

005721
20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

Síntesis de Compuestos de Osmio con PMe_2Ph y Grupos
 SR^- . Reactividad de dos de los Compuestos obtenidos
frente a PhCOOH y frente a HCl .

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A:

Sandra Luz Maribel Arroyo Carranza

MEXICO, D F.

1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

I N D I C E

INTRODUCCION

1

CAPITULO I: ANTECEDENTES

5

1.1 COMPUESTOS DE OSMIO CON HALOGENOS Y

6

FOSFINAS TERCIARIAS

1.1.1 Método de síntesis de compuestos de osmio
con halógenos y fosfinas terciarias

1.1.2 Compuestos $[\text{OsX}_2(\text{PR}_3)_3]$

8

1.1.3 Compuestos $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_2]$

15

1.2 COMPUESTOS DE OSMIO CON CARBOXILATOS

16

Y FOSFINAS TERCIARIAS

1.2.1 Generalidades

1.2.2 Compuestos $[\text{OsX}_2(\text{O}_2\text{CR})(\text{PR}_3)_2]$

17

1.3 COMPUESTOS METALICOS CON GRUPOS SR^-

21

CAPITULO II: RESULTADOS Y DISCUSION

28

<u>II.1</u>	<u>METODOS DE CARACTERIZACION</u>	
II.1.1	Infrarrojo	29
II.1.2	Resonancia magnética nuclear de ^1H	33
II.1.3	Resonancia magnética nuclear de ^{31}P (^1H)	47
II.1.4	Resonancia magnética nuclear de ^{19}F (^1H)	50
<u>II.2</u>	<u>COMPUESTOS $[\text{Os}(\text{SR})_n(\text{PMe}_2\text{Ph})_m]$</u>	54
II.2.1	Resultados generales	
II.2.2	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$	62
II.2.3	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	80
II.2.4	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$	88
II.2.5	$[\text{Os}(\text{SCF}_3)_x]_y$ y $[\text{Os}(\text{SCH}_3)_x]_y$	106
<u>II.3</u>	<u>REACCIONES DE $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ Y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ FRENTE A PhCOOH</u>	108
II.3.1	Resultados generales	
II.3.2	Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	114

<u>11.4</u>	<u>REACCIONES DE $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ Y</u>	<u>123</u>
-------------	---	------------

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ FRENTE A HCl

11.4.1 Resultados generales

11.4.2 Otros estudios para los compuestos 127

$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

11.4.3 Estructura de rayos X del compuesto 137

$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

<u>CAPITULO III:</u>	<u>CONCLUSIONES</u>	<u>143</u>
----------------------	---------------------	------------

<u>CAPITULO IV:</u>	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	<u>148</u>
---------------------	---------------------------	------------

IV.1 REACTIVOS 149

IV.2 INSTRUMENTACION 150

IV.3 PREPARACION DE LOS COMPUESTOS $[\text{Os}(\text{SR})_n(\text{PMe}_2\text{Ph})_m]$ 152

IV.3.1 Reacción con HSC_6F_5

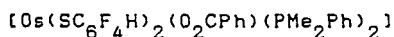
Datos fisicoquímicos del compuesto 154

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$

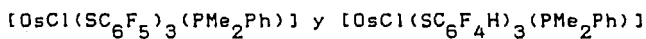
	___ Datos fisicoquímicos del compuesto	155
	$[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$	
IV.3.2	Reacción con HSC_6F_4H	156
	___ Datos fisicoquímicos del compuesto	157
	$[Os(SC_6F_4H)_3(PMe_2Ph)_2]$	
	___ Datos fisicoquímicos del compuesto	158
	$[Os(SC_6F_4H)_4(PMe_2Ph)]$	
IV.3.3	Reacción con $HSCF_3$	159
	___ Datos fisicoquímicos del compuesto	160
	$[Os(SCF_3)_x]_y$	
IV.3.4	Reacción con $HSCH_3$	161
	___ Datos fisicoquímicos del compuesto	162
	$[Os(SCH_3)_x]_y$	
<u>IV.4</u>	<u>PREPARACION DE LOS COMPUESTOS</u>	<u>163</u>
	<u>$[Os(SC_6F_5)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2]$ Y</u>	
	<u>$[Os(SC_6F_4H)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2]$</u>	
IV.4.1	Reacción de $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$ frente a $PhCOOH$	
	___ Datos fisicoquímicos del compuesto	164
	$[Os(SC_6F_5)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2]$	

IV.4.2 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a PhCOOH 165

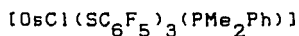
___ Datos fisicoquímicos del compuesto 166



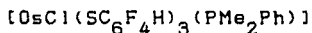
IV.5 PREPARACION DE LOS COMPUESTOS 167



IV.5.1 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a HCl
___ Datos fisicoquímicos del compuesto 168



IV.5.2 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a HCl 169
___ Datos fisicoquímicos del compuesto 170



CAPITULO V: BIBLIOGRAFIA

171

INTRODUCCION

En este trabajo fueron sintetizados y caracterizados nuevos compuestos de osmio con ligantes tiolato (SR^-) y la fosfina terciaria (PMe_2Ph), con formulación general:



donde: $SR^- = SC_6F_5^-$, $SC_6F_4H^-$, SCF_3^- y SCH_3^-
y con: $n = 2, 3, 4, x$ y $m = 3, 2, 1, 0$

También se llevaron a cabo las reacciones de los compuestos $[Os(SR)_3(PMe_2Ph)_2]$, donde $SR^- = SC_6F_5^-$ y $SC_6F_4H^-$:

___ frente a $PhCOOH$, siendo obtenidos y caracterizados los productos de reacción $[Os(SR)_2CO_2CPh(PMe_2Ph)_2]$

y

___ frente a HCl , de donde se obtuvieron y caracterizaron los productos de reacción $[OsCl(SR)_3(PMe_2Ph)]$.

En el capítulo I, se presenta la información referente a compuestos que de una u otra forma presentan analogías con los obtenidos en este trabajo de tesis.

El capítulo II, contiene en primer término, una sección que corresponde a una breve presentación de los métodos empleados para caracterizar los productos obtenidos en el presente trabajo de tesis. En seguida se presentan propiamente los resultados obtenidos, en forma simultánea con la discusión correspondiente.

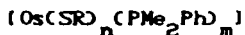
En el capítulo III aparecen las conclusiones de este trabajo.

El capítulo IV contiene la parte experimental que fundamenta este trabajo.

Finalmente en el capítulo V se presenta la bibliografía.

ABSTRACT

In this work, new compounds of osmium with thiolate ligands (SR^-) and the tertiary phosphine (PMe_2Ph), were synthesized and characterized. The general formulation for these compounds is:



where: $SR^- = SC_6F_5^-$, $SC_6F_4H^-$, SCF_3^- and SCH_3^-
and with: $n = 2, 3, 4, x$ and $m = 3, 2, 1, 0$

The reactions of the compounds $[Os(SR)_3(PMe_2Ph)_2]$, where $SR^- = SC_6F_5^-$ and $SC_6F_4H^-$, were made:

___ with $PhCOOH$, having obtained and characterized the reaction products $[Os(SR)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2]$
and
___ with HCl , having obtained and characterized the reaction products $[OsCl(SR)_3(PMe_2Ph)]$

In chapter I, the information about compounds that have analogies with the reported compounds in this work, is presented.

The chapter II presents a section that correspond to a brief presentation about the methods used to characterize the obtained products in the present work. The results are presented simultaneously with the related discussion.

In the chapter III the conclusions from the present work are shown.

The experimental part appears in chapter IV.

Finally, the references are found in the chapter V.

CAPITULO I ANTECEDENTES

En este capítulo se tratará en primer término, lo directamente relacionado con el método de síntesis de un solo paso, utilizado en este trabajo para la obtención de los compuestos de osmio con tiolato y fosfina terciaria.

En seguida se comentará acerca de compuestos cuyos ligantes guardan las mismas relaciones que los aquí obtenidos pero de halógeno a fosfina en lugar de tiolato a fosfina.

Por otra parte, se hablará respecto a la reactividad de compuestos de osmio con ácidos carboxílicos, haciendo énfasis en los compuestos análogos a los obtenidos en este trabajo.

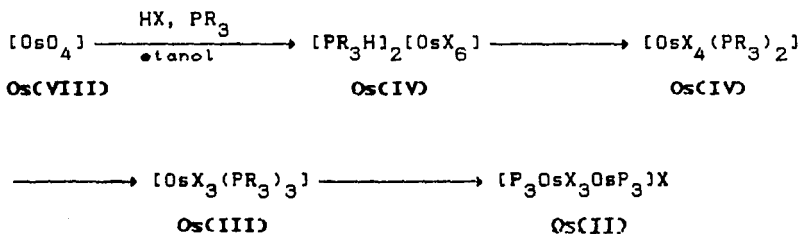
Finalmente se darán ciertos antecedentes respecto a los compuestos metálicos con grupos tiolato y se hará hincapié en algunos compuestos con osmio y rutenio.

1.1 COMPUESTOS DE OSMIO CON HALOGENOS Y FOSFINAS

TERCIARIAS.

1.1.1 Método de síntesis de compuestos de osmio con halógenos y fosfinas terciarias.

En 1968 Chatt y colaboradores ⁽¹⁾ describieron el método de preparación de compuestos de osmio con halógenos y fosfinas terciarias, que fue tomado como modelo en el presente trabajo de tesis, para la preparación de compuestos de osmio con tiolatos y fosfina. El método de Chatt consiste en adicionar tetraóxido de osmio a una disolución de hidrácido en etanol y agregando en seguida la fosfina en exceso. Fue propuesta la siguiente secuencia en la formación de productos:



donde: X=Cl, Br y PR₃=diversas fosfinas terciarias,
entre ellas: PMe₂Ph, PEt₂Ph
y PPh₂

Los compuestos de osmio (III), $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]$, son sólidos paramagnéticos, rojos los de cloro y morados los de bromo, monoméricos y con una configuración meridional, primero fundamentada en base a estudios de infrarrojo <2> y posteriormente confirmada por estudios de difracción de rayos X <3> para $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.

Los compuestos de osmio (IV), $[\text{OsCl}_4(\text{PR}_3)_2]$, de colores variados, amarillos, cafés y verdes, con momentos magnéticos relativamente bajos, mostraron espectros claros de RMN, consistentes con una configuración *trans* que además concordó con el análisis de infrarrojo <2> y que también fue confirmada por estudios de difracción de rayos X <3> para $[\text{OsCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

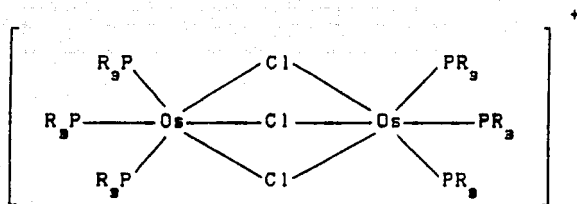
Los compuestos de osmio (II), resultaron ser los compuestos iónicos de catión dimérico informados en 1961 <4> que más adelante se tratarán con más detalle.

Además, Chatt y colaboradores <1>, en algunos casos aislaron complejos polinucleares de estados de oxidación mezclados (III) y (IV), pero no fueron completamente caracterizados.

Dado que en este trabajo de tesis, al emplear el método anterior con tioles en lugar de hidrácidos, no se obtuvieron compuestos $mer-[Os(SR)_3(PMe_2Ph)_3]$, ni $trans-[Os(SR)_4(PMe_2Ph)_2]$; sino compuestos con otras relaciones estequiométricas de los ligantes, por esta razón se hablará en seguida acerca de compuestos que guardan relaciones de ligantes análogas a las de los compuestos aquí obtenidos pero con halógenos en lugar de tiolatos.

1.1.2 Compuestos $[OsX_2(PR_3)_3]$

En 1961, Chatt y Hayter <4> sintetizaron una serie de compuestos de osmio (II), a partir de hexacloroosmato de amonio y fosfinas terciarias en un medio de etanol y agua, obteniendo derivados cristalinos amarillos con fórmula mínima $OsCl_2(PR_3)_3$ donde $PR_3 = PMePh_2$, $PEtPh_2$, y PEt_2Ph , y que en base a mediciones de peso molecular y conductividad eléctrica, se les asignó una estructura iónica de catión dimérico con triple puente de cloros $[Os_2Cl_3(PR_3)_6]Cl$:



También en 1961, Vaska informa brevemente entre otras <5>, la síntesis del compuesto diamagnético de color verde, $[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$, que obtiene a partir de hexabromosmato de amonio y trifenilfosfina en 2-metoxietanol, en este informe Vaska no discute la estructura de este compuesto.

Más tarde en 1975 <6>, Hoffman y Caulton dan a conocer la obtención del análogo con cloro, verde también $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, a partir de hexacloroosmato de amonio y trifenilfosfina en una mezcla de alcohol terbutílico y agua. Simultáneamente estos autores hacen un interesante estudio respecto a la estructura de estos dos compuestos y del análogo clorado de rutenio.

La estructura cristalina del compuesto de rutenio fue informada en 1965 por La Placa e Ibers <7>, fig. 1.1, como

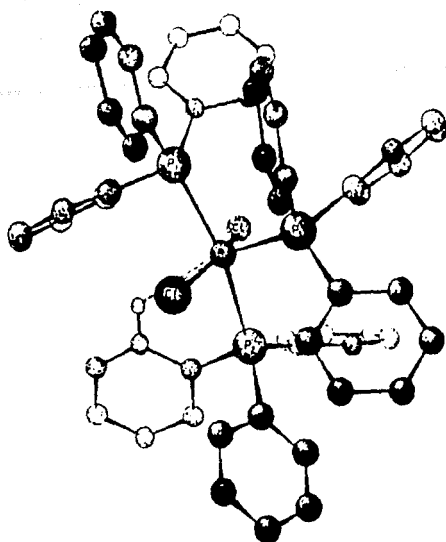


fig. 1.1 Estructura cristalina de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

una pirámide cuadrada con los dos cloros *trans* en la base. Estos autores argumentaron una interacción *orto*-hidrógeno-fenilica en base a la cercanía de un *orto*-hidrógeno-fenilico a el rutenio, bloqueando la sexta posición de coordinación.

Sin embargo Hoffman y Caulton coinciden en que efectos estéricos evitan que el rutenio (II) logre su usual número de coordinación seis, y que la posición abierta proporciona un sitio natural para empacar un anillo fenilico en el estado sólido, pero opinan que no hay interacciones de *orto*-hidrógeno-fenilico porque la RMN ^1H a 220 MHz (a 20 °C) no proporciona evidencias para una interacción de larga vida de alguno de los grupos fenilicos con el metal.

Más interesante aún, para este trabajo de tesis, resulta el hecho de que Hoffman y Caulton, llevaron a cabo estudios de RMN ^{31}P a temperatura variable, fig. 1.2, encontrando que a bajas temperaturas, el patrón observado es característico de la estructura en estado sólido de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, es decir, observan un patrón AB_2 (fosfinas no equivalentes), mientras que a $+30^\circ\text{C}$ se observa una sola línea en una posición media. También calcularon estos espectros para diferentes velocidades de intercambio de los fósforos, de manera que reproducen los espectros experimentales observados, concluyendo entonces que las posiciones de los fósforos inequivalentes se intercambian más fácilmente a elevadas temperaturas.



fig. 1.2 Espectros de RMN ^{31}P (^1H) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, (izquierda, observados; derecha, calculados)

Respecto al compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, el espectro de RMN ^{31}P a $+30^\circ\text{C}$ es también un singulete, y disminuyendo la temperatura a -60°C se hace evidente un patrón AB_2 también.

Este mismo comportamiento es observado para $[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Por otra parte, Cotton y colaboradores pensaron en estos compuestos monoméricos pentacoordinados, $[\text{OsX}_2(\text{PPh}_3)_3]$, como posibles materiales de partida para la síntesis de compuestos diosmio con enlace metal-metal, y como primera etapa de su trabajo, en 1985, determinaron exactamente la geometría en estado sólido del compuesto con cloro, es decir, $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $\langle a \rangle$, resultando moléculas monometálicas discretas, donde el ion Os(II) se encuentra cerca del centro de gravedad de una pirámide cuadrada distorsionada con dos átomos de cloro *trans* y dos átomos de fósforo *trans* en la base, más un átomo de fósforo *apical*, fig. 1.3, del mismo modo que en $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, tal como fue previsto por Hoffman y Caulton; se puede apreciar también en la figura que los anillos fenílicos C(21) a C(26) y C(41) a C(46) se encuentran en posiciones tales que les permiten bloquear la sexta posición de coordinación.

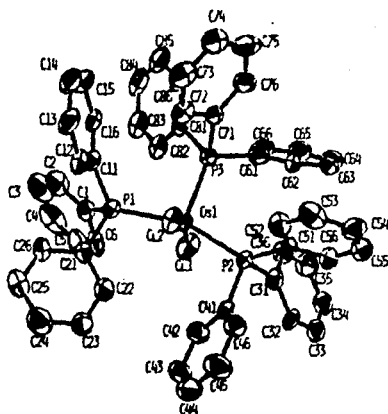
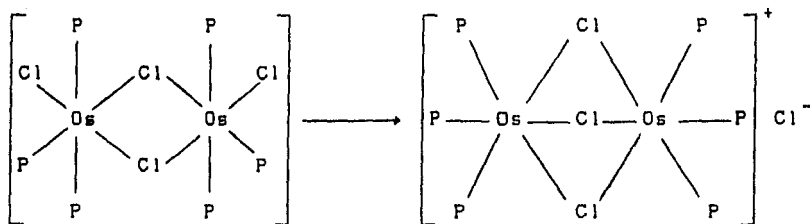


fig. 1.3 Estructura molecular de $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

También en 1985, Yellowless, L. y colaboradores (9), informaron acerca del compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. La electroreducción de *mer*- $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ formó el mononión $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^-$, el cual fácilmente libera cloruro (Cl^-), para dar el detectable intermediario $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ que adicionalmente reacciona con disolventes donadores de electrones y otros ligantes para formar especies hexacoordinadas. En medios no coordinantes este intermediario, en altas concentraciones, sufre reac-

ciones adicionales para formar una especie binuclear con doble puente de halógeno, como intermediario, y finalmente la especie binuclear con triple puente de halógeno:



(P = PMe_2Ph)

Es interesante mencionar que los autores de este trabajo, precisamente examinaron la química del compuesto $\text{mer-}[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ como un posible punto de partida para la síntesis planificada de compuestos diosmio con triple puente de halógeno, tales como $[\text{P}_3\text{OsCl}_3\text{OsP}_3]^+$, sabiendo que la reducción química con Zn(Hg) de $\text{mer-}[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ⁽¹⁰⁾ formaba tales compuestos diosmio con triple puente de halógeno, no obstante, el camino mecanístico en ésta es desconocido y la identificación de subproductos complicada, por tales motivos, estos autores utilizaron métodos electroquímicos en paralelo con técnicas espectroscópicas para resolver el problema.

La naturaleza exacta de $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ es incierta, sin embargo, es fundamentada la formulación monomérica y un arreglo de pirámide cuadrada con cloros *trans*, ésto en base a su espectro de RMN ^{31}P en CH_2Cl_2 a -73°C , el cual presenta un patrón AB_2 como en el caso de los compuestos $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ <6>.

1.1.3 Compuestos $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_2]$

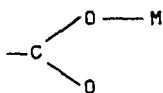
Dentro de este tipo de compuestos sólo se encuentran en la bibliografía, breves informes respecto a un compuesto amarillo, $[\text{OsCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, primero en 1972 por Khan y Ahamed <11> y después en 1982 por Wilkinson G. y colaboradores <12>, en este último se informa un peso molecular que concuerda con una formulación monomérica.

1.2 COMPUESTOS DE OSMIO CON CARBOXILATOS Y FOSFINAS

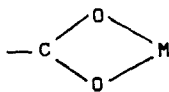
TERCIARIAS

1.2.1 Generalidades.

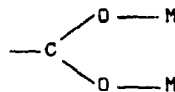
En la mayoría de compuestos con carboxilato, el comportamiento del carboxilato es con el oxígeno como átomo donador, en entidad uninegativa (RCOO^-). Los compuestos con carboxilato, con coordinación por átomo de oxígeno, han sido clasificados en tres tipos: *unidentados*, *quelatos* y *puentes*.



unidentados



quelatos



puentes

En 1972 Robinson y Uttley, informaron el haber llevado a cabo, de manera sistemática, la síntesis de un gran número de compuestos monoméricos de los metales del grupo del platino conteniendo carboxilato y trifenilfosfina <13-15>, para lo cual hicieron reaccionar derivados con la trifenilfosfina de los metales en bajo estado de oxidación, con ácidos carboxílicos, en disolventes orgánicos. Fueron preparados entre éstos, $[\text{OsH}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{OsH}(\text{O}_2\text{CEt})(\text{PPh}_3)_3]$ <13,14>, los hasta entonces descono-

cidos análogos con osmio de los catalizadores de hidrogenación selectiva de olefinas terminales de Wilkinson, $[\text{RuH}(\text{O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)]$.

Del mismo modo fueron preparados un considerable número de perfluorocarboxilatos de osmio y trifenilfosfina <15>, entre éstos, $[\text{Os}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, con un grupo carboxilato monodentado y otro bidentado en equilibrio fluxional; este compuesto destaca por su habilidad para catalizar la deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios a aldehídos y cetonas respectivamente <16>, formándose el hidruro $[\text{OsH}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

$[\text{OsH}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Os}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ completan un interesante ciclo catalítico con acetilenos internos para dar productos de hidrogenación y por otra parte ambos reaccionan con acetilenos terminales para dar productos de oligomerización en reacciones catalíticas <17,18>.

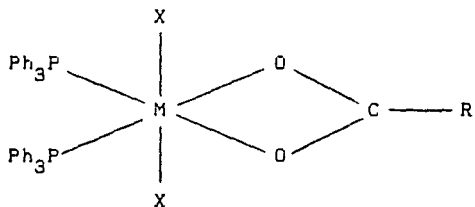
1.2.2 Compuestos $[\text{OsX}_2(\text{O}_2\text{CR})(\text{PR}_3)_2]$.

En 1979, David S. Moore y Stephen D. Robinson <19>, informaron la síntesis de derivados carboxilato de Ru (III) y Os (III). Estos autores, teniendo presente la ya do-

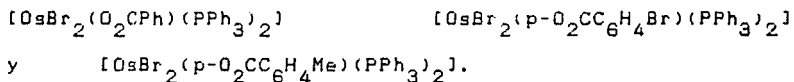
documentada <20,21> oxidación aeróbica en medios orgánicos, de los compuestos $[MX_2(PPh_3)_3]$, (M=Ru, X=Cl, Br; M=Os, X=Br), utilizaron este hecho como vía para la obtención de compuestos de Ru(III) y Os(III). Encontrando que en condiciones aeróbicas, los compuestos $[MX_2(PPh_3)_3]$ reaccionan con ácidos carboxílicos RCOOH (R= alquilo o arilo) para formar derivados carboxilatos estables al aire, de estequiometría $[MX_2(O_2CR)(PPh_3)_2]$, con cambio de estado de oxidación de (II) a (III). Mientras que en ausencia de aire los compuestos de Ru(II) y Os(II) sin reaccionar, fueron recuperados en buen rendimiento. Además, cuando se utilizó peróxido de benzóilo en lugar de ácido carboxílico para reaccionar con los compuestos $[MX_2(PPh_3)_3]$, se obtuvieron los compuestos $[MX_2(O_2CPh)(PPh_3)_2]$ tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas.

La determinación de pesos moleculares estableció que los compuestos obtenidos, son monoméricos al menos en disolución, los análisis de infrarrojo fueron consistentes con ligantes carboxilato *quelato*, además de que en el caso de los cloro-complejos, todos muestran una sola, fuerte y aguda banda de absorción alrededor de $365-335\text{ cm}^{-1}$, que puede ser atribuida a la vibración asimétrica de una entidad *trans* Cl-Ru-Cl. Aunque las bandas análogas para los bromo-complejos ($\sim 200\text{ cm}^{-1}$) no fueron examinadas, se consideró probable que los bromo-complejos adopten la misma estereoquímica que sus análogos con cloro. Estos

dos hechos, carboxilato quelato y entidad *trans* X-M-X, llevaron a proponer la siguiente estereoquímica para estos compuestos:



En el caso concreto de los derivados de osmio, fueron obtenidos por este método, los tres compuestos de color amarillo:



De esta misma serie de compuestos, recientemente, en 1987 <22>, fue sintetizado el compuesto $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_2]$ y se determinó su estructura cristalina. La síntesis se llevó a cabo por medio de la reducción a reflujo del ion hexabromoosmato (IV) contenido en una disolución de ácido acético y anhídrido acético con trifenilfosfina y acetato de sodio, de la cual fueron ob-

tenidos cristales amarillos del compuesto. Citando a C. C. Hinckley y colaboradores <22>:

"Este compuesto es un aparente miembro de una clase de compuestos de osmio sintetizados por Moore y Robinson (1979) con fórmula general $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)_2]$ donde R=arilo. El espectro de infrarrojo indicó ligantes arilcarboxilato quelatos y fue propuesta una ubicación *trans* para los átomos de bromo. En cambio la determinación estructural del nuevo compuesto, $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_2]$, confirma el enlazamiento *quelato* del ligante carboxilato pero los ligantes bromuro son *cis* y no *trans*", (ver la figura 1.4).

En su momento, serán retomados estos hechos, por relacionarse directamente con dos de los compuestos obtenidos en el presente trabajo.

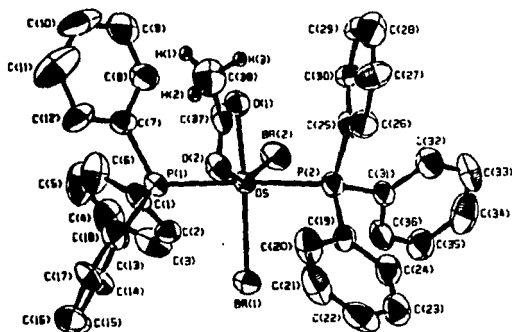


fig. 1.4 Estructura cristalina de $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_2]$

1.3 COMPUESTOS METALICOS CON GRUPOS TIOLATO (SR⁻)

De manera general, los grupos tiolato, SR⁻, son considerados como pseudohalógenos ya que su comportamiento es semejante al de los halógenos <23,24>. La electronegatividad grupal de algunos de estos pseudohalógenos ha sido calculada por diversos métodos. <23,25> y en la tabla 1.1, se muestran estos valores para los halógenos, así como para los pseudohalógenos utilizados en el presente trabajo.

halógenos y pseudohalógenos	E (efectivas) <23>	E (relativas) <25>	Sanderson <25>
F	4.29	3.81	3.20
Cl		3.65	2.85
Br	2.97	3.56	2.76
I	2.63		
SC ₆ F ₅	2.73	2.95	3.07
SC ₆ F ₄ H		2.99	2.92
SCF ₃	2.99	3.60	3.33
SCH ₃		2.69	2.34

Tabla 1.1 Electronegatividades de halógenos y pseudohalógenos

Es conocido el hecho de que diversos grupos SR^- , en sus compuestos de coordinación, presentan una pronunciada tendencia a formar puentes a través del átomo de azufre, conduciendo frecuentemente a la formación de sólidos poliméricos insolubles, de alto punto de descomposición <26-31>, sin embargo esto depende de la naturaleza del grupo R; así por ejemplo, conforme aumenta la electronegatividad de R, la tendencia a la polimerización disminuye, debido a que se reduce la basicidad del grupo tiolato <28,32,33>. No obstante, algunos polímeros metálicos con $SC_6F_5^-$ y $SC_6F_4H^-$ han sido aislados <28,32-35>.

Ha sido fundamentada y se han obtenido evidencias para la formulación de polímeros lineales o de estructura abierta en unos casos <28,29,32,34-36> y de polímeros cíclicos en otros <36,37>.

No obstante la tendencia de los grupos SR^- a formar especies poliméricas, con estos grupos como ligantes, la cantidad de monómeros respecto a la de polímeros, aislados y caracterizados, es mucho mayor <32>. En la tabla 1.2 se muestran diversos compuestos de osmio con ligantes SR^- .

Compuestos	Ref.
$[\text{Os}(\text{SCH}_3)(\text{CO})_2]_n$ (n = 34)	<38>
$[\text{OsX}(\text{SR})(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ X=Cl; SR= SC_6F_5 , $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$, SCF_3 , SCH_3 X=Br; SR= SC_6F_5	<39, 40>
$[\text{Os}(\text{SR})_4(\text{MeCN})]$ SR= $\text{SC}_{10}\text{H}_{13}$, $\text{SC}_{15}\text{H}_{23}$	<40>
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]_2$ $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh	<41, 42>
$[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ SR= SC_6F_5 ; $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2 SR= $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$, SC_6FH_4 ; $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$	<43-49>

Tabla 1.2 Compuestos de osmio con ligantes SR^-

Los primeros compuestos monoméricos politiolato de osmio y rutenio, fueron informados por Stephen A. Koch y Michelle Millar en 1983 (40), en un artículo donde describen su síntesis y estructura. Estos compuestos tienen la formulación $[\text{MCSR}_4(\text{MeCN})]$, donde: $\text{M} = \text{Os}$ y Ru , y $\text{SR}^- = 2,3,5,6\text{-tetrametiltiofenolato}$ ($\text{SC}_{10}\text{H}_{13}^-$) y $2,4,6\text{-trisisopropiltiofenolato}$ ($\text{SC}_{15}\text{H}_{23}^-$)

El estudio de difracción de rayos X de $[\text{Ru}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ mostró un arreglo de bipirámide trigonal, fig. 1.5, y respecto a $[\text{Os}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$, los parámetros de celda unitaria mostraron que es isomorfo y presumiblemente isoestructural.

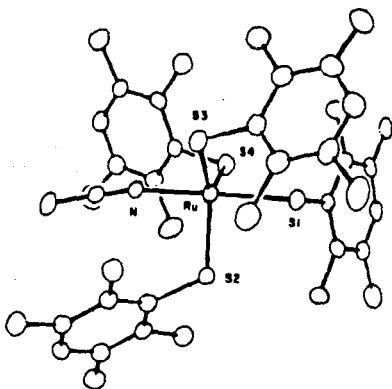


fig. 1.5 Estructura cristalina de $[\text{Ru}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{MeCN})]$

Respecto a los compuestos con el 2,4,6-triisopropil-tiofenolato, estudios cristalográficos de rayos X, determinaron que el arreglo y conformación de los ligantes es también muy similar al de la figura 1.5.

Estos compuestos fueron los primeros ejemplos de compuestos pentacoordinados de Ru (IV) y Os (IV).

Además en ninguno de estos cuatro compuestos se observaron interacciones aparentes entre los hidrógenos de los sustituyentes orto de los tiolatos y el metal.

Por otra parte, es relevante para este trabajo comentar con cierto detalle lo referente a los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]_2$ donde: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 y PEtPh_2 , que fueron obtenidos por medio de reacciones de metátesis entre $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$. En el caso particular del compuesto con PMe_2Ph , el peso molecular y los datos de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F , llevaron a una asignación estructural abierta a determinadas posibilidades díméricas, al menos en disolución <41,42>. Respecto a los otros tres compuestos se consideró probable por analogía, también una estructura dímica, pero no se obtuvieron los pesos moleculares.

En este sentido, los dos compuestos de fórmula mínima análoga, obtenidos por la ruta implementada en este trabajo, difieren fundamentalmente en que no corresponden a la formulación dimerica sino monomérica.

