

39
ley



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Reacción de Metátesis entre tiolatos y
 $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.
Derivados Dicarbonílicos

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

MONICA SACRISTAN FANJUL

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1988



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.

INDICE

	<u>Introducción</u>	1
<u>I</u>	<u>Antecedentes</u>	3
	I.1	
	a) Generalidades	3
	b) El Carbonilo	4
	I.2	
	a) Especies Carbonílicas	7
	b) Especies no Carbonílicas	11
	I.3	
	Especies con Pentafluorotiofenolato	14
	a) Especies no Carbonílicas	14
	b) Derivados Dicarbónicos	18
<u>II</u>	<u>Resultados y Discusión</u>	21
	II.1	
	Derivados con Tetrafluorotiofenolato	25
	a) Espectroscopía I.R.	25
	b) Espectroscopía RMN ¹ H	34
	c) Espectroscopía RMN ³¹ P	39
	d) Espectroscopía RMN ¹⁹ F	44
	e) Asignación de Configuraciones	48

II.2	Derivados con Parafluorotiofenolato	50
	a) Espectroscopía I.R.	52
	b) Espectroscopía RMN ¹ H	56
	c) Asignación de Configuraciones	61
II.3	Derivados con Tiofenolato	61
II.4	[OsCl ₂ (CO) (PMe ₂ Ph) ₃]	63
II.5	Comparación entre los isómeros todo <u>trans</u>	65
II.6	Generalidades	68
<u>III</u>	<u>Conclusiones</u>	69
<u>IV</u>	<u>Parte Experimental</u>	71
IV.1		
	a) Disolventes	71
	b) Materia Prima	71
	c) Instrumentación	72
IV.2	[Os (SC ₆ F ₄ H) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] Configuración I	73
IV.3	[Os (SC ₆ F ₄ H) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] Configuración III	74
IV.4	[Os (SC ₆ FH ₄) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] Configuración I	75

IV.5	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ Configuración III	76
IV.6	$[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$	76

	<u>Bibliografía</u>	78
--	----------------------------	-----------

Abreviaturas

I. R.	Infrarrojo
R.M.N.	Resonancia Magnética Nuclear
M.B.	Magnetones Bohr
ppm	partes por millón
Ph	Fenil
Me	Metil
Et	Etil
mer	meridional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado más alto)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado más bajo)

Simbolos

μ_{eff}	Momento magnético (M.B.)
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
δ	Desplazamiento Químico (ppm)
ν	Frecuencia de vibración (cm^{-1})

INTRODUCCION

Este trabajo es parte de un proyecto global que se lleva a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. En este proyecto se estudian compuestos de metales nobles con ligantes azufrados. La mayoría de los compuestos estudiados presentan además fosfinas.

Se escogieron principalmente estos ligantes en un intento para aprovechar los elementos de los que el país dispone. México es el primer productor mundial de fluorita y segundo productor mundial de azufre.

Se considera importante el estudio de estos sistemas debido a las aportaciones que pueden hacerse al conocimiento de la química de coordinación de metales nobles. Dicha química ha demostrado gran potencialidad en diversas ramas de la ciencia y tecnología actuales, entre otras, dentro de catálisis y estudio de la fijación de nitrógeno.

En este trabajo se sintetizaron nuevos compuestos de Os (II) con carbonilo, dimetilfenilfosfina y diferentes tiolatos del tipo $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, donde SR=tetrafluorotiofenolato, parafluorotiofenolato y tiofenolato ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$, SC_6FH_4 y SC_6H_5). El compuesto con pentafluorotiofenolato (SC_6F_5) ya se encontraba sintetizado y caracterizado por otro miembro del grupo que trabajó en la serie $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, donde el ligante que se varió

fue la fosfina.⁽²⁷⁾ Analizando la información obtenida en ambas series podrá lograrse un entendimiento más extenso acerca de estos sistemas.

Los tiolatos utilizados presentan un comportamiento químico similar al de los halógenos, por lo cual se considera que pertenecen a un grupo de ligantes conocidos como pseudohalógenos. Resulta interesante comparar las propiedades de los compuestos obtenidos con los de sus análogos con halógenos.

En el capítulo I de esta tesis se presenta una breve reseña de los avances que se han dado en el estudio de sistemas de osmio con fosfinas, carbonilos y halógenos. Se da mayor importancia a los compuestos con carbonilo ya que estos son los que están directamente relacionados con los obtenidos en este trabajo. Sin embargo, es relevante mencionar a los compuestos precursores sin carbonilo ya que estos son materia prima y productos intermedios en las reacciones efectuadas.

En el capítulo II se describen los resultados de los análisis de RMN¹H, ³¹P y ¹⁹F e I. R. de los compuestos obtenidos y la discusión de los mismos.

En el capítulo III se resumen las conclusiones más relevantes de este trabajo. Por último en el capítulo IV se describe la parte experimental de esta tesis.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

I.1.a Generalidades

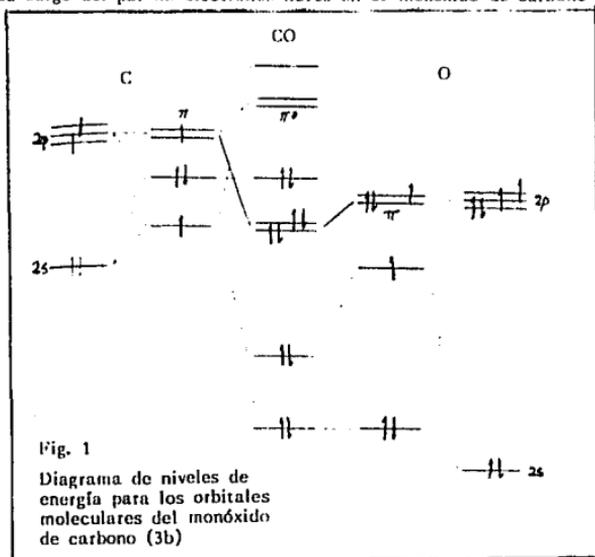
En los últimos veinticinco años se han llevado a cabo estudios extensivos en sistemas de metales nobles con fosfinas terciarias y ligantes ácidos π , inicialmente se estudiaron los sistemas Pt(II),Pt(IV)Pd(II) y Rh(III). Para 1968 ya se conocían ⁽¹⁾, con cierto detalle, las propiedades de los compuestos mononucleares de estos metales con fosfinas y arsinas terciarias y halógenos. Sin embargo, se sabía poco acerca de los compuestos de osmio, rutenio y rodio.

Los compuestos más abundantes de osmio y rutenio son aquellos con estado de oxidación (II). En su mayoría son compuestos octaédricos y diamagnéticos dada su configuración. $\frac{6}{2}g$.

En realidad se han estudiado más los compuestos de rutenio que los de osmio, pero de los estudios realizados en compuestos de rutenio, se ha logrado comprender a los sistemas de osmio. En general, el osmio y el rutenio dan compuestos muy parecidos con pequeñas diferencias que se atribuyen al mayor tamaño relativo del Os (II), su mayor susceptibilidad a la oxidación y a la menor velocidad de reacción de los compuestos⁽²⁾.

1.1.b El Carbonilo

En general el carbonilo, al ser un ligante de campo fuerte da compuestos diamagnéticos. El carbonilo es el ligante ácido π más importante que existe. Presenta orbitales π vacantes y un par de electrones libre. Acepta densidad electrónica de los orbitales "d" del metal, para formar un enlace π de retrocoordinación que complementa al enlace σ , que a su vez surge del par de electrones libres en el monóxido de carbono⁽³⁾.



El infrarrojo es una técnica muy poderosa en el estudio del carbonilo. La vibración de estiramiento del monóxido de carbono libre aparece a un número de onda de 2143 cm^{-1} (4). Cuando el carbonilo está unido a un metal, esta vibración se desplaza hacia 1900 y 2100 cm^{-1} , cuando se trata de carbonilo terminal y, entre 1730 y 1940 cm^{-1} , cuando el carbonilo está formando un puente(4). La frecuencia de vibración del monóxido de carbono depende del orden de enlace entre el átomo de carbono y el de oxígeno lo cual a su vez, refleja el orden de enlace entre el metal y el átomo de carbono. La vibración del carbonilo coordinado a un átomo metálico se desplaza a menor frecuencia al aumentar el número atómico del metal, pero aumenta al aumentar el estado de oxidación del mismo(4). En bajos estados de oxidación, el enlace $d\pi-p\pi$, producido al interactuar el ion metálico y el carbonilo, conduce a un orden de enlace mayor entre el metal y el átomo de carbono. Esto trae como consecuencia una disminución en el orden de enlace entre el carbono y el oxígeno. Esto se ha corroborado a través de estudios de rayos X en diversos compuestos carbonílicos, donde se aprecia que la longitud del enlace carbono oxígeno es, por lo general, mayor cuando el carbonilo está coordinado(3).

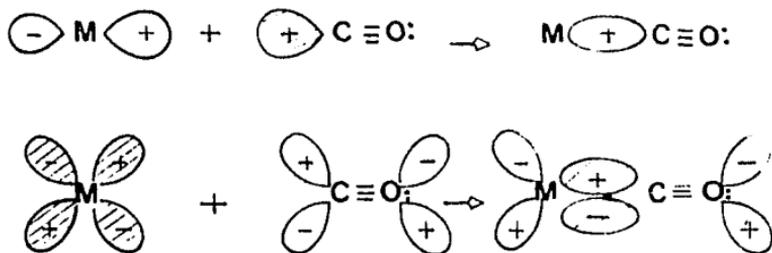


Fig. 2 a) Enlace σ entre el metal y el monóxido de carbono.

b) Enlace π entre el metal y el monóxido de carbono. (3b)

Considerando el diagrama de orbitales moleculares del monóxido de carbono (Fig. 1), puede darse una explicación a este fenómeno en términos del HOMO y el LUMO. Cuando ocurre la retrocoordinación, los electrones en orbitales "d" del metal son donados al LUMO del monóxido de carbono. Como puede verse en dicha figura, el LUMO corresponde al orbital π^* de antienlace, por otro lado el orden de enlace puede calcularse según la ecuación

$$OE = \frac{\text{electrones de enlace} - \text{electrones de antienlace}}{2}$$

2

Teniendo en cuenta lo anterior, se observa que al aumentar la retrocoordinación, y por lo tanto los electrones de antienlace, disminuirá el orden de enlace carbono-oxígeno, desplazando su frecuencia de vibración en I.R. a menor número de onda.

1.2.a. Especies Carbonílicas

Los primeros halogenuros de osmio con carbonilo fueron preparados por Manchot y König⁽⁵⁾ en 1925 al pasar monóxido de carbono sobre tricloruro de osmio caliente, obteniendo un compuesto blanco al cual asignaron la fórmula $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]$.

En 1964 Vaska⁽⁶⁾ recapitula como a finales de los años 50 inicia su investigación en compuestos de osmio con el fin de lograr estabilizar estados de oxidación bajos usando condiciones potencialmente reductoras como la presencia de alcoholes de alto punto de ebullición (vg. Etilenglicol, dietilenglicol, 2metoxietanol, 2etoxietanol). Utiliza fosfinas terciarias como ligantes, ya que diferentes autores⁽⁷⁾ (8), habían informado que éstas eran capaces de mantener el metal aún en estado de oxidación (0). El estudio de los compuestos de osmio, en particular, resulta interesante debido a que este átomo presenta múltiples estados de oxidación y hasta este momento su química era prácticamente desconocida.⁽⁶⁾

En 1960⁽⁹⁾, Vaska informa sobre la síntesis de compuestos halogenados de osmio con estado de oxidación (1) del tipo $[\text{OsXL}_3]$ (X=Cl, Br; L=PPh₃ y AsPh₃). Poco después, Chatt y Shaw⁽¹⁰⁾ informan de síntesis similares en las que obtienen derivados carbonílicos e hidrurocarbonílicos de Os (II). En 1961 Vaska⁽¹¹⁾ reformula los compuestos que obtuvo afirmando que, en realidad, los compuestos eran del tipo $[\text{OsHX}(\text{CO})\text{L}_3]$.

Dado que estas síntesis se llevan a cabo en alcoholes a temperaturas elevadas, se explica que el hidruro y el carbonilo son productos de descomposición del alcohol.

Después de este resultado inesperado, Vaska⁽¹²⁾⁽⁶⁾ se dedica a estudiar los efectos de los diferentes disolventes y temperaturas en este tipo de reacciones.

Después de varios experimentos llega a la conclusión de que, en reacciones de halogenuros de metales de transición, con ligantes del grupo VA (especialmente la PPh_3), en alcoholes y disolventes similares, pueden obtenerse cinco tipos diferentes de compuestos⁽⁶⁾.

