

00572
2ej.
3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

REACTIVIDAD DEL $H^3-(\eta$ -DIFENILACETILENO)-
DECACARBONILTRIOSMIO HACIA DIVERSOS
HALOCARBENOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A :

María del Jesús del Sagrado Corazón Rosales Hoz

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1960



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.
I.- Introducción	1
II.- Antecedentes	3
III.- Parte Experimental	8
IV.- Resultados y Discusión	
IV.1 Infrarrojo	12
IV.2 Resonancia Magnética Nuclear	16
IV.3 Espectrometría de Masas	17
a)Compuesto I	18
b)Compuesto II	20
c)Compuesto III	23
V.- Conclusiones	25
Bibliografía	27

I.- INTRODUCCION.

La síntesis y el estudio de los carbonilos polinucleares se ha desarrollado mucho en los últimos años. Se han obtenido compuestos polinucleares que cada vez van teniendo un mayor número de átomos metálicos⁽¹⁻²⁾ y se han efectuado reacciones con una gran variedad de ligantes⁽³⁻⁵⁾.

Un aspecto que ha interesado a los investigadores es el de los cambios de reactividad que presentan ligantes unidos a entidades organometálicas del tipo discutido en este trabajo. De estos se han preparado complejos de varios metales con diversos ligantes y éstos a su vez se hicieron reaccionar con otros compuestos⁽⁶⁻¹⁰⁾.

En estos estudios se ha observado que las propiedades de moléculas pequeñas cambian de manera importante cuando están unidas a carbonilos metálicos⁽¹¹⁻¹²⁾.

No se ha hecho mucho respecto a reactividad de ligantes unidos a cúmulos metálicos, pero la síntesis de derivados de cúmulos metálicos con alquenos⁽¹³⁾ y alquinos⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ alquílicos y aromáticos ha permitido comenzar ha hacer estudios acerca de estos compuestos⁽¹⁷⁾.

El $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{C}_2\text{O}_2$ ha sido estudiado ampliamente por difracción de rayos X y se ha observado que la longitud del enlace C-C corresponde a una distancia

cia intermedia entre un enlace sencillo y un enlace doble⁽¹⁸⁾.

Teniendo en mente todo lo anterior, en este trabajo se efectuó la reacción del $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ C_2O_2 con distintos generadores de halocarbonos y con ello poder determinar si el enlace C-C es aún tan reactivo como lo serían un triple o un doble enlace libre.

II.- ANTECEDENTES

El interés por la reactividad de complejos ha dado lugar a una serie de estudios con diferentes metales. Además de investigar la naturaleza de los compuestos se observa la reactividad de ellos a un ataque nucleofílico o electrofílico y se investigan los posibles sitios en que se podrían efectuar tales ataques.

Un ejemplo de diferente reactividad de un ligante cuando está unido a un átomo metálico está representado por los complejos de fierro con ciclo-octatetraeno⁽¹⁹⁾. El ciclo-octatetraeno libre no sufre reacciones electrofílicas que den lugar a derivados sustituidos⁽²⁰⁾; sin embargo se ha demostrado que bajo condiciones apropiadas el tricarbonil(ciclo octatetraeno)hierro (0) sufre reacciones de sustitución electrofílica y de adición con algunos reactivos electrofílicos (cloruro de fosforilo o cloruro de acetilo) y que el tratamiento de los productos de la reacción electrofílica con sales de cerio (IV) libera el ciclo-octatetraeno sustituido con buenos rendimientos.

Se investigó la reactividad general de los complejos sustituidos⁽²¹⁾ y se observó que es la usual para el grupo funcional que estaba como sustituyente. Cuando se hace reaccionar el tricarbonil(formilciclo-octatetraeno)hierro(0) con reactivos nu-

cleofílicos tales como el ion metóxido, se observó que el grupo metoxi se une al grupo metileno exocíclico y se puede deducir que el ataque de nucleófilos sobre este tipo de compuestos da lugar a sustitución en las cadenas laterales preferentemente que sobre el anillo.

La coordinación del heptafulveno a iones metálicos como fierro también ha permitido sintetizar compuestos difíciles de obtener por otros métodos. En oposición a los sistemas no coordinados donde los reactivos electrofílicos reaccionan para dar el ión tropilio, en las especies coordinadas se observa adición al anillo⁽²²⁾.

Se pensó entonces que en este caso se podría repetir lo sucedido con el ciclo-octatetraeno y se podría obtener heptafulveno sustituido libre para reacciones in situ. Desafortunadamente todos los intentos de liberar al heptafulveno por oxidación del complejo dan lugar a la oxidación del ligante⁽²³⁾.

Se intentó utilizar al cromo como metal central para estos complejos debido a que se había comportado como buen metal para la formación y liberación posterior de varios ligantes⁽²⁴⁾ y se obtuvieron buenos resultados al ser el cromo una fuente conveniente de heptafulveno para reacciones in situ con dienófilos. El mecanismo parece ser disociativo e involucra la pérdida del grupo $Cr(CO)_3$ más que el des

plazamiento del heptafulveno por el areno (25).

Otros complejos que se han estudiado mucho son los del tipo $[(\text{dieno}) \text{MX}_2]$ donde el dieno es ciclo-octa-1,5-dieno, norbornadieno o dicitlopenta dieno, $\text{M} = \text{Pd}$ o Pt y $\text{X} = \text{Cl}$, Br o I (26).

Estos complejos sufren ataques nucleofílicos en la olefina coordinada por las bases conjugadas de alcoholes (27), cetoésteres, β -dicetonas (28), ácidos carboxílicos y aminas (29) para dar complejos que contienen ligantes del tipo enil.

Se demostró que la estereoquímica de adición era exo en un cierto número de casos (30,31). Sin embargo ya se ha descrito la preparación del isómero endo (6) dándose cierta evidencia de que la adición endo a la olefina coordinada puede ocurrir cuando hay un ataque anterior sobre el metal.