En ese mismo sentido, cabe mencionar aquí, el compuesto monomérico de rutenio, $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <44,45>, análogo a dichos compuestos obtenidos en este trabajo, tanto por la relación de ligantes SR^- a PMe_2Ph , como por la formulación monomérica. Este compuesto fue obtenido de la reacción de metátesis entre *mer*- $\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en acetona. No se tienen datos de RMN para este compuesto, pero sí se tiene la estructura en estado sólido, fig. 1.6. Esta especie, en principio pentacoordinada, tiene una interacción de un 2-flúor de uno de los ligantes

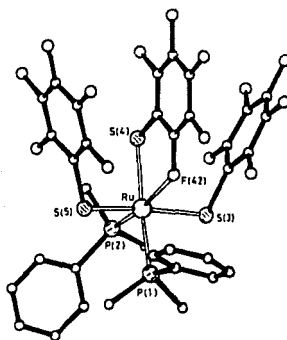


fig. 1.6 Estructura cristalina de $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

$SC_6F_5^-$ con el rutenio, creándose un ligante bidentado S-F, y de este modo, tal flúor bloquea la sexta posición de coordinación, formándose aproximadamente un arreglo octaédrico con las fosfinas en posición *cis*.

Dicha interacción del 2-flúor con el metal fue la primera descrita del tipo agóstico, Ru-F-C.

Simultáneamente fueron también informadas dos interacciones agósticas Ru-H-C en el compuesto $[Ru(SC_6F_5)_2(PPh_3)_2]$, cuya estructura de rayos X muestra también un arreglo octaédrico distorsionado con dos *orto*-hidrógenos bloqueando dos sitios de coordinación $\langle 45,46 \rangle$. Sin embargo, el espectro de RMN 1H de este compuesto no mostró una resonancia asignable a los protones agósticos.

CAPITULO II RESULTADOS Y DISCUSION

II.1 METODOS DE CARACTERIZACION

La caracterización de los productos de reacción obtenidos a lo largo de este trabajo, se llevó a cabo mediante la combinación de diversas técnicas analíticas como son: espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{31}P y ^{19}F , análisis elemental, conductividad eléctrica, puntos de fusión, difracción de rayos X de monocristal y osmometría.

En su momento, se discutirán con detalle cada uno de los resultados obtenidos de las técnicas analíticas mencionadas. Sin embargo, es útil discutir aquí, a manera de introducción, algunos aspectos relativos a la información obtenible del análisis de los espectros de infrarrojo, así como ciertas características de los espectros de resonancia magnética nuclear, presentados por compuestos similares a los que aborda el presente trabajo.

11.1.1 Infrarrojo

La información fundamental que se obtuvo por esta técnica fue la identificación de cada uno de los ligantes utilizados como componentes de los nuevos compuestos obtenidos. Con este fin, se determinaron los espectros de I. R. correspondientes a los ligantes de interés mediante compuestos relativamente simples que los contienen. La tabla 11.1 muestra algunas bandas de vibración características que han sido seleccionadas para los ligantes $SC_6F_5^-$, $SC_6F_4H^-$, SCF_3^- , SCH_3^- y PMe_2Ph , así como también los compuestos de los cuales fueron obtenidas (estos compuestos fueron preparados mediante el método indicado en las referencias).

Ligante	Compuesto	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
PMe_2Ph	$[OsBr_3(PMe_2Ph)_3] \langle 4 \rangle$	1290, 1270, 940, 740, 485
$SC_6F_5^-$	$Pb(SC_6F_5)_2 \langle 47 \rangle$	1505, 1470, 970, 860
$SC_6F_4H^-$	$Pb(SC_6F_4H)_2 \langle 47 \rangle$	1470, 1235, 1210, 1185
SCF_3^-	$AgSCF_3 \langle 48 \rangle$	1080, 750
SCH_3^-	$[Os(CO)_2(SCH_3)_2]_n$	1425, 1307, 953 *

Tabla 11.1 Valores de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) para algunas absorciones en el I. R. de los ligantes utilizados (obtenidos en pastilla de KBr). * informados en $\langle 81 \rangle$

Por otra parte el análisis de infrarrojo es también de suma utilidad en la caracterización de los compuestos conteniendo al ion carboxilato, no sólo para determinar si este grupo está unido o no al átomo de osmio, sino para deducir su modo de coordinación. A este respecto; la aproximación usual ha sido la de relacionar las posiciones de los números de onda de las vibraciones *asimétrica* y *simétrica* del grupo carboxilato, así como la separación entre éstas, $\Delta\bar{\nu}$, ($\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}} - \bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$), en los complejos, con aquellos de una auténtica sal iónica.

De este modo, cuando el grupo carboxilato actúa como ligante *unidentado*, se espera que se pierda la equivalencia de los dos enlaces C-O encontrados en el anión y que una de las distancias M-O sea considerablemente más corta que la otra. Precisamente la inequivalencia de los dos enlaces C-O es lo que forma las bases del método I. R. de detección de este modo de coordinación $\langle 40 \rangle$. Así la coordinación *unidentada* del carboxilato es generalmente asociada con un desplazamiento de la banda de alrededor de 1600 cm^{-1} del ion libre a energías más altas, esto consecuentemente incrementará $\Delta\bar{\nu}$ respecto al del ion libre, y de este modo, valores altos de $\Delta\bar{\nu}$ han encontrado extenso uso como indicadores de coordinación *unidentada* del ion carboxilato.

Aunque en general, los valores de $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$ y $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$ para ligantes carboxilato *unidentados* y *bidentados*, RCOO^- , dependen de la naturaleza de R, de las

propiedades del ion metálico central y posiblemente de la identidad de los ligantes *trans* al grupo carboxilato, se ha encontrado, por ejemplo, que en los complejos con acetato *unidentado* se observa una intensa banda, $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$, típica alrededor de 1680 cm^{-1} y una más débil, $\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$, alrededor de 1420 cm^{-1} , con un $\Delta\bar{\nu} \approx 260 \text{ cm}^{-1}$ (el valor de $\Delta\bar{\nu}$ para acetatos iónicos es 164 cm^{-1}). En sistemas donde otros estudios estructurales muestran coordinación *unidentada* del acetato <50>, se encuentra generalmente, que $\Delta\bar{\nu} \geq 200 \text{ cm}^{-1}$.

Por otra parte, la coordinación *quelato simétrica* y los carboxilatos *punte* mantienen la equivalencia de los dos enlaces C-O encontrados en el ion libre, lo cual significa que en este punto, la técnica de espectroscopía I. R. no permite hacer elucidaciones confiables entre estos dos modos de coordinación. Aunque en general, es posible anticipar valores más pequeños de $\Delta\bar{\nu}$ para carboxilatos *quelato* que para carboxilatos *punte*, pero esto no constituye una base sólida de conclusiones estructurales <50-52>.

En la bibliografía más específica <4,53-57>, se encuentra que han sido determinados, empíricamente, intervalos de números de onda característicos para vibraciones de grupos carboxilato en derivados de los metales del platino con carboxilatos *unidentados* y *quelato*, varios de ellos con rutenio y osmio. La tabla 11.2 ilustra los valores encontrados:

R		$\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{asim.}}$	$\bar{\nu}(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$	$\Delta\bar{\nu}$
fluoro- alquil	quelato	1610-1660	1430-1440	175-215
	unidentado	1650-1710	1390-1440	240-310
alquil y aril	quelato	1490-1540	1400-1470	40-120
	unidentado	1580-1650	1310-1390	210-270

Tabla II.2 Intervalos de números de onda, característicos, (en cm^{-1}), para ligantes carboxilato unidentados y quelato, RCOO^- , en complejos de rutenio, osmio, rodio e iridio con PPh_3 .

11.1.2 Resonancia magnética nuclear de ^1H

Esta técnica es de gran utilidad en la determinación de la estereoquímica de compuestos metálicos con fosfinas terciarias alquílicas o alquilarílicas. Esto en gran medida, gracias a la existencia del fenómeno conocido como "acoplamiento virtual", el cual ha sido estudiado, entre otros, por B. L. Shaw y colaboradores (58-66).

La resonancia protónica de la dimetilfenilfosfina (PMe_2Ph) libre en deuterocloroformo (58,66), presenta por un lado, un doblete simétrico a $\delta = 1.39$ ppm, correspondiente al acoplamiento espín-espín entre los núcleos de hidrógeno metílicos y el de fósforo, con $^2J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, y por otro lado, un multiplete centrado en 7.5 ppm que corresponde a la interacción entre los protones fenílicos y el núcleo de fósforo. Siendo la relación de integraciones de protones metílicos a fenílicos de 1.2 : 1.0 .

En el caso en que dos o más moléculas de esta fosfina estén presentes en un compuesto de coordinación, de modo que sean química y magnéticamente equivalentes y no se encuentren mutuamente *trans*, se presenta usualmente, en

RMN ^1H , un patrón semejante al de la fosfina libre y sólo varían, el desplazamiento químico y el valor de $^2J_{\text{PH}}$.

Sin embargo, cuando dos moléculas de esta fosfina se encuentran mutuamente *trans* en un compuesto de coordinación siendo química y magnéticamente equivalentes, es muy común que la resonancia protónica en la zona metilica, muestre un triplete muy bien definido con intensidades relativas 1 : 2 : 1 <58-60>. La explicación de esto, es que los protones metílicos se acoplan con ambos núcleos de fósforo y, en el caso extremo en que ambos fósforos parecen ser equivalentes, se produce el "acoplamiento virtual" que genera el triplete 1 : 2 : 1, debido a que entonces los protones metílicos se acoplan "igualmente" con los dos átomos de fósforo, no obstante que uno se encuentra a dos y otro a cuatro enlaces.

Para ciertos compuestos que contienen dos de estas fosfinas, mutuamente *trans* y química y magnéticamente equivalentes entre sí, en vez de un triplete, aparecen: dos tripletos, un sexteto, o un multiplete, debido a que los dos metilos unidos al átomo de fósforo, por determinadas razones <58, 61-62> no son equivalentes, generando sus tripletos a distintos desplazamientos químicos.

Respecto al "acoplamiento virtual", interpretando a Musher y Corey (67), Sosa, P. (41) dice:

En general, el acoplamiento virtual ocurre cuando un conjunto de núcleos (X, Y, etc.) se encuentran acoplados entre sí de manera muy intensa, debido a esto, tales núcleos se comportan como un solo sistema y no como núcleos separados. En este caso, si un núcleo "A" que no pertenezca a dicho conjunto, se encuentra acoplado con uno de los núcleos del grupo, por ejemplo con "X", en realidad lo está con todos, y por lo tanto, existirá un acoplamiento virtual entre los núcleos "A" y "Y", no obstante que $J_{AY}=0$, debido a que el acoplamiento entre los núcleos "X" y "Y" es muy grande.

Usualmente en los complejos de los metales de transición: dos fosfinas *cis* presentan $J_{PP} \ll J_{PH}$, y dos fosfinas *trans* presentan $J_{PP} \gg J_{PH}$, y esto es lo que da origen a la diferencia en sus espectros de RMN 1H . Esto resulta lógico en vista de que el acoplamiento de espín entre dos núcleos se transmite a través de los electrones, y es bien sabido que los efectos electrónicos en compuestos metálicos son generalmente mucho más intensos entre dos ligantes *trans* que entre dos ligantes *cis*.

Además de los trabajos de B. L. Shaw y sus colaboradores, existen otros varios estudios de compuestos inorgánicos de los metales del grupo del platino con fosfinas terciarias, donde ha sido observado el "acoplamiento virtual" y se ha utilizado para asignación de configuraciones <2,10,00-71>, entre ellos algunos con osmio.

A manera de resumen, la tabla 11.3 esquematiza algunos de los casos descritos junto con otras posibilidades. Esta tabla es útil para asignar configuraciones, disponiendo por supuesto de los resultados de otras técnicas analíticas tales como análisis elemental e infrarrojo.

Respecto al acoplamiento virtual en compuestos metálicos, también han sido estudiados algunos casos que presentan características especiales que no alcanzan a mencionarse en este trabajo <72-74>.

	Ejemplo	Señal de protones metílicos.*
fosfina libre		un doblete 1:1
dos fosfinas equivalentes <i>cis</i>		un doblete 1:1
dos fosfinas equivalentes <i>trans</i> **		un triplete 1:2:1
dos fosfinas no equivalentes <i>cis</i>		dos dobletes 1:1 y 1:1
dos fosfinas no equivalentes <i>trans</i> **		dos triplete 1:2:1 y 1:2:1
tres fosfinas en posición <i>mer</i>		P'' un doblete 1:1 y P' un triplete 1:2:1

Tabla 11.3 * En todos los casos la relación de integraciones ($H_{Me} : H_{Ph}$) es de 1.2:1.0

** Para el caso en que $J_{PP} \gg J_{PH}$

Por otra parte, R. K. Harris (75), llevó a cabo estudios teóricos de sistemas magnéticos nucleares $X_n AA'X'_n$. Dentro de éstos, un sistema metálico con dos moléculas de PMe_2Ph corresponde en general a un sistema $X_6 AA'X'_6$, y si la fosfina es $PMoPh_2$, a un sistema $X_3 AA'X'_3$. La (') es utilizada para diferenciar núcleos magnéticamente no equivalentes, aunque químicamente equivalentes.

Harris muestra en su trabajo, que son posibles dos casos extremos en tales sistemas:

1) Cuando $J_{AA'} \approx 0$ (que con las fosfinas mencionadas corresponde a cuando la constante de acoplamiento entre los átomos de fósforo es muy pequeña). Entonces el espectro se reduce al de tipo $X_n AM$, equivalente a tener dos sistemas $X_n A$ desacoplados, que originan un espectro de X con un solo doblete.

2) Cuando $|J_{AA'}| \gg J_{AX} - J_{AX'}$, (que corresponde a cuando la constante de acoplamiento entre los átomos de fósforo es muy grande) En este caso, el sistema se reduce a uno del tipo $X_{2n} A_2$ y el espectro de X tiene la apariencia de un triplete 1:2:1.

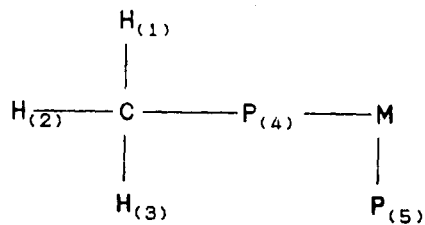
Sin embargo, cuando la constante de acoplamiento fósforo-fósforo es intermedia, en la región metálica del espectro, se esperaría una señal ancha no resuelta.

Adicionalmente, para este trabajo de tesis, se simularon espectros de RMN X para sistemas X_3AA , donde pueden ser $X=H$ y $A=P$, para los casos:

- a) en que $J_{pp} \approx 0$, fig. 11.1
- b) en que $J_{pp} \gg J_{pH}$, fig. 11.2
- c) en que $J_{pp} \approx J_{pH}$, fig. 11.3

La simulación se llevó a cabo en una computadora PC 640 Kb con un coprocesador matemático 8086, mediante el algoritmo de la Universidad de Yale, cortesía de M. Saunders.

Ejemplo:



(M = METAL)

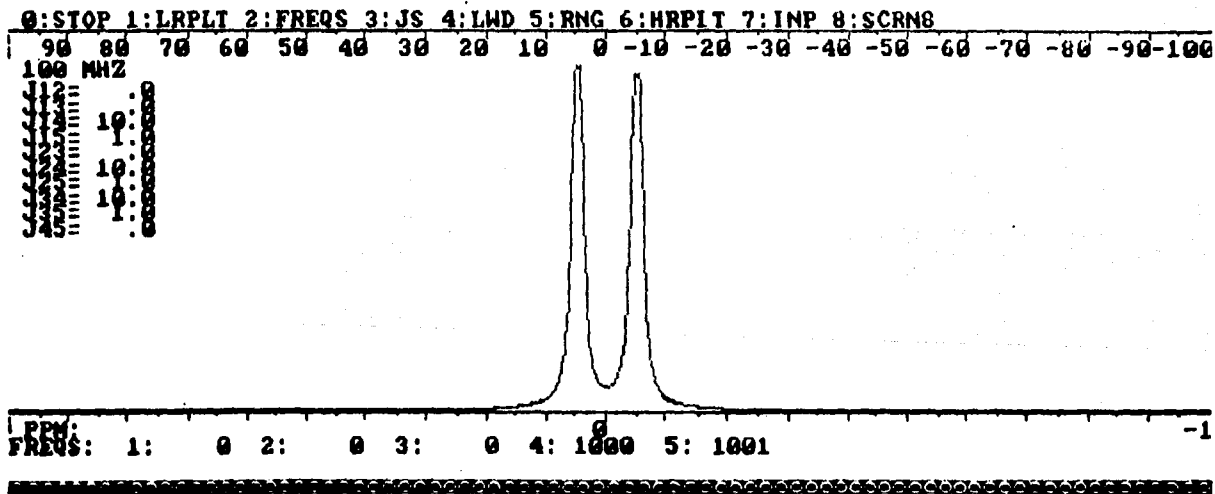
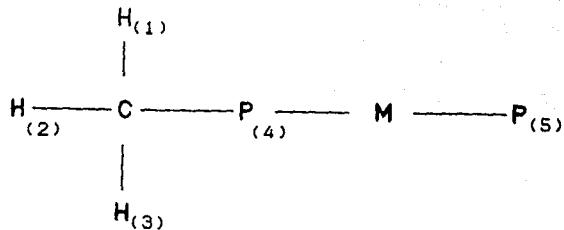
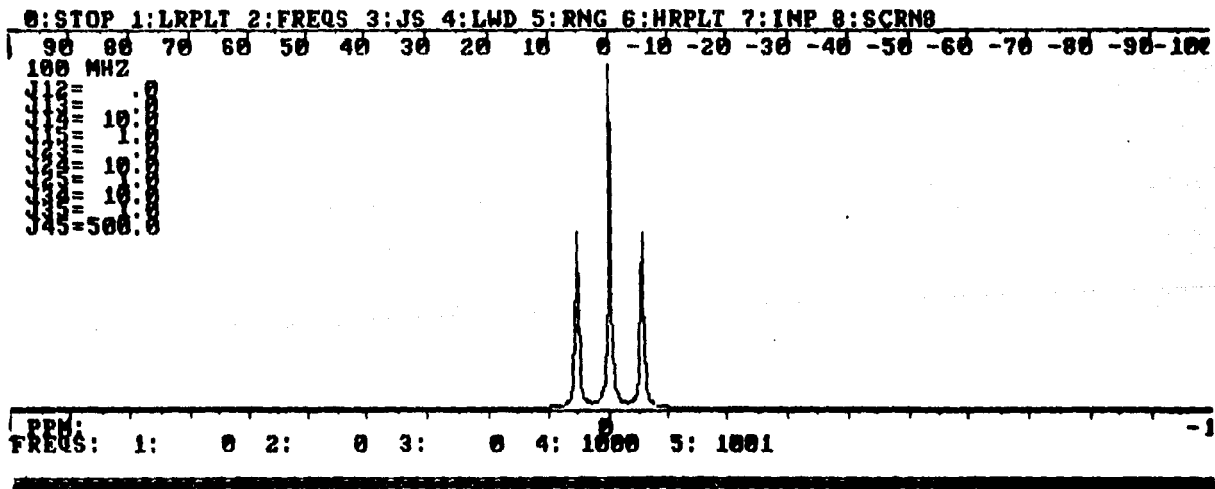


fig. 11.1

Ejemplo:



(M= METAL)



41

fig. 11.2

42

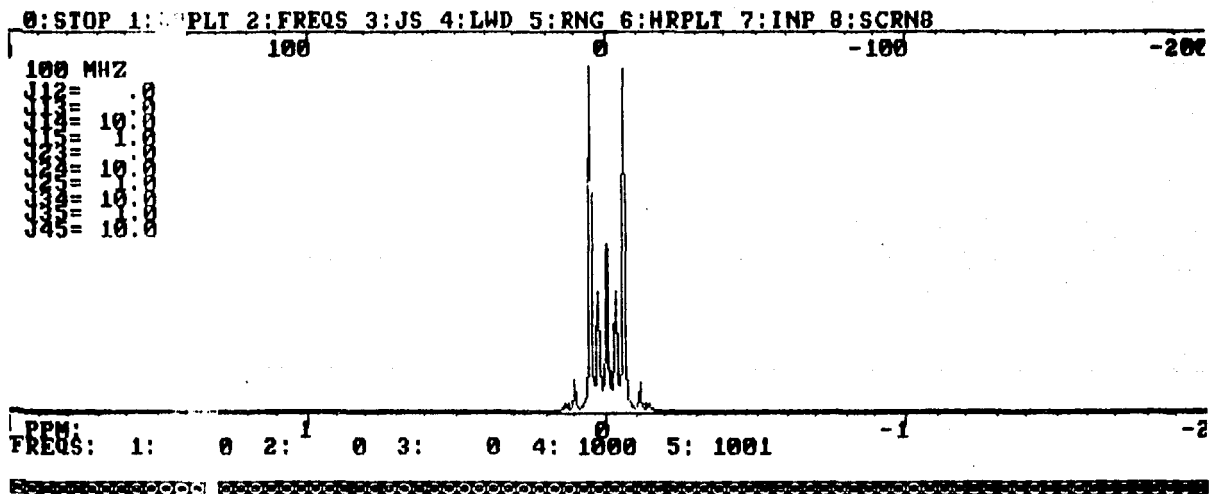
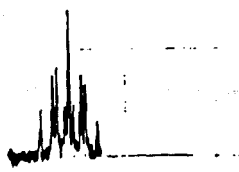


fig. 11.3

La resonancia magnética nuclear de ^1H además de la información que brinda a través de los acoplamientos magnéticos hidrógeno-fósforo mencionados, presenta adicionalmente, en el caso particular de los compuestos con $\text{p-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ estudiados en la presente investigación, la posibilidad de identificar la presencia de este grupo en un determinado compuesto y más importante aún, permite obtener información respecto a cuántos tipos de grupos $\text{p-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ están presentes en un producto dado.

En este sentido, la señal del protón *para* del grupo $\text{p-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ aparece en la zona de los protones aromáticos. Este protón se acopla con los dos átomos de flúor en posiciones *meta* y con los dos átomos de flúor en posiciones *orto*, originando un sistema AA'BB'X que en determinadas circunstancias da lugar a un triplete de tripletes, en algunos casos muy bien definido, como es en el compuesto $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$ (76), para el cual se obtuvo una señal de hidrógeno *para*, que es mostrada en la figura II.4 junto con el tratamiento teórico del patrón de señales en una aproximación de primer orden.



(a)



(b)

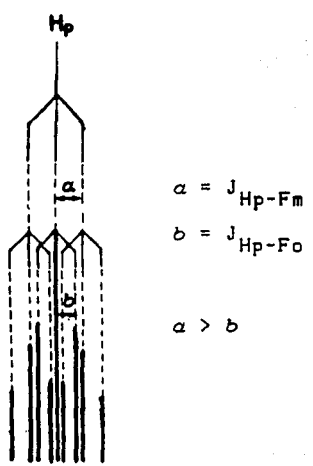


fig. 11.4 (a) Espectro de RMN 1H en la región arílica, del compuesto $[Rh(\mu-SC_6F_4H)(COD)] <7a>$.
 (b) Análisis teórico del patrón de señales de (a) $<7a>$.

Otra posibilidad, en el caso en que las constantes de acoplamiento $J_{\text{Hp-Fm}}$ y $J_{\text{Hp-Fo}}$ fuesen prácticamente iguales, también en una aproximación de primer orden, tendría como resultado un quintuplete, fig. 11.5.

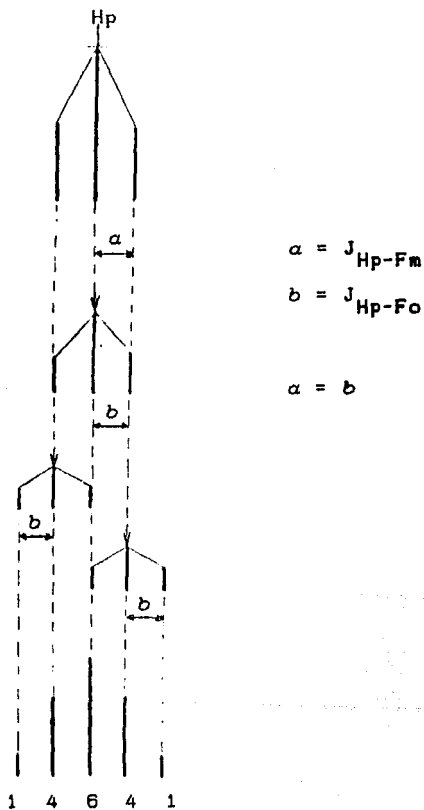


fig. 11.5 Análisis teórico de RMN^1H del grupo $\text{p-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$, para el caso en que $a=b$.

El último parece ser el caso en algunos de los compuestos obtenidos en este trabajo de tesis, cuyos espectros de RMN presentan quintupletes con distintos grados de resolución.

Una posibilidad más, encontrada en algunos de los productos obtenidos en este trabajo y también en los compuestos $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{CO})_2]_2$ y $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{COD})]$ (7d), es que la señal del protón para del grupo $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ se presente como una señal ancha, lo que puede ser atribuido a la posibilidad de que en disolución, ocurran intercambios en las posiciones de estos grupos, provocando así que la señal sea, consecuentemente, poco definida.

11.1.3 Resonancia magnética nuclear de ^{31}P (^1H)

La resonancia magnética nuclear de ^{31}P desacoplada de ^1H de los compuestos tratados aquí, complementa y en general, corrobora la información obtenida de la RMN ^1H , aunque en el caso del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] \dots (1)$, fue la RMN ^{31}P más que la RMN ^1H , la que generó la información necesaria para la proposición estructural final del compuesto.

Por analogía con el tratamiento realizado en la RMN ^1H para los acoplamientos hidrógeno-fósforo, se tratarán aquí los acoplamientos fósforo-fósforo.

Si se tienen dos fosfinas equivalentes en un compuesto de coordinación, en posiciones *cis*, se presentará un singulete en la RMN ^{31}P .

Si las dos fosfinas equivalentes en el compuesto de coordinación, se encuentran en posiciones *trans*, también se presentará un singulete.

En estos dos casos la RMN ^{31}P es menos informativa que la RMN ^1H .

Por otra parte, en el caso en que se tengan dos fosfinas equivalentes y otra más no equivalente a las anteriores, las tres en una distribución *mer*, se presenta un

patrón AB_2 , es decir, un triplete y un doblete con una relación de integraciones triplete : doblete de 1 : 2.

La tabla 11.4 esquematiza las posibilidades anteriores y algunas otras.

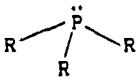
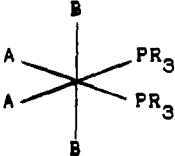
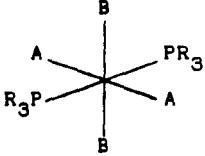
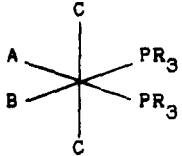
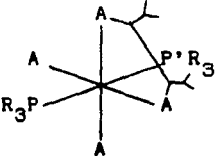
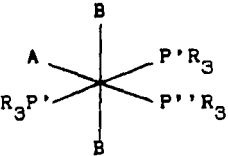
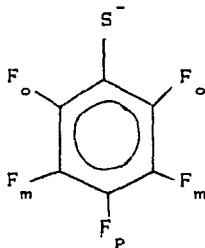
	Ejemplo *	Señal de fósforo
fosfina libre		un singulete
dos fosfinas equivalentes <i>cis</i>		un singulete
dos fosfinas equivalentes <i>trans</i>		un singulete
dos fosfinas no equivalentes <i>cis</i>		dos dobletes 1:1 y 1:1
dos fosfinas no equivalentes <i>trans</i>		dos dobletes 1:1 y 1:1
tres fosfinas en posición <i>mer</i>		P'' un triplete 1:2:1 y P' un doblete 4:4

Tabla II.4 * R= alquilo, arilo, hidrógeno.

11.1.4 Resonancia magnética nuclear de ^{19}F (^1H)

En el presente trabajo de investigación, los grupos tiolato *fluorados* presentes en los compuestos estudiados por espectroscopia de RMN ^{19}F , fueron: el pentafluorotiofenolato (SC_6F_5^-) y el 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato o para-tetrafluorotiofenolato ($\text{p-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$).

El grupo (SC_6F_5^-) forma un sistema AA'BB'C por lo que en principio, existen tres desplazamientos químicos, δ_A , δ_B y δ_C , y seis constantes de acoplamiento, $J_{(\text{AA}')} , J_{(\text{AB})} , J_{(\text{AB}')} , J_{(\text{AC})} , J_{(\text{BB}')} ,$ y $J_{(\text{BC})}$.



Estudios anteriores <47,77-79>, han establecido el patrón experimental correspondiente a uno solo de estos grupos, que consiste de un conjunto de tres señales: una señal a bajo campo asignada a los flúores en posiciones *orto*, una señal intermedia asignada al flúor en posición *para*, y una señal a mayor campo asignada a los flúores en posiciones *meta*; con integraciones relativas de 2 : 1 : 2 respecti-

vamente. Estas tres señales muy frecuentemente se presentan en la práctica como:

pseudodoblete de dobletes (flúores *orto*)

pseudotriplete (flúor *para*)

y multiplete (flúores *meta*)

como es el caso en los espectros de RMN ^{19}F de los compuestos $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ <70>, fig. 11.6.

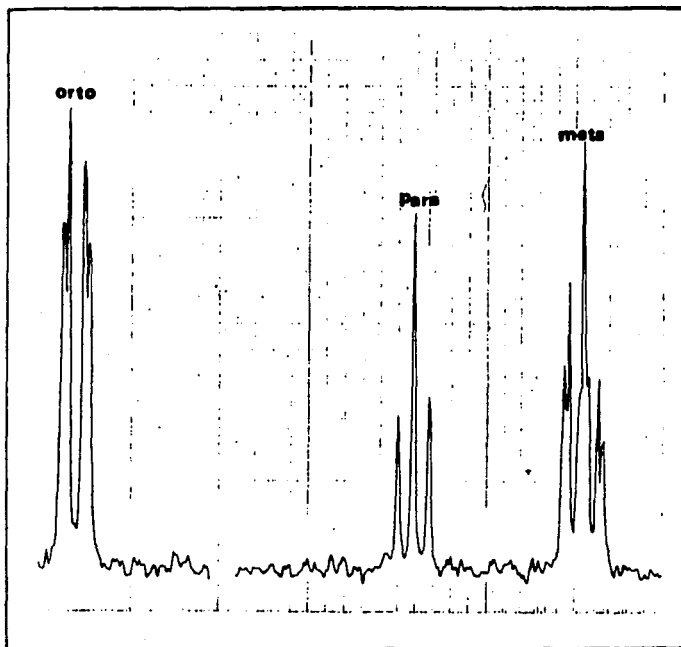
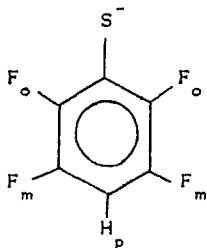


fig. 11.6 Espectro de RMN ^{19}F (^1H) de los compuestos $[\text{OsX}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, (donde: X=Cl o Br), (estos dos compuestos presentan el mismo tipo de espectro) <70>.

Con este marco de referencia resulta obvio, que cuando se presentan dos o más grupos de estas tres señales, quiere decir que se tienen dos o más grupos $SC_6F_5^-$ no equivalentes, y es en este sentido la información que puede obtenerse de los correspondientes espectros de RMN ^{19}F .

