

14
2e1



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ACTIVACION DE ENLACES CARBONO-FLUOR POR MEDIO DE COMPLEJOS DE OSMIO

ESTELA MAYORAL VILLA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A

ESTELA MAYORAL VILLA



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

150125



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.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Barba Behrens Norah Yolanda

Vocal: Prof. Torrens Miquel Hugo

Secretario: Prof. Sosa Fernández Plinio Jesús

1er. Suplente: Prof. García Alejandro Juventino

2do. Suplente: Prof. Martin Arrieta Erika

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM



Asesor:

Dr. Hugo Torrens Miquel.

Sustentante:



Estela Mayoral Villa.

A las dos personas a las que les debo lo mejor que tengo:
la vida.

*L*eopoldo

4

*J*uana

A papá, por el conocimiento y cariño que me ha dado, por que siempre será el mejor hombre de mi vida.

A mamá, por enseñarme a leer y a amar, y por que sin ella, esto no hubiera sido posible.

A mis hermanos Margo y Juan por los grandes momentos que hemos construido, toda una vida. Con un cariño enorme que ni siquiera puedo expresar.

Al resto de mis hermanos: Polo, Paty, John, Leo, y a las que no conosco Margie, Cata ...

A mi nuevo hermano Alberto, y a la pequeña Teresa.

*A*gradecimientos

Deseo agradecer a quienes con su compañía y amistad hicieron de este trabajo un gran placer.

Especialmente, con gran cariño y admiración deseo agradecer a **Hugo Torrens**, por haberme enseñado y apoyado desde mi ingreso a esta facultad, haciendo de mi carrera una gran experiencia.

A **Maribel**, por su paciencia y por haber compartido además del trabajo una sincera amistad.

Con enorme cariño a **Jorge Tiburcio**, por reconciliarme con los recuerdos, y saber ser mi más incierto presente. Por la gran y singular amistad que hemos construido.

A *David*, pues sí, por aquello de que "de otra forma, las acciones se quedarían sin significado".

A **Alan**, por haberme dado la oportunidad de conocer a una persona brillante.

Con especial cariño a **Jorge el malo**, por las cosas efímeras y por aparecer otra vez en mi vida, justo ahora...

Al amor de mis amores: **Rafael**, con un enorme cariño, por ser el mejor de mis amigos, simple y sencillamente por saber ser para mí la persona más especial con quien más he compartido los buenos y malos momentos.

Y a *Dulce (Fernanda)* por que sus grandes indecisiones me han hecho harto grata la vida...

A mis mejores amigas, las de diseño **Mayra** y **Perla**, por distraerme de la química y recordarme el arte ... que es maravillosa.

A **Jorge Luis**, por su grata compañía.

A mis grandes amigos de la facultad, con especial afecto a la mas-amena: **ana lilia**, y a **VICTOR HUGO**...(por un chingo de cosas)

A **carolina**, **liliana**, **irene**, **acey**, **jose luis**, **raúl**, **emiliano**, **luis** y particularmente a ~~penche~~ por ser una persona increíble. Con especial y gran cariño a **andrés**. Al resto de la generación **anel**, **greys**, **marina**, **martín**, etc. A los demas del CINECLUB DE QUÍMICA. Y a los de la generacion 95, **Rulo** y **German**.

A mis amigos, los que no son solo químicos: **claudia**, **ingrid**, el **porras**, el **ing. fernando M. M.**, **gonzalo** y **jorge**....

A los que estuvieron y se fueron a tiempo **jorge el malo** (otra vez por las cosas pasadas) y a **OMAR**.

A los integrantes del laboratorio **209** y anexos: a **plinio** por su incomparable simpatia, al **fer** por tratarme tan especialmente, al **juve**, a la **guille**, a **chío** (por lo que hemos compartido), a **erika**, a **guillermo**, a **luis**, a **ubaldo**, al **jordi**, a **amaranta**, y a los demás chavos que andan o han andado por **ahí**, **angelica**, **ruy**, **yoya**, **placido**, **jorge B.**, etc.

Especialmente a **JORGE MORGADO**...

A la maestra **Teresita Flores de Labardini** por su apoyo al ingresar a esta facultad.

Finalmente deseo agradecer al apoyo económico recibido por ~~fundación unam~~, y al subprograma 121. Por supuesto otra vez a **Hugo Torrens** por su apoyo y por ayudarme a conocer **Inglaterra**.

Y ya...

INDICE

Introducción	1
Abreviaturas y símbolos	4
Capítulo 1. Antecedentes	5
Sección 1.1. Aplicación de los compuestos fluorados	6
Sección 1.2. Generalidades del enlace carbono-flúor y propiedades de los compuestos fluorados	7
Sección 1.3. Activación del enlace carbono-flúor	10
1.3.1. <i>Activación de enlaces C-F por medio de metales del grupo 1 y 2</i>	10
1.3.2. <i>Activación de enlaces C-F por medio de metales de transición</i>	12
-Desplazamiento de ion fluoruro vía aniones de metales de transición	12
-Desfluoración reductiva usando reactivos organometálicos	13
-Activación de enlaces C-F vía reactivos de metales de transición deficientes en electrones	14
-Activación de enlaces C-F vía reactivos de metales de transición ricos en electrones	15
1.3.3. <i>Activación catalítica de enlaces C-F por complejos solubles de metales de transición</i>	28
Sección 1.4. Coordinación de fluorocarburos a metales	30
-Enlaces agósticos C-F-M	30
-Complejos de fluorocarburos con metales del grupo 1 y 2	34
-Complejos de fluorocarburos con lantánidos y actínidos	34
-Complejos de fluorocarburos con metales de transición	34
Sección 1.5. Compuestos de osmio con tiofenolatos fluorados y fosfinas terciarias	36
1.5.1. <i>Síntesis de compuestos de osmio de fórmula general [Os(SR)₃(PMe₂Ph)₂]</i>	37

Capítulo 2. Resultados y discusión	39
Sección 2.1. Síntesis de $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	44
2.1.1. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	44
2.1.2. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	47
Sección 2.2. Reacciones de termólisis del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	48
2.2.1. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$	50
2.2.2. Compuesto $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$	70
2.2.3. Aislamiento del compuesto $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	81
Sección 2.3. Reacciones de termólisis del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	82
2.3.1. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})]$	84
Sección 2.4. Reacciones de termólisis de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ en presencia de H_2O .	98
2.4.1. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$	99
2.4.2. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})]$	103
Capítulo 3. Conclusiones	107
Sección 3.1. Conclusiones	108
Sección 3.2. Mecanismo propuesto	111
Capítulo 4. Procedimiento experimental	114
Sección 4.1. Reactivos e instrumentación	115
Sección 4.2. Síntesis de los compuestos reportados	117
4.2.1. Preparación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	117
4.2.2. Síntesis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ y $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$	118
4.2.3. Síntesis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})]$	118
4.2.4. Síntesis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})]$	119
Anexo 1	120
Bibliografía	132

INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este trabajo de tesis, se encuentra enfocado hacia la investigación y desarrollo de sistemas catalíticos modelo de activación de enlaces carbono-flúor. Lo anterior se llevó a cabo mediante el estudio de las reacciones de termólisis de complejos de osmio con dimetilfenilfosfina y tiolatos fluorados.

En años recientes, los compuestos fluorados han mostrado tener aplicaciones únicas y sorprendentes en varias áreas científicas e industriales. Estas aplicaciones se encuentran estrechamente relacionadas con las características físicas y químicas de los fluorocarburos, entre ellas destacan su enorme facultad de disolver grandes cantidades de oxígeno y su gran inercia química. Esta última propiedad se debe, en gran parte, a la enorme fuerza de los enlaces carbono-flúor presentes en dichos compuestos.

La baja reactividad de los fluorocarburos permite que sean empleados en diversos productos sin que se generen reacciones secundarias, sin embargo, se debe también a esta inercia química que su degradación del medio ambiente se dificulte y que su acumulación a la larga genere importantes problemas ambientales.

Esta misma propiedad hace que la química de los compuestos perfluorados sea complicada, ya que resulta difícil substituir los átomos de flúor presentes en un compuesto dado por algún otro radical que se requiera

La importancia de los compuestos fluorados, aunado a las dificultades presentes en la síntesis de nuevos compuestos de este tipo, han originado que el estudio de la activación de enlaces carbono-flúor se haya convertido en una floreciente área de estudio.

Por otro lado, la importancia de desarrollar la investigación enfocada a la activación de los enlaces carbono-flúor y a la síntesis de compuestos fluorados, resulta ser, desde el punto de vista nacional elevada, ya que México es uno de los principales productores mundiales de fluorita y no es sólo la explotación adecuada de este importante recurso lo que debe impulsarse y desarrollarse, sino también el tratamiento y producción de nuevos compuestos de vanguardia que favorezcan las actividades científicas y tecnológicas de nuestro país.

Por estos motivos, la investigación en el área de activación catalítica de enlaces carbono-flúor resulta de relevante interés, por lo que nuestro grupo de trabajo, a cargo del Dr. Hugo Torrens dentro del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, se encuentra desarrollando un amplio proyecto de investigación enfocada a la obtención de catalizadores en fase homogénea para la activación y subsecuente ruptura de los fuertes enlaces carbono-flúor, mediante el uso de complejos de metales de transición con tiolatos fluorados.

Se ha mostrado que muchos complejos con metales de transición son catalizadores adecuados en diversas reacciones. Algunas de las características de los complejos con metales de transición que han mostrado tener actividad catalítica, se encuentran relacionadas con la presencia de sitios de coordinación vacantes y ligantes lábiles. Por otro lado, en específico para la activación de enlaces carbono-flúor, se ha observado que las interacciones débiles (interacciones tipo agósticas) entre los átomos de flúor de los compuestos y el centro metálico, favorecen la activación y ruptura de estos enlaces. La formación de rearreglos para generar metalaciclos estables de cinco miembros, es también una característica muy significativa en este tipo de reacciones.

Por estas razones, en el presente trabajo de tesis se desarrolló el estudio de las reacciones de termólisis de complejos de osmio con dimetilfenilfosfina y tiolatos fluorados, con el fin de encontrar y comprobar algunas características generales que favorezcan la activación y ruptura de enlaces carbono-flúor para obtener nuevos compuestos. Los complejos de osmio empleados en esta investigación, presentan varias de las características deseables para la activación catalítica de enlaces carbono-flúor, pues se trata de compuestos coordinativamente insaturados con ligantes lábiles que además presentan interacciones tipo agósticas M-F-C. Los resultados obtenidos a partir de estos estudios, mostraron que la activación y ruptura del enlace carbono-flúor en este tipo de sistemas se ve favorecida por la presencia de interacciones tipo agósticas M-F-C, ligantes tiolato perfluorados y posibilidad de formación de metalaciclos estables de cinco miembros. Las reacciones llevadas a cabo llevan a la formación de enlaces C-S a expensas de la ruptura de un enlace C-F mucho más fuerte, generándose un ligante ditiolato. La estructura quelatante del ligante obtenido permite la formación del metalaciclo con el átomo de osmio.

Este trabajo se ha dividido en cuatro capítulos, en el primero se dan algunos antecedentes acerca de las generalidades del enlace carbono-flúor, así como de los avances en el área de activación de enlaces carbono-flúor y de las características de los compuestos de osmio con fosfinas y tiolatos fluorados.

En el capítulo dos se exponen los resultados obtenidos a partir de la síntesis de los compuestos de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ y los generados a partir de las reacciones de termólisis de estos compuestos, también se discute la caracterización de los productos obtenidos.

En el capítulo tres, se presentan las conclusiones originadas a partir de este trabajo de tesis y, finalmente, en el capítulo cuatro se describe el procedimiento experimental realizado para el desarrollo del presente trabajo.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

${}^{-}\text{SC}_6\text{F}_5$	pentafluorotiofenolato
${}^{-}\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	2,3,5,6-tetrafluortiofenolato
PMe_2Ph	dimetilfenilfosfina
M	metal
R	radical alquilo o arilo
η	hapto
desc	descompone
p.f.	punto de fusión
μ_{eff}	momento magnético efectivo
$^{\circ}\text{C}$	grados celsius
IR	infrarrojo
ν	frecuencia
FAB	bombardeo con átomos rápidos
RMN	resonancia magnética nuclear
ppm	partes por millón
Hz	hertz
δ	desplazamiento químico
HETCOR	correlación heteronuclear de desplazamientos químicos
J	constante de acoplamiento

CAPITULO 1

Antecedentes

En este capítulo, se presentan algunos temas importantes para la fundamentación y justificación del presente trabajo de tesis.

En la primera sección (1.1), se comentan algunas de las principales aplicaciones de los compuestos fluorados y el por qué es importante estudiar sistemas catalíticos enfocados a la activación de enlaces carbono-flúor (C-F).

En la segunda sección (1.2) se exponen algunas de las características principales del enlace C-F, con objeto de situarnos en los motivos por los que, resulta de especial dificultad, la ruptura de este tipo de enlaces y en qué tipo de sistemas se espera una mayor reactividad.

Posteriormente en la sección 1.3 se presenta una breve revisión acerca de los avances conseguidos en el área de activación de enlaces C-F, englobando las características generales de los sistemas donde se ha presentado la activación y ruptura de dichos enlaces

Finalmente en las secciones 1.4 y 1.5 se considera la forma en que los fluorocarburos se coordinan a metales, enfocando el interés en los compuestos relacionados con los que se emplearon para el desarrollo del presente trabajo de tesis

Sección 1.1

Aplicación de los compuestos fluorados

Los compuestos fluorados presentan características físicas y químicas especiales que les permite tener aplicaciones únicas en varias áreas científicas y tecnológicas.

Algunas de las propiedades de los compuestos fluorocarbonados, por ejemplo su inercia química, su resistencia a la degradación oxidativa, su alta estabilidad térmica y su enorme capacidad de disolver oxígeno, entre otras, han llamado mucho la atención impulsándose ampliamente el estudio y desarrollo de una gran cantidad de fluoropolímeros y varios fluidos perfluorocarbonados.

Las características especiales de este tipo de compuestos, los han llevado a tener aplicaciones comerciales importantes en diversos campos como medicina, física de partículas, industria electrónica, industria cosmetológica, en pruebas de control de calidad, y en productos como enfriadores, teflones, soldadores en fase vapor, auxiliares en la detección de equipos de aceleradores de partículas, extinguidores de fuego, etc.

Pero, sin duda alguna, las aplicaciones más espectaculares y novedosas de este tipo de compuestos, se han dado dentro del área de la medicina. Esto debido tanto a la inercia biológica de los compuestos perfluorocarbonados, así como a su enorme habilidad de disolver grandes cantidades de oxígeno. Estas propiedades combinadas con su, relativamente, rápida eliminación dentro del cuerpo, han permitido que sean empleados como sustitutos de sangre y en el tratamiento de pacientes incapaces de tomar el oxígeno del aire, haciéndolo, entonces, a través del fluido perfluorado en el cual se encuentran disueltas grandes cantidades de oxígeno⁽¹⁾.

Sin embargo, son estas mismas propiedades las que ocasionan la difícil degradación de este tipo de compuestos en el medio ambiente, lo cual genera, a la larga, una serie de importantes problemas ambientales.

Por otro lado, la gran inercia química de los fluorocarburos origina que los procesos de síntesis de nuevos compuesto fluorados sea complicada, ya que no resulta fácil llevar a cabo la sustitución de un átomo de flúor por algún otro radical que sea de interés en la síntesis de un nuevo producto.

Por estos motivos, la importancia de llevar a cabo el estudio de sistemas catalíticos capaces de activar enlaces C-F resulta de relevante interés y la investigación en este campo se ha convertido en una floreciente área de estudio.

Sección 1.2

Generalidades del enlace carbono-flúor y propiedades de los compuestos fluorocarbonados

El flúor es el elemento más electronegativo y forma el enlace simple de mayor energía con el átomo de carbono. La gran fuerza en el enlace C-F se manifiesta claramente en la energía de disociación del enlace C-F (116 kcal/mol), en comparación con la energía de disociación del enlace C-H (98.3 kcal/mol)^(2,3), y es responsable de la baja reactividad de los compuestos fluorocarbonados.

Para consideraciones de electronegatividad, el enlace C-F es 43% iónico⁽²⁾, las longitudes de enlace C-F son del orden de 1.3 Å contra 1.0 Å para el enlace C-H.

El radio de Van der Waals del átomo de flúor (1.5 Å) es sólo ligeramente mayor que el correspondiente al átomo de hidrógeno (1.2 Å)⁽⁵⁾; ésta característica, hace posible que el átomo de flúor pueda sustituir al átomo de hidrógeno en los compuestos orgánicos sin ocasionar una gran distorsión en éstos. Sin embargo, como es de esperarse, el reemplazo de un átomo de hidrógeno por uno de flúor ocasiona marcadas diferencias en las propiedades físicas y químicas de los compuestos resultantes.

En comparación con los hidrocarburos, los fluorocarburos son mucho mas resistentes al ataque químico y son renuentes a coordinarse con centros metálicos. Son, precisamente, éstas propiedades las que hacen a los fluorocarburos importantes a nivel industrial, sin embargo, como se mencionó en la sección anterior, son también estas propiedades las que ocasionan su difícil degradación y consecuentemente, su acumulación en el medio ambiente.

La gran fuerza del enlace C-F se encuentra asociada con la propiedad del átomo de flúor de poder actuar como donador π y también como aceptor σ . La habilidad del átomo de flúor de actuar como donador π , es a través de la donación del par solitario de un orbital p del átomo de flúor, con los orbitales del átomo de carbono adyacente para formar un enlace π . Al mismo tiempo el átomo de flúor, como resultado de su alta electronegatividad, puede actuar como aceptor σ , y “jalar” densidad electrónica del átomo de carbono adyacente^(4,5,6).

Por otro lado, los fluorocarburos insaturados son más reactivos que los fluorocarburos saturados ya que, dada su alta electronegatividad, el flúor tiende a formar enlaces con los orbitales del carbono de baja electronegatividad y mínimo carácter s. Si unimos a esto la desestabilización producida por las interacciones repulsivas de los pares solitarios del átomo de flúor con los orbitales π llenos, de los átomos de carbono adyacentes (en los fluorocarburos insaturados), se genera una preferencia del flúor a residir en centros de carbono sp^3 en lugar de sp^2 . Esta reactividad puede, además, relacionarse con repulsiones estéricas entre átomos de flúor unidos a lo largo de enlaces C-C centrales⁽⁷⁾.

Por lo tanto la tendencia de los fluorocarburos a formar enlaces con carbonos sp^3 se observa en muchas reacciones que involucran complejos con metales de transición conteniendo ligantes perfluorados. Estas reacciones usualmente proceden con una ruptura C-F vía migración de fluoruro⁽⁸⁾.

En forma análoga a lo que sucede con los fluorocarburos y los hidrocarburos no coordinados, los complejos de fluorocarburos con metales de transición son mucho más inertes comparados con los complejos de hidrocarburos con metales de transición. Los complejos de fluorocarburos con metales de transición, típicamente, exhiben gran estabilidad térmica en comparación con sus análogos con hidrocarburos. Esta estabilidad está dada, en parte, por la contracción de los orbitales del metal por el grupo fluorocarburo, muy electronegativo, lo cual favorece el traslape de éstos con los orbitales atómicos del átomo de carbono. Esto es evidente si observamos la distancia de enlace carbono-metal, que resulta ser más corta en los complejos con ligantes fluorocarburos que con ligantes hidrocarburos⁽⁹⁾.

Los complejos fluoroalquenos al mismo tiempo, presentan una interacción de enlace σ del orbital π del alqueno, al orbital d del metal y una interacción del orbital d del metal con el orbital π^* del alqueno. Con base en argumentos de electronegatividad, el enlace en los complejos fluoroalquenos posee una contribución significativa de retroenlace π , que lleva a una reducción en las distancias de enlace metal-carbono_{alqueno} e incrementa la piramidalización del átomo de carbono⁽¹⁰⁻¹⁵⁾.

La reactividad de los grupos fluoroalquil cambia dramáticamente al coordinarse a un centro metálico. Debido a su coordinación con el metal, los enlaces C-F α al centro metálico, se encuentran significativamente debilitados lo que se observa en las largas distancias de enlace y en las reducidas frecuencias de vibración en infrarrojo. Este debilitamiento en el enlace C-F lo hace más susceptible hacia el ataque electrofílico^(16,17).

Sección 1.3

Activación del enlace carbono-flúor

Como se ha expuesto anteriormente, la gran fuerza del enlace C-F dificulta la activación y ruptura de este enlace y consecuentemente, hace complicada la obtención de derivados de los compuestos fluorados que pudieran poseer características más específicas o bien, el tratamiento y degradación de derivados fluorados del medio ambiente. Cabe aclarar aquí, que al hablar de activación de enlaces C-F nos referimos al hecho de favorecer o inducir, mediante el manejo de las características químicas de un compuesto, una reactividad especial sobre alguno de los enlaces C-F presentes.

A continuación se presentan algunos puntos importantes acerca de las reacciones donde se observa la activación de enlaces C-F.

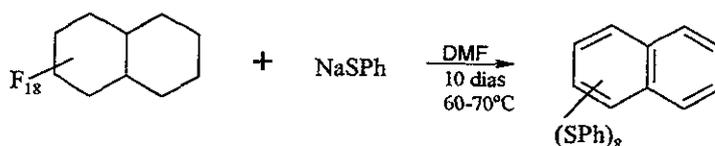
1.3.1. Activación de enlaces C-F por medio de metales del grupo 1 y 2

La ruptura de enlaces C-F vía metales del grupo 1 y 2 usualmente ocurre por medio de una reacción de metalación. En este tipo de reacciones, un metal del grupo 1 o del grupo 2 se inserta a un enlace C-F, dando como resultado compuestos del tipo C-M-F donde M es, generalmente, Li o Mg⁽⁸⁾. La inserción de Li o Mg a un enlace C-F no es trivial y generalmente involucra tiempos de reacción largos, debido a la gran energía de activación del enlace (31.2 kcal/mol, para la reacción de inserción de Mg en el enlace C-F del fluorometano)⁽¹⁸⁾. Aunado a la dificultad intrínseca que se presenta en una reacción de inserción de un metal, Li o Mg, en un enlace C-F, existe además un severo problema, debido a la rápida (y algunas veces explosiva) descomposición del producto de metalación, vía una eliminación α o β del fluoruro metálico⁽¹⁹⁾.

El primer informe de metalación de un enlace C-F por medio de metales del grupo 1, fue reportado en 1947 por Miller y colaboradores⁽²⁰⁾. La técnica empleaba sodio metálico, y fue adquirida como método analítico para la identificación de fluoruro en compuestos orgánicos

En general, los enlaces C-F son altamente susceptibles a la ruptura por disoluciones de amonio y litio y, bajo condiciones adecuadas, la ruptura puede ser cuantitativa.

Involucrando también metales del grupo 1, MacNicol y Robertson⁽²¹⁾ mostraron recientemente que los arenolatos de sodio reaccionan lentamente con perfluoroalcanos cíclicos, los cuales contienen centros de carbono terciarios, y pierden los átomos de flúor presentes completamente, aromatizándose con rendimientos del 55% (reacción 1.1).



Reacción 1.1

Los esfuerzos por aislar compuestos del tipo fluorogrignard no habían sido muy exitosos, debido a que la reacción entre los organofluoruros y el magnesio es muy débil, además de que usualmente va acompañada de la formación de productos de acoplamiento. En este tipo de reacciones, se ha mostrado que la reacción de metalación de los enlaces C-F, compite con reacciones de sustitución nucleofílica⁽²²⁾.

Ashby y colaboradores^(23,24) prepararon, por vez primera, fluoruros de alquilmagnesio con rendimientos altos, por medio de la reacción entre fluoruros de alquilo y magnesio, a reflujo, en disolventes etéreos y en presencia de iodo catalítico. Una vez que el compuesto alquilfluorogrignard se forma, éste es estable indefinidamente, presentándose, en disolución, como dímeros discretos, enlazados por un doble puente de flúor (figura 1.1).

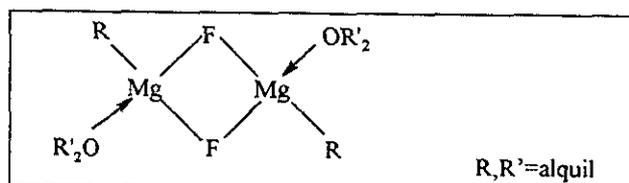


Figura 1.1

1.3.2. Activación de enlaces C-F por medio de metales de transición

La activación de enlaces C-F por medio de metales de transición puede dividirse en cuatro categorías, de acuerdo al tipo de reacción que involucra⁽⁸⁾

- 1) desplazamiento de ion fluoruro vía aniones de metales de transición
- 2) desfluoración reductiva usando reactivos organometálicos
- 3) activación de enlaces C-F vía reactivos de metales de transición deficientes en electrones
- 4) activación de enlaces C-F vía reactivos de metales de transición ricos en electrones.

Desplazamiento de ión fluoruro vía aniones de metales de transición

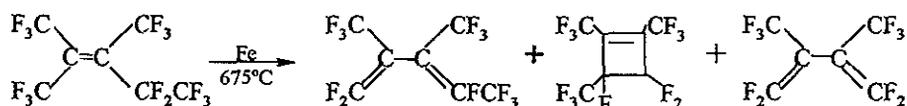
Es bien conocido que los nucleófilos de los metales de transición desplazan fluoruros de los arenos y alquenos altamente fluorados, produciendo complejos metal-areno o metal-vinil, respectivamente⁽²⁵⁻⁴²⁾. Estas reacciones son, comúnmente, vistas como simples reacciones de sustitución nucleofílica. La naturaleza del producto depende de que el carbanión intermediario elimine el ión fluoruro o substraiga un protón del disolvente. Los compuestos resultantes obtenidos a partir de estas reacciones, presentan una estructura en la cual el metal ha reemplazado (en un modo- σ) uno de los átomos de flúor unidos al carbono del sistema- π ⁽²⁵⁻⁴⁰⁾.

Los aniones metálicos, generalmente, reaccionan para formar productos de sustitución, tanto de alquenos como de arenos polifluorados. La formación de complejos depende del comportamiento nucleofílico del anión del metal de transición, y de la susceptibilidad de los fluorocarburos hacia el ataque nucleofílico. Así mismo, los compuestos polifluorados son más susceptibles al ataque de un nucleófilo, comparado con los correspondientes hidrocarburos, debido a la mayor densidad electrónica presente en los átomos de flúor⁽²⁵⁻⁴⁰⁾ y, por consiguiente, la menor densidad electrónica en los átomos de carbono. El desplazamiento nucleofílico del ión fluoruro de los compuestos aromáticos perfluorados, usando nucleófilos organometálicos, es análogo a la sustitución nucleofílica clásica en química orgánica: la sustitución de un sistema areno con un metal rico en electrones desactiva el anillo hacia una segunda sustitución^(43,26-28,30-32).

Desfluoración reductiva usando reactivos organometálicos

Tatlow y colaboradores⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾, presentaron los primeros reportes de pérdida de fluoruros de perfluorocarburos cíclicos para formar compuestos perfluoroaromáticos, en reacciones a temperaturas elevadas y catalizadas por medio de complejos metálicos. El procedimiento típico, consiste en pasar el fluorocarburo en una cámara de nitrógeno a través de un tubo empacado con pequeñas piezas de hierro, y agitando a una temperatura de 400-600°C. En el proceso de desfluoración, se produce fluoruro de hierro el cual es, nuevamente, reducido a hierro metálico haciendo pasar hidrógeno a través del tubo.

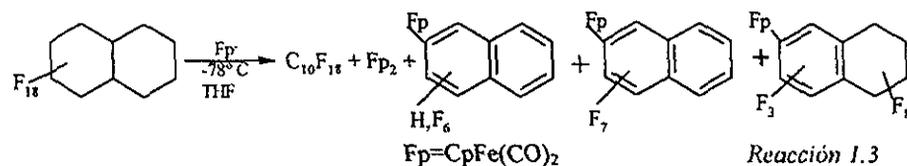
Chambers y colaboradores^(47,48), posteriormente, extendieron esta metodología para la desfluoración reductiva de perfluoroalcanos acíclicos en la síntesis de perfluorociclobuteno y dienos fluorados (reacción 1.2).



Reacción 1.2

Los autores ofrecen un mecanismo para explicar el proceso de desfluoración, el cual involucra la formación inicial de un radical alílico intermediario. Al parecer, la fuerza directriz en éste tipo de reacciones es la formación de los enlaces fuertes hierro-flúor.

Recientemente, Harrison y Richmond⁽⁴³⁾, reportaron los primeros ejemplos de desfluoración reductiva de perfluorocarburos saturados usando nucleófilos organometálicos (reacción 1.3).



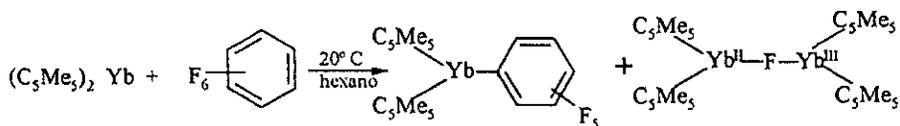
Reacción 1.3

Activación de enlaces C-F vía reactivos de metales de transición deficientes en electrones

Aunque es poco común, se han observado algunas reacciones donde se presenta la activación de enlaces C-F con complejos metálicos deficientes en electrones, (d^0f^n , o d^1f^n), con sustratos fluorados. Dada la naturaleza altamente electrofílica del centro metálico, éstas reacciones típicamente involucran la ruptura heterolítica de un enlace C-F. El camino de transferencia electrónica es sugerido, en ocasiones, para explicar la secuencia de pasos en la activación de los enlaces C-F dentro de este tipo de sistemas. La sustracción de un fluoruro α por un centro metálico, coordinativamente insaturado y deficiente en electrones, se observa comúnmente en este tipo de activación de enlaces C-F, debido a la alta afinidad del fluoruro como ligante. Al parecer, la gran energía de unión del enlace metal-flúor, es la fuerza principal que dirige este tipo de reacciones^(49,50).

A continuación se presenta un ejemplo donde se observa claramente la activación de enlaces C-F por medio de complejos metálicos deficientes en electrones. Cabe hacer notar que, se han observado una gran cantidad de reacciones en donde la activación del enlace C-F para su aplicación en catálisis no es efectiva, ya que la gran fuerza del enlace metal-flúor formado, hace a este tipo de compuestos sumamente inertes.

En este interesante ejemplo de activación intramolecular de enlaces C-F, reportado por Burns y Andersen⁽⁵¹⁾, se observa, mediante la reacción de $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ con hexafluorobenceno en hexano a 20°C , la formación de $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ y $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_4\text{Yb}_2(\mu\text{-F})]$ ver reacción 1.4.