Estas reacciones de complejos de dieno paladio o platino son muy importantes porque sirven como compuestos modelo en reacciones industriales de oxidación de olefinas que usan compuestos de paladio como catalizadores.

En algunos de los casos anteriormente descritos se observó que la variación en configuración electrónica del metal en los complejos tiene consecuencias importantes en el curso de la reacción pero no se sabe bien cual es el papel del metal para determinar el curso de reacciones de sustitución electrofílica en ligantes orgánicos coordinados.

Para aclarar un poco el papel del metal en este tipo de reacciones se hicieron estudios de protonación de (ciclohexa-1,3-dieno) (π -ciclopentadienil)rodio y sus derivados demostrándose de una manera concluyente la habilidad del metal para dirigir la entrada del electrófilo endo al ligante orgánico coordinado⁽³²⁾. Esto complementa los estudios en que se observó que el ataque nucleofílico por iones hidruro da como resultado un derivado de este reoquímica alterna a la del ataque de protones⁽³³⁻³⁴⁾.

Otra de las ventajas de la reactividad de algunos ligantes es que podemos obtener complejos metálicos que son difíciles de obtener. Un caso en que esto sucede es el de los derivados organometálicos de $\text{Ru}(\text{CO})_3$ que son difíciles de obtener pero que usando reacciones de desplazamiento a partir de ciertos complejos tales como $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ han dado otros complejos del tipo de $[(\text{dieno}')\text{Ru}(\text{CO})_3]$ con buenos rendimientos y tiempos de reacción cortos⁽³⁵⁾.

El estudio de la reactividad de ligantes unidos a cúmulos metálicos comenzó más recientemente que en el caso de complejos con un solo átomo metálico, sin embargo actualmente hay mucho interés en las condiciones de formación y ruptura de uniones a átomos de carbono en la superficie de cúmulos metálicos.

Una reacción que ha despertado mucho inte-

rés es la llevada a cabo por Catini et al⁽³⁶⁾ con dodecacarbonilo de triosmio y difenilacetileno en la cual hay una ciclotrimerización del ϕ_2C_2 para dar hexafenilbenceno y con la formación de una serie de complejos trinucleares de osmio.

A partir de la síntesis del $H_2Os_3(CO)_{10}$ ⁽³⁷⁾ se pudieron obtener más fácilmente derivados trinucleares de osmio con hidrocarburos insaturados.

Se sabía anteriormente que cuando una doble ligadura C-C se coordina, queda activada para sufrir un ataque nucleofílico; pero los estudios efectuados con complejos mononucleares sugieren que se necesita una carga positiva en el complejo o un nucleófilo fuerte para que realmente se lleve a cabo la reacción (38).

Sin embargo, sorprendentemente cuando se efectuaron las reacciones de un cúmulo que tenía doble ligadura coordinada con nucleófilos de fósforo relativamente débiles, estos en lugar de atacar un átomo de osmio se unieron a la doble ligadura⁽¹⁷⁾.

Con los derivados acetilénicos también se han hecho reacciones con fosfitos o fosfinas y se obtuvieron compuestos en que el nuevo ligante se unía a un átomo metálico desplazando uno de los grupos carbonilo⁽¹⁷⁾. Para explicar este comportamiento se ha sugerido un mecanismo disociativo mediante el cual queda un sitio electrofílico vacante sobre el cúmulo.

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

El $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ se sintetizó a partir de tetraóxido de osmio según el método de Lewis, Johnson y Kilty⁽³⁹⁾. Una vez obtenido el carbonilo, éste se sometió a una hidrogenación según el método de Kaesz et al⁽⁴⁰⁾ con la diferencia de que se usó como disolvente decalina en lugar de octano para obtener $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$.

El derivado del difenilacetileno $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{C}_2\phi_2$ se obtuvo haciendo reaccionar el $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ con un exceso de $\phi_2\text{C}_2$ en hexano y atmósfera de argón según el método de Shapley et al⁽¹⁶⁾.

Se utilizaron como generadores de halocarburos⁽⁴¹⁾ los siguientes compuestos (Alfa Inorganics Ventron):

- a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCL}_2\text{Br}$
- b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCBr}_3$
- c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCFC}_2$

La reacción del $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{C}_2\phi_2$ con el primero de los halocarburos se llevó a cabo en benceno usando una relación estequiométrica cúmulo:generador de halocarburo de 1:1.2. La reacción se hizo en atmósfera de argón durante 16 hrs. Después de las 16 hrs. se evaporó el disolvente y se separaron los diferentes productos mediante una cromatografía en capa fina usando placas de sílica gel F254 de Merck y como eluyente una mezcla de 5 ml de hexano con 15 ml de acetato de etilo. Se obtuvieron 4 productos. Las características de los compuestos principales (1

y IV) se dan en la Tabla I.

La reacción con el segundo generador de halocarbenos se llevó a cabo con una relación estequiométrica de 1:1.4 (compuesto de osmio:sal de Hg) en benceno durante 24 hrs. El procedimiento de separación de los 4 productos obtenidos fué el mismo que el seguido en la reacción anterior. El producto II fué el que se obtuvo en mayor cantidad.

Por último la reacción con el tercer generador de halocarbenos se hizo con una relación estequiométrica de 1:1.2 y se adicionaron 1.1 equivalentes de ioduro de sodio por uno de halocarbano usado con el fin de ayudar a la transferencia del carbano⁽⁴²⁾. El tiempo de reacción fué de 6 hrs. y se obtuvieron 5 productos que se separaron igual que en los casos anteriores siendo 2 (III y V) los que se obtuvieron en mayor rendimiento.

Los compuestos principales se caracterizaron por infrarrojo, resonancia magnética nuclear protónica y espectrometría de masas.