Por su parte, el grupo $(SC_6F_4H^-)$ representa un sistema $AA'BB'X$ que da lugar a dos desplazamientos químicos distintos, δ_A y δ_B , con cuatro constantes de acoplamiento, $J_{(AA')}$, $J_{(AB')}$, $J_{(AB)}$ y $J_{(BB')}$, (la porción X de este espectro se discute en la página 43).



En el compuesto $[Rh(\mu-SC_6F_4H)(COD)]_2$, donde los grupos $SC_6F_4H^-$ son equivalentes (según lo indican tanto la RMN 1H como el estudio de difracción de rayos X), se encontró que el espectro experimental de RMN ^{19}F consiste en dos multipletes asignados a los flúores *orto* y *meta* a menor y mayor campo respectivamente, como se muestra en la figura 11.7.

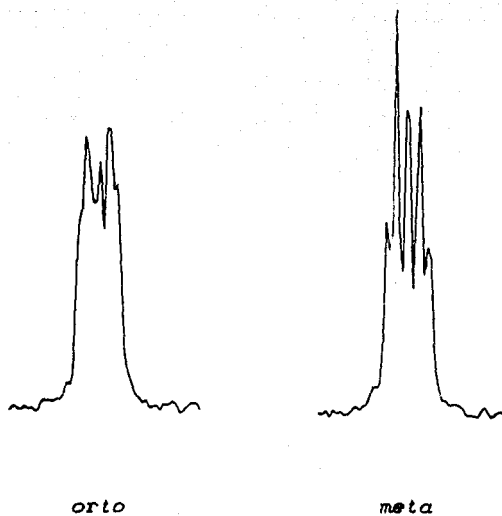


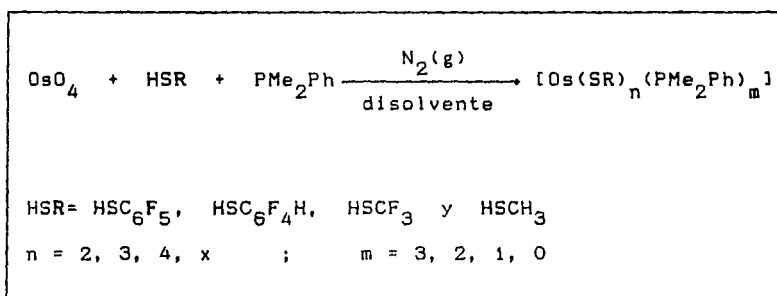
fig. 11.7 Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{COD})]_2$, en CDCl_3 $\langle \tau \rangle$.

De manera análoga con el grupo SC_6F_5^- , se espera que cuando los grupos $\text{p-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ no sean equivalentes, se presenten entonces más de un par de estos multipletes o bien que los multipletes se compliquen mucho más.

11.2 COMPUESTOS $[\text{Os}(\text{SR})_n(\text{PMe}_2\text{Ph})_m]$

11.2.1 Resultados generales

Para la obtención de estos compuestos se utilizó la ruta de síntesis de un solo paso que se muestra en el esquema 11.1. En éste se especifican los tioles utilizados y se indican, de manera general, los valores de n y m para los productos.



Esquema 11.1

De las cuatro reacciones llevadas a cabo, dos de ellas se realizaron con los tioles arílicos líquidos (HSC_6F_5 y $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$) y otras dos con los tioles alquílicos gaseosos (HSCF_3 y HSCH_3). En todas las reacciones se disolvió el OsO_4 y se agregó el tiol, HSR, en exceso, seguido de la adición de la PMe_2Ph también en exceso. Los resultados es-

pecíficos, en función del tiol, se muestran de manera general en la tabla 11.5.

Tiol	Productos
HSC ₆ F ₅	[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (PMe ₂ Ph) ₃] amarillo-dorado
	[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (PMe ₂ Ph) ₂] morado
HSC ₆ F ₄ H	[Os(SC ₆ F ₄ H) ₃ (PMe ₂ Ph) ₂] morado
	[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (PMe ₂ Ph)] verde
HSCF ₃	[Os(SCF ₃) _x] _y negro
HSCH ₃	[Os(SCH ₃) _x] _y negro-café

Tabla 11.5

Los dos productos con SC₆F₅⁻ fueron separados por cristalización, mientras que los dos productos con SC₆F₄H⁻ se separaron por cromatografía en columna. Con los tiolatos alquílicos SCF₃⁻ y SCH₃⁻, sólo se aisló en cada caso un producto insoluble.

En la tabla 11.6 se presentan los resultados de análisis elemental y los puntos de fusión para estos productos.

Compuesto	p. f. (°C)	Análisis elemental exp. (teór.)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] \dots (1)$	139 (d)	%C=42.8(43.1) %H= 3.1(3.3)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \dots (2)$	158-160 (d)	%C=36.9(38.4) %H= 2.0(2.1)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] (3)$	160-164 (d)	%C=37.7(40.4) %H= 2.4(2.5)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})] \dots (4)$	185-187 (*)	%C=35.6(36.5) %H= 1.8(1.5) %P= 2.7(2.9)
$[\text{Os}(\text{SCF}_3)_x]_y \dots (5)$	>395	
$[\text{Os}(\text{SCH}_3)_x]_y \dots (6)$	>395	

Tabla II.6 Datos de análisis elemental y puntos de fusión para los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_n(\text{PMe}_2\text{Ph})_m]$.
(d): descompone , (*) : funde y descompone

Los espectros de infrarrojo de los compuestos (1), (2), (3) y (4) muestran las bandas correspondientes tanto a los grupos tiolato como a la fosfina, mientras que los productos (5) y (6) sólo muestran las bandas correspondientes a los grupos tiolato y no indican la presencia de la fosfina, ver la tabla 11.7 (pueden compararse los valores con los de la tabla 11.1).

Compuesto	$\bar{\nu}$ (SR ⁻)	$\bar{\nu}$ (PMePh)
[Os(SC ₆ F ₅) ₂ (PMe ₂ Ph) ₃]..(1)	1510, 1485, 980, 865	1305, 1285, 945, 750, 505
[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (PMe ₂ Ph) ₂]..(2)	1520, 1490, 980, 865	1310, 1295, 955, 750, 510
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₃ (PMe ₂ Ph) ₂]..(3)	1490, 1260, 1225, 1175	1300, 1290, 950, 740, 510
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₄ (PMe ₂ Ph)]..(4)	1490, 1260, 1230, 1175	1305, 1290, 945, 740, 500
[Os(SCF ₃) _x] _y ... (5)	1100, 745	
[Os(SCH ₃) _x] _y ... (6)	1410, 1290, 940	

Tabla 11.7 Datos de I. R. para los compuestos [Os(SR)_n(PMe₂Ph)_m], ($\bar{\nu}$ (cm⁻¹)). (Obtenidos en pastilla de KBr).

En la figura 11.8 se muestran los espectros de infrarrojo de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] \dots (1)$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \dots (2)$, en los que resulta interesante observar que la absorbancia relativa de las bandas de la PMe_2Ph respecto de las del SC_6F_5^- es considerablemente mayor para el compuesto (1) que para el compuesto (2), indicando cualitativamente una mayor proporción de fosfina en el compuesto (1) que en el compuesto (2), como indica también el análisis elemental.

Un comportamiento análogo ocurre con los espectros de infrarrojo de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \dots (3)$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})] \dots (4)$, (figuras 11.9 y 11.10).

La figura 11.11 muestra el espectro de infrarrojo del producto $[\text{Os}(\text{SCH}_3)_x]_y \dots (6)$.

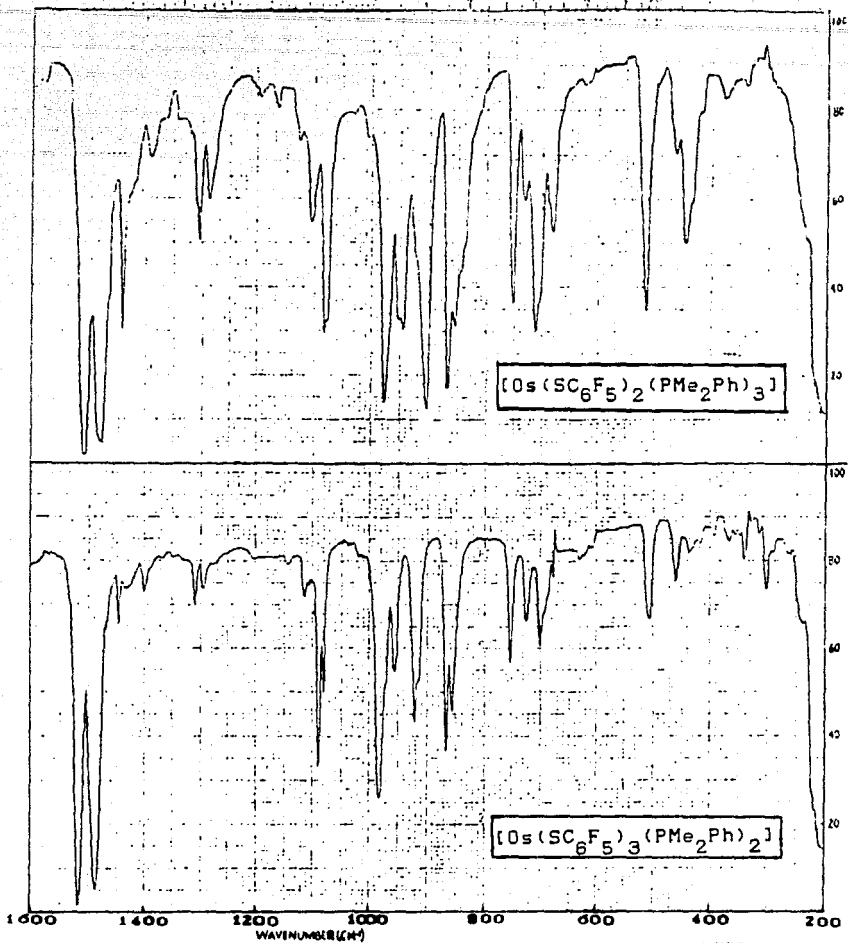


fig. 11.8 Espectros de I. R. de los compuestos (1) y (2)
(en pastilla de KBr)

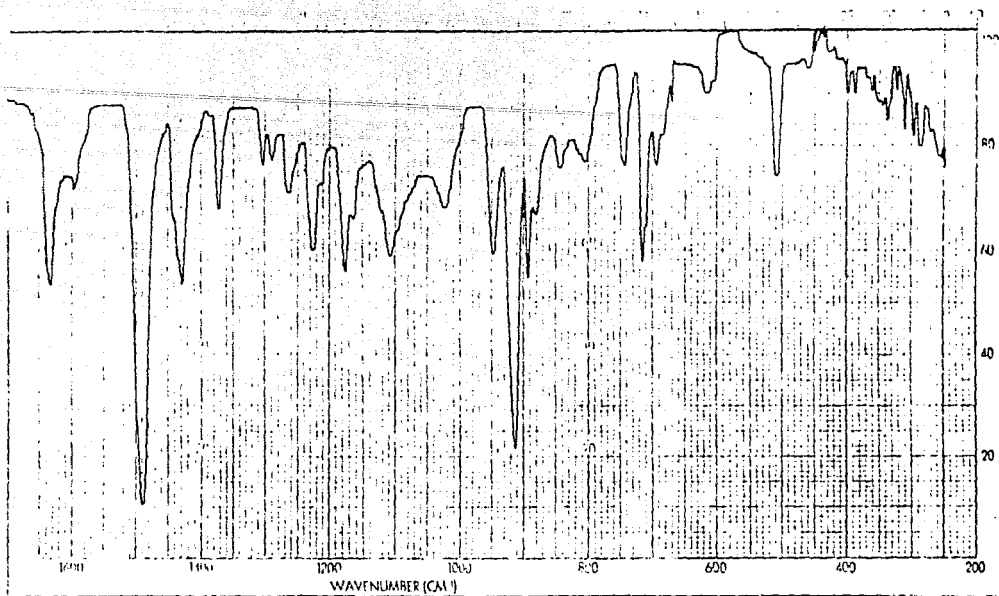


fig. 11.9 Espectro de I. R. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
(en pastilla de KBr)

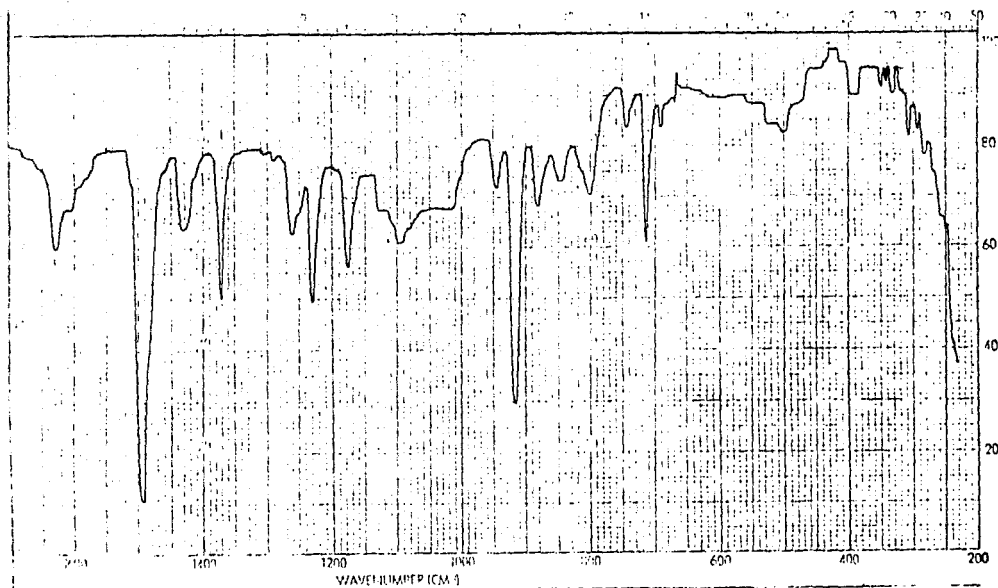


fig. 11.10 Espectro de I. R. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$
(en pastilla de KBr)

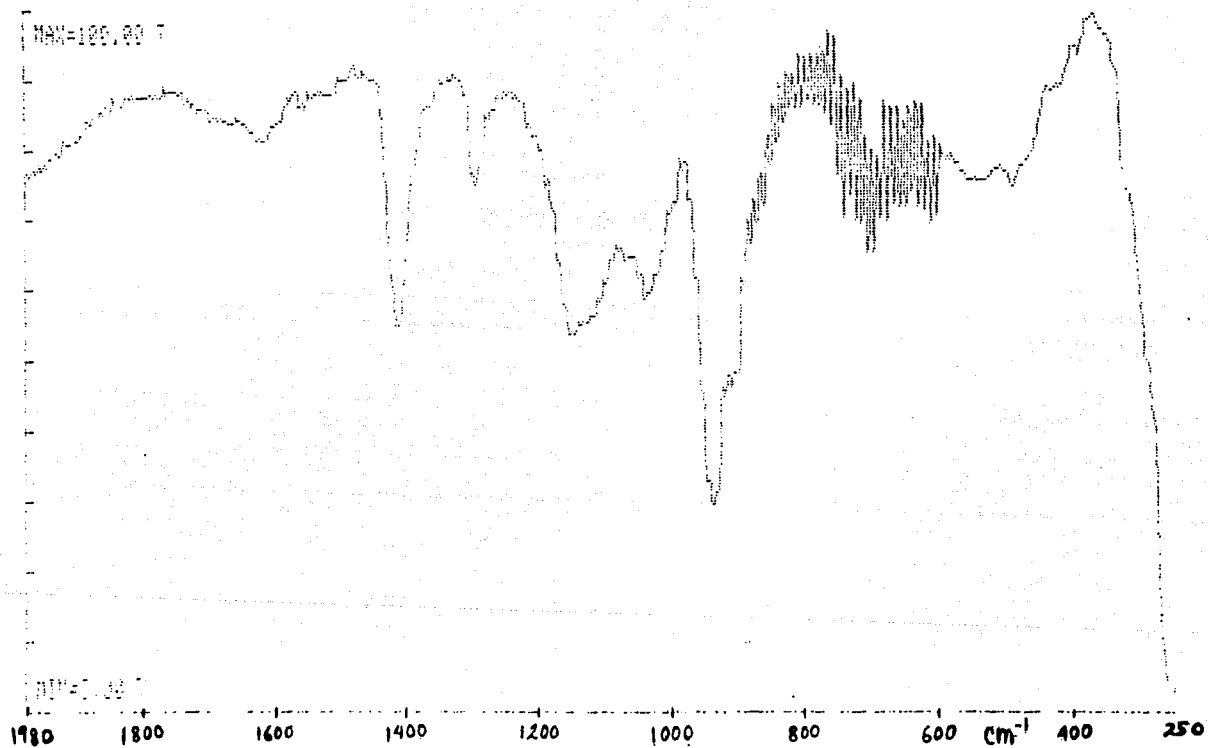


fig. 11.11 Espectro de I. R. de $[\text{Os}(\text{SCH}_3)_4]_y$
(en pastilla de KBr)

11.2.2 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$

La formulación de este compuesto en base a los datos de análisis elemental e infrarrojo, originó la incertidumbre de si se trataba de un compuesto análogo a los compuestos iónicos de catión dimérico de Hayter <4>, de un compuesto dimérico no iónico <4a>, o bien de un compuesto monomérico análogo a los compuestos de Vaska <5> y Caulton <6> (ver capítulo de ANTECEDENTES). Para discernir entre estas posibilidades, en primer término se llevaron a cabo mediciones de conductividad eléctrica, resultando que este compuesto *no es conductor en acetona*, y por lo tanto se elimina la posibilidad de un compuesto del tipo $[\text{Os}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_6](\text{SC}_6\text{F}_5)$ análogo a los de Hayter.

Por otra parte, parece interesante describir cronológicamente la manera en que se llegó a la asignación estructural de este compuesto. Ya que originalmente se concluyó una estructura que después fue descartada, al contar con espectros de mayor resolución y reanalizando algunos resultados, lo cual permitió, simultáneamente, hacer una nueva asignación estructural.

a) Asignación estructural original:

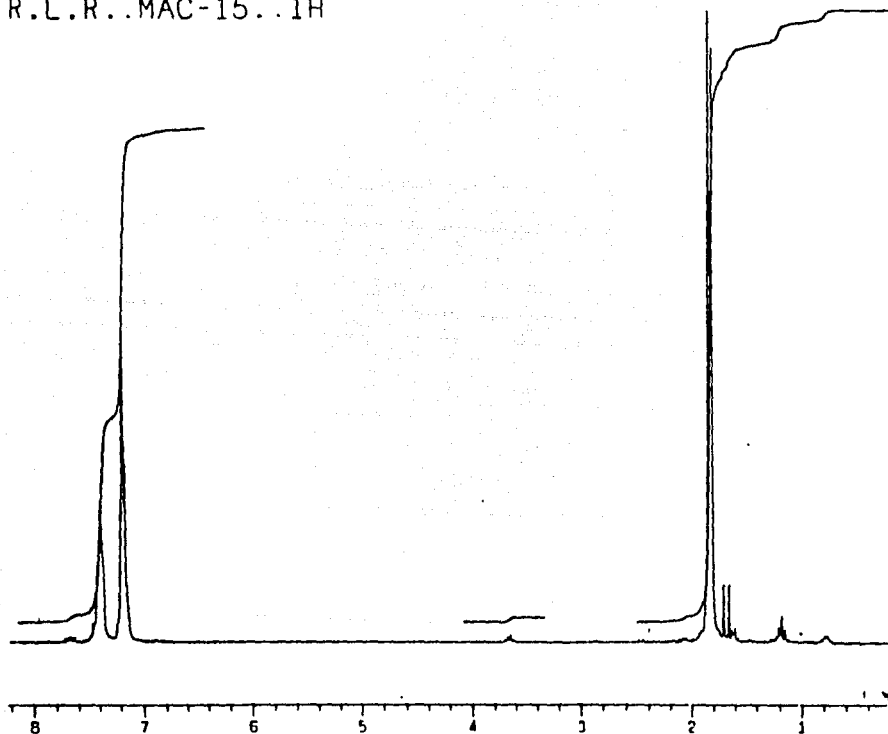
De los estudios de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{19}F , se obtuvieron los resultados que se resumen en la tabla 11.8.

RMN ^1H (ref. SiMe_4)	RMN ^{31}P (ref. $\text{P}(\text{OMe})_3$)	RMN ^{19}F (ref. CFCl_3)
7.38 (m)		-140.6 (m)
1.82 "(d)"	-170.4 "(q)"	-164.9 (t)
		-165.4 (m)

Tabla 11.8 Datos de RMN del producto (1) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PhMe}_2\text{Ph})_3]$, (en disolución de CDCl_3), a temperatura ambiente.
m-multiplete, d-doblete, q-quintuplete, t-triplete.

El espectro de RMN ^1H , fig. 11.12, muestra un multiplete centrado en 7.38 ppm asignado a los protones fenílicos de la fosfina y un doblete a 1.82 ppm asignable a los protones metílicos de fosfinas equivalentes que se acoplan a un solo átomo de fósforo, no observándose acoplamiento virtual. Una distribución *mer* de las tres fosfinas, daría, en principio, un triplete y un doblete con integraciones relativas de 2 : 1 en la zona de los metilos. Por esta razón se descartó la posibilidad de configuraciones *mer* de las fosfinas.

R.L.R..MAC-15..1H



11-MAR-89 15:52:52

DFILE AUTOH

MENUP A
ORNUC 1H
OBFIN 5678.0 Hz
POINT 32768
FREQU 3001.2 Hz
SCANS 289
RGAIN 18
PW1 1.8 us
ACOTH 5.459 sec
PD 0.541 sec

TEMP. 20.0 c
SLVMT CDCL3
BF 0.00 Hz

LKLEV 180
LGAIN 22
NGAIN -10

XE 2180.5600 Hz
XS 222.7453 Hz

64

fig. 11.12 Espectro de RMN^1H de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$
(en disolución de CDCl_3), a temperatura ambiente

Por otra parte, el espectro de RMN ^{31}P , fig. 11.13, presenta una señal única que al expandirse resulta desdoblada en un aparente quintuplete, lo cual hace pensar, tentativamente, en un acoplamiento de los átomos de fósforo equivalentes con los cuatro flúores orto de los dos grupos SC_6F_5^- .

R.L.R..MAC-15..31P

14-MAR-89 16:09:11

QFILE 31P

MENUF E
OBNUC 31P
ORF IN 13564.4 Hz
POINT 32768
FREQU 44642.9 Hz
SCANS 91
RGAIN 18
PWI 5.0 u3
ACQTH 0.367 sec
PD 1.633 sec

TEMP. 20.0 c
SLVNI CDCL3
BF 2.01 Hz

LKLEY 180
LGAIN 26
NGAIN 10

XE 18484.9300 Hz
XS 3138.9510 Hz

99

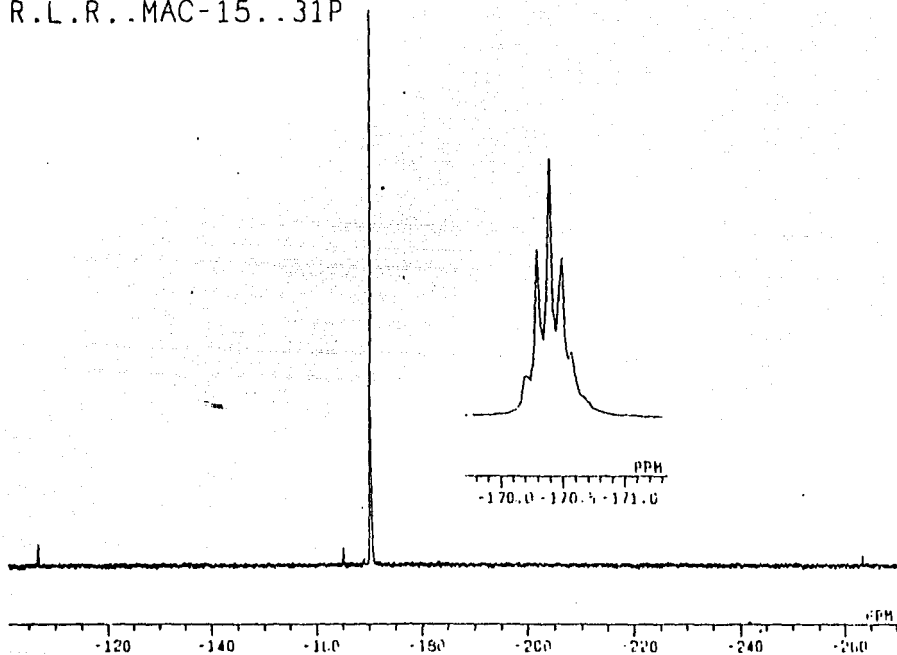
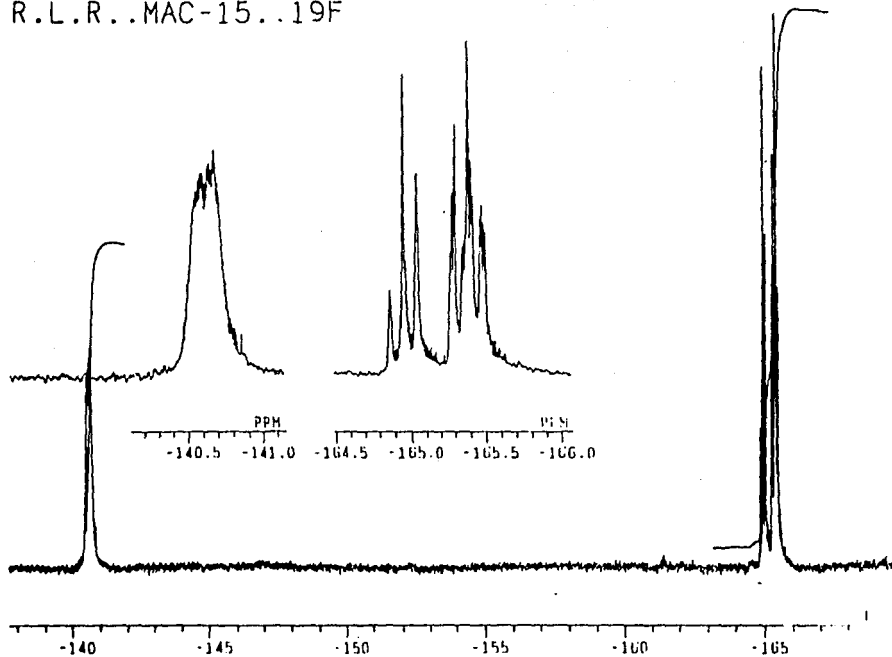


fig. 11.13 Espectro de RMN^{31}P de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$
(en disolución de CDCl_3), a temperatura ambiente

Adicionalmente el espectro de RMN ^{19}F , fig. 11.14, consiste de un solo grupo de tres señales, lo cual sugiere que los dos grupos SC_6F_5^- son equivalentes. La señal a bajo campo, -140.6 ppm, es asignada a los flúores en posiciones orto, la señal a alto campo, -165.4 ppm, es asignada a los flúores en posiciones meta y la señal que se encuentra en posición intermedia, -164.9 ppm, es asignada a los flúores en posiciones para.

R.L.R..MAC-15..19F

89



01 APR-89 12:14:53

DFILE AUTOH

MENU F
ORNUC 19F
ORFIN 21339.2 Hz
POINT 65536
FREQU 8143.1 Hz
SCANS 51
RGAIN 29
PW 10.0 us
ACQTH 4.024 sec
PD 1.600 sec

TEMP. 20.0 c
SLVNT CDCL3
BF 0.13 Hz

LKLEV 220
LGAJN 26
NGAIN -4

XE 8143.1220 Hz
XS 0.0000 Hz

fig. 11.14 Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$
(en disolución de CDCl_3), a temperatura ambiente

En base a esta información, se descartó la posibilidad de cualquier estructura dimérica, ya que como puede verse en la figura 11.15, ninguno de los dimeros con la estequiometría requerida tiene fosfinas equivalentes y grupos tiolato equivalentes.

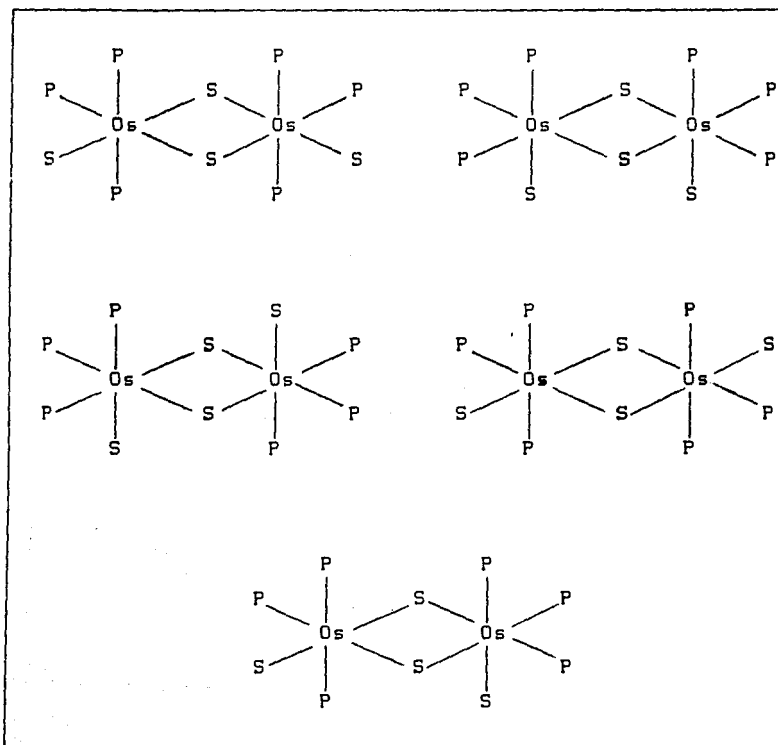


fig. 11.15 Posibles estructuras diméricas para un compuesto de fórmula mínima $\text{Os}_2\text{S}_2\text{P}_3$
 ($\text{S} = \text{SC}_6\text{F}_5^-$ y $\text{P} = \text{PMe}_2\text{Ph}$)

Por otra parte, el análisis de las posibles estructuras monoméricas, fig. 11.16, lleva a descartar las estructuras (a), (b), (c) y (d), por no ser compatibles, aparentemente, con los resultados anteriores y siendo en cambio la estructura (e), la que concuerda con dichos resultados.

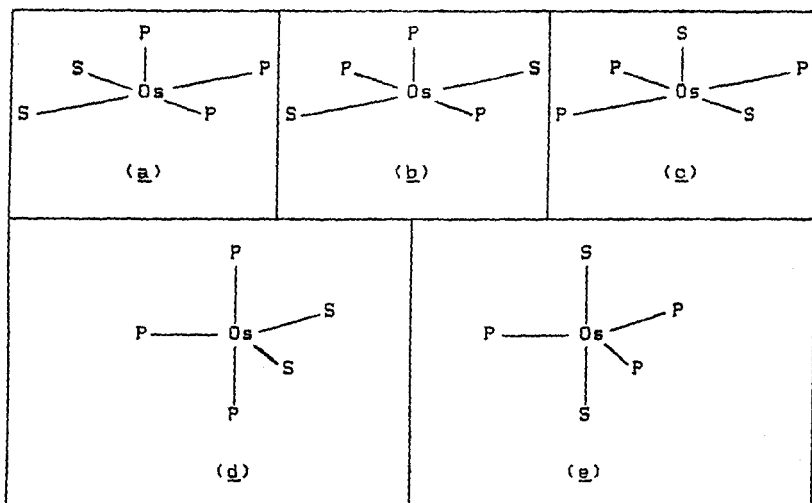


fig. 11.16 Posibles estructuras monoméricas para un compuesto de fórmula mínima OsS_2P_3
 ($S=SC_6F_5^-$ y $P=PMe_2Ph$)

Es por ésto que al compuesto $[Os(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_3]...$ (1), le fue asignada originalmente (so) una estructura, en disolución y a temperatura ambiente, de bipirámide trigonal con tres fosfinas ecuatoriales y dos grupos pentafluorotiofenolato en las posiciones axiales, como se muestra en la figura 11.17.