Reacción 1.4

Según los autores, es posible observar mediante estudios de RMN que la ruptura del enlace C-F se manifiesta junto con la formación del nuevo enlace Yb-C en el compuesto monometálico resultante. La estructura del complejo binuclear de Yb con dos estados de oxidación distintos ($\text{Yb}^{\text{II,III}}$) con un ligante flúor puente, fue confirmada por medio de estudios de difracción de rayos-x. Los autores remarcan que, en estos sistemas, la activación del enlace C-F es favorecida por grupos funcionales fluorocarbonados polarizables y por disolventes no coordinantes, lo cual implica que, para que ocurra la activación del enlace C-F, es necesario que el metal presente un sitio de coordinación vacante, como es típico en otros sistemas catalíticos.

Activación de enlaces C-F vía reactivos de metales de transición ricos en electrones

Haremos ahora una consideración especial, y trataremos mas ampliamente el caso de la activación de enlaces C-F empleando complejos de metales de transición ricos en electrones, y en especial detallaremos las reacciones que involucran metales nobles (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt). Si bien es cierto que, dentro de esta categoría, podemos incluir a los aniones de los metales de transición (dado que dichos aniones contienen metales de transición ricos en electrones), el proceso por medio del cual se activan enlaces C-F con complejos neutros de metales de transición ricos en electrones, se lleva a cabo de una manera diferente.

La mayoría de las reacciones de activación de enlaces C-F por medio de metales de transición, ocurre, en los centros metálicos ricos en electrones d^n ($n \geq 6$), vía un proceso de adición oxidativa. Son conocidas las reacciones de adición oxidativa de uno o dos electrones, siendo mas comunes estas últimas, en la que el metal incrementa su estado de oxidación formal por dos unidades. En ambos casos, existe un cambio en el número de electrones, acompañado de un incremento en el número de coordinación del centro metálico⁽⁸⁾. Las reacciones de adición oxidativa son comunes en química organometálica y se han propuesto varios mecanismos para explicar como se llevan a cabo.

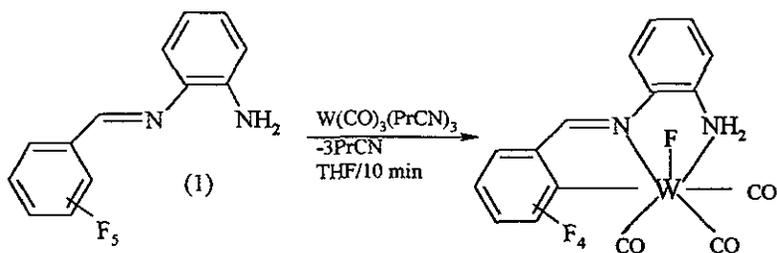
Existen cuatro mecanismos principales para explicar el proceso de adición oxidativa, de enlaces carbono-halógenos de halogenuros de arilo o alquilo, a metales de transición^(52,53,54). El primero es un mecanismo en cadena de radicales libres, con un paso de transferencia de dos electrones. El segundo y tercer mecanismo requieren una transferencia concertada de dos electrones, e involucran la inserción directa del metal en el enlace carbono-halógeno. Estas reacciones se presentan, en ocasiones, concertadas con una reacción de desplazamiento nucleofílico (S_N2), que se caracteriza por la presencia de dos centros en estados de transición con una separación de carga significativa, o con un desplazamiento concertado que se caracteriza por el desplazamiento de tres centros con una separación de carga pequeña. El cuarto mecanismo propuesto, consiste en una reacción en cadena de radicales o bien, en un proceso de transferencia electrónica, que puede ser parcial o completamente concertada. Esta reacción involucra estados de transición variables, haciéndose difícil distinguir entre el proceso de transferencia de uno o dos electrones^(53,54).

La reacción de adición oxidativa intramolecular C-X, también conocida como ciclometalación, es algo común⁽⁵⁵⁻⁵⁸⁾. En ocasiones es referida como *orto*-metalación, cuando se activa un enlace C-X *orto* de un compuesto aromático. En este tipo de reacciones, un ligante coordinado lleva a la metalación intramolecular, formando un anillo quelato que contiene un enlace σ metal-carbono⁽⁵⁷⁾. La principal fuerza directriz de estas reacciones es la formación del metalaciclo de cinco miembros, sumamente estable⁽⁵⁹⁾.

De manera análoga a lo que sucede con el desplazamiento nucleofílico de ion fluoruro en compuestos aromáticos perfluorados empleando aniones de metales de transición, cuando se emplean complejos de metales de transición ricos en electrones, la ciclometalación puede conducir a la substracción neta de un fluoruro y se lleva a cabo por medio de una sustitución nucleofílica aromática.

A continuación se describirán algunos casos interesantes que involucran la activación de enlaces C-F por medio de complejos de metales de transición ricos en electrones.

En 1987, Richmond y colaboradores⁽⁶⁰⁾, reportaron la primera reacción de adición oxidativa de enlaces C-F a centros de metales de transición, con un rendimiento considerable, mediante el uso de un ligante tipo base de Schiff **1** y $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PrCN})_3]$ en tetrahidrofurano, obteniéndose el compuesto heptacoordinado de tungsteno(II), (reacción 1.5)



Reacción 1.5

Este tipo de reacciones involucran una activación intramolecular favorecida por el ligante quelato, y proveen el primer ejemplo claro de inserción neta de un metal de transición en un enlace C-F aromático. A pesar de que este tipo de ligantes básicos presentan limitaciones en cuanto a su aplicación en procesos catalíticos, sirven como compuestos modelo para estudios sistemáticos de estructura y reactividad. La habilidad de este tipo de sistemas para involucrarse fácilmente en procesos de adición oxidativa, ha sido atribuida a varios factores relacionados con el diseño del ligante. Por una parte, el ligante donador por nitrógeno, soporta un centro metálico muy básico, el cual es requerido para que se lleve a cabo la adición oxidativa. Por otro lado, la naturaleza quelato del ligante es crucial, ya que reduce la barrera entrópica para que se efectúe la reacción, colocando el enlace C-F muy cerca del centro metálico de $\text{W}(0)$. Además, la conformación restringida y la extensa conjugación proporcionada por el sistema imínico, resulta en el favorecimiento de la formación del metalacilo, lo cual parece ser de suma importancia en la promoción de la activación en el enlace C-F⁽⁶⁰⁻⁶²⁾

De manera similar a los otros procesos de sustitución nucleofílica aromática, que incluyen el desplazamiento nucleofílico de fluoruro por aniones organometálicos, el incremento de la fluoración en el anillo aromático, aumenta la rapidez de adición oxidativa C-F en este tipo de reacciones.

Con base en estudios cinéticos, Richmond y colaboradores⁽⁶³⁻⁶⁵⁾, han propuesto un mecanismo de dos pasos para explicar la forma en que ocurren las reacciones de activación C-F quelato-asistidas, con este tipo de sistemas. La figura 1.2 ilustra esta propuesta:

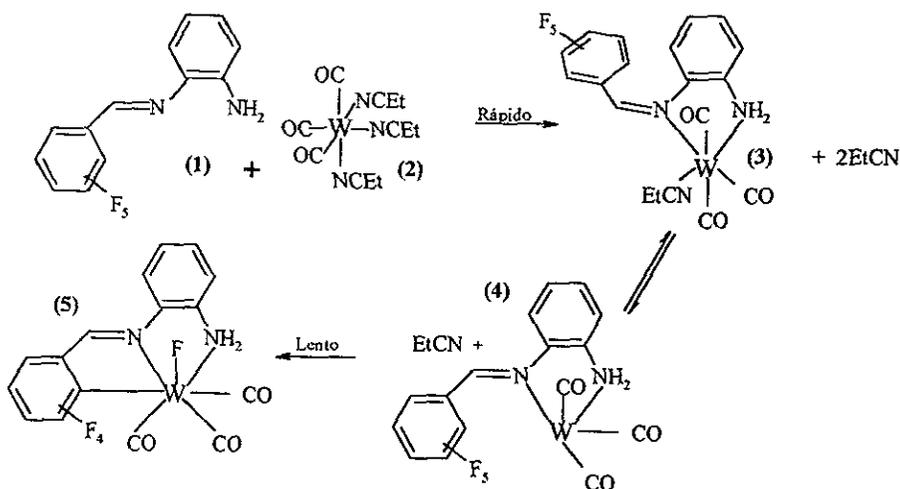


Figura 1.2

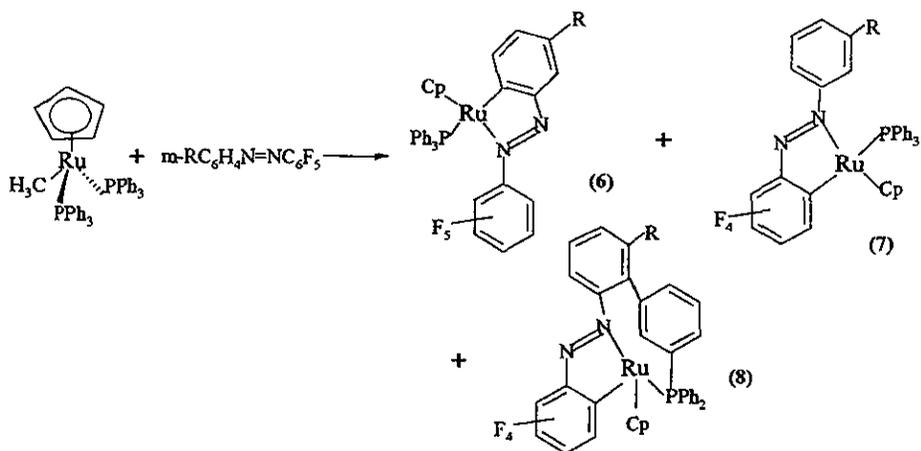
El primer paso, involucra la sustitución de dos ligantes nitrilo lábiles en 2 por el ligante quelato 1, para dar como resultado, el complejo mononitrilo aislable 3.

Este complejo de 18 electrones, subsecuentemente pierde el ligante nitrilo para dar el complejo intermedio propuesto, de 16 electrones, 4, al cual se le puede adicionar oxidativamente el enlace C-F aromático, para dar como resultado la formación del producto observado 5

La activación de enlaces C-F mediante este tipo de reacciones, fue extendida exitosamente empleando complejos análogos de Mo(0)⁽⁶⁶⁾, así como en reacciones muy similares empleando complejos de níquel y platino.

Los ejemplos de complejos con centros metálicos de hierro, que involucran la activación de enlaces C-F, han sido esencialmente limitados a reacciones en fase gaseosa⁽⁸⁾.

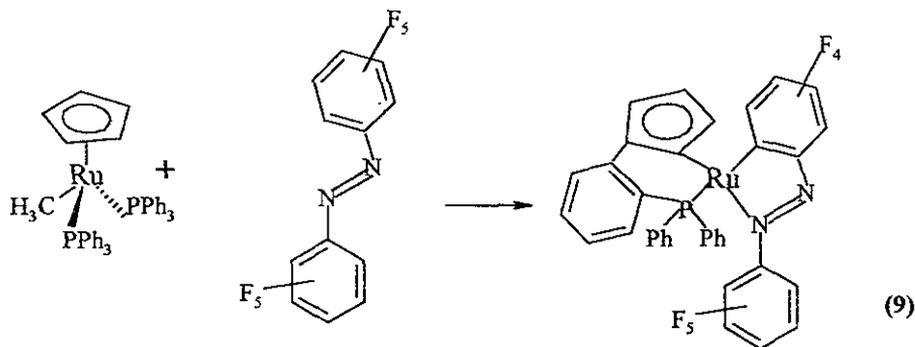
En 1976, Bruce y colaboradores^(67,68), reportaron la formación de derivados diazobencenos metalados por substracción de fluoruro, usando el complejo de rutenio nucleofílico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)]$. En ninguna de las reacciones examinadas, la forma en que el fluoruro es substraido ha sido establecida. El tratamiento del pentafluordiazobenceno $m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{F}_5$ ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , CF_3) con $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)]$ en reflujo, produce los complejos metalados 6, 7, y 8 (reacción 1.6).



Reacción 1.6

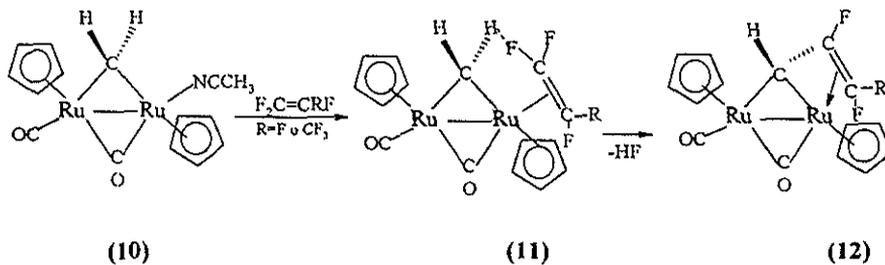
El complejo 8 sufre una reacción intramolecular inusual, en donde uno de los grupos fenilo de un ligante PPh_3 se acopla al grupo fenilo del ligante azobenceno quelato. El mecanismo de estas reacciones es desconocido, sin embargo, un posible mecanismo involucra la adición oxidativa del enlace C-F al centro de rutenio, seguido por la eliminación reductiva de CH_3F ⁽⁶⁷⁾.

Un acoplamiento, también inusual, se ha observado en la reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3)]$ con decafluoroazobenceno, que forma un solo producto **9**. La ortometalación del anillo aromático ocurre con la unión adicional del ligante ciclopentadienilo con un grupo fenilo de un ligante PPh_3 ^(67,68) (reacción 1.7).



Reacción 1.7

Un interesante ejemplo de activación de enlace C-F intramolecular de un compuesto de rutenio dinuclear, que resulta en la formación de un nuevo enlace carbono-carbono, fue reportado por Knox y colaboradores⁽⁶⁹⁾. En este sistema, el complejo de acetonitrilo $[\text{Ru}_2(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ **10**, reacciona con perfluoroetileno o perfluoropropeno en diclorometano, para dar el correspondiente derivado alqueno, $[\text{Ru}_2(\text{CO})(\text{F}_2\text{C}=\text{CFR})(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ con $\text{R}=\text{F}$ o CF_3 . La reacción subsecuente, en reflujo de diclorometano, de **11** resulta en la pérdida de HF y la formación del complejo **12** (reacción 1.8)



Reacción 1.8

La estructura de **12** fue confirmada por medio de estudios de difracción de rayos-x. Se cree que, la eliminación de HF es producida por el puente de hidrógeno H...F entre el ligante metileno y el alqueno, en el compuesto **11**. Los estudios cristalográficos de rayos-x para **11**, muestran una interacción atractiva intramolecular débil flúor-hidrógeno (figura 1.3).

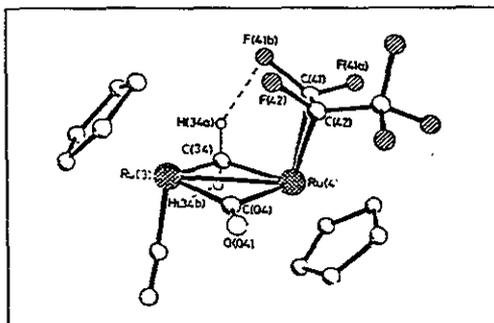
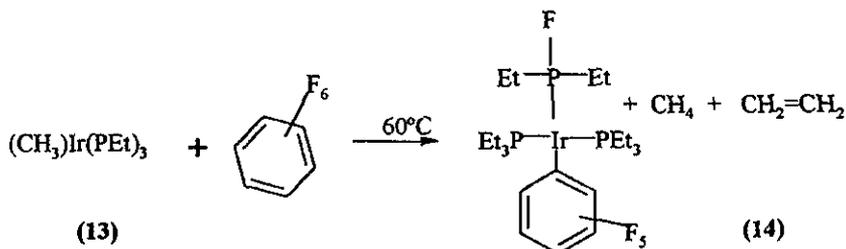


Figura 1.3

Milstein y colaboradores ⁽⁷⁰⁾ reportaron que la termólisis de $[(CH_3)Ir(PEt_3)_3]$, **13**, en hexafluorobenceno, lleva a la formación de $[Ir(PEt_3)_2(PEt_2F)(C_6F_5)]$ **14** con la eliminación de CH_4 y C_2H_4 (reacción 1.9)



Reacción 1.9

En esta transformación, única en su tipo, se forma un enlace P-F, a expensas de un enlace fuerte C-F y un enlace P-C. Se ha propuesto un mecanismo que asume el equilibrio inicial entre el compuesto **13**, rico en electrones, y el metalaciclo de cinco miembros **15**. El compuesto **15** puede, entonces, transferir un electrón al hexafluorobenceno para dar el par iónico de radicales **16**. La eliminación reductiva de CH_3 de **16** forma **17**, el cual sufre la expulsión de C_2H_4 de **17** para generar un

complejo radical altamente insaturado, de baja valencia, 18. Este compuesto puede, subsecuentemente, llevar a cabo la adición oxidativa de C_6F_6 19, quien realiza la migración de fluoruro al fósforo para dar el complejo observado de iridio 14⁽⁷⁰⁾ (figura 1.4).

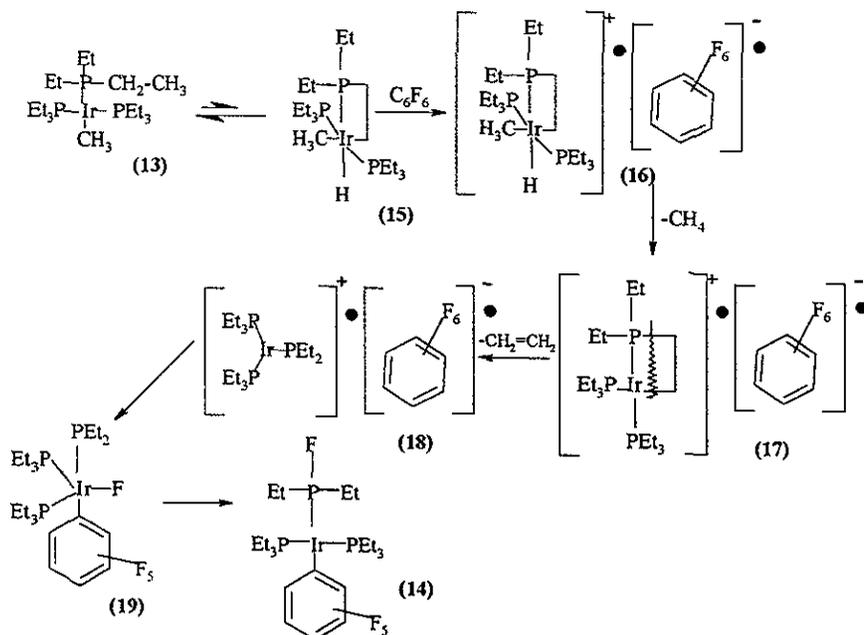


Figura 1.4

Los metales del grupo 10 (Ni, Pd, y Pt) son comúnmente, empleados como catalizadores en fase sólida, en reacciones de hidrogenación dentro de procesos de química orgánica. Un proceso interesante es la hidrogenólisis catalítica de enlaces carbono-flúor que involucra el fácil reemplazo de flúor por hidrógeno y utiliza los metales mencionados como catalizadores⁽⁷¹⁾. El intercambio de flúor por hidrógeno bajo condiciones moderadas se ha observado en átomos de flúor de sistemas vinílicos, alílicos, bencilicos y aromáticos.

La hidrogenólisis del enlace C-F no toma lugar sin la correspondiente saturación del doble enlace. Dado que todos estos substratos fluorados contienen enlaces π , Hudlick⁽⁷¹⁾ ha propuesto el siguiente mecanismo involucrando la participación del enlace π . El papel exacto del metal en estas reacciones es aún desconocido, (figura 1.5).

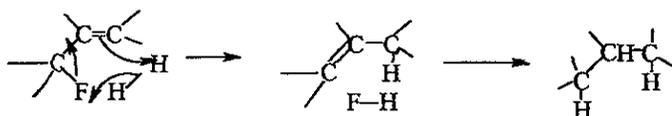
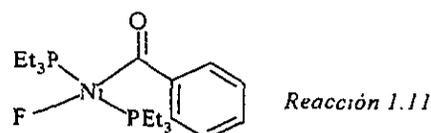
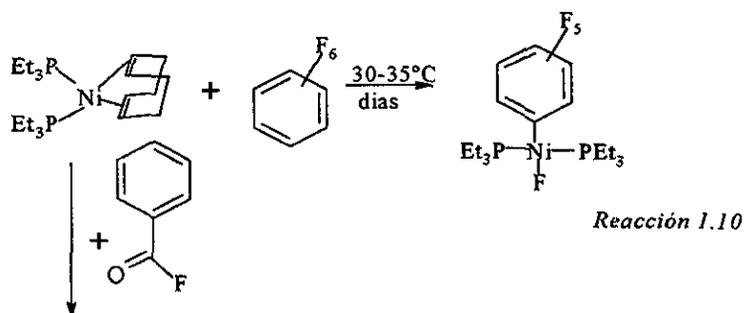
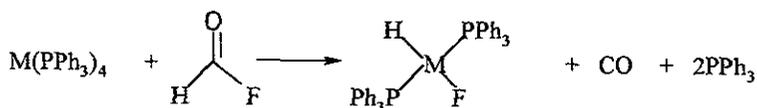


Figura 1.5

En 1977 Fahey y Mahan⁽⁷²⁾ reportaron la adición oxidativa intramolecular de enlaces C-F arilo o acilo, en centros metálicos de níquel en bajo estado de oxidación. La reacción entre el $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{COD})]$ y C_6F_6 produce $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{F})]$, este producto se descompone a 30°C bajo atmósfera de argón. El mecanismo pensado es análogo al de una reacción de sustitución nucleofílica aromática, esta misma reacción se obtiene al emplear $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$, para dar $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{F})]$ (reacciones 1.10 y 1.11).



Doye⁽⁷³⁾ ha reportado que tanto $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ como $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$, reaccionan con fluoruro de formilo y procede con la activación del enlace C-F para dar el complejo correspondiente $[\text{Pd}(\text{H})(\text{F})(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{H})(\text{F})(\text{PPh}_3)_2]$, con pérdida de PPh_3 y CO (reacción 1.12)



M= Pd, Pt

Reacción 1.12

Se cree que este tipo de reacciones procede por el mecanismo ilustrado en la figura 1.6.

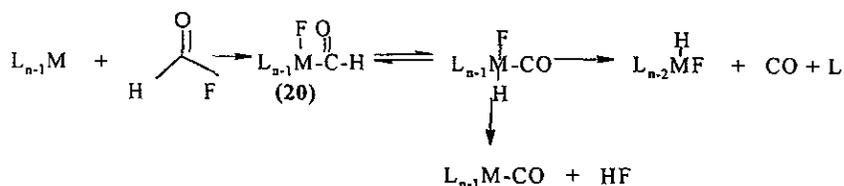
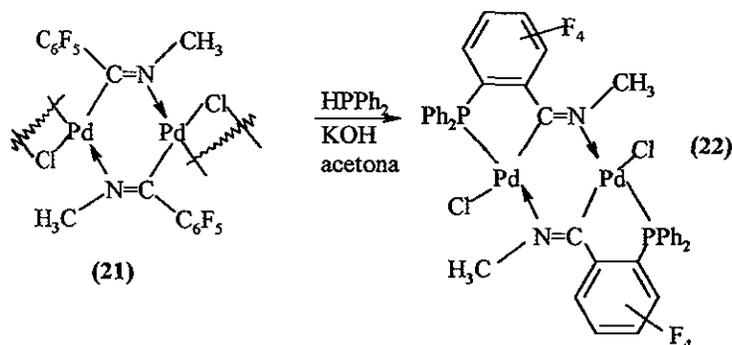


Figura 1.6

La disociación inicial de PPh_3 genera un complejo coordinativamente insaturado de 16 electrones, que entonces adiciona oxidativamente el fluoruro de formilo para dar el intermediario fluoruroformil pentacoordinado 20. La disociación subsecuente de CO y de una segunda molécula de PPh_3 podría, entonces, originar el producto observado.

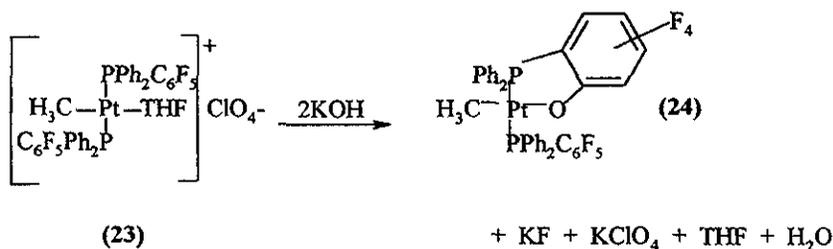
Usón y colaboradores⁽⁷⁴⁾, reportaron la activación de enlaces C-F promovida nucleofílicamente en medio básico, por un ligante enlazado a un centro metálico de Pd. La adición de HPPH_2 y KOH , en acetona, al compuesto, *cis*- $[\{\text{Pd}_2[(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)=\text{N}(\text{CH}_3))_2]_3\}]$ 21, resulta en la ruptura de los puentes cloro y la formación del dímero 22. Esta intrigante reacción involucra la formación del enlace C-P a expensas de un enlace C-F, mucho más fuerte. Indudablemente, la favorable generación del anillo quelato C,P es posible vía el desplazamiento nucleofílico

interno de un grupo *orto* del anillo fluorado por la fosfina formando el quelato (reacción 1.13).



Reacción 1.13

Roundhill et al⁽⁷⁵⁾, han informado muchas reacciones interesantes de ciclometalación involucrando activación intramolecular del enlace C-F en el centro metálico de platino(II). La reacción de *trans*-[(Pt(CH₃)(THF)(PPh₂C₆F₅)₂)ClO₄] **23**, en disolución acuosa de KOH, lleva a la formación de *trans*-[Pt(CH₃)(2-OC₆F₄PPh₂)(PPh₂C₆F₅)] **24** (reacción 1.14)



Reacción 1.14

La formación del oxoplatinato, es un inusual ejemplo de reacciones de ruptura de enlaces C-F bajo condiciones moderadas. La reacción es promovida por el metal, dado que no se presenta reacción alguna entre el PPh₂C₆F₅ no coordinado y KOH. El producto se forma por el reemplazo de un átomo de flúor *orto* por el ión hidroxilo, seguido por la desprotonación, para dar el anillo estable de cinco miembros, como producto.

Un posible mecanismo, involucra la coordinación de grupo hidroxilo al centro metálico de platino para dar **25**, colocándolo muy cerca del flúor *orto* de la fosfina coordinada, $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$. El subsecuente ataque nucleofílico intramolecular de un par solitario del hidroxilo al átomo de carbono electrofílico, resulta en la sustitución para formar **24** ^(76,77)(ver figura 1.7).

Un segundo mecanismo posible, involucra una interacción de enlace entre el centro metálico de platino y el flúor *orto* como se indica en **26**. Esta coordinación puede debilitar el enlace C-F aromático, haciéndolo mas susceptible al ataque nucleofílico por el ion hidroxilo para dar **27**. La ciclización subsecuente puede conducir a **24** (ver figura 1.7).

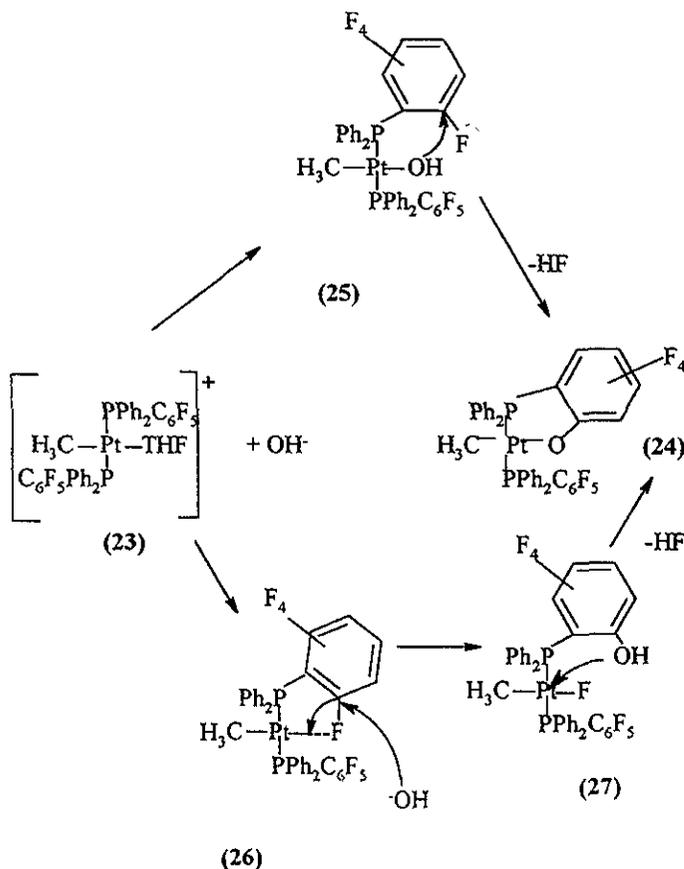
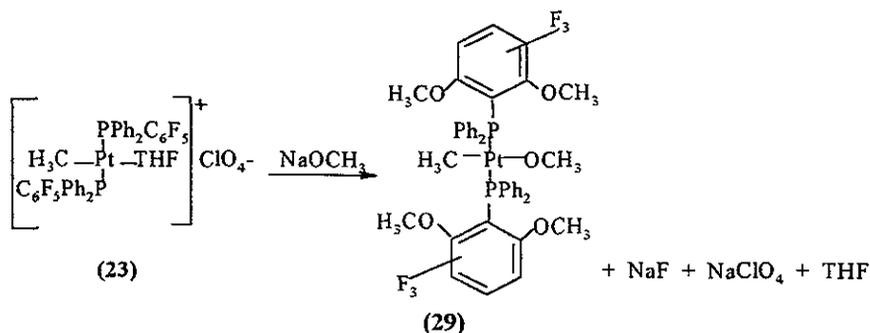


Figura 1.7

Un comportamiento semejante se ha observado en la adición de NaOCH₃ al compuesto *trans*-[(Pt(CH₃)(THF)(PPh₂C₆F₅)₂)ClO₄] **23** que resulta en ruptura del enlace C-F *orto*. Sin embargo, el ion metóxido, subsecuentemente sustituye todos los flúor *orto* para dar *trans*-[(Pt(CH₃)(OCH₃)(PPh₂C₆F₃(OCH₃)₂-2,6)] **29**^(76,77)(reacción 1.15).