TABLA I

Compuesto	Color	Punto de fusión (°C)
I	amarillo claro	163-165
II	amarillo café	168-169
III	amarillo café	164-166
IV	amarillo claro	65-67
V	amarillo oscuro	61-63

APARATOS

Los espectros de infrarrojo de la zona carbonílica ($1600-2200\text{ cm}^{-1}$) se hicieron en ciclohexano en un aparato Perkin Elmer Modelo 337.

Los espectros de infrarrojo que cubren la región completa ($200-4000\text{ cm}^{-1}$) se tomaron en un aparato Perkin Elmer Modelo 567 en pastilla de KBr.

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica se obtuvieron en solución de deutero-cloroformo mediante un aparato Varian Modelo FT 80.

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

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION.

IV.1 Infrarrojo

En la tabla II se describen las bandas obtenidas en la región de 1600 a 2100 cm^{-1} de los principales compuestos sintetizados. En ellos se pueden observar muchas bandas y su complejidad hace suponer que hay muchos carbonilos diferentes y por tanto que los compuestos obtenidos son todos polinucleares.

Los compuestos obtenidos en mayor cantidad en cada una de las reacciones con los halocarburos a, b y c (I, II y III respectivamente) muestran en el espectro de la región carbonílica, una similitud bastante grande.

En estos espectros no se pueden observar bandas entre 1800 y 1900 cm^{-1} que pudieran ser asignadas a carbonilos puente. Sin embargo la ausencia de estas bandas no puede tomarse como señal inequívoca de que no haya este tipo de carbonilos y solo se puede comprobar esto mediante un estudio de cristalografía de rayos X.

Aún cuando los compuestos principales son los ya mencionados, también se obtuvieron otros de interés en las reacciones con los halocarburos a y c. Estos productos (IV y V) muestran un espectro de infrarrojo muy parecido al descrito

para un compuesto del tipo $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ o I)⁽⁴²⁾ y que también son similares al correspondiente espectro del $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ⁽³⁷⁾. Tanto en el compuesto halogenado como en el hidruro se ha propuesto una estructura en que los halógenos o los hidruros forman puentes entre 2 de los átomos de osmio.

En base a esto se podría pensar que IV y V presentan también una estructura puenteada aunque es difícil decidir usando solamente infrarrojo que es lo que está formando el puente. Se pensó que podría ser un puente del tipo $\text{M-CX}_2\text{-M}$ pero los espectros en el infrarrojo (de 4000 a 200 cm^{-1}) no muestran bandas que pudiesen ser asignadas a la vibración C-X. Sin embargo aparecen bandas correspondientes a la vibración C-H aromáticos.

Los compuestos I, II y III también muestran en sus espectros de 4000 a 200 cm^{-1} , señales que corresponden a C-H aromáticos y en el caso del compuesto I hay una banda que podría asignarse a la vibración C-Cl.

Los compuestos II y III además de las señales de los C-H aromáticos presentan una banda a 1270 cm^{-1} cuya asignación no es fácil y no tienen bandas que puedan asignarse a las vibraciones C-Br o C-F respectivamente.

Una revisión de la literatura permitió encontrar la descripción de un compuesto de osmio en

el que la característica principal es la existencia de un grupo CO_2 que sirve de puente entre 2 cúmulos distintos⁽⁴³⁾. Este compuesto presenta una banda en el infrarrojo a 1270 cm^{-1} debida a la vibración C-O unión sencilla. Esta frecuencia de vibración coincide con la obtenida en los casos de los compuestos II y III por lo que podría suponerse la existencia de un grupo similar en este caso.

A partir de los espectros de infrarrojo no podemos decir con certeza si el triángulo de osmios permanece o si sufre ruptura de alguna unión. Un antecedente que hace pensar en la segunda posibilidad es el de la reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ con halógenos de oro coordinados⁽⁴⁴⁾ en la cual hay ruptura de una de las uniones Os-Os obteniéndose un arreglo lineal de los 4 metales Os-Os-Os-Au. Aún cuando se había descrito en la literatura que la reacción de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ con halógenos mercurícos causaba la ruptura de todas las uniones Os-Os⁽⁴⁵⁾, ninguno de los compuestos principales obtenidos en estas reacciones parece ser mononuclear por la complejidad de su espectro carbonílico.

TABLA II

Compuesto

I	1985d, 1994d, 2010f, 2012h 2040m, 2054f, 2083f, 2105d.
II	1985d, 1995d, 2010f, 2012h 2030m, 2049f, 2075f, 2100d.
III	1940d, 1960h, 1990m, 2010f 2015mf, 2030h, 2049mf, 2081f 2105d.
IV	1996d, 2010f, 2020mf, 2062f 2071f, 2110d.
V	1996d, 2010f, 2020mf, 2065f 2078f, 2115d.

IV.2 Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos I, II y III muestran señales entre 7.0 y 7.3 δ que corresponden a protones aromáticos donde el anillo está monosustituído.

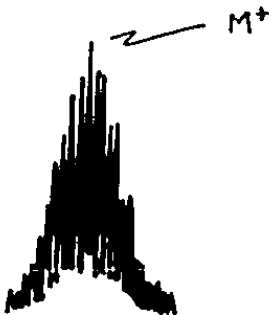
El espectro del compuesto V muestra señales entre 7 y 7.6 δ muy parecidas a las que existen en el trans-estilbeno⁽⁴⁶⁾. Sin embargo las señales de infrarrojo de la región carbonílica son diferentes a las del cúmulo $\text{HO}_2\text{C}(\text{CO})_{10}(\text{C}\phi=\text{C}\phi)$ que es un subproducto de la reacción del hidruro con el difenilacetileno. Probablemente en nuestro caso se tenga una mezcla de cis y trans estilbenos coordinados al cúmulo y tal vez sean productos de una reacción de descomposición llevada a cabo sobre la placa de sílica gel.