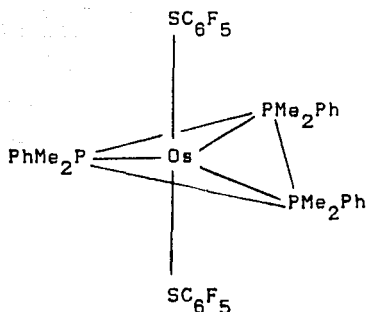
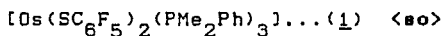


fig. II.17 Estructura asignada originalmente al compuesto



b) Asignación estructural final.

No obstante el anterior razonamiento, el hecho de tener presente la estructura en estado sólido y el comportamiento en disolución a bajas temperaturas, de los compuestos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ $\langle \text{e-e} \rangle$, e incluso la preferencia estructural de pirámide cuadrada respecto de bipirámide trigonal en sistemas d^6 $\langle \text{e} \rangle$ (ver capítulo de ANTECEDENTES), mantuvo cierta duda respecto a la asignación estequímica de este com-

puesto, razón por la cual se reanalizaron los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P , el primero, con una pequeña expansión de la escala, es mostrado en la figura 11.18, donde puede observarse que la señal de los metilos no es exactamente un doblete, sino una señal más complicada, que quizás podrían ser las señales sobrepuestas de un doblete 1 : 1 con integración total de 1 y un triplete 1 : 2 : 1 con integración total de 2, suponiendo una disposición *mer* de las fosfinas, ésto, tal vez debido a que las señales doblete y triplete aparezcan a desplazamientos químicos muy cercanos.

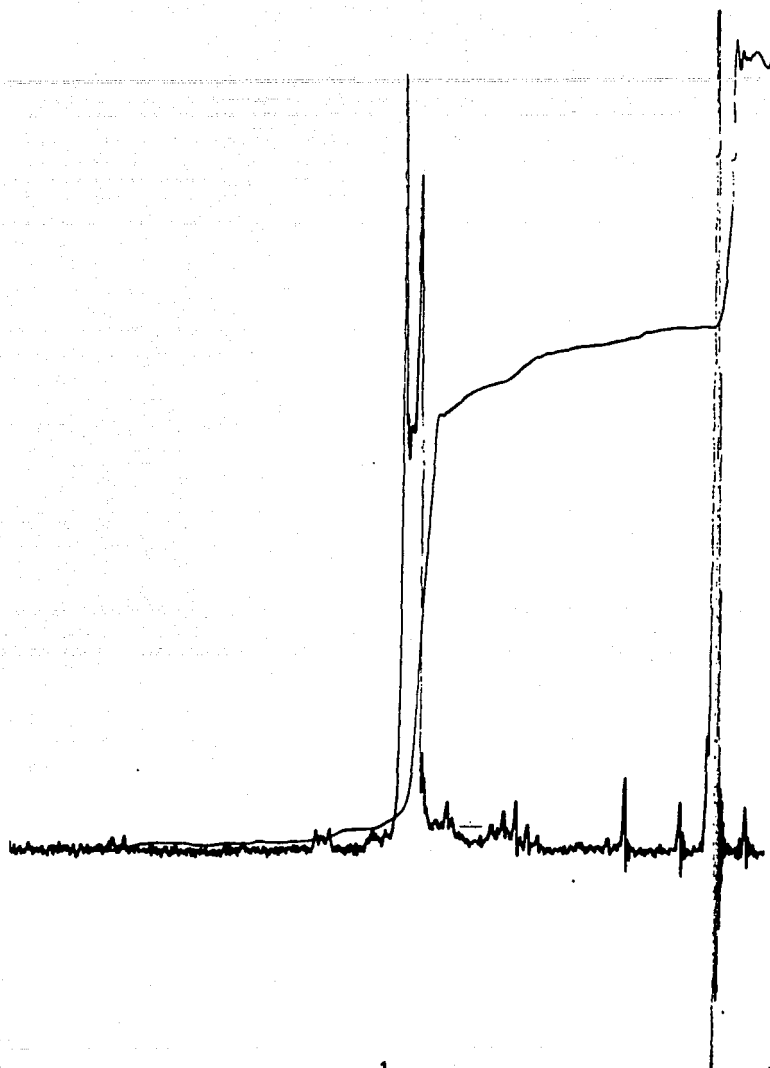


fig. 11.18 Espectro de RMN ^1H en la zona de los metilos de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, con expansión de la es-
cala, a temp. ambiente.

Esta última suposición, es más fuertemente sugerida por el hecho de que el análisis detallado de la señal de RMN ^{31}P mostró en realidad, sólo un pseudoquintuplete, fig. 11.19, ya que las intensidades relativas no son de 1:4:6:4:1

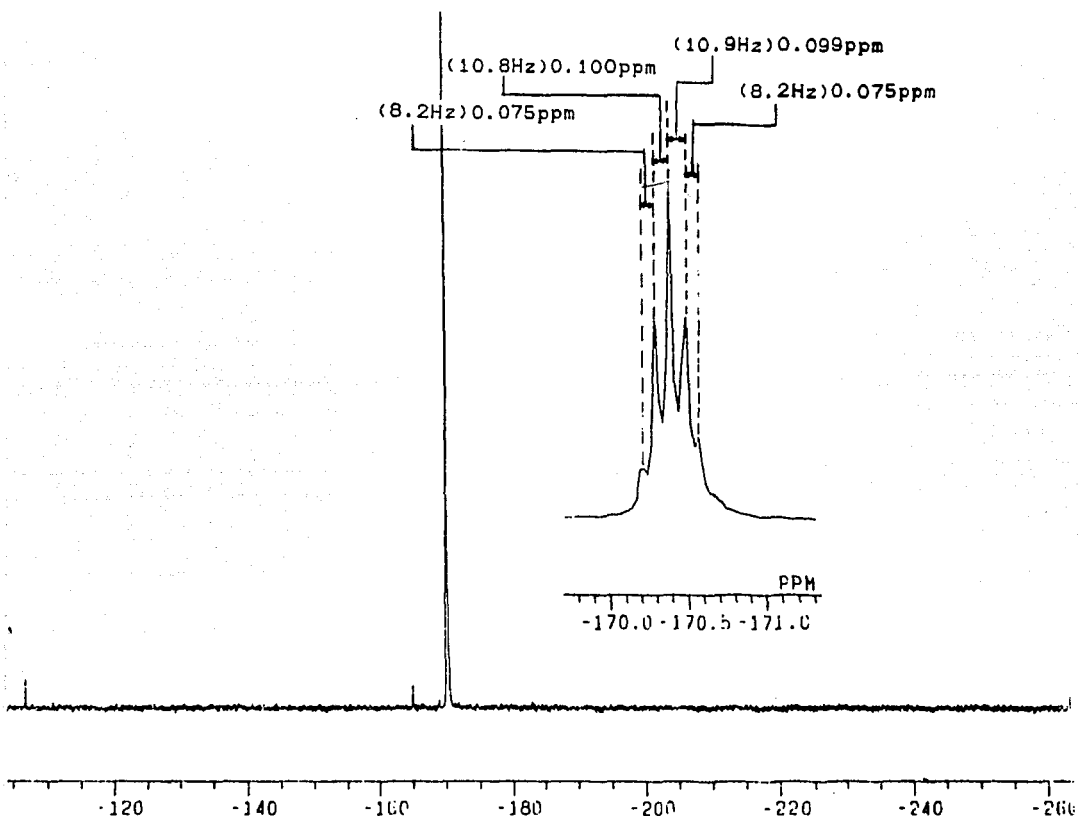


fig. 11.19 Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ indicando separaciones entre los picos.

sino de 1.00 : 4.44 : 7.06 : 4.40 : 1.78, además de que aunque la señal es simétrica, no se tienen las mismas separaciones, lo cual hace pensar en una distribución mer de las fosfinas, con un patrón AB_2 en RMN ^{31}P , en la situación en que los desplazamientos químicos de A y B sean muy cercanos, y las constantes de acoplamiento correspondientes sean tales que originen dicha estructura en la señal de fósforo.

Este fenómeno de superposición de señales de un espectro AB_2 ha sido estudiado teóricamente $\langle es \rangle$, siendo el resultado un espectro con características análogas a las del pseudoquintuplete mencionado aquí, (fig. 11.19), como puede observarse en la fig. 11.20

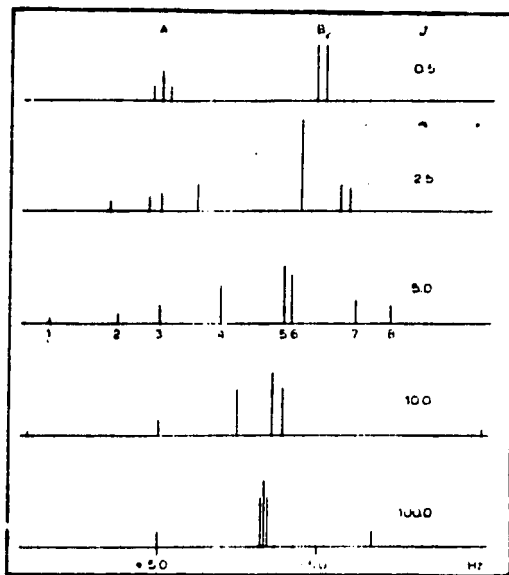


fig. 11.20 Espectro AB_2 calculado para varios valores de J (Hz) con $\nu_A = 5.0$ Hz y $\nu_B = -5.0$ Hz $\langle \sigma_1 \rangle$

Para fundamentar más esta hipótesis, para el presente trabajo, se simuló un espectro AB_2 , figura 11.21, que presenta características más cercanas aún a las del espectro observado de la figura 11.19.

78

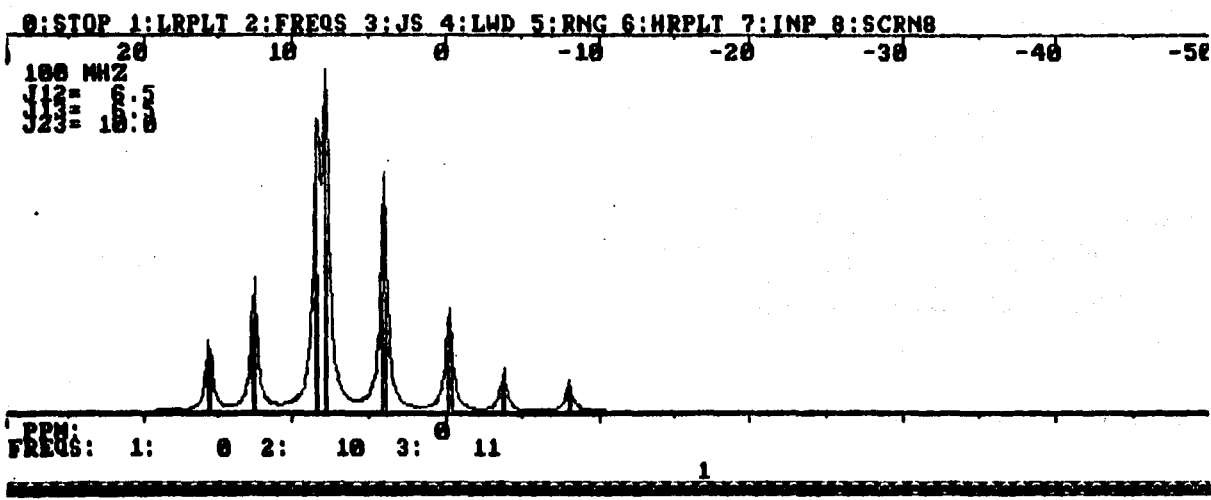


fig. 11.21

Lo anterior lleva a descartar la original asignación estructural y por analogía con la estructura de $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$ y $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, <e-s>, se propone la estructura de pirámide cuadrada con grupos SC_6F_5^- *trans* y fosfinas *mer*, fig. 11.22, siendo probable el bloqueo de la sexta posición de coordinación, como se ha observado en $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, (fig. 1.1, pág.10) y en $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, (fig. 1.3, pág.13).

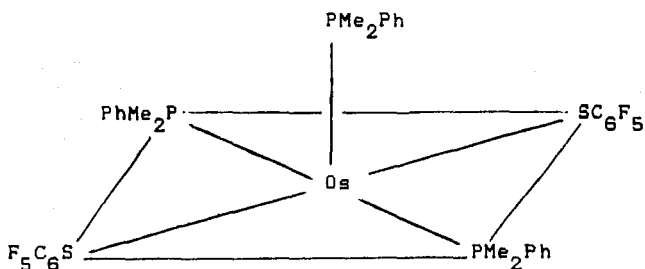


fig. 11.22 Estructura finalmente propuesta para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] \dots (1)$.

11.2.3 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Al igual que se hizo para el compuesto (1) en la sección anterior, se discutirán aquí los resultados disponibles para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$... (2) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$... (3), que acercan a su elucidación estructural.

En vista de que, como se mencionó en los antecedentes, un compuesto con la misma fórmula mínima que el compuesto (2), morado también y formulado como dímero en disolución, fue obtenido por reacción de metátesis (41), se pensó en principio que el compuesto (2) y el obtenido por metátesis eran el mismo, sin embargo, los resultados de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F para estos dos compuestos no son los mismos, como tampoco sus puntos de descomposición, razón por la cual se hizo necesario para el compuesto (2), llevar a cabo un estudio igualmente amplio que para todos los demás compuestos obtenidos en este trabajo.

Ninguno de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$... (2) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$... (3) son conductores en acetona, lo cual elimina la posibilidad de compuestos iónicos. Por otra parte, los resultados de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F , se resumen de manera general en la tabla 11.9 y las figuras 11.23, 11.24 y 11.25, muestran los espectros correspondientes para el compuesto (2).

Compuesto	RMN ¹ H (ref. SiMe ₄)	RMN ³¹ P (ref. H ₃ PO ₄)	RMN ¹⁹ F (ref. CFCI ₃)
[Os(SC ₆ F ₅) ₃ (PMe ₂ Ph) ₂] (2)	7.63 (m) 1.74 (d)	-34.89 (s)	-133.00 (sa) -151.90 (sa) -160.92 (sa)
[Os(SC ₆ F ₄ H) ₃ (PMe ₂ Ph) ₂] (3)	7.65 (m) 7.20 (m) 1.75 (d)	-34.99 (s)	

Tabla 11.9 Datos de RMN para los productos (1) y (3) (en disolución de CDCl₃), a temp. ambiente. (m-multiplete, d-doblete, s-singulete, sa-singulete ancho)

Para ambos compuestos, los espectros de RMN ¹H, sugieren fosfinas equivalentes en base a la señal del doblete en la zona de los metilos.

Los espectros de RMN ³¹P, en ambos casos también, muestran un singulete que corrobora la presencia de fosfinas equivalentes en cada compuesto.

Por otra parte, respecto al espectro de RMN ¹⁹F para el compuesto (2), se observa un conjunto de tres se-

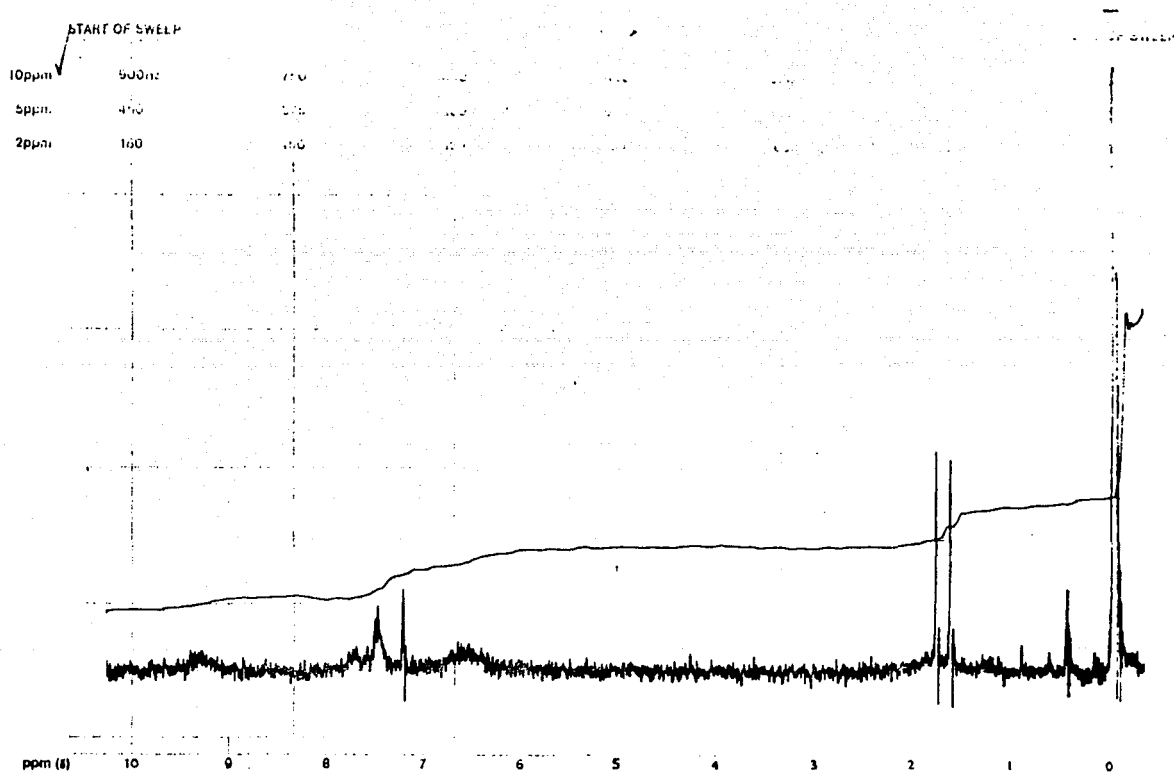
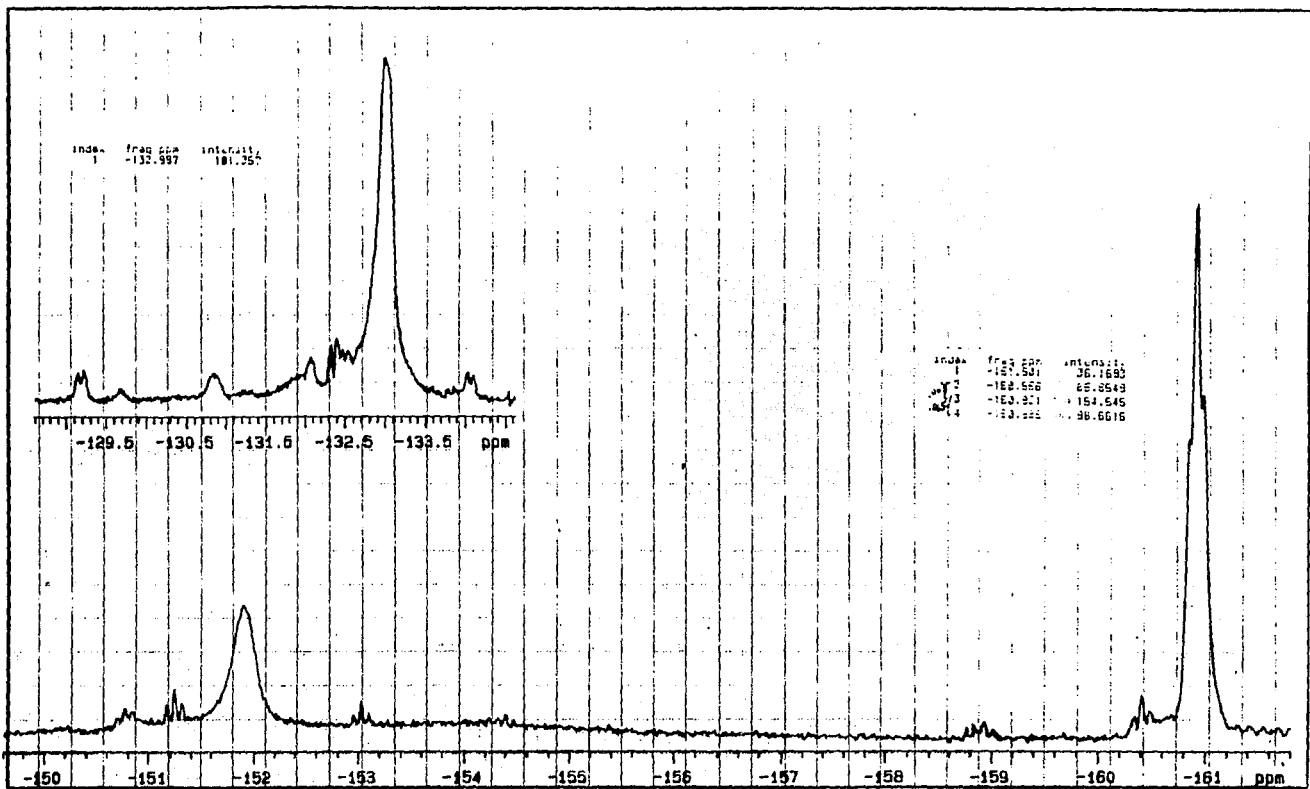


fig. 11.23 Espectro de RMN ^1H de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
(en disolución de CDCl_3), a temperatura ambiente

PRINTED IN U.S.A.
 NAME NO 87728
 78
 CHEM IN 8885



RECEIVED Name: <u>Os</u> Freq: <u>300.00</u> MHz Spin: <u>19F</u> Obs: <u>300.00</u> Hz Acq Time: <u>0000.00</u> sec Delay: <u>0</u> sec Pulse Width: <u>0.30</u> sec Transm: <u>4.00</u> sec Recycle: <u>13.00</u> 900.00	RECEIVED Name: <u>Os</u> Obs: <u>0</u> Hz Mod: <u>90</u> Power: <u>0</u> dB Modulation: <u>0</u> Freq: <u>0</u> Hz Pulse Width: <u>0</u> sec Power Mult: <u>20.00</u>	CLUSTER/RESOLUTION F1: <u>300.00</u> MHz K: <u>0</u> sec: <u>00</u> sec: <u>00</u> F2: <u>300.00</u> MHz Hz: <u>0</u> sec: <u>00</u> Mode: <u>300.00</u> Hz/spin: <u>0</u> Start: <u>0000.00</u> Hz/spin Reference: <u>0000.00</u>	PARAMETER Pulse Sequence: <u>SAMPLE</u> Tube ID: <u>82041</u> cm Temp: <u>000.00</u> °C Solvent: <u>CDCl3</u>	ANALYSIS Name: <u>SAMPLE</u> File: <u>82041-007.f16</u> Date: <u>Aug 18 88</u> Vol: <u>1</u>
--	---	---	--	---

fig. 11.25 Espectro de RMN ¹⁹F de [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] (en disolución de CDCl₃), a temperatura ambiente

Señales asignables a los flúores *orto*, *para* y *meta* a -133.00 , -151.90 y -100.92 ppm respectivamente, las tres como singuletes anchos, lo que hace pensar en grupos $SC_6F_5^-$ probablemente no equivalentes.

Con estos resultados de RMN 1H , ^{31}P y ^{19}F , y examinando las posibilidades diméricas y monoméricas para estos compuestos, se puede deducir que sólo existe un posible dímero y dos posibles monómeros con fosfinas equivalentes en posiciones *no trans*, fig. 11.26.

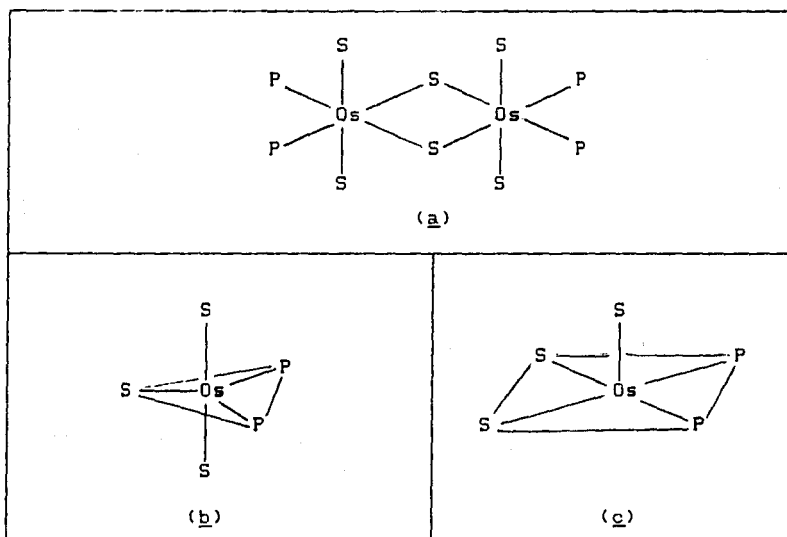


fig. 11.26 Posibles estructuras diméricas y monoméricas de compuestos de fórmula mínima OsS_3P_2 , con fosfinas equivalentes en posiciones *no trans*
 ($S = SC_6F_5^-$ o $SC_6F_4H^-$ y $P = PMe_2Ph$)

Por suerte, es posible hacer una eliminación adicional, ya que para el compuesto (2) se determinó un peso molecular de 990, que aunque difiere en una proporción no ideal (74 uma) del peso molecular calculado para el monómero (1064 uma), permite descartar la posibilidad del dímero.

De este modo, las posibilidades se reducen a las estructuras (b) y (c) y aunque en este punto no se puede precisar, es probable que la estructura de los compuestos d^5 de osmio (III), (2) y (3) sea la de la pirámide cuadrada (c), por lo menos en disolución, de manera similar a la estructura del compuesto d^5 de rutenio (III), $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, el cual en estado sólido tiene las fosfinas en posiciones mutuamente *cis* <44,45>, aunque no equivalentes, con una interacción agóstica de un 2-flúor de uno de los grupos SC_6F_5^- , (ver capítulo 1, fig. 1.6, pág. 26).

Por tanto, es probable que los compuestos (2) y (3) insaturados presenten también interacciones agósticas.

Por todo esto, se propone que las estructuras de los compuestos (2) y (3) sean las mostradas en la figura 11.27, probablemente con interacciones agósticas.

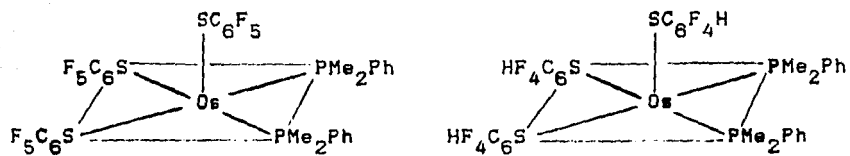


fig. 11.27 Estructuras propuestas para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

11.2.4 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

Este compuesto también es *no conductor en acetona*.

Los resultados de RMN para este compuesto se discutirán por separado para cada núcleo, debido a su amplitud.

RMN ^1H

En contraste con los ejemplos anteriores, los espectros de RMN son de una gran complejidad como puede verse en la fig. 11.28 que muestra una expansión del espectro de ^1H y cuya información principal se resume en la tabla 11.10

H-20-V
 CONSERVE H1
 FREQUENCY 289.849 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4090.0 Hz
 ACQUISITION TIME 3.144 sec
 RELAXATION DELAY 3.000 sec
 PULSE WIDTH 13.0 usec
 AMBIENT TEMPERATURE
 NO. REPETITIONS 788
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 3.7 hours

1	6.2119	1.0000
2	6.2119	1.0000
3	6.2119	1.0000
4	6.2119	1.0000
5	6.2119	1.0000
6	6.2119	1.0000
7	6.2119	1.0000
8	6.2119	1.0000
9	6.2119	1.0000
10	6.2119	1.0000
11	6.2119	1.0000
12	6.2119	1.0000
13	6.2119	1.0000
14	6.2119	1.0000
15	6.2119	1.0000
16	6.2119	1.0000
17	6.2119	1.0000
18	6.2119	1.0000
19	6.2119	1.0000
20	6.2119	1.0000
21	6.2119	1.0000
22	6.2119	1.0000
23	6.2119	1.0000
24	6.2119	1.0000
25	6.2119	1.0000
26	6.2119	1.0000
27	6.2119	1.0000
28	6.2119	1.0000
29	6.2119	1.0000
30	6.2119	1.0000
31	6.2119	1.0000
32	6.2119	1.0000
33	6.2119	1.0000
34	6.2119	1.0000
35	6.2119	1.0000
36	6.2119	1.0000
37	6.2119	1.0000
38	6.2119	1.0000
39	6.2119	1.0000
40	6.2119	1.0000
41	6.2119	1.0000
42	6.2119	1.0000
43	6.2119	1.0000
44	6.2119	1.0000
45	6.2119	1.0000
46	6.2119	1.0000
47	6.2119	1.0000
48	6.2119	1.0000
49	6.2119	1.0000
50	6.2119	1.0000
51	6.2119	1.0000

68

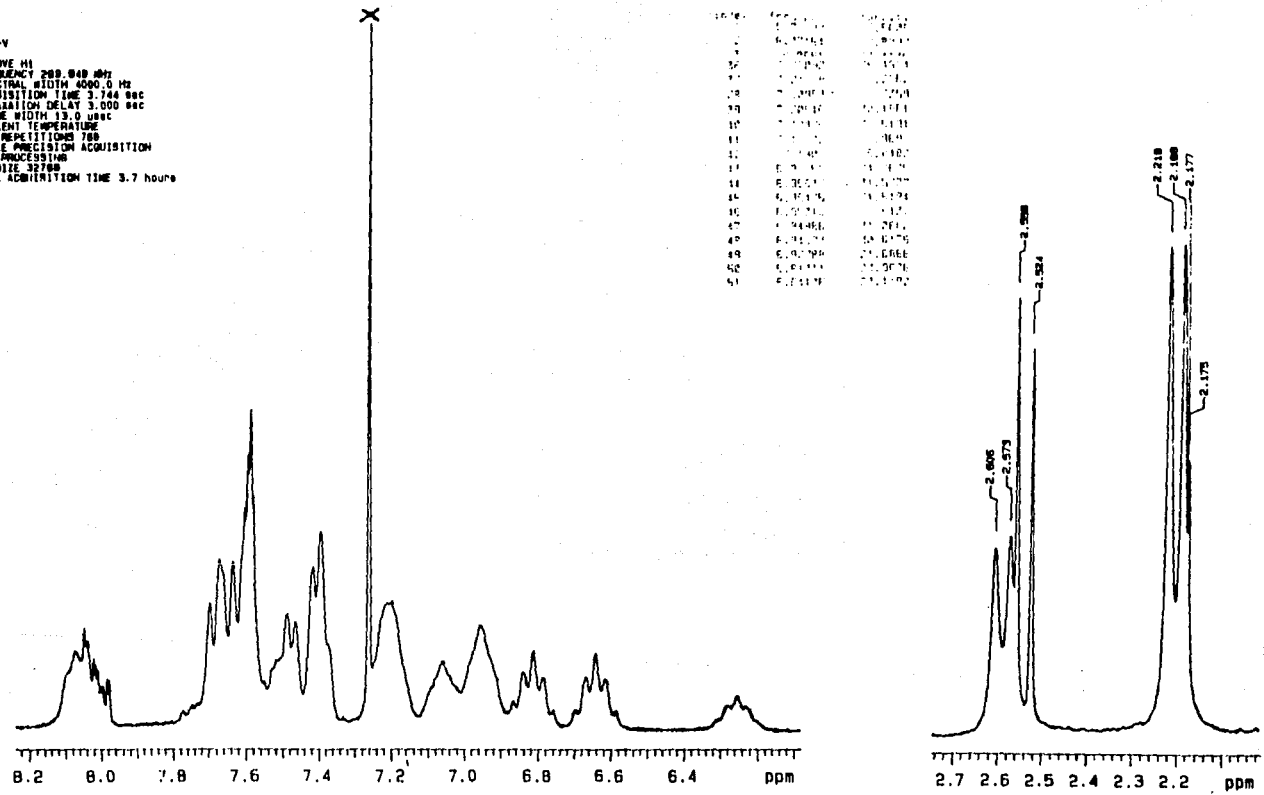


fig. 11.28 Expansión del espectro de RMN^1H de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
 (en disolución de CDCl_3), a temperatura ambiente

desplazamiento (ppm) ref. SiMe ₄	asignación	Integraciones		
		Int.Rel. H(Ph) a H(SC ₆ F ₄ H)	Int.Rel. H(arom) H(alif)	Int.Rel.
ZONA AROMATICA				
8.06 (m)	H(Ph) de fosfina	1.29	1.47	2.8
7.64 (m)	H(Ph) de fosfina			≈ 7.8
7.45 (m)	H(Ph) de fosfina			≈ 6.0
7.20 (m)		≈ 3.2		
7.06 (m)		≈ 1.8		
6.95 (m)		≈ 2.8		
6.81 (pq)	H de SC ₆ F ₄ H	1.00		2.0
6.64 (pq)	H de SC ₆ F ₄ H			2.0
6.26 (pq)	H de SC ₆ F ₄ H			1.0
ZONA ALIFATICA				
2.59 (d)	H(Me) de fosfina	1.00	≈ 3.9	
2.54 (d)	H(Me) de fosfina		≈ 4.4	
2.20 (d)	H(Me) de fosfina		≈ 8.5	
2.18			≈ 2.4	
1.75 (d)*	H(Me) de fosfina		0.7	

Tabla 11.10 Resultados de RMN ¹H para [Os(SC₆F₄H)₄(PMe₂Ph)]
(en disolución de CDCl₃), a temp. ambiente.

