

43
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“ REACTIVIDAD DE ALGUNOS DERIVADOS
ACETILENICOS DE CUMULOS DE OSMIO HACIA
HALOGENUROS DE FENIL MERCURIO ”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A:

ALFONSO VAZQUEZ PEREZ



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

	Pág
Introducción	1
CAPITULO I Antecedentes .	3
CAPITULO II Parte Experimental.	21
CAPITULO III Resultados y Discusión.	29
CAPITULO IV Conclusiones.	43
Bibliografía.	45

INTRODUCCION

El estudio de los compuestos polinucleares de metales - de transición se ha desarrollado notablemente en los últimos años. Se han realizado reacciones de estos complejos con una gran variedad de ligantes como fosfinas, nitrilos, acetilenos, halogenuros, etc. ¹

Las reacciones con alquinos ², han sido de las que más interés han despertado. Esto se debe en parte a la gran diversidad de modos de interacción que presentan estos compuestos - con especies metálicas polinucleares, ya que los orbitales moleculares tipo π del triple enlace, al ser perpendiculares entre sí, pueden interactuar con dos o más átomos metálicos. Esto contrasta con los complejos mononucleares en los que sólo una de las nubes π puede coordinarse al metal.

Los acetilenos son de utilidad para la síntesis de cúmulos mixtos ³, cuando se hacen reaccionar con dos diferentes compuestos polinucleares de metales distintos, con esta técnica se han preparado compuestos mixtos Fe-Ni; Ru-Ni y Ru-Hg.

En este trabajo se describen reacciones de $H_2Os_3(CO)_{10}$ con los acetilenos $HC\equiv C\phi$ y $CH_3OCC\equiv CCOCH_3$ y los productos obtenidos a su vez se hacen reaccionar con halogenuros de fenil

mercurio para saber si estos derivados acetilénicos son útiles como materias primas en la obtención de cúmulos mixtos con mercurio.

Se observa también, el efecto del sustituyente de los acetilenos en el tipo de compuestos metálicos que se obtienen y el tipo de unión que el grupo alquino presenta en estos compuestos metálicos.

Los cuatro compuestos obtenidos son cúmulos mixtos que contienen mercurio, lo cual confirma la hipótesis inicial.

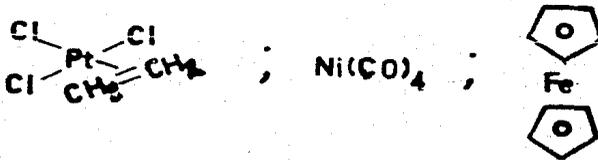
CAPITULO I

ANTECEDENTES.

1.- COMPUESTOS ORGANOMETALICOS.

Un compuesto organometálico ⁴ es aquél que contiene, -- por lo menos, un enlace metal-carbono. Algunos ejemplos de -- compuestos organometálicos son:

FIGURA 1.



Un uso importante de los compuestos organometálicos en la industria Química es como catalizadores ⁵, tanto en procesos de catálisis homogénea como heterogénea.

En la catálisis homogénea el catalizador se distribuye entre los reactivos y ambos se encuentran en una misma fase y por tanto tienen una movilidad del mismo orden. En sistemas homogéneos se pueden aplicar las leyes de la termodinámica y cinética, debido a que el coeficiente de la velocidad varía en proporción directa a la concentración de catalizador.

La catálisis homogénea se subdivide en catálisis ácida, catálisis básica y catálisis de sales y se llevan a cabo en -- sistemas líquido o gaseoso.

Tres características ⁶ de la catálisis homogénea pueden considerarse ventajosas con respecto a la catálisis heterogé-- nea:

- 1.- La alta actividad permite el uso de condiciones sua ves de reacción.
- 2.- Las reacciones con catalizadores homogéneos exhiben alta selectividad.
- 3.- Para un mismo metal la selectividad de la catálisis se puede cambiar al variar los ligantes.

En la catálisis heterogénea el catalizador y el sustra-- to no están en la misma fase. El catalizador puede, por ejem-- plo, ser un sólido cuando las sustancias reaccionantes son ga-- ses o líquidos. Las velocidades de reacciones heterogéneas -- son proporcionales a el área de la superficie del catalizador expuesto.

Algunos tipos de reacciones comunes en que se utilizan procesos de catálisis heterogénea son las de oxidación, hidro-- genación, polimerización y otras (aunque este tipo de reaccio-- nes también se llevan a cabo en fase homogénea).

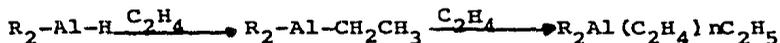
En los últimos años se han desarrollado varias aplicaciones de compuestos organometálicos ⁷ a la tecnología industrial. Entre sus grandes contribuyentes podemos citar a científicos tan importantes como Giulio Natta, Karl Ziegler, Geoffrey Wilkinson y E.O. Fisher (todos premios nobel) y otros.

Durante la segunda guerra mundial los tanques alemanes operaron con combustible diesel producido a partir de carbón de piedra basándose en la "síntesis de gas" por el proceso Fischer-Tropsch. En la "síntesis de gas" se mezcla monóxido de carbono e hidrógeno que reaccionan con un catalizador metálico para producir una mezcla de hidrocarburos semejante al combustible derivado del petróleo ²⁷. La industria alemana exploró la catálisis homogénea y heterogénea para obtener una gran variedad de compuestos orgánicos a partir de monóxido de carbono y acetileno.

En los siguientes años por el uso de automóviles y la consiguiente necesidad de gasolinas se crea un nuevo "cracking" catalítico en la refinación del petróleo. El "cracking" catalítico que va dirigido principalmente a la producción de combustible y no a la producción de materias primas, consiste en que las fracciones más pesadas del petróleo (típicamente gasóleo) se ponen en contacto con un catalizador de sílice-alumina finamente dividida a 450 - 550°C y bajo una ligera presión. Este proceso no sólo aumenta el rendimiento de gasolina, degra

dando moléculas grandes en más pequeñas, sino que también mejora su calidad, generando alcanos y alquenos con la estructura altamente ramificada que se desea para la gasolina.

Un paso importante en el desarrollo de catalizadores organometálicos fue el descubrimiento del etil-aluminio hecho -- por Ziegler ⁸. El etileno se inserta rápidamente en las uniones Al-H o Al-C para producir polímeros de bajo peso molecular.

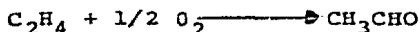


Sin embargo, si se usan huellas de compuestos de metales de transición (especialmente de cloruro de titanio) se logra producir un polímero de alto peso molecular.

Otros descubrimientos importantes fueron los de Giulio Natta y Zeise. Giulio Natta ⁸ logró obtener polímeros termoplásticos de polipropileno utilizadno catalizadores de cromo y el danés Zeise ⁸ descubrió en 1827 que el cloruro de platino (II) forma compuestos estables con olefinas. Por otra parte el americano F.C. Phillips descubrió en 1894 que el correspondiente cloruro de paladio (II) oxidan el etileno a acetaldehído.

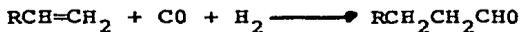


Sin embargo esta reacción no se utilizó industrialmente en un principio, debido a que las sales de paladio son muy costosas para usarse como agentes oxidantes estequiométricos. Poco después Jurgen Smidt⁸ y sus colaboradores en Química Wa---cker propusieron un camino para reoxidar la especie de paladio reducida con aire "in situ". Esto crea un ciclo catalítico.