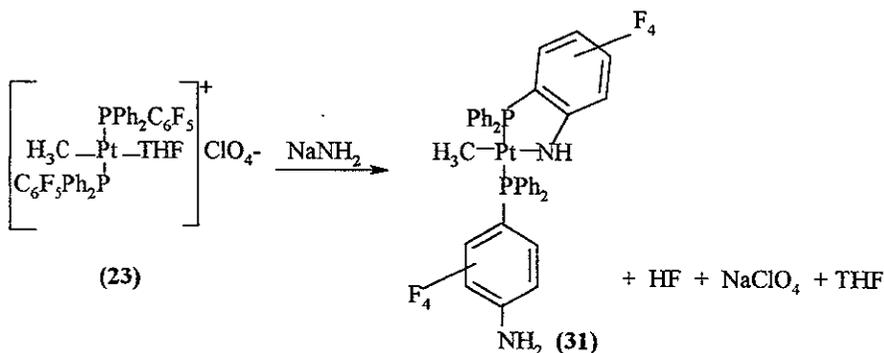


Reacción 1.15

De manera similar a las reacciones de sustitución nucleofílica que involucran aniones organometálicos, la formación del platinociclo, aparentemente desactiva al anillo aromático hacia una segunda sustitución. Adicionalmente la congestión estérica debida al mencionado platinociclo, impide la reacción de otro anillo fluorofenilo.

La reacción no genera el oxoplatinato posiblemente debido a que la energía necesaria para la ruptura del enlace C-O en comparación con la energía necesaria para romper el enlace H-O es mayor y a que la capacidad coordinante del oxígeno del éter comparado con las del oxígeno del hidroxilo es menor. La naturaleza intramolecular de este tipo de reacciones es evidente, dado que sólo los flúores *orto* son sustituidos por el metóxido.

Es interesante resaltar que tanto la sustitución *orto* como la *para* de los flúores aromáticos se observa en reacciones con bases como amiduro de sodio NaNH₂, con *trans*-[(Pt(CH₃)(THF)(PPh₂C₆F₅)₂)ClO₄] **23**, para dar el amidoplatinociclo *trans*-[Pt(CH₃)(2-NHC₆F₄PPh₂)(PPh₂C₆F₄NH₂-4)] **31**⁽⁷⁶⁾(reacción 1.16).



Reacción 1.16

La formación de **31** demuestra que la reacción de ciclometalación es más rápida que la reacción de sustitución en la posición *para*. La desactivación del anillo ortosustituido, prevé la sustitución de la posición *para* en el mismo anillo. Debido a que la reacción del ligante PPh₂C₆F₅ y amiduro de sodio también origina el producto de sustitución C-F en la posición *para*, PPh₂C₆F₄NH₂-4, parece ser que la sustitución en la posición *para* no se encuentra inducida por el metal⁽⁸⁾.

1.3.3. Activación catalítica de enlaces C-F por complejos solubles de metales de transición

Como ocurre en el caso de activación de enlaces carbono-hidrógeno, se han hecho considerables progresos en el área de activación de enlaces carbono-flúor empleando metales de transición⁽⁷⁸⁾. Un importante aspecto de este campo consiste en la funcionalización del fragmento orgánico formado por la ruptura C-X. En un caso ideal, el mismo catalizador metálico que rompe el enlace C-X debe además ser capaz de promover las subsecuentes reacciones químicas deseables. Sin embargo los progresos en esta área han sido lentos, debido a la gran reactividad de los fragmentos metálicos que se forman al activar los enlaces C-F lo cual origina productos sumamente inestables. Se han reportado un gran número de reacciones funcionalizables en las que el centro metálico juega un papel importante en la formación de enlaces C-O⁽⁷⁹⁾, C-N⁽⁸⁰⁾, C-P⁽⁸¹⁾ y C-C⁽⁸²⁾ a expensas de enlaces C-F.

Recientemente, Aizenberg y Milstein⁽⁸³⁾, reportaron que el compuesto rodio(I) trifenilfosfina cataliza el reemplazo neto de un enlace C-F por un enlace C-H en hexafluorobenceno utilizando hidrosilanos como fuente de hidrógeno. Esta hidrogenación del enlace C-F ocurre en condiciones medias comparadas con las condiciones típicas de hidrogenación de fluorocarburos empleando catalizadores heterogéneos⁽⁸⁴⁾.

Los autores se encuentran más a favor de un mecanismo de transferencia electrónica simple que por el camino de adición oxidativa usualmente observado en complejos $Cp^*Rh(I)$. En este sistema se observa una activación C-F quimio y regioselectiva.

Los autores proponen el siguiente ciclo catalítico con base en el estudio de algunos de los intermediarios del proceso.

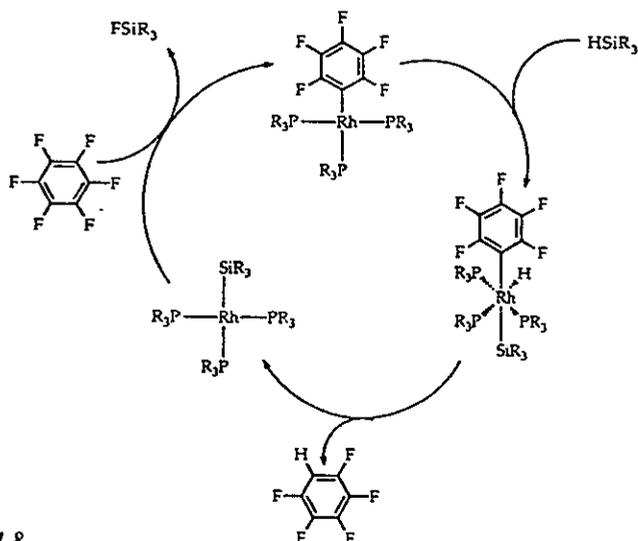


Figura 1.8

Este trabajo provee el primer reporte de complejos solubles de metales de transición que pueden catalizar una reacción involucrando moléculas aromáticas perfluoradas, lo que implica que la catálisis homogénea puede ser aplicada a la síntesis de moléculas altamente fluoradas con una importante aplicación tecnológica potencial.

Sección 1.4

Coordinación de fluorocarburos a metales.

Para llevar a cabo el desarrollo y estudio de complejos con centros metálicos capaces de activar enlaces carbono-flúor, es necesario entender las interacciones fundamentales de los fluorocarburos dentro de los complejos metálicos.

Existen diversos ejemplos de interacciones agósticas C-H-M que incluso llevan a la adición oxidativa⁽⁸⁵⁾, por el contrario, los ejemplos de complejos C-F-M con interacciones agósticas son menos comunes.

Es bien conocido que la adición oxidativa de haloalcanos a complejos metálicos lleva a la producción de haluros alquil o arilmetálicos⁽⁸⁾. Un mecanismo interesante para la adición oxidativa involucra la noción de precoordinación del halocarburo al centro metálico. Como resultado de la considerable actividad en esta área, existen ahora numerosos ejemplos de complejos de coordinación de halocarburos, pero ninguno ha mostrado aún claramente la forma en que se realiza la adición oxidativa⁽⁸⁾.

Enlaces agósticos C-F-M

En 1983, Brookhart y Green⁽⁸⁶⁾ propusieron que el sistema de unión química C-H---M, fuese llamado "enlace agóstico". Desde entonces y por analogía, todos los enlaces C-X---M en los que X = H, F, Cl, Br o I se conocen como enlaces agósticos.

En general el enlace C-F---M está caracterizado por un aumento de la distancia C-F y porque la interacción F---M mantiene una distancia menor a la suma de los radios de Van der Waals de los átomos involucrados.

La siguiente tabla reúne los compuestos (COMP) de metales de transición (MT) en los que se han encontrado auténticos enlaces agósticos C-F---M

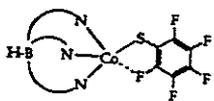
Para cada uno de ellos se ha reunido también la información relativa al estado de oxidación (EO) y la configuración electrónica (d^n) en que se presenta cada metal, su geometría (GEO) y el número de coordinación correspondiente (NC), así como la distancia metal-flúor (M-F) en angstroms, la suma de los radios de Van der Waals (Σ) del átomo de flúor y del metal, el parámetro $\mathcal{R} = (\text{distancia M-F experimental})/\Sigma$, Θ = tamaño del ciclo formado por el sistema agóstico M—F—C y finalmente, la referencia bibliográfica correspondiente.

Tabla 1.1. Enlaces Agósticos C-F-M.

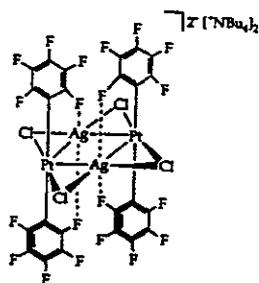
COMP	MT	EO	d^n	GEO ^a	NC	M—F, Å	Σ^b	\mathcal{R}	Θ	REF.
Co1	Co	II	d^7	BT	5	2.64(2)	3.05	0.86	5	87
Ag1	Ag	I	d^{10}	BP	7	2.60(1) 2.69(1)	3.05	0.85 0.88	5	88
Ag2	Ag	I	d^{10}	PC	5	2.757(7) 2.791(7) 2.763(8)	3.05	0.90 0.91 0.90	5	89
Ag3	Ag	I	d^{10}	BTD	5	2.66(1) 2.67(1)	3.05	0.87 0.87	5	89
Ir1	Ir	III	d^6	OC	6	2.514(8)	3.25	0.77	5	90
Ru1	Ru	III	d^5	OC	6	2.489(6)	3.25	0.76	5	91
Zr1	Zr	IV	d^0	CU	8	3.303(20)	3.6	0.92	5	92
Cr1	Cr	0	d^4	OC	6	*	3.4		5	93
Ru2	Ru	II	d^6	OC	6	*	3.25		6	94
Ru3	Ru	II	d^6	OC	6	*	3.25		6	94
Ru4	Ru	II	d^6	OC	6	*	3.25		6	94
Ru5	Ru	II	d^6	OC	6	*	3.25		6	94
Os1	Os	III	d^5	OC	6	2.531(6)	3.35	0.75	5	*

^a BT, bipirámide trigonal; BP, bipirámide pentagonal; PC, pirámide cuadrada; BTD, bipirámide trigonal distorsionada; OC, octahedrico; CU, cubico. ^b Radios de Van der Waals (Å): Co, 1.7 (estimado); Ag, 1.7; Ir, 1.9; Ru, 1.9 (estimado); Zr, 2.25 (estimado); Cr, 2.05 (estimado); Pt, 1.7; Os, 2.0 (estimado); F, 1.35. ^c Calculado
* datos aun no publicados

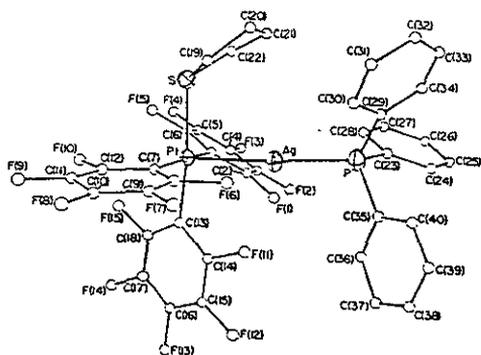
Las estructuras de cada uno de estos compuestos se muestra en la figura 1.9.



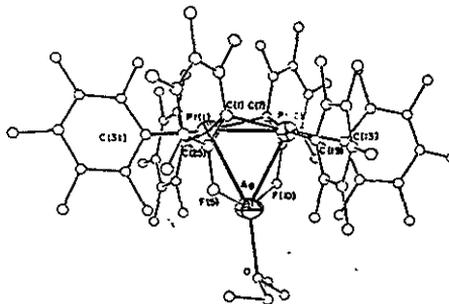
COMPUESTO Co1



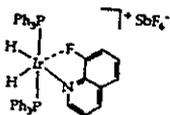
COMPUESTO Ag1



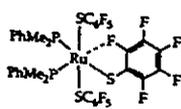
COMPUESTO Ag2



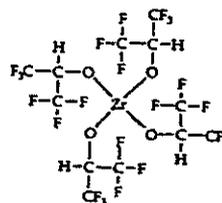
COMPUESTO Ag3



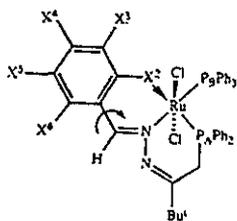
COMPUESTO Ir1



COMPUESTO Ru1



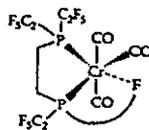
COMPUESTO Zr1



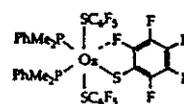
$$X^2 \quad X^3 \quad X^4 \quad X^5 \quad X^6$$

COMPUESTO Ru2	F	H	H	H	F
COMPUESTO Ru3	F	F	F	F	F
COMPUESTO Ru4	F	H	H	H	H
COMPUESTO Ru5	F	F	H	H	H

Figura 1.9



COMPUESTO Cr1



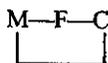
COMPUESTO Os1

Como es evidente de la información anterior, no parece existir una sistematización de los datos experimentales de la que pueda derivarse una regla de comportamiento químico general.

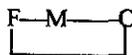
El estado de oxidación del metal y su configuración electrónica, no parece ser determinante ya que existen compuestos desde d^0 hasta d^{10} , con una variedad de geometrías y números de coordinación.

Como se ha notado antes, los ángulos de enlace C-F-M parecen reflejar una interacción relativamente débil aunque, desafortunadamente, no existen suficientes datos para correlacionar, por ejemplo, con la distancia metal-flúor o con el tipo de orbitales utilizados en el enlace: sp , sp^2 o sp^3 .

Un hecho que aparece de forma prácticamente constante en casi todos los ejemplos anteriores es el arreglo molecular básico de un anillo de cinco miembros:



Debe considerarse, además, que cuando existe adición oxidativa, F-M-C, el sistema resultante es, generalmente también, un anillo de cinco miembros^(61,63,72,80,81).



En química orgánica y organometálica, la estabilidad singular de arreglos pentagonales es bien conocida⁽⁹⁵⁾.

Complejos de fluorocarburos con metales del grupo 1 y grupo 2

Los metales alcalinos y los alcalinotérreos tienden a formar complejos con los fluorocarburos mediante interacciones secundarias enlazantes débiles^(96,97). Este tipo de asociaciones, ácido fuerte/base fuerte, se encuentran dentro de los contactos de van der Waals y constituyen interacciones significativas^(96,98). En años anteriores se ha desarrollado el interés sobre compuestos con interacciones M-F-C con metales del grupo 1 y grupo 2 y han sido empleados como precursores en estudios de deposición química de vapor (DQV). Purdy⁽⁹⁹⁾ y otros^(100,101) han mostrado que el uso de alcóxidos perfluorados y sistemas β -dicetonato perfluorados como precursores de DQV, no sólo provoca un incremento de la volatilidad, sino que también resultan en la deposición de fluoruros de metales como producto de la deposición. Se piensa que las extensivas interacciones M-F-C, pueden asistir la ruptura del enlace carbono-flúor en éste tipo de compuestos para producir fluoruros de metales.

Complejos de fluorocarburos con lantánidos y actínidos

De forma análoga a los complejos alcóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos discutidos anteriormente, Bradley y colaboradores⁽⁹⁸⁾ han observado interacciones $\text{Pr}\cdots\text{F-C}$ en compuestos triméricos. En otros ejemplos, los aniones no coordinados son capaces de presentar interacciones significativas con los centros metálicos vía puentes C-F^(98,99)

Complejos de fluorocarburos con metales de transición

Usón, Cotton y colaboradores⁽¹⁰²⁾ y Richards y Torrens⁽¹⁰³⁾ informaron los primeros ejemplos de fluorocarburos coordinados a metales de transición mediante estudios de difracción de rayos-x de monocristal. En los informes de Torrens y colaboradores⁽¹⁰³⁾, se presentó la estructura en estado sólido del compuesto de rutenio de fórmula $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, el cual fue el primer compuesto que mostró, en estado sólido, una interacción agóstica Ru-F-C.

Esta especie, en principio pentacoordinada, presenta, según los estudios de difracción de rayos-x de monocristal, una interacción de un flúor *orto* de uno de los ligantes SC_6F_5 con el rutenio, lo cual genera la formación de un ligante quelato S-F, bloqueando la sexta posición de coordinación en un arreglo casi octaédrico con las fosfinas en posición *cis* (figura 1.10).

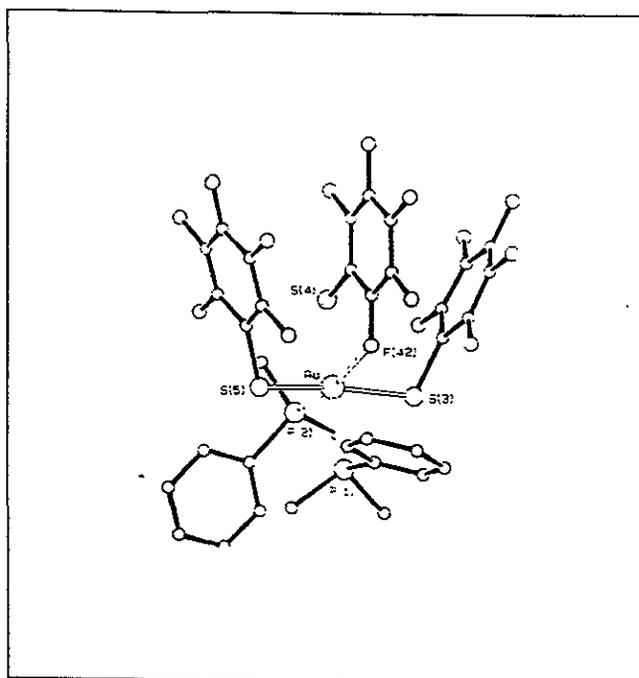


Figura 1.10

Sin embargo, fueron Crabtree y colaboradores⁽¹⁰⁴⁾ quienes presentaron la primera evidencia espectroscópica de coordinación de un fluorocarburo en disolución, con la observación de un desplazamiento significativo a campo alto en el espectro de RMN de ^{19}F para el complejo 8-fluoroquinolin iridio.

Sección 1.5

Compuestos de osmio con tiofenolatos fluorados y fosfinas terciarias

El estudio de compuestos de osmio con tiofenolatos fluorados y fosfinas terciarias ha sido ampliamente desarrollado^(105,106). Uno de los principales motivos que han impulsado el estudio de este tipo de compuestos es que, como muchos de los complejos metálicos con los llamados metales nobles, los compuestos con centros metálicos de osmio y rutenio presentan características especiales, que los hacen potencialmente aplicables en el área de catálisis⁽¹⁰⁵⁾. En especial, los compuestos estudiados en este trabajo de tesis, de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (donde $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$), presentan características singulares (presencia de interacciones agósticas Os-F, e insaturación en la esfera de coordinación), que hace interesante su estudio para el desarrollo de sistemas de catalizadores en reacciones de activación de enlaces C-F.

Como es conocido⁽¹⁰⁷⁾, los ligantes tiolato son donadores fuertes por el átomo de azufre, con alta afinidad hacia la mayoría de los iones metálicos, así mismo, presentan una gran variedad de modos de coordinación que van desde aparecer como ligantes terminales, o puente (μ^2 y μ^3). Esta amplia gama de posibilidades de coordinación, justifica el hecho de que se conozca una gran cantidad de complejos metálicos con tiolatos en diferentes estructuras, que van desde simples complejos monoméricos hasta complicados arreglos estructurales de cúmulos metálicos⁽¹⁰⁷⁾.

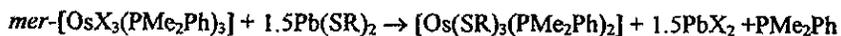
Esta variedad de posibilidades estructurales aunado al importante hecho de que la electronegatividad grupal de estos ligantes puede ser modificada en un amplio intervalo, dependiendo del tipo de sustituyente que se presente en el azufre, hace posible generar, en principio, complejos con características específicas para su uso en diferentes sistemas modelo para catálisis. En particular, los ligantes tiolato altamente fluorados han mostrado ser adecuados para la estabilización de complejos monoméricos, ya que retiran densidad electrónica del átomo de azufre y, de esta

forma, el par libre del átomo de azufre se encuentra menos disponible para enlazar otro centro metálico⁽¹⁰⁷⁾.

Por otro lado, las fosfinas terciarias se han empleado en la formación de numerosos complejos organometálicos. Estos grupos, son especies blandas, que muestran características que estabilizan estados de oxidación bajos debido a que pueden comportarse como buenos donadores σ y aceptores π . Así mismo, son ligantes relativamente lábiles, es decir, que pueden salir y dejar libre un sitio de coordinación para que pueda ser empleado por otro grupo y fomentar así, algún proceso catalítico⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁾.

1.5.1. Síntesis de compuestos de Os de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

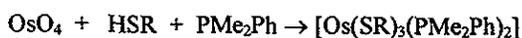
Existen dos rutas sintéticas para la obtención de complejos de osmio con tiolatos fluorados y fosfinas terciarias, una de ellas es la reacción de metátesis entre $[\text{OsX}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y $\text{Pb}(\text{SR})_2$, con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ que lleva a la formación del compuesto de osmio(III), de fórmula mínima $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, los estudios hechos para este compuesto⁽¹⁰⁶⁾ son consistentes con una estructura dimérica, al menos en disolución. La reacción es descrita a continuación (reacción 1.17):



$\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$

Reacción 1.17

La otra ruta sintética consiste en una reacción de un sólo paso, semejante a la reportada por Chatt y colaboradores⁽¹⁰⁸⁾ para preparar los complejos de osmio con halógenos y fosfinas terciarias, en la que se hace reaccionar el tetraóxido de osmio directamente con la correspondiente fosfina y el tiol, de esta forma, se obtiene como resultado el compuesto monomérico, formalmente pentacoordinado de Os(III), $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ⁽¹⁰⁹⁾, ver reacción 1.18.



R= C₆F₅ y C₆F₄H

Reacción 1.18

Los complejos obtenidos a partir de este tipo de reacciones han sido caracterizados por medio de técnicas analíticas como espectroscopía vibracional y estudios de resonancia magnética nuclear de ¹⁹F, ³¹P y ¹H, proponiéndose la fórmula molecular mostrada en la ecuación anterior, sin embargo, su estructura en estado sólido no fue presentada dado que no se consiguió exitosamente la obtención de cristales adecuados para su estudio por medio de difracción de rayos-x de monocristal⁽¹⁰⁹⁾.

Uno de los compuestos obtenidos por este procedimiento $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ es análogo al compuesto de Ru informado por Torrens el cual como ya se ha mencionado fue el primer ejemplo de una interacción Ru-F-C tipo agóstico.

CAPITULO 2

Resultados y discusión

En este capítulo, se exponen y discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Como se ha mencionado, el principal objetivo de este trabajo de investigación fue llevar a cabo el estudio de complejos de osmio con ligantes tiolato fluorados y fosfinas terciarias, con la finalidad de desarrollar compuestos modelo de sistemas catalíticos enfocados al área de activación de enlaces carbono-flúor (C-F).

Los compuestos estudiados mostraron tener características específicas, que nos hicieron esperar y comprobar un tipo de reactividad especial en torno a los enlaces C-F presentes en los ligantes coordinados.

Este capítulo se ha dividido en cuatro secciones. La primera de ellas describe la síntesis y caracterización de los compuestos de partida, las tres secciones restantes exponen los resultados obtenidos a partir del estudio de las reacciones de termólisis de estos compuestos, bajo distintas condiciones de reacción.

Así pues, en la sección 2.1 se presenta la síntesis y caracterización de los compuestos pentacoordinados de Os(III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**), los cuales se esquematizan en la figura 2.1.

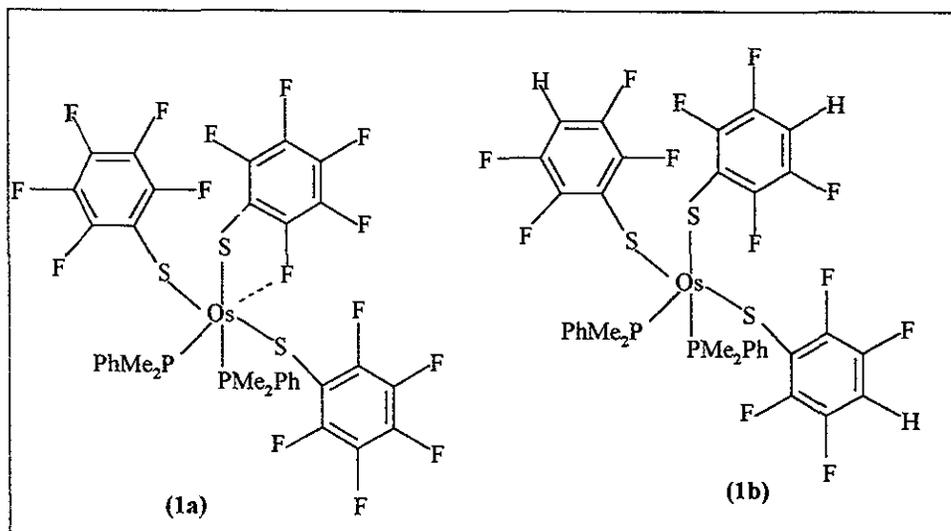


Figura 2.1. Compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**)

Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal realizados para el compuesto (**1a**), mostraron que este compuesto presenta, en estado sólido, una interacción Os-F-C tipo agóstica entre el átomo de Os y uno de los flúores *orto* del ligante SC_6F_5 . La presencia de esta interacción sitúa al compuesto (**1a**) dentro de uno de los pocos ejemplos hasta ahora conocidos que presentan este tipo de interacciones. Así mismo, esta característica hace esperar de este compuesto una reactividad especial sobre el enlace C-F_{agóstico} que, aunado a que se trata de un compuesto coordinativamente insaturado con ligantes relativamente lábiles, lo hace muy atractivo para su aplicación como modelo de activación catalítica de enlaces C-F.

En la sección 2.2 se expone la síntesis y caracterización de los productos obtenidos a partir de la reacción de termólisis de (1a), en donde se obtuvieron los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (2a), $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (2b) y $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (ver figura 2.2).

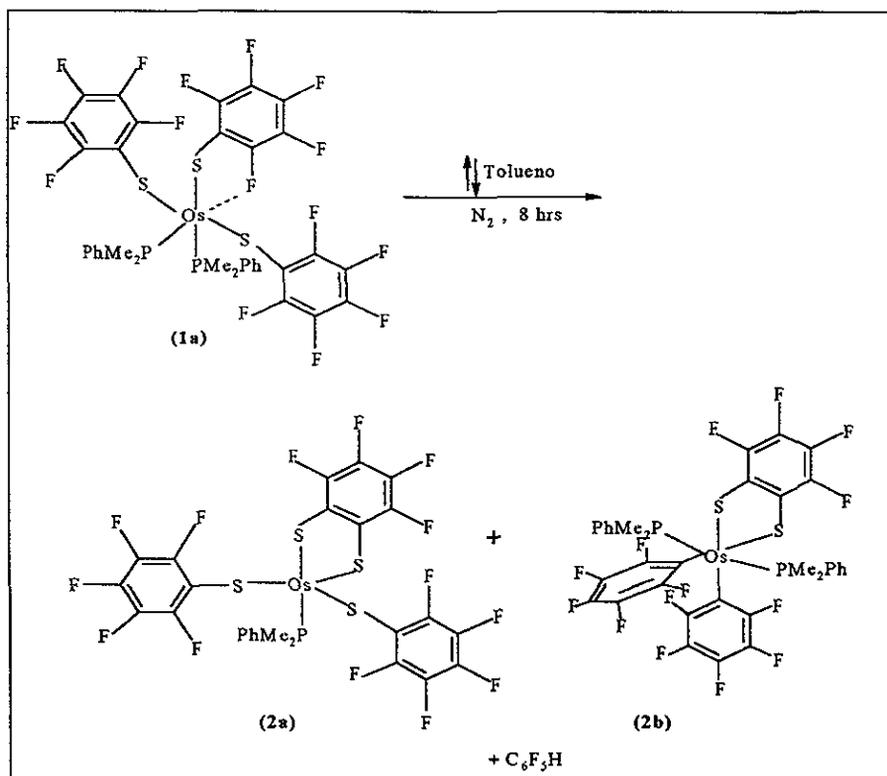


Figura 2.2. Productos de la reacción de termólisis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

En esta reacción es clara la activación y ruptura de un enlace C-F_{ortho} de uno de los ligandos SC₆F₅, generándose un ligante ditiolato con la formación de un nuevo enlace C-S relativamente débil, a expensas de un enlace C-F más fuerte. La formación de este ligante quelato da como resultado la generación de un metalociclo de cinco miembros, cuya especial estabilidad es bien conocida en química organometálica, y que puede ser una de las principales fuerzas que dirigen el rearrreglo observado en esta reacción.

En la sección 2.3 se muestran los resultados obtenidos a partir del estudio de la reacción de termólisis de **(1b)** en donde, de forma análoga al caso mostrado con el compuesto **(1a)**, se obtiene la formación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})]$ **(3a)** y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$, la reacción se esquematiza en la figura 2.3.

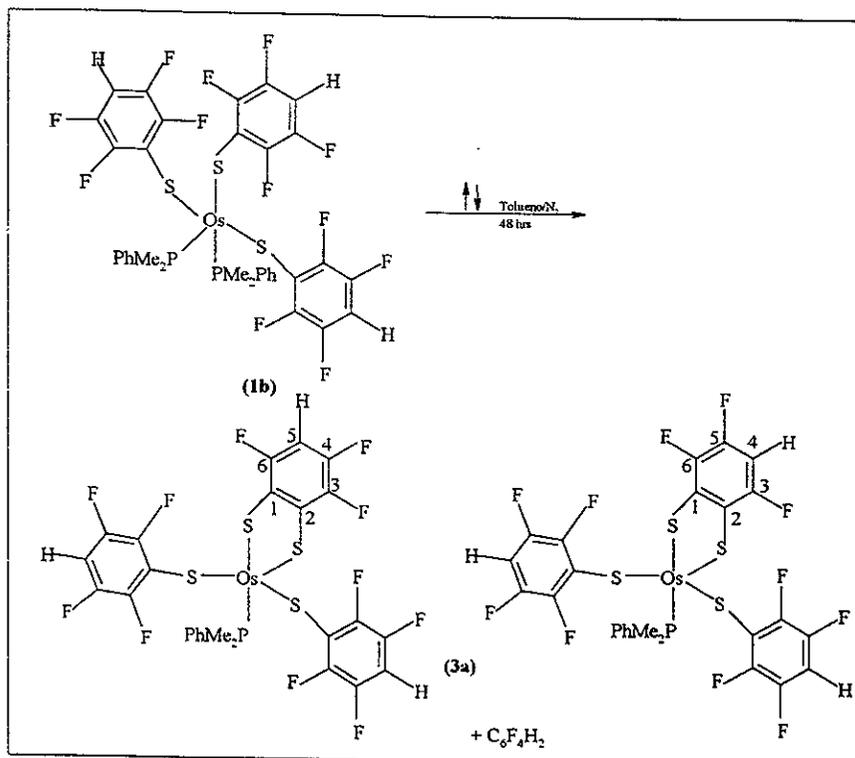


Figura 2.3. Productos de la reacción de termólisis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **(1b)**

En este caso también se observa la formación del análogo del compuesto **(2b)**, el cual parece ser detectado por medio de cromatografía en capa fina, sin embargo su obtención y caracterización no ha sido posible dado que, el tiempo necesario para la formación de los productos en esta reacción es mayor que en el caso anterior, lo cual origina que este producto se descomponga. También aquí se presenta la activación y

ruptura del enlace C-F_{orto} de uno de los ligantes $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$, y la formación del ligante ditiolato con la correspondiente generación del metalacido de cinco miembros.