* no se ve en la ampliación del espectro mostrada en la fig. 11.28

En primer término se observa que la integración relativa de hidrógenos aromáticos a hidrógenos alifáticos ($\text{Int. Rel. } H_{(\text{arom})} / H_{(\text{alif})}$), es de 1.47:1.00, la cual concuerda adecuadamente con la esperada de 1.50:1.00 para la formulación propuesta; por otra parte, la integración relativa de hidrógenos aromáticos de fosfina a hidrógenos aromáticos de los grupos tiolato, ($\text{Int. Rel. } H_{(\text{Ph})} / H_{(\text{SC}_6\text{H}_4)}$), es de 1.29:1.00, que en comparación con la esperada de 1.25:1.00, es razonable.

Respecto a la información obtenida para las fosfinas, (PMe_2Ph):

En la zona aromática se puede observar aproximadamente la presencia de tres multipletes centrados en 8.06, 7.64 y 7.45 ppm, asignados a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, lo cual sugiere la presencia de tres fosfinas no equivalentes, en proporciones relativas de 1.0:2.8:2.1 (2.8:7.8:6.0). Aunque cabe la posibilidad de que las señales estén superpuestas, dada la cercanía entre ellas, en tal caso, perdería sentido hablar de integraciones relativas entre las mismas, y probablemente tampoco tendría sentido asignar los desplazamientos químicos.

En la zona alifática, se observan principalmente, con relativa claridad, tres dobletes centrados en 2.59, 2.54 y

2.20 ppm, además de una señal no muy clara alrededor de 2.18 ppm; y a más alto campo, otro doblete de muy baja integración (que no está incluido en la ampliación del espectro de la fig. 11.28). Esto sugiere también, básicamente la presencia de tres fosfinas no equivalentes, aunque en proporciones relativas de 1.0:1.1:2.2 (3.9:4.4:8.5), que no coinciden con las de la zona aromática.

Por otro lado, para los grupos tiolato ($p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$):

El espectro de RMN^1H es también informativo, pues en la zona aromática se observan seis señales asignables tentativamente, a los hidrógenos para de grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ no equivalentes, con integraciones relativas de 3.2:1.8:2.8:2.0:2.0:1.0, lo cual sugiere la presencia de seis grupos tiolato no equivalentes, en las proporciones relativas mencionadas. Es interesante comentar que, aunque las tres primeras señales a menor campo, no tienen una forma bien definida, las otras tres a más alto campo, presentan claramente, el patrón de RMN^1H del grupo $p\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ informado en otros compuestos <7d>.

RMN ³¹P

Respecto a los resultados del espectro de RMN ³¹P, figuras II.29(a) y II.29(b), se encuentran resumidos en la

desplazamiento (ppm) ref. H ₃ PO ₄	Integraciones Relativas
-25.64 (s)	2.2
-26.35 (s)	4.0
-28.96 (sa)	1.0

Tabla II.11 Resultados de RMN ³¹P para [Os(SC₆F₄H)₄(PMe₂Ph)] en disolución de CDCl₃, a temp. ambiente.

tabla II.11. Son observadas tres señales que sugieren la presencia de tres fosfinas no equivalentes en analogía con el espectro de RMN ¹H, sin embargo, las integraciones relativas de 2.2:4.0:1.0 no concuerdan con las proporciones de fosfinas sugeridas por el espectro de RMN ¹H, ni en la zona aromática de las fosfinas, ni en la zona alifática de las mismas.

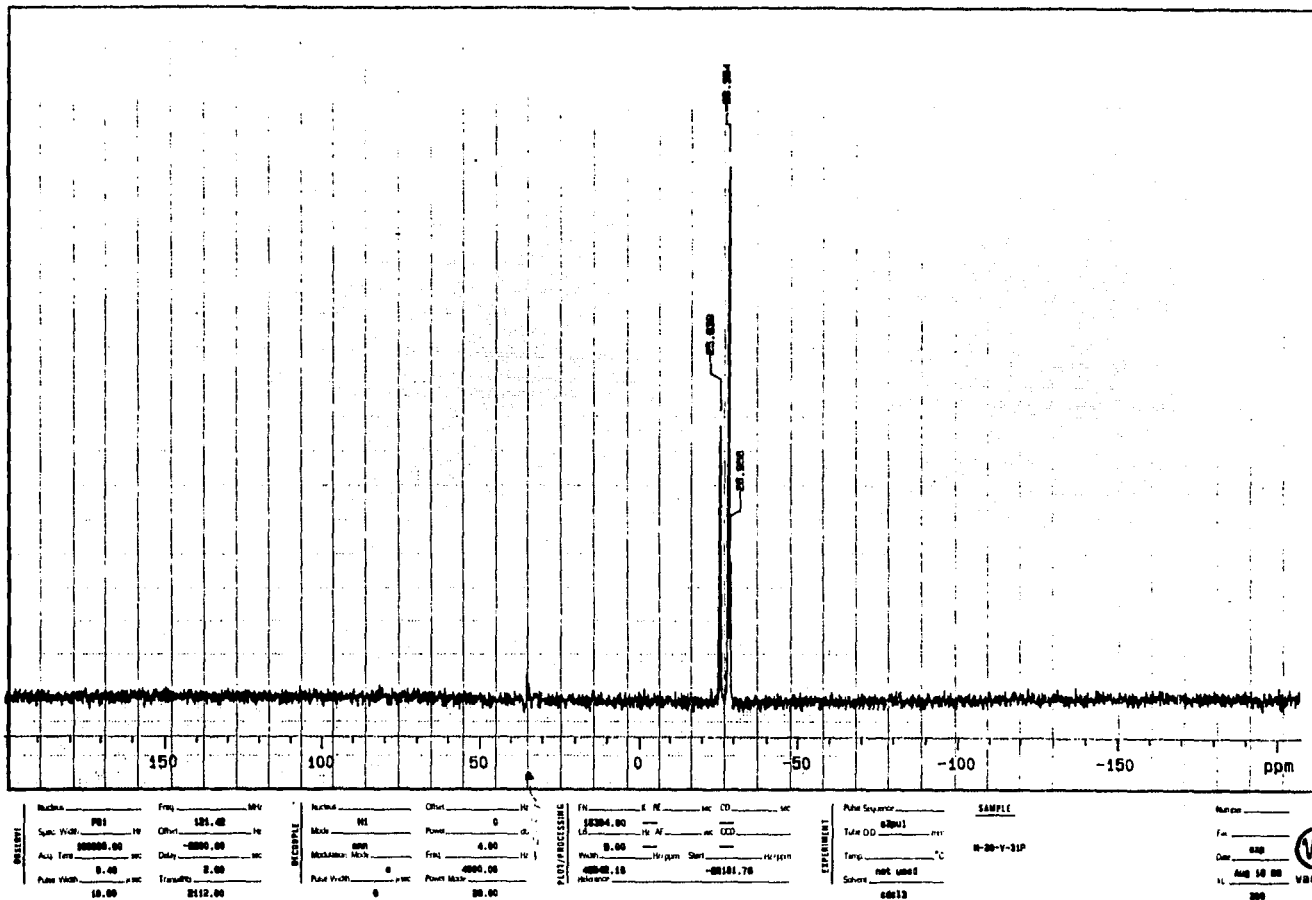


fig. 11.29(a) Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$
(en disolución de CDCl_3), a temperatura ambiente

M-20-V-31P

OBSERVE P31
FREQUENCY 121.421 MHz
SPECTRAL WIDTH 100.0 kHz
ACQUISITION TIME 0.400 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 10.0 usec
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 2112
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 1.0 Hz
FT SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 3.0 hours

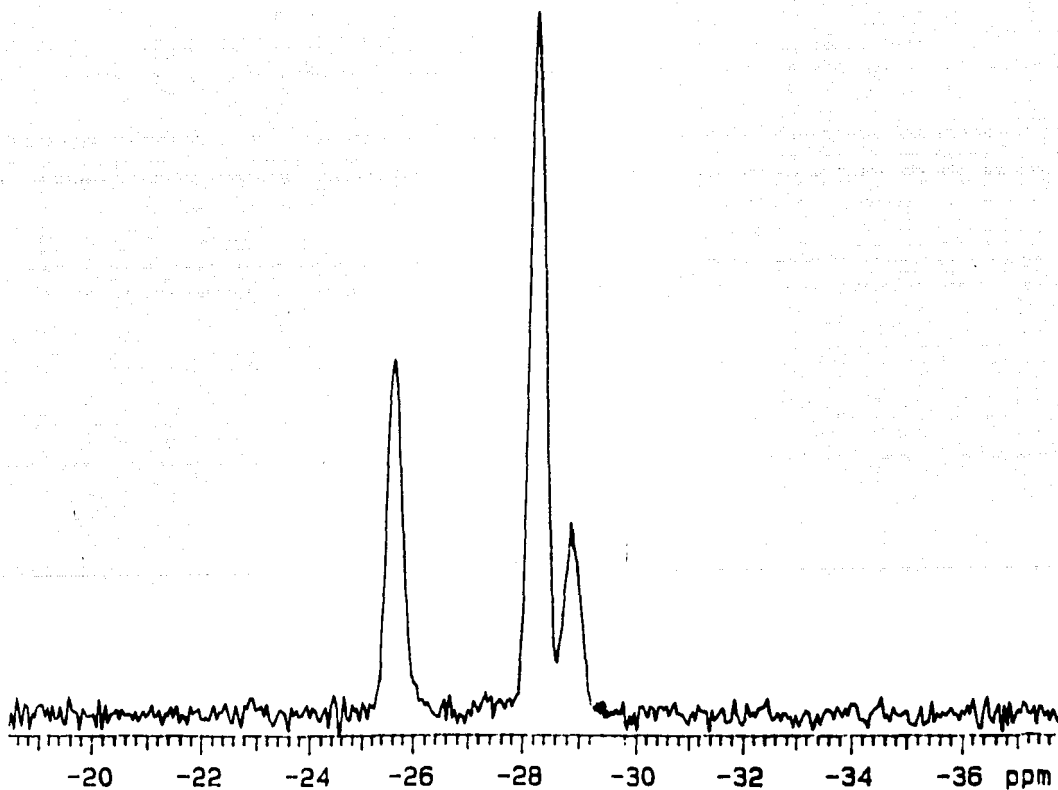


fig. 11.29(b) Expansión del espectro de RMN ^{31}P de
[Os(SC₆F₄H)₄(PMe₂Ph)]

RMN ¹⁹F

Por otra parte, los resultados del espectro de RMN ¹⁹F, figuras 11.30(a) a 11.30(c), se resumen en la tabla 11.12.

desplazamiento (ppm) ref. CFC1 ₃	Integraciones Relativas
FLUORES orto	
-129.45 (m)	2.0
-130.38 (sa)	3.4
-131.82 (m)	2.0
-132.64 (sa)	2.0
-132.95 (m)	4.8
FLUORES meta	
-138.51 (m)	2.0
-139.94 (sa)	3.1
-140.19	3.7
-141.10 (sa)	1.4
-142.01 (m)	2.0
-143.61 (m)	1.0

Tabla 11.12 Resultados de RMN ¹⁹F para [Os(SC₆F₄H)₄(PMo₂Ph)]
(en disolución de CDC1₃), a temp. ambiente

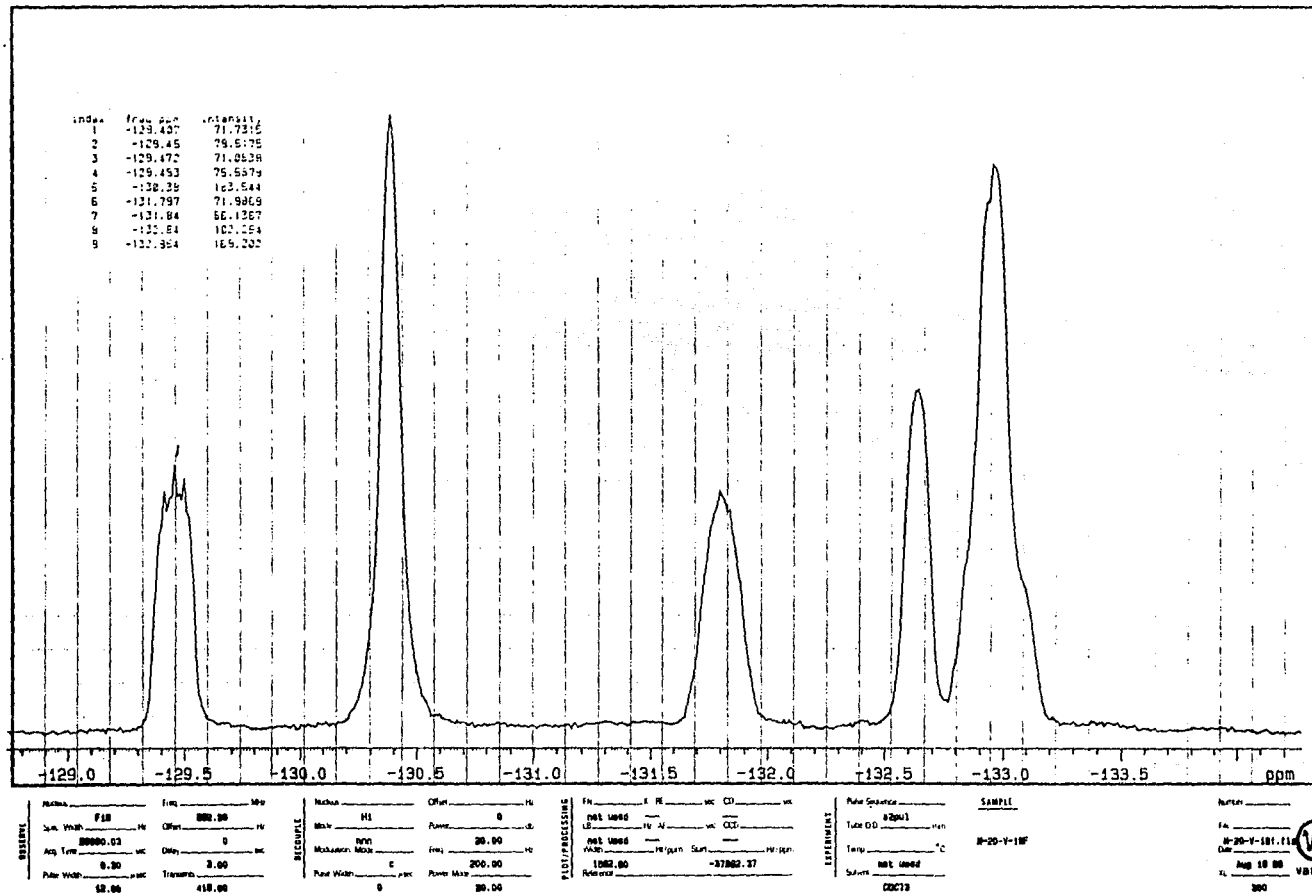
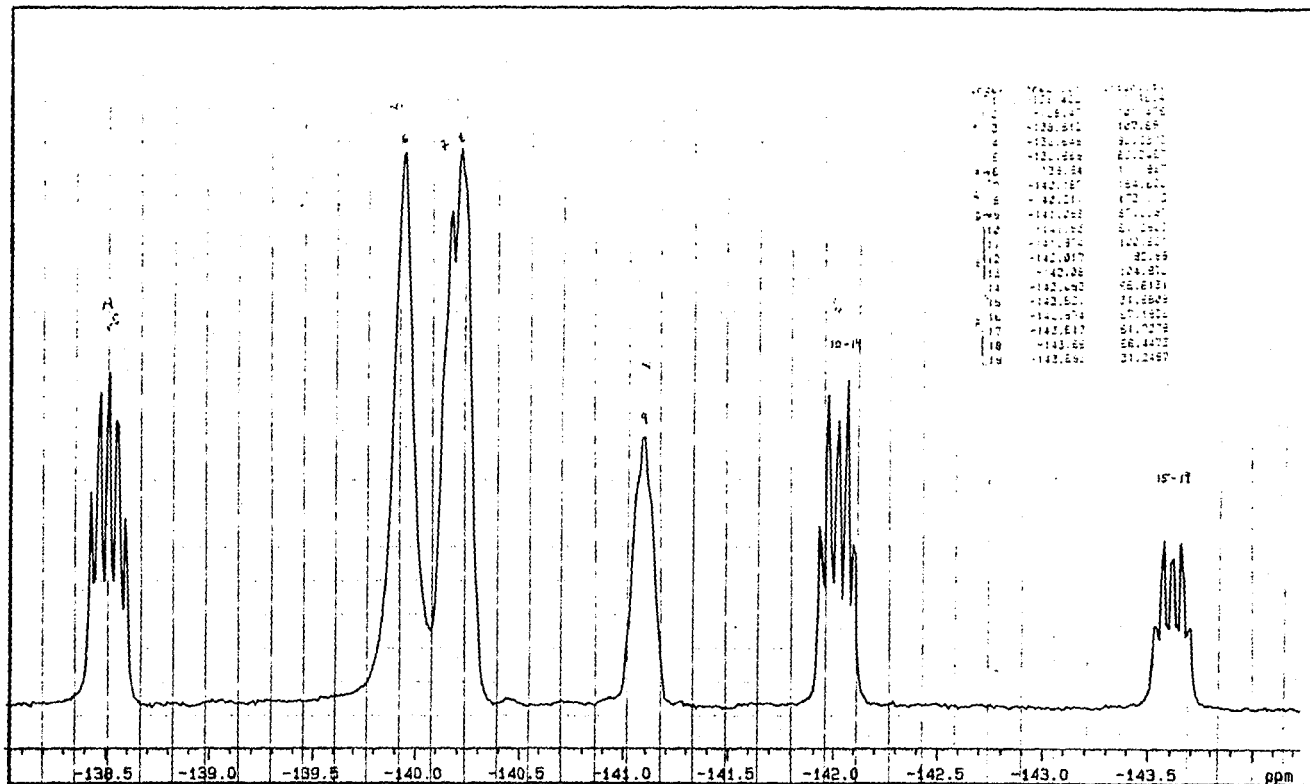


fig. 11.30(b) Expansión del espectro de RMN ^{19}F de $(\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph}))$ en la zona de los flúores *orto*



1	138.54	100.000
2	139.54	100.000
3	139.54	100.000
4	139.54	100.000
5	139.54	100.000
6	139.54	100.000
7	139.54	100.000
8	139.54	100.000
9	139.54	100.000
10	139.54	100.000
11	139.54	100.000
12	139.54	100.000
13	139.54	100.000
14	139.54	100.000
15	139.54	100.000
16	139.54	100.000
17	139.54	100.000
18	139.54	100.000
19	139.54	100.000

NAME	FLB	Freq	292.00	MHz	NAME	Other	0	Hz	PN	1	HE	00	sec	Pure Signal	338911	Number	
Sp. Wdg.	00000.03	Obsv	0	Hz	Mod	N1	Power	0	dB	Int used	14	sk	023	Int. O.D.	0(000)	File	9-20-Y-101-110
Acq. Time	0	Delay	0	sec	MULTIACC	MAX	Freq	20.00	Hz	Int used		sk		Temp.	9-20-Y-101	Date	Aug 18 88
Pulse Width	9.98	Transm	3.90	sec	Pulse Width	8	Power Mod	200.00	sec	Wdg.	1784.87	sk	46743.71	Scale	Int used	Aug 18 88	V
	13.06		418.06			0		20.00		Reference				00012			200

fig. 11.30(c) Expansión del espectro de RMN ^{19}F de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ en la zona de los flúores *meta*

Como puede verse, tanto del espectro de RMN^{19}F , como de la tabla correspondientes, estos resultados concuerdan, en varios aspectos, con los resultados de RMN^1H ; así por ejemplo, se presentan cinco señales asignables a cinco conjuntos de flúores orto no equivalentes, así como seis señales asignables a seis conjuntos de flúores meta no equivalentes. Tal vez dos señales de flúores orto se encuentren superpuestas, con lo cual puede suponerse nuevamente la manifestación de seis grupos tiolato no equivalentes, persistiendo claramente en el conjunto de los flúores *meta* tres señales con integraciones relativas de 2.0:2.0:1.0 al igual que en las señales de RMN^1H asignadas a los hidrógenos de los grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$.

En resumen, con la información obtenida de los tres estudios de RMN y, aunque la cromatografía en placa de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, no indica la presencia de más de un producto, y el intervalo del punto de fusión también es pequeño, tentativamente se puede pensar en una mezcla de isómeros en disolución que no se separen en silicagel y que sin embargo se manifiestan en la RMN. Así por ejemplo: Si se supone la existencia, en cantidades equimoleculares, de los isómeros (a) y (b) de la fig. 11.31, las integracio-

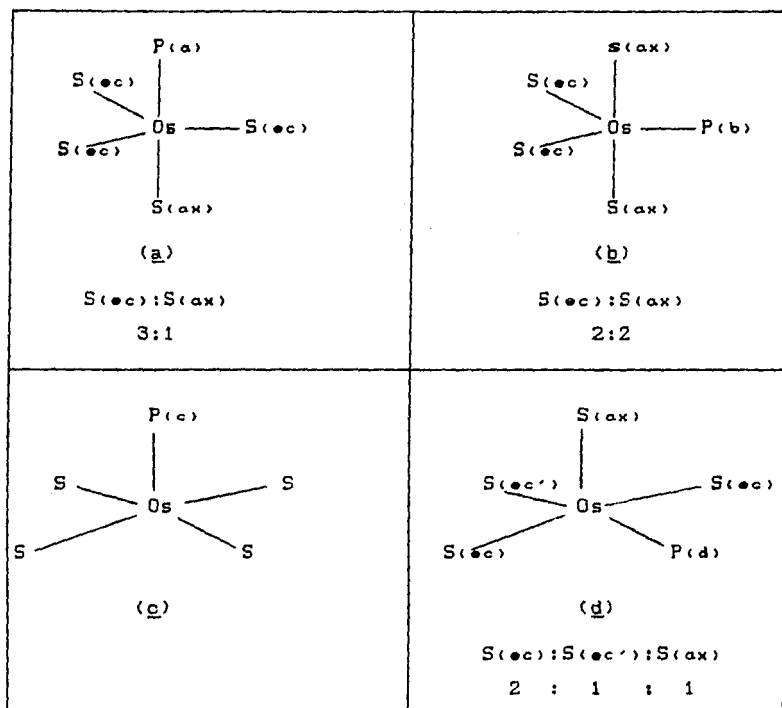


fig. 11.31 Posibles estructuras monoméricas para un compuesto de fórmula $[\text{OsS}_4\text{P}]$, ($\text{S} = \text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ y $\text{P} = \text{PMe}_2\text{Ph}$)

nes relativas de $S(\text{ec}):S(\text{ax})=3:1$ en el isómero (a) y de $S(\text{ec}):S(\text{ax})=2:2$ en el isómero (b), pueden explicar la presencia de cuatro de las seis señales de la RMN ^1H asignadas a los grupos tiolato, las de integraciones relativas de 2.8:1.0 para (a) y de 2.0:2.0 para (b); adicionalmente pueden explicar también cuatro de las seis señales de los flúores *meta* en la RMN ^{19}F , 3.1:1.0 para el isómero (a) y 2.0:2.0 para el isómero (b).

Por otra parte, las dos señales restantes, asignadas a los protones de grupos tiolato en la RMN ^1H , de integraciones relativas 3.2:1.8 y que tentativamente pueden relacionarse (aunque la concordancia no es muy buena) con las dos señales restantes asignadas a los flúores *meta* en la RMN ^{19}F , con integraciones relativas de 3.7:1.4, no corresponden con las integraciones relativas teóricas, (2:1:1) del isómero (d).

Lo que sí podría pensarse, es que en la mezcla isomérica, se encuentre también presente el isómero (c), al cual correspondería una señal más, quizás la que integra para 3.2 en ^1H ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$), ó 3.7 en ^{19}F (flúores *meta*) quedando así, sólo una señal de protón de $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ en la RMN ^1H y también sólo una señal de flúor *meta* del $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ en la RMN ^{19}F , sin ser asignada.

Por otra parte, siguiendo este razonamiento, deberían manifestarse básicamente tres fosfinas, con integraciones relativas aproximadas de 1.0:1.0:0.9, tanto en la zona fenólica y metólica de la RMN ^1H como en la RMN ^{31}P .

En este sentido, la RMN ^1H en la zona fenólica, parece manifestar tres fosfinas con integraciones relativas de 1.0:2.8:2.1 ó (2.8:7.8:6.0) que obviamente no corresponden a las esperadas según el razonamiento anterior, sin embargo, debe tenerse en cuenta, como se mencionó en la discusión de la RMN ^1H , que en esta zona las señales de las fosfinas pueden estar sobrepuestas y en tal caso no tendría sentido tratar de relacionar sus integraciones relativas.

Por su parte, la zona metólica, habla básicamente de tres tipos de fosfinas, ya que se aprecian con cierta claridad tres dobletes, estando superpuesta en la señal de 2.20 ppm, otra señal no asignada. El doblete a bajo campo (que no está incluido en la fig. 11.28), aunque es considerablemente de menor integración, tiene la suficiente claridad para permitir identificarlo como el doblete metólico del compuesto (3), (sección 11.2.3), el cual parece estar presente como una impureza.

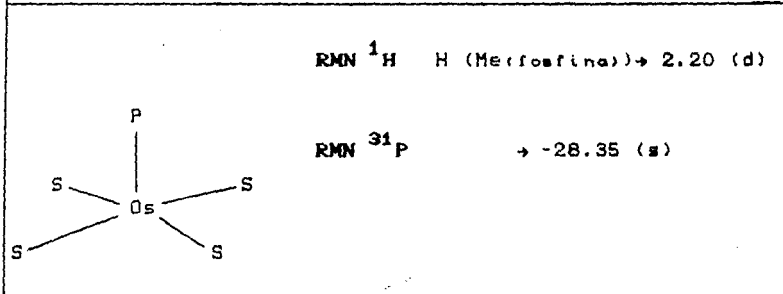
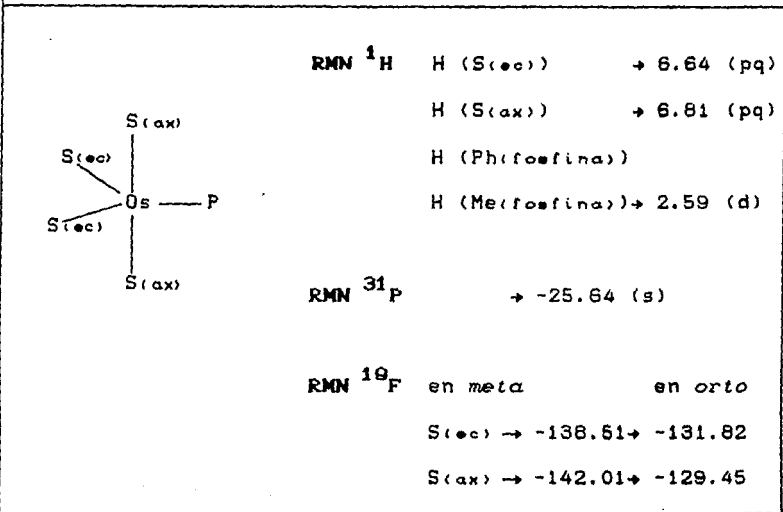
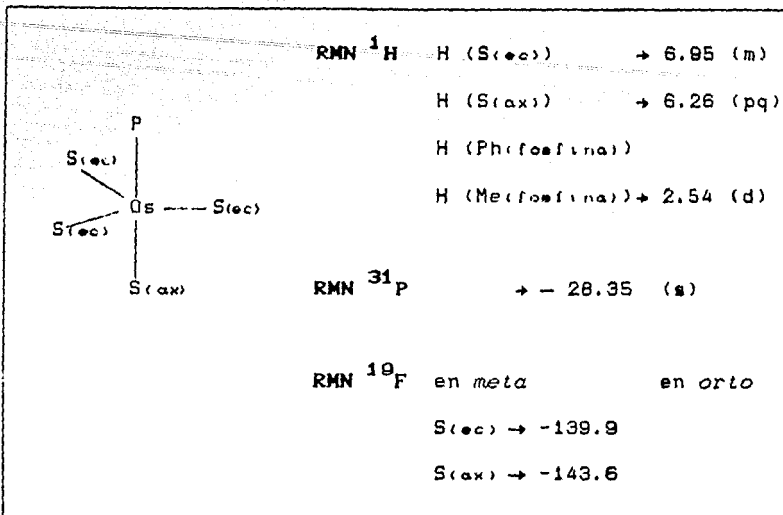
También en este sentido de la concordancia de las señales de fosfinas con los isómeros (a), (b) y (c), el espectro de RMN ^{31}P sugiere la presencia de tres tipos de fosfinas, pero las integraciones relativas de 2.2:4.0:1.0,

muy alejada de la esperada 1.0:1.0:0.9, lleva a especular que tal vez la señal media de integración relativa 4.0, sea un conjunto de dos señales superpuestas, y ya especulando de más, quizás con integraciones relativas 2.0:2.0, con lo que se tendría un conjunto de integraciones relativas de 2.2:2.0:2.0:1.0 ó (1.1:1.0:1.0:0.5) y en tal caso, el subconjunto 1.1:1.0:1.0 podría relacionarse con las tres fosfinas de los isómeros (a), (b) y (c).