1. Solvatos
2. Alcóxidos
3. Hidruros
4. Carbonilos
5. Hidrurocarbonilos

Dedica sus estudios principalmente a dilucidar las condiciones necesarias para la obtención de hidruros, carbonilos e hidrurocarbonilos. Observa que la reacción de obtención de estas especies se ve favorecida por la presencia de disolventes alcohólicos a altas temperaturas y períodos de reacción prolongados⁽⁶⁾, aunque se presentan algunas excepciones. Observa también que a diferencia del iridio, el osmio y el rutenio no dan hidruros puros por este método. En los experimentos con osmio Vaska obtiene principalmente, los hidrurocarbonilos, pero cuando la reacción se lleva a cabo en trietilenglicol a 270°C, aísla las especies monocarbonílicas⁽¹²⁾ $[OsX_3(CO)(PPh_3)_2]$ en tres horas para el derivado bromado, y dos días para el derivado con cloro.

Chatt y Shaw⁽¹³⁾ prosiguen en esta área de investigación y se dan cuenta de que la interacción con el disolvente se ve favorecida en presencia de una base. Trabajan principalmente en sistemas de rutenio con fosfinas mixtas, ya que las fosfinas aromáticas puras son insolubles y las alifáticas puras son demasiado solubles para recristalización.

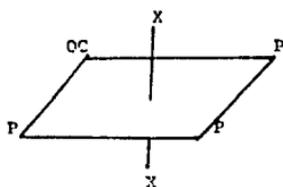
Por otro lado, sintetizan⁽¹³⁾ especies dicarbonílicas del tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{L})_2]$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$ y AsPh_3), a partir de una solución alcohólica de tricloruro de rutenio a la que burbujan monóxido de carbono y después añaden el ligante. Concluyen que los compuestos con carbonilos mutuamente cis son más estables que aquellos en que los carbonilos se encuentran mutuamente trans. Asimismo, un grupo carbonilo en posición trans a fosfina puede ser estabilizado ya que estos ligantes son débiles aceptores π . Adicionalmente concluyen que aquellos compuestos en los que el carbonilo y fosfinas están presentes resultan más estables.

En 1966, Collman y Roper⁽¹⁴⁾ informan nuevas rutas de síntesis para $[\text{OsX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Pensaban que este compuesto podría obtenerse en forma similar a su análogo de rutenio, utilizando tricloruro de osmio en vez de tricloruro de rutenio. Sin embargo, el tricloruro de osmio no es tan soluble en alcoholes como el de rutenio. Intentan la síntesis partiendo del hexacloroosmato de amonio y se encuentran con problemas de solubilidad. Al utilizar el hexabromoosmato en 2 metoxietanol a 80°C y 60 psi de monóxido de carbono, la carbonilación se efectúa de manera rápida y al agregar PPh_3 se obtiene $[\text{OsBr}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Esta ruta de síntesis

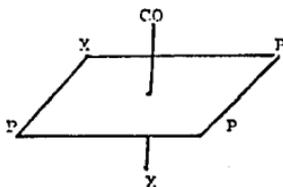
puede utilizarse en otras fosfinas y arsinas para obtener series análogas. El derivado clorado $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ se logra preparar por diferentes métodos. Un ejemplo representativo es la interacción entre $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^{(11)}$ en solución alcohólica y ácido clorhídrico, de la cual puede aislarse el compuesto monocarbonílico y, la carbonilación de éste, da el derivado dicarbonílico⁽¹⁴⁾. Un método más conveniente, es la carbonilación de tricloruro de osmio en 2metoxietanol en presencia de la fosfina⁽¹⁴⁾. El isómero que se obtiene bajo estas condiciones de reacción es aquel en que las fosfinas se encuentran mutuamente trans y los carbonilos y halógenos en posición mutuamente cis. Se observa que las señales de vibración de los carbonilos en el infrarrojo aparecen a menor número de onda que en los análogos de rutenio. Asimismo, se observa que los patrones de difracción de rayos X en polvo para los compuestos de cloro y bromo son semejantes⁽¹⁴⁾. Sin embargo, ninguno de los compuestos de osmio presenta - patrones parecidos a los de sus análogos de rutenio.

Chatt y sus colaboradores⁽¹⁵⁾ obtienen mejores resultados para la síntesis de estos derivados dicarbonílicos por medio de la reducción de los compuestos $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{R}_3=\text{Me}_2\text{Ph}, \text{MePh}_2, \text{EtPh}_2, \text{PhPr}^n_2, \text{Bu}^n_2\text{Ph}, \text{Et}_3$) con amalgama de zinc y sodio en presencia de monóxido de carbono. Esta ruta de síntesis puede aplicarse también para obtener compuestos con hidruros, dinitrógeno, cianuros y otros ligantes relacionados⁽¹⁵⁾. Por este método, se logran sintetizar los compuestos $[\text{OsX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3]$. La caracterización de estos compuestos se llevó a cabo utilizando técnicas espectroscópicas como I.R. y $\text{RMN}^{1\text{H}}, ^{31}\text{P}$ ⁽¹⁵⁾. Sin embargo, no se tiene información relacionada con los derivados dicarbonílicos con la dimetilfenil-

fosfina, pero sí de los derivados monocarbonílicos $[\text{OsX}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ que fueron preparados utilizando el mismo modo que en los derivados dicarbonílicos con otras fosfinas⁽¹⁵⁾. Para los compuestos monocarbonílicos fue posible aislar dos isómeros.



A



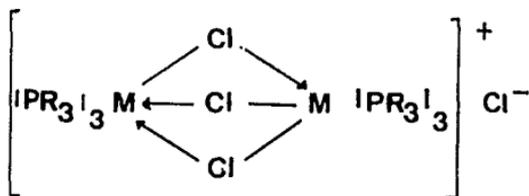
B

El isómero A puede transformarse en el B cuando se somete el reflujo en etanol⁽¹⁵⁾ durante seis días.

1.2.b Especies no Carbonílicas

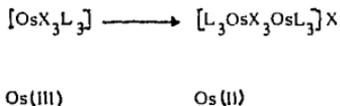
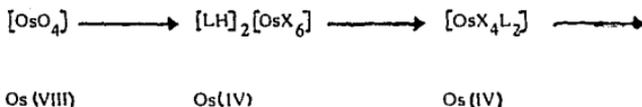
Como ya se ha mencionado en el inciso anterior, conforme se avanza en este campo, se observa que pueden obtenerse diversos productos de osmio a partir de condiciones aparentemente semejantes. Asimismo, se desarrollan paralelamente, rutas de síntesis para compuestos no carbonílicos de tipo $[\text{OsX}_3\text{L}_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{L}=\text{AsR}_3, \text{PR}_3$).⁽¹⁾ En esta sección se discuten aquellos sistemas que están directamente relacionados con la materia prima que se utilizó en este trabajo.

En 1961, Chatt y Hayter⁽²⁾ sintetizan compuestos del tipo $[M_2Cl_3(PR_3)_6]Cl$ ($M=Os$ o Ru ; $PR_3=PMe_2Ph, PEt_2Ph, PMePh_2$ o $PEtPh_2$). Para el caso del osmio, los compuestos se obtienen por reacción entre hexacloroosmato de amonio en solución de agua/etanol con la fosfina correspondiente. A estos compuestos se les asigna la siguiente estructura:



Al estudiar los efectos de disolventes alcohólicos en reacciones de osmio y rutenio Vaska⁽¹²⁾ obtiene varios compuestos de osmio con arsinas y fosfinas terciarias y halógenos como son $[OsBr_3(AsPh_3)_3]$, $[OsBr_2(PPh_3)_3]$ y $[OsBr_4(AsPh_3)_2]$.

En 1968, Chatt y sus colaboradores⁽¹⁾ informan de una mejor síntesis para este tipo de compuestos partiendo de tetróxido de osmio. El tetróxido se disuelve en etanol con HX ($X=Cl, Br$), (lo cual evita que el óxido se volatilice al transformarlo en H_2OsX_6), y a la solución resultante se le agrega fosfina formando, según el siguiente esquema;

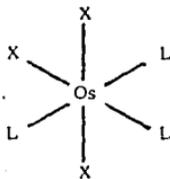


(X=Cl o Br, L=PEt₃, PPrⁿ₃, PBuⁿ₃, PMe₂Ph, PEt₂Ph, PPrⁿ₂Ph, PBuⁿ₂Ph, PEtPh₂, AsMe₂Ph)

En esta secuencia de reacciones es imposible aislar todos los intermedios, pero después de tres horas de reacción se aísla el compuesto de Os (III)⁽¹⁾. Estos compuestos son sólidos de color rojo oscuro, paramagnéticos y en general más estables que sus análogos de Ru (III).

En este trabajo⁽¹⁾ se informa una gran serie de compuestos del tipo [MX₃L₃] y [MX₄L₂]. Posteriormente se informa la caracterización de los mismos,⁽¹⁶⁾ utilizando espectroscopia I.R. y RMN¹H.

El análisis de la información obtenida lleva a la conclusión de que los compuestos de tipo [OsX₃L₃] presentan una configuración meridional.

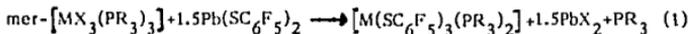


1.3 Especies con Pentafluorotiofenolato

Como antecedente directo al tipo de compuestos que están relacionados con el presente trabajo se encuentra una serie de derivados de osmio y rutenio con pentafluorotiofenolato y fosfinas terciarias⁽¹⁷⁾ (19) (22).

1.3.a. Especies no carbonílicas

Los compuestos de tipo $[M(SC_6F_5)_3(PR_3)_2]$ ($M=Ru$ u Os ; $R=Me_2Ph$, $MePh_2$, Et_2Ph o $EtPh_2$) se obtienen a partir de $[MX_3(PR_3)_3]$ ($X=Cl$ o Br) a través de una reacción de metátesis con pentafluorotiofenolato de plomo ($Pb(SC_6F_5)_2$) en acetona o THF a temperatura ambiente. Después de tres horas de agitación se obtienen soluciones púrpuras para el caso del osmio y verdes para el de rutenio. En ambos casos precipita PbX_2 .^{(19),(20)}

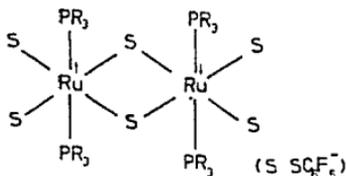


De la reacción (1) con osmio se obtienen cristales púrpuras paramagnéticos ($\chi_{eff} = 2.2-2.5MB$ en estado sólido), no conductores en acetona, THF o nitrobenzeno. En estado sólido son especies monoméricas al igual que sus análogos de rutenio⁽¹⁹⁾, pero probablemente en solución son dímeros, ya que la determinación de los pesos moleculares por el método osmométrico es congruente con especies binucleares⁽²¹⁾.

Los espectros de RMN^1H , ^{31}P , y ^{19}F presentan señales anchas y complejas correspondientes a sistemas paramagnéticos. En general los compuestos de Os(III) y Ru(III) presentan señales en RMN^1H menos definidas que sus análogos diamagnéticos de osmio (II) y rutenio (II).

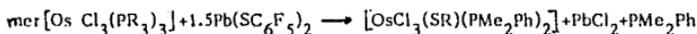
En el caso de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ los espectros de RMN^1H , ^{31}P , y ^{19}F presentan suficiente detalle como para sugerir que la configuración no es simétrica ni para el tiolato ni para la fosfina. No hay pruebas inequívocas para asignar la configuración de los compuestos de osmio. (20)

En cuanto a los derivados de rutenio existen evidencias de que en solución se encuentran como dímero en los que se presenta acomplamiento anti-ferromagnético Ru-Ru. (21)

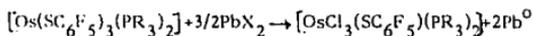
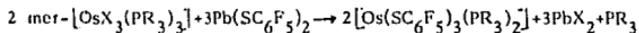


Mediante estudios de difracción de rayos X en monocristal, se observa que en sólido el $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ es un monómero.⁽¹⁸⁾ Presenta un enlace Ru-F-C, poco común, a través de la interacción de un fluor-2 de uno de los ligantes SC_6F_5 con el metal creando un quelato. (ver fig. 3) Es posible que los derivados análogos de osmio presenten una estructura similar.

En el caso de osmio cuando se parte del derivado con cloro puede haber otro tipo de reacción.



Esta es una reacción peculiar puesto que hay un cambio en el estado de oxidación del osmio. Dado que en el residuo de la reacción aparece plomo metálico, una explicación factible es que el $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ actúa como agente oxidante. Es posible que en estas condiciones sea más fácil reducir al $\text{Pb}(\text{II})$ que al Os IV . Esto se ilustra en la siguiente secuencia de reacciones:



Esta reacción ocurre cuando la solución de reacción permanece en contacto prolongado con el PbCl_2 . Los componentes obtenidos son paramagnéticos de color café.