Con esta modificación este proceso fue rápidamente adoptado por la industria.

Geoffrey Wilkinson⁸ y sus estudiantes mostraron que algunos derivados de rodio son catalizadores eficientes para la "hidrogenación de olefinas". Un proceso aún mas importante -- descubierto por Wilkinson fue el que complejos como $\text{Rh}(\text{CO})$ -- $(\text{PPh}_3)_3$ catalizan reacciones de hidroformilación a partir de -- monóxido de carbono y olefinas.



Las reacciones con rodio⁹ han sido muy importantes por su eficiencia. Por ejemplo, la hidroformilación de propileno para dar butiraldehido, se ha llevado a cabo usando catalizadores de cobalto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y catalizadores de rodio como el ---- $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Este último ofrece varias ventajas sobre el -

compuesto de cobalto. Por ejemplo, el derivado de cobalto requiere de 200 atm de presión y tiene un rendimiento del 70% de n-butiraldehído mientras que el rodio requiere de 10-20 atmósferas y tiene un rendimiento del 90%.

Hay un optimismo en el desarrollo futuro de la Química Organometálica en dos factores principales en los que esta puede servir a la industria química⁷.

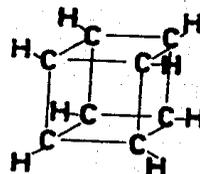
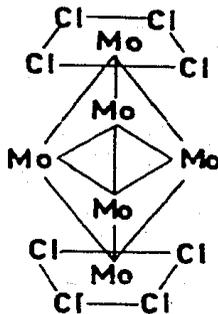
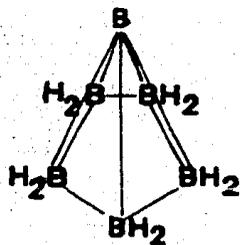
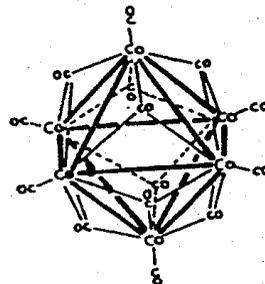
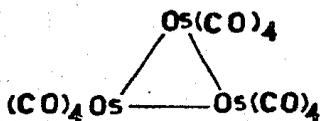
- El desarrollo de nuevas materias primas para la producción industrial.
- El notable crecimiento en la química farmacéutica, química agrícola y principalmente química de polímeros.

Para que lo anterior se cumpla hay que desarrollar una tecnología nueva y complicada y la Química Organometálica y la Catálisis Homogénea son puntos importantes para ello.

En conclusión la explosión creativa en el uso comercial de catalizadores homogéneos, desde 1955 a 1977 y un tiempo de cambio en el que las características de los objetivos de la investigación se han transformado dramáticamente, hacen necesario el crecimiento de una Química que nos permita producir moléculas orgánicas muy complicadas y valiosas a una escala de producción industrial. El desarrollo de la Química Organometálica puede ser importante para conseguir este objetivo.

2.- CUMULOS.

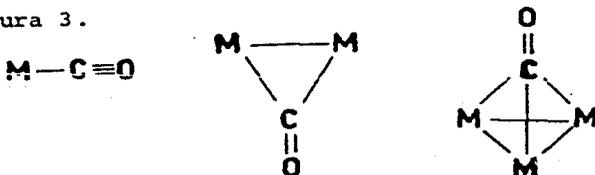
Un cúmulo se ha definido como una especie molecular en donde tres o más átomos interactúan por medio de enlaces covalentes para dar un arreglo triangular o poliédrico¹⁰. Algunos ejemplos¹⁴ se muestran en la figura 2.



Típicamente la posición central del cúmulo está vacía, no obstante existen cúmulos¹¹ metálicos que contienen un heteroátomo central que puede consistir en átomos de carbono, ni

trógeno, azufre, o bien un átomo metálico como rodio u oro. - En muchos cúmulos metálicos de metales de transición la periferia está envuelta por una serie de ligantes. Los ligantes - pueden ser halogenuros, sulfuros, hidruros, grupos alquilo, mo- noxido de carbono, oxido nítrico, fosfinas, olefinas, acetile- nos, dienos, benceno, isonitrilo, nitrilo, etc.

Un tipo de cúmulos moleculares de los más conocidos son los Cúmulos Carbonílicos¹², es decir que tienen al CO como li- gante. Las tres formas más comunes de unión de carbonilos en cúmulos son. a) MCO terminal, b) M₂CO puente, c) M₃CO triangula- lar. Figura 3.



Dos factores que influyen en la distribución de los li- gantes carbonílicos en el cúmulo (entre los modos terminal y - puente) son la distribución electrónica y el número de coordi- nación de los átomos metálicos.

Se supone que la forma de unión química del carbonilo - al metal es la siguiente¹³. Primero se forma el enlace del or- bital σ del carbonilo con el metal y después los orbitales π^* de anti enlace del carbonilo son suficientemente bajos en ener- gía para poder aceptar electrones de los orbitales d del me- tal. Cuando esto ocurre, el orden de unión del carbonilo al -

metal aumenta y la ligadura C-O disminuye. En la unión metal-carbonilo, el grupo carbonilo dona dos electrones al metal y - en el enlace metal-metal del cúmulo (de hecho un enlace covalente) le corresponde un electrón a cada metal.

El número de electrones que presenta el metal de transición en su capa de valencia en un carbonilo metálico, frecuentemente corresponde al de un gas inerte. Se dice que cuando - esto ocurre el metal cumple la regla de los 18 electrones. Esta regla¹⁰ es semejante a la regla del Octeto de Lewis en donde se establece que los átomos tienen la tendencia a rodearse de 8 electrones para adquirir la estructura electrónica que presenta un gas noble. Para los elementos de transición la estructura más cercana de un gas noble es la de 18 electrones. Aunque hay excepciones, la mayoría de los compuestos cumplen con esta regla.

La reacción entre distintos compuestos polinucleares -- con diferente metal da lugar a la preparación de cúmulos mixtos. Un cúmulo mixto es un compuesto en el que existe más de un tipo de átomo metálico.

Los cúmulos mixtos³ son importantes desde tres perspectivas principales:

- 1) Podrían ser precursores valiosos en la preparación -

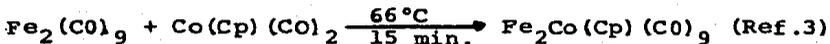
de catalizadores heterogéneos bimetalicos y multime-
talicos.

- 2) Los cúmulos mixtos podrían tener aplicación en ca-
tálisis homogénea. En particular por la diferente
reactividad de los diferentes centros metálicos pre-
sentes en el cúmulo mixto.
- 3) La falta de simetría del cúmulo mixto los hace úti-
les para comprobar varios aspectos de la reactivi-
dad y la dinámica molecular del cúmulo.

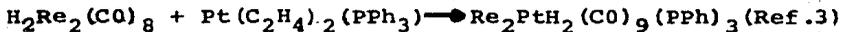
Algunos métodos de síntesis para obtener cúmulos mixtos

son:

A) Reacciones de Pirólisis.



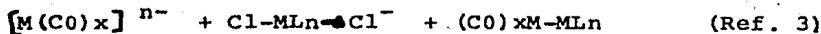
B) Adición de compuestos de coordinación insaturados.



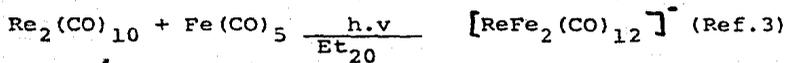
C) Condensaciones Redox.



