6982(10)	5298(6)	133(5)
C(6)	5785(14)	-981(11)	5698(8)	149(6)
C(100)	10540(30)	868(18)	4918(14)	270(12)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-C(42)	2.000(6)
Rh(1)-O(3)	2.152(4)
Rh(1)-O(1)	2.171(4)
Rh(1)-P(1)	2.2020(17)
Rh(1)-O(5)	2.286(5)
Rh(1)-Rh(2)	2.4919(6)
Rh(2)-C(12)	1.997(6)
Rh(2)-O(2)	2.163(4)
Rh(2)-O(4)	2.204(4)
Rh(2)-P(2)	2.2088(17)
Rh(2)-O(7)	2.353(5)
P(2)-C(41)	1.816(6)
P(2)-C(61)	1.825(6)
P(2)-C(51)	1.829(6)
P(1)-C(11)	1.806(6)
P(1)-C(21)	1.829(7)
P(1)-C(31)	1.836(7)
C(42)-C(41)	1.403(8)
C(42)-C(43)	1.403(9)
O(1)-C(1)	1.247(8)
O(2)-C(1)	1.294(8)
C(61)-C(66)	1.393(9)
C(61)-C(62)	1.399(9)
C(12)-C(11)	1.400(8)
C(12)-C(13)	1.409(8)
O(3)-C(3)	1.286(8)
O(4)-C(3)	1.244(8)
C(55)-C(54)	1.348(11)
C(55)-C(56)	1.386(10)
C(55)-H(55A)	0.9300
O(5)-C(5)	1.149(9)
C(1)-C(2)	1.499(9)
C(64)-C(65)	1.365(10)
C(64)-O(67)	1.374(8)
C(64)-C(63)	1.388(10)
C(31)-C(36)	1.383(10)
C(31)-C(32)	1.394(9)
C(63)-C(62)	1.371(9)
C(63)-H(63A)	0.9300
C(14)-C(13)	1.370(9)
C(14)-C(15)	1.387(10)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(62)-H(62A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.356(10)
C(21)-C(22)	1.400(9)
C(56)-C(51)	1.377(9)
C(56)-H(56A)	0.9300
C(11)-C(16)	1.412(9)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(16)-C(15)	1.362(9)
C(16)-H(16A)	0.9300
C(35)-C(34)	1.377(12)
C(35)-C(36)	1.386(11)
C(35)-H(35A)	0.9300
C(32)-C(33)	1.400(10)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.505(9)
C(41)-C(46)	1.394(9)
C(44)-O(47)	1.373(8)

C(44)-C(43)	1.380(10)
C(44)-C(45)	1.387(10)
O(7)-C(7)	1.210(9)
C(46)-C(45)	1.375(9)
C(46)-H(46A)	0.9300
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
O(47)-C(100)	1.35(2)
C(43)-H(43A)	0.9300
C(51)-C(52)	1.399(9)
C(66)-C(65)	1.395(10)
C(66)-H(66A)	0.9300
C(53)-C(54)	1.363(11)
C(53)-C(52)	1.378(10)
C(53)-H(53A)	0.9300
C(57)-O(57)	1.401(11)
C(57)-H(57A)	0.9600
C(57)-H(57B)	0.9600
C(57)-H(57C)	0.9600
C(65)-H(65A)	0.9300
C(45)-H(45A)	0.9300
C(52)-H(52A)	0.9300
O(57)-C(54)	1.373(9)
C(36)-H(36A)	0.9300
O(67)-C(67)	1.393(11)
O(8)-C(7)	1.331(10)
O(8)-H(8)	0.8200
O(6)-C(5)	1.342(11)
O(6)-H(6A)	0.8200
C(22)-C(23)	1.383(11)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(15)-H(15A)	0.9300
C(33)-C(34)	1.377(12)
C(33)-H(33A)	0.9300
C(26)-C(25)	1.394(11)
C(26)-H(26A)	0.9300
C(34)-H(34A)	0.9300
C(24)-C(23)	1.362(13)
C(24)-C(25)	1.381(13)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
C(7)-C(8)	1.498(11)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.518(13)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(8)-H(8A)	0.9600
C(8)-H(8B)	0.9600
C(8)-H(8C)	0.9600
C(67)-H(67A)	0.9600
C(67)-H(67B)	0.9600
C(67)-H(67C)	0.9600
C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600
C(6)-H(6D)	0.9600
C(100)-H(10A)	0.9600
C(100)-H(10B)	0.9600
C(100)-H(10C)	0.9600
C(42)-Rh(1)-O(3)	90.6(2)
C(42)-Rh(1)-O(1)	173.8(2)
O(3)-Rh(1)-O(1)	83.49(17)
C(42)-Rh(1)-P(1)	92.58(17)
O(3)-Rh(1)-P(1)	174.96(12)
O(1)-Rh(1)-P(1)	93.46(13)
C(42)-Rh(1)-O(5)	93.4(2)

O(3)-Rh(1)-O(5)	89.65(18)
O(1)-Rh(1)-O(5)	85.00(18)
P(1)-Rh(1)-O(5)	94.09(14)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	96.92(17)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	87.31(12)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	84.47(11)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	88.41(4)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	169.31(14)
C(12)-Rh(2)-O(2)	93.7(2)
C(12)-Rh(2)-O(4)	176.4(2)
O(2)-Rh(2)-O(4)	82.68(17)
C(12)-Rh(2)-P(2)	89.60(18)
O(2)-Rh(2)-P(2)	174.43(12)
O(4)-Rh(2)-P(2)	94.01(13)
C(12)-Rh(2)-O(7)	93.1(2)
O(2)-Rh(2)-O(7)	85.33(17)
O(4)-Rh(2)-O(7)	86.47(17)
P(2)-Rh(2)-O(7)	98.98(13)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.47(16)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.29(12)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	83.48(12)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	88.89(4)
O(7)-Rh(2)-Rh(1)	167.65(13)
C(41)-P(2)-C(61)	106.4(3)
C(41)-P(2)-C(51)	104.5(3)
C(61)-P(2)-C(51)	104.9(3)
C(41)-P(2)-Rh(2)	112.1(2)
C(61)-P(2)-Rh(2)	109.1(2)
C(51)-P(2)-Rh(2)	119.0(2)
C(11)-P(1)-C(21)	105.9(3)
C(11)-P(1)-C(31)	105.9(3)
C(21)-P(1)-C(31)	104.1(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	111.8(2)
C(21)-P(1)-Rh(1)	116.8(2)
C(31)-P(1)-Rh(1)	111.4(2)
C(41)-C(42)-C(43)	116.5(6)
C(41)-C(42)-Rh(1)	122.6(4)
C(43)-C(42)-Rh(1)	120.6(5)
C(1)-O(1)-Rh(1)	121.4(4)
C(1)-O(2)-Rh(2)	117.9(4)
C(66)-C(61)-C(62)	116.5(6)
C(66)-C(61)-P(2)	123.2(5)
C(62)-C(61)-P(2)	119.8(5)
C(11)-C(12)-C(13)	115.4(6)
C(11)-C(12)-Rh(2)	122.4(4)
C(13)-C(12)-Rh(2)	122.1(5)
C(3)-O(3)-Rh(1)	117.1(4)
C(3)-O(4)-Rh(2)	120.4(4)
C(54)-C(55)-C(56)	120.3(7)
C(54)-C(55)-H(55A)	119.8
C(56)-C(55)-H(55A)	119.8
C(5)-O(5)-Rh(1)	127.9(6)
O(1)-C(1)-O(2)	123.6(6)
O(1)-C(1)-C(2)	119.9(6)
O(2)-C(1)-C(2)	116.5(6)
C(65)-C(64)-O(67)	124.7(7)
C(65)-C(64)-C(63)	120.2(7)
O(67)-C(64)-C(63)	115.1(7)
C(36)-C(31)-C(32)	117.9(7)
C(36)-C(31)-P(1)	122.7(5)
C(32)-C(31)-P(1)	119.2(5)
C(62)-C(63)-C(64)	119.5(7)
C(62)-C(63)-H(63A)	120.2
C(64)-C(63)-H(63A)	120.2
C(13)-C(14)-C(15)	120.7(6)
C(13)-C(14)-H(14A)	119.7
C(15)-C(14)-H(14A)	119.7
C(63)-C(62)-C(61)	122.4(7)

C(63)-C(62)-H(62A)	118.8
C(61)-C(62)-H(62A)	118.8
C(26)-C(21)-C(22)	118.1(7)
C(26)-C(21)-P(1)	120.4(5)
C(22)-C(21)-P(1)	121.5(6)
C(51)-C(56)-C(55)	121.9(7)
C(51)-C(56)-H(56A)	119.0
C(55)-C(56)-H(56A)	119.0
C(12)-C(11)-C(16)	121.1(6)
C(12)-C(11)-P(1)	116.5(5)
C(16)-C(11)-P(1)	122.4(5)
C(14)-C(13)-C(12)	123.0(6)
C(14)-C(13)-H(13A)	118.5
C(12)-C(13)-H(13A)	118.5
C(15)-C(16)-C(11)	121.4(6)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.3
C(11)-C(16)-H(16A)	119.3
C(34)-C(35)-C(36)	120.2(8)
C(34)-C(35)-H(35A)	119.9
C(36)-C(35)-H(35A)	119.9
C(31)-C(32)-C(33)	121.2(7)
C(31)-C(32)-H(32A)	119.4
C(33)-C(32)-H(32A)	119.4
O(4)-C(3)-O(3)	125.0(5)
O(4)-C(3)-C(4)	117.9(6)
O(3)-C(3)-C(4)	117.1(6)
C(46)-C(41)-C(42)	121.5(6)
C(46)-C(41)-P(2)	121.9(5)
C(42)-C(41)-P(2)	116.6(4)
O(47)-C(44)-C(43)	120.8(6)
O(47)-C(44)-C(45)	118.7(6)
C(43)-C(44)-C(45)	120.5(6)
C(7)-O(7)-Rh(2)	126.8(5)
C(45)-C(46)-C(41)	120.4(6)
C(45)-C(46)-H(46A)	119.8
C(41)-C(46)-H(46A)	119.8
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(100)-O(47)-C(44)	118.3(13)
C(44)-C(43)-C(42)	121.7(6)
C(44)-C(43)-H(43A)	119.1
C(42)-C(43)-H(43A)	119.1
C(56)-C(51)-C(52)	116.4(6)
C(56)-C(51)-P(2)	124.0(5)
C(52)-C(51)-P(2)	119.4(5)
C(61)-C(66)-C(65)	121.6(6)
C(61)-C(66)-H(66A)	119.2
C(65)-C(66)-H(66A)	119.2
C(54)-C(53)-C(52)	120.6(8)
C(54)-C(53)-H(53A)	119.7
C(52)-C(53)-H(53A)	119.7
O(57)-C(57)-H(57A)	109.5
O(57)-C(57)-H(57B)	109.5
H(57A)-C(57)-H(57B)	109.5
O(57)-C(57)-H(57C)	109.5
H(57A)-C(57)-H(57C)	109.5
H(57B)-C(57)-H(57C)	109.5
C(64)-C(65)-C(66)	119.8(7)
C(64)-C(65)-H(65A)	120.1
C(66)-C(65)-H(65A)	120.1
C(46)-C(45)-C(44)	119.3(6)
C(46)-C(45)-H(45A)	120.4
C(44)-C(45)-H(45A)	120.4
C(53)-C(52)-C(51)	121.1(7)

C(53)-C(52)-H(52A)	119.5
C(51)-C(52)-H(52A)	119.5
C(54)-O(57)-C(57)	118.9(7)
C(55)-C(54)-C(53)	119.6(7)
C(55)-C(54)-O(57)	124.7(7)
C(53)-C(54)-O(57)	115.7(7)
C(31)-C(36)-C(35)	121.1(8)
C(31)-C(36)-H(36A)	119.4
C(35)-C(36)-H(36A)	119.4
C(64)-O(67)-C(67)	118.9(7)
C(7)-O(8)-H(8)	109.5
C(5)-O(6)-H(6A)	109.5
C(23)-C(22)-C(21)	119.9(8)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.1
C(21)-C(22)-H(22A)	120.1
C(16)-C(15)-C(14)	118.4(6)
C(16)-C(15)-H(15A)	120.8
C(14)-C(15)-H(15A)	120.8
C(34)-C(33)-C(32)	119.2(8)
C(34)-C(33)-H(33A)	120.4
C(32)-C(33)-H(33A)	120.4
C(21)-C(26)-C(25)	122.4(8)
C(21)-C(26)-H(26A)	118.8
C(25)-C(26)-H(26A)	118.8
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(7)
C(33)-C(34)-H(34A)	119.9
C(35)-C(34)-H(34A)	119.9
C(23)-C(24)-C(25)	119.7(8)
C(23)-C(24)-H(24A)	120.2
C(25)-C(24)-H(24A)	120.2
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
O(7)-C(7)-O(8)	124.5(7)
O(7)-C(7)-C(8)	123.2(8)
O(8)-C(7)-C(8)	112.2(8)
C(24)-C(23)-C(22)	121.2(8)
C(24)-C(23)-H(23A)	119.4
C(22)-C(23)-H(23A)	119.4
O(5)-C(5)-O(6)	122.9(8)
O(5)-C(5)-C(6)	125.1(9)
O(6)-C(5)-C(6)	111.8(8)
C(24)-C(25)-C(26)	118.7(9)
C(24)-C(25)-H(25A)	120.6
C(26)-C(25)-H(25A)	120.6
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
O(67)-C(67)-H(67A)	109.5
O(67)-C(67)-H(67B)	109.5
H(67A)-C(67)-H(67B)	109.5
O(67)-C(67)-H(67C)	109.5
H(67A)-C(67)-H(67C)	109.5
H(67B)-C(67)-H(67C)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(5)-C(6)-H(6D)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6D)	109.5
H(6C)-C(6)-H(6D)	109.5
O(47)-C(100)-H(10A)	109.5
O(47)-C(100)-H(10B)	109.5