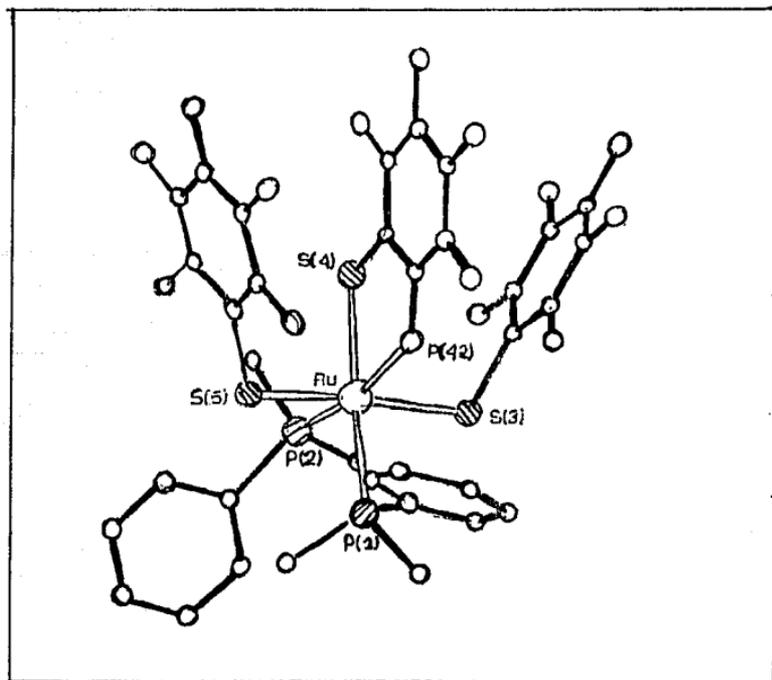


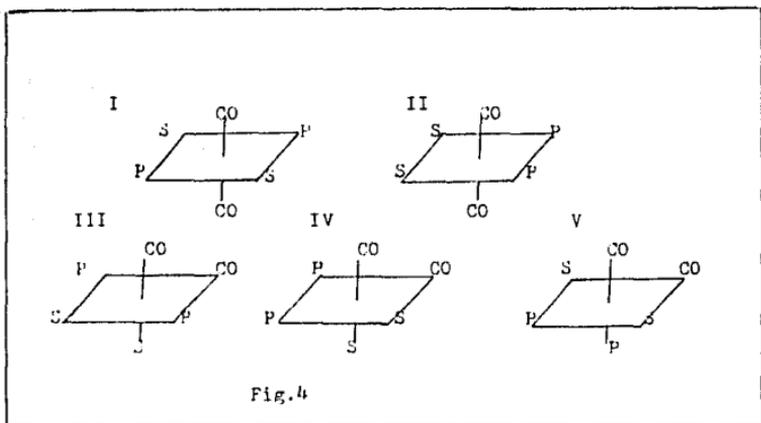
Fig. 3 Estructura de rayos X del compuesto
 $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Tomado de Catala, R. M., et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 261 (1987)

1.3.b Derivados dicarbonílicos

Al añadir monóxido de carbono y zinc amalgamado a las soluciones de los derivados $[M(SC_6F_5)_3(PR_3)_2]$ se obtienen soluciones amarillas de las cuales pueden aislarse los derivados dicarbonílicos correspondientes. También pueden obtenerse a partir de $[OsCl_3(SC_6F_5)(PR_3)_2]$.

Estos compuestos dicarbonílicos pueden presentar cinco diferentes isómeros los cuales pueden ser aislados en forma pura. ⁽²⁰⁾

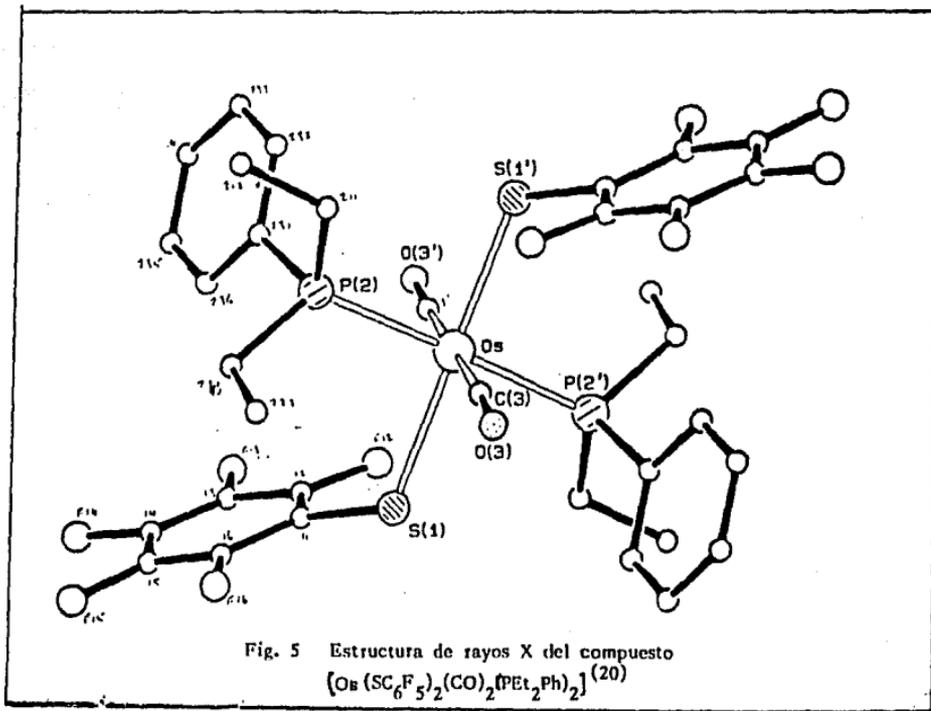


Las configuraciones para cada isómero se asignaron con base en datos de espectroscopía I.R. y RMN¹¹, ³¹P, y ¹⁹F. Con todas las fosfinas se obtiene, con mayor rendimiento, el isómero I. En el caso de los derivados con PMe₂Ph y PEtPh₂ también se obtiene el isómero I. ⁽²⁰⁾

Se cuenta con los datos de análisis de estructura cristalina para el isomero todo trans del $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]^{(20)}$

En función de ellos se concluye que la estructura corresponde a un empaquetamiento de moléculas monoméricas discretas. Se puede describir al átomo de osmio como el centro de un arreglo octaédrico ligeramente distorsionado.

Todos los ligantes se encuentran acomodados de manera que las interacciones estéricas se minimizan.



CAPÍTULO II

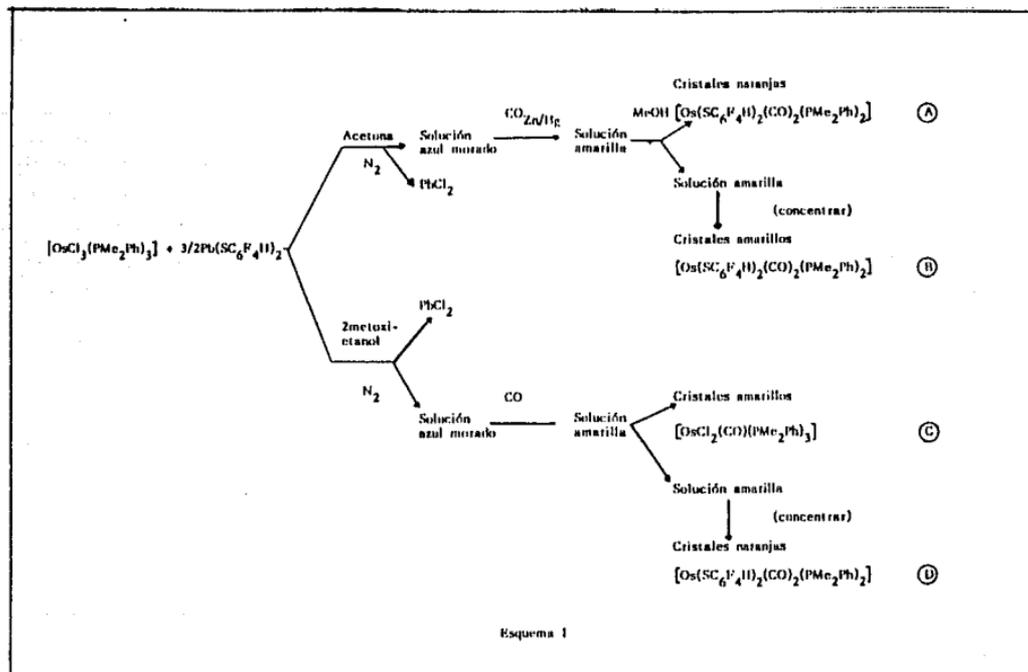
RESULTADOS Y DISCUSION

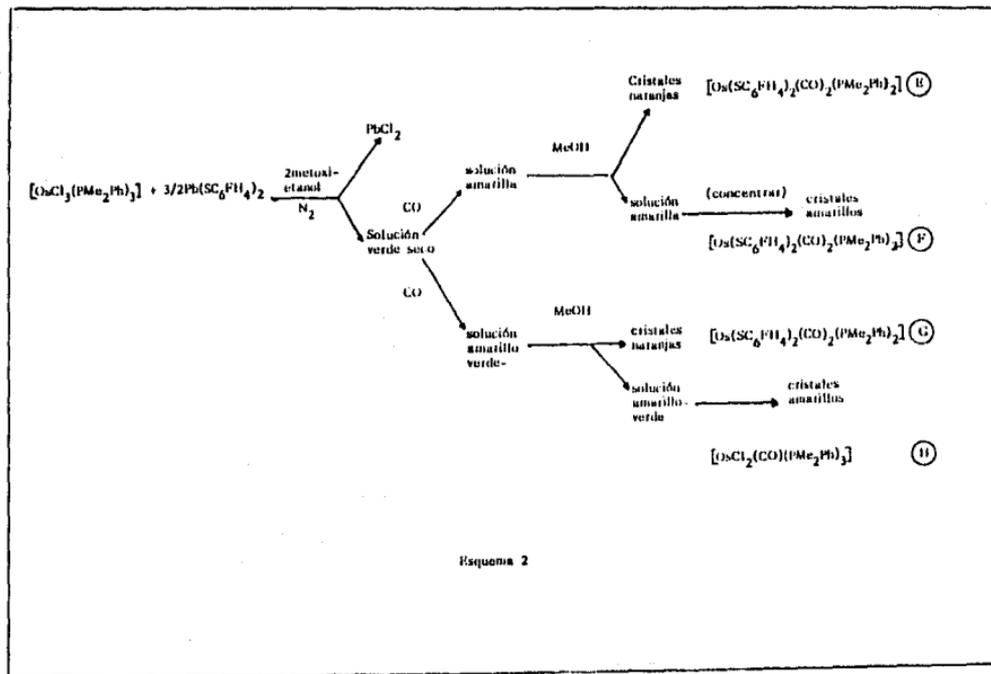
Este trabajo se inició con el objeto de sintetizar compuestos del tipo $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{SR}=\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$, SC_6FH_4 , SC_6H_5). Teniendo en cuenta los métodos utilizados para la obtención de los análogos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^{(20)}$ y $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^{(21)}$, se optó por seguir la siguiente ruta general de síntesis:

- 1)
$$[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] + 3/2\text{Pb}(\text{SR})_2 \xrightarrow[\text{N}_2]{\text{disolvente}} \text{Intermediario A}$$
- 2)
$$\text{Intermediario A} \xrightarrow[\text{insitu}]{\text{CO}} [\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$$

$$\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_4\text{H}, \text{SC}_6\text{FH}_4 \text{ Y } \text{SC}_6\text{H}_5$$

A continuación se presentan de una manera esquematizada los pasos seguidos y los resultados obtenidos.







Esquema 3

Con base en los datos informados en la bibliografía^{(19), (20)} se piensa que lo más probable es que los intermediarios sean del tipo $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

La caracterización de los compuestos obtenidos se hizo con base en datos de espectroscopía I. R., RMN^1H , RMN^{31}P , RMN^{19}F , y análisis elemental.

II.1. Derivados con tetrafluorotiofenolato. Esquema 1.

El análisis elemental de los productos (A), (B), y (D) corresponde a la formulación $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, no así para el producto (C). La existencia de más de un producto con la misma formulación conlleva a pensar en diferentes isómeros. Los resultados de los análisis indican que (A) y (D) son un mismo isómero por lo que únicamente se discutirá la caracterización de (A), (B) y (C).

II.1.a Espectroscopía Infrarroja

(Los datos se encuentran en las tablas I y II)

Los tres productos muestran las bandas de vibración más características para la PMe_2Ph . En cuanto a las bandas típicas del tetrafluorotiofenolato todas están presentes en los compuestos (A) y (B), pero no en el (C).

TABLA I
 Datos de I.R. para derivados con tetrafluorotiofenolato
 (Pastilla KBr.)