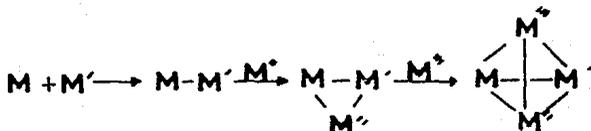
D) Reacción de Carbonil metalatos con halogenuros metá-
licos.



E). Otros Métodos.



F). Síntesis Estratégicas.

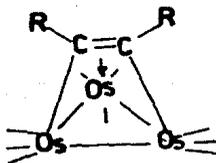


Entre los ligantes que más se han utilizado en reacciones con cúmulos están los alquinos y olefinas. Los alquinos interactúan con compuestos mononucleares en la clásica ligadura de interacción $\sigma-\pi$ descrita por Chatt, Duncanson y Dewar¹⁵. Sin embargo en cúmulos es posible tener una variedad mucho mayor de modos de enlace.

Como ejemplos¹⁶ de interacción alquino-cúmulo se pueden considerar los siguientes. figura 3 y 4.

Figura 3

Ejemplo (1)



En el ejemplo (1) hay una unión de el acetileno al cúmulo metálico por medio de dos enlaces σ y uno π adoptando el acetileno una geometría paralela al triángulo del cúmulo. De esta manera se considera generalmente que hay una donación de cuatro electrones del acetileno al cúmulo.

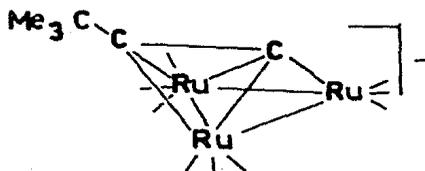
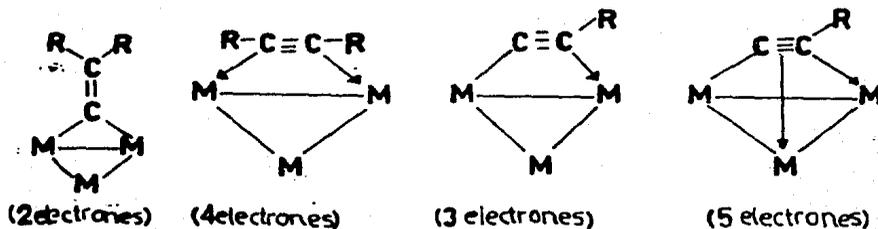


Figura 4
Ejemplo (2)

En el ejemplo (2) se muestra otro tipo de enlace alquino cúmulo en donde se considera la unión de un alquino a los metales del cúmulo por medio de un enlace σ y otro π y la orientación del acetileno es perpendicular a el triángulo metálico habiendo una donación de cinco electrones del acetileno al esqueleto metálico.

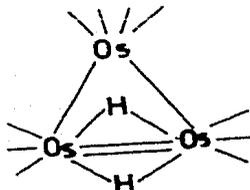
Dependiendo del modo de coordinación un alquino puede donar entre dos y seis electrones al cúmulo. Ejemplos¹⁶ en la figura 5.



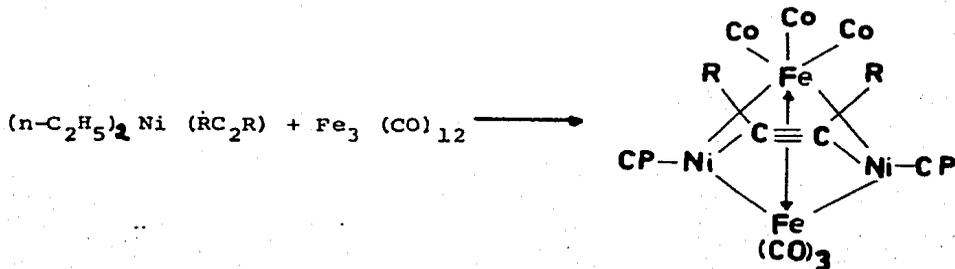
En el cúmulo podemos encontrar que los ligantes alquifínicos pueden interactuar con tres, cuatro y hasta cinco átomos del metal. Se ha observado también que en las reacciones de cúmulos metálicos con alquifínicos con frecuencia se obtienen más de un producto.

Los derivados de acetilenos de cúmulos se han preparado por varios métodos. Sin embargo, el $H_2Os_3(CO)_{10}$ es un reactivo que se ha utilizado mucho para este tipo de reacciones ya que presenta una unión "insaturada" que se puede activar en condiciones suaves de reacción³⁹.

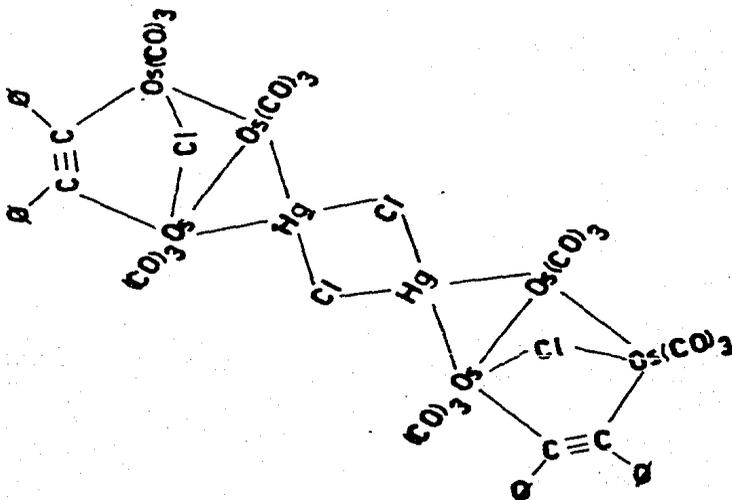
Figura 6



Algunos cúmulos que contienen acetilenos como ligantes han sido utilizados para preparar cúmulos mixtos, pues el acetileno puede servir como "puente" que une a dos especies metálicas diferentes³⁸ tal y como se muestra en la siguiente reacción.



También se han llevado a cabo reacciones con derivados de acetileno de cúmulos de osmio³⁷. El $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{R}_2)$ al reaccionar con HgCl_2 produce un compuesto osmio-mercurio que presenta la siguiente estructura.

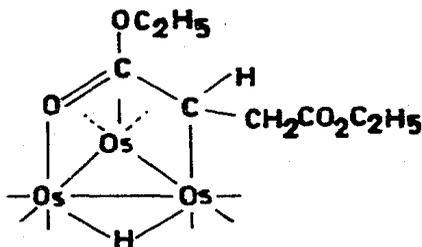


Los átomos o grupos unidos a los átomos de carbono -- del acetileno pueden tener un efecto importante en el tipo -- de productos que se obtienen en sus reacciones con cúmulos -- metálicos.

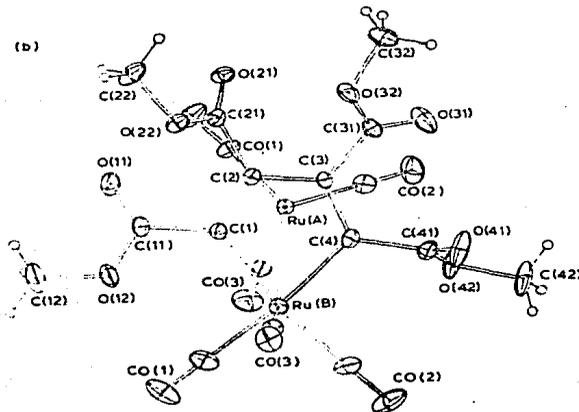
Un ejemplo de los efectos de un sustituyente se observa en las reacciones de acetilenos y olefinas que tienen -- grupos éster atrayentes de electrones como sustituyentes. En

la reacción del malonato de dietilo con $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_{10}$ se obtiene un compuesto para el que se propone³², con base en la evidencia espectroscópica, la siguiente estructura.