Finalmente en la sección 2.4 se muestran los resultados de las reacciones de termólisis de los compuestos **(1a)** y **(1b)** en presencia de H_2O , a partir de estas reacciones se generan nuevamente los compuestos **(2a)** y **(3a)** respectivamente, y dos nuevos compuestos de fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **(4a)** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})]$ **(4b)**, la figura 2.4 muestra los compuestos **(4a)** y **(4b)**.

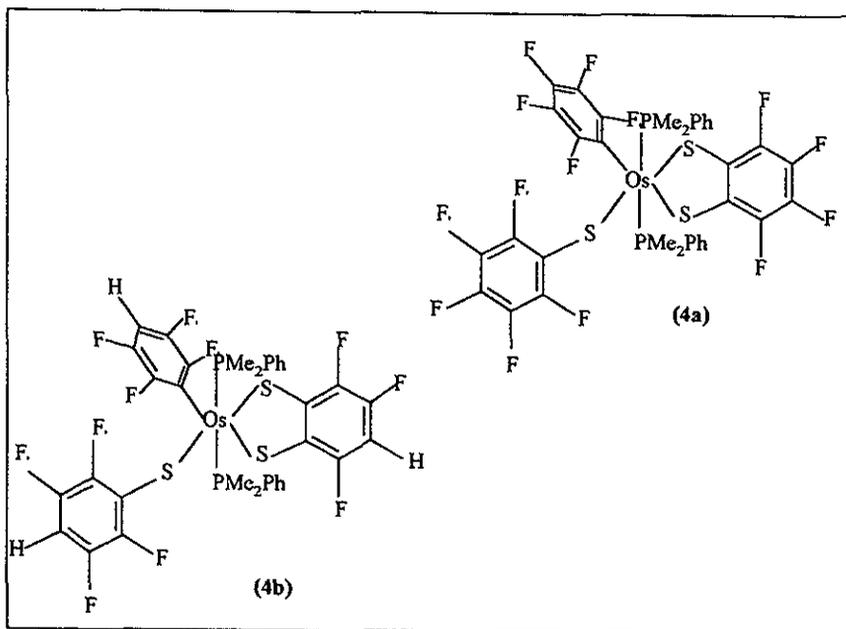
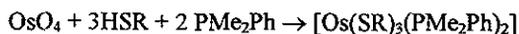


Figura 2.4. Compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **(4a)** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})]$ **(4b)**

Sección 2.1

Síntesis de $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

La obtención de los compuestos de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, se llevó a cabo de acuerdo a la síntesis de un sólo paso reportada previamente⁽¹⁰⁹⁾, conforme a la siguiente reacción:



Reacción 2.1

Como se mencionó en la sección de antecedentes (página 38), a diferencia de la reacción de metátesis que produce el compuesto dimérico en disolución, la reacción 2.1 resulta, directamente en la formación del complejo monomérico pentacoordinado de Os(III) de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

2.1.1. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**)

El compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**), de color azul-morado, precipita de la mezcla de reacción y se obtiene en un 90% de rendimiento. La temperatura de descomposición corresponde al reportado (158-160°C) y lo mismo sucede con el espectro IR que muestra las bandas principales tanto para el grupo SC_6F_5 como para el ligante PMe_2Ph ⁽¹⁰⁹⁾.

A pesar de que la reactividad de este compuesto se ha estudiado ampliamente^(105,106), su estructura, en estado sólido, no se había determinado debido a la dificultad de obtener cristales adecuados para su estudio por medio de difracción de rayos-X de monocristal. Como ya se ha mencionado, se conoce la estructura del compuesto análogo con Ru, $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ que, en estado sólido, presenta una interacción Ru-F...C de tipo agóstico (figura 1.10).

En busca de una interacción semejante en el compuesto (**1a**), se llevó a cabo su cristalización y se obtuvieron cristales de tamaño y características adecuadas con los que se determinó la estructura en estado sólido mostrada en la figura 2.5.

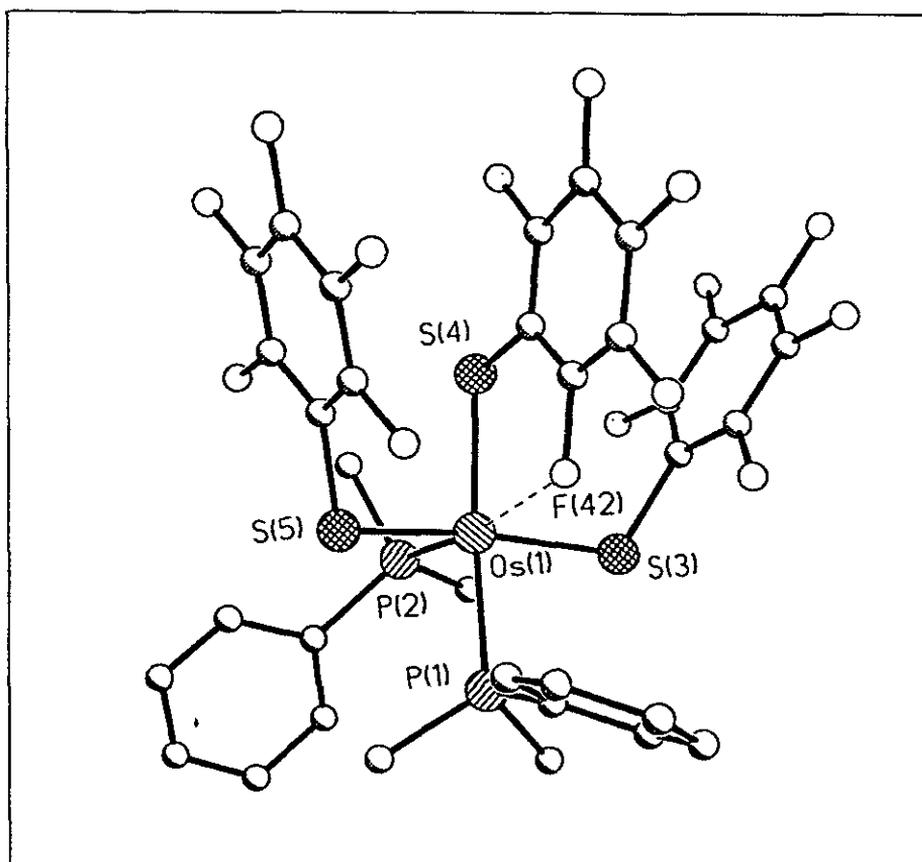


Figura 2.5. Estructura en estado sólido del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**)

Al igual que su análogo con Ru, el compuesto (1a), presenta una geometría aproximadamente octaédrica en la que una de las posiciones de coordinación se encuentra ocupada por un átomo de flúor *orto* de uno de los ligantes SC_6F_5 , (F(42) en la figura 2.5). Este átomo de flúor al interactuar con el centro metálico forma, de hecho, un ligante quelato F(42)-S(4).

La distancia Os-F(42) obtenida (2.531(6)Å) es menor que la suma de los radios de van der Waals para los átomos Os y F (3.35Å), esta distancia implica un enlace de fuerza moderada de tipo agóstico.

Las distancias metal-flúor en enlaces agósticos, C-F-M van desde 2.48 hasta 3.30 Å, esto es, entre 26 y 2% mas cortas que la suma de los radios de van der Waals para el átomo de flúor y el metal, de acuerdo a esto, la distancia Os-F encontrada para el compuesto, se encuentra en el límite inferior de este intervalo, siendo 24% mas corta que la distancia de van der Waals correspondiente.

Otra observación importante en esta estructura es que los anillos C_6F_5 unidos por el S(3) y S(5), se encuentran eclipsados a lo largo del vector S-----S, alineándose con el ligante quelato central para formar un empaquetamiento lo mas cerrado posible.

Algunas de las distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 2.1

Tabla 2.1. Ángulos y distancias de enlace de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**)

Distancia (Å)			
Os-P(1)	2.354(3)	Os-S(4)	2.413(2)
Os-P(2)	2.277(3)	Os-F(42)	2.531(6)
Os-S(3)	2.327(3)	Os-S(5)	2.329(3)
S(5)-C(51)	1.794(10)	S(3)-C(31)	1.776(11)
S(4)-C(41)	1.773(11)	C-F(42)	1.380(11)

Ángulos (°)			
P(2)-Os-F(42)	171.0(1)	S(4)-Os-F(42)	76.6(1)
P(2)-Os-S(3)	97.3(1)	S(5)-Os-F(42)	86.2(2)
P(1)-Os-F(42)	84.8(1)	S(3)-Os-F(42)	83.7(2)
P(1)-Os-S(4)	170.9(1)	S(3)-Os-S(5)	165.5(1)
P(1)-Os-P(2)	94.7(1)		

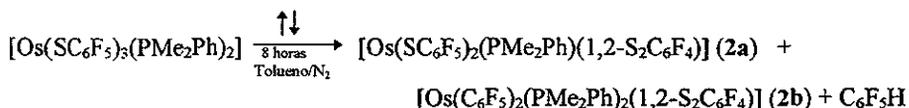
2.1.2. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**)

El compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**), también de color azul-morado, de forma análoga que el compuesto anterior, se obtiene directamente por precipitación de la mezcla de reacción. El rendimiento de este compuesto es menor que el del compuesto (**1a**) (60%). Se determinó su temperatura de descomposición (160-164°C), la cual corresponde con la reportada. El espectro IR para este compuesto mostró las bandas esperadas para los grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ y PMe_2Ph ⁽¹⁰⁹⁾.

Sección 2.2

Reacciones de termólisis del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**)

La reacción de termólisis del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**), en reflujo de tolueno bajo nitrógeno, procede de acuerdo a la siguiente ecuación:



Reacción 2.2

La disolución de (**1a**) en tolueno, originalmente púrpura, lentamente cambia a verde y su resolución por medio de cromatografía en columna permite separar tres fracciones coloridas. A partir de dos de éstas fracciones es posible obtener, en forma pura, los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (**2a**) de color verde que se obtiene en cantidad mayoritaria (20% de rendimiento) y $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (**2b**) de color rojo-guinda que se obtiene en una cantidad menor (17%) y que se descompone fácilmente en disolución de acetona. Desafortunadamente el producto de la tercera fracción aún no ha sido caracterizado dada su gran inestabilidad.

La presencia de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ en la mezcla de reacción se determinó utilizando cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas.

La figura 2.6 muestra detalladamente los productos resultantes de la reacción 2.2. Como puede observarse, la reacción anterior implica que, para que se forme el compuesto (**2a**), se requiere que el compuesto de partida pierda uno de los ligantes PMe_2Ph , se active y se rompa uno de los enlaces C- F_{orto} de uno de los tiolatos perfluorados, se transfiera intramolecularmente un átomo de azufre para generar el ligante ditiolato y se forme el metalaciclo de cinco miembros con el átomo de Os. Esta reacción implica además la oxidación del centro metálico Os(III) a Os(IV).

Por otro lado la formación de (2b) parece ser el destino final de los productos de disociación del ligante SC_6F_5 de (1a).

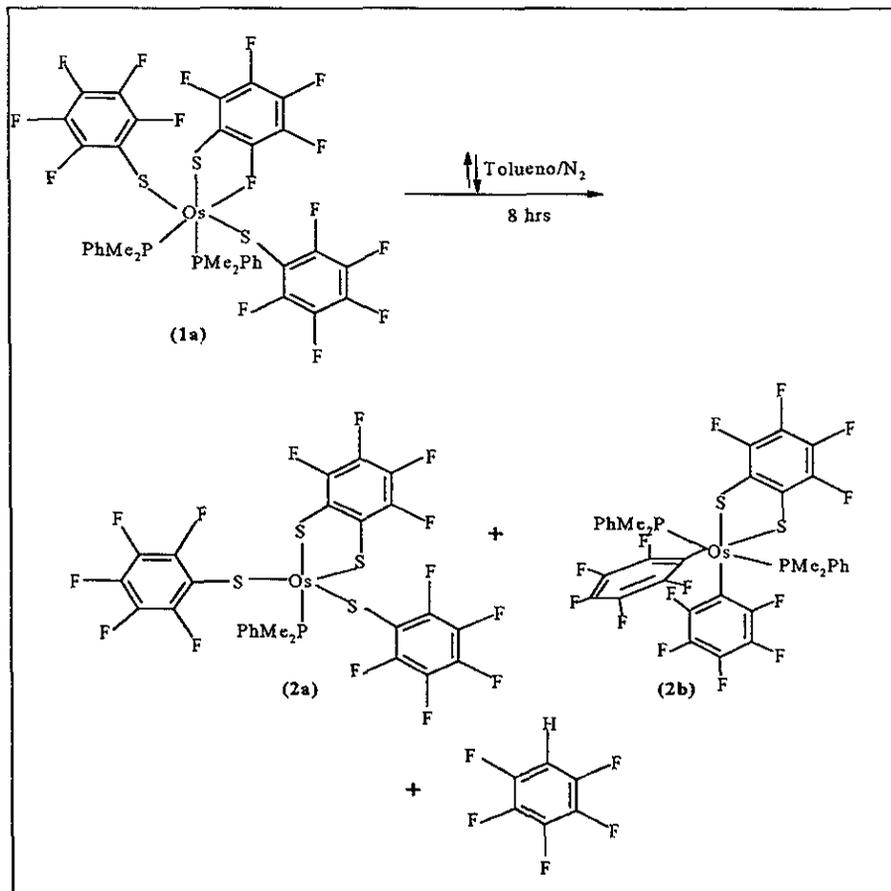


Figura 2.6. Productos de la reacción 2.2

A continuación se presenta el estudio y caracterización de los productos de la reacción 2.2, para lo cual se emplearon técnicas analíticas tales como espectroscopía vibracional (IR), espectrometría de masas-FAB, cromatografía de gases, análisis elemental, difracción de rayos-X de monocristal, RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y HETCOR ^{31}P - ^{19}F .

2.2.1. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (2a)

Propiedades físicas y análisis elemental

Las características físicas del compuesto (2a) se presentan en la tabla 2.2, los resultados del análisis elemental obtenidos experimental y teóricamente se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.2. Características físicas del compuesto (2a)

Color	punto de fusión (°C)	Rendimiento	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})$	Solubilidad
verde	200-204 (descompone)	20%	0	tolueno *** diclorometano*** acetona *** etanol** metanol** hexano* benceno*

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble

Tabla 2.3. Análisis elemental del compuesto (2a)

	% H	% C	% S
Experimental	33.2	1.1	13.8
Teórico	33.3	1.2	13.7

El compuesto es muy estable al aire en estado sólido y se descompone lentamente en disolución al cabo de dos o tres días.

Estudio de difracción de rayos-X de monocristal

El compuesto (**2a**) cristaliza por evaporación lenta de una mezcla de disolventes diclorometano:hexano, obteniéndose cristales verdes en forma de rombo los cuales resultaron adecuados para su estudio por medio de difracción de rayos-x de monocristal. La estructura en estado sólido obtenida para el compuesto (**2a**) se muestra en la figura 2.7.

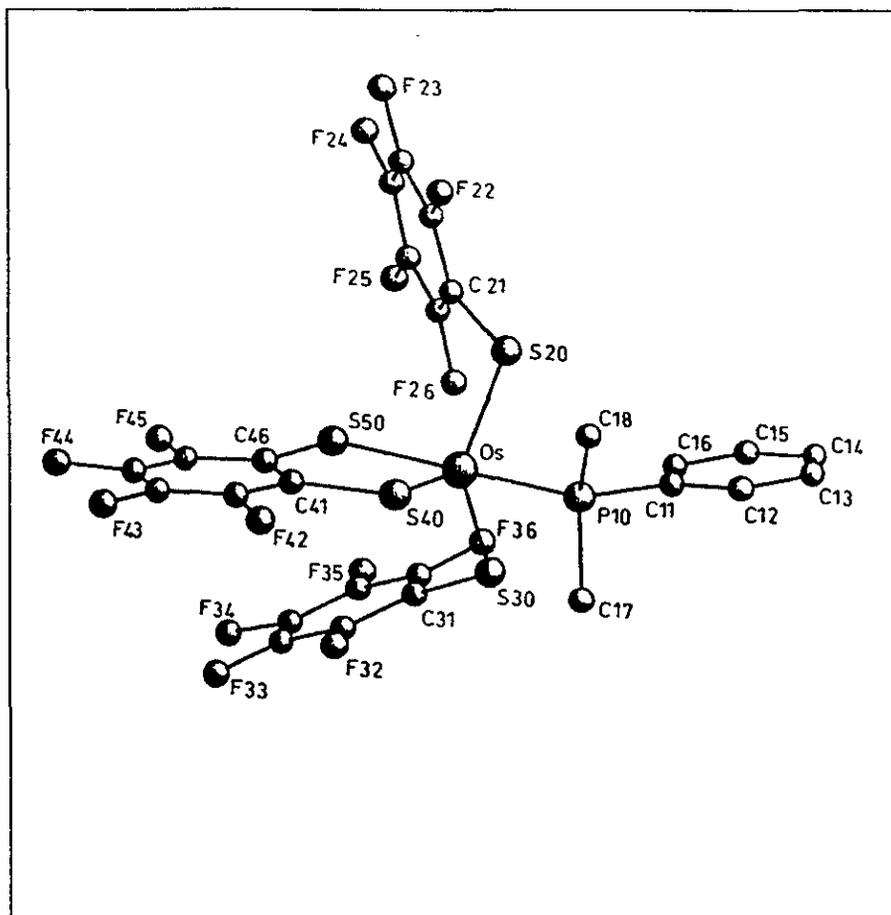


Figura 2.7. Estructura en estado sólido del compuesto $[Os(SC_2F_4)_2(PMe_2Ph)(1,2-S_2C_2F_4)]$ (**2a**)

El compuesto (**2a**) presenta una estructura de bipirámide trigonal, en la que las posiciones ecuatoriales se encuentran ocupadas por los dos grupos tiolato y el átomo de S(40), del ligante ditiolato, mientras que en las posiciones axiales se encuentran el grupo PMe_2Ph y el átomo de S(50) del ligante ditiolato. La distancia de enlace Os-S(50) axial (2.81(3)Å) es mayor que la distancia Os-S(40) ecuatorial (2.207(3)Å) para el ditiolato, de acuerdo a lo esperado.

Por otro lado, no existen diferencias significativas en las distancias ecuatoriales Os-S entre el átomo de azufre del ligante ditiolato (S(40) 2.207(3)Å) y las de los ligantes tiolato (S(20) 2.207(3)Å y S(30) 2.213(3)Å).

Los ángulos alrededor de los átomos de azufre (tiolatos: C(21)-S(20)-Os 116.2(4), C(31)-S(30)-Os 111.7(4), ditiolato: C(41)-S(40)-Os 107.8(5) y C(46)-S(50)-Os 102.6(5)°) sugieren que, mientras los átomos de azufre del ditiolato son aproximadamente tetraédricos (109°), los que se encuentran unidos al anillo C_6F_5 en particular el tiolato del S(20), presenta una distorsión significativa hacia la planaridad (120°). La tendencia hacia la planaridad en torno a los átomos de azufre, puede asociarse con la inversión de la configuración en torno al enlace π metal-azufre y con la libre rotación del enlace carbón-azufre, esto será discutido con mayor detalle más adelante, con base en los resultados de los estudios de RMN de ^{19}F para el compuesto.

El ligante ditiolato $^2\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$ forma un anillo quelato de cinco miembros con el átomo de Os, el plano definido por el anillo C_6F_4 es paralelo al plano que bisecta el ángulo formado por S(20)-Os-S(30).

Las distancias y ángulos de enlace para la esfera de coordinación del Os se presentan en la tabla 2.4, los datos cristalográficos complementarios se muestran en el anexo 1.

Tabla 2.4. Ángulos y distancias de enlace para el compuesto(2a)

Distancias de enlace	(Å)
Os-S(20)	2.207 (3)
Os-S(30)	2.213(3)
Os-S(40)	2.200(3)
Os-S(50)	2.381(3)
Os-P(10)	2.374(4)

Ángulos de Enlace (°)			
P(10)-Os-S(20)	87.3(1)	S(40)-Os-S(20)	121.1(1)
P(10)-Os-S(30)	87.7(1)	S(50)-Os-S(20)	94.1(1)
P(10)-Os-S(40)	86.9(1)	S(50)-Os-S(30)	96.3(1)
S(20)-Os-S(30)	119.4(1)	S(50)-Os-S(40)	87.8(1)
S(30)-Os-S(40)	118.8(1)	P(10)-Os-S(50)	174.4(1)

Espectroscopía vibracional del compuesto (2a)

De acuerdo a lo esperado a partir la estructura presentada en la figura 2.2 , el espectro de IR del compuesto (2a) muestra las vibraciones características correspondientes tanto al grupo SC_6F_5 como para el ligante PMe_2Ph . Además, se presentan otras señales que pueden atribuirse al grupo ditiolato formado durante la reacción (1036 y 844 cm^{-1}), las cuales no aparecen en el espectro del compuesto de partida.

Las señales principales en el espectro del compuesto (2a) se resumen en la tabla 2.5, en donde se comparan con las que aparecen en el espectro de la materia prima (1a).

Tabla 2.5. Señales principales del espectro IR del compuesto(2a) en cm^{-1}

$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (1a)	de	$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (2a)	de	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_5)$ (1a)	de	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_5)$ (2a)	de	$\nu(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)$ (2a)	de
1286		1282		1508		1514		1036	
1080		1088		1478		1484		844	
946		946		974		978			
912		912							
742		742							
692		694							

El espectro obtenido se presenta en la figura 2.8.

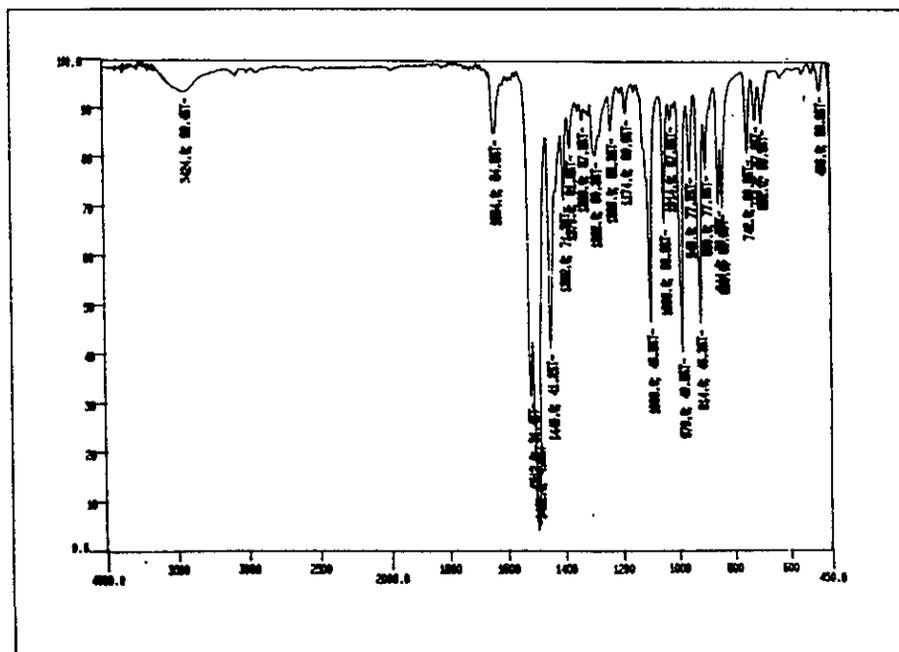


Figura 2.8. Espectro IR del compuesto (2a)

Espectroscopía de masas-FAB

El espectro de masas-FAB obtenido para el compuesto (**2a**) muestra el patrón de distribución isotópica típico para el átomo de Os. Además se observa la señal correspondiente al ion molecular ($m/z=940$, 68%), seguido de una pérdida del ión ${}^1\text{SC}_6\text{F}_5$ ($m/z=741$, 22%) y un fragmento ${}^1\text{C}_6\text{F}_5$ ($m/z=773$, 7%). A continuación se muestra el espectro de masas-FAB obtenido para (**2a**)

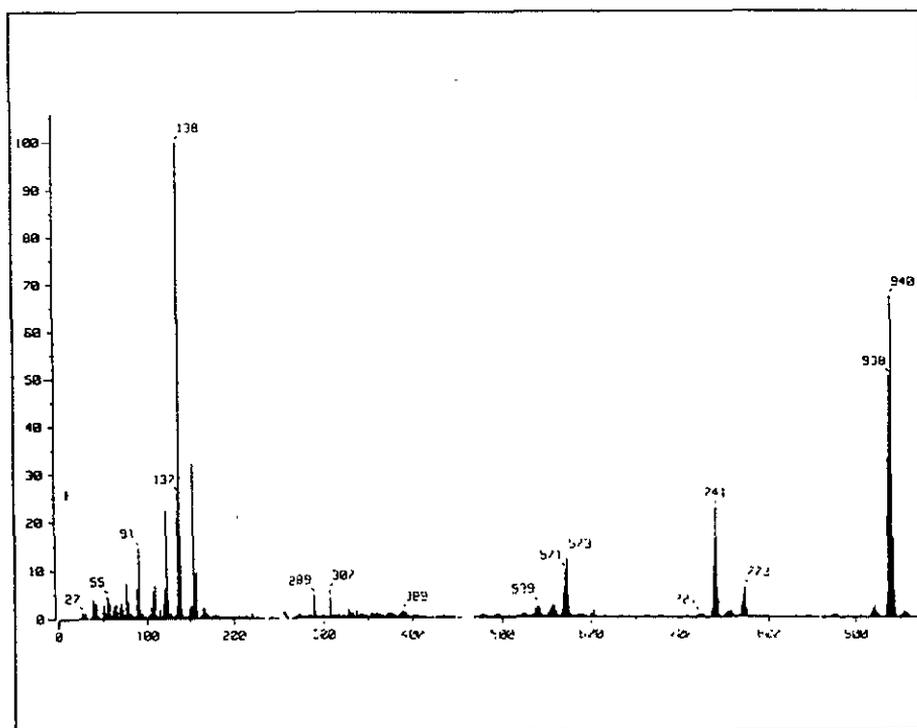
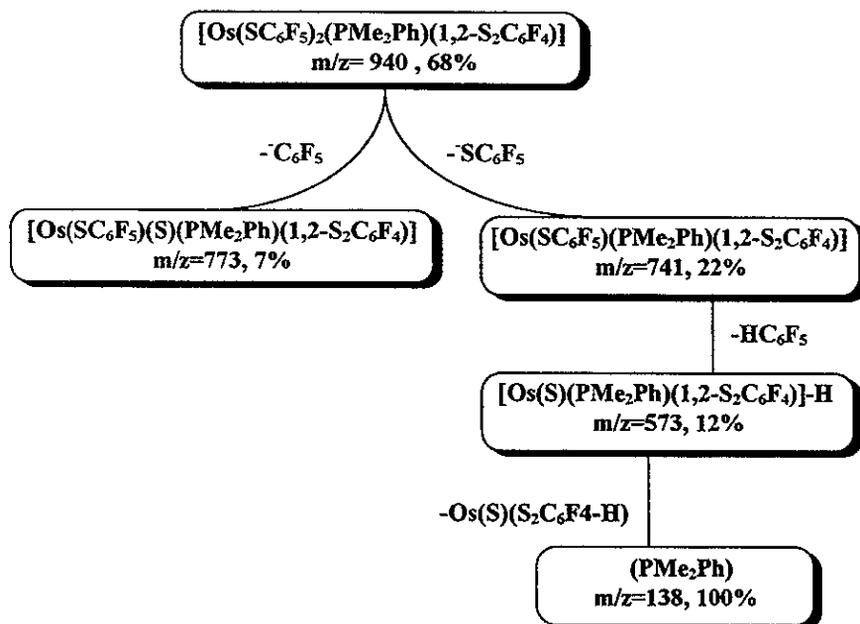


Figura 2.9. Espectro de masas FAB de (**2a**)

El siguiente diagrama muestra el patrón de fragmentación sugerido a partir del espectro



Posible patrón de fragmentación de (2a)

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Espectro de ^1H

Debido a que el compuesto (2a) es diamagnético, fué posible llevar a cabo estudios de RMN para éste. El espectro de RMN ^1H obtenido en CDCl_3 , a temperatura ambiente para el compuesto (2a), se muestra a continuación:

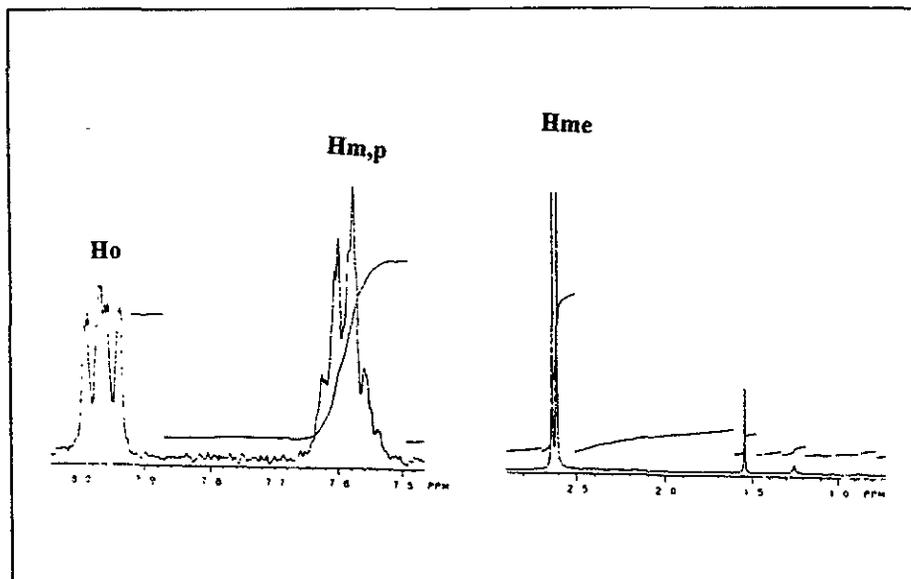


Figura 2.10. Espectro de RMN ^1H de (2a)

Tabla 2.6. Asignación de las señales del espectro de RMN ^1H de (2a)

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas
7.96 (m)	protones fenílicos <i>orto</i> de la PMe_2Ph (o)	2
7.58 (m)	protones fenílicos <i>para</i> y <i>meta</i> de la PMe_2Ph (p,m)	3
2.62 (d)	protones metílicos de la PMe_2Ph (me)	6

m=multiplete, d= doblete

En el espectro de RMN ^1H de (**2a**) se observan tres señales correspondientes al grupo dimetilfenilfosfina

A campo bajo, dentro de la zona aromática, se presentan dos multipletes con desplazamientos químicos de 7.96 ppm y 7.58 ppm, las integrales relativas para las señales son de 2:3, como es de esperar para los dos protones *orto* y los tres protones *meta* y *para* de la PMe_2Ph (ver figura 2.11).