Compuesto	PMe ₂ Ph (cm ⁻¹)	SC ₆ F ₄ II ⁻ (cm ⁻¹)
Pb(SC ₆ F ₄ II) ₂ (materia prima)		1477
		1427
		912
		887
[OsCl ₃ (PMe ₂ Ph) ₃] (materia prima)	745	
	687	
Ⓐ [Os(SC ₆ F ₄ II) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] (compuesto obtenido)	743	1475
	693	1432
		907
		880
Ⓑ [Os(SC ₆ F ₄ II) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] (compuesto obtenido)	742	1469
	691	1431
		904
		886
Ⓒ [OsCl ₂ (CO)(PMe ₂ Ph) ₃] (compuesto obtenido)	738	
	691	

Puede verse que las bandas características que aparecen en los compuestos no muestran un desplazamiento considerable respecto a las bandas observadas en la materia prima. Esto es lógico si se considera que se trata de vibraciones en el esqueleto de los ligantes. Una asignación más detallada de estas bandas resulta bastante complicada si se tienen en cuenta los datos del siguiente cuadro:

	Bandas I.R. (*)	
	cm ¹	
C-C aromático	1625-1475	intensidad media.
¶-C-H aromático	1250-950	varias bandas de intensidad variable sin importancia práctica.
C-F stretching	1400-1000	intensa, aguda, generalmente varias bandas a menudo no resueltas.
C-F aromático	1250-110	
C-S stretching	710-570	débil, ancha y sin importancia práctica.
P-C stretching	800-700	intensidad muy variable sin importancia práctica.
P-CH ₃	1310-1280	

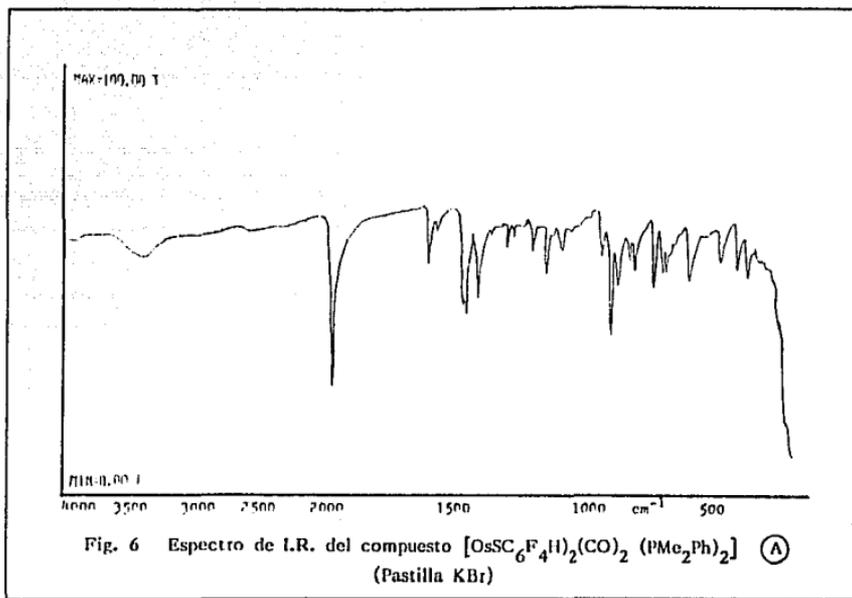
*(sic) Pretsch. E., Clerc. T., Seibel, J. and Simon, W. "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Alhambra (1980)

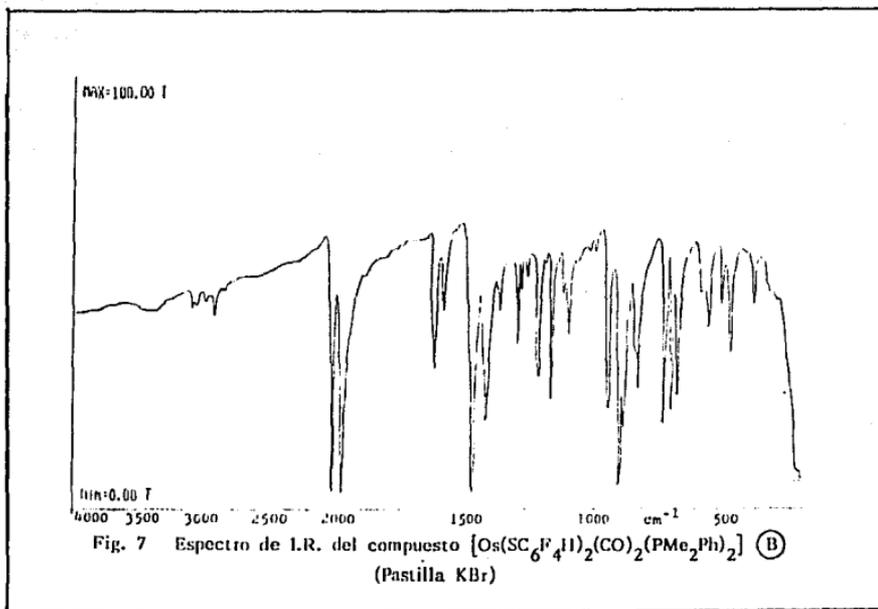
TABLA II
Datos para la vibración de estiramiento CO
(Pastilla KBr)

Compuesto	$\tilde{\nu}$ CO (cm ⁻¹)
Ⓐ [Os(SC ₆ F ₄ Il) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	1976
Ⓑ [Os(SC ₆ F ₄ Il) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	2022, 1967 ($\Delta\tilde{\nu}$ CO = 55 cm ⁻¹)
Ⓒ [OsCl ₂ (CO)(PMe ₂ Ph) ₃]	1941

La información más relevante que nos proporciona el infrarrojo se refiere a la posición del carbonilo. Para el compuesto (A) (fig. 6) la presencia de una sola banda de vibración para el monóxido de carbono nos indica que lo más probable es que los carbonilos se encuentran mutuamente trans. En el caso del compuesto (B) (fig. 7) se observan dos bandas de vibración para el monóxido de carbono, lo cual evidencia que los carbonilos se encuentran en posición mutuamente cis.

El caso del compuesto (C) (fig. 8) es más complicado. Se observa una sola banda de vibración para el carbonilo, pero dado que el análisis elemental de este compuesto no concuerda con el esperado para el derivado dicarbonílico, es necesario disponer de más información antes de sacar conclusiones. Por otra parte, como ya se mencionó, el tetrafluorotiofenolato no parece estar presente en (C). Un estudio del infrarrojo lejano para este derivado muestra bandas de vibración O-S-Cl a 315 y 296 cm^{-1} . (fig. 9)





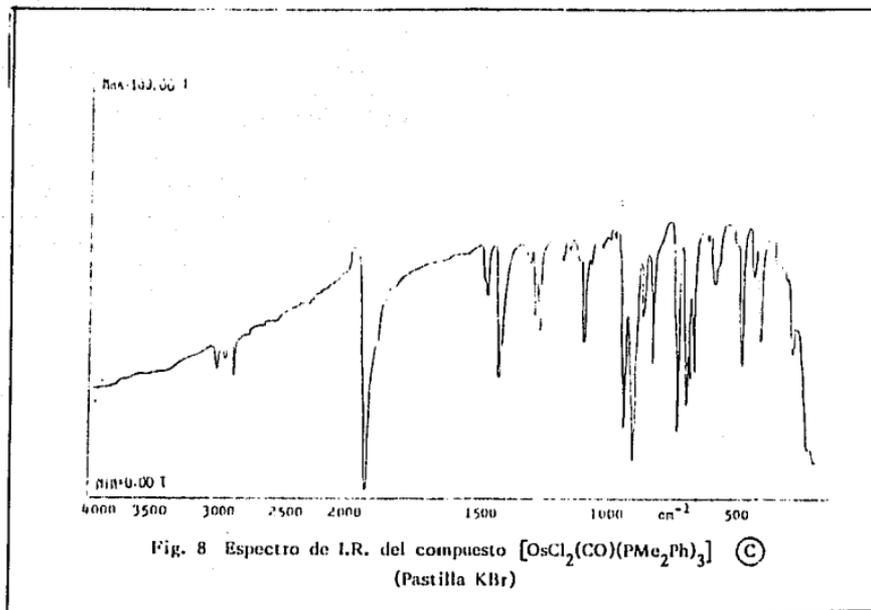
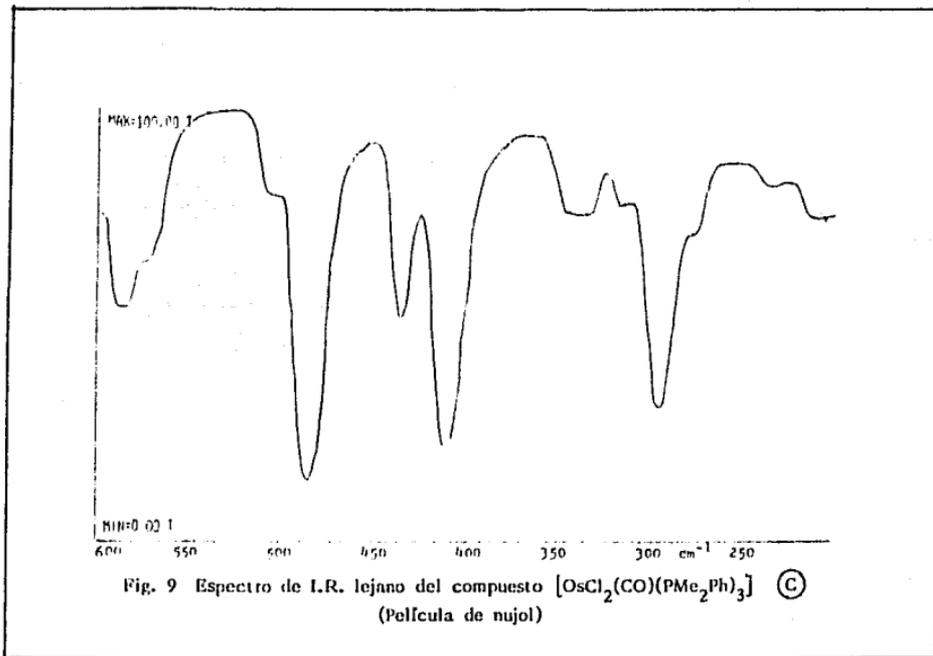


Fig. 8 Espectro de I.R. del compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ©
(Pastilla KBr)



II.1.b Espectroscopía RMN¹H.

La RMN¹H es útil en la determinación de configuraciones en compuestos con dimetilfenilfosfinas, no solo porque dichas fosfinas poseen protones aromáticos y alifáticos; sino por la existencia de un fenómeno conocido como "acoplamiento virtual" que se describirá en seguida. La señal de los protones metílicos en la dimetilfenilfosfina libre es un doblete simétrico, debido a la interacción spín-spín con el núcleo de fósforo⁽²²⁾ que en cloroformo deuterado aparece a δ 1.39ppm. Aparece también un multiplete a δ 7.5 correspondiente a los protones del fenilo. Cuando dos moléculas de esta fosfina están presentes en un compuesto y se encuentran mutuamente trans entonces la señal no es un doblete, sino, (en ausencia de efectos rotacionales), es por lo general un triplete bien definido de intensidades relativas 1;2;1.⁽²³⁾ Esto se debe a que los protones metílicos se acoplan de igual manera con ambos núcleos de fósforo. Esto es un ejemplo de "acoplamiento virtual"⁽²³⁾ el cual se presenta en varios compuestos orgánicos y es ocasionado por el fuerte acoplamiento entre dos átomos de fósforo en posición trans. Cuando las fosfinas se encuentran en posición cis este acoplamiento entre los fósforos no es tan fuerte y el "acoplamiento virtual" no se observa.

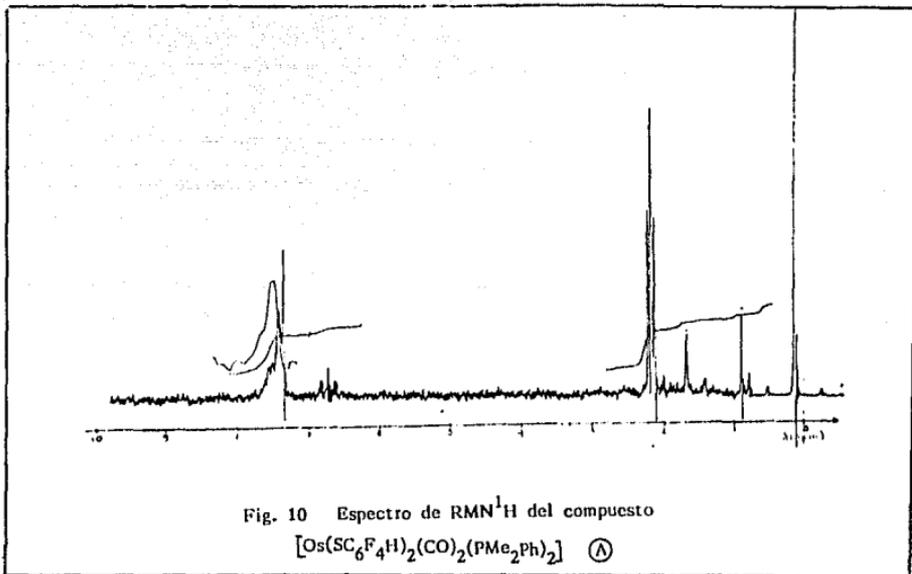
En la tabla III se encuentran los datos de la RMN¹H para los compuestos obtenidos.