H(10A)-C(100)-H(10B)	109.5
O(47)-C(100)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(100)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(100)-H(10C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	47(1)	37(1)	49(1)	-14(1)	-16(1)	5(1)
Rh(2)	43(1)	37(1)	48(1)	-14(1)	-12(1)	5(1)
P(2)	46(1)	37(1)	52(1)	-16(1)	-12(1)	5(1)
P(1)	51(1)	38(1)	53(1)	-15(1)	-18(1)	8(1)
C(42)	43(3)	47(3)	41(3)	-10(3)	-11(2)	6(3)
O(1)	54(3)	47(2)	62(3)	-17(2)	-15(2)	-4(2)
O(2)	56(3)	46(2)	54(3)	-9(2)	-9(2)	-4(2)
C(61)	52(4)	39(3)	56(4)	-11(3)	-12(3)	1(3)
C(12)	50(3)	44(3)	44(3)	-14(3)	-15(3)	6(3)
O(3)	55(3)	52(3)	57(3)	-14(2)	-20(2)	11(2)
O(4)	51(2)	52(3)	61(3)	-15(2)	-19(2)	12(2)
C(55)	98(6)	43(4)	102(6)	-25(4)	-46(5)	3(4)
O(5)	93(4)	55(3)	74(3)	-29(3)	-33(3)	0(3)
C(1)	42(3)	40(3)	67(4)	-8(3)	-13(3)	2(3)
C(64)	67(4)	46(4)	79(5)	-11(3)	-30(4)	13(3)
C(31)	60(4)	42(3)	57(4)	-12(3)	-14(3)	11(3)
C(63)	70(5)	46(4)	76(5)	-18(3)	-27(4)	19(3)
C(14)	69(4)	65(4)	58(4)	-23(3)	-28(3)	1(3)
C(62)	64(4)	46(4)	55(4)	-12(3)	-16(3)	10(3)
C(21)	62(4)	47(4)	53(4)	-14(3)	-22(3)	14(3)
C(56)	73(5)	45(4)	85(5)	-25(4)	-32(4)	9(3)
C(11)	54(4)	50(4)	52(4)	-18(3)	-19(3)	8(3)
C(13)	63(4)	49(4)	57(4)	-23(3)	-20(3)	4(3)
C(16)	64(4)	58(4)	68(4)	-28(3)	-29(4)	23(3)
C(35)	99(7)	76(6)	61(5)	3(4)	-3(4)	0(5)
C(32)	65(4)	40(3)	67(4)	-14(3)	-12(3)	8(3)
C(3)	42(3)	41(3)	73(4)	-11(3)	-26(3)	4(3)
C(41)	49(3)	41(3)	49(3)	-11(3)	-8(3)	7(3)
C(44)	55(4)	61(4)	61(4)	-26(3)	-7(3)	7(3)
O(7)	66(3)	58(3)	63(3)	-9(2)	-7(3)	10(2)
C(46)	55(4)	47(4)	65(4)	-16(3)	-9(3)	-3(3)
C(4)	69(5)	73(5)	86(5)	-32(4)	-40(4)	19(4)
O(47)	89(4)	70(4)	89(4)	-40(3)	15(3)	-2(3)
C(43)	54(4)	54(4)	59(4)	-21(3)	-13(3)	5(3)
C(51)	55(4)	38(3)	50(3)	-6(3)	-14(3)	1(3)
C(66)	61(4)	50(4)	59(4)	-9(3)	-7(3)	11(3)
C(53)	65(5)	74(5)	92(6)	-23(4)	-31(4)	-8(4)
C(57)	165(11)	77(6)	124(8)	-40(6)	-77(8)	-16(6)
C(65)	83(5)	63(5)	55(4)	-13(4)	-22(4)	10(4)
C(45)	45(4)	70(5)	60(4)	-9(4)	-2(3)	-1(3)
C(52)	54(4)	62(4)	80(5)	-25(4)	-21(4)	9(3)
O(57)	104(5)	86(4)	114(5)	-34(4)	-51(4)	-18(3)
C(54)	76(5)	55(4)	74(5)	-12(4)	-31(4)	-13(4)
C(36)	82(5)	64(5)	59(4)	-11(4)	-18(4)	6(4)
O(67)	111(5)	84(4)	96(4)	-22(3)	-59(4)	42(4)
O(8)	85(4)	99(5)	119(6)	-44(4)	10(4)	5(4)
O(6)	117(6)	139(6)	126(6)	-77(5)	-65(5)	32(5)
C(22)	70(5)	57(4)	86(5)	-30(4)	-9(4)	7(4)
C(15)	73(5)	80(5)	76(5)	-28(4)	-45(4)	14(4)

C(33)	80(5)	39(4)	91(6)	-24(4)	1(4)	-2(3)
C(26)	59(5)	71(5)	88(6)	-24(4)	-3(4)	4(4)
C(34)	93(6)	52(5)	87(6)	-4(4)	3(5)	-12(4)
C(24)	64(5)	93(7)	108(7)	-29(6)	-3(5)	29(5)
C(2)	59(5)	59(4)	100(6)	-12(4)	-6(4)	-11(4)
C(7)	89(6)	53(4)	67(5)	-20(4)	-17(4)	10(4)
C(23)	78(6)	60(5)	138(9)	-46(5)	1(6)	17(4)
C(5)	69(5)	82(6)	93(6)	-41(5)	-23(5)	10(4)
C(25)	60(5)	99(7)	125(8)	-37(6)	-8(5)	8(5)
C(8)	146(10)	91(7)	110(8)	-59(6)	12(7)	30(7)
C(67)	173(12)	148(11)	114(9)	-48(8)	-98(9)	83(9)
C(6)	142(11)	153(12)	198(14)	-119(11)	-82(10)	26(9)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(55A)	8347	7015	8368	91
H(63A)	3281	6553	7271	74
H(14A)	8496	3239	9762	73
H(62A)	4730	5425	7773	65
H(56A)	6944	6128	7838	77
H(13A)	6890	3721	9126	65
H(16A)	9305	547	8834	72
H(35A)	5303	-1654	10041	99
H(32A)	6043	-1160	7586	69
H(46A)	9439	4686	6136	67
H(4A)	2122	3731	6875	106
H(4B)	2361	2722	6452	106
H(4C)	3196	3796	6127	106
H(43A)	8707	1097	5959	66
H(66A)	6882	4836	5829	69
H(53A)	11154	4700	8043	88
H(57A)	11222	7686	8957	168
H(57B)	9638	7371	9158	168
H(57C)	10330	7962	8396	168
H(65A)	5348	5906	5326	79
H(45A)	10826	3867	5211	72
H(52A)	9730	3756	7561	76
H(36A)	6646	-219	9378	82
H(8)	2919	2556	9123	157
H(6A)	4893	1305	6076	174
H(22A)	8460	-1369	7287	85
H(15A)	9744	1644	9618	84
H(33A)	4740	-2634	8252	87
H(26A)	10262	1396	7410	89
H(34A)	4443	-2904	9478	99
H(24A)	12567	-970	6497	109
H(2A)	2303	-322	8526	112
H(2B)	1738	630	8972	112
H(2C)	2786	-202	9221	112
H(23A)	10589	-1987	6687	113
H(25A)	12412	762	6833	115
H(8A)	3149	5391	9579	180
H(8B)	2396	4507	10190	180
H(8C)	1702	4924	9566	180
H(67A)	2382	7453	5210	199
H(67B)	2933	6262	5217	199
H(67C)	3987	7235	4980	199
H(6B)	6363	-1517	5880	224
H(6C)	6151	-804	5192	224
H(6D)	4854	-1260	5790	224
H(10A)	10916	483	5285	406

H (10B)	11029	671	4461	406
H (10C)	9567	686	5005	406

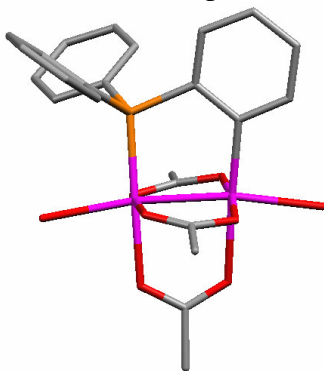
Tabla A24: Información estructural del compuesto 22/H₂O.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₄ Cl ₃ O ₈ P Rh ₂	
Formula weight	795.58	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.4610(2) Å,	alpha = 102.9640(13)
deg.	b = 12.3480(3) Å	beta = 100.2450(13)
deg.	c = 14.7960(4) Å	gamma = 109.8990(12)
deg.		
Volume	1521.73(6) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.736 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.444 mm ⁻¹	
F(000)	788	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.47 to 27.48 deg.	
Limiting indices	-12<=h<=12, -16<=k<=14, -19<=l<=19	
Reflections collected / unique	10574 / 6907 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 27.48	98.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6907 / 0 / 352	
Goodness-of-fit on F ²	1.097	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1182	
R indices (all data)	R1 = 0.0897, wR2 = 0.1526	
Largest diff. peak and hole	0.935 and -1.206 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	5166(2)	791(1)	2319(1)	31(1)
O(1)	8018(5)	2227(3)	4026(3)	37(1)
C(1)	8515(7)	3260(5)	3889(4)	37(1)
Rh(1)	5689(1)	1394(1)	3907(1)	29(1)
Cl(1)	6913(4)	6706(4)	2155(4)	157(2)
C(01)	7862(11)	5909(9)	2641(7)	79(3)
O(8)	3314(5)	2615(3)	4105(3)	36(1)
Rh(2)	5492(1)	3296(1)	3875(1)	29(1)
O(2)	7707(5)	3867(4)	3737(3)	38(1)
C(2)	10194(8)	3794(6)	3901(6)	54(2)
Cl(2)	9559(4)	6867(3)	3541(2)	104(1)
O(3)	6273(5)	2033(4)	5457(3)	40(1)
C(3)	6546(7)	3122(6)	5893(4)	37(1)
Cl(3)	8291(4)	4981(2)	1750(2)	107(1)
O(4)	6446(5)	3876(3)	5461(3)	38(1)
C(4)	6957(10)	3499(7)	6974(5)	57(2)
O(5)	6075(5)	-281(4)	4182(3)	47(1)
O(6)	5770(5)	5291(4)	4152(3)	41(1)
O(7)	3393(5)	778(4)	3949(3)	38(1)
C(7)	2763(7)	1526(5)	4125(4)	36(1)
C(8)	1280(8)	1123(6)	4424(5)	51(2)
C(11)	4405(7)	1740(5)	1804(4)	33(1)
C(12)	4539(7)	2806(5)	2463(4)	36(1)
C(13)	3914(8)	3537(6)	2073(5)	50(2)
C(14)	3255(9)	3249(7)	1098(5)	55(2)
C(15)	3128(9)	2191(6)	458(5)	52(2)
C(16)	3705(8)	1429(6)	813(5)	45(2)
C(21)	6919(7)	841(5)	1945(4)	37(1)
C(23)	8884(9)	1613(8)	1168(6)	64(2)
C(24)	9650(9)	938(8)	1472(6)	65(2)
C(25)	9054(8)	205(7)	2017(6)	57(2)
C(31)	3729(7)	-764(5)	1692(4)	36(1)
C(22)	7524(8)	1561(6)	1390(5)	49(2)
C(32)	4058(8)	-1659(6)	1144(5)	49(2)
C(33)	2919(10)	-2802(6)	691(6)	62(2)
C(34)	1412(9)	-3064(6)	771(5)	62(2)
C(35)	1069(9)	-2210(7)	1306(5)	59(2)
C(26)	7703(8)	177(6)	2268(5)	47(2)
C(36)	2210(8)	-1050(6)	1780(5)	50(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for shelxl.