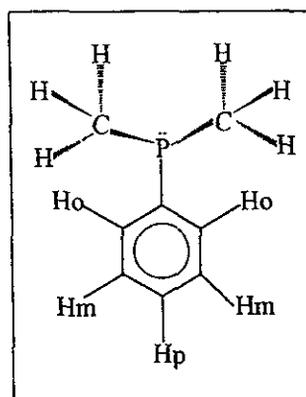


Figura 2.11. Dimetilfenilfosfina.

Las señales de los protones H_o se atribuyen al multiplete observado en $\delta=7.96$ ppm que integra para dos. La señal de los protones H_m y H_p no equivalentes se encuentran sobrepuestas en el multiplete que integra para tres con $\delta=7.58$ ppm.

A campo alto, en la zona metilica ($\delta=2.62$ ppm), encontramos un doblete con una integral relativa correspondiente a seis protones y por lo tanto, atribuible a los seis protones metilicos equivalentes de la fosfina (H_{mc}). La multiplicidad (doblete) sugiere un acoplamiento del átomo de fósforo con los protones metilicos con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-H}}=9.8$ Hz.

Espectro de ^{19}F

El espectro de RMN ^{19}F obtenido para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (**2a**) en CDCl_3 a temperatura ambiente se presenta a continuación:

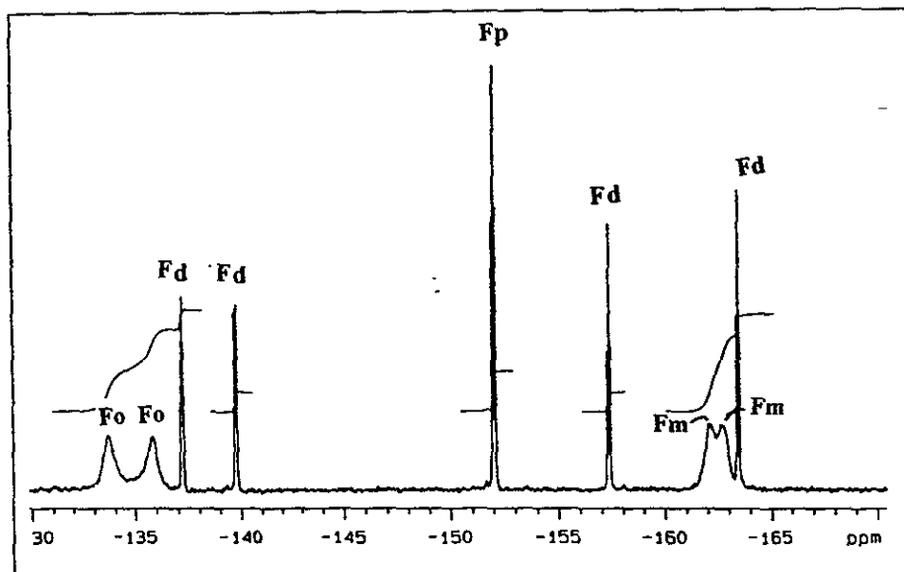


Figura 2.12. Espectro de RMN ^{19}F de (**2a**).

Tabla 2.7. Asignación de las señales del espectro de RMN ^{19}F del compuesto (**2a**)

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas
-132.22 (sa)	F orto de SC_6F_5^- (o)	2
-134.45 (sa)	F orto de SC_6F_5^- (o)	2
-136.76 (pq)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4^{2-}$ (d)	1
-138.76 (dd)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4^{2-}$ (d)	1
-151.83 (t)	F para de SC_6F_5^- (p)	2
-157.69 (t)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4^{2-}$ (d)	1
-161.04 (sa)	F meta de SC_6F_5^- (m)	2
-162.19 (sa)	F meta de SC_6F_5^- (m)	2
-163.47 (t)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4^{2-}$ (d)	1

sa: singlete ancho, pq: pseudoquintuplete, dd: doblete de dobletes, t: triplete, nota se han marcado con la letra d a las señales originadas por los átomos de flúor correspondientes al grupo ditiolato.

A temperatura ambiente, el espectro de RMN ^{19}F muestra nueve señales. A campo bajo se observan primero dos señales anchas con integrales relativas 2:2 en -132.22 y -143.45 ppm, a continuación aparecen dos señales finas de integrales relativas 1:1 en -136.76 y -138.76 ppm, a campo más alto en -151.83 ppm se observa un triplete fino que integra para dos, seguido de otra señal en forma de triplete que integra para uno en -157.69 ppm.

Finalmente en -161.04 y -162.19 ppm observamos otras dos señales anchas con integrales relativas 2:2, seguidas de una sola señal en forma de triplete en -163.47 que integra para uno.

La observación detallada de este espectro y el estudio de RMN ^{19}F a diferentes temperaturas nos lleva a la siguiente asignación de las señales.

De acuerdo a la figura 2.13, los átomos de flúor del anillo del ditiolato muestran ambientes magnéticos diferentes, por lo que se han señalado como F_a , F_c , F_f y F_g , para cada uno de estos átomos se espera una señal con integral relativa de uno. De acuerdo al espectro esto corresponde a las señales en -136.76, -138.76, -157.69 y -163.47 ppm y se han señalado en la figura como F_a .

El resto de las señales nos sugiere que dos de ellas corresponden a dos pares de fluores *orto* magnéticamente no equivalentes, y corresponden a las señales anchas en -132.22 y -134.45 ppm (se indican como F_e en la figura 2.12).

La señal que integra para dos en -151.83 ppm debe corresponder a los dos átomos de flúor en posición *para* (señal indicada como F_p en el espectro) de los dos ligantes SC_6F_5 lo cual nos indica que estos dos ligantes son equivalentes.

Finalmente las dos señales anchas en -161.04 y -162.19 ppm corresponden a dos pares de átomos de flúor en posición *meta* con distintos ambientes magnéticos y se han señalado como F_m en el espectro.

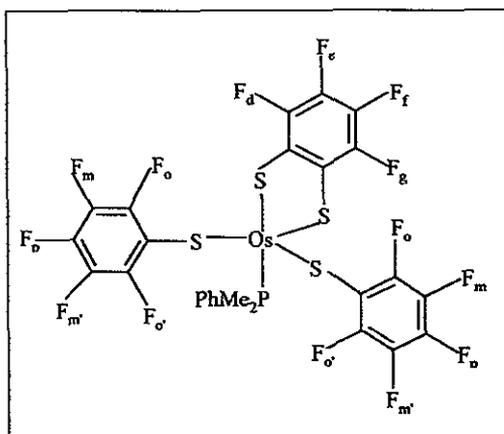


Figura 2.13. Compuesto (2a)

Como ya se ha mencionado, la presencia de dos señales para los flúores *orto* y dos señales para los flúores *meta* del pentafluorotiofenolato nos indica que, a temperatura ambiente, los flúores *orto* del mismo anillo perfluorado no son equivalentes y los flúores *meta* tampoco. Otra explicación sería que los grupos SC_6F_5 fueran no equivalentes, sin embargo para los *F para* sí se presenta una sola señal, lo cual nos hace pensar en la equivalencia de los ligantes tiolato.

Para aclarar más la asignación de señales presentada anteriormente, se llevaron a cabo los espectros de RMN ^{19}F a diferentes temperaturas, los resultados obtenidos se presentan y discuten a continuación.

RMN ^{19}F a temperatura variable

Los estudios de RMN de ^{19}F a diferentes temperaturas para el compuesto (**2a**) mostraron que este compuesto presenta, en disolución, un comportamiento dinámico. Para ello se obtuvieron los espectros de RMN ^{19}F en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ desde -40°C hasta 80°C . Los espectros obtenidos se presentan comparativamente en la figura 2.14.

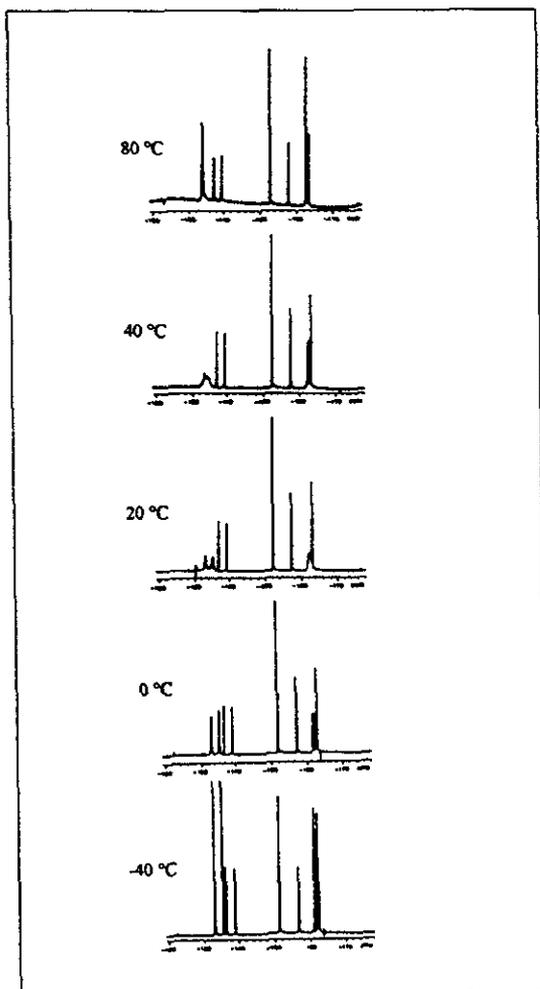


Figura 2.14. Espectros de RMN ^{19}F de (**2a**) a diferentes temperaturas

Como se esperaba, al variar la temperatura las señales asignadas a los átomos de flúor del anillo correspondiente al grupo ditiolato permanecen sin cambio, ya que este ligante presenta una estructura rígida dada por la coordinación quelatante del grupo ditiolato. En cada una de las temperaturas estudiadas se observan cuatro señales de intensidades 1:1:1:1 lo cual corresponde a cada uno de los cuatro átomos de flúor con distinto ambiente magnético de un sistema ABCD.

De manera contraria, las señales para los átomos de flúor *orto* y *meta* de los grupos pentafluorotiofenolato varían al modificar la temperatura.

A -40°C se observan dos señales bien definidas para los flúores *orto* (**o** y **o'**) con integrales relativas 2:2, una señal para los flúor *para* (**p**) que integra para 2 y otras dos señales para los flúores *meta* (**m** y **m'**) también con integrales relativas 2:2, esto concuerda con la estructura en estado sólido del compuesto y manifiesta un ambiente distinto para los F *orto* y para los F *meta* del mismo anillo perfluorado.

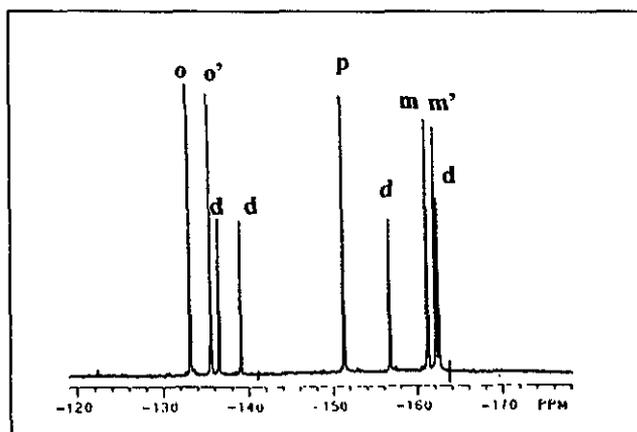


Figura 2.15. Espectro de RMN ^{19}F a -40°C para (2a)

Al aumentar la temperatura, las dos señales correspondientes a los flúores *orto* y las dos señales de los flúores *meta* pierden resolución y se observan cuatro señales anchas que integran para 2 cada una. La señal para el átomo de flúor en posición *para* del anillo permanece sin cambio, lo que confirma la equivalencia de estos núcleos y por tanto la de los grupos pentafluorotiofenolato dentro del compuesto.

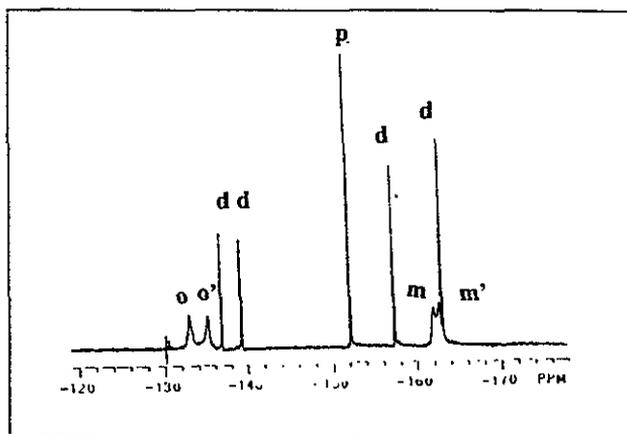


Figura 2.16. Espectro de RMN ^{19}F a 20°C para (2a)

Al incrementar más la temperatura, las señales de los flúores *orto* y *meta* se vuelven mucho menos definidas y van coalesciendo hasta que a 80°C, se observan sólo tres señales correspondientes a un sistema magnético A_2BC_2 , de intensidades 4:2:4 producidas por los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente de dos sustituyentes $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ magnéticamente equivalentes. A esta temperatura, los dos átomos de flúor *orto* del mismo anillo son equivalentes y lo mismo sucede con los átomos de flúor *meta* del ligante tiolato.

Es importante recalcar que la señal correspondiente a los fluores *para* del compuesto permanece sin cambio además de que, excepto por una ligera variación en los acoplamientos magnéticos, las señales del fragmento ditiolato permanece esencialmente inalterado a lo largo de todo el intervalo de temperatura.

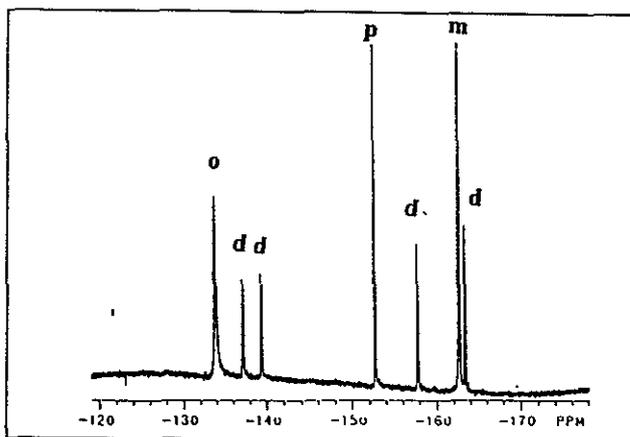


Figura 2.17. Espectro de $RMN^{19}F$ a $80^{\circ}C$ para (2a)

El comportamiento dinámico del compuesto (2a) sugerido por el conjunto de resultados anteriores, tiene dos posibles explicaciones: 1) por la presencia de dos isómeros con orientaciones diferentes del anillo C_6F_5 con relación de una a otra (*syn-anti*), como se ilustra en la figura 2.18(a) o 2) asumiendo una rotación restringida en torno al enlace C-S en una geometría como la mostrada en la parte inferior de la figura 2.18(b), en donde cada átomo de flúor *orto* y *meta* del mismo anillo tendría un ambiente químico diferente.

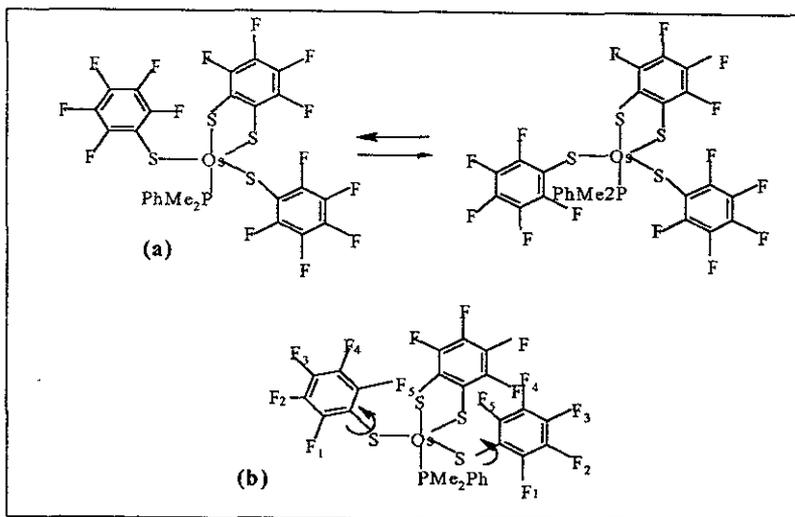


Figura 2.18

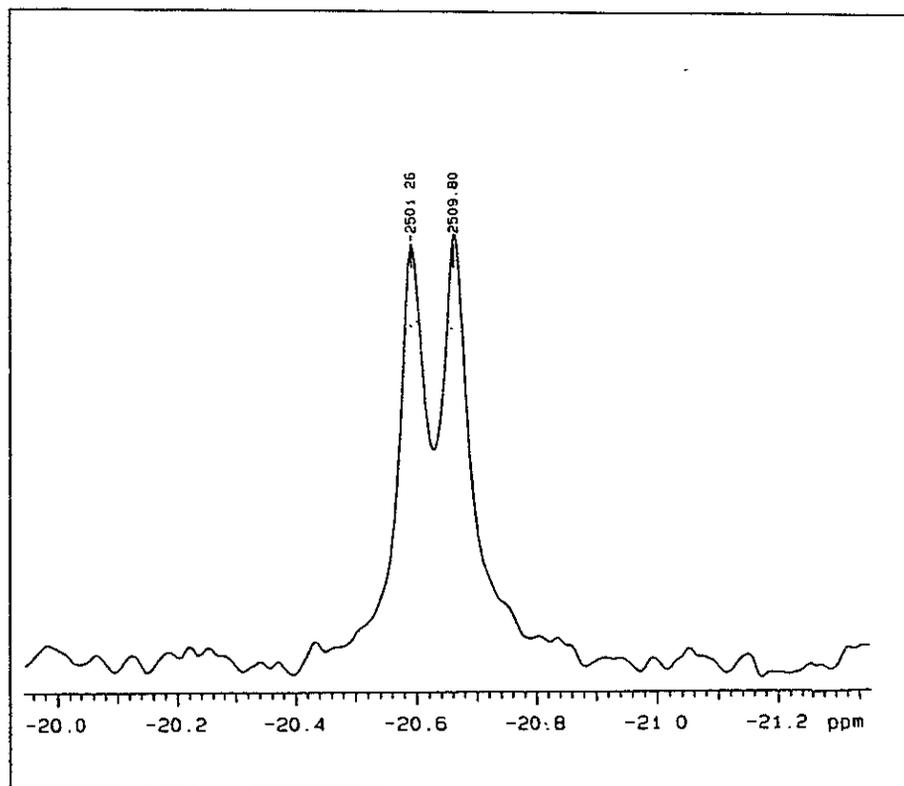
Es interesante que, a pesar de que estos dos enfoques son distintos, la inversión de la configuración del azufre piramidal puede estar acompañada al mismo tiempo por la rotación del enlace metal-azufre.

La presencia de los dos isómeros haría que los átomos de flúor *orto*, *meta* y *para* de un anillo fueran diferentes a los átomos de flúor correspondientes del otro, e inclusive se esperaría que las poblaciones isoméricas permanecieran exactamente iguales a lo largo de todo el intervalo de temperatura.

El hecho de que la señal correspondiente al átomo de flúor en posición *para* permanezca sin cambio a lo largo de todo el intervalo de temperatura, además de que las intensidades sean iguales, tanto a bajas como a altas temperaturas, indica claramente que los anillos C_6F_5 no son libres de rotar sobre el enlace C-S y que, a bajas temperaturas, se encuentran estáticos de acuerdo con la estructura en estado sólido del compuesto, lo cual elimina la explicación 1.

Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN ^{31}P desacoplado de protón ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) obtenido para el compuesto (**2a**), a temperatura ambiente en CDCl_3 , se presenta a continuación:



*Figura 2.19. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (**2a**)*

El espectro de fósforo muestra una sola señal, un doblete con $\delta = -19.5$ ppm y $^5J = 8.0$ Hz. Este doblete sugiere un acoplamiento del átomo de fósforo con uno de los átomos de flúor presentes en el compuesto. El origen del acoplamiento del átomo de fósforo fue estudiado por medio de la realización del espectro HETCOR $^{19}\text{F}-^{31}\text{P}$ en C_6D_6 y temperatura ambiente.

Espectro HETCOR ^{19}F - ^{31}P

El espectro HETCOR ^{19}F - ^{31}P obtenido para el compuesto (2a) se presenta a continuación:

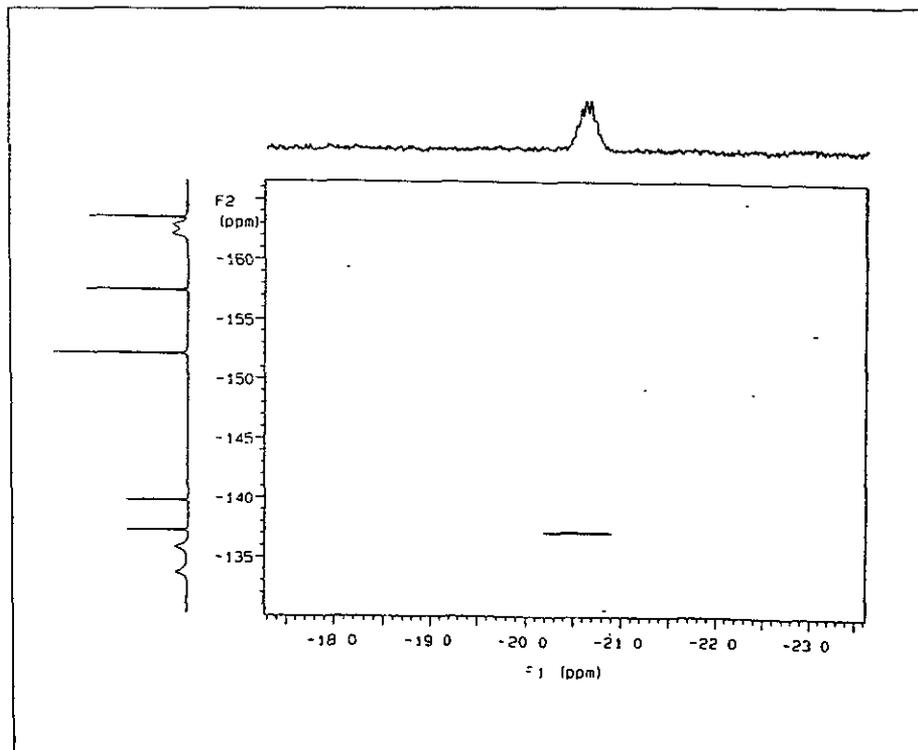


Figura 2.21. Espectro HETCOR ^{19}F - ^{31}P de (2a)

En este espectro, se observa que el átomo de fósforo se encuentra acoplado con uno de los átomos de flúor del grupo ditiolato. Se estima que se trata del átomo de flúor que se encuentra en posición *trans* al grupo PMe_2Ph , es decir, el átomo de flúor indicado en la figura 2.7 como F(45). Este acoplamiento P-F a largo alcance (cinco enlaces) es poco usual ($^5J_{\text{P,F}} = 8.0 \text{ Hz}$).

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto a las temperaturas de -50 , -40 , 20 y 80°C muestran una dependencia lineal del desplazamiento químico con respecto a la temperatura. Esta dependencia lineal es usual en los compuestos de coordinación. La gráfica obtenida se muestra a continuación.

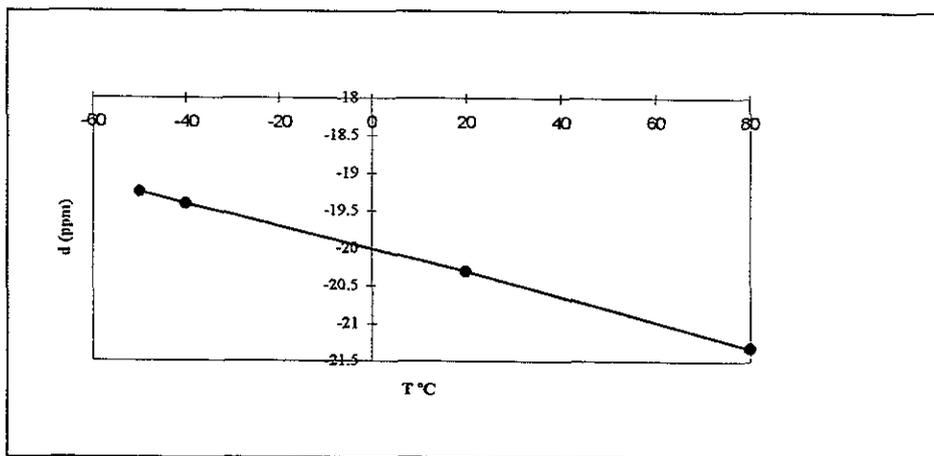


Figura 2.20. Dependencia del desplazamiento químico con la temperatura para el compuesto (2a).

2.2.2. Compuesto $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (2b)

Propiedades físicas y análisis elemental

Algunas de las características físicas del compuesto $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (2b) se presentan en la tabla 2.8. Los resultados del análisis elemental obtenidos para el compuesto (experimentales y teóricos) se muestran en la tabla 2.9.

Tabla 2.8. Características físicas del compuesto (2b)

Color	Punto de fusión (°C)	Rendimiento	μ_{eff} (MB)	Solubilidad
rojo- guinda	160-170 (descompone)	17%	3.11	tolueno*** diclorometano*** acetona*** hexano** benceno** etanol*** metanol***

** soluble, ***muy soluble

Tabla 2.9. Análisis elemental del compuesto (2b)

	% H	% C	% S
Experimental	2.14	40.18	5.58
Teórico	2.17	40.31	6.32

En el compuesto $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (2b), el átomo de osmio presenta un estado de oxidación de IV, por lo que es un compuesto de coordinación d^4 . El compuesto es octaédrico y por lo tanto, se espera que sea una especie paramagnética. El resultado del momento magnético μ_{eff} (3.11MB) obtenido corresponde a dos electrones desapareados. De acuerdo con el modelo de campo ligante, este número de electrones desapareados corresponde para un compuesto de campo fuerte, bajo espín.

Estudio de difracción de rayos-x de monocristal

La cristalización del compuesto (2b) se llevó a cabo por evaporación lenta de una mezcla de disolventes acetona:etanol. Los cristales recuperados, de color rojo oscuro, difrataron adecuadamente mostrando la estructura esquematizada en la siguiente figura:

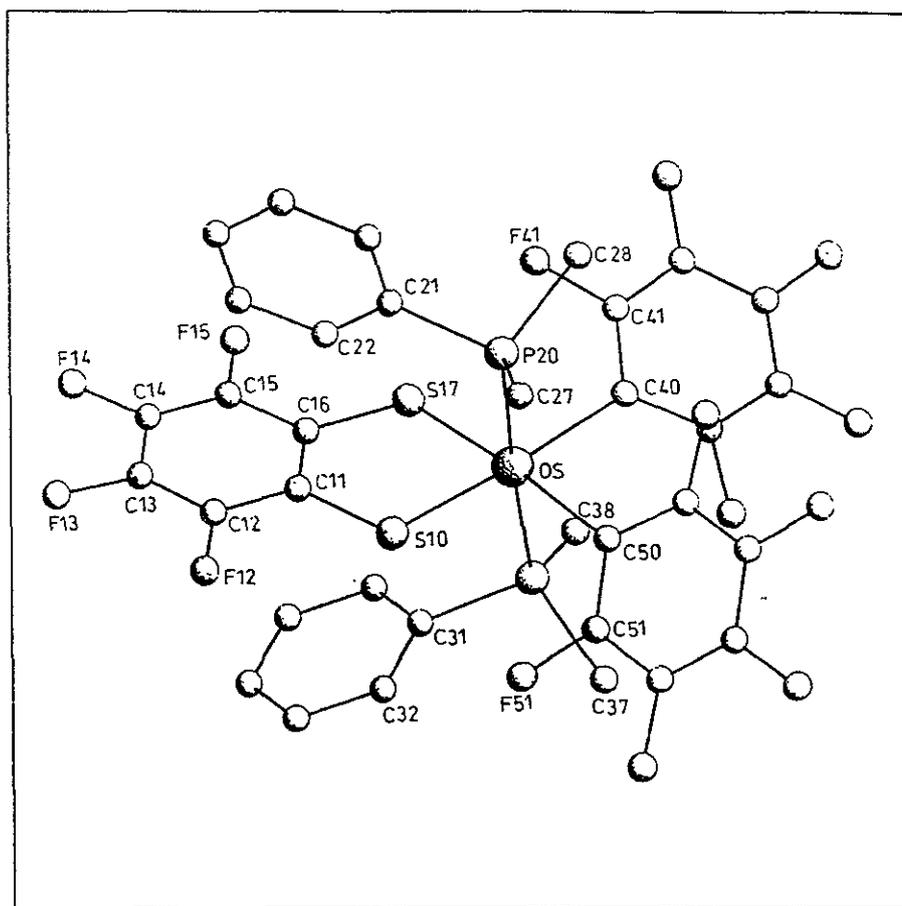


Figura 2.22. Estructura en estado sólido del compuesto $[Os(C_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2(1,2-S_2C_2F_4)]$ (2b)

En estado sólido, el compuesto (**2b**) presenta una geometría octaédrica, con los ligantes fosfina *trans* (P(20)-Os-P(30) 176.74(8) °). El ligante ditiolato forma un ángulo S(17)-Os-S(10) de 86.63(8)°. Los ángulos a lo largo del átomo de azufre Os-S(10)-C(11) 105.52(25)° y Os-S(17)-C(16) 106.93(25)° sugieren que los átomos de azufre correspondientes al ditiolato son prácticamente tetraédricos (109°).

En la tabla 2.10 se muestran los ángulos y distancias de enlace mas importantes para el compuesto (**2b**), el resto de los parámetros cristalográficos se incluyen en el anexo 1.