Para el compuesto (A) (Fig. 10). Se observa un triplete para los protones metílicos lo cual indica que las fosfinas están mutuamente trans

TABLA III
 Datos de RMN¹H
 (Solución en CDCl₃ referido a TMS)

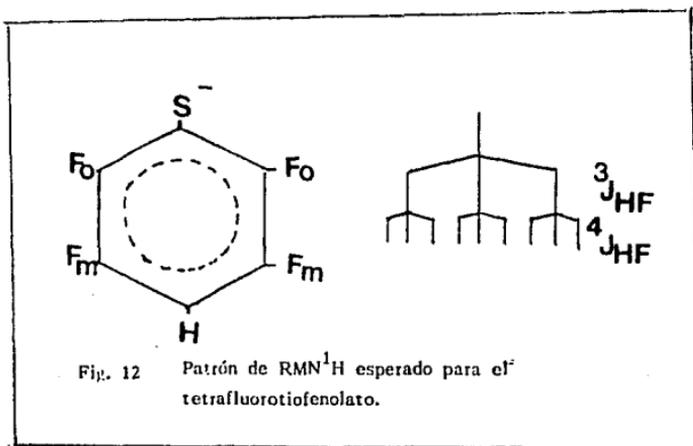
Compuesto	δ (ppm) ^a	$^2J_{PH}(H_3)$	Asignación
Ⓐ [Os(SC ₆ F ₄ H) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	2.1	9.3	Triplete metilos <u>fosfinas trans</u>
	6.6		multiplete protones tiolato
Ⓑ [Os(SC ₆ F ₄ H) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	2.04	7.74	Triplete metilos <u>fosfinas trans</u>
	6.61		multiplete (3 tripletes) protones tiolato
Ⓒ [OsCl ₂ (CO)(PMe ₂ Ph) ₃]	1.29	9	Doblete metilos <u>fosfinas cis</u>
	1.8	7.5	Triplete metilos <u>fosfinas trans</u>

a) En todos los casos se encuentran multipletes entre 7.1 y 7.8 correspondientes a los fenilos de las fosfinas.

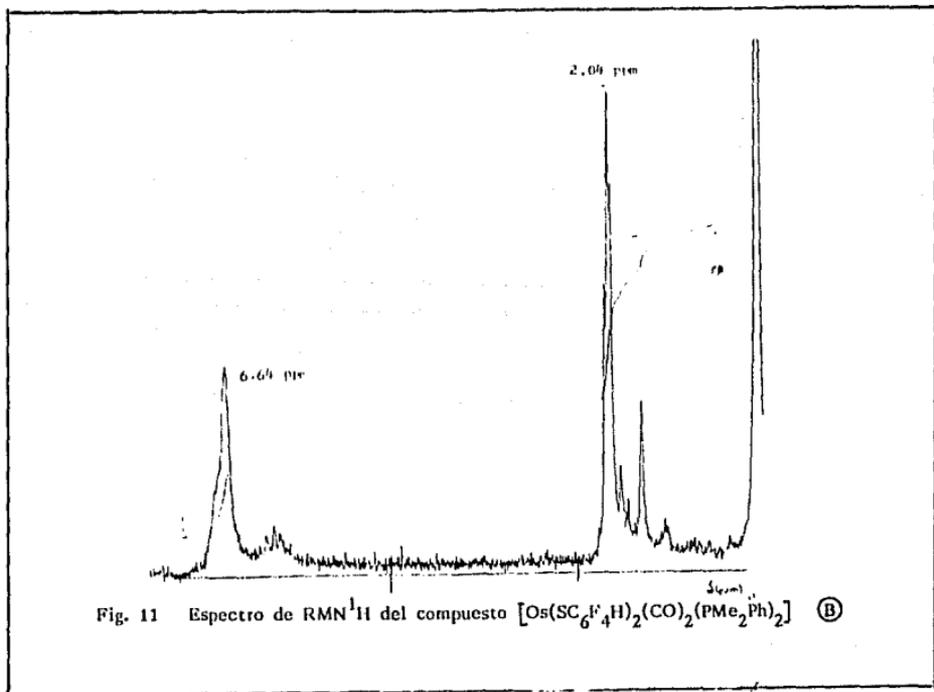


Para el compuesto (B) (fig.11), también se observa un triplete por lo que podemos llegar a la misma conclusión. Las constantes de acoplamiento observadas concuerdan con las informadas para compuestos de este tipo. (20)

En ambos casos se observa un multiplete en 6.6ppm. correspondiente a los protones de los tetrafluorotiofenolatos. Este multiplete es en realidad un triplete de tripletes que se debe a los acoplamientos entre el protón y los flúoros del ligante (ver fig. 12). En el caso del espectro de (B) ésto se ve muy claro.



La presencia de una sola señal para estos protones nos hace pensar que los tetrafluorotiofenolatos son equivalentes.



Las señales observadas para C (fig. 13) corresponden a las esperadas para una especie con tres dimetilfenilfosfinas con configuración meridional. (24), (25) No se observa el multiplete en 6.6ppm. correspondiente a los protones de los tiolatos. Esta información concuerda con la obtenida en análisis elemental y espectroscopía I. R.

II.1.c Espectroscopía RMN^{31}P

Se cuenta con los espectros de RMN^{31}P para los compuestos A y B . Los resultados se encuentran en la Tabla IV. Los espectros se encuentran en las figs. 14 y 15 respectivamente.

En ambos casos se observa, únicamente, un singulete lo cual nos indica que las fosfinas son equivalentes. Esto es consistente con la conclusión a la que se llegó por los datos de RMN^1H . Al ser las fosfinas mutuamente trans resultan equivalentes.

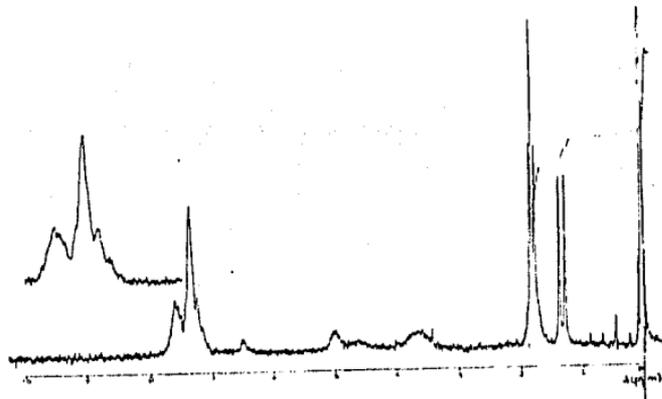


Fig. 13 Espectro de RMN¹H del compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ©

TABLA IV
Datos RMN³¹P
(referido a P(OMe)₃ solución en (CDCl₃))

Compuesto	δ (ppm)	Asignación
Ⓐ [Os(SC ₆ F ₄ H) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	-179.9	Singlete fosfinas equivalentes
Ⓑ [Os(SC ₆ F ₄ H) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	-123.1	Singlete fosfinas equivalentes

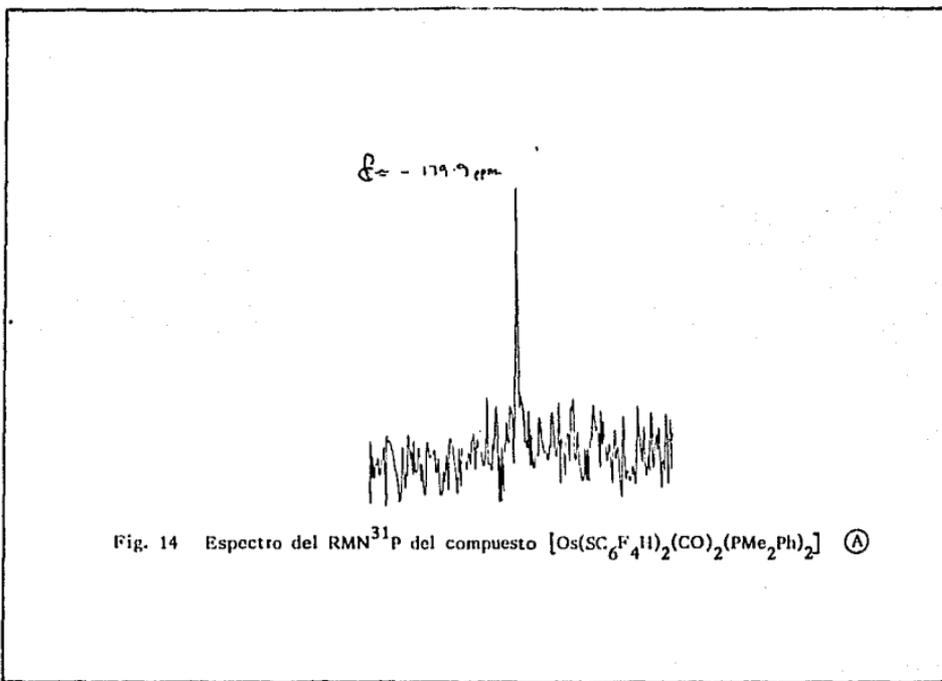
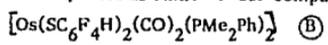
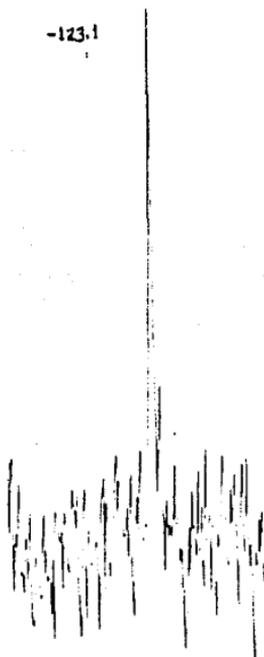


Fig. 15 Espectro de RMN³¹P del compuesto



-123.1



II.1.d RMN¹⁹F

Se cuenta con información de RMN¹⁹F para los compuestos (A) y (B), dicha información se encuentra en la tabla V. Los espectros se encuentran en las figs. 17 y 18.

En ambos casos se observan dos cuádrupletes. Este es el patrón esperado para el tetrafluorotiofenolato. (ver fig. 16). La ausencia de un patrón más complejo nos indica que en ambos casos los tiolatos son equivalentes. Esto ya se sospechaba con base en la información de RMN¹H.

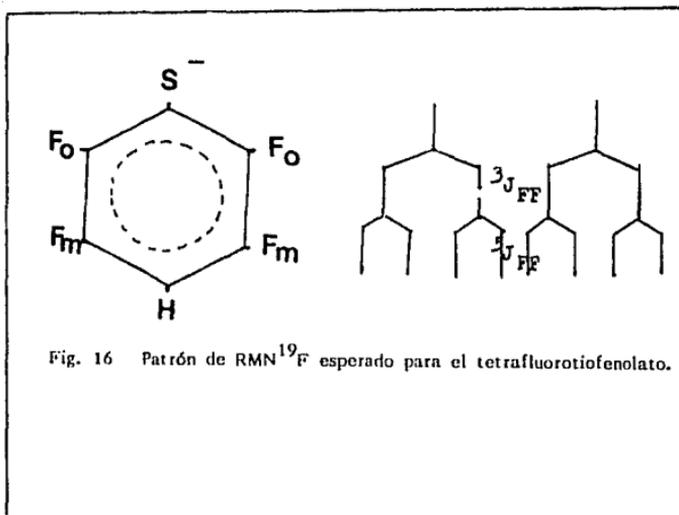
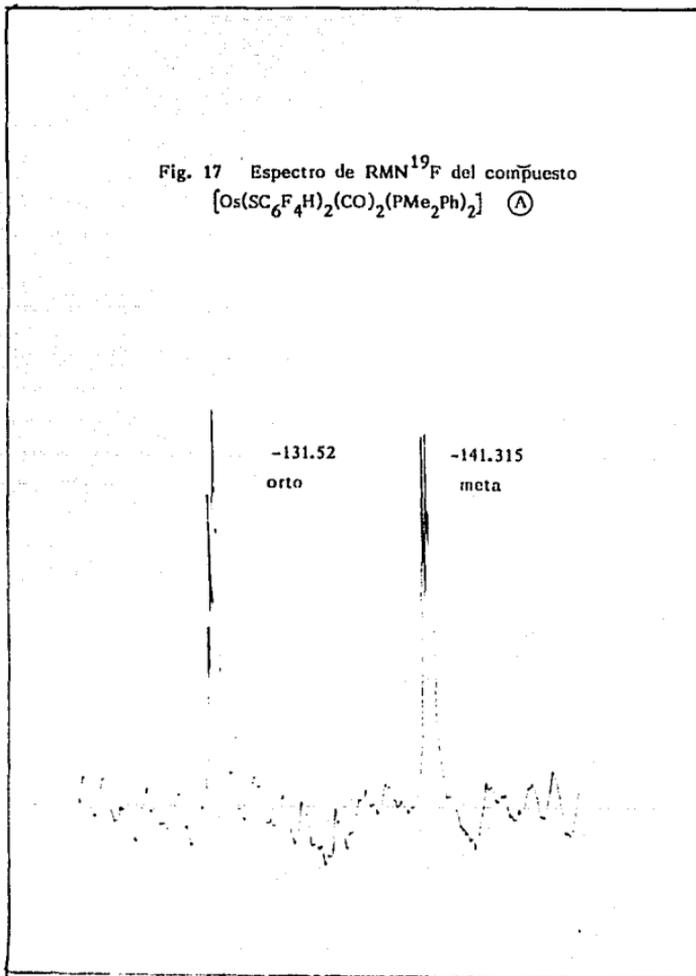