P(1)-C(11)	1.803(6)
P(1)-C(21)	1.826(6)
P(1)-C(31)	1.835(6)
P(1)-Rh(1)	2.2075(15)
O(1)-C(1)	1.277(7)
O(1)-Rh(1)	2.045(4)
C(1)-O(2)	1.265(7)
C(1)-C(2)	1.494(8)
Rh(1)-O(7)	2.061(4)
Rh(1)-O(3)	2.151(4)
Rh(1)-O(5)	2.328(4)
Rh(1)-Rh(2)	2.4284(6)
Cl(1)-C(01)	1.727(9)

C(01)-C1(2)	1.729(11)
C(01)-C1(3)	1.745(10)
C(01)-H(01A)	0.9800
O(8)-C(7)	1.275(7)
O(8)-Rh(2)	2.065(4)
Rh(2)-C(12)	1.983(6)
Rh(2)-O(2)	2.035(4)
Rh(2)-O(4)	2.212(4)
Rh(2)-O(6)	2.318(4)
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
O(3)-C(3)	1.267(7)
C(3)-O(4)	1.259(7)
C(3)-C(4)	1.500(9)
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
O(7)-C(7)	1.264(7)
C(7)-C(8)	1.502(8)
C(8)-H(8A)	0.9600
C(8)-H(8B)	0.9600
C(8)-H(8C)	0.9600
C(11)-C(16)	1.402(8)
C(11)-C(12)	1.404(8)
C(12)-C(13)	1.405(8)
C(13)-C(14)	1.377(9)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.384(10)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.389(9)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.383(9)
C(21)-C(22)	1.393(8)
C(23)-C(22)	1.368(10)
C(23)-C(24)	1.372(11)
C(23)-H(23A)	0.9300
C(24)-C(25)	1.389(10)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(25)-C(26)	1.384(9)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(31)-C(32)	1.378(9)
C(31)-C(36)	1.397(9)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(32)-C(33)	1.373(10)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(33)-C(34)	1.384(11)
C(33)-H(33A)	0.9300
C(34)-C(35)	1.339(11)
C(34)-H(34A)	0.9300
C(35)-C(36)	1.392(9)
C(35)-H(35A)	0.9300
C(26)-H(26A)	0.9300
C(36)-H(36A)	0.9300
C(11)-P(1)-C(21)	108.3(3)
C(11)-P(1)-C(31)	105.4(3)
C(21)-P(1)-C(31)	104.4(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	110.8(2)
C(21)-P(1)-Rh(1)	111.1(2)
C(31)-P(1)-Rh(1)	116.34(18)
C(1)-O(1)-Rh(1)	118.6(4)
O(2)-C(1)-O(1)	125.8(5)
O(2)-C(1)-C(2)	117.1(5)
O(1)-C(1)-C(2)	117.1(5)
O(1)-Rh(1)-O(7)	171.53(16)
O(1)-Rh(1)-O(3)	87.78(16)

O(7)-Rh(1)-O(3)	85.75(17)
O(1)-Rh(1)-P(1)	90.37(12)
O(7)-Rh(1)-P(1)	96.02(13)
O(3)-Rh(1)-P(1)	177.98(12)
O(1)-Rh(1)-O(5)	90.12(15)
O(7)-Rh(1)-O(5)	94.52(15)
O(3)-Rh(1)-O(5)	83.15(15)
P(1)-Rh(1)-O(5)	97.66(12)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	87.21(11)
O(7)-Rh(1)-Rh(2)	87.18(11)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	88.59(10)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	90.52(4)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	171.42(12)
Cl(1)-C(01)-Cl(2)	111.5(6)
Cl(1)-C(01)-Cl(3)	111.0(6)
Cl(2)-C(01)-Cl(3)	109.9(5)
Cl(1)-C(01)-H(01A)	108.1
Cl(2)-C(01)-H(01A)	108.1
Cl(3)-C(01)-H(01A)	108.1
C(7)-O(8)-Rh(2)	118.9(4)
C(12)-Rh(2)-O(2)	92.8(2)
C(12)-Rh(2)-O(8)	91.2(2)
O(2)-Rh(2)-O(8)	173.88(15)
C(12)-Rh(2)-O(4)	176.7(2)
O(2)-Rh(2)-O(4)	89.85(16)
O(8)-Rh(2)-O(4)	86.33(16)
C(12)-Rh(2)-O(6)	95.00(19)
O(2)-Rh(2)-O(6)	86.47(15)
O(8)-Rh(2)-O(6)	97.80(15)
O(4)-Rh(2)-O(6)	83.25(14)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.52(17)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.33(11)
O(8)-Rh(2)-Rh(1)	87.62(11)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	85.51(10)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	167.16(11)
C(1)-O(2)-Rh(2)	119.1(3)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(3)-O(3)-Rh(1)	120.5(4)
O(4)-C(3)-O(3)	123.3(5)
O(4)-C(3)-C(4)	119.5(6)
O(3)-C(3)-C(4)	117.2(5)
C(3)-O(4)-Rh(2)	120.8(4)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(7)-O(7)-Rh(1)	119.3(4)
O(7)-C(7)-O(8)	125.4(5)
O(7)-C(7)-C(8)	117.6(5)
O(8)-C(7)-C(8)	116.9(5)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(16)-C(11)-C(12)	122.0(5)
C(16)-C(11)-P(1)	122.5(5)
C(12)-C(11)-P(1)	115.5(4)
C(11)-C(12)-C(13)	116.0(5)
C(11)-C(12)-Rh(2)	124.3(4)

C(13)-C(12)-Rh(2)	119.7(5)
C(14)-C(13)-C(12)	122.2(6)
C(14)-C(13)-H(13A)	118.9
C(12)-C(13)-H(13A)	118.9
C(13)-C(14)-C(15)	120.9(6)
C(13)-C(14)-H(14A)	119.5
C(15)-C(14)-H(14A)	119.5
C(14)-C(15)-C(16)	118.9(6)
C(14)-C(15)-H(15A)	120.6
C(16)-C(15)-H(15A)	120.6
C(15)-C(16)-C(11)	119.9(6)
C(15)-C(16)-H(16A)	120.0
C(11)-C(16)-H(16A)	120.0
C(26)-C(21)-C(22)	119.5(6)
C(26)-C(21)-P(1)	118.0(4)
C(22)-C(21)-P(1)	122.5(5)
C(22)-C(23)-C(24)	120.5(7)
C(22)-C(23)-H(23A)	119.8
C(24)-C(23)-H(23A)	119.8
C(23)-C(24)-C(25)	120.0(7)
C(23)-C(24)-H(24A)	120.0
C(25)-C(24)-H(24A)	120.0
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(7)
C(26)-C(25)-H(25A)	120.1
C(24)-C(25)-H(25A)	120.1
C(32)-C(31)-C(36)	118.3(6)
C(32)-C(31)-P(1)	124.1(5)
C(36)-C(31)-P(1)	117.6(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.2(7)
C(23)-C(22)-H(22A)	119.9
C(21)-C(22)-H(22A)	119.9
C(33)-C(32)-C(31)	120.9(7)
C(33)-C(32)-H(32A)	119.6
C(31)-C(32)-H(32A)	119.6
C(32)-C(33)-C(34)	120.1(7)
C(32)-C(33)-H(33A)	120.0
C(34)-C(33)-H(33A)	120.0
C(35)-C(34)-C(33)	120.0(7)
C(35)-C(34)-H(34A)	120.0
C(33)-C(34)-H(34A)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	120.8(7)
C(34)-C(35)-H(35A)	119.6
C(36)-C(35)-H(35A)	119.6
C(21)-C(26)-C(25)	120.0(6)
C(21)-C(26)-H(26A)	120.0
C(25)-C(26)-H(26A)	120.0
C(35)-C(36)-C(31)	119.8(7)
C(35)-C(36)-H(36A)	120.1
C(31)-C(36)-H(36A)	120.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	32(1)	31(1)	33(1)	10(1)	13(1)	13(1)
O(1)	35(2)	36(2)	43(2)	16(2)	12(2)	16(2)
C(1)	35(3)	35(3)	38(3)	9(3)	11(3)	9(3)
Rh(1)	33(1)	26(1)	32(1)	11(1)	13(1)	12(1)
Cl(1)	121(3)	174(3)	250(5)	151(4)	76(3)	80(3)
C(01)	80(6)	88(6)	97(7)	54(6)	51(6)	39(5)

O(8)	34(2)	35(2)	46(2)	15(2)	14(2)	18(2)
Rh(2)	33(1)	26(1)	33(1)	11(1)	12(1)	13(1)
O(2)	35(2)	33(2)	48(2)	16(2)	15(2)	12(2)
C(2)	36(4)	51(4)	73(5)	22(4)	17(4)	10(3)
Cl(2)	106(2)	86(2)	97(2)	1(2)	36(2)	25(2)
O(3)	54(3)	32(2)	36(2)	12(2)	15(2)	18(2)
C(3)	28(3)	44(4)	37(3)	12(3)	10(3)	13(3)
Cl(3)	131(2)	87(2)	75(2)	8(1)	44(2)	14(2)
O(4)	46(2)	34(2)	34(2)	12(2)	11(2)	15(2)
C(4)	85(6)	60(4)	34(4)	14(3)	12(4)	38(4)
O(5)	63(3)	42(2)	55(3)	26(2)	26(2)	30(2)
O(6)	52(3)	33(2)	43(2)	11(2)	21(2)	20(2)
O(7)	36(2)	35(2)	48(2)	18(2)	20(2)	14(2)
C(7)	36(3)	43(3)	32(3)	15(3)	11(3)	16(3)
C(8)	42(4)	52(4)	63(5)	22(4)	22(4)	16(3)
C(11)	35(3)	32(3)	35(3)	11(3)	12(3)	14(2)
C(12)	35(3)	35(3)	41(3)	18(3)	14(3)	10(3)
C(13)	67(5)	40(4)	44(4)	11(3)	8(4)	29(3)
C(14)	62(5)	54(4)	49(4)	16(4)	4(4)	28(4)
C(15)	62(5)	62(4)	34(3)	18(3)	7(3)	27(4)
C(16)	51(4)	51(4)	35(3)	9(3)	15(3)	23(3)
C(21)	35(3)	38(3)	37(3)	10(3)	15(3)	13(3)
C(23)	53(5)	83(6)	65(5)	38(5)	32(4)	20(4)
C(24)	40(4)	98(6)	63(5)	25(5)	26(4)	28(4)
C(25)	48(4)	72(5)	62(5)	15(4)	20(4)	37(4)
C(31)	36(3)	35(3)	36(3)	11(3)	9(3)	12(3)
C(22)	48(4)	64(4)	42(4)	19(3)	23(3)	24(3)
C(32)	49(4)	50(4)	46(4)	10(3)	16(3)	21(3)
C(33)	87(6)	37(4)	52(4)	1(3)	18(4)	22(4)
C(34)	67(5)	35(4)	49(4)	4(3)	3(4)	-7(4)
C(35)	43(4)	53(4)	57(5)	9(4)	7(4)	2(3)
C(26)	44(4)	54(4)	49(4)	18(3)	19(3)	24(3)
C(36)	41(4)	45(4)	57(4)	10(3)	15(3)	11(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(01A)	7161	5391	2927	94
H(2A)	10427	4565	3789	82
H(2B)	10387	3261	3403	82
H(2C)	10846	3900	4517	82
H(4A)	7132	4336	7218	86
H(4B)	7889	3388	7222	86
H(4C)	6113	3014	7173	86
H(8A)	975	292	4406	77
H(8B)	467	1205	3989	77
H(8C)	1451	1616	5068	77
H(13A)	3946	4238	2487	60
H(14A)	2890	3773	866	66
H(15A)	2665	1994	-199	63
H(16A)	3627	713	393	54
H(23A)	9293	2108	809	77
H(24A)	10568	971	1312	78
H(25A)	9560	-264	2213	69
H(22A)	7002	2009	1170	59
H(32A)	5065	-1488	1080	58
H(33A)	3160	-3401	330	75
H(34A)	636	-3834	454	74
H(35A)	56	-2395	1362	70
H(26A)	7323	-288	2654	56
H(36A)	1961	-466	2155	60

Tabla A25: Información estructural del compuesto 22/py.

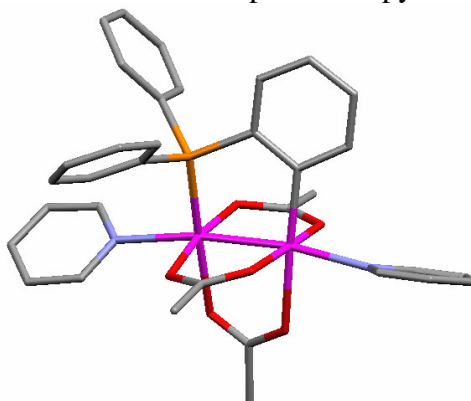


Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl
Empirical formula	C ₃₉ H ₃₈ N ₃ O ₆ P Rh ₂
Formula weight	881.51
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 9.9290(4) Å alpha = 113.4210(19) deg. b = 14.0820(5) Å beta = 95.9950(14) deg. c = 15.8870(6) Å gamma = 108.0590(17) deg.
Volume	1870.75(12) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.565 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.975 mm ⁻¹
F(000)	892
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.66 to 27.51 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	12031 / 8227 [R(int) = 0.0319]
Completeness to theta = 27.51	95.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8227 / 0 / 460
Goodness-of-fit on F ²	1.166
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1073
R indices (all data)	R1 = 0.0755, wR2 = 0.1298
Largest diff. peak and hole	0.850 and -0.890 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(2)	7599(1)	4718(1)	7346(1)	35(1)
Rh(1)	10168(1)	5649(1)	7385(1)	37(1)
P(1)	10248(1)	7224(1)	8524(1)	41(1)
O(2)	7063(3)	5456(3)	6545(2)	42(1)
C(12)	7616(5)	5911(4)	8576(3)	41(1)
O(1)	9362(3)	6027(2)	6374(2)	41(1)
O(3)	9962(3)	4114(3)	6255(2)	47(1)
O(5)	10729(3)	5036(3)	8280(2)	49(1)
N(2)	5272(4)	3690(3)	7104(3)	38(1)
O(6)	8367(3)	3988(3)	8076(2)	47(1)
O(4)	7530(3)	3363(3)	6015(2)	47(1)
N(1)	12481(4)	6274(3)	7210(3)	46(1)
C(1)	8013(5)	5867(4)	6189(3)	41(1)
C(44)	13957(6)	6761(5)	6247(4)	64(2)
C(5)	9736(5)	4293(4)	8380(3)	47(1)
C(36)	12413(7)	7496(6)	9957(4)	73(2)
C(11)	8717(5)	6984(4)	9041(3)	42(1)
C(55)	4210(5)	3978(4)	6859(3)	45(1)
C(32)	12596(6)	9194(5)	9938(4)	76(2)
C(41)	13675(5)	6605(4)	7866(4)	51(1)
C(21)	10222(5)	8260(4)	8109(3)	49(1)
C(31)	11886(5)	8039(4)	9548(3)	52(1)
C(35)	13612(8)	8068(7)	10743(5)	95(2)
C(3)	8699(5)	3345(4)	5803(3)	44(1)
C(14)	6460(6)	6540(5)	9866(4)	61(1)
C(34)	14292(8)	9196(8)	11107(5)	106(3)
C(16)	8681(6)	7813(4)	9885(4)	56(1)
C(15)	7540(6)	7610(5)	10295(4)	64(2)
C(6)	10248(6)	3730(5)	8899(4)	70(2)
C(26)	11296(6)	8596(4)	7679(4)	62(1)
C(42)	15062(5)	7051(5)	7772(4)	59(1)
C(4)	8655(6)	2335(4)	4946(4)	64(1)
C(2)	7557(6)	6248(5)	5485(4)	55(1)
C(54)	2774(5)	3450(5)	6817(4)	60(1)
C(51)	4921(5)	2832(4)	7305(4)	55(1)
C(13)	6498(5)	5721(4)	9045(3)	51(1)
C(33)	13782(8)	9759(6)	10717(5)	97(2)
C(52)	3508(6)	2253(5)	7283(5)	71(2)
C(43)	15202(5)	7151(5)	6957(4)	61(1)
C(25)	11332(8)	9380(5)	7373(4)	76(2)
C(22)	9173(6)	8745(4)	8227(4)	60(1)
C(65)	8414(10)	10739(9)	6235(9)	107(3)
C(53)	2413(6)	2577(5)	7025(5)	73(2)
C(24)	10330(8)	9858(5)	7484(5)	78(2)
C(45)	12605(5)	6323(4)	6402(4)	54(1)
C(23)	9230(7)	9530(5)	7901(5)	80(2)
C(64)	7404(15)	10962(7)	6524(7)	127(4)
C(62)	5697(13)	9177(11)	5614(12)	165(5)
C(61)	6694(17)	8887(8)	5287(7)	126(4)
C(63)	6023(16)	10220(12)	6212(11)	181(6)
N(3)	8139(15)	9724(16)	5587(9)	183(5)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for shelxl.