De toda la discusión anterior, aunque no todos los resultados de RMN fueron descifrables, parece haber varios hechos que apoyan la hipótesis de que el producto $[Os(SC_6F_4H)_4(PMe_2Ph)]$, es una mezcla isomérica (cuya separación no pudo ser observada por cromatografía en silicagel) que consta fundamentalmente de los isómeros (a), (b) y (c) de la fig. 11.31, en posibles abundancias relativas de 1.0:1.0:0.9.

Respecto a las posibilidades diméricas, complicarían aún más la discusión y fueron excluidas de la misma por considerarse poco probables.

Finalmente, una asignación de las señales de RMN para cada uno de los isómeros podría ser, por ejemplo, la mostrada en seguida:



11.2.5 $[\text{Os}(\text{SCF}_3)_x]_y$ y $[\text{Os}(\text{SCH}_3)_x]_y$

Al llevar a cabo la reacción del esquema 11.1 (pág. 54), siendo los tioles HSCF_3 y HSCH_3 , cabe mencionar aquí que cuando se burbujea el tior en la disolución de OsO_4 , se observa un cambio inmediato del color de la disolución de amarillo casi incoloro a negro y café respectivamente; después, al adicionar la PMe_2Ph , visiblemente no se observa ya cambio alguno, lo cual sugiere desde aquí que los sólidos negro y negro-café aislados respectivamente, no contienen fosfina sino solamente los correspondientes grupos tiorato. En relación con esto último, se comentó ya en la sección 11.2.1 (tabla 11.7), que los espectros de I. R. para estos productos, presentan bandas correspondientes a las absorciones características de los grupos tiorato SCF_3^- y SCH_3^- , pero no indican la presencia de PMe_2Ph .

Por otra parte, como se puede observar en la tabla 11.6 (pág. 56), estos dos productos tienen puntos de fusión por arriba de 395°C , esta característica junto con el hecho observado de que ambos productos son prácticamente insolubles en los disolventes comunmente utilizados, lleva a pensar en probables compuestos poliméricos, con un considerable grado de asociación.

En vista de que no se realizaron otras determinaciones

analíticas, no puede proponerse una formulación concreta, y con la información disponible, únicamente se pueden formular estos dos productos como:



Estos dos resultados no son del todo inesperados, ya que como se mencionó en los ANTECEDENTES, es relativamente frecuente que los compuestos de coordinación con grupos SR^- muestren en general, tendencia a formar especies poliméricas, debido ésto a la disponibilidad de pares electrónicos libres en el átomo de azufre. Esta tendencia a la polimerización, por parte de los grupos SR^- , es menor conforme aumenta la electronegatividad de R, ya que con esto se reduce la basicidad del grupo tiolato.

Por lo que respecta a el grupo SCF_3^- , a pesar de ser muy electronegativo, es muy pequeño, lo cual hace razonable la polimerización.

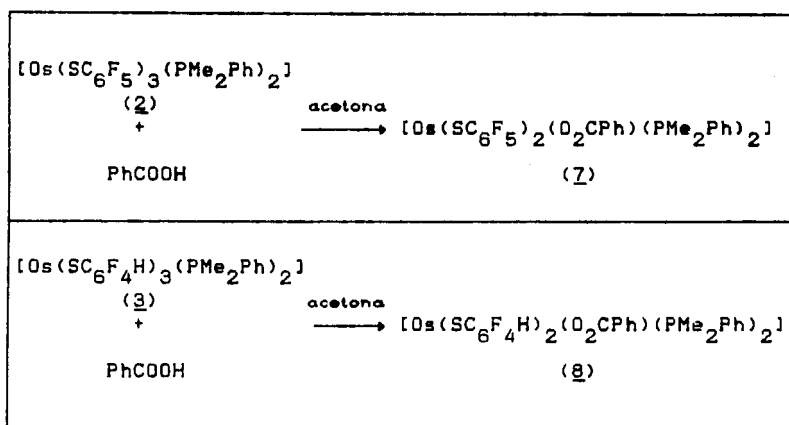
En relación con el grupo SCH_3^- es más lógico el resultado, ya que este grupo tiene una baja electronegatividad y es muy pequeño.

11.3 REACCIONES DE $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ Y

$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ FRENTE A PhCOOH .

11.3.1 Resultados generales.

Se llevaron a cabo las dos reacciones indicadas en el esquema 11.2.



Esquema 11.2

Estas reacciones se llevaron a cabo en sistemas abiertos al aire, obteniéndose en ambos casos, productos rojos que fueron recristalizados de etanol.

En la tabla II.13 aparecen los resultados del análisis elemental y los puntos de fusión de los productos de reacción (Z) y (B). Además de ser del mismo color, ambos compuestos comparten el mismo tipo de formulación y son paramagnéticos.

Compuesto	p. f.* (°C)	Análisis elemental	
		%C exp(teór)	%H exp(teór)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (Z)	198-200	41.9(42.6)	2.6(2.7)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (B)	170-171	44.7(44.3)	3.4(3.1)

* descomposición.

Tabla II.13 Datos de análisis elemental y puntos de fusión para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$... (Z) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$... (B).

Por otra parte, los resultados del análisis de infrarrojo se resumen en la tabla II.14, y los espectros correspondientes aparecen en las figuras II.32 y II.33.

Compuesto	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (7)	$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (8)
$\bar{\nu}(\text{SR})$	1510, 1480, 974, 850	1490, 1230, 1175
$\bar{\nu}(\text{PMe}_2\text{Ph})$	1300, 1285, 945, 745, 490	1305, 1290, 950, 750, 495
$\bar{\nu}(\text{COO})_{\text{sim}}$	1510	1510
$\bar{\nu}(\text{COO})_{\text{asim}}$	1430	1440

Tabla II.14 Datos de I. R. para los $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. Obtenidos en pastilla de KBr.

El espectro de I. R. del compuesto (7), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, muestra la presencia de los grupos SC_6F_5^- y PMe_2Ph y además se observa la aparición de la banda de vibración simétrica del grupo carboxilato en 1430 cm^{-1} , mientras que en relación a la banda de vibración asimétrica de este grupo, debe encontrarse sobrepuesta con una de las bandas del grupo SC_6F_5^- (alrededor de 1510 cm^{-1}), razón por la cual se puede postular un $\Delta\bar{\nu}$ de 80 cm^{-1} entre las bandas de vibración asimétrica y simétrica del grupo carboxilato.

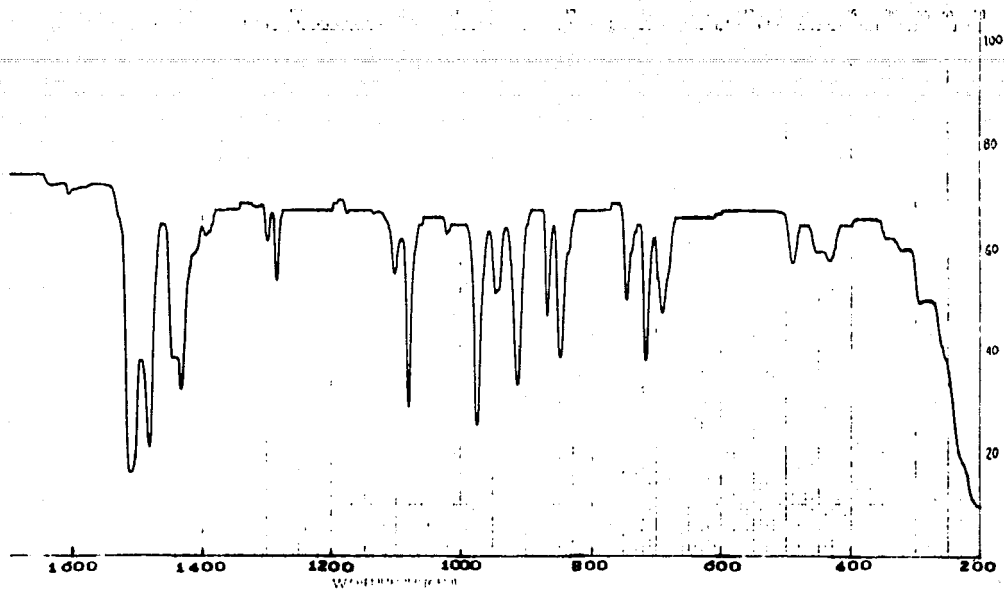


fig. 11.32 Espectro de I. R. del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
(en pastilla de KBr)

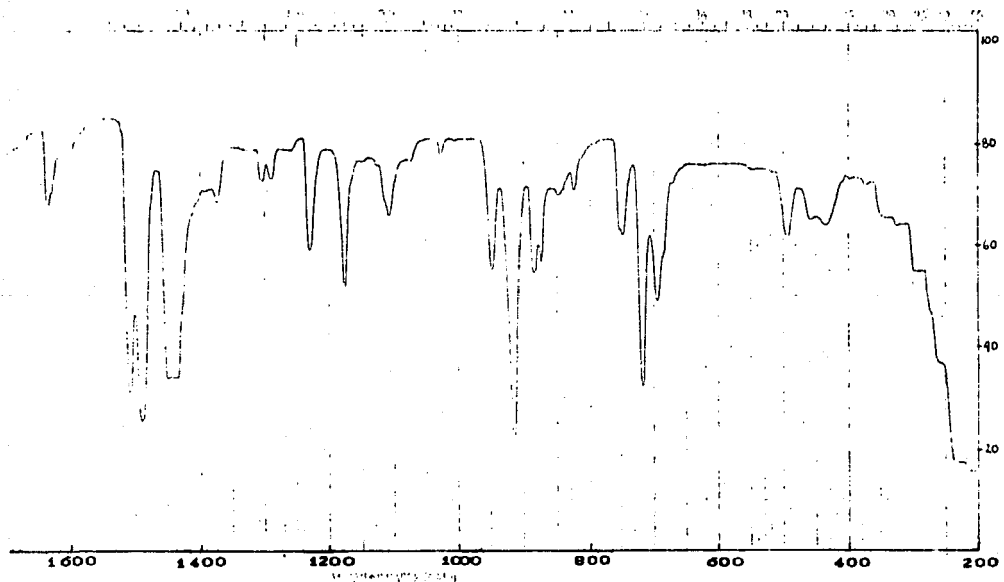


fig. 11.33 Espectro de I. R. del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
(en pastilla de KBr)

Por otra parte, en el espectro de I. R. del compuesto (8), $[Os(SC_6F_4H)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2]$, se observan las bandas de los grupos $SC_6F_4H^-$ y PMe_2Ph , y, en la zona de la vibración simétrica del grupo carboxilato, aunque el compuesto de partida, (3), presenta una banda alrededor de 1420 cm^{-1} , puede observarse que en el nuevo compuesto, en esta zona se presenta una banda ancha ($1450-1430\text{ cm}^{-1}$) e intensa., lo cual es atribuible a la aparición, en la misma zona, de la banda de vibración simétrica del grupo carboxilato (alrededor de 1440 cm^{-1}); en cambio, es más evidente para este compuesto, la banda de vibración asimétrica de dicho grupo en 1510 cm^{-1} , con lo cual se puede hablar de un $\Delta\bar{\nu} \approx 70\text{ cm}^{-1}$.

Valores de $\Delta\bar{\nu}=80\text{ cm}^{-1}$ para el compuesto (7) y $\Delta\bar{\nu}=70\text{ cm}^{-1}$ para el compuesto (8), están de acuerdo muy probablemente con un grupo carboxilato *quelato*, aunque también podría ser el caso de un grupo carboxilato *punte* <50-52>, quedando entonces, para los compuestos (7) y (8) las posibilidades de tratarse de compuestos del tipo (a) o del tipo (b) de la figura 11.34.

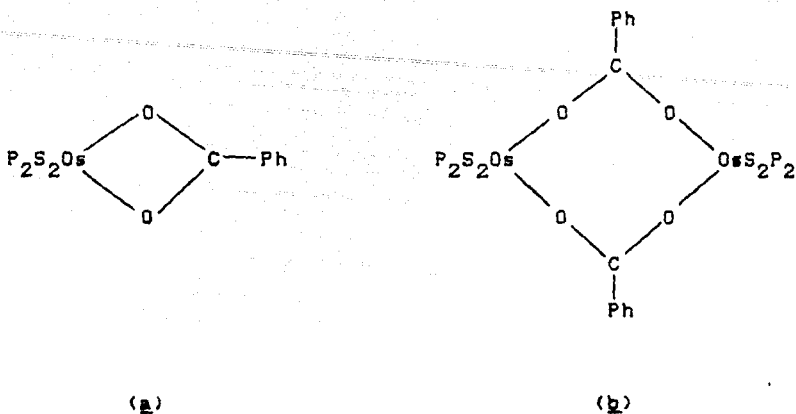
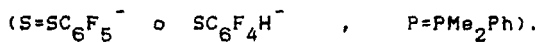
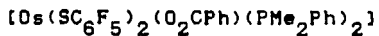


fig. 11.34 Compuestos de fórmula mínima $\text{OsS}_2(\text{O}_2\text{CPh})\text{P}_2$, con grupo carboxilato *quelato*, (a), y grupos carboxilatos *puentes*, (b).



Sin los pesos moleculares o los estudios de difracción de rayos X, no es posible discernir entre estas posibilidades estructurales. Afortunadamente, se obtuvo la estructura de rayos X de un monocristal del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, (sección 11.3.2).

11.3.2 Estructura de rayos X del compuesto



La estructura del cristal consiste de un empaquetamiento de moléculas monoméricas discretas.

Como puede observarse en la figura 11.35 y por los ángulos de enlace de la tabla 11.15.(a), la parte central de la molécula presenta de manera general, un arreglo octaédrico ligeramente distorsionado: éste contiene en una distribución atómica cuasiplanar, al átomo de osmio enlazado a dos grupos PMe_2Ph *cis* y a un grupo PhCOOH *quelato*; adicionalmente, el átomo de osmio está enlazado a dos grupos SC_6F_5^- situados mutuamente *trans* en forma normal al plano.

Esta distribución coincide de manera análoga, con la propuesta (aunque sin pruebas concretas), por S. D. Robinson y colaboradores <19> para los compuestos $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CAr})(\text{PPh}_3)_2]$, donde $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ (o Ph), $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ y $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$. Sin embargo, difiere de la distribución encontrada por estudios de difracción de rayos X, por Hinckley, C. C., et. al., para el compuesto $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_2]$, <22>, en el cual el grupo MeCOO^- *quelato* es *trans* a los dos ligantes Br^- *cis*, con el átomo de osmio en el centro en un arreglo planar, mientras normal al plano se encuentran los grupos fosfina (PPh_3) mutuamente *trans* (ver capítulo I, fig. 1.4, pág.20).

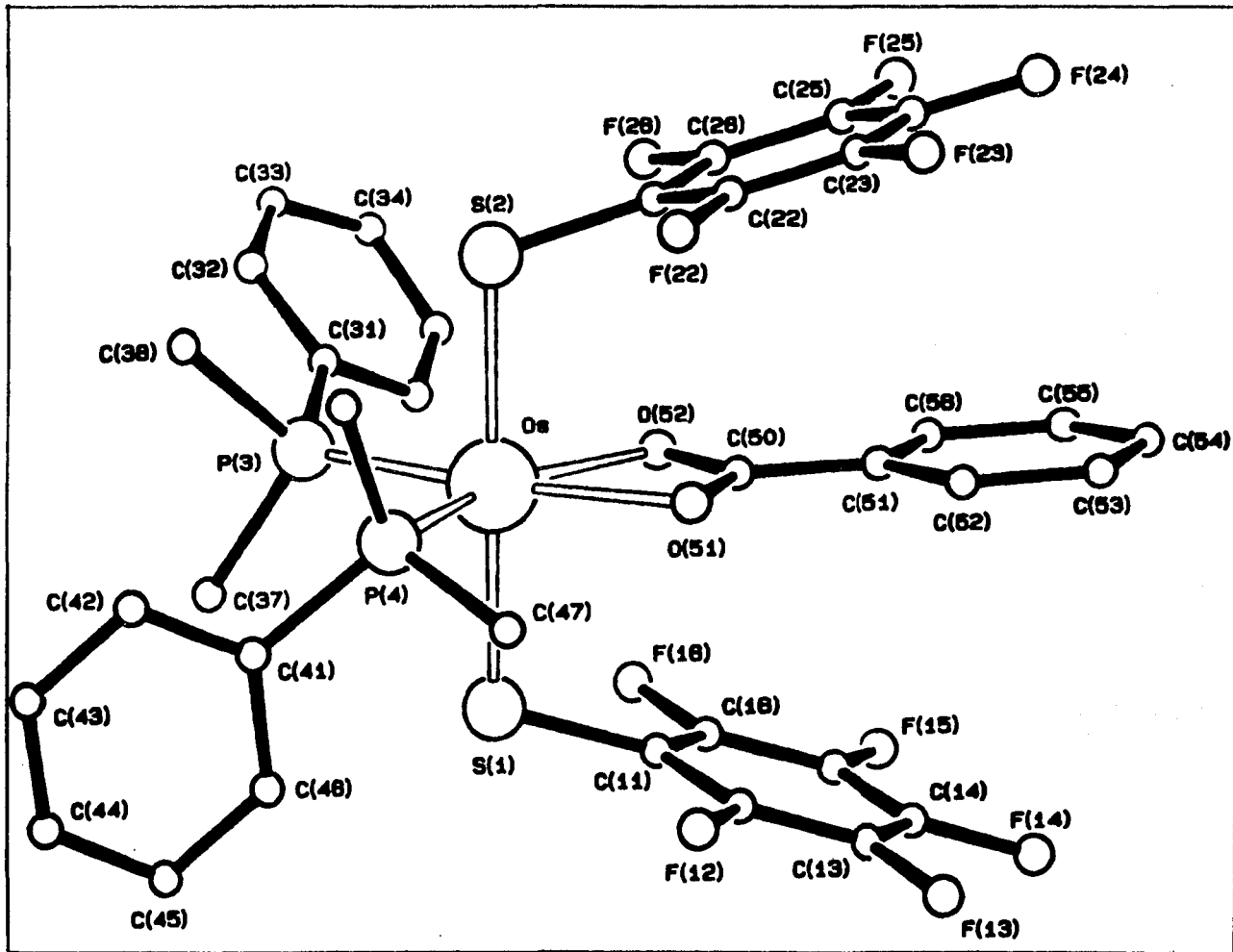


fig. 11.35 Estructura cristalina de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Tabla II.15 Dimensiones de enlace para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
 Las longitudes están en Angstroms, los ángulos están en grados. Las desviaciones estándar están entre paréntesis. (*) indica ángulos con desviaciones estándar menores de 0.1 grados.

a) En la esfera de coordinación del átomo de osmio:

Os - S(1)	2.329(1)
Os - S(2)	2.335(1)
Os - P(3)	2.293(1)
Os - P(4)	2.300(1)
Os - O(51)	2.167(2)
Os - O(52)	2.201(3)

S(1)-Os-S(2)	174.7(1)
P(3)-Os-P(4)	93.2(0)
S(1)-Os-P(3)	90.8(0)
S(2)-Os-P(3)	86.3(0)
S(1)-Os-P(4)	91.1(0)
S(2)-Os-P(4)	93.4(0)
S(1)-Os-O(51)	90.8(1)
S(2)-Os-O(51)	91.3(1)
P(3)-Os-O(51)	168.8(1)
P(4)-Os-O(51)	97.8(1)
S(1)-Os-O(52)	88.0(1)
S(2)-Os-O(52)	88.8(1)
P(3)-Os-O(52)	109.3(1)
P(4)-Os-O(52)	157.5(1)
O(51)-Os-O(52)	59.7(1)

b) En los ligantes pentafluorotiofenolato:

S(1) - C(11)	1.769(4)
C(11) - C(12)	1.377(7)
C(11) - C(16)	1.374(8)
C(12) - F(12)	1.336(8)
C(12) - C(13)	1.390(7)
C(13) - F(13)	1.329(7)
C(13) - C(14)	1.333(10)
C(14) - F(14)	1.342(5)
C(14) - C(15)	1.372(9)
C(15) - F(15)	1.347(8)
C(15) - C(16)	1.381(6)
C(16) - F(16)	1.328(6)

S(2) - C(21)	1.761(4)
C(21) - C(22)	1.384(7)
C(21) - C(26)	1.393(9)
C(22) - F(22)	1.334(9)
C(22) - C(23)	1.362(9)
C(23) - F(23)	1.321(9)
C(23) - C(24)	1.346(13)
C(24) - F(24)	1.335(8)
C(24) - C(25)	1.359(12)
C(25) - F(25)	1.345(10)
C(25) - C(26)	1.373(8)
C(26) - F(26)	1.344(7)

Os-S(1)-C(11)	107.6(1)
S(1)-C(11)-C(12)	121.6(4)
S(1)-C(11)-C(16)	122.2(3)
C(12)-C(11)-C(16)	116.2(4)
C(11)-C(12)-F(12)	120.0(4)
C(11)-C(12)-C(13)	122.5(6)
F(12)-C(12)-C(13)	117.4(5)
C(12)-C(13)-F(13)	120.2(6)
C(12)-C(13)-C(14)	119.1(5)
F(13)-C(13)-C(14)	120.7(5)
C(13)-C(14)-F(14)	121.0(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.9(4)
F(14)-C(14)-C(15)	118.1(6)
C(14)-C(15)-F(15)	120.4(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.2(6)
F(15)-C(15)-C(16)	120.4(6)
C(11)-C(16)-C(15)	122.0(5)
C(11)-C(16)-F(16)	120.3(4)
C(15)-C(16)-F(16)	117.7(6)

Os-S(2)-C(21)	107.0(1)
S(2)-C(21)-C(22)	121.2(5)
S(2)-C(21)-C(26)	122.8(4)
C(22)-C(21)-C(26)	116.0(5)
C(21)-C(22)-F(22)	118.9(5)
C(21)-C(22)-C(23)	122.7(7)
F(22)-C(22)-C(23)	118.3(6)
C(22)-C(23)-F(23)	119.0(8)
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(7)
F(23)-C(23)-C(24)	121.2(7)
C(23)-C(24)-F(24)	120.8(7)
C(23)-C(24)-C(25)	120.1(6)
F(24)-C(24)-C(25)	119.0(8)
C(24)-C(25)-F(25)	120.3(6)
C(24)-C(25)-C(26)	120.6(7)
F(25)-C(25)-C(26)	119.1(7)
C(21)-C(26)-C(25)	120.8(6)
C(21)-C(26)-F(26)	119.2(5)
C(25)-C(26)-F(26)	120.0(7)

c) En los ligantes dimetilfenilfosfina:

P(3) - C(31)	1.803(8)	P(4) - C(41)	1.818(5)
P(3) - C(37)	1.834(6)	P(4) - C(47)	1.822(6)
P(3) - C(38)	1.827(5)	P(4) - C(48)	1.815(5)
C(31) - C(32)	1.286(13)	C(41) - C(42)	1.391(6)
C(31) - C(36)	1.291(11)	C(41) - C(46)	1.376(8)
C(32) - C(33)	1.410(40)	C(42) - C(43)	1.402(12)
C(33) - C(34)	1.279(30)	C(43) - C(44)	1.342(14)
C(34) - C(35)	1.265(25)	C(44) - C(45)	1.355(10)
C(35) - C(36)	1.394(23)	C(45) - C(46)	1.387(11)
Os-P(3)-C(31)	113.2(2)	Os-P(4)-C(41)	121.6(2)
Os-P(3)-C(37)	117.6(2)	Os-P(4)-C(47)	106.9(2)
C(31)-P(3)-C(37)	102.3(3)	C(41)-P(4)-C(47)	103.4(3)
Os-P(3)-C(38)	116.4(2)	Os-P(4)-C(48)	116.8(3)
C(31)-P(3)-C(38)	103.0(3)	C(41)-P(4)-C(48)	104.5(2)
C(37)-P(3)-C(38)	102.3(3)	C(47)-P(4)-C(48)	101.0(3)
P(3)-C(31)-C(32)	124.2(10)	P(4)-C(41)-C(42)	121.1(5)
P(3)-C(31)-C(36)	120.6(7)	P(4)-C(41)-C(46)	120.5(3)
C(32)-C(31)-C(36)	115.1(12)	C(42)-C(41)-C(46)	118.4(6)
C(31)-C(32)-C(33)	121.2(14)	C(41)-C(42)-C(43)	118.6(7)
C(32)-C(33)-C(34)	122.8(17)	C(42)-C(43)-C(44)	121.0(7)
C(33)-C(34)-C(35)	115.0(23)	C(43)-C(44)-C(45)	121.6(9)
C(34)-C(35)-C(36)	122.9(14)	C(44)-C(45)-C(46)	118.3(8)
C(31)-C(36)-C(35)	122.4(10)	C(41)-C(46)-C(45)	122.0(5)

d) En el ligante benzoato:

O(51) - C(50)	1.271(6)	O(52) - C(50)	1.270(5)
C(50) - C(51)	1.473(5)	C(51) - C(52)	1.383(7)
C(51) - C(56)	1.386(8)	C(52) - C(53)	1.403(7)
C(53) - C(54)	1.365(11)	C(54) - C(55)	1.357(11)
C(55) - C(56)	1.387(7)		
Os-O(51)-C(50)	92.1(2)	Os-O(52)-C(50)	90.5(3)
O(51)-C(50)-O(52)	117.7(3)	O(51)-C(50)-C(51)	121.3(4)
O(52)-C(50)-C(51)	121.0(4)	C(50)-C(51)-C(52)	119.1(5)
C(50)-C(51)-C(56)	120.4(4)	C(52)-C(51)-C(56)	120.5(4)
C(51)-C(52)-C(53)	118.7(6)	C(52)-C(53)-C(54)	120.5(6)
C(53)-C(54)-C(55)	120.2(6)	C(54)-C(55)-C(56)	121.1(7)
C(51)-C(56)-C(55)	119.0(6)		

Es probable que esta diferencia en la distribución de ligandos en el plano octaédrico ecuatorial, para los compuestos en cuestión, fig. 11.36, pueda ser atribuida, en cierta medida, al hecho de que en los casos (a) y (c), el grupo carboxilato es arílico, ya que el impedimento estérico entre los grupos sustituyentes de las fosfinas y el grupo carboxilato, es menor cuando estos grupos se encuentran en el plano ecuatorial que cuando las dos fosfinas se encuentran en las posiciones axiales. En cambio en el caso (b), donde el R del grupo carboxilato es metilo, al ser éste un grupo más pequeño que el grupo fenilo, es factible entonces que las dos fosfinas se ubiquen en las posiciones axiales.

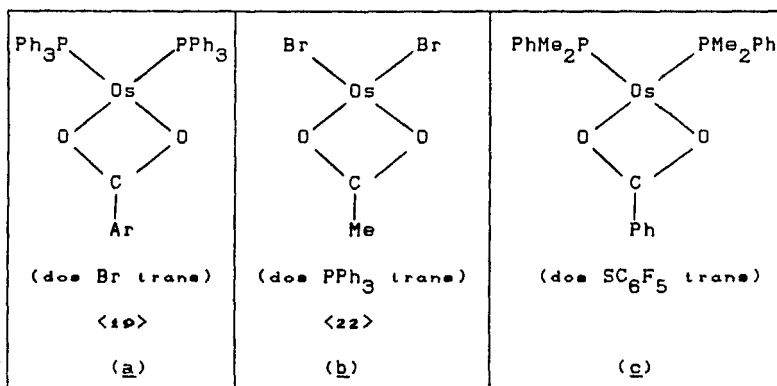


fig. 11.36 Representación del plano ecuatorial de los compuestos octaédricos: $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CAR})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Por otra parte, volviendo concretamente a las características de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, (tabla II.15), el enlace del grupo benzoato al átomo de osmio, es ligeramente asimétrico, con distancias de enlace Os-O(51) y Os-O(52) de 2.167(2) y 2.201(3) respectivamente (asimetría semejante a la del enlace del grupo acetato a el átomo de osmio en el compuesto $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)]$). En cambio, las distancias de enlace Os-P(3) y Os-P(4), diametralmente opuestas a las anteriores, 2.293(1) y 2.300(1) respectivamente, tienen una diferencia mucho menor entre sí.

Los dos ligantes pentafluorotiofenolato (SC_6F_5^-) que residen a uno y otro lado del plano ecuatorial, exhiben un ángulo de enlace S(1)-Os-S(2) de $174.7(1)^\circ$ y como se puede apreciar en la fig. II.35, sus anillos se encuentran semiparalelos entre sí, y con el anillo del grupo benzoato.

Particularmente, en los ligantes tiolato (SC_6F_5^-), los ángulos de enlace Os-S(1)-C(11) de $107.6(1)^\circ$ y Os-S(2)-C(21) de $107.0(1)^\circ$, indican una hibridación sp^3 para el átomo de azufre. Mientras que los ángulos, S(1)-C(11)-C(16) de $122.2(3)^\circ$, S(1)-C(11)-C(12) de $121.6(4)^\circ$ y los otros ángulos involucrados, concuerdan

con una hibridación sp^2 de los átomos de carbono del ligante $SC_8F_5^-$.

Por lo que respecta a las fosfinas, los átomos de fósforo presentan una distribución tetraédrica distorsionada, como se observa de los datos de la tabla II.15.

En relación con el ligante benzoato, las distancias O(51)-C(50) y O(52)-C(50) de 1.271(6) y 1.270(5), tienen una diferencia muy pequeña. Respecto a los átomos de carbono del grupo benzoato, los ángulos en cuestión, indican que tienen una hibridación sp^2 . Por último, el ángulo de enlace O-C-O de $117.7(3)^\circ$ concuerda bien para un grupo carboxilato quelato (e2), (este ángulo es casi igual al ángulo correspondiente en $[OsBr_2(O_2CMe)(PPh_3)_2]$, el cual es de $117(1)^\circ$).

Por último, en relación con el párrafo final de la sección 11.3.1, cabe comentar que este estudio de difracción de rayos X, permitió discernir en forma inequívoca, entre un grupo benzoato *quelato* y uno *punte*, en el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$; siendo redundante decir que se trata del primer caso. Con esta prueba, dadas las características semejantes del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y además el comportamiento similar de los ligantes SC_6F_5^- y $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$, se propone que la estructura del compuesto (8) sea análoga a la del compuesto (7), en el estado sólido cuando menos, (fig. 11.37).

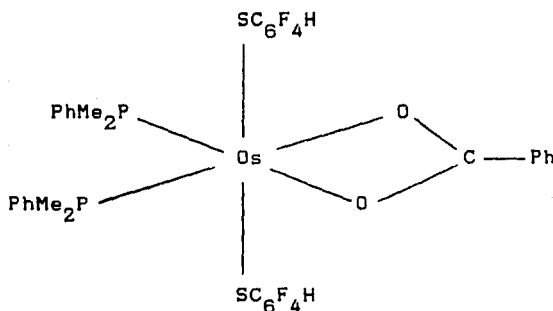
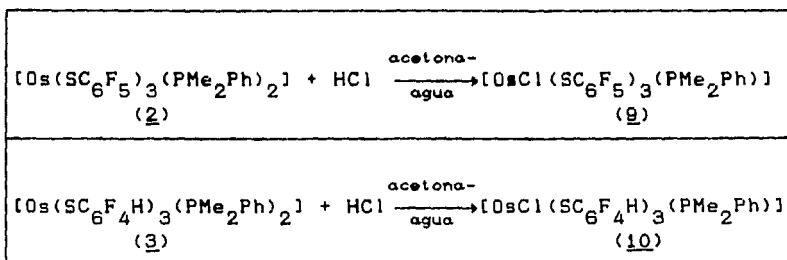


fig. 11.37 Estructura propuesta para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$... (8) en el estado sólido.