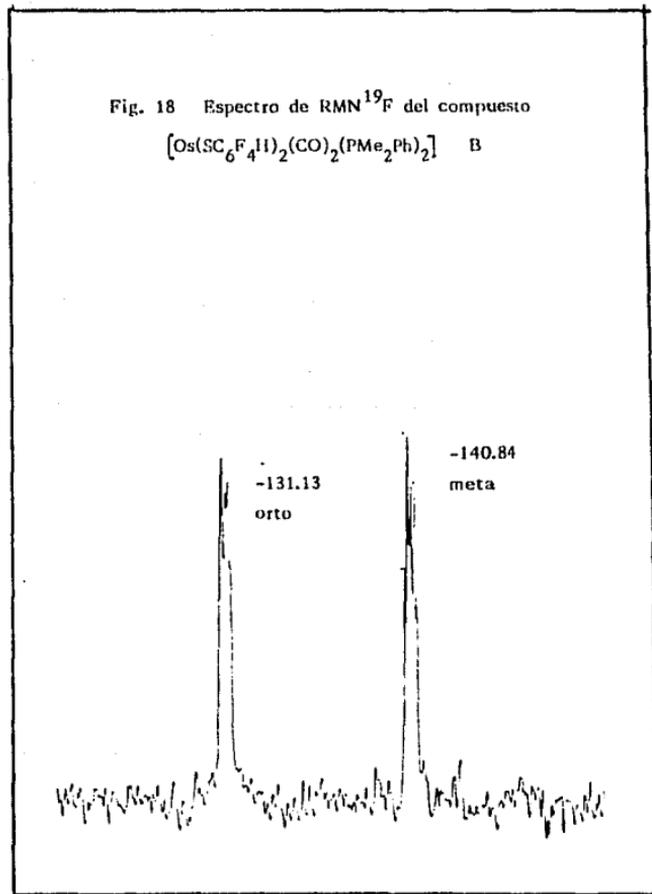
Fig. 16 Patrón de RMN¹⁹F esperado para el tetrafluorotiofenolato.

TABLA V
 DATOS RMN ^{19}F
 (referido a CDF_3 solución CDCl_3)

Compuesto	δ (ppm)	$^3J_{\text{FF}} \text{ H}_3$	Asignación
Ⓐ $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	-131.62	24.41	Cuadruplete F orto
	-141.31		Cuadruplete F meta
Ⓑ $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	-131.13	24.4	Cuadruplete F orto
	-140.84		Cuadruplete F meta

Fig. 17 Espectro de RMN¹⁹F del compuesto
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (A)

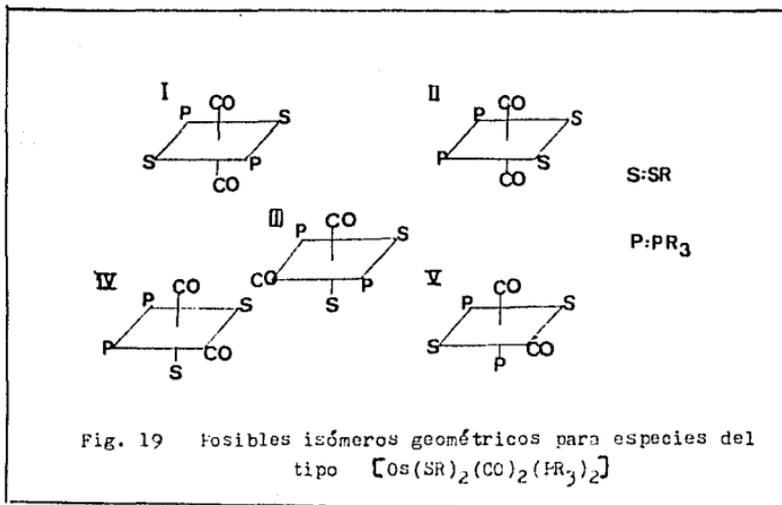




Fue posible determinar constante de acoplamiento en ambos casos. Dichas constantes se encuentran en la tabla V, sus valores coinciden con los de especies ya caracterizadas⁽²⁰⁾. La asignación de las señales para fluoros orto y meta se hizo por analogía con dichas especies.

II.1.e Asignación de Configuraciones.

Para un compuesto del tipo $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ existen cinco posibles isómeros.



Para el compuesto (A) se había concluido que los carbonilos debían estar mutuamente trans (I.R.), las fosfinas, mutuamente trans ($\text{RMN}^{1\text{H}}$, RMN^{31}) y los tiolatos debían ser equivalentes ($\text{RMN}^{1\text{H}}$ y $\text{RMN}^{19\text{F}}$).

Si los carbonilos están mutuamente trans, puede tratarse del isómero I o del II. De estos dos isómeros, el único que presenta fosfinas mutuamente trans es el I en el que además los tiolatos son equivalentes. Por lo anterior, se asigna la configuración todo trans al compuesto (A) (Fig. 20).

El compuesto (B) presenta carbonilos mutuamente cis (I.R.) fosfinas mutuamente trans (RMN¹H y RMN³¹P) y tiolatos equivalente (RMN¹H y RMN¹⁹F). El único isómero que reúne todas estas características es el III. Por lo que se concluye que el compuesto (B) es el isómero III del $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2\text{PMe}_2\text{Ph}]_2$. (Fig. 20)

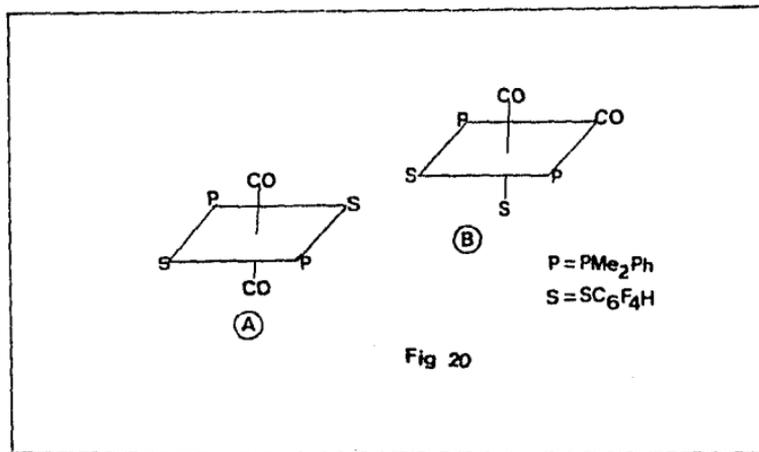
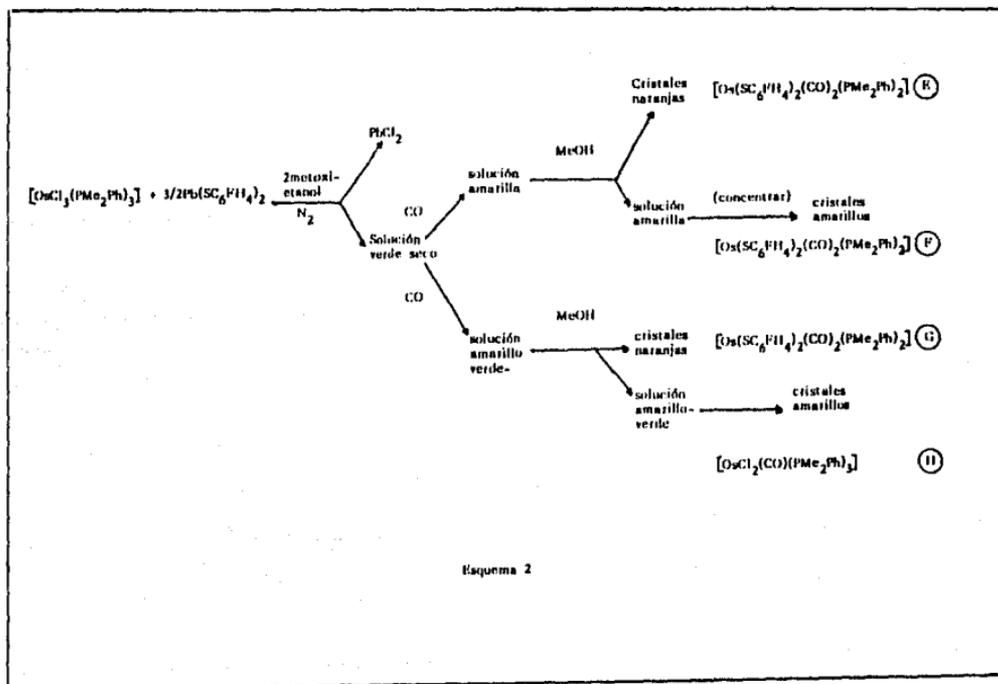


Fig. 20 Compuestos (A) y (B)

El compuesto **C** es un caso especial. La evidencia hasta ahora discutida parece indicar que no se trata de un derivado con tetrafluorotiofenolato. Presenta tres fosfinas, ésto nos indica que para conservar el estado de oxidación debe tratarse de una especie monocarbónica, lo cual es consistente con la presencia de una sola banda de vibración para carbono en el I. R. No hay evidencia de tetrafluorotiofenolatos, pero se observan bandas de vibración Os-Cl en el infrarrojo lejano. Una formulación que reúne todas características es $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. El análisis elemental encontrado es consistente con dicha formulación (ver parte experimental). La síntesis y caracterización de este compuesto ya se encuentra informada en la bibliografía.⁽¹⁵⁾ Los resultados de los análisis obtenidos en este trabajo concuerdan con los ya informados. Más adelante se discutirá más acerca de este compuesto.

II.2 Derivados con parafluorotiofenolato. Esquema 2

Los resultados de todos los análisis indican que **E** y **G** son un mismo producto por lo que se omitirá la discusión de **G**. El análisis elemental de **H** no concuerda con el esperado para la especie dicarbónica. En realidad es muy semejante al del producto **C** del punto anterior.



II.2.a Espectroscopía Infrarroja

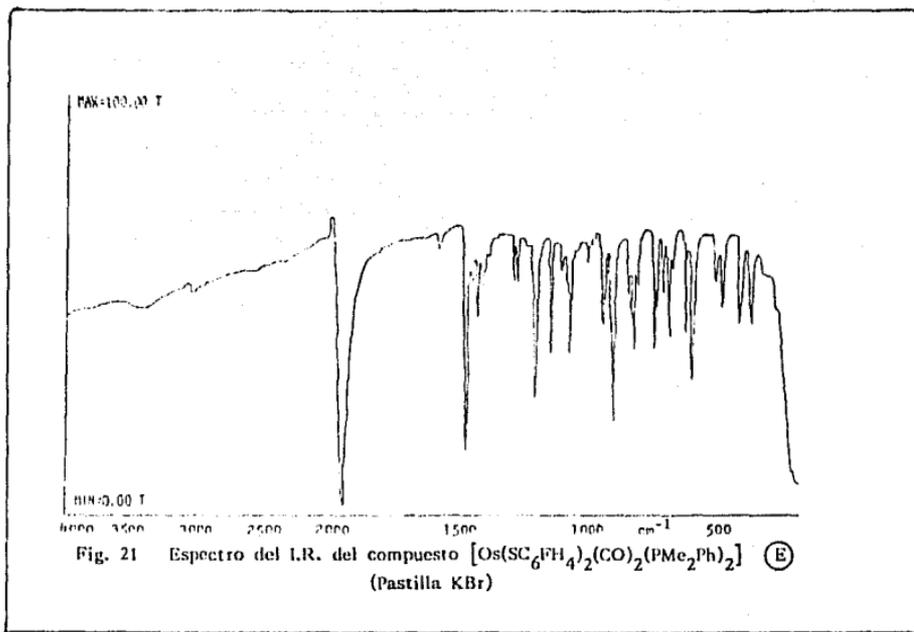
(Los datos se encuentran en las tablas VI y VII ; Los espectros en las figuras 21 y 22)

Nuevamente los tres productos muestran las bandas de vibración más características para PMe_2Ph . Las bandas típicas del parafluorotiofenolato no están presentes en (H) pero sí en (E) y (F). Las bandas de vibración del carbonilo indican que en el caso del compuesto (E) se trata de un isómero con carbonilos mutuamente trans, y en (F) un isómero con carbonilos mutuamente cis. Se omite una discusión más detallada ya que (E) y (F) presentan patrones muy semejantes a (A) y (B) del punto anterior respectivamente. El espectro de (H) es idéntico al de (C) del punto anterior.