Rh(2)-C(12)	2.001(5)
Rh(2)-O(6)	2.057(3)
Rh(2)-O(2)	2.058(3)
Rh(2)-O(4)	2.191(3)
Rh(2)-N(2)	2.209(3)
Rh(2)-Rh(1)	2.4610(4)
Rh(1)-O(5)	2.045(3)
Rh(1)-O(1)	2.045(3)
Rh(1)-O(3)	2.121(3)
Rh(1)-P(1)	2.2069(13)
Rh(1)-N(1)	2.280(4)
P(1)-C(11)	1.806(5)
P(1)-C(21)	1.830(5)
P(1)-C(31)	1.848(5)
O(2)-C(1)	1.255(5)
C(12)-C(11)	1.395(6)
C(12)-C(13)	1.417(6)
O(1)-C(1)	1.269(5)
O(3)-C(3)	1.270(5)
O(5)-C(5)	1.271(6)
N(2)-C(55)	1.317(5)
N(2)-C(51)	1.323(6)
O(6)-C(5)	1.266(5)
O(4)-C(3)	1.247(5)
N(1)-C(41)	1.312(6)
N(1)-C(45)	1.328(6)
C(1)-C(2)	1.505(6)
C(44)-C(43)	1.378(8)
C(44)-C(45)	1.386(7)
C(44)-H(44A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.499(6)
C(36)-C(31)	1.361(8)
C(36)-C(35)	1.386(8)
C(36)-H(36A)	0.9300
C(11)-C(16)	1.397(7)
C(55)-C(54)	1.369(7)
C(55)-H(55A)	0.9300
C(32)-C(33)	1.372(9)
C(32)-C(31)	1.387(7)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(41)-C(42)	1.376(7)
C(41)-H(41A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.387(7)
C(21)-C(22)	1.402(7)
C(35)-C(34)	1.356(10)
C(35)-H(35A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.512(7)
C(14)-C(13)	1.369(7)
C(14)-C(15)	1.383(8)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(34)-C(33)	1.358(11)
C(34)-H(34A)	0.9300
C(16)-C(15)	1.375(7)
C(16)-H(16A)	0.9300
C(15)-H(15A)	0.9300
C(6)-H(6A)	0.9600
C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600
C(26)-C(25)	1.365(8)
C(26)-H(26A)	0.9300
C(42)-C(43)	1.373(8)
C(42)-H(42A)	0.9300
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
C(2)-H(2A)	0.9600

C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
C(54)-C(53)	1.351(8)
C(54)-H(54A)	0.9300
C(51)-C(52)	1.376(7)
C(51)-H(51A)	0.9300
C(13)-H(13A)	0.9300
C(33)-H(33A)	0.9300
C(52)-C(53)	1.385(8)
C(52)-H(52A)	0.9300
C(43)-H(43A)	0.9300
C(25)-C(24)	1.354(9)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(22)-C(23)	1.384(8)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(65)-C(64)	1.222(13)
C(65)-N(3)	1.306(14)
C(65)-H(65)	0.9300
C(53)-H(53A)	0.9300
C(24)-C(23)	1.388(9)
C(24)-H(24A)	0.9300
C(45)-H(45A)	0.9300
C(23)-H(23A)	0.9300
C(64)-C(63)	1.332(15)
C(64)-H(64A)	0.9300
C(62)-C(61)	1.267(15)
C(62)-C(63)	1.303(15)
C(62)-H(62A)	0.9300
C(61)-N(3)	1.428(15)
C(61)-H(61A)	0.9300
C(63)-H(63A)	0.9300
C(12)-Rh(2)-O(6)	89.67(15)
C(12)-Rh(2)-O(2)	94.53(15)
O(6)-Rh(2)-O(2)	172.57(12)
C(12)-Rh(2)-O(4)	177.77(15)
O(6)-Rh(2)-O(4)	89.00(13)
O(2)-Rh(2)-O(4)	86.98(12)
C(12)-Rh(2)-N(2)	92.05(16)
O(6)-Rh(2)-N(2)	93.68(12)
O(2)-Rh(2)-N(2)	92.30(12)
O(4)-Rh(2)-N(2)	86.25(13)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.42(13)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	86.84(9)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.60(8)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	85.29(8)
N(2)-Rh(2)-Rh(1)	171.51(10)
O(5)-Rh(1)-O(1)	171.38(12)
O(5)-Rh(1)-O(3)	86.60(13)
O(1)-Rh(1)-O(3)	87.21(12)
O(5)-Rh(1)-P(1)	95.22(10)
O(1)-Rh(1)-P(1)	90.68(9)
O(3)-Rh(1)-P(1)	176.65(9)
O(5)-Rh(1)-N(1)	94.08(13)
O(1)-Rh(1)-N(1)	91.20(12)
O(3)-Rh(1)-N(1)	83.65(14)
P(1)-Rh(1)-N(1)	99.01(11)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	86.96(9)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	86.81(8)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	87.75(8)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	89.54(3)
N(1)-Rh(1)-Rh(2)	171.25(11)
C(11)-P(1)-C(21)	107.2(2)
C(11)-P(1)-C(31)	104.7(2)
C(21)-P(1)-C(31)	101.8(2)
C(11)-P(1)-Rh(1)	111.62(16)
C(21)-P(1)-Rh(1)	112.84(16)

C(31)-P(1)-Rh(1)	117.64(18)
C(1)-O(2)-Rh(2)	118.5(3)
C(11)-C(12)-C(13)	114.7(4)
C(11)-C(12)-Rh(2)	123.3(3)
C(13)-C(12)-Rh(2)	122.0(3)
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.0(3)
C(3)-O(3)-Rh(1)	119.8(3)
C(5)-O(5)-Rh(1)	119.4(3)
C(55)-N(2)-C(51)	117.9(4)
C(55)-N(2)-Rh(2)	121.4(3)
C(51)-N(2)-Rh(2)	120.2(3)
C(5)-O(6)-Rh(2)	119.5(3)
C(3)-O(4)-Rh(2)	119.5(3)
C(41)-N(1)-C(45)	119.1(4)
C(41)-N(1)-Rh(1)	123.7(3)
C(45)-N(1)-Rh(1)	117.2(3)
O(2)-C(1)-O(1)	126.8(4)
O(2)-C(1)-C(2)	118.5(4)
O(1)-C(1)-C(2)	114.7(4)
C(43)-C(44)-C(45)	118.3(5)
C(43)-C(44)-H(44A)	120.8
C(45)-C(44)-H(44A)	120.8
O(6)-C(5)-O(5)	125.8(4)
O(6)-C(5)-C(6)	117.7(4)
O(5)-C(5)-C(6)	116.5(4)
C(31)-C(36)-C(35)	121.8(6)
C(31)-C(36)-H(36A)	119.1
C(35)-C(36)-H(36A)	119.1
C(12)-C(11)-C(16)	122.1(4)
C(12)-C(11)-P(1)	116.2(3)
C(16)-C(11)-P(1)	121.6(4)
N(2)-C(55)-C(54)	123.5(4)
N(2)-C(55)-H(55A)	118.2
C(54)-C(55)-H(55A)	118.2
C(33)-C(32)-C(31)	120.3(7)
C(33)-C(32)-H(32A)	119.9
C(31)-C(32)-H(32A)	119.9
N(1)-C(41)-C(42)	122.8(5)
N(1)-C(41)-H(41A)	118.6
C(42)-C(41)-H(41A)	118.6
C(26)-C(21)-C(22)	118.7(5)
C(26)-C(21)-P(1)	118.9(4)
C(22)-C(21)-P(1)	122.4(4)
C(36)-C(31)-C(32)	117.9(5)
C(36)-C(31)-P(1)	119.2(4)
C(32)-C(31)-P(1)	122.9(4)
C(34)-C(35)-C(36)	119.2(7)
C(34)-C(35)-H(35A)	120.4
C(36)-C(35)-H(35A)	120.4
O(4)-C(3)-O(3)	125.3(4)
O(4)-C(3)-C(4)	119.0(4)
O(3)-C(3)-C(4)	115.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	121.3(5)
C(13)-C(14)-H(14A)	119.4
C(15)-C(14)-H(14A)	119.4
C(35)-C(34)-C(33)	120.2(7)
C(35)-C(34)-H(34A)	119.9
C(33)-C(34)-H(34A)	119.9
C(15)-C(16)-C(11)	121.3(5)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.3
C(11)-C(16)-H(16A)	119.3
C(16)-C(15)-C(14)	117.6(5)
C(16)-C(15)-H(15A)	121.2
C(14)-C(15)-H(15A)	121.2
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5

C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(25)-C(26)-C(21)	120.8(6)
C(25)-C(26)-H(26A)	119.6
C(21)-C(26)-H(26A)	119.6
C(43)-C(42)-C(41)	118.6(5)
C(43)-C(42)-H(42A)	120.7
C(41)-C(42)-H(42A)	120.7
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(53)-C(54)-C(55)	118.7(5)
C(53)-C(54)-H(54A)	120.6
C(55)-C(54)-H(54A)	120.6
N(2)-C(51)-C(52)	122.6(5)
N(2)-C(51)-H(51A)	118.7
C(52)-C(51)-H(51A)	118.7
C(14)-C(13)-C(12)	122.8(5)
C(14)-C(13)-H(13A)	118.6
C(12)-C(13)-H(13A)	118.6
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(7)
C(34)-C(33)-H(33A)	119.7
C(32)-C(33)-H(33A)	119.7
C(51)-C(52)-C(53)	118.2(5)
C(51)-C(52)-H(52A)	120.9
C(53)-C(52)-H(52A)	120.9
C(42)-C(43)-C(44)	119.1(5)
C(42)-C(43)-H(43A)	120.5
C(44)-C(43)-H(43A)	120.5
C(24)-C(25)-C(26)	121.2(6)
C(24)-C(25)-H(25A)	119.4
C(26)-C(25)-H(25A)	119.4
C(23)-C(22)-C(21)	119.2(6)
C(23)-C(22)-H(22A)	120.4
C(21)-C(22)-H(22A)	120.4
C(64)-C(65)-N(3)	118.9(10)
C(64)-C(65)-H(65)	120.5
N(3)-C(65)-H(65)	120.6
C(54)-C(53)-C(52)	119.0(5)
C(54)-C(53)-H(53A)	120.5
C(52)-C(53)-H(53A)	120.5
C(25)-C(24)-C(23)	119.4(6)
C(25)-C(24)-H(24A)	120.3
C(23)-C(24)-H(24A)	120.3
N(1)-C(45)-C(44)	122.1(5)
N(1)-C(45)-H(45A)	119.0
C(44)-C(45)-H(45A)	119.0
C(22)-C(23)-C(24)	120.7(6)
C(22)-C(23)-H(23A)	119.6
C(24)-C(23)-H(23A)	119.6
C(65)-C(64)-C(63)	123.3(10)
C(65)-C(64)-H(64A)	118.4
C(63)-C(64)-H(64A)	118.3
C(61)-C(62)-C(63)	119.2(11)
C(61)-C(62)-H(62A)	120.4
C(63)-C(62)-H(62A)	120.4
C(62)-C(61)-N(3)	118.4(11)