Tabla 2.10. Ángulos y distancias de enlace para (**2b**)

Distancias de Enlace (Å)		Esfera de coordinación del Os	
Os-C(40)	2.170(7)	Os-S(10)	2.286(2)
Os-C(50)	2.182(8)	Os-P(20)	2.428(2)
Os-S(17)	2.281(2)	Os-P(30)	2.429(3)

Ángulos de Enlace (°)		Esfera de coordinación del Os	
P(30)-Os-C(40)	86.15(21)	S(10)-Os-C(40)	175.53(21)
P(30)-Os-C(50)	92.07(22)	S(17)-Os-C(50)	175.59(22)
P(30)-Os-S(17)	86.11(9)	S(17)-Os-S(10)	86.63(8)
P(30)-Os-S(10)	97.51(9)	C(40)-Os-C(50)	92.81(28)
P(30)-Os-P(20)	176.74(8)	S(17)-Os-C(40)	91.07(20)
Os-S(10)-C(11)	105.52(25)	S(17)-Os-C(50)	175.59(22)
Os-S(17)-C(16)	106.93(25)		

Espectroscopía vibracional del compuesto

El espectro del compuesto (**2b**) mostró las bandas de las vibraciones características de la PMe_2Ph . Se observan además, una serie de bandas poco intensas en el intervalo de 668 a 792 cm^{-1} que pueden atribuirse a las vibraciones del grupo C_6F_5 , las señales para el grupo ditiolato se observan en 1056 y 846 cm^{-1}

El espectro obtenido se muestra en la figura 2.23. Como puede observarse en este espectro, las bandas correspondientes a los ligantes C_6F_5 y ${}^2\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4$ se encuentran en zonas donde aparecen otras bandas de la misma intensidad producidas por el resto de los ligantes, por lo tanto, la información proporcionada por el espectro de IR, no permite concluir, a ciencia cierta la presencia de estos ligantes.

Es importante notar que las bandas más representativas para el grupo SC_6F_5 han desaparecido (1478 , 974 , 858 cm^{-1}). Las principales señales para el compuesto se resumen en la tabla 2.11 donde se han incluido las señales principales dadas por la vibración del grupo PMe_2Ph del compuesto de partida (**1a**).

Tabla 2.11. Señales principales del espectro IR del compuesto (2b) en cm^{-1}

$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (1a)	$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (2b)	$\nu(\text{C}_6\text{F}_5)$ de (2b)	$\nu(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)$ de (2b)
1285	1288	792	1056
1106	1110	768	846
912	908		
742	742		
692	692		

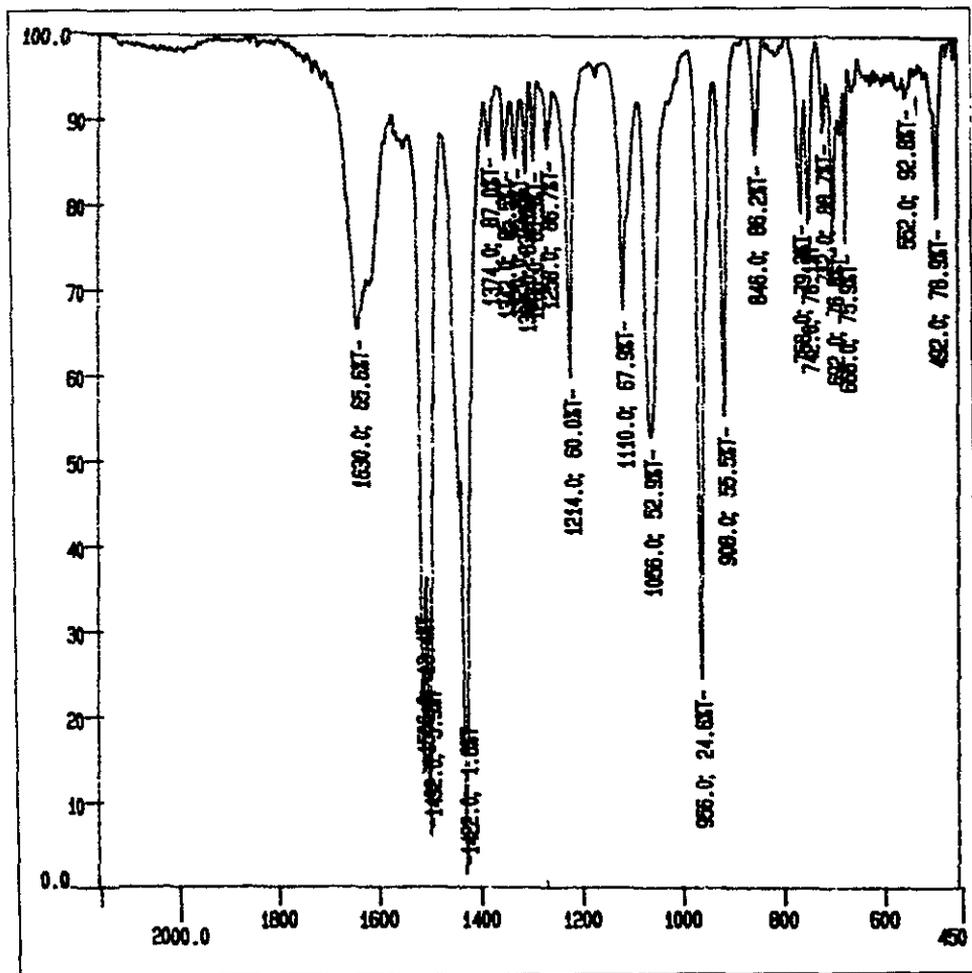


Figura 2.23. Espectro IR del compuesto (2b)

Espectroscopía de masas-FAB

El espectro de masas-FAB del compuesto (**2b**) muestra la señal correspondiente al ion molecular ($m/z=1014$, 12%), seguido por la pérdida de un grupo PMe_2Ph ($m/z=876$, 12%) y posteriormente una serie sucesiva de pérdidas de iones C_6F_5 . El espectro obtenido se muestra a continuación.

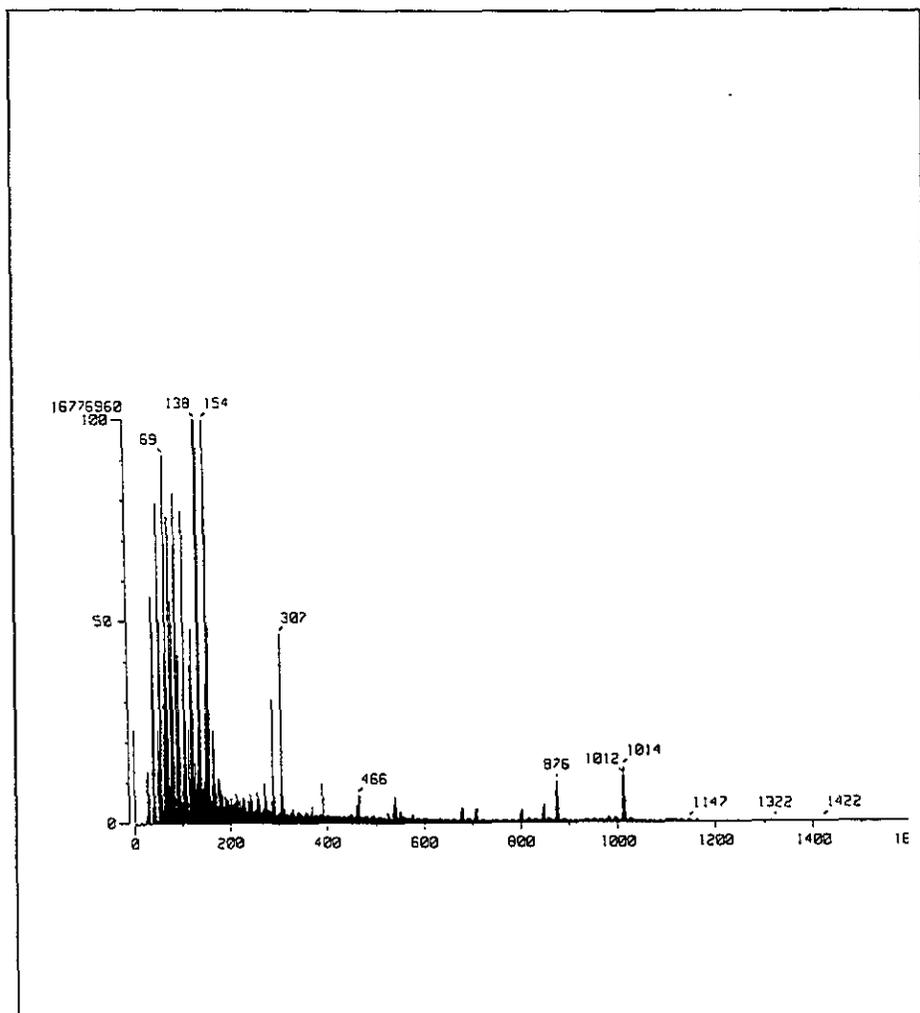


Figura 2.24. Espectro de masas-FAB del compuesto (**2b**)

El siguiente diagrama muestra el patrón de fragmentación sugerido a partir del espectro.

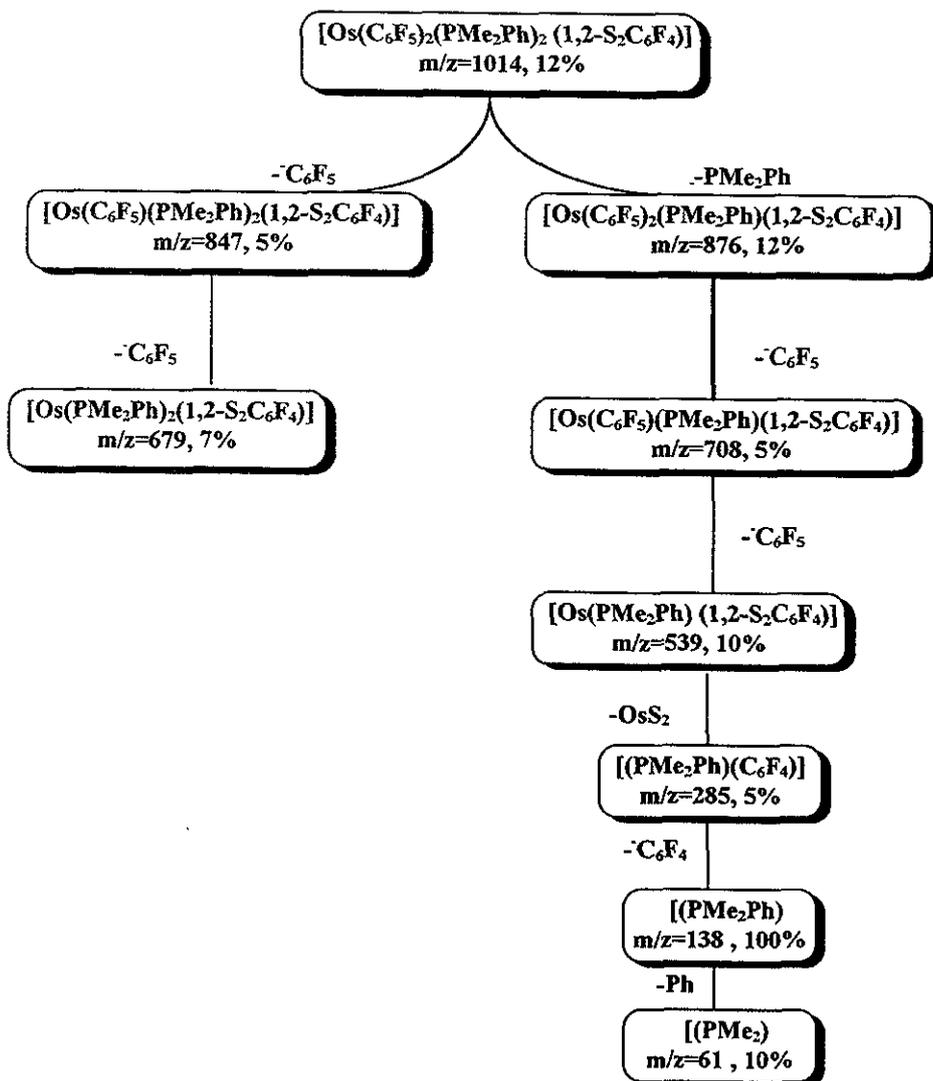


Figura 2.25. Posible patrón de fragmentación de (2b)

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

A pesar de que el compuesto (**2b**) es paramagnético, fue posible obtener los espectros de RMN ^{19}F y ^{31}P , los cuales resultaron ser lo suficientemente claros como para hacer la asignación de cada una de las señales presentes

Espectro de ^{19}F

El espectro de RMN ^{19}F a temperatura ambiente para el compuesto (**2b**), muestra siete señales de igual intensidad. Dos de estas señales provienen del ligante ditiolato. Las otras cinco señales restantes del espectro corresponden a los átomos de flúor de los anillos C_6F_5 asumiendo, como antes, que se encuentran rígidos, por lo que se presentan dos grupos C_6F_5 equivalentes, con cinco átomos de flúor con diferentes ambientes magnéticos dentro de los anillos fluorados.

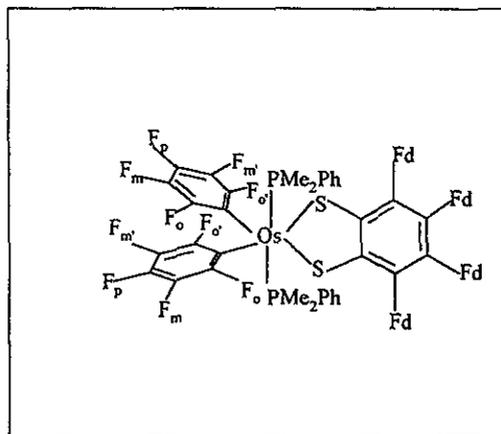


Figura 2.26. Compuesto (2b) (Nota. todos los átomos de flúor del grupo ditiolato se han señalado como Fd, aunque estos no son magnéticamente equivalentes)

El espectro obtenido se muestra a continuación y en la tabla siguiente se resumen las asignaciones correspondientes a cada una de las señales del espectro.

Tabla 2.13. Principales señales del espectro de RMN ^{19}F de (2b)

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas
-88.695(s)	F <i>orto</i> de C_6F_5 (o)	2
-101.2(s)	F <i>orto</i> de C_6F_5 (o)	2
-144.36(s)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_5$ (d)	2
-159.22(d)	F <i>para</i> de C_6F_5 (p)	2
-160.97(s)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_5$ (d)	2
-163.697(s)	F <i>meta</i> de C_6F_5 (m)	2
-165.8(s)	F <i>meta</i> de C_6F_5 (m)	2

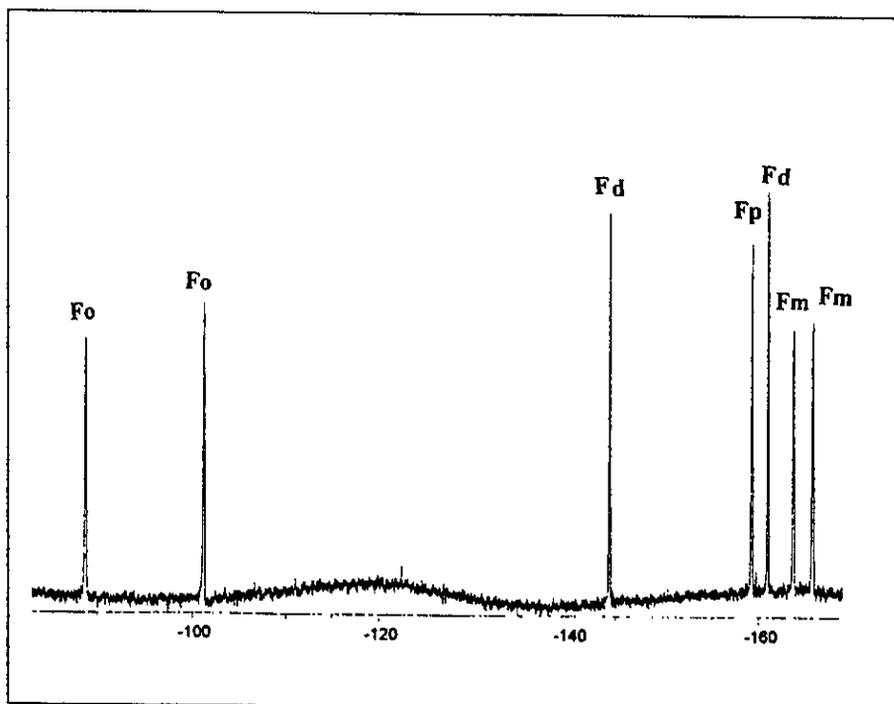


Figura 2.27. Espectro de RMN ^{19}F de (2b)

A campo bajo, en -88.69 y -101.2 ppm, se observan dos singuletes, los cuales son atribuibles a los dos pares de átomos de flúor *orto* de los ligantes C_6F_5 equivalentes. Los átomos de flúor *orto* dentro del mismo ligante presentan ambientes magnéticos distintos.

A campo mas alto, en -144.36 ppm se observa una señal en forma de singulete que corresponde a un par de átomos de flúor equivalentes del ligante ditiolato.

Posteriormente se observa una señal en -159.22 ppm en forma de doblete que se atribuye a un par de átomos de flúor *para* de los dos anillos C_6F_5 equivalentes.

En -160.9 ppm se observa un singulete que corresponde a un par de átomos de flúor del ligante ditiolato.

Finalmente se presentan dos singuletes en -163.69 y -165.8 ppm los cuales corresponden a dos pares de átomos de flúores en *meta* de los anillos C_6F_5 , de manera análoga a lo que sucede con los átomos de flúor *orto* del mismo ligante, los átomos de flúor en *meta* presentan ambientes distintos dentro del mismo ligante.

A continuación se presenta el estudio de RMN ^{19}F a diferentes temperaturas realizado para el compuesto (2b).

RMN ^{19}F a temperatura variable

Como puede observarse a partir de los espectros mostrados en la figura 2.28, el compuesto (2b) no presenta ningún comportamiento dinámico en el intervalo de temperatura estudiado, ya que, aún a altas temperaturas, se observan siete señales de igual intensidad. Esto sugiere que los anillos C_6F_5 permanecen rígidos, probablemente, conservando la estructura del estado sólido. Si el ligante C_6F_5 tuviera una libre rotación

sobre el enlace Os-C, a temperaturas elevadas, se esperarían 5 señales. Dos de ellas originadas por los dos pares de átomos de flúor del ditiolato y las tres restantes originadas por los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* de los dos anillos C₆F₃ equivalentes, donde los átomos de flúor *orto* del mismo anillo serían magnéticamente equivalente al igual que los átomos de flúor en *meta*.

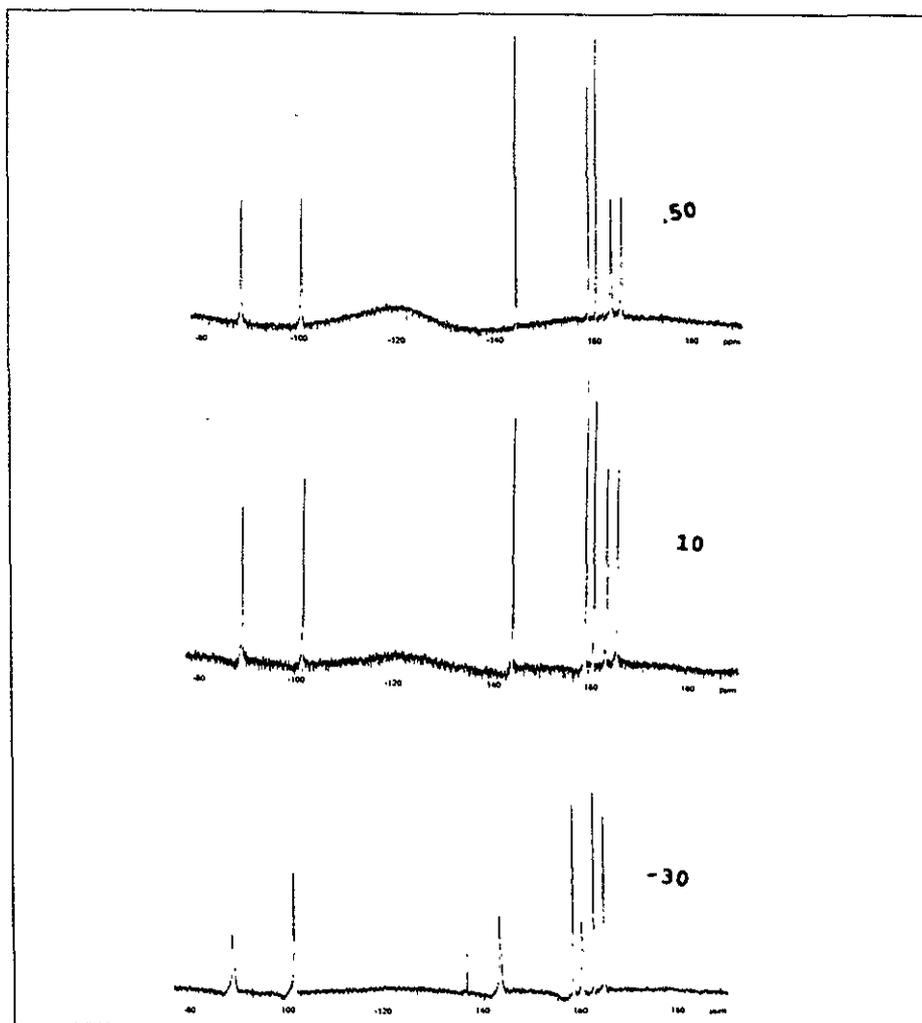


Figura 2.28. Espectros de RMN ^{19}F de (2b) a diferentes temperaturas

Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN ^{31}P desacoplado de protón, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, del compuesto (2b), es relativamente simple, ya que solo muestra una sola señal en 41.5 ppm en concordancia con la geometría mostrada en estado sólido, esto confirma la equivalencia de los dos grupos PMe_2Ph en disolución. A continuación se muestra este espectro.

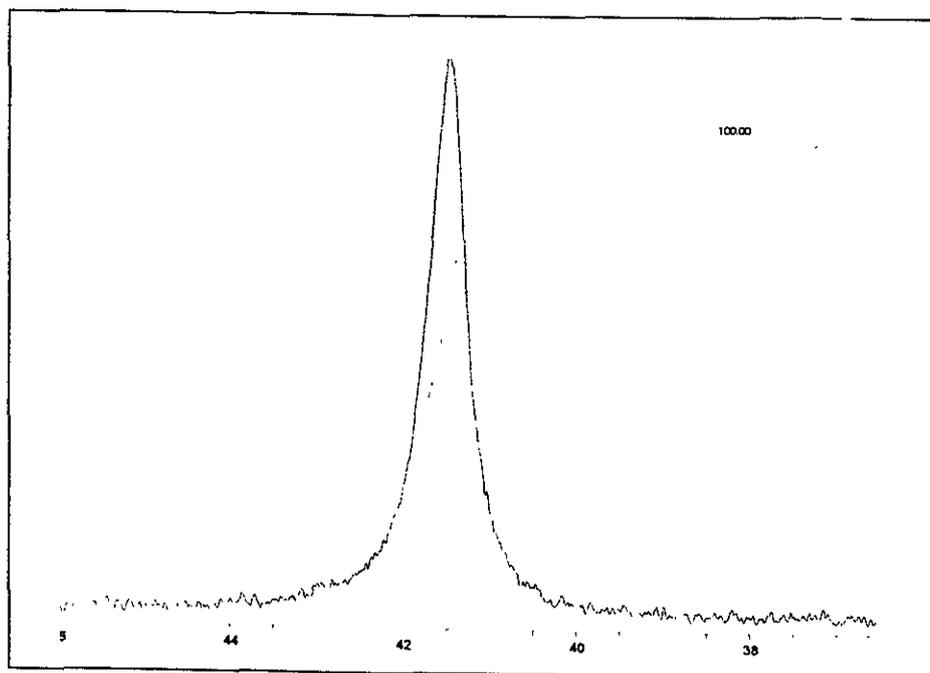


Figura 2.29. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (2b)

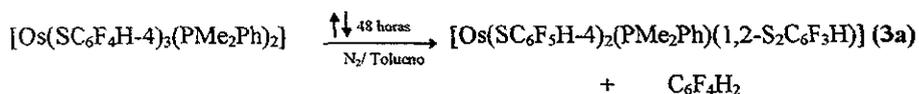
2.2.3. $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$

Como ya se mencionó anteriormente, de la reacción 3.2 se obtiene además de los compuestos (2a) y (2b), pentafluorobenceno, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$. Este producto fué identificado mediante el uso de cromatografía de gases acoplado a masas del destilado de la mezcla de reacción.

Sección 2.3

Reacciones de termólisis del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**)

La reacción de termólisis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**) en reflujo de tolueno, bajo nitrógeno, lleva a la formación de los siguientes productos:



Reacción 2.3

El tiempo requerido para que la formación del producto (**3a**) alcance un rendimiento semejante al de la reacción análoga discutida en la sección 2.2, es considerablemente mayor (48 horas para esta reacción y 8 horas para la reacción 2.2). El desarrollo de la reacción fue seguido por medio de cromatografía en capa fina, observándose la aparición de un compuesto verde y uno rojo-guinda (de manera semejante a como ocurre en reacción 2.2), sin embargo éste último desaparece durante el curso de la reacción.

Al llevar a cabo la resolución de la mezcla final por medio de cromatografía en columna se obtiene el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})]$ (**3a**), de color verde. De forma análoga a la reacción 2.2 en este experimento se obtiene $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$, que es identificado mediante el análisis del destilado de la mezcla de reacción por medio de cromatografía de gases acoplado a masas.

Como antes, la reacción de termólisis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (1b) genera el ligante ditiolato ${}^2\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$. Sin embargo, como es de esperarse en este caso dada la sustitución de un átomo de flúor por un átomo de hidrógeno en la posición 4 del anillo fluorado, se obtienen las dos formas isoméricas posibles originadas por las dos opciones de ruptura C-F en la posición *orto*, como se muestra en la figura 2.30.

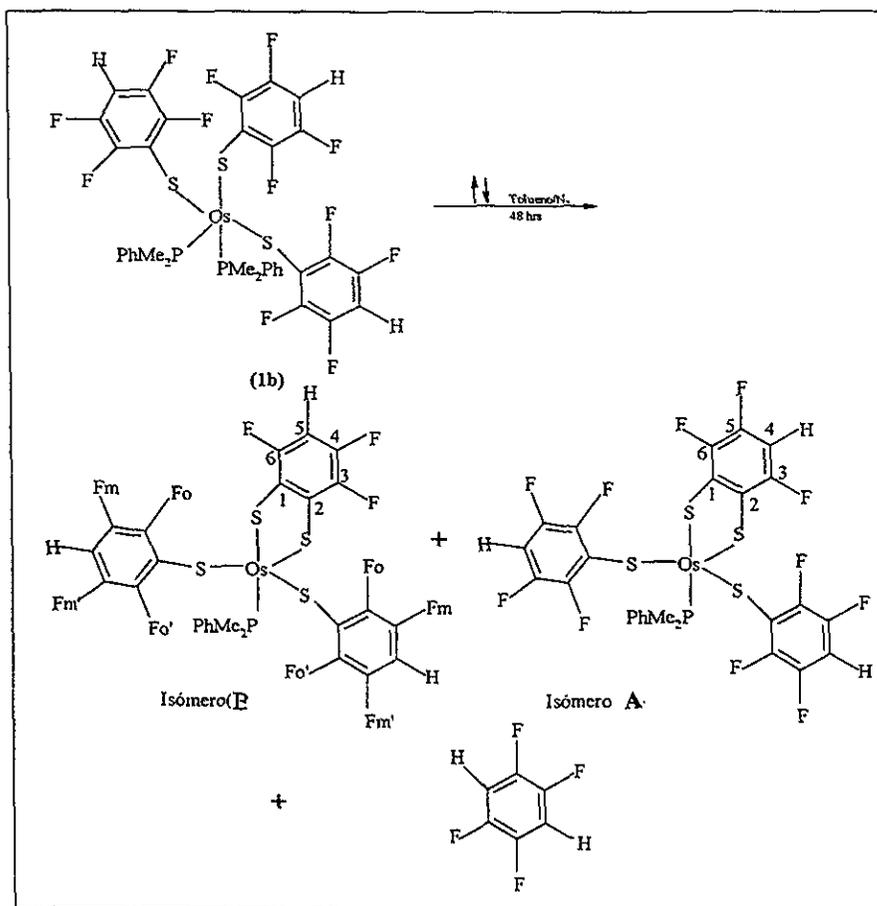


Figura 2.30. Productos de la reacción 2.3

La formación de éstos compuestos de Os(IV) implica, nuevamente, la activación y ruptura de uno de los enlaces C-F y evidentemente, una serie de rearrreglos similares a los descritos en la sección 2.2.

La caracterización de los compuestos (3a) y C₆F₄H₂ se llevó a cabo por medio de diversas técnicas analíticas, los resultados obtenidos se presentan y discuten a continuación.

2.3.1. Compuesto [Os(SC₆F₃H-4)₂(PMe₂Ph)(1,2-S₂C₆F₃H)] (3a)

Propiedades físicas y análisis elemental

Los resultados del análisis elemental del compuesto (3a) y algunas de sus características físicas se presentan en las tablas 2.14 y 2.15:

Tabla 2.14. Análisis elemental del compuesto (3a)

	% H	% C	% S
Experimental	35.6	1.6	14.4
Teórico	35.3	1.6	14.5

Tabla 2.15. Características físicas del compuesto (3a)

Color	Punto de fusión (°C)	Rendimiento	μ _{eff} (MB)	Solubilidad
verde	205-210 (descomponc)	17%	0	tolueno *** diclorometano*** acetona *** ctanol** metanol** hexano* benceno*

* insoluble, ** soluble, *** muy soluble

Espectroscopía vibracional del compuesto

El espectro IR obtenido para el compuesto (3a), muestra las absorciones correspondientes al grupo $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ y al ligante PMe_2Ph , así mismo es posible distinguir las señales correspondientes al grupo ditiolato formado. Desafortunadamente, las señales originadas por las vibraciones principales del ligante ditiolato son poco intensas y en la región del espectro donde se localizan, también aparecen señales del resto de los ligantes, lo cual no permite una distinción precisa de cada una de las señales y nos impide asegurar la presencia de éstos.