Figura 8



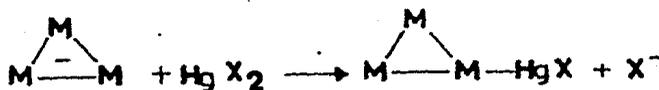
El acetileno bis (carboxilato de metilo) también se ha hecho reaccionar con cúmulos. En la reacción con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ²⁸ se obtuvo una especie dimétrica, y es un producto cuya fórmula es $\text{Ru}_2(\text{CO})_6 \text{C}_4(\text{CO}_2\text{Me})_4$ con una estructura determinada por rayos X la cual se muestra en el siguiente dibujo.



3.- Derivados de Cúmulos que contienen mercurio.

Hay varias formas de unión de átomos de mercurio con cúmulos metálicos y estas se muestran a continuación.

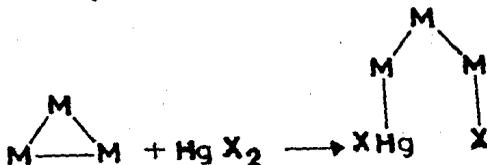
a). Un átomo terminal de mercurio con dos enlaces, un enlace al cúmulo.



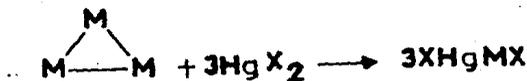
b). Una unión de mercurio con tres enlaces, dos enlaces a los metales de transición.



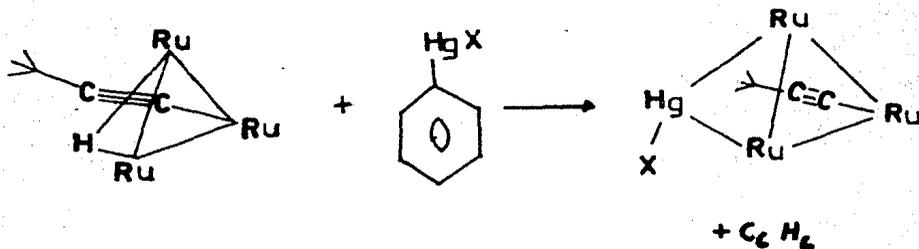
Dependiendo de las condiciones en que se lleven a cabo estas reacciones, pueden haber rompimiento de unión M-M del cúmulo. Ejemplo 18,24.



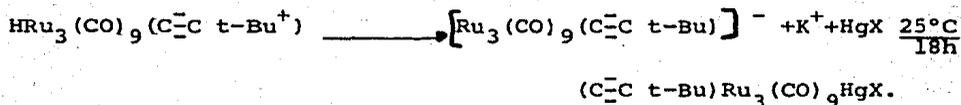
Este comportamiento también se ha observado en reacciones con halogenuros de oro en donde se han aislado compuestos lineales de cuatro átomos metálicos Os-Os-Os-Au^{25,26}.



Un ejemplo de una reacción de preparación de un cúmulo que contiene mercurio es la siguiente¹⁹.

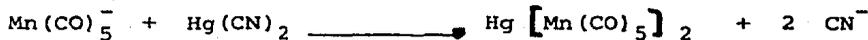


Otra forma de llevar a cabo la misma reacción es generando el anión y haciéndolo reaccionar con halogenuros mercuricos.

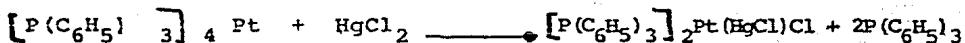


Se ha tratado de que este tipo de reacciones se pueda llevar a cabo con otros metales de transición como se puede observar en la reacción anterior.

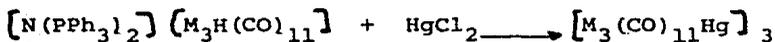
Los halogenuros y cianuros de mercurio también se pueden utilizar para la síntesis de compuestos mixtos de mercurio¹⁹.



Otro ejemplo es la reacción de la adición oxidativa - de los halogenuros de mercurio¹⁹.



Una reacción muy interesante de cloruro mercúrico con un cúmulo es³⁵.



El producto final es un cúmulo en el que los doce átomos metálicos forman la estructura prácticamente plana que se muestra a continuación.

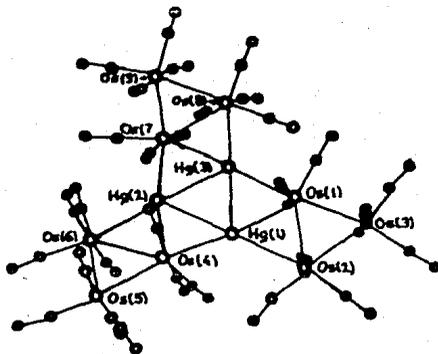
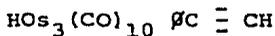
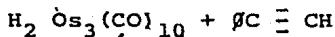


Figura 9

CAPITULO

PARTE EXPERIMENTAL

1.-



compuesto (2)

+

compuesto (3)

30%

30%

anaranjado

amarillo

2.



Mezcla se compuesto (4) y compuesto (5)



compuesto (8) +

compuesto (9)

40%

40%

verde limón

verde limón

purifica eluyéndolo por una columna de cromatografía de sílice gel, usando como eluyente hexano. El $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ producto principal tiene la más baja polaridad.

2.- Preparación de $\text{H Os}_3(\text{CO})_{10} \text{C} \equiv \text{CH}$

Reacción de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ y $\text{C} \equiv \text{CH}$

Se obtiene según el método de Deeming²³. Se hacen reaccionar 1.176×10^{-5} moles de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ con 2.28×10^{-5} moles de fenil acetileno todo disuelto en 20 ml de hexano. La reacción se agita a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno por cuatro horas. Por cromatografía en capa fina se obtienen cinco productos siendo el principal el $\text{H Os}_3(\text{CO})_{10} \text{C} \equiv \text{CH}$ de color anaranjado (1) en un rendimiento del 30%.

3.- Reacción de $\text{H Os}_3(\text{CO})_{10} \text{C} \equiv \text{CH}$ (1) con $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

En un matraz de 50 ml se colocan 1.26×10^{-5} moles de $\text{H Os}_3(\text{CO})_{10} \text{C} \equiv \text{CH}$ (1) disueltos en 25 ml de benceno y se le agregan 2.5×10^{-5} moles de cloruro de fenil mercurio (en relación 1:2) y bajo atmósfera de nitrógeno. La solución se calienta a reflujo con agitación durante dos días siguiendo el progreso de la reacción por cromatografía en capa fina. Al final del proceso se observan seis productos siendo dos los principales, compuesto (2) de color anaranjado con un rendimiento del 30% y compuesto (3) de color amarillo con un rendimiento del 15%. Los otros cuatro productos se obtienen

en muy poca cantidad. La reacción es repetitiva. Este mismo procedimiento se sigue con el ØHgI y ØHgBr .