C(62)-C(61)-H(61A)	120.8
N(3)-C(61)-H(61A)	120.8
C(62)-C(63)-C(64)	120.6(11)
C(62)-C(63)-H(63A)	119.7
C(64)-C(63)-H(63A)	119.7
C(65)-N(3)-C(61)	119.3(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(2)	27(1)	39(1)	39(1)	19(1)	9(1)	11(1)
Rh(1)	27(1)	41(1)	41(1)	19(1)	10(1)	12(1)
P(1)	34(1)	41(1)	41(1)	16(1)	9(1)	9(1)
O(2)	33(2)	55(2)	48(2)	30(2)	17(1)	19(1)
C(12)	36(2)	48(3)	40(3)	19(2)	11(2)	19(2)
O(1)	34(2)	50(2)	45(2)	26(2)	14(1)	16(1)
O(3)	35(2)	48(2)	51(2)	15(2)	11(2)	18(2)
O(5)	31(2)	58(2)	57(2)	30(2)	6(2)	15(2)
N(2)	31(2)	39(2)	45(2)	21(2)	7(2)	12(2)
O(6)	39(2)	54(2)	54(2)	31(2)	11(2)	17(2)
O(4)	36(2)	49(2)	47(2)	13(2)	13(2)	14(1)
N(1)	32(2)	59(2)	58(3)	33(2)	16(2)	20(2)
C(1)	40(3)	42(2)	43(3)	20(2)	14(2)	19(2)
C(44)	53(3)	81(4)	69(4)	42(3)	30(3)	25(3)
C(5)	41(3)	55(3)	45(3)	23(2)	6(2)	21(2)
C(36)	66(4)	82(4)	50(3)	26(3)	-2(3)	13(3)
C(11)	36(2)	46(3)	41(3)	17(2)	12(2)	15(2)
C(55)	38(2)	46(3)	53(3)	25(2)	13(2)	17(2)
C(32)	58(4)	62(4)	70(4)	14(3)	0(3)	3(3)
C(41)	37(3)	58(3)	52(3)	23(3)	8(2)	15(2)
C(21)	52(3)	33(2)	44(3)	12(2)	4(2)	6(2)
C(31)	36(3)	58(3)	40(3)	11(2)	7(2)	7(2)
C(35)	89(5)	119(6)	56(4)	33(4)	-6(4)	29(5)
C(3)	47(3)	43(3)	43(3)	20(2)	12(2)	19(2)
C(14)	50(3)	77(4)	51(3)	23(3)	25(3)	21(3)
C(34)	60(4)	128(7)	66(5)	14(5)	-8(4)	4(5)
C(16)	50(3)	52(3)	47(3)	10(2)	13(2)	15(2)
C(15)	61(3)	69(4)	50(3)	11(3)	24(3)	29(3)
C(6)	55(3)	96(4)	81(4)	60(4)	12(3)	34(3)
C(26)	78(4)	47(3)	61(3)	22(3)	34(3)	20(3)
C(42)	34(3)	67(3)	73(4)	29(3)	13(3)	19(2)
C(4)	60(3)	55(3)	62(3)	12(3)	20(3)	23(3)
C(2)	52(3)	72(4)	56(3)	41(3)	18(3)	27(3)
C(54)	30(3)	70(3)	76(4)	30(3)	9(3)	21(2)
C(51)	44(3)	55(3)	76(4)	39(3)	14(3)	19(2)
C(13)	46(3)	54(3)	45(3)	18(2)	17(2)	15(2)
C(33)	73(5)	72(5)	76(5)	3(4)	-7(4)	-11(4)
C(52)	54(3)	68(4)	107(5)	61(4)	22(3)	15(3)
C(43)	35(3)	70(4)	75(4)	33(3)	21(3)	14(2)
C(25)	109(5)	40(3)	63(4)	21(3)	33(4)	11(3)
C(22)	52(3)	53(3)	67(4)	27(3)	6(3)	15(2)
C(65)	64(5)	90(6)	142(9)	50(6)	-5(6)	10(5)
C(53)	43(3)	77(4)	100(5)	45(4)	31(3)	12(3)
C(24)	98(5)	50(3)	72(4)	33(3)	4(4)	10(3)
C(45)	37(3)	61(3)	63(3)	29(3)	15(2)	18(2)
C(23)	67(4)	64(4)	99(5)	40(4)	-8(4)	19(3)
C(64)	129(8)	70(5)	136(8)	13(5)	-20(7)	43(6)

C(62) 107(8) 107(9) 269(18) 91(11) 59(10) 17(7)
 C(61) 157(10) 81(6) 93(7) 12(5) -27(7) 42(7)
 C(63) 151(12) 131(10) 246(16) 48(11) 107(11) 71(9)
 N(3) 174(11) 298(17) 139(9) 115(11) 53(8) 144(12)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(44A)	14023	6792	5678	77
H(36A)	11958	6720	9701	87
H(55A)	4448	4573	6707	54
H(32A)	12266	9588	9670	91
H(41A)	13580	6536	8417	61
H(35A)	13946	7682	11018	115
H(14A)	5693	6375	10140	74
H(34A)	15110	9586	11626	128
H(16A)	9443	8515	10175	67
H(15A)	7496	8172	10841	77
H(6A)	9413	3189	8933	104
H(6B)	10825	4282	9529	104
H(6C)	10833	3360	8566	104
H(26A)	12001	8282	7598	75
H(42A)	15887	7280	8251	71
H(4A)	7660	1803	4654	95
H(4B)	9241	1994	5142	95
H(4C)	9036	2568	4498	95
H(2A)	6527	6099	5386	82
H(2B)	7751	5850	4894	82
H(2C)	8101	7038	5728	82
H(54A)	2060	3688	6647	72
H(51A)	5659	2612	7467	66
H(13A)	5759	5009	8785	61
H(33A)	14241	10535	10980	116
H(52A)	3293	1661	7437	85
H(43A)	16125	7476	6885	74
H(25A)	12058	9589	7083	91
H(22A)	8449	8542	8520	72
H(65)	9363	11283	6471	129
H(53A)	1444	2198	6996	88
H(24A)	10379	10402	7283	93
H(45A)	11758	6054	5926	64
H(23A)	8523	9841	7961	96
H(64A)	7609	11686	6986	152
H(62A)	4744	8651	5429	198
H(61A)	6489	8146	4862	151
H(63A)	5286	10449	6423	217

Tabla A26: Información estructural del compuesto 23/AcOH.

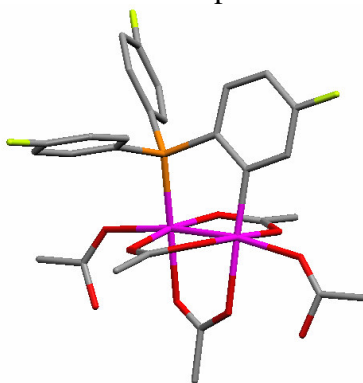


Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₀ F ₃ O ₁₁ P Rh ₂
Formula weight	836.31
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.9860(2) Å alpha = 90 deg. b = 12.5210(3) Å beta = 109.2920(8) deg. c = 28.1980(8) Å gamma = 90 deg.
Volume	3327.75(14) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.669 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.111 mm ⁻¹
F(000)	1672
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.53 to 25.66 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 14, -34 ≤ l ≤ 34
Reflections collected / unique	9954 / 5785 [R(int) = 0.0339]
Completeness to theta = 25.66	91.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5785 / 0 / 418
Goodness-of-fit on F ²	1.199
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1275
R indices (all data)	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1554
Largest diff. peak and hole	1.254 and -0.948 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	3814(1)	3370(1)	1509(1)	35(1)
O(1)	5172(5)	3287(4)	1057(2)	50(1)
C(1)	4661(8)	3152(6)	586(3)	53(2)
F(1)	-2700(6)	892(5)	984(2)	113(2)
O(01)	4272(12)	9733(14)	238(3)	206(7)
Rh(2)	1915(1)	2635(1)	801(1)	38(1)
F(2)	500(5)	8021(3)	1834(2)	77(1)
O(2)	3380(5)	2889(4)	374(2)	57(1)
C(2)	5616(10)	3357(8)	282(3)	83(3)
P(1)	2344(2)	3508(1)	1940(1)	34(1)
O(3)	4368(5)	1823(3)	1725(2)	43(1)
F(3)	4341(6)	2131(5)	4067(2)	92(2)
C(3)	3761(8)	1050(6)	1427(3)	52(2)
O(4)	2756(5)	1172(3)	1016(2)	48(1)
C(4)	4334(10)	-42(6)	1564(3)	77(3)
O(5)	5823(5)	4119(4)	2131(2)	58(1)
C(5)	6880(8)	4508(5)	2081(3)	52(2)
C(6)	7973(8)	5086(7)	2482(3)	67(2)
O(6)	7157(7)	4479(5)	1659(2)	81(2)
O(7)	442(5)	1877(4)	89(2)	57(1)
C(7)	561(9)	1679(6)	-315(3)	59(2)
O(8)	1622(7)	2021(6)	-452(2)	88(2)
C(8)	-493(11)	1039(7)	-709(3)	86(3)
O(9)	3228(5)	4840(3)	1182(2)	44(1)
C(9)	2103(7)	4908(5)	809(2)	43(2)
O(10)	1257(5)	4162(4)	609(2)	51(1)
C(10)	1737(9)	6004(6)	584(3)	69(2)
C(11)	784(7)	2704(5)	1663(2)	37(1)
C(12)	576(7)	2360(5)	1173(2)	41(2)
C(13)	-651(8)	1750(6)	944(3)	56(2)
C(14)	-1533(8)	1506(6)	1208(3)	66(2)
C(15)	-1324(8)	1821(7)	1688(3)	63(2)
C(16)	-138(7)	2421(6)	1920(3)	50(2)
C(21)	1710(6)	4880(5)	1932(2)	36(1)
C(22)	343(7)	5173(5)	1647(3)	48(2)
C(23)	-69(8)	6232(6)	1614(3)	56(2)
C(24)	892(8)	6975(6)	1865(3)	53(2)
C(25)	2254(8)	6723(5)	2155(3)	53(2)
C(26)	2665(7)	5661(5)	2181(3)	47(2)
C(31)	3023(6)	3161(5)	2608(2)	37(1)
C(32)	4108(7)	2428(5)	2777(3)	45(2)
C(33)	4539(8)	2074(6)	3268(3)	56(2)
C(34)	3911(9)	2484(6)	3586(3)	56(2)
C(35)	2855(8)	3244(6)	3441(3)	53(2)
C(36)	2424(7)	3571(5)	2948(2)	45(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh(1)-O(3)	2.051(4)
Rh(1)-O(9)	2.055(4)
Rh(1)-O(1)	2.149(4)
Rh(1)-P(1)	2.2009(17)
Rh(1)-O(5)	2.379(5)
Rh(1)-Rh(2)	2.4345(7)

O(1)-C(1)	1.267(8)
C(1)-O(2)	1.264(9)
C(1)-C(2)	1.499(10)
F(1)-C(14)	1.364(8)
O(01)-H(1)	1.05(4)
O(01)-H(2)	1.00(4)
Rh(2)-C(12)	1.984(7)
Rh(2)-O(4)	2.022(4)
Rh(2)-O(10)	2.037(5)
Rh(2)-O(2)	2.203(5)
Rh(2)-O(7)	2.268(5)
F(2)-C(24)	1.361(8)
C(2)-H(2A)	0.9600
C(2)-H(2B)	0.9600
C(2)-H(2C)	0.9600
P(1)-C(11)	1.802(6)
P(1)-C(21)	1.829(6)
P(1)-C(31)	1.831(6)
O(3)-C(3)	1.292(8)
F(3)-C(34)	1.353(8)
C(3)-O(4)	1.267(8)
C(3)-C(4)	1.484(10)
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
O(5)-C(5)	1.211(8)
C(5)-O(6)	1.308(9)
C(5)-C(6)	1.476(10)
C(6)-H(6A)	0.9600
C(6)-H(6B)	0.9600
C(6)-H(6C)	0.9600
O(6)-H(6)	0.8200
O(7)-C(7)	1.207(9)
C(7)-O(8)	1.314(10)
C(7)-C(8)	1.488(11)
O(8)-H(8)	0.8200
C(8)-H(8A)	0.9600
C(8)-H(8B)	0.9600
C(8)-H(8C)	0.9600
O(9)-C(9)	1.263(8)
C(9)-O(10)	1.261(8)
C(9)-C(10)	1.505(10)
C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600
C(10)-H(10C)	0.9600
C(11)-C(16)	1.392(9)
C(11)-C(12)	1.396(9)
C(12)-C(13)	1.407(9)
C(13)-C(14)	1.363(11)
C(13)-H(13A)	0.9300
C(14)-C(15)	1.356(11)
C(15)-C(16)	1.372(10)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-H(16A)	0.9300
C(21)-C(26)	1.384(9)
C(21)-C(22)	1.386(9)
C(22)-C(23)	1.382(10)
C(22)-H(22A)	0.9300
C(23)-C(24)	1.356(10)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.372(11)
C(25)-C(26)	1.387(9)
C(25)-H(25A)	0.9300
C(26)-H(26A)	0.9300
C(31)-C(32)	1.380(9)
C(31)-C(36)	1.385(9)