TABLE VI

Datos de I. R. para derivados con parafluorotiofenolato
(pastillas KBr.)

Compuesto	ν PMe_2Ph cm^{-1}	ν SC_6FH_4 cm^{-1}
$\text{Pb}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2$ (materia prima)		1480
$[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (materia prima)	745 687	
	739	1477
(E) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	692	828
(F) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	743 691	1477 829
(H) $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$	738 691	



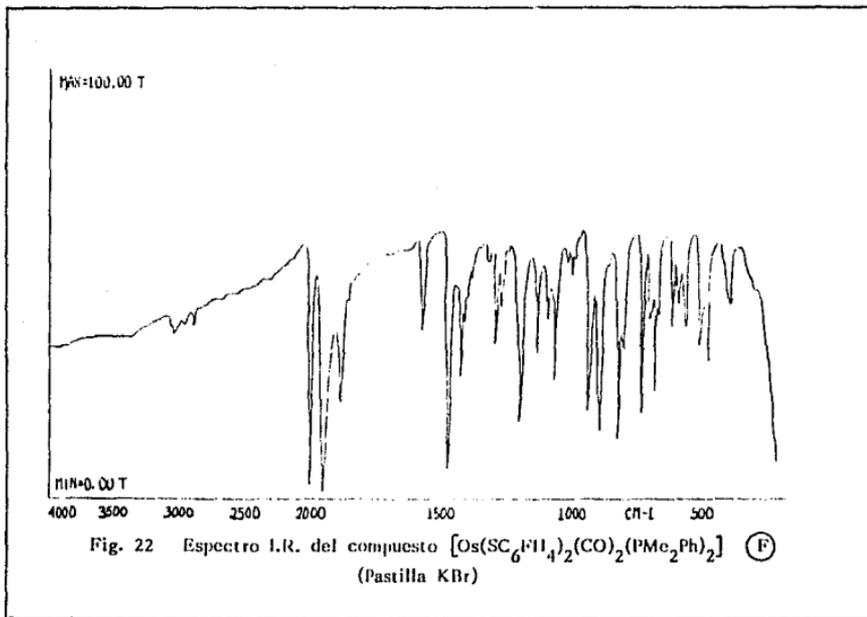


TABLA VII

Datos de la vibración de estiramiento de CO
(pastilla KBr)

Compuesto	ν CO cm^{-1}
(E) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	1949
(F) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	2013, 1958 : ($4\nu_{\text{CO}}=55 \text{ cm.}$)
(I) $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$	1940

II.2.b RMN¹H

(Los datos se encuentran en la tabla VIII); los espectros en las figuras 23 y 24).

Para el compuesto (E) se observa un triplete para los protones metílicos lo cual indica que se trata de un isómero con fosfinas mutuamente trans. Para el compuesto (F) la señal correspondiente a los protones metílicos es más complicada. Se trata de un multiplete de tipo ABX_3 .⁽²⁶⁾ Éste tipo de señal se ha observado con anterioridad en sistemas de este tipo.⁽²⁸⁾ Se debe a un "acoplamiento virtual" entre fosfinas trans en las cuales, por alguna razón, los núcleos de fósforo no resultan perfectamente equivalentes. En este trabajo no se intentará explicar el porqué de esta señal más compleja, sino que nos limitaremos a tomarla como evidencia de fosfinas mutuamente trans.

TABLA VIII
 Datos RMN¹H
 (referido a T.M.S. solución (CDCl₃))

Compuesto	δ ppm ^a	$^2J_{\text{PH}}(\text{H}_3)$	Asignación
Ⓔ [Os(SC ₆ FH ₄) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	1.97	7.5	Triplete metilos <u>fosfinas trans</u>
	6.65,7.1		Multipletes protones tiol
Ⓕ [Os(SC ₆ FH ₄) ₂ (CO) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂]	1.75	9	Multiplete ABX ₃ metilos, <u>fosfinas trans</u>
	6.7,7.2		multipletes protones tiol
Ⓖ [OsCl ₂ (CO)(PMe ₂ Ph) ₃]	1.3	9	Doblete metilos fosfinas cis
	1.8	7.5	Triplete metilos <u>fosfinas trans</u>

a) En todos los casos se encuentran multipletes entre 7.1 y 7.8 correspondientes a los fenilos de las fosfinas.

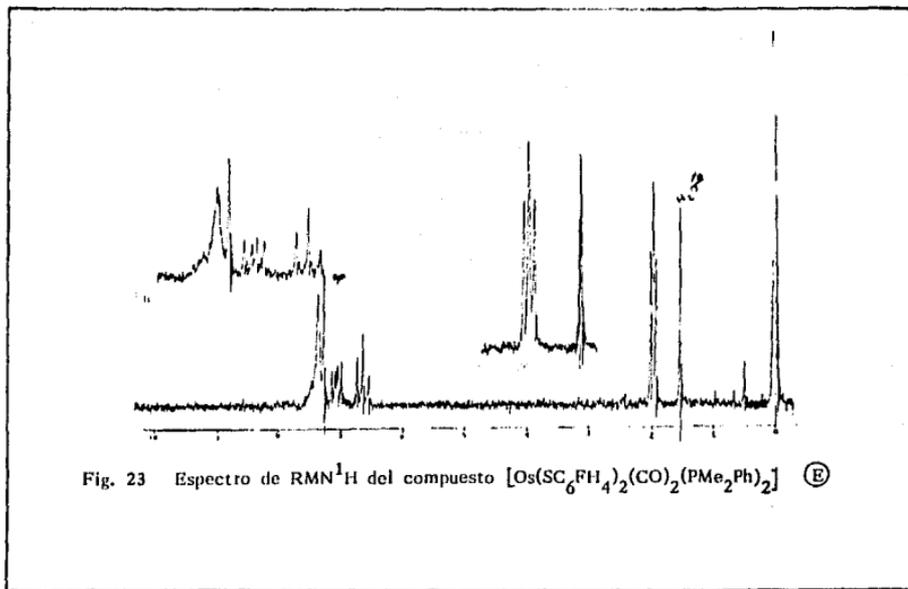




Fig. 24 Espectro de RMN¹H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (F)

Para los parafluorotiofenolatos deben esperarse dos señales, en caso de ser los ligantes equivalentes. Esto se debe a la presencia de dos tipos diferentes de protones, los orto y los meta. En la fig. 25 puede observarse el espectro de la sal de plomo del tiolato.

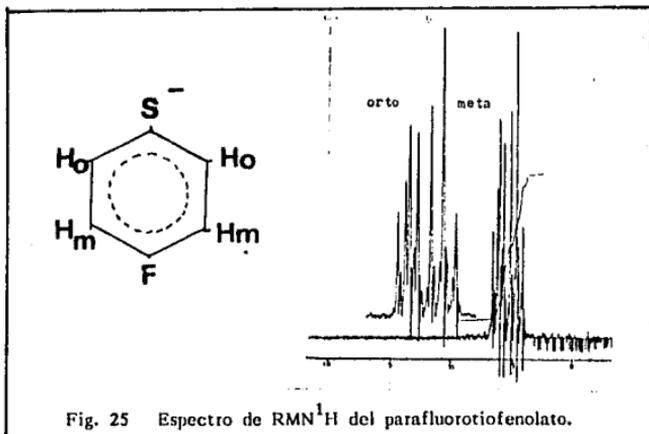


Fig. 25 Espectro de RMN¹H del parafluorotiofenolato.

En caso de que los ligantes no fueran equivalentes se esperarían más de dos señales. Los compuestos (E) y (F) presentan dos múltiplos que integran para los parafluorotiofenolatos lo cual nos indica que en ambos casos los tiolatos son equivalentes.

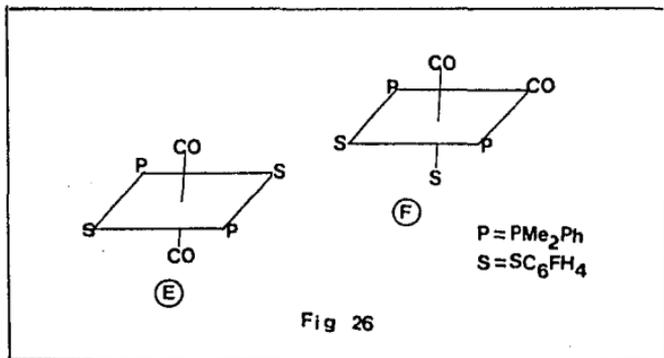
Las constantes de acoplamiento determinadas concuerdan con las informadas para compuestos análogos.⁽²⁰⁾

El espectro de RMN¹H para el compuesto (H) es idéntico al obtenido para el compuesto (C) del punto II.1

II.2.c. Asignación de configuraciones

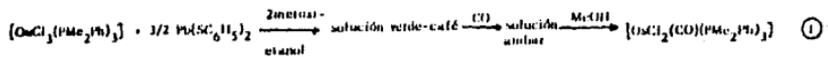
De la misma manera que se asignó las configuraciones de (A) y (B) se concluye que (E) es el isómero todo trans, I, del $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y (F) es el isómero III (carbonilos mutuamente cis fosfinas trans) del mismo compuesto. Fig. 26

Se observa que el compuesto (H) es idéntico al (C) lo cual confirma que se trata de un compuesto sin tiolato, el $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.



II.3. Derivados con tiofenolato

Al seguir la misma ruta de síntesis que con los tiolatos anteriores, para el tiofenolato logró aislarse un único producto (I). (Esquema 3) El análisis

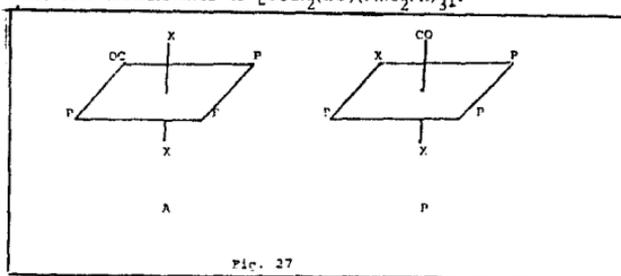


Esquema 3

elemental, I. R. y RMN¹H nos indican que este producto es idéntico a los productos (C) y (H).

II.4 [OsCl₂(CO)(PMe₂Ph)₃]

Ya en los antecedentes se mencionó la síntesis y caracterización de los dos isómeros meridionales de [OsCl₂(CO)(PMe₂Ph)₃].⁽¹⁵⁾



En la siguiente tabla se encuentran los datos de estos compuestos.

Compuesto	A	B
$\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$	1947 (benceno)	1930 (benceno)
	1957 (cloroformo)	1929 (cloroformo)
RMN ¹ H	1.3 doblete	1.33 doblete Me P trans
	1.8 triplete	1.92 triplete Me P trans

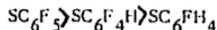
Es muy posible que en la solución A el derivado insaturado $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ coexista con la materia prima $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Estarán presentes también fosfina libre y PbCl_2 . Se añade monóxido de carbono y es factible que en presencia de todas estas especies si sea posible la carbonilación de la materia prima. Como resultado de estas reacciones obtenemos los derivados dicarbonílicos esperados y el monocarbonílico que, como ya se encuentra informado,⁽¹⁵⁾ se obtiene mediante la carbonilación del $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.

II.5 Comparación entre los isómeros todo trans

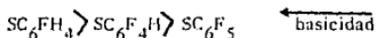
Con la información obtenida en este trabajo y la que se tenía de los antecedentes⁽²⁰⁾ podemos realizar una comparación entre las frecuencias de estiramiento del carbonilo para los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{SR}=\text{SC}_6\text{F}_5$, $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ o SC_6FH_4).

SR	ν CO cm^{-1}
SC_6F_5	1980
$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	1976
SC_6FH_4	1949

Se observa la siguiente tendencia en el valor de dicha vibración.



La tendencia observada es inversa a la que sigue el incremento en la basicidad de los ligantes.