4.- Reacción de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ y $\text{CH}_3\text{OCC}=\text{CCOOCH}_3$

En un matraz de bola de 50 ml se colocan 3.73×10^{-5} moles de $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ disuelto en 30 ml de hexano y bajo atmósfera de nitrógeno, después se añaden 8.14×10^{-4} moles de acetilenbis (carboxilato de metilo) en solución de heptano - (0.2 ml de $\text{CH}_3\text{OCC}=\text{CCOOCH}_3$ en 25 ml de heptano). Se agita la solución durante 2-3 horas hasta que el color violeta de la solución cambia a amarillo. Por medio de una cromatografía en capa fina se observan cuatro productos todos de color amarillo. Se separaron por cromatografía en placa fina usando como eluyente una mezcla hexano-diclorometano 60:40 con lo que se obtienen los dos productos más polares (6) y (7) - mientras que los otros dos productos (4) y (5) de menor polaridad que se observan en la cromatoplaqueta sólo con la ayuda de luz uv tienen un R_f muy similar por lo cual no se les puede separar con esta mezcla. Los productos (4) y (5) se pudieron separar por cromatografía en placa fina utilizando una mezcla benceno-tolueno 60:40 obteniéndose el producto (4) en un 40% de rendimiento y el producto (5) en un 10% de rendimiento.

Los compuestos (4) y (5) se hicieron reaccionar, en forma de mezcla, con cloruro de fenil mercurio. Después de

que se logra separar ambos compuestos se hicieron reaccionar por separado con cloruro de fenil mercurio para determinar las reactividades de los compuestos.

5.- Reacción de la mezcla (4) y (5) con ϕHgX (X=Cl,Br,I)

Se disuelven 1.2×10^{-5} moles de la mezcla (4) y (5) en 25 ml de benceno, se le agrega cloruro de fenil mercurio- 2.42×10^{-5} moles (en relación 1:2) todo contenido en un matraz de 50 ml y bajo atmósfera de nitrógeno. Se pone a reflujo la reacción con agitación durante cuatro horas. El progreso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. Se observan cuatro productos todos de color verde limón siendo los dos de menor polaridad (8) y (9) los principales. Estos se separan por cromatografía en capa fina usando como eluyente hexano-diclorometano 60:40. Se repite el mismo procedimiento para ϕHgI y ϕHgBr .

6.- Reacción de (4) con ϕHgCl .

Se disuelve el compuesto (4) 1.71×10^{-5} moles en benceno y se le agregan 3.42×10^{-5} moles de cloruro de fenil mercurio (en relación 1:2) todo contenido en un matraz de 50 ml y en atmósfera de nitrógeno. Se pone a reflujo la reacción, con agitación, por cuatro horas, siguiendo el progreso de la reacción por cromatografía en capa fina. Los productos se separan por cromatografía en capa fina usando como eluyente hexano-diclorometano 60:40. Los compuestos (8) y -

(9) son los productos principales.

7.- Reacción de (5) con C_6HgCl .

Con el fin de observar si el compuesto (5), posible - impureza del compuesto (4), reaccionaba con C_6HgCl , se llevó a cabo la reacción entre (5) y C_6HgCl en las mismas condiciones en que se llevó a cabo la reacción con el compuesto (4) - pero no hubo reacción, incluso cuando el tiempo de la reacción fue de siete horas. Se concluye que únicamente (4) reacciona con los derivados de fenil mercurio.

INFORMACION GENERAL.

Los espectros de infrarojo se determinaron en la zona carbonílica ($1700-2200 \text{ cm}^{-1}$) usando como referencia la señal del poliestireno (1603 cm^{-1}), como disolvente, ciclohexano, hexano y diclorometano en un aparato Perkin Elmer Modelo 283-B o un Nicolett Modelo FT 5 SX.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas AEI-MS12 del University Laboratory de Cambridge, Inglaterra.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica se obtuvieron en solución de deutero-cloroformo con un aparato Varian Modelo FT 80.

Los disolventes se purificaron de acuerdo a los métodos descritos por Perrin y Amarego²⁰.

Las placas que se usaron para la cromatografía son de sílica del de 20 x 20. cm y de 0.5, 1 y 2 mm de espesor de --- Merck.

El OsO_4 de Alfa Inorganics.

El CO de Matheson Co.

El ØHgCl de Alfa Products.

El $\text{ØC}=\text{CH}$ de Merck.

El $\text{CH}_3\text{OOC}=\text{CCOOCH}_3$ de Aldrich Chemical Company Inc.

El ØHgOAc de Sigma Chemical Co.

La sílica gel para las columnas de cromatografía es - sílica gel 60 tamaño de partícula 0.063-0.202 mm de Merck.

El ØHgBr se obtuvo de la reacción de NaBr con ØHgOAc .

El ØHgI se obtuvo por reacción de NaI con ØHgOAc .

Estos reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

El N_2 se purifica y se seca antes de utilizarse (Catalizador Basf para quitar O_2 y columna de sílice con indicador

para quitar humedad).

CAPITULO III

RESULTADOS, OBSERVACIONES Y DISCUSION.

La zona carbonílica del espectro de infrarrojo (1680-2200 cm^{-1}) puede considerarse como una huella digital de cúmulos carbonílicos. Los grupos carbonilo³⁴ puente, suelen aparecer en la región de 1680 cm^{-1} y los carbonilos terminales aparecen en la región de 1850 cm^{-1} a 2050 cm^{-1} . Son vibraciones de alargamiento.

En el espectro de infrarrojo los acetilenos monosustituidos muestran bandas en la región de 2140 cm^{-1} a 2100 cm^{-1} mientras que los disustituidos parecen en la región de 2190 cm^{-1} a 2260 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a vibraciones de alargamiento de grupo $\text{C}\equiv\text{C}$.

En este trabajo los espectros de RMN'H se determinaron en la región de 0 τ a 10 τ donde se observan todos los protones de los compuestos orgánicos unidos al cúmulo y de 10 τ a 30 τ se observan los hidruros metálicos unidos al cúmulo de Osmio.

En los espectros de masas se observan grupos de señales que se deben a que existen varios isótopos de cada uno de los átomos, ¹⁸⁶Os en un 1.59%, ¹⁸⁷Os en 1.64%, ¹⁸⁸Os en un

13.3%, ^{189}Os en un 16.1%, ^{190}Os en un 25.4% y ^{192}Os en un -- 41.0%. El más abundante es el de ^{192}Os en un 41.0%. Los espectros se contaron basándose en ^{192}Os , ^{12}C , ^{35}Cl , ^{202}Hg , - ^{16}O debido a que son los isótopos más abundantes. Además -- aparecen señales cada 28 unidades que se deben a la pérdida-gradual de los grupos carbonilo.

En ocasiones en los espectros de masas de los cúmulos, la señal de m/e más alta que se observa en el espectro no - corresponde a la fórmula molecular que se obtiene por estu--dios de cristalografía²⁹ de rayos X. Esto se debe a descomposiciones o a que haya rearrreglos moleculares en el espectrómetro de masas.

Todos los datos espectroscópicos se encuentran informados en la tabla (1).

Tabla (1).

Compuesto (2) Infrarrojo 2103 cm^{-1} d, 2078 cm^{-1} m, 2061 cm^{-1} f, 2020 cm^{-1} mf, 1993 cm^{-1} d, 1982 cm^{-1} m.

RMN'H 2.5τ (m) Grupo Aromático.

2.7τ (m) Grupo Aromático.

4.7τ (d) Grupo Acetileno.