En los casos de las muestras I, II y III se corrieron los espectros hasta aproximadamente 26 τ para ver si existía alguna señal que pudiera asignarse a un hidrógeno que estuviera formando un puente entre 2 átomos metálicos, pero después de 3200 pulsos no se observó ninguna señal que pudiera asignarse a un grupo así y por lo tanto podemos excluir esa posibilidad.

IV.3 Espectrometría de Masas.

Se tuvieron algunas dificultades para la obtención de los espectros de masas debido a que algunos de los compuestos sintetizados se descomponen lentamente. A causa de esto solo se analizaron por este método los 3 compuestos que se obtuvieron en mayores rendimientos (I, II y III). Desafortunadamente no se pudo tener la información correspondiente a los compuestos IV y V que es fundamental para poder proponer una estructura tentativa.

Las señales que se observan en los espectros son muy complejas como puede observarse en la Fig. 1. Esto es debido a la gran contribución isotópica existente y hace difícil la asignación.



a) Compuesto I.

El producto de la reacción con el generador del halocarbena CCl_2 da en el espectro de masas un pico padre de 1367 y una serie de señales (Tabla III) que corresponden a la fragmentación de una molécula de fórmula condensada $\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\phi_2\text{Hg}\phi\text{CCl}_2$. El espectro muestra que primero se pierde un fragmento C-Cl por lo que probablemente el átomo de cloro restante del halocarbena sufre un reacomodo uniéndose a alguno de los átomos de osmio.

La pérdida de los 9 grupos carbonilo es gradual y posterior a la pérdida del difenil acetileno y del cloro restante. Después de esta fragmentación sólo quedan los 3 átomos de osmio y el de mercurio, para posteriormente perder este último y quedar solo los átomos de osmio.

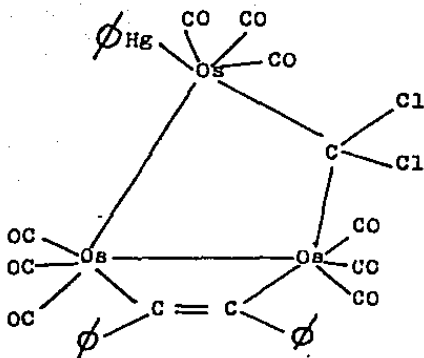
Al compuesto I se le tomó un segundo espectro de masas un poco de tiempo después de haberse tomado el primero y se obtuvo en él un pico padre de 1285 que podría corresponder a un compuesto de fórmula $\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\phi_2\text{Hg}\phi$ y que es un producto de descomposición de I.

Las observaciones anteriores junto con la información obtenida por infrarrojo y resonancia magnética nuclear hacen pensar en un compuesto con una estructura probable como la siguiente:

TABLA III

m/e	Asignación probable (a)
1367	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi\text{C}_2\phi_2\text{CCl}_2$
1320	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi\text{C}_2\phi_2\text{CCl}$
1142	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi\text{Cl}$
1107	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi$
1079	$\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{Hg}\phi$
1053	$\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{Hg}\phi$
1024	$\text{Os}_3(\text{CO})_6\text{Hg}\phi$
995	$\text{Os}_3(\text{CO})_5\text{Hg}\phi$
968	$\text{Os}_3(\text{CO})_4\text{Hg}\phi$
940	$\text{Os}_3(\text{CO})_3\text{Hg}\phi$
911	$\text{Os}_3(\text{CO})_2\text{Hg}\phi$
883	$\text{Os}_3(\text{CO})\text{Hg}\phi$
855	$\text{Os}_3\text{Hg}\phi$
778	Os_3Hg
576	Os_3

(a) Se toma en cuenta ^{192}Os , ^{202}Hg , ^{35}Cl y ^{12}C .



En esta estructura se propone que el triángulo de osmios se abrió y el halocarbeno reaccionó con los osmios y no con el acetileno. Esto se propone porque muchos de los compuestos de osmio obedecen con bastante exactitud la regla de los 18 electrones. Además esta estructura presenta un mayor parecido con otras características de las muestras I y II ya mencionadas en la sección de infrarrojo y por lo tanto explica mejor la similitud existente entre los espectros correspondientes a la zona carbonílica.

b) Compuesto II

La reacción con el generador de halocarbonos CBr_2 dió un producto cuyo espectro de masas presenta un pico padre a 1408 y que puede a-

signarse a $\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{H}_2\phi\text{C}_2\phi_2\text{CO}_2\text{Br}$. En esta fórmula se puede notar que está presente un grupo CO_2 de acuerdo con lo obtenido en infrarrojo. Además podemos notar en los resultados del espectro (Tabla IV) que la segunda señal en él corresponde a una masa M-44 la que es congruente con la pérdida de un CO_2 .

Una vez perdido ese fragmento la ruptura de las uniones sigue aproximadamente el mismo orden que en el caso anterior con la diferencia de que la pérdida del bromo es posterior a la de los carbonilos, mientras que en el compuesto I se pierden primero el cloro. Esto se podría explicar basándose en el mayor tamaño del átomo de bromo y su afinidad con un metal con radio atómico grande (Pearson)⁽⁴⁷⁾.