El espectro IR del compuesto (3a) se presenta a continuación:

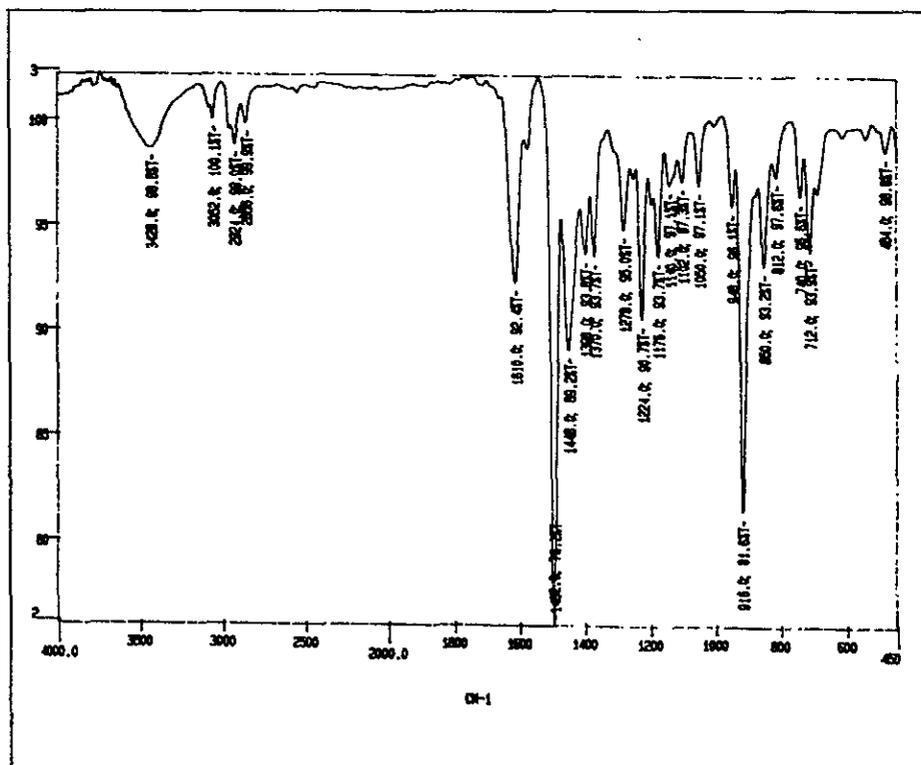


Figura 2.31. Espectro IR del compuesto (3a).

La tabla 2.16 muestra la asignación de las principales señales del espectro, comparándolas con las que aparecen en el espectro del compuesto de partida (1b).

Tabla 2.16. Señales principales del espectro IR del compuesto (3a) en cm^{-1}

$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (1b)	$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (3a)	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})$ de (1b)	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})$ de (3a)	$\nu(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})$ de (3a)
1288	1278	1482	1492	1050
944	948	1222	1224	850
908	916	1170	1176	
742	740			

Espectroscopía de masas-FAB

El espectro de masas-FAB obtenido para el compuesto (3a) muestra el pico correspondiente al ion molecular ($m/z=886$, 92%) seguido por una pérdida del ion $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ ($m/z=705$, 44%) y un fragmento $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ ($m/z=555$, 16%). El espectro obtenido se muestra a continuación.

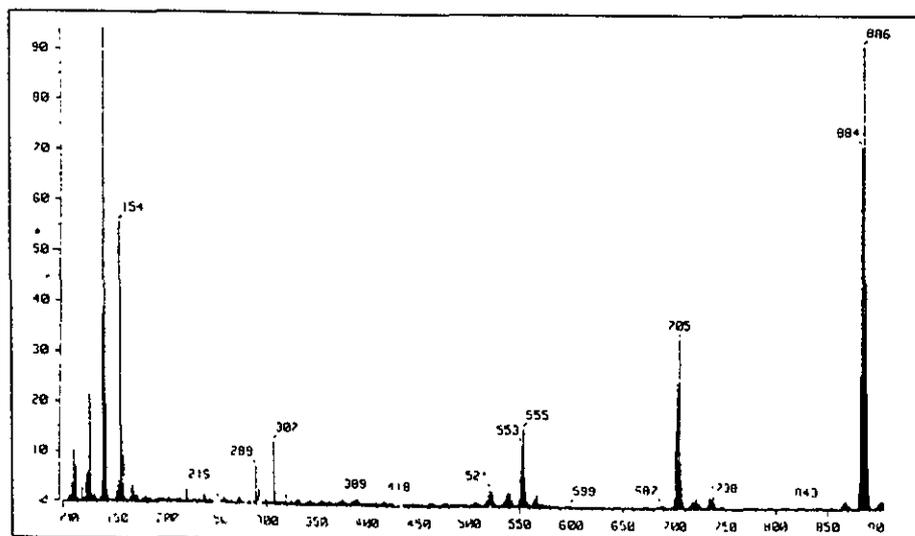


Figura 2.32. Espectro de masas-FAB del compuesto (3a)

El siguiente esquema muestra el patrón de fragmentación sugerido a partir del espectro:

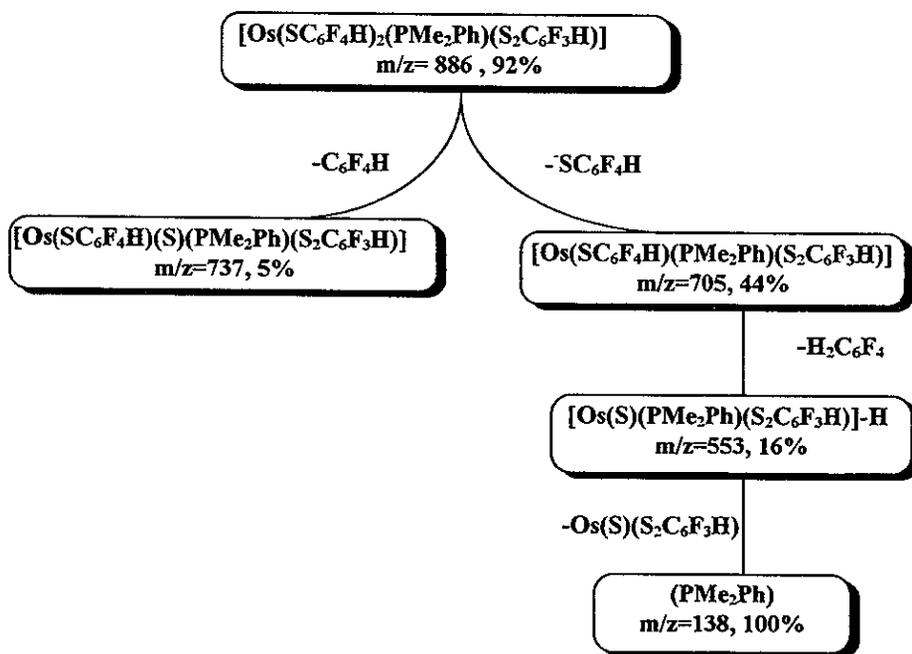


Figura 2.33. Posible patrón de fragmentación de (3a).

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Espectro de ^1H

El espectro de RMN ^1H para (3a) en disolución de CDCl_3 y a temperatura ambiente, se muestra a continuación:

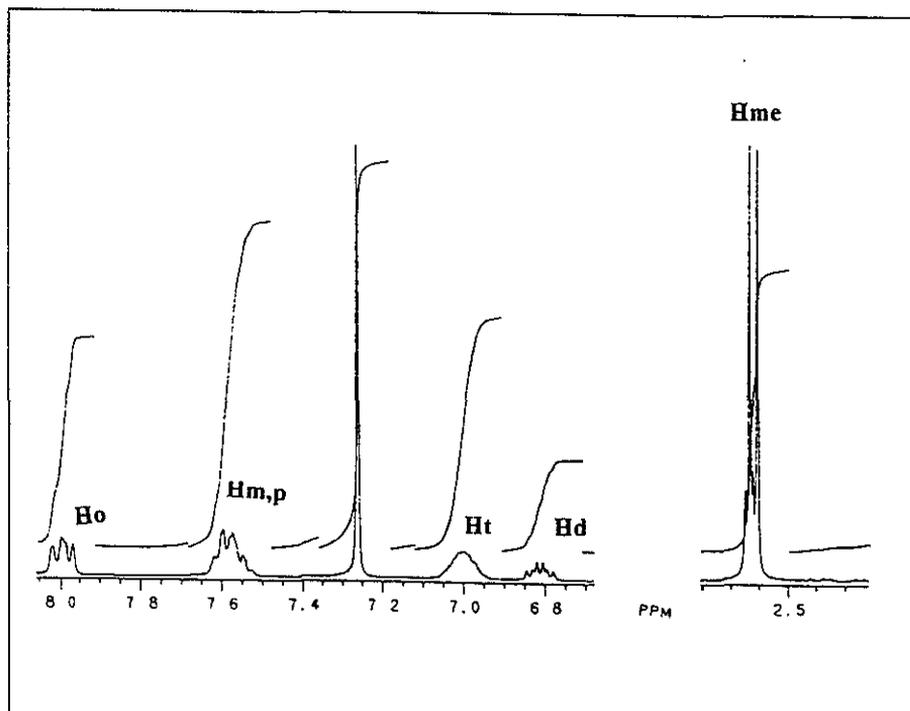


Figura 2.34. Espectro de RMN ^1H de (3a) (Las señales indicadas como Ht y Hd corresponden a los átomos de hidrógeno del ligante tiolato (t) y ditiolato (d) respectivamente)

En la zona metilica se observan dos dobletes sobrepuestos. El más intenso se localiza en 2.62 ppm ($J=9.8\text{Hz}$), y el más pequeño en 2.64 ppm ($J=9.8\text{Hz}$). La integral relativa completa para estas señales es seis por lo que pueden asignarse a los protones metílicos del compuesto (3a), indicando la presencia de las dos formas isoméricas mostradas en la figura 2.30

A campo bajo, en la zona aromática, se observa un multiplete centrado en 7.99 ppm y otro en 7.58 ppm. La relación de integrales relativas es de 2:3 y sugiere que estas señales corresponden a los protones fenílicos de la dimetilfenilfosfina.

Se observan, además, otros dos multipletes anchos, uno en 7.01 ppm con intensidad relativa de dos, que corresponde a los dos protones *para* de los dos grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ de la molécula, y otro en 6.81 ppm cuya integral relativa de 1 corresponde al protón único del ligante ditiolato ${}^2\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$. En esta zona no es posible hacer distinciones acerca de la presencia de los dos isómeros ya que, probablemente, los desplazamientos químicos de las señales correspondientes son muy parecidos y se encuentran sobrepuestas. Las asignaciones para este espectro se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.17. Asignación de las señales de RMN ${}^1\text{H}$ de (3a)

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas
2.62 (d*)	protones metílicos de PMe_2Ph (me)	6
7.99 (m)	protones fenílicos <i>orto</i> de PMe_2Ph (o)	2
7.58 (m)	protones fenílicos <i>meta</i> y <i>para</i> de PMe_2Ph (m y p)	3
7.01 (m)	protones de dos ligantes $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ (t)	2
6.81 (m)	protón de ${}^2\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$ (d)	1

m=multiplete, d*= dobletes

Espectro de ^{19}F

El espectro de RMN ^{19}F para el compuesto (3a) obtenido en disolución de C_6D_6 a temperatura ambiente se presenta a continuación:

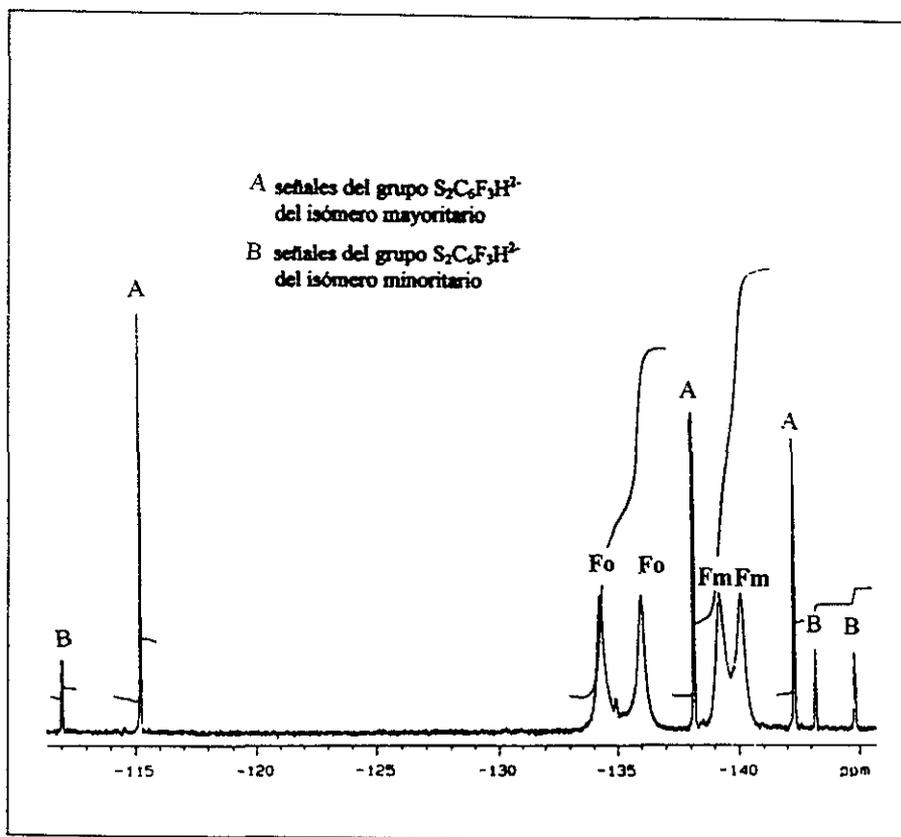


Figura 2.35 RMN ^{19}F de (3a)

El espectro de RMN ^{19}F para (3a), muestra una pequeña señal en -112.00 ppm que integra para 0.2, seguida de otra señal en -115.20 ppm que integra para 0.8, la integral relativa total para estas dos señales es de uno.

A campo mas alto, se observan dos señales en forma de singulete que integran para dos cada una, con desplazamientos químicos de -134.28 y -136.00 ppm.

A continuación se observa una señal en forma de triplete que integra para 0.8 seguida de dos señales (singuletes anchos) en -139.21 y -140.06 ppm, de integrales relativas de 2.

Finalmente en -142.30 ppm se observa una señal múltiple que integra para 0.8, seguida de dos señales pequeñas que integran para 0.2 cada una.

El análisis de detallado de este espectro nos lleva a la siguiente asignación de las señales: los dos singuletes anchos en -134.28 y -136.00 ppm con relación de integrales 2:2 corresponden a dos pares de átomos de flúor *orto* que, como se espera, muestra dos ambientes magnéticos distintos dentro del ligante. Los grupos ${}^{-}SC_6F_4H-4$ son equivalentes en la molécula. Por otro lado, los dos singuletes en -139.21 y en -140.06 ppm, con integrales relativas 2:2, corresponden a dos pares de flúores *meta* de los mismos grupos también manifestando ambientes magnéticamente distintos para estos átomos del mismo anillo fluorado, a temperatura ambiente.

Del resto del espectro, las tres señales con integrales relativas 0.8:0.8:0.8 son asignables a los flúores del grupo ditiolato, esta relación de integrales sugiere que se trata de una de las formas isoméricas del compuesto, siendo éste el isómero mayoritario (A) ya que, por otro lado, se observan otras tres señales pequeñas con integrales relativas de 0.2:0.2:0.2 y que corresponden a los flúores del ditiolato presentes en el isómero minoritario (B). De lo anterior se desprende que la relación entre las poblaciones relativas de estos dos isómeros es de 4:1.

La siguiente tabla muestra la asignación de cada una de las señales que aparecen en el espectro.

Tabla 2.18. Asignación de las señales principales del espectro de RMN ^{19}F del compuesto (3a).

$\delta(\text{ppm})$	Asignación	Integrales relativas
-112.00 (pq)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^{2-}$ (B)	0.2
-115.20 (pt)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^{2-}$ (A)	0.8
-134.28 (s)	F orto de $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ (o)	2
-136.00 (s)	F orto de $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ (o)	2
-138.15 (t)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^{2-}$ (A)	0.8
-139.21 (s)	F meta de $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ (m)	2
-140.06 (s)	F meta de $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ (m)	2
-142.30 (pt)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^{2-}$ (A)	0.8
-143.19 (pt)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^{2-}$ (B)	0.2
-144.80 (dd)	F de $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^{2-}$ (B)	0.2

s. singulete, pt: pseudotriplete, dd: doblete de dobletes, t: triplete, pq: pseudoquintuplete

RMN ^{19}F a temperatura variable

De manera similar al estudio realizado para los compuestos (2a) y (2b), se obtuvieron los espectros de RMN ^{19}F para (3a) en disolución de $\text{C}_6\text{D}_3\text{CD}_3$ a diferentes temperaturas, en el intervalo de -30°C a 80°C , los cuales se presentan, comparativamente en la siguiente figura.

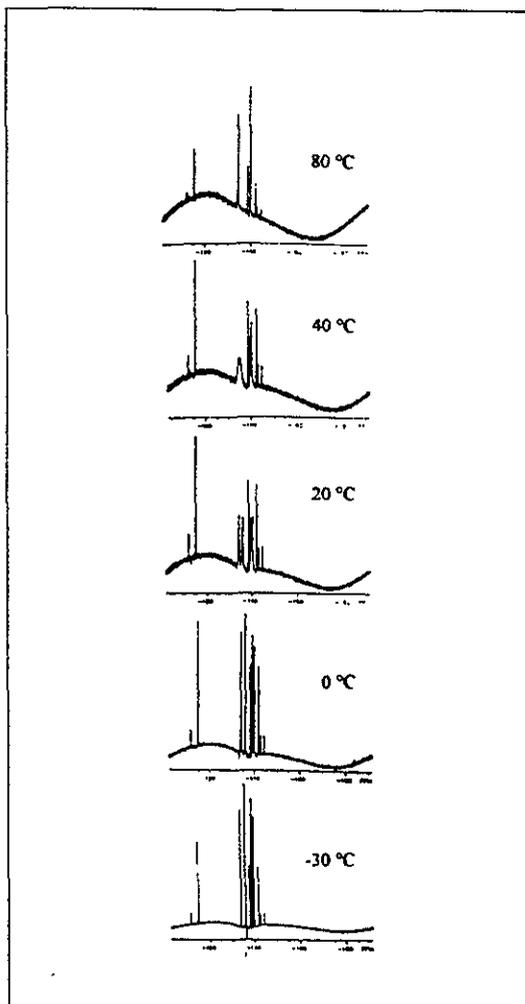


Figura 2.36. Espectros de RMN ^{19}F a diferentes temperaturas para (3a)

En forma semejante a como ocurre para el compuesto (2a) discutido anteriormente, el compuesto (3a) presenta un comportamiento dinámico en disolución. Los espectros de RMN ^{19}F muestran que, a bajas temperaturas, tanto las señales para los flúor *orto* como para los flúores *meta* se definen, sugiriendo una estructura rígida para el compuesto (3a) como la mostrada en la figura 2.30. Las señales correspondientes a los flúores del ligante ditiolato de ambos isómeros, permanecen sin cambio a lo largo de todo el intervalo de temperaturas, lo que era de esperarse de acuerdo con la estructura quelato del ligante.

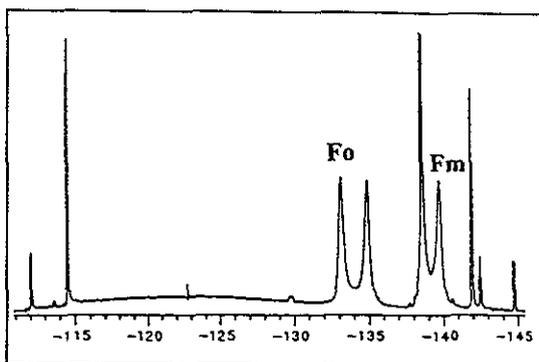


Figura 2.37 RMN ^{19}F de (3a) a 0°C

Al elevar la temperatura, las señales se vuelven poco definidas hasta que, a 80°C estas se juntan, observándose una sola señal para los flúores *orto*, que integra para 4 y una sola señal para los flúores *meta* que también integra para 4.

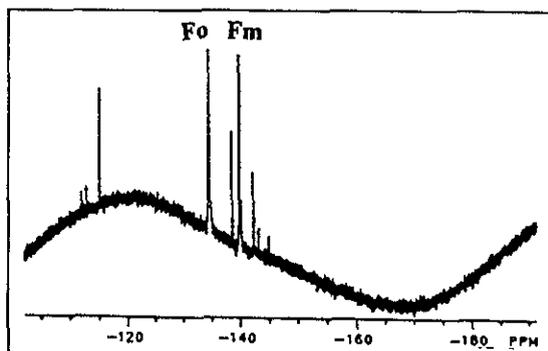


Figura 2.38. RMN ^{19}F de (3a) a 80°C

Espectro de ^{31}P

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para (3a) a temperatura ambiente en CDCl_3 se presenta en la figura 2.39.

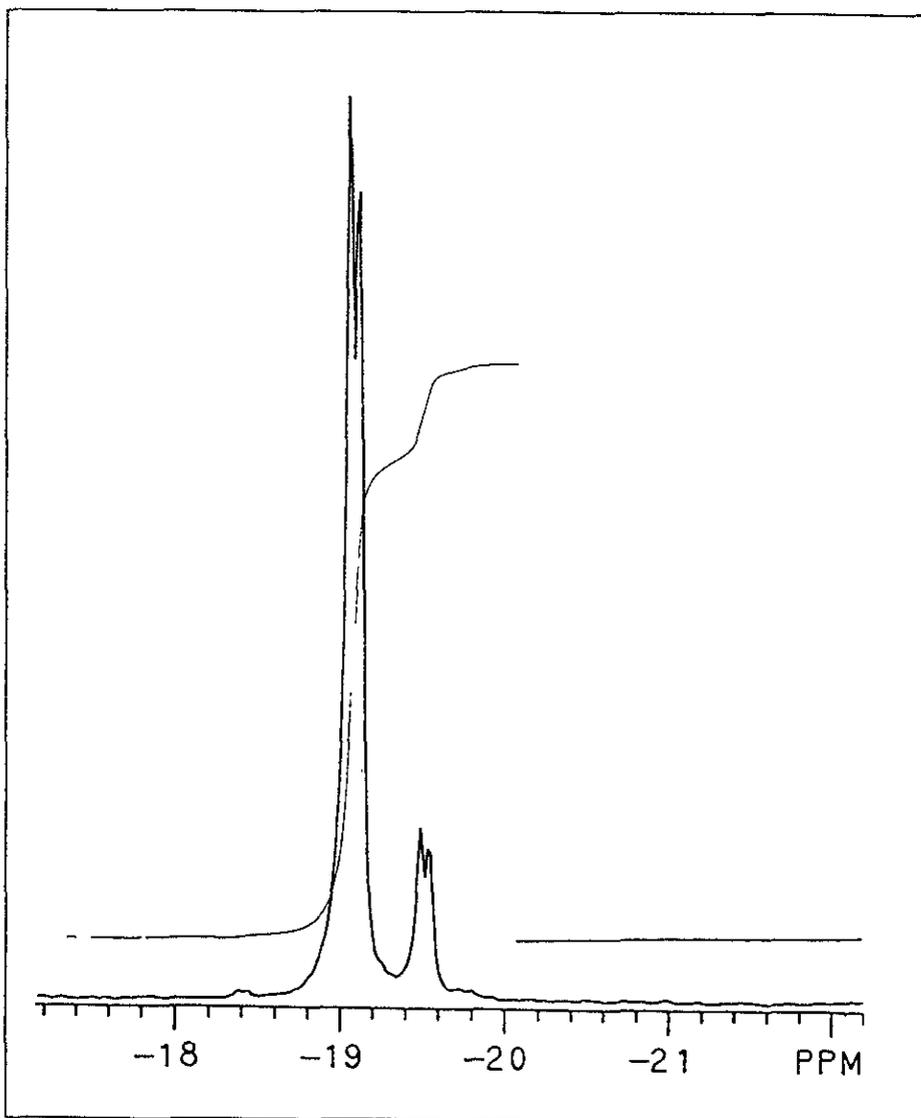


Figura 2.39. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de (3a) a temperatura ambiente.

En este espectro se observan dos dobletes uno en en -19.09 ppm con $^5J=7.8$ Hz y otro en -19.52 ppm con $^5J=7.8$ Hz. Esto refleja también la presencia de los dos isómeros, y las integrales relativas de 4:1 de las dos señales mencionadas, corroboran la relación de las poblaciones isoméricas entre ambos.

La multiplicidad de las señales (doblete), nuevamente llevó a la realización de un experimento HETCOR ^{31}P - ^{19}F sobre el compuesto (3a).

Espectro HETCOR ^{19}F - ^{31}P

Del espectro HETCOR ^{19}F - ^{31}P obtenido para el compuesto (3a), resulta evidente el acoplamiento del átomo de fósforo con un átomo de flúor del ligante ditiolato. Otra vez este acoplamiento a largo alcance, cinco enlaces, resulta poco usual. Podemos, además asignar la estructura A al isómero mayoritario dado que presenta el flúor *orto* (F en posición 6 en la figura 2.30) acoplado al átomo de fósforo a más alto campo, debido a que este átomo de flúor debe encontrarse mas protegido por efecto mesomérico (por tener respecto a él un átomo de fluor *orto* y un átomo de fluor en posición *para*) que el correspondiente átomo de flúor *orto* del isómero B (que tiene solo un átomo de flúor en posición *para*). Ver figura 2.30.

El espectro obtenido se presenta a continuación:

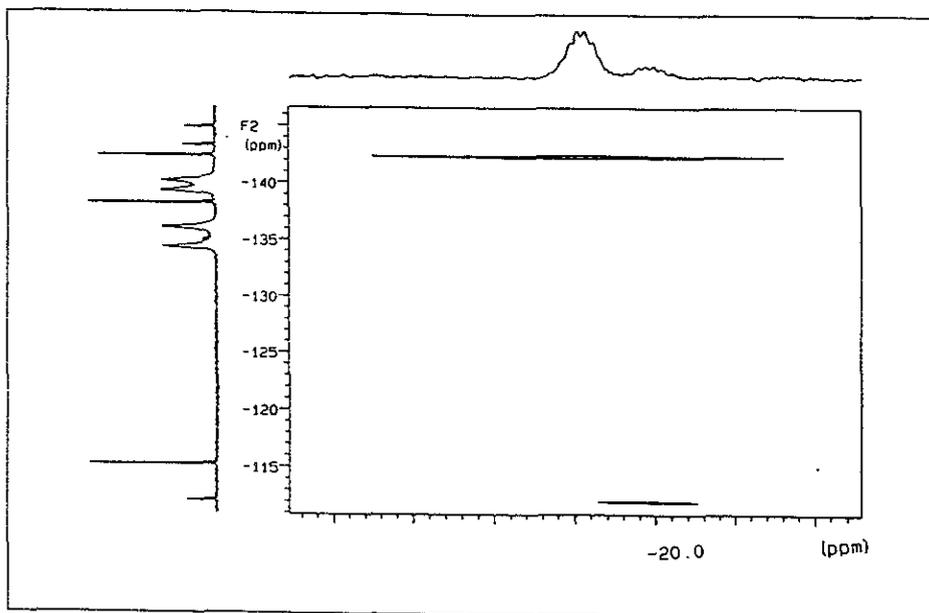


Figura 2.40. Espectro HETCOR ^{19}F - ^{31}P de (3a)

Los espectros de RMN ^{31}P a diferentes temperaturas mostraron también una dependencia lineal entre el desplazamiento químico y la temperatura. La gráfica obtenida se presenta a continuación:

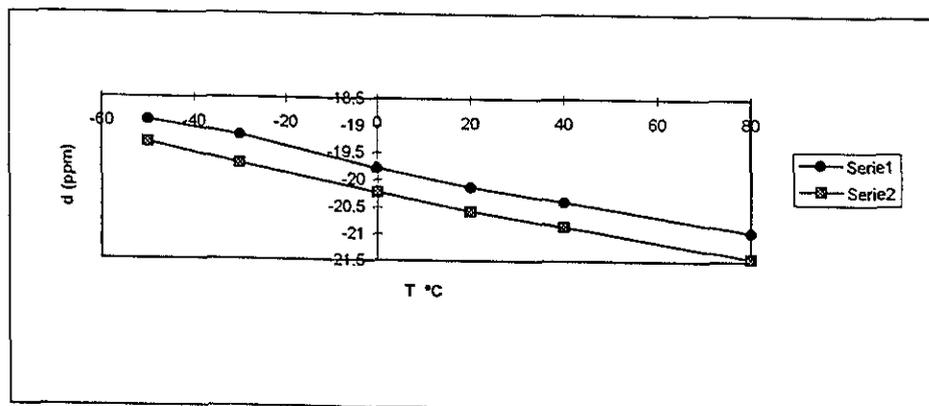
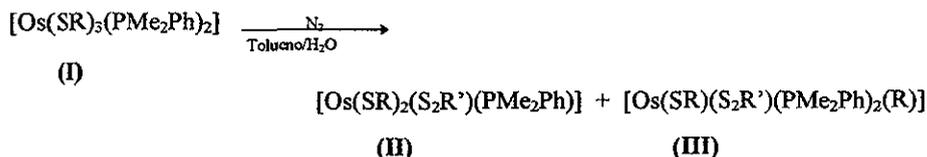


Figura 2.42. Dependencia del desplazamiento químico con la temperatura para el compuesto (3a), la serie 1 muestra los datos obtenidos para el isómero A y la serie 2 los del isómero B

Sección 2.4

Reacciones de termólisis de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**) en presencia de H_2O

Cuando se efectúa la reacción de termólisis de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ en presencia de H_2O en cantidades mínimas, se obtienen los siguientes productos:



(I) = **(1a)** con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ o **(1b)** con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}$

(II) = **(2a)** con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_4$ o **(3a)** con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_3\text{H}$

(III) = **(4a)** con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_4$ o **(4b)** con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_3\text{H}$

Como puede observarse, estas reacciones llevan, nuevamente, a la formación de los productos **(2a)** y **(3a)** discutidos en las secciones 2.2.1 y 2.3.1 según R sea C_6F_5 o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, respectivamente. Sin embargo, bajo estas condiciones el rendimiento de **(2a)** y **(3a)** disminuye considerablemente y se obtienen dos nuevos compuestos de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})(\text{S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{R})]$ donde $\text{R}' = \text{C}_6\text{F}_4$ o $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$. El tiempo de reacción requerido en estos casos es semejante al requerido para las reacciones 2.2 y 2.3 dependiendo de R .

Los productos son separados y purificados por medio de cromatografía en columna, la caracterización de estos compuestos es descrita a continuación.

2.4.1. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (4a)

Propiedades físicas y análisis elemental

Las características físicas del compuesto (4a) se resumieron en la tabla 2.19, los resultados obtenidos para el análisis elemental del compuesto junto con los valores esperados teóricamente para éste, se presentan en la tabla 2.20.