$M^+ = 1108$

Compuesto (3) Infrarrojo 2115 cm^{-1} d, 2075 cm^{-1} f, 2068 cm^{-1} f,
 2061 cm^{-1} mf, 1990 cm^{-1} d, 1975 cm^{-1} d, 1728 cm^{-1} d,
 RMN'H 2.4 τ (m) Grupo Aromático.
 4.7 τ (d) Grupo Acetileno.

$$M^+ = 1060$$

Compuesto (4) Infrarrojo 2118 cm^{-1} d, 2107 cm^{-1} d, 2089 cm^{-1} m,
 2069 cm^{-1} m, 2054 cm^{-1} m, 2022 cm^{-1} f, 2003 cm^{-1} f,
 RMN'H 6.20 τ (s) Grupo Metilo.
 6.25 τ (s) Grupo Metilo.
 22.75 τ (s) Hidrurometalico.

$$M^+ = 879$$

Compuesto (8) Infrarrojo 1701 cm^{-1} m, 1733 cm^{-1} d, 1956 cm^{-1} d,
 1985 cm^{-1} f, 2003 cm^{-1} f, 2024 cm^{-1} f, 2070 cm^{-1} f,
 RMN'H 2.7 τ (m) Grupo Aromático.
 6.20 τ (s) Grupo Metilo.
 6.25 τ (s) Grupo Metilo.
 12.9 τ (s) Hidruro Metálico.

$$M^+ = 1312$$

Compuesto (9) Infrarrojo 1985 cm^{-1} m, 2003 cm^{-1} m, 2024 cm^{-1} f,
 2070 cm^{-1} m, 2090 cm^{-1} d, 2107 cm^{-1} d.

RMN¹H 6.20τ (s) Grupo Metilo.

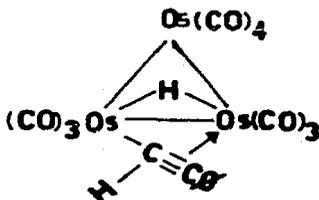
6.25τ (s) Grupo Metilo.

$M^+ = 1585$.

1.- Derivados de Fenil Acetileno con Halogenuros de Fenil Mercurio.

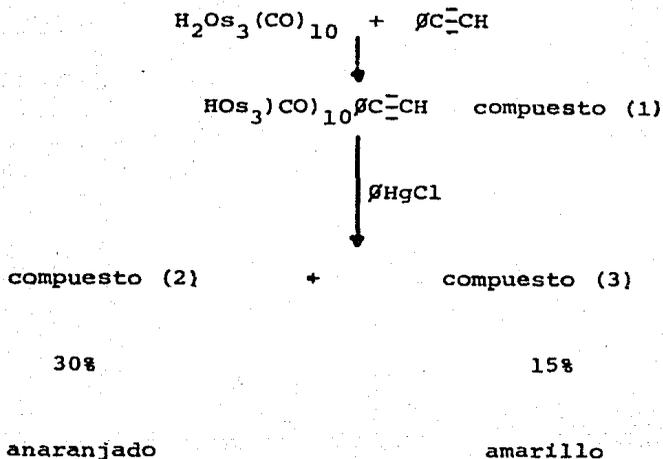
La materia prima que se usó para realizar estas reacciones fue sintetizada por Deeming²³ y tiene la estructura que se muestra en la figura 10, compuesto (1). La estructura del compuesto se comprobó por espectroscopia.

Figura 10



Los compuestos (2) y (3) (Diagrama 1) se obtuvieron al hacer reaccionar $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\beta\text{C}\equiv\text{CH}$ con cloruro de fenil mercurio en solución de benceno a temperatura de reflujo. Al seguir el progreso de la reacción por cromatografía en capa fina se observa que el compuesto (2) se obtiene en primer lugar.

gar y el compuesto (3) aparece despues, requiriendose 2 días para que la materia prima desaparezca totalmente.



COMPUESTO (2)

a). Infrarrojo.

El espectro de infrarrojo del compuesto (2) presenta varias señales de vibraciones de alargamiento de 1982 cm^{-1} a 2104 cm^{-1} que se asignan a carbonilos terminales. Este espectro muestra mucha semejanza en número e intensidad de las bandas con el del compuesto obtenido de la reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ³⁷, con cloruro de fenil mercurio y cuya estructura determinada por difracción de rayos X, se muestra en la figura 9.

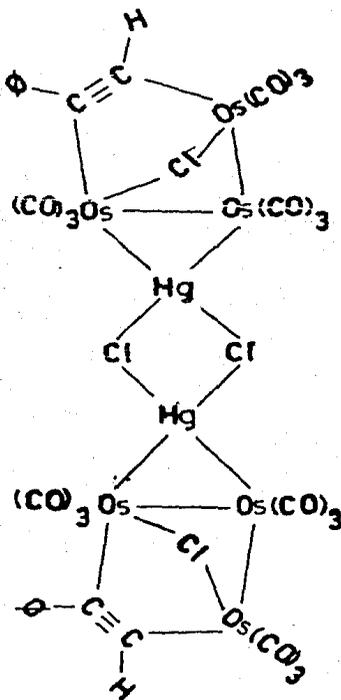
B) RMN'H.

En este espectro se observan multipletes alrededor de 2.5-2.7 τ que es la región de los aromáticos, dan una integración para 10 hidrógenos sugiriendo que se trata de dos -- grupos fenilo. Tanto en el compuesto (1) como en le com--- puesto (2) se observa un doblete en 4.7 τ que se asigna a un protón unido a un acetileno. Investigadores como O. Gambino³⁰ y M. Cartiglione³¹ han descrito cúmulos con acetilenos-- monosustituídos. En el primer caso en los que se propone -- que el protón permanece unido al acetileno el espectro de -- RMN'H muestra en 4.0 τ un doblete, mientras que en el segun do espectro muestra la señal en 1.65 τ (d) por lo que se -- observa que el desplazamiento químico del protón del aceti leno varía mucho de compuesto a compuesto. En los acetile-- nos libres las señales aparecen de 6.5 τ a 6.9 τ . (s). En este espectro la señal correspondiente al acetileno aparece en la misma región que en el de O. Gambino. En el compues to (2) no se observan señales que se puedan asignar a hidru ros metálicos de 10 τ a 30 τ .

C). MASAS.

En el espectro de masas se observan 10 grupos carboni lo. Presenta además un ion molecular de $M^+ = 1108$ que podría

corresponder a un fragmento $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{Cl}$. Se supone que en este caso el ion molecular no corresponde a la fórmula del compuesto pues lo mismo sucede en el caso del compuesto $\text{Os}_3\text{Hg}(\text{Cl}_2)_2\text{C}_2\text{Os}_2^{37}$ cuya estructura general se propone que tiene el compuesto (2) debido a la similitud existente entre los espectros de infrarrojo. Se propone entonces para el compuesto (2) una estructura como la que se muestra en la figura 9.



COMPUESTO (3)

A). INFRARROJO.

En este espectro se observa una señal en 1729 cm^{-1} - que se pueden asignar a carbonilos puente y de 1957 cm^{-1} a 2115 cm^{-1} seis señales que se pueden asignar a carbonilos terminales.

B). RMN'H.

En el espectro de RMN'H se observa en 2.5τ un multiple en la región de los aromáticos y se puede asignar a un grupo fenilo pues integra para 5 protones. La señal en 4.7τ un doblete, señal característica de un protón unido del acetileno, no aparece lo cual sugiere que el protón del fenil - acetileno no se encuentra en el compuesto. O. Gambino³⁰ también describió el espectro de RMN'H del producto de reacción de un cúmulo con un acetileno monosustituído coordinado donde el protón se pierde al coordinarse, la señal del protón - del acetileno no aparece.