Una estructura que cumple todas las condiciones experimentales observadas y que además sigue la regla de los 16 electrones es:

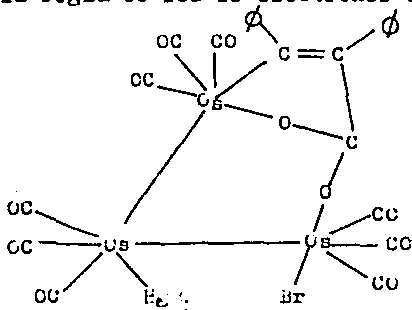


TABLA IV

m/e	Asignación probable (a)
1408	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi\text{C}_2\phi_2\text{CO}_2\text{Br}$
1364	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi\text{C}_2\phi_2\text{Br}$
1158	$\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{Hg}\phi\text{Br}$
1130	$\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{Hg}\phi\text{Br}$
1102	$\text{Os}_3(\text{CO})_6\text{Hg}\phi\text{Br}$
1074	$\text{Os}_3(\text{CO})_5\text{Hg}\phi\text{Br}$
1046	$\text{Os}_3(\text{CO})_4\text{Hg}\phi\text{Br}$
1018	$\text{Os}_3(\text{CO})_3\text{Hg}\phi\text{Br}$
990	$\text{Os}_3(\text{CO})_2\text{Hg}\phi\text{Br}$
964	$\text{Os}_3(\text{CO})\text{Hg}\phi\text{Br}$
935	$\text{Os}_3\text{Hg}\phi\text{Br}$
855	$\text{Os}_3\text{Hg}\phi$
778	Os_3Hg
576	Os_3

(a) Se toma en cuenta ^{192}Os , ^{202}Hg , ^{79}Br y ^{12}C .

El grupo CO_2 puente que aparece en esta molécula se ha considerado como un carbeno parcial (43) y podría ser un producto de la descomposición del compuesto formado con el halocarbeneo y que se lleva a cabo en las placas de sílice debido a una cierta humedad atrapada en ellas. Este grupo actúa como un electrófilo y puede encontrar en los compuestos polinucleares la fuente de electrones que necesita.

c) Compuesto III.

En el compuesto derivado del halocarbeneo CClF se observa una señal a 1364. Un compuesto que tiene ese peso molecular y además satisface las características discutidas con anterioridad es el $\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\phi_2\text{Hg}\phi\text{CC}_2\text{Cl}$. La fragmentación que se lleva a cabo en este compuesto es parecida al caso del compuesto I (Tabla V).

La suposición de que el halógeno unido al compuesto polinuclear es cloro y no flúor, se basa en el resultado del espectro de masas.

La estructura que se puede proponer sería similar a la del compuesto II teniendo cloro en lugar de bromo. Este compuesto, por tanto, podría ser también un producto de descomposición.

TABLA V

m/e	Asignación Probable ^(a)
1364	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\phi_2\text{Hg}\phi\text{Cu}_2\text{Cl}$
1142	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi\text{Cl}$
1106	$\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{Hg}\phi$
1086	$\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{Hg}\phi$
1051	$\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{Hg}\phi$
1023	$\text{Os}_3(\text{CO})_6\text{Hg}\phi$
995	$\text{Os}_3(\text{CO})_5\text{Hg}\phi$
967	$\text{Os}_3(\text{CO})_4\text{Hg}\phi$
939	$\text{Os}_3(\text{CO})_3\text{Hg}\phi$
911	$\text{Os}_3(\text{CO})_2\text{Hg}\phi$
883	$\text{Os}_3(\text{CO})\text{Hg}\phi$
855	$\text{Os}_3\text{Hg}\phi$
778	Os_3Hg
576	Os_3

(a) Se toma en cuenta ^{192}Os , ^{202}Hg y ^{12}C .

V.- CONCLUSIONES.

El objetivo de este trabajo era observar si un acetileno (específicamente difenilacetileno) coordinado a un cúmulo metálico era aún susceptible de ser atacado por sustancias electrofílicas como halocarbenos. La observación de los compuestos resultantes permite decir que esto no sucede así; el alquino al coordinarse sufre una baja tal de densidad electrónica que le impide reaccionar con los halocarbenos como lo hubiera hecho si estuviera libre.

La información adquirida por medio de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas hace pensar en la existencia de un grupo CC_2 puente en 2 de los compuestos obtenidos que podrían deberse a una descomposición del producto en el cual si había habido reacción con el halocarbeno. Estos compuestos presentan en masas, un patrón de fragmentación tal que hace suponer que en el caso de tener una unión Os-Cl ésta sufre una ruptura más rápida que en el caso de la unión Os-Br.

El otro compuesto obtenido en las reacciones con los halocarbenos tiene características tales que hacen pensar que el carbeno si está unido a la molécula pero no específicamente al acetileno.

Los tres compuestos tienen en común el

hecho de que el grupo fenil mercurio también se unió al reactivo polinuclear. Con este comportamiento se abre una nueva ruta sintética para compuestos polinucleares bimetálicos que sería interesante estudiar más ampliamente.

En este trabajo se proponen estructuras para los 3 nuevos compuestos polinucleares sintetizados. Estas estructuras toman en cuenta la evidencia experimental de que se dispone hasta el momento. Para confirmar esta estructura es necesario obtener un cristal apropiado para un estudio de crystalografía de rayos X.