11.4 REACCIONES DE $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ Y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ FRENTE A HCl.

11.4.1 Resultados generales

Se llevaron a cabo dos reacciones más, también con los productos (2) y (3), ahora frente al HCl, éstas se ilustran en el esquema 11.3.



Esquema 11.3

Estas reacciones se realizaron también en condiciones aeróbicas y se obtuvieron en ambos casos, productos verde-amarillos que fueron recristalizados de etanol.

La tabla 11.16 muestra los resultados del análisis elemental y los puntos de fusión para los productos de

reacción (9) y (10), observándose que los dos compuestos corresponden al mismo tipo de formulación.

Compuesto	p. f. * (°C)	Análisis elemental	
		%C exp(teór)	%H exp(teór)
$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (9)	179-182	32.0(32.5)	1.1(1.15)
$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (10)	231-233	34.4(34.4)	1.6(1.56)

* descomposición.

Tabla II.16 Datos de análisis elemental y puntos de fusión para $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})] \dots$ (9) y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})] \dots$ (10)

Por otra parte, de los espectros de I. R. de estos productos, (9) y (10), figuras II.38 y II.39, se resumen los resultados presentados en la tabla II.17.

Los compuestos (9) y (10) presentan las bandas de absorción en el I. R. correspondientes a los ligantes SC_6F_5^- y $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$, respectivamente y ambos compuestos presentan las absorciones correspondientes del ligante PMe_2Ph .

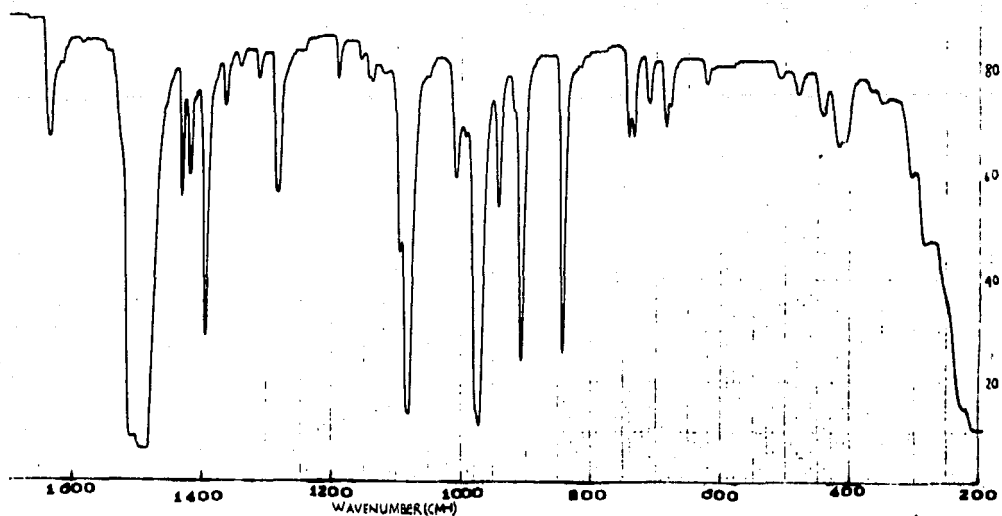


fig. II.38 Espectro de I. R. del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$
(en pastilla de KBr)

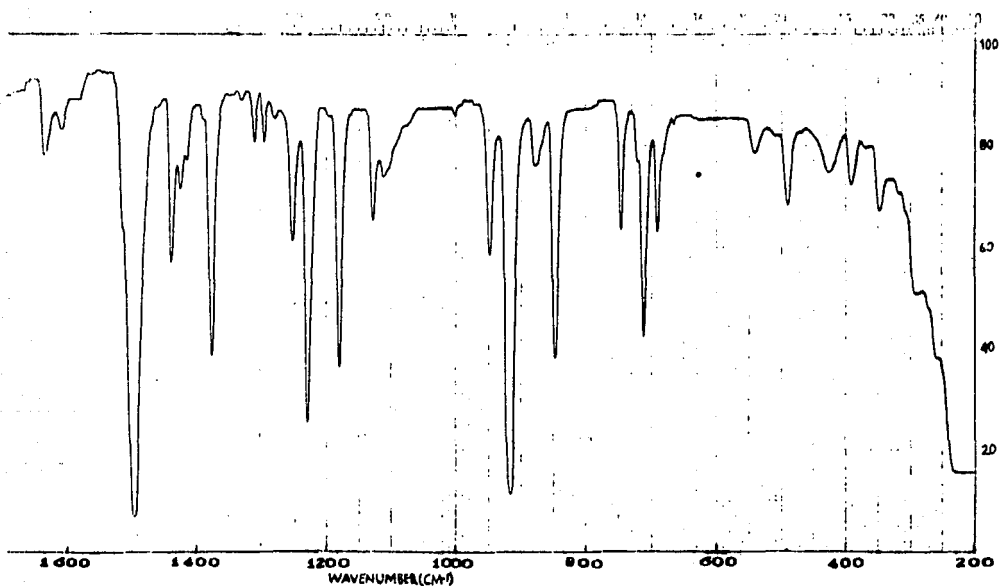
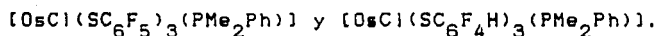


fig. II.39 Espectro de I. R. del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$
(en pastilla de KBr)

Compuesto	$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (9)	$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (10)
$\bar{\nu}(\text{SR})$	1510, 1490, 970, 845	1492, 1250, 1230, 1180
$\bar{\nu}(\text{PMe}_2\text{Ph})$	1310, 1285, 940, 740, 480	1310, 1295, 950, 745, 490

Tabla II.17 Datos de I. R. para los compuestos $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ Obtenidos en pastilla de KBr.

11.4.2 Otros estudios para los compuestos



Por otra parte, para los productos (9) y (10) se obtuvieron también espectros de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F , y la información obtenida se ilustra en la tabla 11.18. En las figuras 11.40, 11.41 y 11.42 aparecen los espectros de RMN de ^1H , ^{31}P y ^{19}F para el producto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$.

Compuesto	RMN ^1H (ref. SiMe_4)	RMN ^{31}P (ref. $\text{P}(\text{OMe})_3$)	RMN ^{19}F (ref. CFCl_3)
$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (9)	7.80 (m) 2.53 (d)	-170.3 (s)	-131.4 (sa) -151.0 (t) -162.7 (sa)
$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (10)	7.79 (m) 7.04 (sa) 2.52 (d)	-170.6 (s)	-151.4 (sa) -159.6 (sa)

Tabla 11.18 Datos de RMN para los compuestos

$[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$
(en disolución de CDCl_3), a temp. ambiente.

m-multiplete, d-dobleto, s-singulete,
sa-singulete ancho, t-triplete.

M-4-V..Expansion

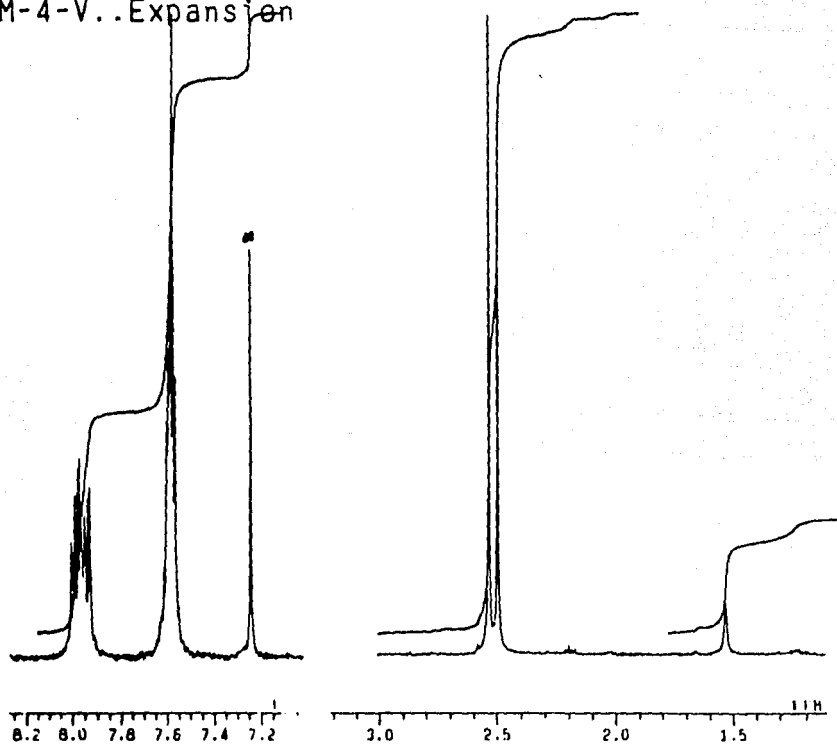


fig. 11.40 Espectro de RMN ^1H de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ en disolución de CDCl_3 , a temperatura ambiente

R.L.R..31P..(M-4-V)

09-MAY-89 15:20:57

DFILE 31P

MENUF E

OBNUC 31P

OBFIN 5700.0 Hz

POINT 32768

FREQU 44642.9 Hz

SCANS 47

RGAIN 18

PW1 5.0 us

ACQTH 0.167 sec

PD 1.633 sec

TEMP. 20.0 c

SLVNT CDCL3

BF 2.01 Hz

LKLEV 255

LGAIN 26

NGAIN 9

XE 3662.1090 Hz

XS 18702.9100 Hz

129

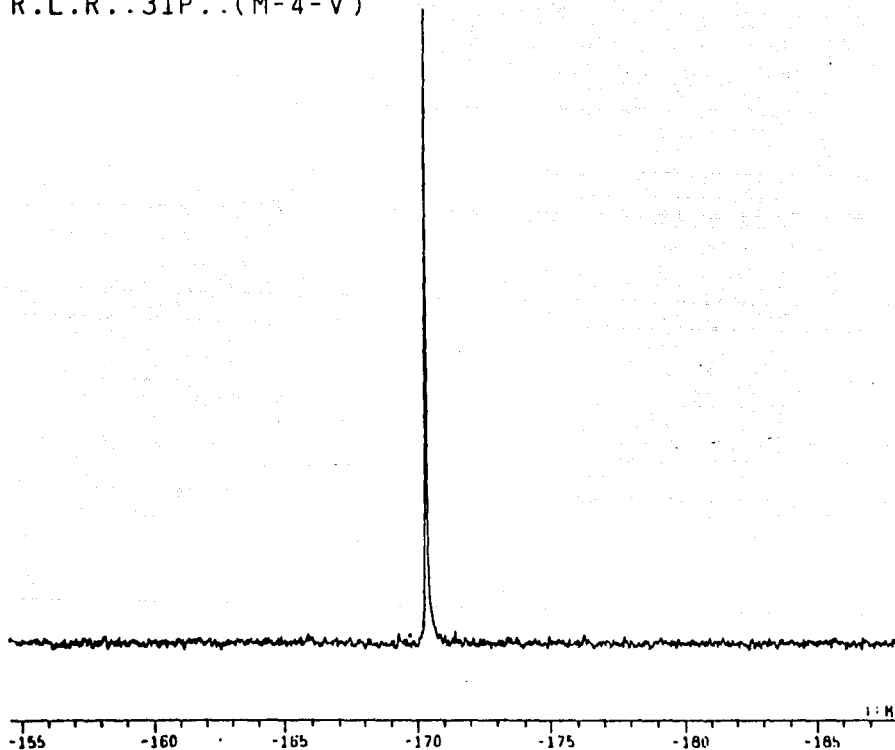


fig. 11.41 Espectro de RMN ^{31}P de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ en disolución de CDCl_3 , a temperatura ambiente

R.L.R..19F..(M-4-V)

130

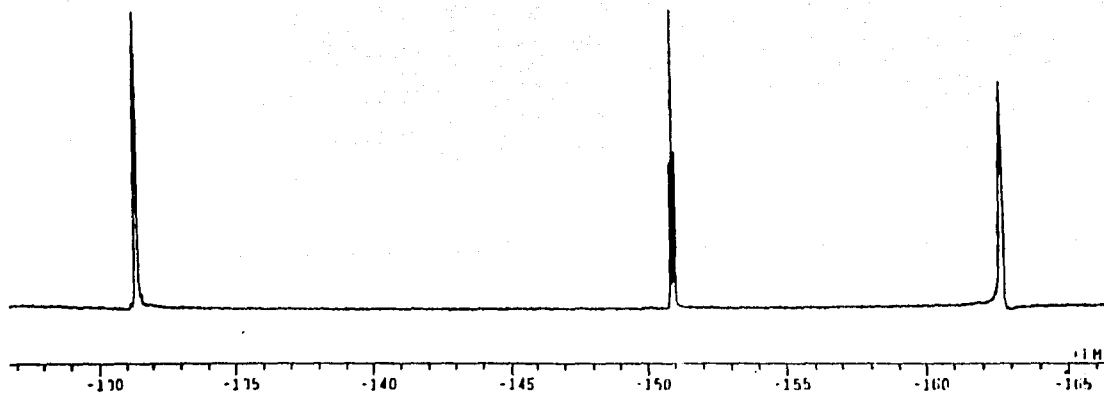
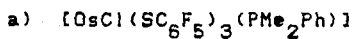
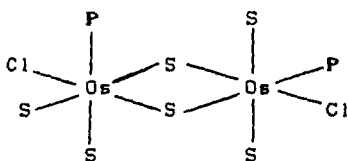


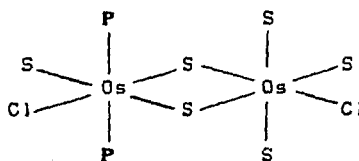
fig. 11.42 Espectro de RMN ^{19}F de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$
en disolución de CDCl_3 , a temperatura ambiente



Respecto al estudio de RMN^1H del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$... (9), la señal del doblete asignado a los protones metílicos, en 2.6 ppm, no puede brindar mucha información, ya que, en un compuesto monomérico con esta composición, una sola fosfina, en cualquier posición, daría una señal de doblete (por el acoplamiento de los protones metílicos a un solo átomo de fósforo), no obstante, si éste fuera el caso (un monómero), es halagador comprobar la aparición de este doblete así como la del multiplete y sus integraciones relativas acordes con la fosfina en cuestión. Además de que con este resultado, se pueden descartar por lo menos algunas posibilidades diméricas, como las siguientes: (donde $\text{S}=\text{SC}_6\text{F}_5^-$ y $\text{P}=\text{PMe}_2\text{Ph}$)



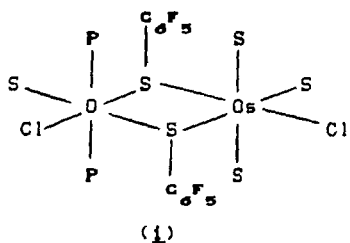
(a)



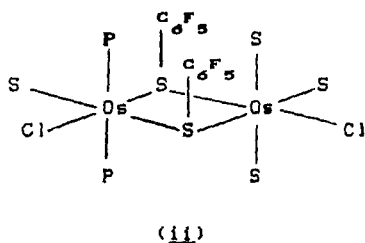
(b)

y todos aquellos dímeros con fosfinas no equivalentes, como en (a), (caso en que se esperarían dos dobletes en la

RMN ^1H), o como en (b), aquellos dímeros con fosfinas mutuamente *trans* (donde se esperaría uno o dos triplettes según se trate por ejemplo, de una distribución estérica del tipo (i) o del tipo (ii) respectivamente, las cuales ilustran explícitamente la ubicación espacial de los grupos SC_6F_5^- puentes).



grupos SC_6F_5^- puente,
anti



grupos SC_6F_5^- puente,
syn

Algo análogo es comentable para los resultados de RMN ^{31}P , donde la observación de un solo singulete sugiere la presencia de un solo tipo de fosfina, hecho esperado si se piensa en un compuesto monomérico. Adicionalmente, con este resultado, se pueden de nuevo descartar posibles dímeros, como del tipo (a) ya mencionado, (donde se esperarían dos singuletes en el espectro de RMN ^{31}P) o del tipo (b) también mencionado (en el que se esperarían un singulete o dos dobletes, respectivamente para el caso (i) y (ii))

Por otra parte, el espectro de RMN ^{19}F , muestra un solo conjunto de tres señales muy finas, como puede ser visto en la fig. 11.42, asignables a los flúores *orto*, *para* y *meta* de menor a mayor campo respectivamente, lo cual hace pensar en tres grupos SC_6F_5^- mutuamente equivalentes, caso que no se presenta en ningún dímero con la estequiometría de este compuesto, y que por otra parte, en los monómeros, sólo se da en una bipirámide trigonal con los tres grupos SC_6F_5^- en posiciones *ecuatoriales*.

Por lo anterior, se propone que el compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})] \dots (9)$, tiene la estructura mostrada en la figura 11.43, por lo menos en disolución a temperatura ambiente.

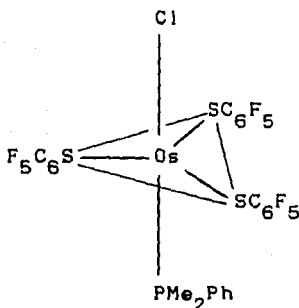
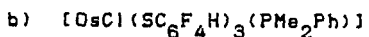


fig. 11.43 Estructura propuesta para el compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})] \dots (9)$, en disolución a temperatura ambiente.

En la sección II.4.3 se presentará la estructura cristalina encontrada por difracción de rayos X, para este compuesto.



El espectro de RMN ^1H del compuesto (10), $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, es muy similar al correspondiente para el compuesto (9), y respecto a este último, los desplazamientos químicos de (10), varían sólo ligeramente, tanto para el doblete como para el múltiplete (ver tabla II.18), los cuales son asignados respectivamente a los protones metílicos y fenílicos de la PMe_2Ph ; por tanto, una discusión análoga a la realizada para la RMN ^1H del compuesto (9) es aplicable también al compuesto (10).

Sin embargo, adicionalmente en el espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$... (10), aparece un solo singulete ancho en la zona aromática, a más alto campo que los protones fenílicos de la PMe_2Ph ; este singulete ancho, centrado en 7.0 ppm, es asignado a los hidrógenos de los grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$, y sugiere que estos grupos son mutuamente equivalentes; por tanto, con base en lo concluído para el compuesto (9), ya desde el estudio de RMN ^1H del com-

puesto (10), se puede apoyar una asignación estructural de éste, análoga a la del compuesto (9).

Respecto al singlete observado en el espectro de RMN ^{31}P del compuesto (10), tabla II.18, permite apoyar de nuevo la analogía estructural del compuesto (10) con el compuesto (9).

Por último, la observación de un solo conjunto de dos señales, asignadas a los flúores *orto* y *meta* de grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ equivalentes, también sugiere una estructura de bipirámide trigonal con tres grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ ecuatoriales, en base a la discusión realizada de la RMN ^{19}F para (9).

Por tanto, para el compuesto, $[\text{OscI}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, los datos de resonancia magnética nuclear, llevan a proponer el mismo tipo de estructura que fue propuesto para el compuesto (9), en disolución y a temperatura ambiente por lo menos, como se ve en la figura II.44.

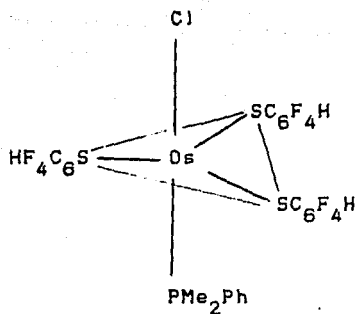
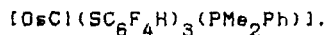


fig. 11.44 Estructura propuesta para el compuesto (10),
 $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, en disolución a temp.
 ambiente

II.4.3 Estructura de rayos X del compuesto



La estructura del cristal consiste de un empacamiento de moléculas monoméricas "discretas".

Las distancias y ángulos de enlace se encuentran en la tabla II.19.

Puede observarse en la figura II.45 que el átomo de osmio se encuentra en el centro de un arreglo atómico de bipirámide trigonal, con tres ligantes SC_6F_5^- en las posiciones *ecuatoriales*; y en las posiciones *axiales*, mutuamente *trans*, se encuentran un ligante Cl^- y un ligante PMe_2Ph . Esta observación concuerda con los tres ángulos de enlace Cl-Os-S de 92.6° , 94.2° y 94.0° , y también con los tres ángulos de enlace P-Os-S de 87.6° , 85.9° y 85.7° . De estos datos se deduce que los tres átomos de azufre se encuentran ligeramente fuera del plano ecuatorial ideal que contiene al átomo de osmio, desviados hacia la posición axial de la fosfina, mientras que los anillos " C_6F_5 ", al contrario, se encuentran desviados hacia el átomo de cloro.

Por otra parte, en los ligantes tiolato (SC_6F_5^-), los átomos de azufre se encuentran en un arreglo que sugiere una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 para dichos

Tabla 11.19 Dimensiones de enlace de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$. Las longitudes están en Angstroms y los ángulos en grados. Las desviaciones estándar están entre paréntesis. Los ángulos alrededor del átomo de osmio tienen desviaciones estándar menores de 0.05 grados.

a) En la esfera de coordinación del átomo de osmio:

Os - Cl(1)	2.408(1)	Os - S(3)	2.196(1)
Os - F(2)	2.339(1)	Os - S(4)	2.195(1)
Os - S(5)	2.201(1)		
Cl(1)-Os-F(2)	179.7	F(2)-Os-S(4)	85.9
Cl(1)-Os-S(3)	92.6	F(2)-Os-S(5)	85.7
Cl(1)-Os-S(4)	94.2	S(3)-Os-S(4)	118.1
Cl(1)-Os-S(5)	94.0	S(3)-Os-S(5)	122.0
F(2)-Os-S(3)	87.6	S(4)-Os-S(5)	118.7

b) En el ligante dimetilfenilfosfina:

P(2) - C(21)	1.822(3)	C(22) - C(23)	1.376(5)
P(2) - C(27)	1.818(4)	C(23) - C(24)	1.389(6)
P(2) - C(28)	1.814(4)	C(24) - C(25)	1.366(6)
C(21) - C(22)	1.389(5)	C(25) - C(26)	1.368(6)
C(21) - C(26)	1.399(4)		
Os-P(2)-C(21)	117.1(1)	F(2)-C(21)-C(26)	120.2(3)
Os-P(2)-C(27)	112.7(1)	C(22)-C(21)-C(26)	118.3(3)
Os-P(2)-C(28)	112.5(1)	C(21)-C(22)-C(23)	120.8(3)
C(21)-P(2)-C(27)	104.3(2)	C(22)-C(23)-C(24)	119.4(4)
C(21)-P(2)-C(28)	105.3(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.5(4)
C(27)-P(2)-C(28)	103.7(2)	C(24)-C(25)-C(26)	120.1(3)
P(2)-C(21)-C(22)	121.4(2)	C(21)-C(26)-C(25)	120.8(3)

(c) En los ligantes pentafluorotiofenolato:

B(3) - C(31)	1.776(3)	C(31) - C(32)	1.383(4)
C(31) - C(36)	1.377(4)	C(32) - F(32)	1.331(4)
C(32) - C(33)	1.379(5)	C(33) - F(33)	1.330(5)
C(33) - C(34)	1.372(6)	C(34) - F(34)	1.340(4)
C(34) - C(35)	1.357(5)	C(35) - F(35)	1.341(4)
C(35) - C(36)	1.372(4)	C(36) - F(36)	1.330(4)
B(4) - C(41)	1.768(3)	C(41) - C(42)	1.374(5)
C(41) - C(46)	1.380(4)	C(42) - F(42)	1.340(4)
C(42) - C(43)	1.393(6)	C(43) - F(43)	1.346(5)
C(43) - C(44)	1.355(6)	C(44) - F(44)	1.340(5)
C(44) - C(45)	1.359(6)	C(45) - F(45)	1.336(4)
C(45) - C(46)	1.379(5)	C(46) - F(46)	1.324(4)
B(5) - C(51)	1.772(3)	C(51) - C(52)	1.385(4)
C(51) - C(56)	1.366(4)	C(52) - F(52)	1.337(4)
C(52) - C(53)	1.371(5)	C(53) - F(53)	1.337(4)
C(53) - C(54)	1.371(5)	C(54) - F(54)	1.344(4)
C(54) - C(55)	1.353(6)	C(55) - F(55)	1.344(4)
C(55) - C(56)	1.378(4)	C(56) - F(56)	1.342(4)
O _s -S(3)-C(31)	114.4(1)	B(3)-C(31)-C(36)	122.0(2)
B(3)-C(31)-C(32)	120.2(2)	C(31)-C(32)-F(32)	120.1(3)
C(32)-C(31)-C(36)	117.3(3)	F(32)-C(32)-C(33)	118.3(3)
C(31)-C(32)-C(33)	121.5(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.3(3)
C(32)-C(33)-F(33)	119.5(4)	C(33)-C(34)-F(34)	119.8(4)
F(33)-C(33)-C(34)	121.2(3)	F(34)-C(34)-C(35)	120.1(4)
C(33)-C(34)-C(35)	120.1(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.2(3)
C(34)-C(35)-F(35)	119.7(3)	C(31)-C(36)-C(35)	121.5(3)
F(35)-C(35)-C(36)	120.0(3)	C(35)-C(36)-F(36)	118.0(3)
C(31)-C(36)-F(36)	120.5(3)		
O _s -S(4)-C(41)	113.4(1)	B(4)-C(41)-C(46)	122.3(3)
B(4)-C(41)-C(42)	120.1(3)	C(41)-C(42)-F(42)	120.2(3)
C(42)-C(41)-C(46)	117.3(3)	F(42)-C(42)-C(43)	118.6(3)
C(41)-C(42)-C(43)	121.2(3)	C(42)-C(43)-C(44)	119.8(4)
C(42)-C(43)-F(43)	119.5(3)	C(43)-C(44)-F(44)	119.3(4)
F(43)-C(43)-C(44)	120.7(4)	F(44)-C(44)-C(45)	120.4(4)
C(43)-C(44)-C(45)	120.3(4)	C(44)-C(45)-C(46)	119.8(3)
C(44)-C(45)-F(45)	120.1(3)	C(41)-C(46)-C(45)	121.6(3)
F(45)-C(45)-C(46)	120.1(3)	C(45)-C(46)-F(46)	117.5(3)
C(41)-C(46)-F(46)	120.9(3)		
O _s -S(5)-C(51)	112.9(1)	B(5)-C(51)-C(56)	122.1(2)
B(5)-C(51)-C(52)	119.8(2)	C(51)-C(52)-F(52)	120.6(3)
C(52)-C(51)-C(56)	117.9(3)	F(52)-C(52)-C(53)	118.4(3)
C(51)-C(52)-C(53)	121.0(3)	C(52)-C(53)-C(54)	119.4(3)
C(52)-C(53)-F(53)	120.7(3)	C(53)-C(54)-F(54)	119.8(4)
F(53)-C(53)-C(54)	119.9(3)	F(54)-C(54)-C(55)	119.5(4)
C(53)-C(54)-C(55)	120.8(3)	C(54)-C(55)-C(56)	119.4(3)
C(54)-C(55)-F(55)	120.7(3)	C(51)-C(56)-C(55)	121.6(3)
F(55)-C(55)-C(56)	119.9(3)	C(55)-C(56)-F(56)	119.0(3)
C(51)-C(56)-F(56)	119.3(3)		

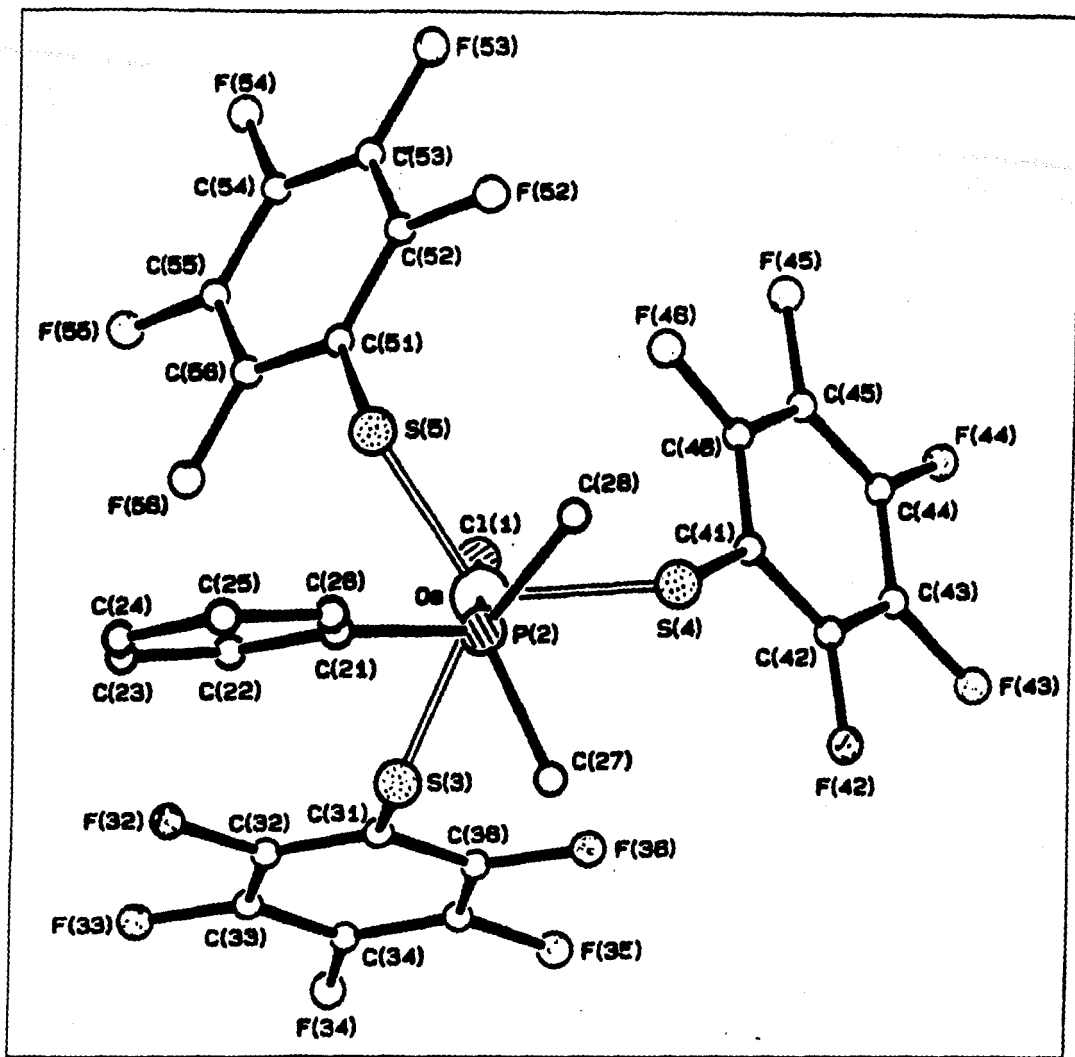


fig. 11.45 Estructura cristalina de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

átomos, ya que los ángulos de enlace Os-S(3)-C(31), Os-S(4)-C(41) y Os-S(5)-C(51) son de $114.4(1)^\circ$, $113.4(1)^\circ$ y $112.9(1)^\circ$ respectivamente. Respecto a los átomos de carbono en este ligante, los ángulos de enlace involucrados, concuerdan con hibridaciones sp^2 .