C(32)-C(33)	1.379(9)
C(32)-H(32A)	0.9300
C(33)-C(34)	1.355(11)
C(33)-H(33)	0.9300
C(34)-C(35)	1.378(11)
C(35)-C(36)	1.374(9)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-H(36)	0.9300
O(3)-Rh(1)-O(9)	171.10(17)
O(3)-Rh(1)-O(1)	88.21(18)
O(9)-Rh(1)-O(1)	85.41(18)
O(3)-Rh(1)-P(1)	94.23(13)
O(9)-Rh(1)-P(1)	91.96(13)
O(1)-Rh(1)-P(1)	176.94(14)
O(3)-Rh(1)-O(5)	94.29(18)
O(9)-Rh(1)-O(5)	91.33(18)
O(1)-Rh(1)-O(5)	84.99(17)
P(1)-Rh(1)-O(5)	96.65(13)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	86.94(12)
O(9)-Rh(1)-Rh(2)	86.67(13)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	88.19(13)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	90.10(5)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	173.03(12)
C(1)-O(1)-Rh(1)	120.9(4)
O(2)-C(1)-O(1)	121.6(6)
O(2)-C(1)-C(2)	120.7(7)
O(1)-C(1)-C(2)	117.7(7)
H(1)-O(01)-H(2)	138(4)
C(12)-Rh(2)-O(4)	88.3(2)
C(12)-Rh(2)-O(10)	95.1(2)
O(4)-Rh(2)-O(10)	174.63(19)
C(12)-Rh(2)-O(2)	178.1(2)
O(4)-Rh(2)-O(2)	90.6(2)
O(10)-Rh(2)-O(2)	86.2(2)
C(12)-Rh(2)-O(7)	92.4(2)
O(4)-Rh(2)-O(7)	88.30(18)
O(10)-Rh(2)-O(7)	95.69(19)
O(2)-Rh(2)-O(7)	86.00(19)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.32(19)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	87.88(13)
O(10)-Rh(2)-Rh(1)	87.62(13)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	85.15(13)
O(7)-Rh(2)-Rh(1)	170.33(14)
C(1)-O(2)-Rh(2)	122.0(4)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(11)-P(1)-C(21)	105.9(3)
C(11)-P(1)-C(31)	106.7(3)
C(21)-P(1)-C(31)	104.1(3)
C(11)-P(1)-Rh(1)	110.8(2)
C(21)-P(1)-Rh(1)	111.0(2)
C(31)-P(1)-Rh(1)	117.5(2)
C(3)-O(3)-Rh(1)	119.5(4)
O(4)-C(3)-O(3)	124.3(6)
O(4)-C(3)-C(4)	118.0(6)
O(3)-C(3)-C(4)	117.6(6)
C(3)-O(4)-Rh(2)	120.5(4)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5

H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(5)-O(5)-Rh(1)	128.9(5)
O(5)-C(5)-O(6)	123.3(7)
O(5)-C(5)-C(6)	124.0(7)
O(6)-C(5)-C(6)	112.6(7)
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
C(5)-O(6)-H(6)	109.5
C(7)-O(7)-Rh(2)	133.1(5)
O(7)-C(7)-O(8)	123.4(7)
O(7)-C(7)-C(8)	123.3(8)
O(8)-C(7)-C(8)	113.3(8)
C(7)-O(8)-H(8)	109.5
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5
C(7)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
C(9)-O(9)-Rh(1)	118.5(4)
O(10)-C(9)-O(9)	127.1(6)
O(10)-C(9)-C(10)	116.9(6)
O(9)-C(9)-C(10)	116.0(6)
C(9)-O(10)-Rh(2)	117.8(4)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5
C(16)-C(11)-C(12)	121.9(6)
C(16)-C(11)-P(1)	122.9(5)
C(12)-C(11)-P(1)	115.2(5)
C(11)-C(12)-C(13)	116.3(6)
C(11)-C(12)-Rh(2)	124.4(5)
C(13)-C(12)-Rh(2)	119.2(5)
C(14)-C(13)-C(12)	119.6(7)
C(14)-C(13)-H(13A)	120.2
C(12)-C(13)-H(13A)	120.2
C(15)-C(14)-C(13)	124.4(7)
C(15)-C(14)-F(1)	117.0(7)
C(13)-C(14)-F(1)	118.6(8)
C(14)-C(15)-C(16)	117.3(7)
C(14)-C(15)-H(15A)	121.3
C(16)-C(15)-H(15A)	121.3
C(15)-C(16)-C(11)	120.4(7)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.8
C(11)-C(16)-H(16A)	119.8
C(26)-C(21)-C(22)	119.3(6)
C(26)-C(21)-P(1)	118.7(5)
C(22)-C(21)-P(1)	121.8(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.5(6)
C(23)-C(22)-H(22A)	119.7
C(21)-C(22)-H(22A)	119.7
C(24)-C(23)-C(22)	118.7(7)
C(24)-C(23)-H(23)	120.7
C(22)-C(23)-H(23)	120.7
C(23)-C(24)-F(2)	119.2(7)
C(23)-C(24)-C(25)	122.9(7)
F(2)-C(24)-C(25)	117.8(7)
C(24)-C(25)-C(26)	118.1(7)
C(24)-C(25)-H(25A)	121.0
C(26)-C(25)-H(25A)	121.0

C(21)-C(26)-C(25)	120.5(6)
C(21)-C(26)-H(26A)	119.7
C(25)-C(26)-H(26A)	119.7
C(32)-C(31)-C(36)	118.5(6)
C(32)-C(31)-P(1)	119.7(5)
C(36)-C(31)-P(1)	121.8(5)
C(33)-C(32)-C(31)	120.7(7)
C(33)-C(32)-H(32A)	119.7
C(31)-C(32)-H(32A)	119.7
C(34)-C(33)-C(32)	119.0(7)
C(34)-C(33)-H(33)	120.5
C(32)-C(33)-H(33)	120.5
F(3)-C(34)-C(33)	118.5(7)
F(3)-C(34)-C(35)	118.9(7)
C(33)-C(34)-C(35)	122.7(7)
C(36)-C(35)-C(34)	117.4(7)
C(36)-C(35)-H(35)	121.3
C(34)-C(35)-H(35)	121.3
C(35)-C(36)-C(31)	121.8(7)
C(35)-C(36)-H(36)	119.1
C(31)-C(36)-H(36)	119.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	30(1)	41(1)	33(1)	-2(1)	9(1)	2(1)
O(1)	40(3)	71(3)	44(3)	-7(2)	19(2)	-3(2)
C(1)	53(5)	64(5)	48(4)	-3(4)	25(4)	0(4)
F(1)	95(4)	158(6)	85(4)	-40(4)	28(3)	-88(4)
O(01)	147(10)	390(20)	65(6)	-75(9)	18(6)	-17(12)
Rh(2)	36(1)	40(1)	32(1)	-2(1)	5(1)	4(1)
F(2)	81(3)	43(2)	112(4)	-1(2)	41(3)	14(2)
O(2)	50(3)	81(4)	40(3)	-8(2)	14(2)	-4(3)
C(2)	75(6)	130(9)	55(5)	-9(5)	36(5)	-13(6)
P(1)	31(1)	38(1)	33(1)	0(1)	8(1)	1(1)
O(3)	41(3)	40(3)	40(2)	0(2)	5(2)	12(2)
F(3)	111(4)	122(4)	38(3)	23(3)	17(3)	12(4)
C(3)	56(5)	43(4)	50(4)	-6(3)	11(4)	9(3)
O(4)	49(3)	38(2)	47(3)	-4(2)	4(2)	6(2)
C(4)	84(6)	45(5)	78(6)	-6(4)	-8(5)	28(4)
O(5)	45(3)	73(4)	52(3)	-2(3)	12(2)	-13(3)
C(5)	46(4)	40(4)	62(5)	-3(3)	7(4)	5(3)
C(6)	44(4)	71(5)	78(6)	-2(4)	11(4)	-9(4)
O(6)	64(4)	104(5)	83(4)	-27(4)	37(3)	-28(3)
O(7)	60(3)	63(3)	41(3)	-12(2)	6(2)	-8(3)
C(7)	69(6)	47(5)	51(5)	-3(3)	7(4)	4(4)
O(8)	83(5)	130(6)	51(4)	-31(4)	21(3)	-25(4)
C(8)	106(8)	81(6)	58(5)	-27(5)	8(5)	-25(6)
O(9)	48(3)	43(3)	43(3)	4(2)	15(2)	3(2)
C(9)	52(4)	38(4)	42(4)	6(3)	18(3)	11(3)
O(10)	47(3)	55(3)	45(3)	5(2)	5(2)	3(2)
C(10)	73(6)	44(4)	85(6)	19(4)	20(5)	9(4)
C(11)	34(3)	32(3)	42(4)	0(3)	10(3)	0(3)
C(12)	40(4)	37(4)	41(4)	3(3)	8(3)	3(3)
C(13)	48(4)	69(5)	48(4)	-13(4)	10(4)	-17(4)
C(14)	49(5)	69(5)	72(6)	-13(4)	10(4)	-30(4)
C(15)	45(4)	83(6)	61(5)	-2(4)	20(4)	-24(4)
C(16)	43(4)	60(5)	43(4)	-1(3)	9(3)	-8(3)

C(21)	36(3)	38(4)	33(3)	2(3)	12(3)	5(3)
C(22)	33(4)	45(4)	61(4)	-6(3)	8(3)	1(3)
C(23)	39(4)	52(5)	74(5)	-4(4)	14(4)	8(3)
C(24)	61(5)	42(4)	63(5)	3(3)	29(4)	11(4)
C(25)	60(5)	43(4)	63(5)	-12(3)	29(4)	-2(3)
C(26)	35(4)	50(4)	54(4)	-5(3)	12(3)	4(3)
C(31)	37(3)	39(4)	32(3)	-3(3)	8(3)	-9(3)
C(32)	45(4)	51(4)	37(4)	2(3)	9(3)	4(3)
C(33)	57(5)	60(5)	41(4)	9(3)	4(4)	3(4)
C(34)	63(5)	62(5)	36(4)	5(3)	7(4)	-15(4)
C(35)	49(4)	74(5)	38(4)	-4(3)	19(3)	-17(4)
C(36)	37(4)	50(4)	48(4)	4(3)	17(3)	-2(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3430(50)	9200(30)	204(17)	0(11)
H(2A)	6445	3736	484	124
H(2B)	5121	3777	-7	124
H(2C)	5894	2689	176	124
H(2)	4540(50)	10280(30)	25(18)	0(11)
H(4A)	3797	-540	1315	116
H(4B)	4265	-233	1885	116
H(4C)	5310	-61	1582	116
H(6A)	7721	5087	2782	100
H(6B)	8036	5808	2377	100
H(6C)	8873	4739	2547	100
H(6)	6848	3923	1510	121
H(8)	2233	2282	-209	132
H(8A)	-1198	764	-578	129
H(8B)	-20	456	-809	129
H(8C)	-941	1484	-995	129
H(10A)	871	5970	304	104
H(10B)	2488	6257	471	104
H(10C)	1618	6484	833	104
H(13A)	-858	1515	615	68
H(15A)	-1959	1638	1853	75
H(16A)	51	2640	2251	60
H(22A)	-302	4654	1477	58
H(23)	-987	6430	1424	68
H(25A)	2883	7249	2329	64
H(26A)	3591	5472	2367	57
H(32A)	4553	2170	2558	55
H(33)	5249	1562	3378	67
H(35)	2450	3524	3667	63
H(36)	1710	4080	2840	53

Tabla A27: Constantes cinéticas de primer orden, k , para la reacción de isomerización de **1 a 2** y de **3 a 2** estudiada en función de la temperatura, presión, concentración de succinimida y rodio en disolución de tolueno.

Reacción	T / K	P / atm	$10^4 \times [succinimida] / M$	$10^4 \times [Rh_2] / M$	$10^4 \times k_{obs} / s^{-1}$		
1 a 2	323	1	-	5.0	0.26		
			5.0	5.0	0.26		
			10	5.0	0.26		
			20	5.0	0.25		
			30	5.0	0.16		
			40	5.0	0.27		
			50	5.0	0.30		
	333	1	-	2.5	1.0		
			-	5.0	0.96		
			-	5.0	0.95		
			-	13	1.1		
			5.0	6.2	1.1		
	343	1	-	5.0	3.0		
			50	5.0	3.3		
			348	400	-	5.0	6.3
					-	5.0	6.7
					-	5.0	6.0
	-	5.0			6.7		
	353	1	-	5.0	13		
			50	5.0	19		
3 a 2			294	1	-	10	0.2
					-	5.0	0.31
			298	1	-	10	0.31
	5	10			0.95		
	303	1	10	10	1		
			308	1	-	1.0	2.1
	-	3.0			2		
-	6.0	2					
-	20	1.9					
-	30	2					
-	50	2					
315	300	-			10	6.5	
		-	10	5.7			
		-	10	5.1			
		-	10	4.1			
		-	10	3.8			
318	1	-	10	10			
322	1	-	10	15			

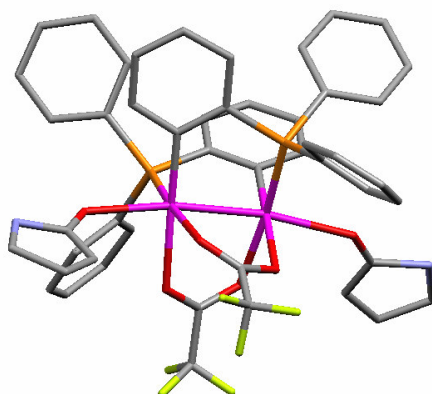
Tabla A28: Información estructural del compuesto 3/pi.

Table 1. Crystal data and structure refinement for shelxl.