C). MASAS.

El espectro de masas presenta ocho grupos carbonilo. La señal con m/e más alto aparece en $M^+ = 1060$. Se cree que

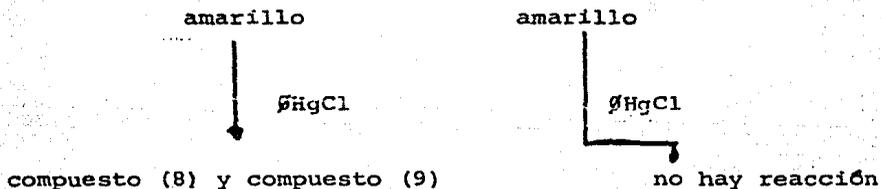
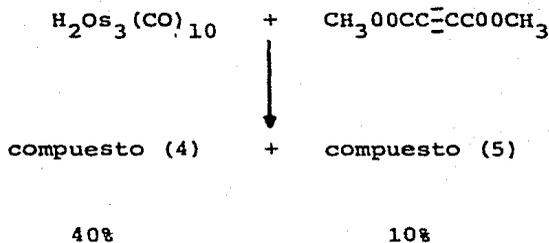
este peso no corresponde al peso molecular del compuesto por lo que no es posible proponer ni siquiera una fórmula mínima. Se piensa que el compuesto conserva todavía los 3 átomos de Osmio de la materia prima por la complejidad del espectro de infrarrojo y que el acetileno también aparece coordinado -- (RMN'H del fenilo). La espectroscopía de masas sugiere que el átomo de mercurio se unió al cúmulo de Osmio pero es necesario tener más evidencia para poder afirmarlo.

En las reacciones el $\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}\text{C}\equiv\text{CH}$ con el Bromuro y el Yoduro de fenil mercurio, se requiere el mismo tiempo de reacción que con el cloruro, aunque el número de productos obtenidos con estos dos halogenuros es menor que el número de productos obtenidos con el cloruro de fenil mercurio - lo cual puede deberse a la diferente reactividad de los iones Cl^{-1} , Br^{-1} e I^{-1} . Sin embargo los productos principales son análogos en todos los casos.

2.- Reacción del cúmulo derivado del acetilen bis (carboxilato de metilo) con halogenuros de Fenil Mercurio.

En la reacción del acetilen bis (carboxilato de metilo) con $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ se obtienen los productos (4) y (5) los cuales tienen un Rf muy similar, no se les podía separar y cuando esto se logró, se calentó la mezcla (4) y (5) para ver si había conversión de uno a otro, pero esto no sucedió.

El compuesto (4) es el producto principal de la reacción y se caracterizó espectroscópicamente.



COMPUESTO (4)

A). INFRARROJO.

El espectro de infrarrojo presenta dos bandas en 1719- cm^{-1} 1743 cm^{-1} que se pueden asignar a carbonilos puente, sin embargo también se podrían deber al grupo carbonilo (C=O) del acetilen bis (carboxilato de metilo). En el acetilen bis -- (carboxilato de metilo) libre la banda correspondiente al car

bonillo aparece en 1725 cm^{-1} . Así pues, en el compuesto -- (4) esta banda estaría desplazada lo cual podría ser una consecuencia de la forma de coordinación del acetileno bis (carboxilato de metilo) al cúmulo de Osmio. En algunos cúmulos con ligantes que contienen grupos éster que se han descrito,²⁸ no se proporcionan los datos de las frecuencias de vibración (C=O) del grupo éster. Nakamoto (39.) informa que las bandas C=O de un éster se desplazan a frecuencias más bajas al coordinarse. En el caso de la estructura que se muestra en la figura 8, el C=O coordinado produce bandas de vibración entre 1569 y 1653 cm^{-1} y el C=O libre a 1688 cm^{-1} . Esta información sugiere que en (4) las bandas en 1719 y 1743 cm^{-1} se deben a 2 carbonilos de éster, que no se encuentran coordinadas y que no son equivalentes. De 1956 cm^{-1} a 2107 cm^{-1} presenta diferentes bandas de alargamiento que se pueden asignar a carbonilos terminales.

B). RMN'H.

El espectro de RMN'H presenta un par de señales en -- 6.25τ (s) y 6.20τ (s) que se podría pensar se deben a los grupos metilo que no son equivalentes. No se obtuvo una buena integración debido a que no se pudieron eliminar ciertas impurezas. Aún así y repitiendo el espectro varias veces -- con varias muestras se puede decir que las señales antes -- mencionadas y una en 22.75τ (s) corresponden al compuesto.

La banda en 22.75 τ (s) se puede asignar a un hidruro metálico.

C). MASAS.

El pico de m/e más alto en el espectro de masa se encuentra a 879 y se pueden observar 8 picos que corresponden a grupos carbonilo. Esta relación m/e se podría explicar -- con base en un fragmento de fórmula $\text{HOs}_3(\text{CO})_8\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$. Se -- piensa que en este compuesto no se observa el ion molecular de la molécula completa debido a que el compuesto sufre descomposición.

Debido a estas limitaciones no es posible proponer -- una estructura sin tener otras evidencias. Sin embargo, se piensa que se trata de un cúmulo trinuclear con un hidruro -- metálico y al menos una molécula del alquino coordinada.

El compuesto (4) se hizo reaccionar con cloruro de fenil mercurio en solución de benceno y a temperatura de reacción por un tiempo de 4 horas y siguiendo el progreso de la reacción por cromatografía en placa fina; obteniéndose en -- primer lugar el compuesto (8) y apareciendo después el compuesto (9).

COMPUESTO (8).

A). INFRARROJO.

El espectro de infrarrojo presenta dos bandas alargadas en 1701 cm^{-1} y 1733 cm^{-1} que se pueden asignar a carbonilos puente o a carbonilos del acetileno bis (carboxilato de metilo). De 1956 cm^{-1} a 2107 cm^{-1} presenta diferentes bandas que se pueden asignar a carbonilos terminales.

B). RMN'H.

El espectro de RMN'H presenta en 12.9τ un singlete señal que se puede asignar a un hidruro metálico e integra para un protón. En 6.25τ y 6.20τ se observa un par de singletes, señales que integran para seis protones que podrían deberse a dos grupos metilo que no son equivalentes. En 2.7τ un multiplete que se puede asignar para un grupo aromático pero sólo integra para tres protones. Esto podría deberse a que el fenilo puede coordinarse a el cúmulo de Osmio. Esta forma de coordinación de el fenilo al cúmulo de Osmio se conoce como ortometalación y ya se han descrito estos casos por investigadores como Michael I. Bruce³³.

C). MASAS.

El espectro de masas presenta el ion molecular de --
 $M^+ = 1312$ y se observan 10 picos correspondientes a grupos --
 carbonilo y se propone la formual $\text{HOS}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)(\text{HgCl})$.
 Proponer una estructura desarrollada de este compuesto sería
 bastante arriesgado.

COMPUESTO (9).

A). INFRARROJO.

Este espectro presenta bandas alargadas en la frecuencia
 de 1985 cm^{-1} a 2107 cm^{-1} que se pueden asignar a carboni
 los terminales. No se observan señales de carbonilos puente.
 te.

B). RMN'H.