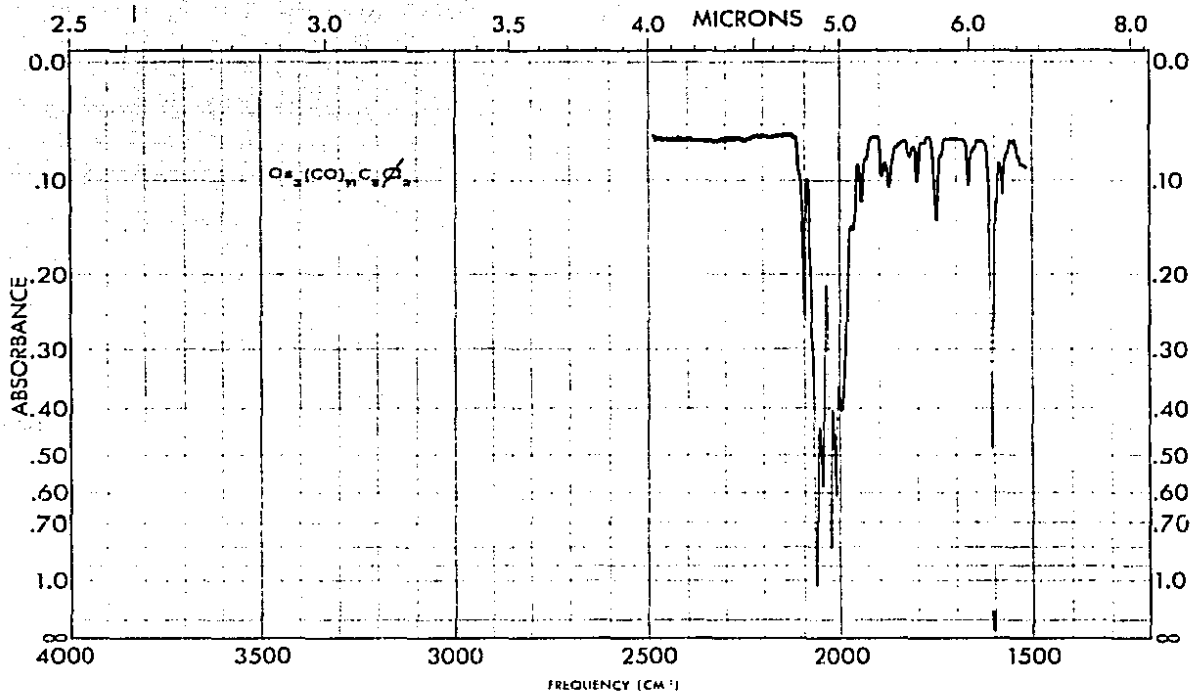
BIBLIOGRAFIA

- (1) Eady, C., Johnson, B. and Lewis J. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 385 (1977). Albano, V. Chem. Comm. 859 (1975).
- (2) Geoffroy, G. and Gladfelter, W. JACS 99 7565 (1977).
- (3) McCleverty, J. J. of Organomet. Chem. 151 1 (1978).
- (4) Yin, C. and Deeming, A. J. of Organomet. Chem. 133 123 (1977).
- (5) Calvert, R. and Shapley, R. J. Amer. Chem. Soc. 99 5225 (1977).
- (6) Hill, M., Johnson, B., Keating, T. and Lewis J. J. Chem. Soc. (Dalton) 1197 (1975).
- (7) Domingos, A., Johnson, B. and Lewis, J. J. Chem. Soc. (Dalton) 2288 (1975).
- (8) Johnson, B., Lewis, J., Thompson, D. and Heil B. J. Chem. Soc. (Dalton) 567 (1975).
- (9) Cockburn, B., Howe, D., Keating, T., Johnson, B. Lewis, J. J. Chem. Soc. (Dalton) 404 (1973).
- (10) Johnson, B., Lewis, J. and Yarrow, D. J. Chem. Soc. (Dalton) 2085 (1972).
- (11) Johnson, B., Lewis, J. and Pippard, D. J. of Organomet. Chem. 145 C4-C6 (1978).
- (12) Edwards, R., Howell, J., Johnson, B. and Lewis, J. J. Chem. Soc. (Dalton) 2105 (1974).
- (13) Keister, J. and Shapley, J. J. Amer. Chem. Soc. 98 1056 (1976).

- (14) Deeming, A., Hasso, S. and Underhill, M. J. of Organomet. Chem. 80 C53 (1974).
- (15) Jackson, W., Johnson, B., Kelland, J., Lewis, J. and Schorpp, K. J. of Organomet. Chem. 87 C27 (1975).
- (16) Tachikawa, M., Shapley, J. and Pierpont, C. J. Amer. Chem. Soc. 97 7172 (1975).
- (17) Churchill, M., DeBoer, B., Shapley, J. and Keister, J. J. Amer. Chem. Soc. 96 2357 (1976).
- (18) Pierpont, C. Inorg. Chem. 16 636 (1977).
- (19) Johnson, B., Lewis, J. and Randall, G. J. Chem. Soc. (A) 422 (1971).
- (20) Cope, A., Liss, T. and Smith, D. J. Amer. Chem. Soc. 79 240 (1957).
- (21) Johnson, B., Lewis, J., Parkins, A. and Randall G. Chem. Comm. 595 (1969).
- (22) Johnson, B., Lewis, J., McArdell, P. and Randall G. J. Chem. Soc. (Dalton) 2076 (1972).
- (23) Howell, J., Johnson, B. and Lewis J. J. Chem. Soc. (Dalton) 293 (1974).
- (24) Munro, J. and Pauson, F. J. Chem. Soc. (A) 3475 (1961).
- (25) Howell, A., Johnson, B. and Lewis, J. J. Chem. Soc. (Dalton) 293 (1974).
- (26) Johnson, B., Lewis, J. and White, D. J. Chem. Soc. (A) 1738 (1970).
- (27) Chatt, J., Vallarino, L. and Venanzi, L. J. Chem. Soc. 2496 (1957) *ibid* 3413.
- (28) Paiaro, G., de Renzi, A. and Palumbo, R. Chem.

- Comm. 1150 (1967).
- (29) Johnson, B., Lewis, J. and Subramaniano, M. Chem. Comm. 117 (1966).
- (30) Stille, J. and Morgan, R. J. Amer. Chem. Soc. 88 5135 (1966).
- (31) Hill, M., Johnson, B. and Lewis, J. J. Chem. Soc. (A) 2341 (1971).
- (32) Johnson, B., Lewis, J. and Yarrow, D. J. Chem. Soc. (Dalton) 2084 (1972).
- (33) Pauson, P., Smith, G. and Valentine, J. J. Chem. Soc. (C) 1057 (1967).
- (34) Backie, P., Mills, O., Pauson, P., Smith, G. and Valentine J. Chem. Comm. 425 (1965).
- (35) Domingos, A., Johnson, B. and Lewis, J. J. Chem. Soc. (Dalton) 2288 (1975).
- (36) Vaglio, G., Gambino, O., Ferrari, R. and Cetini G. Inorg. Chim. Acta 7 193 (1973).
- (37) Knox, S., Koepke, J. Andrews, M. and Kaesz, H. J. Amer. Chem. Soc. 97 3942 (1975).
- (38) Rosenblum, M. Acc. Chem. Res. 7 122 (1974).
- (39) Johnson, B., Lewis, J. and Kilty, P. J. Chem. Soc. (A) 2859 (1968).
- (40) Kaesz, D. et al. J. Amer. Chem. Soc. 97 3942 (1975).
- (41) Seyferth, D. and Murphy, J. J. Organomet. Chem. 42 117 (1973).
- (42) Seyferth, D. et al. J. Amer. Chem. Soc. 89 959 (1967).
- (43) Lewis, J. et al. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 602 (1976).