Identification code	shelxl	
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₆ F ₆ N ₂ O ₆ P ₂ Rh ₂	
Formula weight	1118.55	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	?, P2/c	
Unit cell dimensions	a = 21.8930(4) Å	alpha = 90 deg.
deg.	b = 13.0470(3) Å	beta = 109.9180(12)
	c = 19.7440(5) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5302.3(2) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.401 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.748 mm ⁻¹	
F(000)	2240	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.56 to 27.48 deg.	
Limiting indices	-28<=h<=28, -16<=k<=15, -25<=l<=25	
Reflections collected / unique	20801 / 11868 [R(int) = 0.1026]	
Completeness to theta = 27.48	97.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11868 / 0 / 596	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0923, wR2 = 0.2431	
R indices (all data)	R1 = 0.1907, wR2 = 0.3174	
Extinction coefficient	0.0138(10)	
Largest diff. peak and hole	1.858 and -1.752 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	7824(1)	1722(1)	9231(1)	47(1)
Rh(2)	7528(1)	1615(1)	10359(1)	44(1)
P(1)	7406(1)	3270(2)	9065(1)	48(1)
P(2)	6700(1)	649(2)	9748(1)	45(1)
O(3)	8221(3)	175(5)	9507(4)	63(2)
C(12)	6937(4)	2838(7)	10147(5)	48(2)
O(6)	7425(4)	1316(6)	11467(4)	64(2)
O(4)	8224(3)	321(6)	10650(4)	59(2)
C(42)	6998(4)	1168(7)	8556(5)	48(2)
C(11)	6892(5)	3512(7)	9593(5)	48(2)
C(61)	5924(4)	997(7)	9858(5)	47(2)
C(51)	6829(4)	-707(7)	9997(5)	46(2)
C(52)	6784(5)	-1451(9)	9521(6)	64(3)
O(2)	8391(3)	2525(6)	10870(4)	64(2)
C(41)	6539(5)	675(8)	8784(4)	51(2)
O(5)	8252(4)	1822(6)	8315(4)	72(2)
C(54)	7026(6)	-2735(9)	10436(7)	77(3)
O(1)	8780(3)	2150(6)	9985(4)	64(2)
C(71)	8592(5)	1180(11)	8142(6)	67(3)
C(21)	8031(5)	4273(8)	9328(6)	59(3)
C(31)	6907(5)	3633(8)	8155(5)	53(2)
C(64)	4817(5)	1690(9)	10092(7)	67(3)
C(62)	5468(4)	1586(8)	9347(5)	58(3)
C(56)	7015(5)	-989(8)	10733(5)	58(3)
C(66)	5817(5)	756(8)	10499(5)	57(3)
C(14)	6145(5)	3888(9)	10439(6)	68(3)
C(32)	7162(6)	4139(9)	7684(6)	78(3)
C(63)	4921(5)	1926(9)	9478(6)	71(3)
C(26)	8584(5)	4175(9)	9099(7)	74(3)
C(1)	8827(5)	2473(8)	10591(7)	63(3)
C(55)	7087(5)	-1999(9)	10931(6)	68(3)
C(65)	5265(5)	1106(9)	10610(6)	65(3)
C(44)	6313(6)	736(10)	7322(5)	71(3)
C(82)	8025(5)	2601(9)	12151(5)	63(3)
C(36)	6243(6)	3375(9)	7902(6)	70(3)
C(45)	5874(5)	245(10)	7553(5)	72(3)
C(16)	6484(5)	4378(9)	9465(6)	66(3)
C(46)	5979(5)	207(8)	8305(5)	58(3)
C(3)	8380(5)	-82(8)	10146(7)	62(3)
C(13)	6550(5)	3046(8)	10573(5)	55(2)
F(5)	9401(6)	-685(11)	10706(14)	310(13)
C(84)	7742(10)	2533(18)	13187(10)	168(10)
C(22)	8013(6)	5121(10)	9748(7)	83(4)
C(43)	6861(5)	1197(9)	7803(5)	60(3)
C(81)	7618(5)	1846(9)	12017(5)	59(3)
C(23)	8491(7)	5861(10)	9917(8)	91(4)
C(15)	6113(5)	4552(10)	9891(7)	75(3)
C(25)	9062(6)	4914(12)	9288(7)	90(4)
C(83)	8161(9)	3048(14)	12850(9)	129(7)
C(72)	8868(7)	362(14)	8500(8)	122(7)
C(34)	6135(8)	4087(11)	6756(6)	94(4)
F(6)	8758(9)	-1554(10)	10827(9)	212(8)
C(53)	6876(5)	-2505(9)	9725(7)	74(3)
C(35)	5853(6)	3611(10)	7194(6)	76(3)
F(4)	8906(9)	-1473(11)	9876(6)	216(8)
C(24)	9000(7)	5762(11)	9699(8)	99(5)
F(2)	9968(4)	2446(12)	10891(7)	184(6)

F (3)	9646 (5)	2569 (16)	11695 (6)	232 (9)
N (2)	7421 (7)	1664 (11)	12656 (6)	125 (5)
F (1)	9578 (5)	3741 (11)	11060 (8)	215 (8)
C (2)	9488 (6)	2809 (15)	11062 (7)	91 (4)
C (33)	6771 (7)	4377 (11)	6989 (7)	93 (4)
C (73)	9183 (9)	-294 (16)	8135 (10)	141 (8)
C (74)	9098 (8)	271 (18)	7454 (11)	144 (8)
N (1)	8719 (11)	1107 (17)	7467 (10)	208 (10)
C (4)	8839 (7)	-966 (12)	10352 (7)	85 (4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for shelxl.

Rh (1)-C (42)	1.983 (9)
Rh (1)-O (1)	2.186 (7)
Rh (1)-O (3)	2.191 (7)
Rh (1)-P (1)	2.196 (3)
Rh (1)-O (5)	2.307 (7)
Rh (1)-Rh (2)	2.5271 (10)
Rh (2)-C (12)	2.007 (9)
Rh (2)-O (2)	2.168 (7)
Rh (2)-P (2)	2.200 (2)
Rh (2)-O (4)	2.216 (7)
Rh (2)-O (6)	2.308 (7)
P (1)-C (11)	1.804 (9)
P (1)-C (31)	1.818 (10)
P (1)-C (21)	1.835 (10)
P (2)-C (41)	1.814 (8)
P (2)-C (51)	1.833 (10)
P (2)-C (61)	1.842 (9)
O (3)-C (3)	1.234 (12)
C (12)-C (11)	1.379 (13)
C (12)-C (13)	1.409 (13)
O (6)-C (81)	1.233 (12)
O (4)-C (3)	1.271 (13)
C (42)-C (41)	1.390 (13)
C (42)-C (43)	1.414 (12)
C (11)-C (16)	1.410 (14)
C (61)-C (62)	1.385 (13)
C (61)-C (66)	1.399 (13)
C (51)-C (52)	1.331 (14)
C (51)-C (56)	1.418 (13)
C (52)-C (53)	1.428 (15)
C (52)-H (52)	0.9300
O (2)-C (1)	1.255 (13)
C (41)-C (46)	1.406 (13)
O (5)-C (71)	1.244 (13)
C (54)-C (55)	1.345 (16)
C (54)-C (53)	1.362 (16)
C (54)-H (54)	0.9300
O (1)-C (1)	1.240 (14)
C (71)-C (72)	1.308 (18)
C (71)-N (1)	1.453 (18)
C (21)-C (22)	1.391 (15)
C (21)-C (26)	1.436 (15)
C (31)-C (32)	1.401 (15)
C (31)-C (36)	1.408 (15)
C (64)-C (63)	1.344 (16)
C (64)-C (65)	1.380 (15)
C (64)-H (64)	0.9300
C (62)-C (63)	1.380 (14)
C (62)-H (62)	0.9300
C (56)-C (55)	1.368 (15)
C (56)-H (56)	0.9300
C (66)-C (65)	1.379 (14)

C(66)-H(66)	0.9300
C(14)-C(15)	1.369(16)
C(14)-C(13)	1.379(15)
C(14)-H(14)	0.9300
C(32)-C(33)	1.384(16)
C(32)-H(32)	0.9300
C(63)-H(63)	0.9300
C(26)-C(25)	1.377(15)
C(26)-H(26)	0.9300
C(1)-C(2)	1.494(16)
C(55)-H(55)	0.9300
C(65)-H(65)	0.9300
C(44)-C(45)	1.357(15)
C(44)-C(43)	1.389(14)
C(44)-H(44)	0.9300
C(82)-C(81)	1.295(14)
C(82)-C(83)	1.435(17)
C(82)-H(82)	0.9300
C(36)-C(35)	1.403(15)
C(36)-H(36)	0.9300
C(45)-C(46)	1.424(13)
C(45)-H(45)	0.9300
C(16)-C(15)	1.373(15)
C(16)-H(16)	0.9300
C(46)-H(46)	0.9300
C(3)-C(4)	1.493(16)
C(13)-H(13)	0.9300
F(5)-C(4)	1.246(17)
C(84)-C(83)	1.47(2)
C(84)-N(2)	1.542(19)
C(84)-H(84)	0.9300
C(22)-C(23)	1.378(16)
C(22)-H(22)	0.9300
C(43)-H(43)	0.9300
C(81)-N(2)	1.484(17)
C(23)-C(24)	1.330(19)
C(23)-H(23)	0.9300
C(15)-H(15)	0.9300
C(25)-C(24)	1.41(2)
C(25)-H(25)	0.9300
C(83)-H(83)	0.9300
C(72)-C(73)	1.437(19)
C(72)-H(72)	0.9300
C(34)-C(33)	1.363(18)
C(34)-C(35)	1.371(18)
C(34)-H(34)	0.9300
F(6)-C(4)	1.271(18)
C(53)-H(53)	0.9300
C(35)-H(35)	0.9300
F(4)-C(4)	1.199(16)
C(24)-H(24)	0.9300
F(2)-C(2)	1.298(18)
F(3)-C(2)	1.219(16)
N(2)-H(2A)	0.8600
F(1)-C(2)	1.232(19)
C(33)-H(33)	0.9300
C(73)-C(74)	1.49(2)
C(73)-H(73)	0.9300
C(74)-N(1)	1.38(2)
C(74)-H(74)	0.9300
N(1)-H(1A)	0.8600
C(42)-Rh(1)-O(1)	173.3(3)
C(42)-Rh(1)-O(3)	91.5(3)
O(1)-Rh(1)-O(3)	81.9(3)
C(42)-Rh(1)-P(1)	89.8(3)
O(1)-Rh(1)-P(1)	96.9(2)
O(3)-Rh(1)-P(1)	173.8(2)

C(42)-Rh(1)-O(5)	90.8(3)
O(1)-Rh(1)-O(5)	88.2(3)
O(3)-Rh(1)-O(5)	90.8(3)
P(1)-Rh(1)-O(5)	95.2(2)
C(42)-Rh(1)-Rh(2)	97.1(3)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	83.6(2)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	85.95(19)
P(1)-Rh(1)-Rh(2)	87.90(7)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	171.5(2)
C(12)-Rh(2)-O(2)	93.4(3)
C(12)-Rh(2)-P(2)	89.4(3)
O(2)-Rh(2)-P(2)	173.5(2)
C(12)-Rh(2)-O(4)	176.4(3)
O(2)-Rh(2)-O(4)	83.3(3)
P(2)-Rh(2)-O(4)	94.09(19)
C(12)-Rh(2)-O(6)	93.9(3)
O(2)-Rh(2)-O(6)	90.2(3)
P(2)-Rh(2)-O(6)	95.46(18)
O(4)-Rh(2)-O(6)	84.7(3)
C(12)-Rh(2)-Rh(1)	96.5(3)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	86.2(2)
P(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.63(7)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	84.80(19)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	169.2(2)
C(11)-P(1)-C(31)	104.0(5)
C(11)-P(1)-C(21)	105.3(5)
C(31)-P(1)-C(21)	103.5(5)
C(11)-P(1)-Rh(1)	112.6(3)
C(31)-P(1)-Rh(1)	117.8(3)
C(21)-P(1)-Rh(1)	112.4(4)
C(41)-P(2)-C(51)	104.9(4)
C(41)-P(2)-C(61)	105.2(4)
C(51)-P(2)-C(61)	105.7(4)
C(41)-P(2)-Rh(2)	113.2(3)
C(51)-P(2)-Rh(2)	112.5(3)
C(61)-P(2)-Rh(2)	114.5(3)
C(3)-O(3)-Rh(1)	117.0(7)
C(11)-C(12)-C(13)	117.1(9)
C(11)-C(12)-Rh(2)	122.6(7)
C(13)-C(12)-Rh(2)	120.3(7)
C(81)-O(6)-Rh(2)	128.6(7)
C(3)-O(4)-Rh(2)	117.2(6)
C(41)-C(42)-C(43)	115.8(9)
C(41)-C(42)-Rh(1)	123.1(7)
C(43)-C(42)-Rh(1)	121.0(7)
C(12)-C(11)-C(16)	121.6(9)
C(12)-C(11)-P(1)	117.2(7)
C(16)-C(11)-P(1)	121.2(8)
C(62)-C(61)-C(66)	118.9(9)
C(62)-C(61)-P(2)	121.0(7)
C(66)-C(61)-P(2)	119.8(7)
C(52)-C(51)-C(56)	117.5(10)
C(52)-C(51)-P(2)	123.2(8)
C(56)-C(51)-P(2)	119.3(7)
C(51)-C(52)-C(53)	122.2(11)
C(51)-C(52)-H(52)	118.9
C(53)-C(52)-H(52)	118.9
C(1)-O(2)-Rh(2)	116.1(7)
C(42)-C(41)-C(46)	123.0(8)
C(42)-C(41)-P(2)	116.4(7)
C(46)-C(41)-P(2)	120.7(7)
C(71)-O(5)-Rh(1)	128.3(7)
C(55)-C(54)-C(53)	121.4(11)
C(55)-C(54)-H(54)	119.3
C(53)-C(54)-H(54)	119.3
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.3(6)
O(5)-C(71)-C(72)	127.5(11)
O(5)-C(71)-N(1)	128.0(12)