La disminución en la frecuencia de vibración de estiramiento carbono-oxígeno indica un fortalecimiento del enlace metal-carbono. Observando los compuestos en cuestión se ve que la única diferencia entre ellos es el tiolato por lo cual el desplazamiento en la frecuencia de vibración de estiramiento carbono-oxígeno se deberá precisamente a dicho ligante. Dado que el tiolato se encuentra en posición cis al carbonilo se está considerando una influencia cis. La influencia cis no se conoce con tanto detalle como la influencia trans, por lo cual una explicación del efecto de los tiolatos sobre el carbonilo resultaría bastante compleja.

En cuanto a los desplazamientos en RMN^1H de los tripletes para los metilos de las fosfinas, en los isómeros todo trans para los derivados con SC_6F_5 , $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ y SC_6FH_4 , observamos la siguiente tendencia:



Los tiolatos se encuentran cis a las fosfinas por lo que nuevamente se trata de una influencia cis. En este caso la tendencia de los desplazamientos en RMN^1H no puede compararse con alguna otra seguida por los ligantes. Sin embargo, puede observarse que tanto el SC_6FH_4 como el SC_6F_5 tienen un fluoro en posición para, mientras que el $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ no lo presenta.

Derivado $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ todo trans

RMN¹H

SR	δ ppm	Asignación
SC_6F_5	1.75	triplete P-trans
$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	2.1	triplete P-trans
SC_6FH_4	1.97	triplete P-trans

II.6

Es interesante notar que los derivados dicarbonílicos se aislaron con suma facilidad en el caso de los compuestos con tetrafluorotiofenolato. Pudieron aislarse a partir de soluciones en acetona, metanol y 2-metoxietanol. Los derivados dicarbonílicos con parafluorotiofenolato se obtuvieron con mayor dificultad, solo pudieron aislarse de solución en 2-metoxietanol con metanol. Los derivados dicarbonílicos con tiofenolato no pudieron aislarse.

Del mismo modo, aunque en todas las reacciones se obtiene como subproducto el compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, se obtiene con mayor rendimiento en la reacción con tetrafluorotiofenolato y con menor rendimiento en la reacción con tiofenolato. (Ver parte experimental)

CAPITULO III

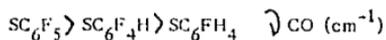
CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y la discusión que se presentan en el capítulo anterior llegamos a las siguientes conclusiones:

- En todos los casos se llevó a cabo la reacción de metátesis entre el $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y la sal de plomo del tiolato.
- Pudieron aislarse los derivados dicarbonílicos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con tetrafluorotiofenolato y pentafluorotiofenolato, no fue así en el caso del tiolenolato.
- Todas las especies dicarbonílicas aisladas presentan configuraciones en las que las fosfinas se encuentran mutuamente trans, siendo además más abundante la especie todo trans.

- En todas las reacciones efectuadas se aisló también el compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ cuya síntesis y caracterización ya se encontraban informadas.

- Comparando la frecuencia de vibración de estiramiento del monóxido de carbono de las especies $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ todo trans encontramos que ésta se desplaza a menor frecuencia según la siguiente tendencia:



Dicha tendencia es inversa a la que sigue la basicidad de los ligantes.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1.a.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en doble línea vacío-nitrógeno, y utilizando técnica Schlenk.

El metanol utilizado se destiló sobre yodo y magnesio. La acetona se destiló sobre KMnO_4 . Ambos marca Baker, grado analítico, destilados y recogidos bajo atmósfera de nitrógeno. El 2-metoxietanol utilizado fue marca Merck, grado analítico, se degasificó bajo atmósfera de nitrógeno. Los tioles utilizados fueron todos marca Aldrich. El OsO_4 fue de Alfa Products.

IV.1.b Materias Primas

La materia prima $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ se sintetizó a partir de OsO_4

según la técnica reportada por Chatt y sus colaboradores.⁽¹⁵⁾

Las sales de plomo de los tiolatos se obtuvieron por reacción de acetato de plomo en solución acuosa, con el tiol correspondiente ($\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$, HSC_6FH_4 , HSC_6H_5). La precipitación de la sal de plomo es inmediata.

IV.1.c Instrumentación

Los análisis de I. R. se realizaron en un espectrofotometro infrarrojo de rejilla Modelo 1330 Perkin Elmer en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado (DEPg) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los análisis elementales se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la DEPg de la Facultad de Química de la U.N.A.M., en un aparato Perkin Elmer Modelo 24013 y en el Agricultural Research Council, Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton, Gran Bretaña.

Los análisis de RMN³¹P y RMN¹⁹F se realizaron también en Gran Bretaña en la unidad ya mencionada.

Los análisis de RMN¹H se realizaron en Gran Bretaña y en los Departamentos de Química Analítica y Química Orgánica de la DEPg de la Facultad de Química de la U.N.A.M. en espectrómetros de RMN Modelo EM390 de Varian.

IV.2 Bistetrafluorotiofenolatodicarbonilbisdimetilfenilfosfinaosmio (II)

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ Configuración I

Se disolvió mer- $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (0.20 g; 0.281 mmol) en acetona (20 cm³), obteniéndose una solución roja a la cual, bajo agitación y a temperatura ambiente, se agregó $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2$ (0.24 g; 0.421 mmol). Inmediatamente se obtuvo una solución azul oscura que se tornó en azul morada. Después de cuatro horas se suspendió la agitación y se filtró el PbCl_2 formado.

La solución azul morado se puso en agitación con zinc, amalgamado bajo atmósfera de monóxido de carbono durante dos horas al cabo de las cuales la solución estaba amarilla, se filtró; concentró (a 10 cm³) y agregó MeOH. Después de 24 horas en refrigeración se obtuvieron unos cristales naranjas pf 142 - 144°C.

El análisis elemental calculado para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

	Experimental	Teórico
% C	41.5	40.72
% H	2.96	2.71

Rendimiento: Se obtuvieron 0.0487g que corresponden a un 20% de rendimiento global.

Se disolvió mer-[OsCl₃(PMe₂Ph)₃] (0.20 g; 0.281 mmol) en 2metoxietanol (8 cm³) obteniéndose una solución roja a la que, en agitación y a temperatura ambiente, se agregó Pb(SC₆F₄H)₂ (0.24g 0.421 mmol). Después de cuatro horas se obtuvo una solución azul-morado y precipitado de PbCl₂. La solución se filtró y se puso en agitación bajo atmósfera de monóxido de carbono. Después de quince horas se obtuvo una solución amarilla de la cual, tras concentrar y añadir MeOH, se aisló [OsCl₂CO(PMe₂Ph)₃]. De las aguas madres se aisló una pequeña cantidad de trans-[Os(SC₆F₄H)₂(CO)₂(PMe₂Ph)₂].

Rendimiento: Se obtuvieron 0.012 g que corresponden a un 5% de rendimiento global.

IV.3. [Os(SC₆F₄H)₂(CO)₂(PMe₂Ph)₂] Configuración (III)

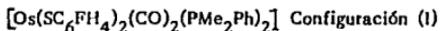
Después de obtener el isómero de configuración I, la solución amarilla del punto IV.2.a se concentró (a 8 cm³) y se aislaron cristales amarillos pf. 174 - 175°C.

El análisis elemental corresponde a [Os(SC₆F₄H)₂(CO)₂(PMe₂Ph)₂].

	Elemental	Teórico
% C	42.75	40.71
% H	3.0	2.71

Rendimiento: Se obtuvieron 0.0164 g. que corresponden a un 7%.

IV.4. Bisparafluorotiofenolatodicarbonilbisdimetilfenilfosfinaosmio (II)



Se disolvió mer- $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (0.20 g; 0.281 mmol) en 2metoxietanol (10 cm³) obteniéndose una solución roja a la cual, bajo agitación y a temperatura ambiente, se agregó $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2$ (0.1947 g; 0.422 mmol). (Inmediatamente se obtuvo una solución plúmbago que se tornó verde). Después de cuatro horas se obtuvo una solución verde seco y PbCl_2 .

La solución se filtró y se puso en agitación bajo atmósfera de monóxido de carbono. Después de quince horas se obtuvo una solución amarilla la cual se concentró ligeramente y se añadió MeOH.

Al cabo de 72 horas se obtuvieron unas agujas naranjas
pf. 144 - 147°C.

(Como subproducto se obtiene $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$).

El análisis elemental corresponde a $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

	Experimental	Teórico
% C	44.5	46.4
% H	4.3	3.8

Rendimiento: Se obtuvieron 0.0196 g que corresponden a un 9% de rendimiento global.

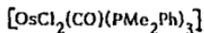
IV.5 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ Configuración (III)

Después de obtener el isómero de configuración I, a la solución amarilla del punto IV.4. se añadió más MeOH y se aislaron cristales amarillos.

pf. 171 - 172°C

Rendimiento: Se obtuvieron 0.0161 g que corresponden a un 7.4% global.

IV.6. Diclorocarboniltrisdimetilfenilfosfina osmio (II)



Este compuesto se aisló de las soluciones de los puntos IV.2.b y IV.4, y de una solución idéntica, en la que en lugar de $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ se utilizó SC_6H_5 .

Los cristales aislados tienen pf 178-179°C. El análisis elemental corresponde a $[\text{OsCl}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$

	Experimental	Teórico
% C	42.86	42.7
% H	4.83	4.7

Rendimiento: A partir de la reacción con tetrafluorotiofenolato (punto IV.2.b) se obtuvo un rendimiento de 26.6%.

A partir de la reacción con parafluorotiofenolato (punto IV.4) se obtuvo un rendimiento de 11%.

A partir de la reacción con tiofenolato (punto IV.5) se obtuvo un rendimiento de 7.6%.

BIBLIOGRAFIA

1. Chatt, J., Leigh G. J., Mingos, D. M. P., and Paske, R. J., J. Chem. Soc., (A), 2636-2641 (1968).
2. Chatt, J., and Hayter, R. G., J. Chem Soc., 896-904 (1961)
3. Cotton, F. A. and Wilkinson, G. W., Advanced Inorganic Chem., Interscience Publishers, U. S. A. (1966) p. 728-729
- 3.b Huheey, J. E., Química Inorgánica, HARLA, México (1981) p. 147
4. Reddy, G. K. N., and Nanje Gowda, N. M., J. Indian Chem. Soc., Vol. LIV 289-320 (1977)
5. Manchot, W., and Konig, J., Ber., 58 299 (1925)
6. Vaska, L., J. Am. Chem. Soc., 86, 1943-1950 (1964)
7. Malatesta, L. and Cariello, C., J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 561 (1958)
8. Chatt, J. and Watson, H. R., J. Chem. Soc., 2545 (1962)
9. Vaska, L. and Sloane, E. M., J. Am. Chem. Soc., 82, 1963 (1960)
10. Chatt, J. and Shaw, B. L., Chem. and Ind., 931 (1960)
11. Vaska, L. and Deluzio, J. W., J. Am. Chem. Soc., 83, 1262-1263 (1961)
12. Vaska, L., Chem. and Ind., 1402-1403, (1961)

13. Chatt, J., Shaw, B. L. and Field, A. E., J. Chem. Soc., 3466-3467 (1964)
14. Collman, J. P. and Roper, W. P., J. Am. Chem. Soc., 88 (15), 3504-3508, (1966)
15. Chatt, J., Melville, D. P. and Richards, R. L., J. Chem. Soc. (A), 1169-1176 (1971)
16. Chatt, J., Leigh, G. J. and Mingos, D. M. P., J. Chem. Soc. (A) 1674-1679 (1969)
17. Cruz-Garritz, D., Leal, J., Richards, R. L. and Torrens, H., Trans Metal Chem., 8, 127 (1983)
18. Catalá, R. M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Sosa, P., and Torrens, H., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 261 (1987)
19. Catalá, R. M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Terreros, P. and Torrens, H. Sometido a la consideración editorial de la revista J. Organometal. Chem.
20. Cruz-Garritz D., Hills, A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Sosa, P. and Torrens, H. Sometido a la consideración editorial de la revista J. Organometal. Chem.
21. Catalá, R. M., Estudio de la Interacción entre compuestos de coordinación de Rutenio (II) y (III) y Pseudohalógenos. Tesis de licenciatura de la carrera de Químico, Facultad de Química, U.N.A.M. (1985)
22. Jenkins, J. H., and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A) 770 (1966)

23. Jenkins, J. M., and Shaw, B. L., Proc. Chem. Soc., 279 (1963)
24. Jenkins, J. M. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A) 1407 (1966)
25. Shaw, B. L. and Smithies, A. C., J. Chem. Soc. (A), 2784 (1968)
26. Abraham, R. J., The Analysis of High Resolution N. M. R. Spectra, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1971) pp 189-194
27. Sosa, P. Resultados presentados en el XXI Congreso de Química Pura y Aplicada de la Sociedad Química de México. Oaxaca, Septiembre 1986
28. Colsa, M. E., Resultados sin publicar.