En la fosfina, el átomo de fósforo presenta un arreglo tetraédrico un tanto distorsionado, como se deduce de los datos de la tabla II.19.(b).

Cabe hacer mención de que la distribución de ligantes, es análoga a la encontrada también en estudios de difracción de rayos X, para el compuesto de rutenio (IV), $[\text{Ru}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{MeCN})]$, y que con los parámetros de celda unitaria también se fundamentó para $[\text{Os}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{MeCN})]$, (ver capítulo I, pág.24, fig.1.5). La analogía reside en la estructura de bipirámide triangular con tres grupos tiolato en posiciones *ecuatoriales* que presentan estos compuestos.

Las distancias Os-S, de 2.201(1), 2.196(1) y 2.195(1) en el compuesto aquí estudiado, $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, en el que los tres grupos

SC_6F_5^- son *ecuatoriales*, son considerablemente menores que las distancias Os-S cuando los grupos SC_6F_5^- son mutuamente *trans*, tanto en el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con distancias Os-S de 2.329(1) y 2.335(1), como en el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ <41,42> con distancia promedio Os-S de 2.477(1).

Una diferencia más grande aún se presenta entre la distancia promedio Os-S del compuesto aquí estudiado, 2.197 y la distancia Os-S de 2.507(1) en el compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ en el cual el grupo SC_6F_5^- es *trans* a una molécula de PMe_2Ph <39,79>.

En relación con esto, aunque el marco de comparación no es el mismo, en el compuesto de rutenio (IV) con grupos tiolato, $[\text{Ru}(\text{SC}_{10}\text{H}_{13})_4(\text{MeCN})]$, antes mencionado, se encuentra también que las distancias Ru-S_{ec} son considerablemente menores que la distancia Ru-S_{ax} , donde el S_{ax} tiene *trans* un grupo acetonitrilo (MeCN).

CAPITULO III CONCLUSIONES

Respecto a los resultados de las reacciones del

Esquema 11.1:

- 1) La reacción con HSC_6F_5 produjo dos nuevos compuestos, de osmio (II) y osmio (III), resultando enlazados en ambos, tanto el grupo tiolato como la fosfina:
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] \dots (1)$, para el que es fundamentada una estructura de pirámide cuadrada con grupos tiolato mutuamente *trans*.
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \dots (2)$, para el que se propone una estructura de pirámide cuadrada con fosfinas mutuamente *cis* en la base.

- 2) La reacción con $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$ condujo a la formación de dos nuevos productos de osmio (III) y osmio (IV), resultando también en estos casos, enlazados tanto el grupo tiolato como la fosfina:
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \dots (3)$, análogo del compuesto (2).
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})] \dots (4)$, el cual fue considerado como una mezcla de isómeros.

- 3) Con respecto a las reacciones con los tioles alquílicos, se obtuvieron: $[\text{Os}(\text{SCF}_3)_x]_y \dots (5)$ y

$[\text{Os}(\text{SCH}_3)_x\text{y}] \dots (6)$, por lo que se concluye que el patrón de reacción es diferente, llevando a la formación de especies poliméricas insolubles y de altos puntos de fusión.

- 4) Respecto a los cuatro productos que contienen a la vez grupos tiolato y fosfina, todos son potencialmente insaturados.

- 5) Por lo anterior, estos productos presentan la posibilidad de tener interacciones agósticas Os-H-C o bien Os-F-C.

- 6) En caso de no presentarse estas interacciones, cuando menos sí es probable que se encuentre bloqueada una sexta posición de coordinación, principalmente en los compuestos (1), (2), (3) y el isómero (c) del producto (4), para los que se proponen estructuras de pirámide cuadrada.

- 7) Se concluye también con base en los antecedentes y con la experiencia de este trabajo, que es el tamaño de los ligantes el que causa la pentacoordinación.

Respecto a los resultados de las reacciones del

Esquema 11.2:

- 8) Al reaccionar los compuestos (2) y (3) frente al PhCOOH, en ambos casos ocurrió la sustitución de un grupo tiolato SR^- por el grupo benzoato $PhCOO^-$, alcanzándose la hexacoordinación en los compuestos formados:
- $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2] \dots (7)$ y
 $[Os(SC_6F_4H)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2] \dots (8)$
- 9) La estructura de rayos X del compuesto $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2]$, mostró la hexacoordinación del átomo de osmio con el grupo benzoato *quelato* y *trans* a éste dos ligantes PMe_2Ph , además de dos grupos $SC_6F_5^-$ *trans* entre sí.
- 10) Se propuso y fundamentó una estructura análoga para $[Os(SC_6F_4H)_2(O_2CPh)(PMe_2Ph)_2]$.

Respecto a los resultados de las reacciones del

Esquema 11.3:

- 11) En las reacciones de los compuestos (2) y (3) frente al HCl, ocurrió la sustitución de un ligante PMe_2Ph

por un ligante Cl^- , formándose los compuestos:
 $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$,
(9) y (10), manteniéndose la pentacoordinación.

12) Los datos de **RMN** llevan a proponer, en disolución, estructuras de bipirámide trigonal con los tres grupos tiolato en las posiciones *ecuatoriales* para ambos compuestos.

13) Se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos X de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, el cual muestra una estructura de bipirámide trigonal con los tres grupos SC_6F_5^- en las posiciones *ecuatoriales*.

14) Al concordar, los datos de **RMN** con la estereoquímica de estado sólido mostrada por difracción de rayos X para (9), se concluye que estos compuestos presentan la misma estructura en disolución y en estado sólido.

Por otra parte, en vista de los resultados de este trabajo, se abre una gama de posibilidades que sería interesante explorar, entre otras:

___ Llevar a cabo un estudio sistemático de las reacciones del esquema II.1 para optimizar el rendimiento en los productos específicos.

___ Llevar a cabo estudios de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F a temperatura variable para varios de los productos obtenidos, así como también estudios de RMN ^{31}P (^1H y ^{19}F).

___ Realizar estudios para elucidar las rutas de reacción seguidas por los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ en las reacciones llevadas a cabo en este trabajo.

___ Llevar a cabo reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, frente a otros reactivos.

___ Llevar a cabo reacciones de los compuestos $[\text{OsCl}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ frente a sales de plomo de diversos tiolatos.

CAPITULO IV PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las especificaciones de los reactivos utilizados y la instrumentación empleada para la caracterización de los compuestos obtenidos. También se detallan las técnicas de preparación de dichos compuestos y se indican las características fisicoquímicas de cada uno de ellos.

IV:1 REACTIVOS

Respecto a los compuestos utilizados como reactivos, su procedencia se especifica en la siguiente tabla:

Reactivo	Procedencia
OsO_4	Merck
PMe_2Ph	Maybridge Chemical Company
HSC_6F_5	Aldrich Chemical Company
$p\text{-HSC}_6\text{F}_4\text{H}$	Aldrich Chemical Company
HSCF_3	Preparado según el método de Zack, N. R. y Shreeve, J. M. <es>
HSCH_3	Matheson
PhCOOH	Aldrich Chemical Company
HCl	J. T. Baker

Los disolventes utilizados fueron de las marcas J. T. Baker y Merck de grado analítico. En las reacciones llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, éstos fueron purificados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno justo antes de su utilización.

IV.2 INSTRUMENTACION

Los puntos de fusión fueron determinados, en el intervalo de 20 a 300°C, en un aparato Fisher-Johns, y en el intervalo de 20 a 400°C, en un aparato digital para puntos de fusión 'Electrothermal', sin calibración de los aparatos.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro de I. R. Perkin Elmer, modelo 1330, y fueron realizados en pastilla de KBr.

Las mediciones de conductividad eléctrica, se llevaron a cabo en un aparato medidor de conductividad, Modelo PC-18.

Los análisis elementales se realizaron en el Agricultural Research Council, Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton, Gran Bretaña y en el Queen College, Londres, Gran Bretaña.

Los análisis de RMN ¹H se llevaron a cabo en la Universidad de Sussex, Gran Bretaña, en el Departamento de Química Orgánica, D.E.Pg., F.Q., U.N.A.M. en instrumentos EM-390 de Varian, y en el Instituto de Química de la U.N.A.M. en un equipo Varian VXR-300-S.

Los análisis de RMN ^{31}P y RMN ^{19}F se realizaron en la Universidad de Sussex, Gran Bretaña en un espectrómetro Varian XL-100 y en el Instituto de Química de la U.N.A.M. en un equipo Varian VXR-300-S.

Todos los estudios de RMN mencionados se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en disolución de CDCl_3 con referencia a SiMe_4 ($\delta=0$), $\text{P}(\text{OMe})_3$ y H_3PO_4 ($\delta=0$), y CFCl_3 ($\delta=0$).

Las determinaciones de estructura cristalina por difracción de rayos X, se llevaron a cabo en la Universidad de Sussex, Gran Bretaña, en un difractómetro Enraf-Nonius CAD4.

El peso molecular del compuesto (2) fue determinado por osmometría, utilizando un osmómetro Hitachi-Perkin-Elmer 116, en la Universidad de Sussex, Gran Bretaña.

IV.3 PREPARACION DE LOS COMPUESTOS $[\text{Os}(\text{SR})_n(\text{PMe}_2\text{Ph})_m]$

Las siguientes reacciones fueron llevadas a cabo utilizando la técnica Schlenk en líneas dobles de vacío-nitrógeno, y bajo campana debido a la toxicidad de los reactivos empleados.

IV.3.1 Reacción con HSC_6F_5

Los compuestos, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ se obtuvieron mediante el siguiente procedimiento:

A 25 ml. de etanol, contenidos en un matraz Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno y en agitación, se agregan 0.5g (2.0 mmol) de OsD_4 , formándose una disolución ligeramente amarilla; en seguida se adicionan 1.6 ml. (12.0 mmol) de HSC_6F_5 , con lo que hay un cambio instantáneo del color de la disolución a negro. Por último se agregan 2.0 ml. (14.5 mmol) de PMe_2Ph , con lo que ocurre otro cambio del color de la mezcla de reacción a morado, observándose simultáneamente la formación de un precipitado morado. La mezcla de reacción se coloca a reflujo y se mantiene la agitación du-

rante 30 minutos, al cabo de los cuales la disolución adquiere un color guinda. La mezcla de reacción se deja enfriar y se filtra con presión de nitrógeno, aislándose un sólido cristalino morado que se lava varias veces con etanol helado y se seca a vacío. Por otra parte, la disolución del filtrado, de color café-naranja se guarda bajo atmósfera ambiente y precipita un sólido cristalino amarillo-dorado, que al cabo de 48 hrs se filtra, se lava varias veces con etanol helado y se seca a vacío.



__ color: amarillo-dorado

__ (inestable en disolución al cabo de algunas horas)

__ rendimiento: 11.3%

__ p. f.: 139 °C (desc.)

__ análisis elemental:	%C	%H
	42.8(43.1)	3.1(3.3)

__ I. R.: bandas de SC₆F₅⁻ y PMe₂Ph

__ no conductor de la corriente eléctrica en acetona

__ RMN ¹H: referencia: SiMe₄

7.63-7.13 (m)

1.82 (pd)

__ RMN ³¹P: referencia: P(OMe)₃

-170.4 (pq)

__ RMN ¹⁹F: referencia: CFCI₃

-140.6 (m)

-164.9 (t)

-165.4 (m)

[Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂]₂... (2)

___color: morado

___rendimiento: 87.2%

___p. f.: 158-160 °C (desc.)

___análisis elemental: % C % H
 36.9(38.4) 2.0(2.1)

___I. R.: bandas de SC₆F₅⁻ y PMe₂Ph

___no conductor de la corriente eléctrica en acetona

___RMN ¹H: referencia: SiMe₄
 7.76-7.50 (m)
 1.74 (d) , ²J_{PH} = 13.2 Hz

___RMN ³¹P: referencia: H₃PO₄
 -34.89 (s)

___RMN ¹⁹F: referencia: CFCl₃
 -133.00 (sa)
 -151.90 (sa)
 -160.92 (sa)

___peso molecular: 990 uma

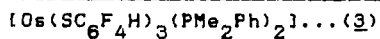
Es importante mencionar que el rendimiento del compuesto morado, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, aumenta prácticamente al 100%, sin obtenerse el compuesto amarillo-dorado, al utilizar 2 mmol de OsO_4 , 10 mmol de HSC_6F_5 y 10 mmol de PMe_2Ph sin reflujo. Procediendo a filtrar, lavar y secar el precipitado morado, después de 5 minutos desde la adición de reactivos.

IV.3.2 Reacción con p-HSC₆F₄H

En 25 ml. de etanol contenidos en un matraz Schlenk con agitación, se disuelven 2.0 mmol de OsO_4 y se adicionan 10 mmol de $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$, con lo que se observa de inmediato que la disolución ligeramente amarilla adquiere un color negro; en seguida se agregan 10 mmol de PMe_2Ph y la disolución adquiere un color morado, se continúa la agitación por 5 minutos a temperatura ambiente. Debido a que en esta reacción no se forma inmediatamente un precipitado, la disolución se concentra a vacío hasta la aparición de un polvo morado que se filtra con presión de nitrógeno, se lava con etanol helado y se seca a vacío.

La cromatografía en placa fina de este polvo morado,

muestra la presencia de un producto morado y un producto verde. La separación de estos productos se realiza a través de una columna cromatográfica de silicagel que se eluye con una mezcla hexano-acetona. La primera fracción contiene el producto morado y la segunda el producto verde. Ambas se evaporan y se secan a vacío.



___color: morado

___rendimiento: 56.1%

___p. f.: 160-164 °C (desc.)

___análisis elemental: % C % H
 37.7(40.4) 2.4(2.5)

___I. R.: bandas de $SC_6F_4H^-$ y PMe_2Ph

___no conductor de la corriente eléctrica en acetona

___RMN 1H : referencia $SiMe_4$
 7.79-7.50 (m)
 7.20 (m)
 1.75 (d) , $^2J_{PH} = 12.7$ Hz

___RMN ^{31}P : referencia H_3PO_4
 -34.99 (s)

[Os(SC₆F₄H)₄(PMe₂Ph)]... (4)

__color: verde

__rendimiento: 42.3%

__p. f.: 185-187 °C

__análisis elemental: %C %H %P
 35.6(36.5) 1.8(1.5) 2.7(2.9)

__I. R.: bandas de SC₆F₄H⁻ y PMe₂Ph

__no conductor de la corriente eléctrica en acetona

__RMN ¹H: referencia SiMe₄

ZONA METILICA:

2.59 (d) ²J_{PH} = 9.90 Hz

2.54 (d) ²J_{PH} = 10.20 Hz

2.20 (d) ²J_{PH} = 9.30 Hz

2.18

1.75 (d) ²J_{PH} = 12.7 Hz

ZONA FENILICA:

(ver tabla II.10, pág. 90)

__RMN ³¹P:

(ver tabla II.11, pág. 93)

__RMN ¹⁹F:

(ver tabla II.12, pág. 96)

IV.3.3 Reacción con HSCF₃

A una disolución de 2.0 mmol de OsO₄ en 25 ml. de THF, contenidos en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y en agitación, se burbujan 10 mmol de HSCF₃ y de inmediato, la disolución ligeramente amarilla, cambia a negra*. Se concentra a vacío hasta llegar a un semisólido aceitoso negro, éste se dispersa en una mínima cantidad de etanol helado, se filtra y se lava con etanol helado, aislándose así un polvo negro, prácticamente insoluble en los disolventes comunmente utilizados.

* En la preparación original de este producto, se agregaron en seguida 10 mmol de PMe₂Ph y ya no se observó cambio, ni aún después de agitar por 36 hrs.

[Os(SCF₃)_x]_y... (5)

___color: negro

___p. f.: >395 °C

___rendimiento: 52.3%

___I. R.: bandas de SCF₃⁻

IV.3.4 Reacción con HSCH₃

A una disolución de 2.0 mmol de OsO₄ en 25 ml. de etanol, contenida en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se le burbujean 10 mmol de HSCH₃, cambiando inmediatamente el color de la disolución a negro-café*.

El precipitado negro-café se filtra, se lava con etanol helado y finalmente se seca a vacío. El producto es prácticamente insoluble en los disolventes comunmente utilizados.

* Cuando se preparó originalmente este producto, se agregaron en seguida 10 mmol de PMe₂Ph y ya no se observó cambio, ni aún después de agitar por 36 hrs.

$[\text{Os}(\text{SCH}_3)_x]_y \dots (\text{G})$

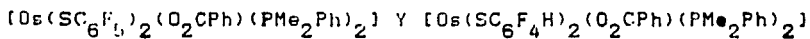
___color: negro-café

___rendimiento: 81.2%

___p. f.: >395 °C

___I. R.: bandas de SCH_3^-

IV.4 PREPARACION DE LOS COMPUESTOS



Las manipulaciones llevadas a cabo para la preparación de estos compuestos se hicieron en sistemas abiertos a la atmósfera.

IV.4.1 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a PhCOOH

Se disuelven 0.1064 g (0.1 mmol) del compuesto morado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ en 15 ml de acetona contenidos en un matraz Erlenmeyer bajo agitación y se adicionan 0.0122 g (0.1 mmol) de PhCOOH, no se aprecia un cambio inmediato, por lo cual se mantiene la agitación por 12 hrs a temperatura ambiente, al cabo de las cuales se tiene una disolución roja que se lleva a sequedad por medio de vacío. En seguida se adiciona una pequeña cantidad de etanol helado y se filtra, obteniéndose un polvo rojo que se lava con dos porciones más de etanol helado.

La mezcla del líquido de filtrado y de lavado, se lleva a sequedad para aislar una mayor cantidad de este producto.

IV.4.2 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a PhCOOH

Se disuelven 0.1010 g (0.1 mmol) del compuesto morado $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ en 15 ml de acetona contenidos en un matraz Erlenmeyer con agitación y se adicionan 0.0122g (0.1 mmol) de PhCOOH. No se aprecia un cambio inmediato, por lo que se mantiene la agitación por 12 hrs, al cabo de las cuales se tiene una disolución roja que se lleva a sequedad por medio de vacío. El sólido resultante se lava con una pequeña cantidad de etanol helado, se filtra y de este modo se aislan pequeños cristales rojos puros.

El procedimiento para aislar este producto cristalino se repite con el líquido del filtrado.

(Os(SC₆F₄H)₂(O₂CPh)(PMe₂Ph)₂)₂... (8)

___ color: rojo

___ rendimiento: 84.2%

___ p. f.: 170-171 °C (desc.)

___ análisis elemental:	%C	%H
	44.7(44.3)	3.4(3.1)

___ I. R.: bandas de SC₆F₄H⁻ y PMe₂Ph
bandas asimétrica y simétrica del grupo carboxilato, con $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim-sim}} = 70 \text{ cm}^{-1}$

___ RMN: patrón paramagnético

IV.5 PREPARACION DE LOS COMPUESTOS $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$
Y $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$

La preparación de estos compuestos se llevó a cabo en sistemas abiertos a la atmósfera.

IV.5.1 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a HCl

En un matraz Erlenmeyer, conteniendo 18 ml de acetona, se disuelven 0.1064 g (0.1 mmol) de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y se adicionan 2 ml de HCl acuoso 0.1 M. Después de 9 hrs bajo agitación a temperatura ambiente, es apreciable un cambio del color originalmente morado a guinda. Después de un total de 24 hrs, el color es ámbar. Se continúa la agitación por 24 hrs más, permaneciendo la misma apariencia en la disolución.

La acetona se evapora a vacío hasta quedar una suspensión de un polvo verde en el agua, se filtra, y se lava el sólido, primero con agua y después con pequeñas porciones de etanol helado, después de esto, la cromatografía en placa muestra un producto puro.

IV.5.2 Reacción de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_3(\text{PMo}_2\text{Ph})_2]$ frente a HCl

Esta reacción es análoga a la anterior (sección IV.5.1).

La mezcla de reacción pasa de morada a guinda y luego a ámbar, en el transcurso de 24 hrs. También en este caso se continúa la agitación por otras 24 hrs y el producto se aísla de forma análoga.

[O₅(SC₆F₄H)₃Cl(PMe₂Ph)]... (10)

___color: verde-amarillo

___rendimiento: 79.8%

___p. f.: 231-233 °C (desc.)

___análisis elemental:	%C	%H
	34.4(34.4)	1.6(1.56)

___I. R.: bandas de SC₆F₄H⁻ y PMe₂Ph

___RMN ¹H: referencia: SiMe₄
8.00-7.57 (m)
7.04 (sa)
2.52 (d) ²J_{PH} = 10.08 Hz

___RMN ³¹P: referencia: P(OMe)₃
-170.6 (s)

___RMN ¹⁹F: referencia: CFC₃
-151.4 (sa)
-159.6 (sa)

CAPITULO V BIBLIOGRAFIA

- <1> Chatt, J., Leigh, G. J., Mingos, D. M. P. and Pasko, R. J., J. Chem. Soc. (A), (1968), 2635
- <2> Chatt, J., Leigh, G. J. and Mingos, D. M. P., J. Chem. Soc. (A), (1969), 1674
- <3> Aslanov, L., Mason, R., Wheeler, A. G. and Whimp., P. O., Chem. Commun., (1970), 30
- <4> Chatt, J. and Hayter, R. G., J. Chem. Soc., (1961), 896
- <5> Vaska, L., Chem. Ind. (London), (1961), 1402
- <6> Hoffman, P. R. and Caulton, K. G., J. Am. Chem. Soc., (1975), 97(15), 4221
- <7> La Placa, S. J. and Ibers, J. A., Inorg. Chem., (1965), 4, 778
- <8> Chakravarty, A. R., Cotton, F. A. and Tocher, D. A., Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., (1985), C41(5), 698

- <9> Coombe, V. T., Heath, G. A., Stephenson, T. A.,
Whitelock, J. D. and Yellowless, L. J., J. C. S. Dalton Trans., (1985), 5, 947
- <10> Chatt, J., Melville, D. P. and Richards, R. L., J. Chem. Soc. (A), (1971), 1169
- <11> Khan, M.M.T. and Ahamed, S. S., Proc. Chem. Symp., (1972), 2, 155
- <12> Alves, A. S., Moore, D. S., Andersen, R. A. and Wilkinson, G., Polyhedron, (1982), 1(1), 83
- <13> Robinson, S. D. and Uttley, M. F., J. C. S. Chem. Comm., (1972), 18, 1047
- <14> Robinson, S. D. and Uttley, M. F., J. C. S. Dalton Trans., (1973), 1912
- <15> Dobson, A., Robinson, S. D. and Uttley, M. F., J. C. S. Dalton Trans., (1975), 5, 370
- <16> Dobson, A. and Robinson, S. D., Inorg. Chem., (1977), 16, 137
- <17> Dobson, A., Moore, D. S., Robinson, S. D.,

- Hursthouse, M. B. and New, L., J. Organometal. Chem., 1979, 177(2), C₈-C₁₂
- <18> Dobson, A., Moore, D. S., Robinson, S. D., Hursthouse, M. B. and New, L., Polyhedron, (1985), 4(6), 1119
- <19> Moore, D. S. and Robinson, S. D., Inorg. Chem., (1979), 18(8), 2307
- <20> James, B. R. and Markham, L. D., Inorg. Chem., (1974), 13, 97
- <21> Cenini, S., Mantovani, A., Fusi, A. and Keubler, M., Gazz. Chim. Ital., (1975), 105, 255
- <22> Hinckley, C. C., Matusz, M., Kibala, P. A. and Robinson, P. D., Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun., (1987), C 43 (10), 1880
- <23> Massimi, M. E., "Pseudohalógenos y Electronegatividad", Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, U. N. A. M., 1983
- <24> Domenzain, G., "Síntesis de Complejos de Rh(III), Ru(III) e Ir(III) con dietilsulfuro y pentafluoro-

- tioponolato como ligantes", Tesis de Licenciatura,
Fac. de Química, U. N. A. M., (1985)
- <25> Cruz-Garritz, D., Cruz, M., Chamizo, J. A. y
Torrens, H., Rev. de la Soc. Quím de Méx., (1989),
33(1), 18
- <26> Mann, F. G. and Purdie, D., J. Chem. Soc., (1935),
1549
- <27> Busch, D. H., Jicha, D. C., Thompson, M. C.,
Wrathall, J. W. and Blinn, E., J. Am. Chem. Soc.,
(1964), 86, 3642
- <28> Nyholm, R. S., Skinner, J. F. and Stiddard, M.H.B.,
J. Chem. Soc. (A), (1968), 38
- <29> Gilbert, J. D., Rose, D. and Wilkinson, G., J.
Chem. Soc. (A), (1970), 2765
- <30> Larkworthy, L. F., Murphy, J. M. and Phillips, D.
J., Inorg. Chem., (1968), 7, 1436
- <31> Oyoshi, A., Gotzfried, F. and Beck, W., Chem.
Lett., (1980), 12, 1537

- <32> Martin, E., "Síntesis de Compuestos Homolépticos de Pt(II) y Pd(II), con Azufre como Atomo Donador", Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, U. N. A. M., (1987)
- <33> Catalá, R. M., "Influencia de los grupos SR⁻ en la Estabilización de Compuestos Carbonílicos de Rutenio (II)", Informe de trabajo para grado de Maestría, (1989)
- <34> Beck, W. and Stetter, K., Inorg. Nucl. Chem. Lett., (1966), 22, 383
- <35> Beck, W., Stetter, K.H., Tadros. S. and Schwarzahns, K. E., Chem. Ber., (1967), 100, 3944
- <36> Hayter, R. and Humiec, F., J. Inorg. Nucl. Chem., (1964), 26, 87
- <37> Woodward, P., Dahl, L. F., Abel, E. W. and Crosse, B. C., J. Am. Chem. Soc., (1965), 87, 5251
- <38> Cruz-Garritz, D., Leal, J., Richards, R. L. and Torrens, H., Transition Met. Chem., (1983), 8, 127

- <39> Cruz-Garritz, D., Gelover, S., Leal, J., Richards, R. L. and Torrens, H., J. C. S. Dalton Trans., (1988), 2393
- <40> Koch, S. A. and Millar, M., J. Am. Chem. Soc., (1983), 105, 3362
- <41> Sosa, P., "Estudio sobre las características de enlace en sistemas de Os(II), Os(III) y Os(IV) en presencia de fosfinas terciarias, $SC_6F_5^-$ y CO", Tesis de Maestría, Fac. de Química, U. N. A. M., (1988)
- <42> Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Sosa, P. and Torrens H., J. C. S. Dalton Trans., (1989), 419
- <43> Sacristán M., "Reacción de Metátesis entre tiolatos y $[OsCl_3(PMe_2Ph)_3]$. Derivados Dicarbónicos", Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, U. N. A. M., (1988)
- <44> Catalá, R. M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Sosa, P. and Torrens, H., J. C. S. Chem. Commun., (1987), 261
- <45> Catalá, R. M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes,

- D. L., Richards, R. L., Terreros, P. and Torrens, H., J. of Organometal. Chem., (1989), 359, 219
- <46> Catalá, R. M., Cruz-Garriz, D., Hills, A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Terreros, P. and Torrens, H., J. of Organometal. Chem., (1987), 328, C37
- <47> Peach, M. E., Can. J. Chem., (1968), 46, 2699
- <48> Emeléus, H. J., MacDuffie, D. E., J. Chem. Soc., (1961), 2597
- <49> Nakamoto, K., 'Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', John Wiley, New York, 1963
- <50> Deacon, G. B. and Phillips, R. J., Coord. Chem. Rev., (1980), 33, 227
- <51> Alcock, N. W., Tracy, V. M. and Waddington, T. C., J. C. S., Dalton Trans., (1976), 2243
- <52> Oldham, C., 'Comprehensive Coordination Chemistry', Pergamon Press, (1987), 2, 438
- <53> Rose, D., Gilbert, J. D., Richardson, R. P. and

- Wilkinson, G., J. Chem. Soc. (A), (1969), 2610
- <54> Mitchell, R. W., Ruddick, J. D. and Wilkinson, G.,
J. Chem. Soc. (A), (1971), 3224
- <55> Haszeldine, R. N., Lunt, R. J. and Parish, R. V.,
J. Chem. Soc. (A), (1971), 3696
- <56> Betts, S. J., Harris, A. Haszeldine, R. N. and
Parish, R. V., J. Chem. Soc. (A), (1971), 3699
- <57> Smith, S. A., Blake, D. M. and Kubota, M., Inorg.
Chem., (1972), 11, 660
- <58> Jenkins, J. M., and Shaw, B. L., Proc. Chem. Soc.,
(1963), 279
- <59> Jenkins, J. M. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc.,
(1965), 6789
- <60> Jenkins, J. M. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A),
(1966), 770
- <61> Jenkins, J. M., and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A),
(1966), 1407

- <62> Jenkins, J. M., Lupin, M. S. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A), (1966), 1787
- <63> Moss, J. R. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A), (1966), 1793
- <64> Brookes, P. R. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A), (1967), 1079
- <65> Shaw, B. L. and Smithies, A. C., J. Chem. Soc. (A), (1968), 2784
- <66> Douglas, P. G. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A), (1969), 1491
- <67> Musher, J. I. and Corey, E. J., Tetrahedron, (1962), 18, 791
- <68> Dewhirst, K. C., Keim, W. and Reilly, C. A., Inorg. Chem., (1968), 546
- <69> Chatt, J., Leigh, G. J., Mingos, D. M. P., Randall, E. W. and Shaw, D., Chem. Commun., (1968), 419
- <70> Chatt, J., Leigh, G. J. and Richards, R. L., J. Chem. Soc. (A), (1970), 2243

- <71> Chatt, J., Melville, D. P. and Richards, R. L., J. Chem. Soc. (A), (1971), 895
- <72> Maples, P. K. and Kraihanzel, C. S., Chem. Commun., (1968), 922
- <73> Jenkins, J. M., Moss, J. R. and Shaw, B. L., J. Chem. Soc. (A), (1969), 2796
- <74> Lynden-Bell, R. M., Mather, G. G. and Pidcock, A., J. C. S. Dalton Trans., (1973), 715
- <75> Harris, R. K., Can. J. Chem., (1964), 42, 2275
- <76> García, J. J., "Compuestos Bimetálicos de Rodio con Ligantes Fluoroazufrados", Tesis de Maestría, Facultad de Química, U. N. A. M. (1988)
- <77> Cooke, J., Green, M. and Stone, F. G. A., J. Chem. Soc. (A), (1968), 170
- <78> Peach, M. E. and Spinney, H. G., Can. J. Chem., (1971), 49, 644
- <79> Cruz-Garriz, D., "Síntesis de Moléculas Modelo para la Fijación de Nitrógeno", Tesis de Doctorado,

Facultad de Química, U. N. A. M., (1986)

<80> Resultados presentados en el II Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica, del 16 al 19 de mayo de 1989, en Tlaxcala , Tlax.

<81> Abraham, R. J., 'The Analysis of High Resolution NMR Spectra', Elsevier Publishing Company, (1971), 53

<82> Skapski, A. C. and Stephens, F. A., J. C. S. Dalton Trans., (1974), 390

<83> Zack, N. R. and Shreeve, J. M., Synthetic Communications, (1974), 4(4), 233