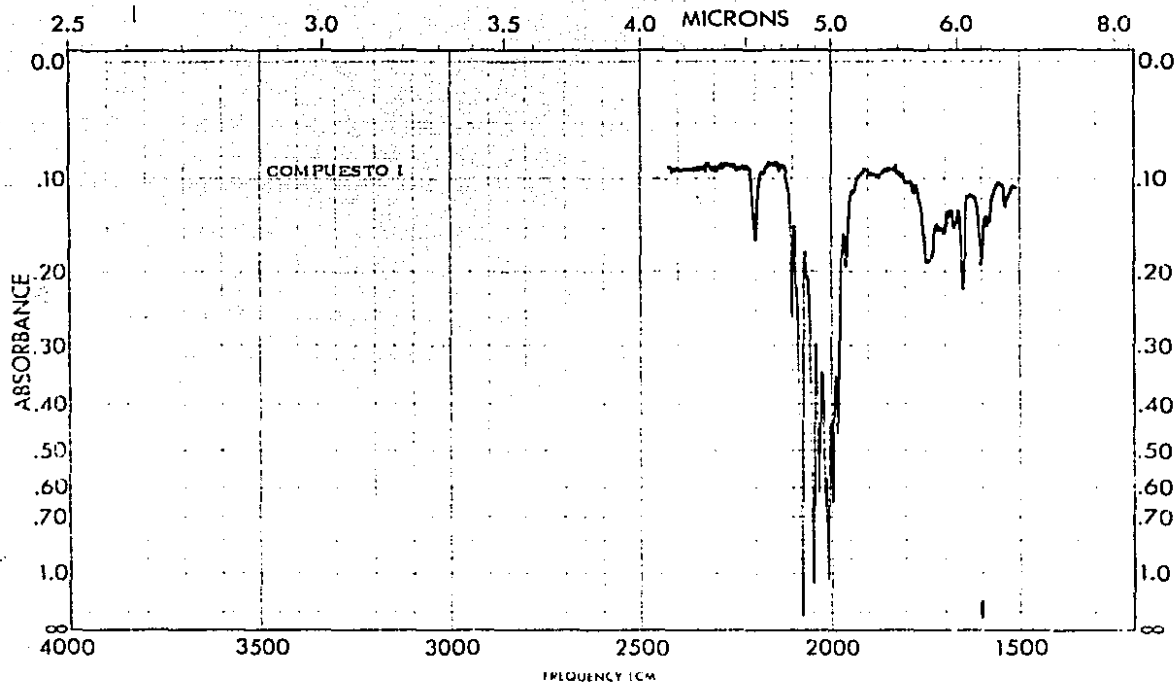
- (44) Nyholm, R. and Bradford, C. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 867 (1968).
- (45) Bronswyk, W., Bradford, C., Clark, J. and Nyholm R. J. Chem. Soc. (A) 2456 (1968).
- (46) High Resolution NMR Spectra Catalog. Varian Associates. Spectra 305
- (47) Huheey, J. Inorganic Chemistry. Harper & Row 2nd. Edition. New York (1978) Pag. 284.



SAMPLE <u>3'10₂ (CO)_n H₂ + 1/2</u>	CURVE NO. <u>13936</u>	SCAN SPEED <u>LENTO</u>	OPERATOR <u>ALLIEN</u>
ORIGIN <u>A. ECKHARDT</u>	CONC. <u>SOLUTION</u>	SLIT <u>1</u>	DATE <u>26-JAN-79</u>
SOLVENT <u>CYCLOHEXANE</u>	CELL PATH <u>NaCl</u>	REMARKS <u>BANDS OF POLYESTERIN</u>	
REFERENCE <u>AIR</u>			