El espectro de resonancia protónica presenta en 6.25τ
 un singulete y en 6.20τ un singulete, dos señales que se --
 pueden asignar a grupos metilo no equivalentes y dando una --
 integración para 6 protones, no presenta ninguan señal de --
 10τ a 30τ que se pudiera asignar a un hidruro metálico.

C). MASAS.

El espectro de masas presenta un ion molecular de --

M = 1585 además la pérdida gradual de 9 grupos carbonilo. Se proponen la siguiente fórmula $Os_3(CO)_9(C_6H_6O_4)(Cl_6Hg_2)$. No se pudo encontrar una estructura lógica que cumpliera con esta formulación y como es posible que haya rearrreglos moleculares se necesita realizar un estudio de difracción por rayos X para poder tener la estructura.

La misma reacción pero con bromuro e yoduro de fenilmercurio, se lleva a cabo en el mismo tiempo, bajo las mismas condiciones, se observa que los productos principales -- son análogos y el número de productos obtenidos es el mismo. Se puede entonces decir que hay mucha semejanza en el tipo de reacción de los halogenuros de fenil mercurio con el compuesto (4).

Con todo lo antes visto se puede decir que estos complejos de Osmio tienen un peso molecular bastante alto y la complejidad de los espectros de infrarrojo sugiere que hay muchos grupos carbonilo y es lo que hace pensar que estos complejos no sufren pérdida de átomos metálicos cuando reaccionan con halogenuros de fenil mercurio.

CAPITULO IV.

CONCLUSIONES.

El principal objetivo de este proyecto era ver la reactividad de los halogenuros de fenil mercurio hacia cúmulos de Osmio con diferentes grupos acetilénicos coordinados para la formación de cúmulos mixtos osmio-mercurio.

En este trabajo de tesis se sintetizó el cúmulo de Osmio con acetilen bis (carboxilato de metilo) (compuesto (4)) - que sirvió de materia prima para hacerlo reaccionar con los halogenuros de fenil mercurio y obtener los compuestos (8) y compuesto (9) que se cree son cúmulos mixtos de osmio-mercurio con el grupo acetilen bis (carboxilato de metilo).

También se utilizó como materia prima el $\text{HO}_3(\text{CO})_{10}$ CH compuesto (1) que reacciona con los halogenuros de fenil mercurio y se obtienen los compuestos (2) y (3) que se propone son cúmulos mixtos osmio-mercurio con fenil acetileno.

Se pudo observar que el tiempo de reacción para el derivado con acetilen bis (carboxilato de metilo) es muy diferente a el tiempo de reacción para el derivado con fenil acetileno. Así que en el caso del cúmulo de Osmio unido al acetilen bis (carboxilato de metilo) se necesitan cuatro horas -

para llevar a cabo la reacción mientras que con el cúmulo de Osmio unido al fenil acetileno se necesitan dos días para poder llevar a cabo la reacción, indicando que el sustiyente del alquino afecta la reactividad del cúmulo.

La información espectroscópica obtenida permite suponer una fórmula mínima para algunos de los compuestos (2), (8) y (9) y aunque se propone que en todos los casos se mantienen los tres átomos de osmio y el acetileno se conserva al llevarse a cabo la reacción con los halogenuros de fenil - mercurio y el mercurio se une al complejo trinuclear, es un tanto aventurado proponer estructuras para los compuestos debido a que existen varias posibilidades de arreglo que concor_udarían con los datos obtenidos.

Como continuación de este trabajo seria interesante -- crecer cristales únicos de cada uno de estos compuestos para poder realizar estudios de difracción de rayos X y así conocer la estructura de los compuestos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. I. Bruce, J. G. Matisons. J. Organometal. Chem. 251, - 249-260 (1983).
- 2) W. G. Jackson, B. F. G. Johnson. J. Organometal. Chem. 87, C27-C30 (1975).
- 3) W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy. Adv. Organometal. Chem.- 18, 223 (1980).
- 4) J. E. Huheey, Química Inorganica, 2a. Edición, Ed. Harla - (Harper & Rew Latinoamericana). México.
- 5) Berkman, Morell, Egloff. Catalysis Reinhold Publishing -- Corporation 154-155 (1945).
- 6) E. Bayer and V. Schurig. CHEMTECH. 212-214 (1976).
- 7) G. W. Parshall, R. E. Putscher. J. Chem. Educ. 63, 189 -- (1986).
- 8) K. Ziegler. "Organometal. Chem." Ed. Reinold. New York -- 194-269 (1960).
- 9) W. S. Knowles J. Chem. Educ. 63, 22 (1986).

- 10) J. M. Fernandez G. Y M. J. Rosales Hoz. La Química Con--
temporanea pág. 141 Ed. F. Walls Editado UNAM (1984).
- 11) E. L. Muetterties. Science 196, 4292 (1977).
- 12) E. L. Muetterties. Chem. Rev. 79, 108 (1979).
- 13) J. G. Ameen and H. F. Durfee. J. Chem. Ed. 48,372 (1971).
- 14) D. N. P. Mingos. Nat. Physical Science. 236,99 (1972).
- 15) J. Chatt and L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. 2939 (1953).
- 16) P. R. Raithby and M. J. Rosales. Adv. Inorg. Chem. Radio-
chem. 29,169 (1986).
- 17) E. I. Stiefel and A. E. Bruce. J. Amer. Chem. Soc. 102, -
3626 (1980).
- 18) K. King and K. I. Hardeastle. Inorg. Chem. 22,1339 (1983).
- 19) E. Rosenberg and. D. Ryckman. Inorg. Chem. 25,194 (1986).
- 20) D. D. Perrin, W. L. Armarego. Purification of Laboratory
Chemicals, 2nd Edition, 1980 Ed. Pergamon Press.
- 21) J. Lewis, J. et al. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 602 (1976)

- 22) D. Kaes, et al. J. Amer. Chem. Soc. 97, 3942 (1975).
- 23) A. J. Deeming and S. Hasso. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1614 (1974).
- 24) C. W. Bradford. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 867 (1968).
- 25) C. W. Bradford, M. Johnson. J. Chem. Soc. (A) 2456 (1968).
- 26) C. K. Brown, G. J. Wildinson. J. Chem. Soc. A. 2753 (1970).
- 27) R. T. Morrison. Química Orgánica. Ed. F. E. Interamericana - no pág. 91 Primera Edición en Español (1976).
- 28) M. I. Bruce, J. G. Matison. J. Organometal. Chem. 251, - 249 (1983).
- 29) P. F. Heveltdt, B. F. G. Johnson, J. Lewis and P. R. Raithby. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 340 (1978).
- 30) O. Gambino, R. P. Ferrari, M. Chinone, Inorg. Chem. Acta - 12, 155 (1975).
- 31) M. Cartinglione, G. Gervacio, S. E. Sappa. Inorg. Chim. - Acta 49, 217-225 (1981).

- 32) J. B. Keister, J. R. Shapley. J. Amer. Chem. Soc. 98, (1976).
- 33) M. I. Bruce Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 73-86 (1977).
- 34) R. H. Silverstain, G. C. Bassler y T. C. Morrill Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos, Ed. Diana, Cd. México, Pág. 100 (1980).
- 35) M. Fajardo, H. D. Holden and J. Lewis. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 24 (1984).
- 36) Latimer & Hildebrand, Reference Book of Inorganic Chemistry Tercera Edición. Macmillan. pág. 510 New York - 1959).
- 37) Comunicación Personal. M. J. Rosales Hoz.
- 38) E. Seppa, A. Tiripicchio and. M. Tiripicchio-Camellini - J. Organometal. Chem. 199, 243 (1980).