C(72)-C(71)-N(1)	104.2(13)
C(22)-C(21)-C(26)	117.1(10)
C(22)-C(21)-P(1)	124.5(8)
C(26)-C(21)-P(1)	118.4(9)
C(32)-C(31)-C(36)	118.3(10)
C(32)-C(31)-P(1)	122.5(8)
C(36)-C(31)-P(1)	119.2(8)
C(63)-C(64)-C(65)	119.9(10)
C(63)-C(64)-H(64)	120.0
C(65)-C(64)-H(64)	120.0
C(63)-C(62)-C(61)	119.9(10)
C(63)-C(62)-H(62)	120.1
C(61)-C(62)-H(62)	120.1
C(55)-C(56)-C(51)	120.4(10)
C(55)-C(56)-H(56)	119.8
C(51)-C(56)-H(56)	119.8
C(65)-C(66)-C(61)	119.7(9)
C(65)-C(66)-H(66)	120.2
C(61)-C(66)-H(66)	120.2
C(15)-C(14)-C(13)	120.8(10)
C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(33)-C(32)-C(31)	120.8(12)
C(33)-C(32)-H(32)	119.6
C(31)-C(32)-H(32)	119.6
C(64)-C(63)-C(62)	121.3(10)
C(64)-C(63)-H(63)	119.3
C(62)-C(63)-H(63)	119.3
C(25)-C(26)-C(21)	119.8(12)
C(25)-C(26)-H(26)	120.1
C(21)-C(26)-H(26)	120.1
O(1)-C(1)-O(2)	128.0(9)
O(1)-C(1)-C(2)	116.4(11)
O(2)-C(1)-C(2)	115.6(12)
C(54)-C(55)-C(56)	120.5(11)
C(54)-C(55)-H(55)	119.8
C(56)-C(55)-H(55)	119.8
C(66)-C(65)-C(64)	120.3(10)
C(66)-C(65)-H(65)	119.8
C(64)-C(65)-H(65)	119.8
C(45)-C(44)-C(43)	121.4(10)
C(45)-C(44)-H(44)	119.3
C(43)-C(44)-H(44)	119.3
C(81)-C(82)-C(83)	114.1(11)
C(81)-C(82)-H(82)	123.0
C(83)-C(82)-H(82)	123.0
C(35)-C(36)-C(31)	120.4(11)
C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.8
C(44)-C(45)-C(46)	119.1(10)
C(44)-C(45)-H(45)	120.5
C(46)-C(45)-H(45)	120.5
C(15)-C(16)-C(11)	119.5(11)
C(15)-C(16)-H(16)	120.2
C(11)-C(16)-H(16)	120.2
C(41)-C(46)-C(45)	118.7(9)
C(41)-C(46)-H(46)	120.7
C(45)-C(46)-H(46)	120.7
O(3)-C(3)-O(4)	129.1(10)
O(3)-C(3)-C(4)	114.7(11)
O(4)-C(3)-C(4)	116.2(11)
C(14)-C(13)-C(12)	121.1(10)
C(14)-C(13)-H(13)	119.5
C(12)-C(13)-H(13)	119.5
C(83)-C(84)-N(2)	103.9(12)
C(83)-C(84)-H(84)	128.0
N(2)-C(84)-H(84)	128.0

C(23)-C(22)-C(21)	121.9(12)
C(23)-C(22)-H(22)	119.0
C(21)-C(22)-H(22)	119.0
C(44)-C(43)-C(42)	122.1(10)
C(44)-C(43)-H(43)	119.0
C(42)-C(43)-H(43)	119.0
O(6)-C(81)-C(82)	127.7(10)
O(6)-C(81)-N(2)	123.1(10)
C(82)-C(81)-N(2)	109.1(9)
C(24)-C(23)-C(22)	120.3(14)
C(24)-C(23)-H(23)	119.9
C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(14)-C(15)-C(16)	119.9(11)
C(14)-C(15)-H(15)	120.1
C(16)-C(15)-H(15)	120.1
C(26)-C(25)-C(24)	119.6(13)
C(26)-C(25)-H(25)	120.2
C(24)-C(25)-H(25)	120.2
C(82)-C(83)-C(84)	107.0(12)
C(82)-C(83)-H(83)	126.5
C(84)-C(83)-H(83)	126.5
C(71)-C(72)-C(73)	115.2(13)
C(71)-C(72)-H(72)	122.4
C(73)-C(72)-H(72)	122.4
C(33)-C(34)-C(35)	122.7(11)
C(33)-C(34)-H(34)	118.6
C(35)-C(34)-H(34)	118.6
C(54)-C(53)-C(52)	117.7(11)
C(54)-C(53)-H(53)	121.2
C(52)-C(53)-H(53)	121.2
C(34)-C(35)-C(36)	118.5(12)
C(34)-C(35)-H(35)	120.8
C(36)-C(35)-H(35)	120.8
C(23)-C(24)-C(25)	121.3(12)
C(23)-C(24)-H(24)	119.4
C(25)-C(24)-H(24)	119.4
C(81)-N(2)-C(84)	105.2(12)
C(81)-N(2)-H(2A)	127.4
C(84)-N(2)-H(2A)	127.4
F(3)-C(2)-F(1)	105.4(16)
F(3)-C(2)-F(2)	101.6(15)
F(1)-C(2)-F(2)	102.4(14)
F(3)-C(2)-C(1)	116.1(13)
F(1)-C(2)-C(1)	114.2(14)
F(2)-C(2)-C(1)	115.5(14)
C(34)-C(33)-C(32)	119.2(13)
C(34)-C(33)-H(33)	120.4
C(32)-C(33)-H(33)	120.4
C(72)-C(73)-C(74)	103.0(14)
C(72)-C(73)-H(73)	128.5
C(74)-C(73)-H(73)	128.5
N(1)-C(74)-C(73)	105.3(14)
N(1)-C(74)-H(74)	127.3
C(73)-C(74)-H(74)	127.3
C(74)-N(1)-C(71)	112.0(16)
C(74)-N(1)-H(1A)	124.0
C(71)-N(1)-H(1A)	124.0
F(4)-C(4)-F(5)	103.9(18)
F(4)-C(4)-F(6)	109.4(16)
F(5)-C(4)-F(6)	97.1(16)
F(4)-C(4)-C(3)	117.6(12)
F(5)-C(4)-C(3)	111.7(14)
F(6)-C(4)-C(3)	114.7(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for shelxl. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	56(1)	41(1)	49(1)	1(1)	24(1)	-1(1)
Rh(2)	51(1)	42(1)	39(1)	-3(1)	14(1)	-5(1)
P(1)	59(1)	38(1)	50(1)	1(1)	22(1)	-1(1)
P(2)	50(1)	47(2)	37(1)	-1(1)	13(1)	-4(1)
O(3)	75(4)	48(5)	72(5)	5(4)	32(4)	8(3)
C(12)	52(5)	43(6)	53(5)	-9(4)	21(4)	1(4)
O(6)	86(5)	61(5)	45(4)	3(3)	21(4)	-18(4)
O(4)	57(4)	59(5)	58(4)	3(4)	13(3)	7(3)
C(42)	66(6)	44(6)	41(5)	-6(4)	25(4)	2(4)
C(11)	62(6)	39(6)	46(5)	-12(4)	22(4)	2(4)
C(61)	52(5)	49(6)	44(5)	-6(4)	22(4)	-10(4)
C(51)	53(5)	41(6)	51(5)	-4(4)	26(4)	-6(4)
C(52)	70(7)	60(7)	62(7)	3(6)	25(5)	0(5)
O(2)	61(4)	63(5)	61(4)	-4(4)	14(3)	-14(4)
C(41)	69(6)	58(7)	31(4)	3(4)	22(4)	2(5)
O(5)	79(5)	75(6)	83(5)	9(4)	54(4)	11(4)
C(54)	91(8)	46(7)	93(9)	7(7)	29(7)	-7(6)
O(1)	55(4)	61(5)	76(5)	1(4)	24(4)	-6(3)
C(71)	49(6)	100(10)	54(6)	-8(6)	21(5)	-15(6)
C(21)	70(6)	49(7)	66(6)	8(5)	32(5)	-10(5)
C(31)	64(6)	43(6)	54(6)	3(5)	23(5)	3(4)
C(64)	60(6)	73(8)	80(8)	-7(6)	38(6)	-1(5)
C(62)	52(5)	70(8)	50(6)	9(5)	16(4)	9(5)
C(56)	69(6)	56(7)	49(6)	-2(5)	18(5)	5(5)
C(66)	57(6)	62(7)	53(6)	14(5)	18(5)	1(5)
C(14)	79(7)	68(8)	62(7)	-24(6)	29(6)	-6(6)
C(32)	98(8)	69(8)	67(7)	9(6)	30(6)	-11(6)
C(63)	66(7)	73(8)	66(7)	4(6)	12(6)	17(5)
C(26)	90(8)	50(7)	96(9)	2(6)	51(7)	-5(6)
C(1)	53(6)	46(7)	81(8)	14(6)	11(6)	-9(5)
C(55)	86(8)	55(7)	65(7)	9(6)	29(6)	7(6)
C(65)	64(6)	78(9)	61(6)	6(6)	31(5)	0(6)
C(44)	91(8)	86(9)	36(5)	-4(5)	23(5)	0(7)
C(82)	82(7)	64(7)	39(5)	-12(5)	17(5)	-27(6)
C(36)	88(8)	64(8)	61(7)	-3(5)	29(6)	-1(6)
C(45)	76(7)	97(10)	39(5)	-15(6)	13(5)	-6(6)
C(16)	72(6)	56(7)	70(7)	5(6)	23(6)	7(5)
C(46)	59(6)	65(7)	47(5)	-6(5)	15(4)	-17(5)
C(3)	58(6)	49(7)	76(8)	2(6)	18(6)	0(5)
C(13)	73(6)	36(6)	60(6)	0(4)	30(5)	-3(4)
F(5)	94(8)	146(13)	560(30)	-63(17)	-53(14)	58(8)
C(84)	220(20)	210(20)	112(14)	-102(15)	104(14)	-105(19)
C(22)	91(8)	69(9)	94(9)	-11(7)	38(7)	-2(7)
C(43)	77(7)	63(7)	47(6)	3(5)	32(5)	5(5)
C(81)	68(6)	75(8)	34(5)	-4(5)	15(5)	1(5)
C(23)	99(9)	60(9)	116(11)	-18(8)	39(8)	-28(7)
C(15)	72(7)	75(9)	84(8)	1(7)	37(6)	14(6)
C(25)	72(7)	94(11)	101(10)	21(8)	24(7)	-35(7)
C(83)	168(16)	127(15)	96(11)	-58(11)	51(11)	-70(12)
C(72)	147(13)	159(16)	90(10)	59(10)	80(9)	105(12)
C(34)	141(13)	78(10)	46(7)	11(6)	9(7)	8(9)
F(6)	305(19)	141(11)	234(15)	99(11)	150(14)	152(13)
C(53)	90(8)	40(7)	96(9)	-10(6)	37(7)	0(5)
C(35)	88(8)	68(8)	59(7)	9(6)	6(6)	6(6)
F(4)	350(20)	181(12)	110(8)	34(8)	77(10)	193(14)
C(24)	110(11)	68(10)	106(11)	3(8)	21(9)	-43(8)
F(2)	63(5)	251(16)	208(12)	-49(11)	6(6)	-6(7)
F(3)	110(8)	450(30)	91(8)	50(11)	-24(6)	-120(12)
N(2)	145(11)	150(13)	68(8)	-24(7)	23(7)	-53(9)

F(1)	130(9)	133(10)	275(18)	-22(10)	-69(9)	-52(8)
C(2)	71(8)	116(13)	73(9)	3(8)	8(7)	-27(8)
C(33)	124(11)	94(11)	66(8)	5(7)	38(8)	-6(9)
C(73)	179(17)	152(18)	126(14)	30(13)	95(13)	91(14)
C(74)	120(13)	200(20)	129(15)	-55(15)	58(11)	44(13)
N(1)	290(20)	220(20)	158(16)	58(15)	146(17)	143(19)
C(4)	104(10)	74(10)	65(8)	12(7)	13(7)	29(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for shelxl.

	x	y	z	U(eq)
H(52)	6691	-1278	9039	76
H(54)	7089	-3416	10582	92
H(64)	4443	1921	10168	81
H(62)	5530	1753	8918	69
H(56)	7088	-483	11084	70
H(66)	6118	362	10849	69
H(14)	5891	4006	10724	82
H(32)	7599	4316	7841	93
H(63)	4619	2325	9134	85
H(26)	8620	3614	8825	88
H(55)	7178	-2178	11412	82
H(65)	5193	947	11036	78
H(44)	6245	763	6831	85
H(82)	8214	2833	11822	75
H(36)	6062	3045	8207	84
H(45)	5509	-62	7225	87
H(16)	6465	4829	9093	79
H(46)	5684	-122	8477	69
H(13)	6568	2609	10952	65
H(84)	7684	2693	13619	201
H(22)	7669	5191	9920	99
H(43)	7147	1536	7623	72
H(23)	8458	6432	10184	109
H(15)	5841	5120	9808	89
H(25)	9423	4853	9144	108
H(83)	8459	3567	13053	155
H(72)	8860	216	8958	146
H(34)	5881	4218	6280	113
H(53)	6834	-3017	9384	88
H(35)	5413	3449	7026	92
H(24)	9321	6263	9822	118
H(2A)	7180	1177	12717	150
H(33)	6940	4731	6684	112
H(73)	9389	-918	8287	170
H(74)	9266	95	7095	173
H(1A)	8575	1535	7118	249