PART NO. 337-1207

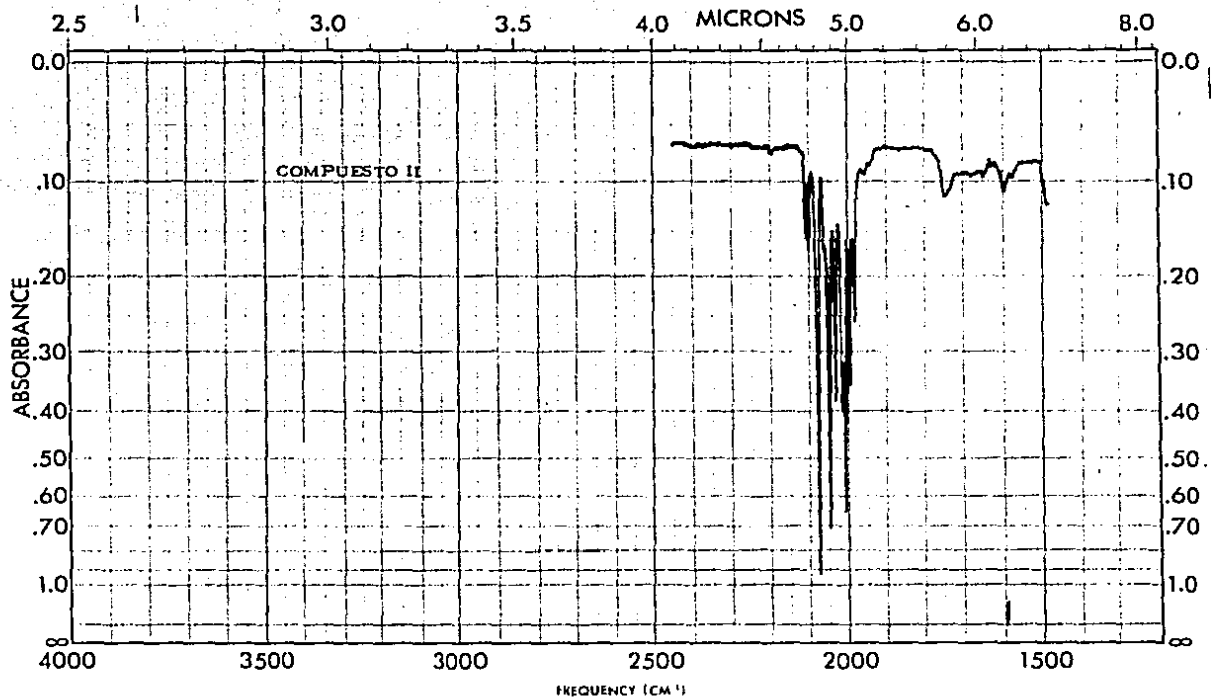
PERKIN-ELMER®



SAMPLE. <u>3/12(CO) Fe₂ + CCl₂</u>	CURVE NO. <u>1722</u>	SCAN SPEED <u>1600</u>	OPERATOR <u>ALVARO</u>
I	CONC. <u>SATURACION</u>	SLIT <u>N</u>	DATE <u>4-JUL-75</u>
ORIGIN. <u>R. FERNANDEZ</u>	CELL PATH. <u>NaCl</u>	REMARKS <u>CLIMA DE PRESTACION</u>	
SOLVENT <u>CHLOROFORMO</u>	REFERENCE <u>CYCLAMENANO</u>		

PART NO. 337-1207

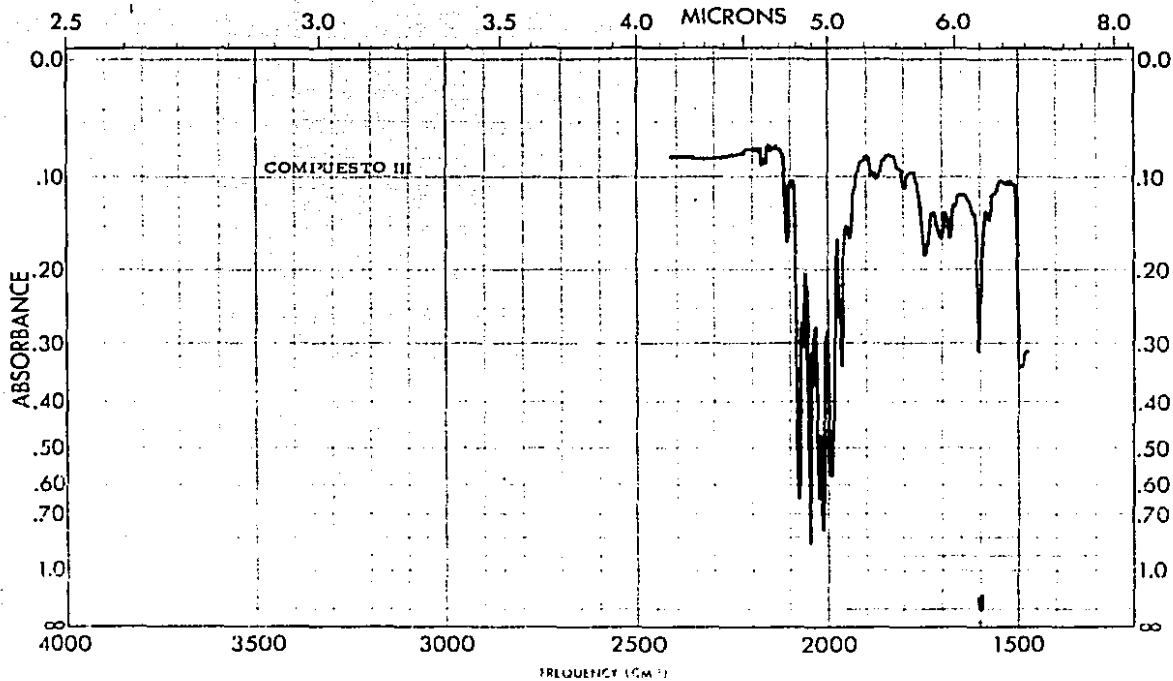
PERKIN ELMER



SAMPLE <u>2/ Ba (CO)₃ G.P. F.C. 2</u>	CURVE NO. <u>1115</u>	SCAN SPEED <u>1000</u>	OPERATOR <u>ALBERTO</u>
<u>II</u>	CONC. <u>SATURADO</u>	SLIT <u>N</u>	DATE <u>22-IV-79</u>
ORIGIN <u>A. FERRAZZ</u>	CELL PATH <u>46.0</u>	REMARKS <u>SOLIDA A. POLIESTERADO</u>	
SOLVENT <u>CHLOROFORMO</u>	REFERENCE <u>CROMOXANO</u>		

PART NO. 337-1207

PERKIN-ELMER®



SAMPLE <i>2/0₂ (col. 9, 12 + col. 13) III</i>	CURVE NO. <i>17368</i>	SCAN SPEED <i>4CM/S</i>	OPERATOR <i>AUTRADO</i>
ORIGIN <i>P. LAMINE</i>	CONC. <i>SOLUTION</i>	SLIT <i>N</i>	DATE <i>9 AND 17</i>
SOLVENT <i>ACETONADO</i>	CELL PATH <i>1.5cm</i>	REMARKS <i>20000 CM⁻¹</i>	
REFERENCE <i>ACETONADO</i>			

PART NO. 337-1207

PERKIN-ELMER