Tabla 2.19 Características físicas del compuesto (4a)

Color	Punto de fusión (°C)	Rendimiento	$\mu_{\text{eff}}(\text{MB})$	Solubilidad ^(a)
azul	222-224 (desc)	17%	4.3	tolueno*** diclorometano*** acetona *** etanol** metanol**

** soluble, ***muy soluble

Tabla 2.20. Análisis elemental del compuesto (4a)

	%H	%C	%S
Experimental	2.3	40.6	9.1
Teórico	2.12	39.08	9.21

El momento magnético obtenido para el compuesto (4a) corresponde a cuatro electrones desapareados, ya que se trata de un compuesto de osmio (IV) octaédrico, es decir un d^4 , de acuerdo con el modelo de campo ligante, se trata de un compuesto de campo débil alto espín.

El paramagnetismo de este compuesto impidió obtener espectros de RMN lo suficientemente claros como para hacer la asignación de cada una de las señales

Espectroscopía vibracional del compuesto (4a)

El espectro IR del compuesto (4a) muestra las señales correspondientes a las vibraciones características de los ligantes SC_6F_5 y PMe_2Ph . Observamos además otra serie de señales no muy definidas correspondientes al grupo ditiolato formado durante la reacción, así como una serie de señales que nos sugieren la presencia del grupo C_6F_5 . Estas señales no aparecen en el espectro de la materia prima.

Las señales más significativas en el espectro del compuesto (4a) se resumen en la tabla 2.21 donde se comparan con las que aparecen en el espectro de la materia prima (1a). El espectro obtenido se muestra a continuación:

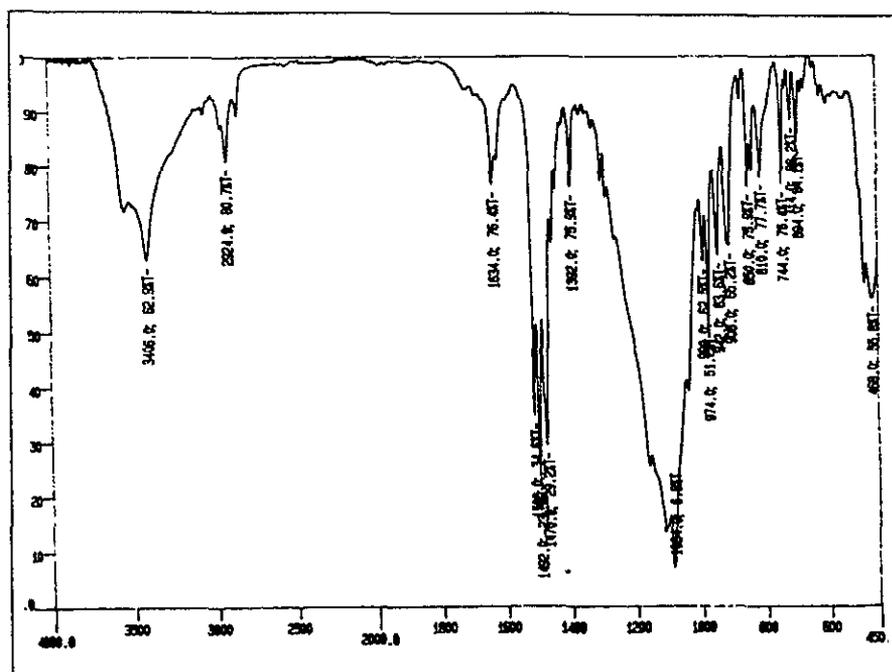


Figura 2.43. Espectro IR del compuesto (4a)

Tabla 2.21. Señales principales del espectro IR del compuesto (4a) en cm^{-1}

$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (1a)	$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (4a)	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_5)$ de (1a)	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_5)$ de (4a)	$\nu(\text{C}_6\text{F}_5)$ de (4a)	$\nu(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)$ de (4a)
1080	1084	1508	1508	810	850
946	942	1478	1470		
912	908	974	974		
742	744	858	850		
692	694				

Espectroscopía de masas-FAB para el compuesto (4a)

El espectro de masas-FAB obtenido para el compuesto (4a) (figura 2.44) muestra una señal correspondiente al ion molecular ($m/z=1043$, 55%), seguido de una pérdida del grupo PMe_2Ph ($m/z=905$, 85%) y una pérdida de un ión SC_6F_5 ($m/z=844$, 76%). Enseguida se observa la pérdida de un ión C_6F_5 ($m/z=539$, 7%).

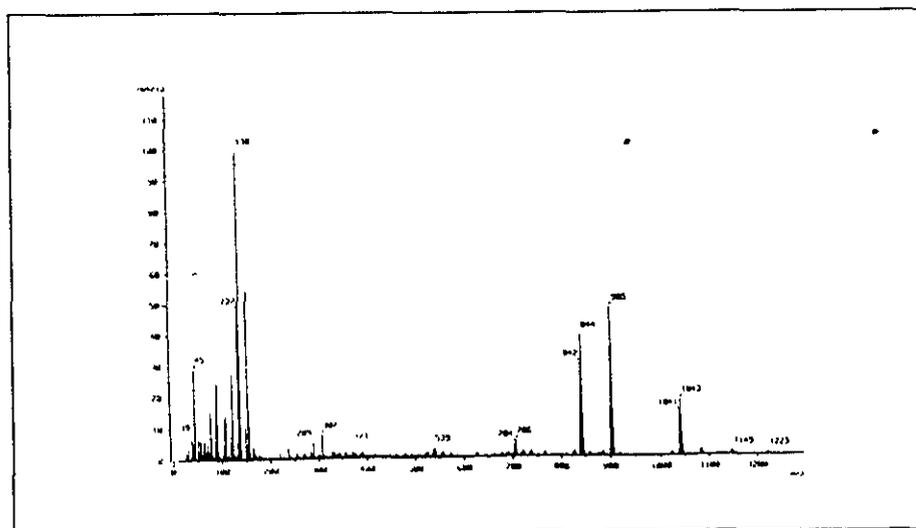


Figura 2.44. Espectro de masa-FAB de (4a)

El siguiente esquema muestra el patrón de fragmentación sugerido a partir del análisis del espectro.

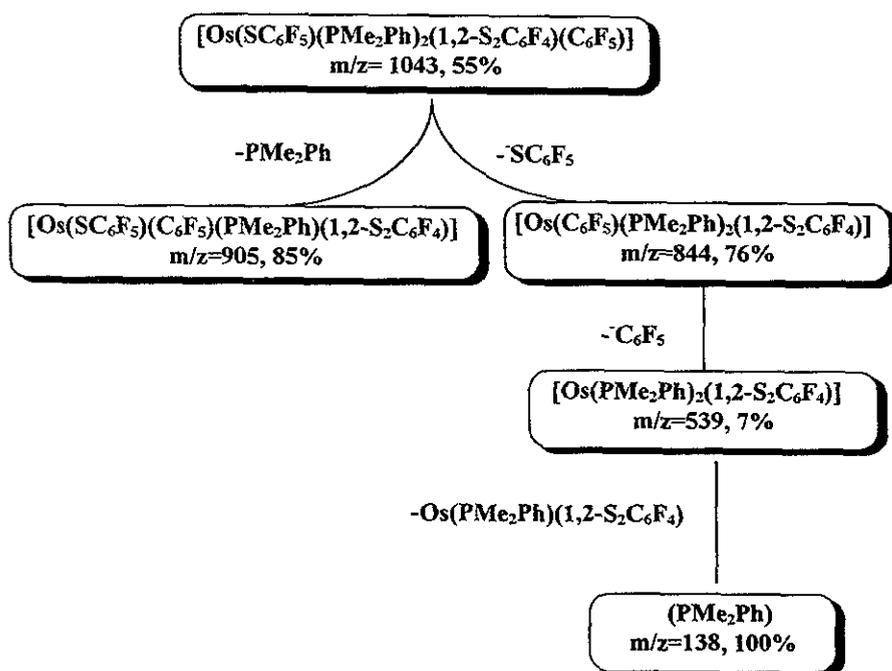


Figura 2.45. Posible patrón de fragmentación de (4a)

2.4.2. Compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})]$ (4b)

Propiedades físicas y análisis elemental

Las características físicas obtenidas para el compuesto (4b) se resumieron en la tabla 2.22, los resultados obtenidos para el análisis elemental y los valores teóricos esperados para éste, se presentan en la tabla 2.23.

Tabla 2.22. Características físicas del compuesto (4b)

Color	Punto de fusión (°C)	Rendimiento	μ_{eff} (MB)	Solubilidad
azul	215-225 (desc)	12%	4.25	tolueno*** diclorometano*** acetona *** etanol** metanol**

* insoluble, ** soluble, ***muy soluble

Tabla 2.23. Análisis elemental del compuesto (4b)

	%H	%C	%S
Experimental	2.3	40.59	8.48
Teórico	2.54	41.13	9.67

El valor de $\mu_{\text{eff}}=4.25\text{MB}$ obtenido para el compuesto (4b) corresponde a un número de electrones desapareados de cuatro, lo cual corresponde a un complejo octaédrico de osmio (IV) de campo débil, alto espín de acuerdo al modelo de campo ligante.

Espectroscopía vibracional del compuesto (4b)

En el espectro de IR obtenido para el compuesto (4b), se observan las bandas principales para las vibraciones de los ligantes $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ y PMe_2Ph . Estas señales se muestran comparativamente en la tabla 2.24, junto con las bandas principales expuestas en el espectro IR de la materia prima (1b). Es posible observar, además, una serie de señales poco intensas en una zona donde esperaríamos las vibraciones para el grupo ditiolato formado, sin embargo, esta zona es demasiado complicada por el gran número de señales que se presentan, como para asegurar la presencia de este ligante, las vibraciones esperadas para este grupo, podrían atribuirse a las señales en 1054 y 846 cm^{-1}

El espectro obtenido se presenta a continuación:

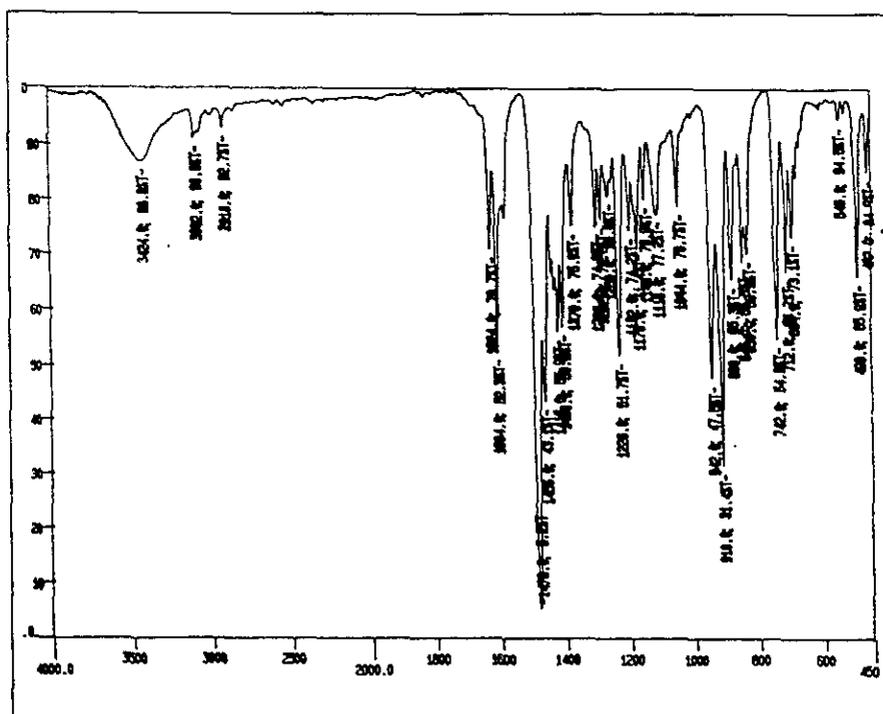


Figura 2.46. Espectro IR del compuesto (4b)

Tabla 2.24. Señales principales del espectro IR del compuesto (4b) en cm^{-1}

$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (1b)	$\nu(\text{PMe}_2\text{Ph})$ de (4b)	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})$ de (1b)	$\nu(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})$ de (4b)	$\nu(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})$ de (4b)	$\nu(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})$ de (4b)
1288	1282	1482	1480	830	1054
944	942	1222	1226		846
908	910	1170	1170		
742	742				

Espectroscopía de masas-FAB para el compuesto (4b)

En el espectro de masas-FAB obtenido para el compuesto (4b) (figura 2.47) se observa una señal correspondiente al ion molecular ($m/z=989$, 12%), seguido de una pérdida del grupo PMe_2Ph ($m/z=851$, 95%) y una pérdida de un ión $^+\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ ($m/z=808$, 98%). Enseguida se observa a pérdida de un ión $^+\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ ($m/z=521$, 10%).

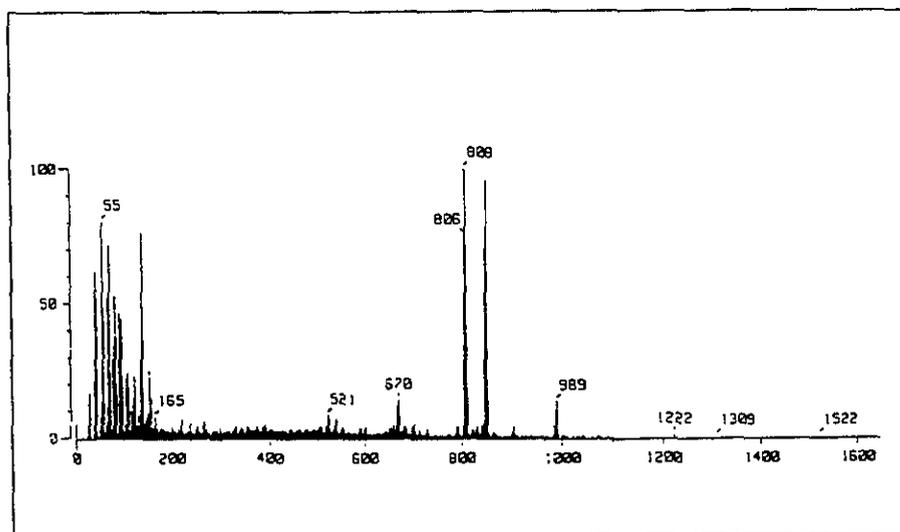


Figura 2.47 Espectro de masas-FAB de (4b)

El patrón de fragmentación sugerido a partir del espectro se presenta en el esquema de a figura 2.48.

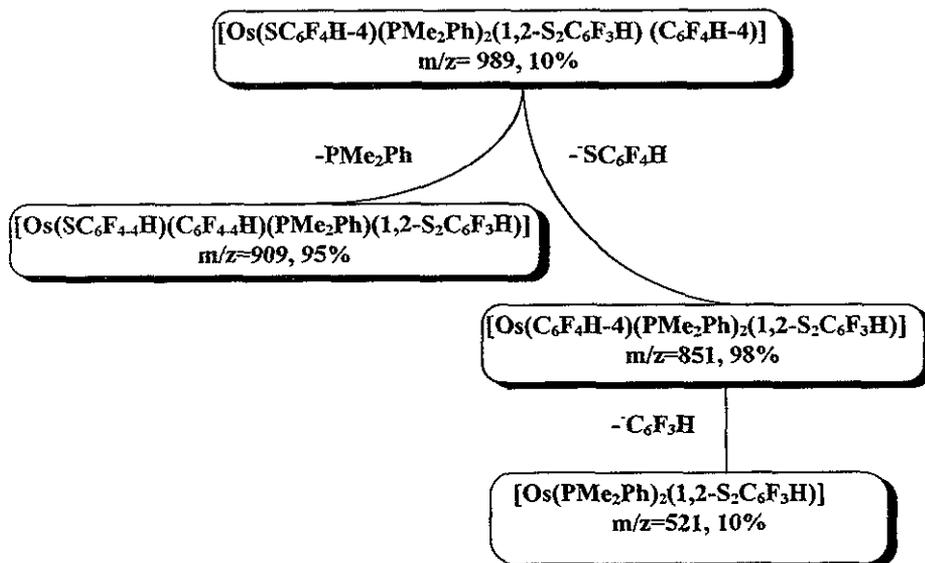


Figura 2.48. Posible patrón de fragmentación de (4b)

A continuación se presentan las conclusiones originadas de este trabajo de tesis.

CAPITULO 3

Conclusiones

En este capítulo, se exponen y discuten las conclusiones derivadas a partir del análisis de los resultados presentados en el capítulo anterior. Así mismo se propone un mecanismo por medio del cual posiblemente se lleva a cabo la ruptura del enlace carbono-flúor en los sistemas estudiados y la formación del ligante ditiolato para generar los productos observados.

Sección 3.1

Conclusiones

Se obtuvieron los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ a partir de la reacción general:



con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$

La estructura obtenida por medio de estudios de difracción de rayos-x de monocristal para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, mostró que éste presenta, en estado sólido, una interacción C-F-Os de tipo agóstico.

El enlace C-F_{agóstico} presente en el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ se encuentra debilitado por la presencia de la interacción agóstica, lo cual favorece su activación y ruptura durante las reacciones de termólisis del compuesto

La alta electronegatividad de los átomos de flúor del anillo perfluorado del ligante tiolato, favorece la sustitución nucleofílica aromática, ya que estos átomos substraen densidad electrónica de los átomos de carbono, haciéndolos mas susceptibles hacia un ataque nucleofílico, además de que el átomo de flúor es un muy buen grupo saliente.

En el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-H})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ se presenta también la activación y ruptura del enlace C-F en posición *orto* del ligante tiolato. El tiempo de reacción requerido, (mucho mayor que para el análogo con SC_6F_5) sugiere que, en este caso, el enlace C-F se encuentra menos activado que en el caso con el derivado con SC_6F_5 lo cual puede explicarse por dos razones:

- debido a que el ligante $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-H}$ presenta una menor densidad electrónica por la presencia de un átomo de hidrógeno en vez de un átomo de flúor, en comparación con su análogo SC_6F_5 lo que desfavorece la sustitución nucleofílica aromática.

- debido a que este compuesto, en principio, no presenta alguna interacción especial entre el átomo de flúor *orto* del ligante tiolato y el centro metálico de osmio por lo que el enlace C-F_{orto} no se encuentra tan debilitado. Esto puede a su vez estar relacionado con la menor densidad electrónica presente en el ligante $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$

Las reacciones de termólisis estudiadas llevan, en todos los casos, a la formación de los compuestos ditiolato del tipo $[\text{Os}(\text{SR})_2(1,2\text{-S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ y $[\text{Os}(\text{R})_2(1,2\text{-S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ y $\text{R}'=\text{C}_6\text{F}_4$ y $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$. La obtención del ligante ditiolato implica la formación de un nuevo enlace C-S a expensas de la ruptura de un enlace C-F mucho más fuerte, observándose la generación de un metalacido de cinco miembros.

La formación del metalacido de cinco miembros con el átomo de osmio, sumamente estable, es posiblemente una de las principales fuerzas que dirigen este tipo de reacciones.

Las reacciones de termólisis de los compuestos de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, en presencia de H_2O llevan a la estabilización de los compuestos ditiolato de fórmula general $[\text{Os}(\text{SR})(\text{R})(1,2\text{-S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, en los que $\text{R}'=\text{C}_6\text{F}_4$ y $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$ los cuales, posiblemente sean intermediarios de las reacciones de termólisis correspondientes.

Los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(1,2\text{-S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ y $\text{R}'=\text{C}_6\text{F}_4$ y $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$ mostraron un comportamiento dinámico en disolución, observándose una rotación restringida del grupo R en torno al enlace carbono-azufre de los ligantes tiolato, lo cual origina que, a bajas temperaturas, estos se encuentren rígidos de acuerdo a la estructura mostrada en estado sólido para el compuesto, y a altas temperaturas se observe la libre rotación de los grupos R en torno al enlace C-S.

Los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(1,2\text{-S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ y $\text{R}'=\text{C}_6\text{F}_4$ y $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$ presentan un acoplamiento de largo alcance (cinco enlaces) entre el átomo de fósforo de la dimetilfenilfosfina y uno de los átomos de flúor del ligante ditiolato.

Los momentos magnéticos obtenidos para los compuestos $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y $[\text{Os}(\text{SR})(\text{R})(1,2\text{-S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ y $\text{R}'=\text{C}_6\text{F}_4$ y $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$ sugieren que el primero es un compuesto de bajo espín mientras que los segundos presentan propiedades de alto espín.

Posiblemente la reacción observada se lleva a cabo mediante un mecanismo que involucra un ataque nucleofílico por parte de un átomo de azufre sobre el átomo de carbono unido al flúor en posición *orto*.

Por otro lado, la ruptura del enlace C-F en la posición *orto* sugiere que en el mecanismo involucrado se presenta un ataque intramolecular.

Sección 3.2

Mecanismo sugerido para la reacción de termólisis

Como se ha expuesto, la reacción de termólisis de $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ involucra complicados rearrreglos intramoleculares por lo que su mecanismo de reacción no puede ser simple. Sin embargo, es evidente que en este mecanismo se debe de considerar la pérdida de un grupo PMe_2Ph , la ruptura de un enlace carbono-flúor *orto* del ligante tiolato, la transferencia intramolecular de un átomo de azufre (y por lo tanto ruptura de un enlace carbono-azufre) y la oxidación del metal.

Una interacción agóstica C-F-Os, hace esperar la inducción de una reactividad especial sobre el enlace C-F agóstico, haciendo al átomo de carbono altamente electrofílico. Dado que es conocido que tales interacciones provocan enlaces C-F altamente susceptibles hacia el ataque nucleofílico, el átomo de carbono *orto* puede ser considerado como centro de ataque nucleofílico por el átomo de azufre de un tiolato.

La ruptura por un nucleófilo de un enlace entre un átomo de carbono y un átomo de flúor *orto* de un ligante aromático perfluorado, ha sido observado en algunos ejemplos donde el anillo C_6F_5 está enlazado a un átomo de carbono o fósforo. De acuerdo a lo reportado en la literatura, para nuestro conocimiento la reacción aquí mostrada es el primer ejemplo de una activación C-F del ligante perfluorotiolato para dar complejos 1,2-ditiolato.

El mecanismo de reacción no ha sido establecido, pero dado que el producto lleva al ligante ortotetrafluorobenceno ditioleno, una de la partes de un $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ o un $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ original debe de ser involucrado en una reacción intramolecular tal que un átomo de flúor *orto* sea reemplazado por un átomo de azufre.

A continuación se propone un posible mecanismo para la reacción:

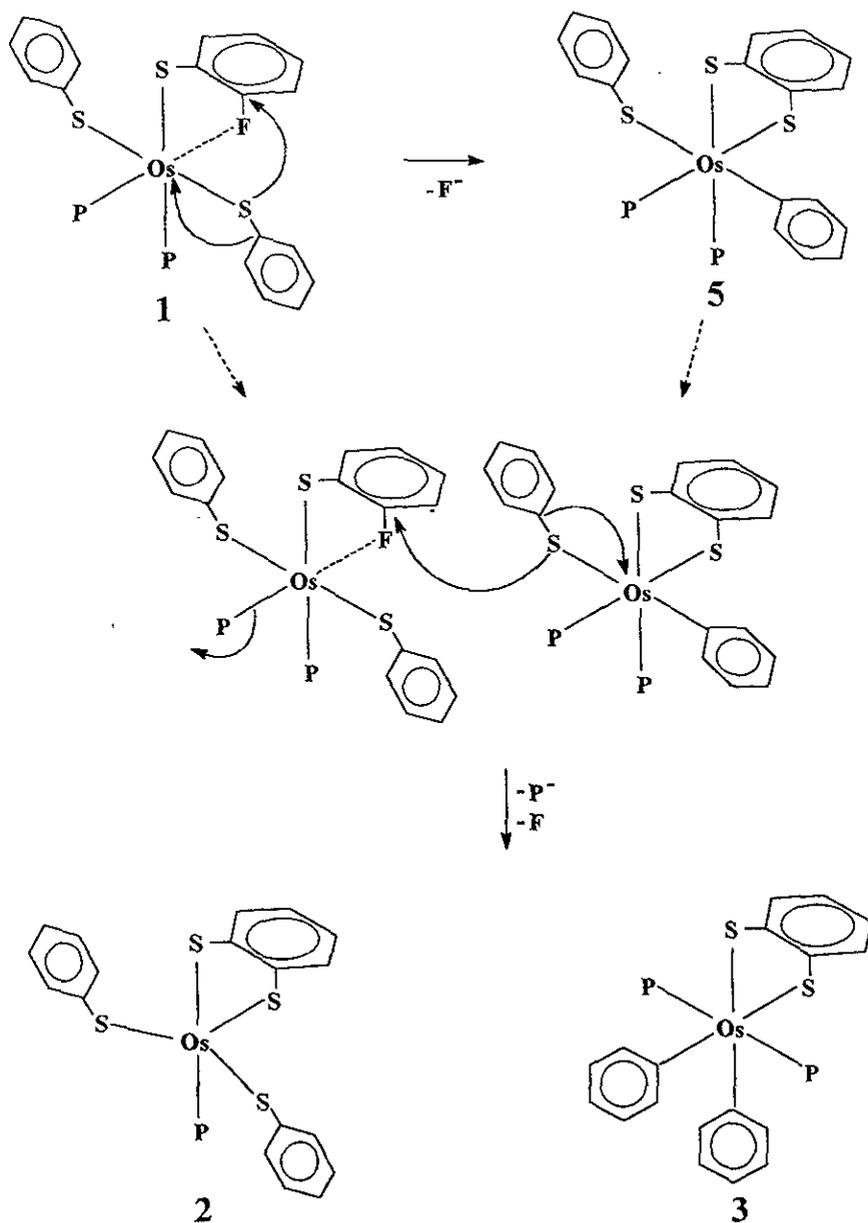


Figura 3.1. Mecanismo sugerido para la reacción de termólisis

En el mecanismo mostrado en la figura 3.1, se propone inicialmente un ataque intramolecular por parte de un átomo de azufre de un ligante tiolato sobre el átomo de carbono *orto* de otro ligante tiolato dentro del compuesto (1). Como se ha mencionado anteriormente, ésta posición del anillo fluorado se encuentra susceptible hacia una posible reacción de sustitución nucleofílica aromática. El desplazamiento del ión fluoruro, y la adición de la fracción de ligante tiolato C_6F_5 o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ al centro de osmio lleva a la formación del producto intermediario (5).

La subsecuente reacción intermolecular de los compuestos (1) y (5), mediante un nuevo ataque, ahora de un átomo de azufre de uno de los ligantes tiolato del compuesto (5) sobre el carbono *orto* de un ligante tiolato del compuesto (1), llevaría a la formación de los productos observados (2) y (3), mediante la eliminación del ión fluoruro, pérdida de una fosfina y el rearrreglo de la fracción C_6F_5 o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ del ligante tiolato en (5), como se muestra en el esquema de la figura 3.1.

CAPITULO 4

Procedimiento experimental

En este capítulo se describen los detalles acerca de los procesos de síntesis y de la instrumentación empleada para el desarrollo experimental del presente trabajo.

Sección 4.1

Reactivos e instrumentación

Las materias primas $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**) fueron obtenidas mediante la técnica previamente reportada por Torrens y Arroyo⁽¹⁰⁹⁾.

Los disolventes empleados fueron marca J.T. Baker y Merck de grado analítico, los cuales fueron secados y destilados bajo nitrógeno antes de su uso.

Los compuestos $[\text{OsO}_4]$, HSC_6F_5 , $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ y PMe_2Ph fueron obtenidos comercialmente de Aldrich Chemical Company.

Los soportes de silica gel y florisil empleados para la purificación de los compuestos fueron de la marca Merck y Aldrich respectivamente.

Los puntos de fusión se reportan sin corregir y se obtuvieron en el intervalo de 25 a 300°C empleando un aparato Fisher-Jones.

Los momentos magnéticos de los compuestos se determinaron a 25°C en una balanza magnética Johnson Matthey mediante el método de Gouy.

Los análisis elementales de C, H y S para los compuestos se realizaron en Galbraith Laboratories Inc., EUA.

Los espectros de masas-FAB fueron obtenidos por en el Instituto de Química de la UNAM por el Ing. Luis Velasco, emplendo para ello un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A empleando gas Xenon. La matriz empleada fue el alcohol 3-nitrobencílico y el disolvente acetona.

Los espectros vibracionales fueron realizados en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM, en pastilla de KBr en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} , empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR-1600.

Los estudios estructurales por medio de difracción de rayos-x de monocristal, para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**2a**) y $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**2b**) fueron realizados por el Dr. Jordi Rius y el Dr. José Luis Briansó en el Instituto de Ciencias de Materiales en Barcelona, España, empleando un difractómetro CAD4.

La estructura para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) fué obtenida por el Dr. Silvain Bernés de la USAI de la facultad de Química de la UNAM.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a diferentes temperaturas fueron realizados en Spectral Data Services Inc., empleando un instrumento SDS de 360 MHz con un espectrómetro modificado NT360, a 360 MHz, 338 MHz y 145 MHz respectivamente. Las señales son relativas a TMS $\delta=0$ para ^1H , H_3PO_4 $\delta=0$ para ^{31}P y CFCl_3 $\delta=0$ para ^{19}F . Los disolventes empleados fueron CDCl_3 y $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

Los espectros de RMN HETCOR $^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}$ fueron realizados por el Dr. Federico del Río del Instituto de Química de la UNAM en un equipo Varian VXR-300-S, a 202 MHz para ^{31}P y 470 MHz para ^{19}F , el disolvente empleado fué C_6D_6 .

Sección 4.2

Síntesis de los compuestos reportados

Las síntesis de los compuestos ditiolato (descritas en las secciones 4.2.2, 4.2.3 y 4.2.4) fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, en una línea doble de nitrógeno-vacío, empleando la técnica Schlenk.

4.2.1 Preparación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**)

Los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1b**) se obtienen en sistemas abiertos, mediante la técnica reportada en la literatura ⁽¹⁰⁹⁾. El procedimiento seguido es el siguiente:

2 mmol de $[\text{OsO}_4]$ se disuelven en 25 ml de etanol con agitación magnética, enseguida se adicionan 10 mmol de HSR (donde $\text{R}=\text{HSC}_6\text{F}_5$ ó $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H-4}$) lo que produce un cambio instantáneo de color, de ligeramente amarillo a negro, enseguida se adicionan 10 mmol de PMe_2Ph observándose otro cambio de color a morado oscuro. La mezcla de reacción se deja en agitación constante durante 5 minutos mientras se produce y se observa la precipitación de un compuesto morado que se separa por filtración, se lava con etanol frío y se seca al vacío.

La cristalización del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) se llevó a cabo mediante la técnica de difusión, disolviendo el compuesto en 1 ml de acetona y agregando 5 ml de hexano.

4.2.2. Síntesis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**2a**) y

$[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**2b**)

En un matraz Schlenk de 50ml se adicionan 25 ml de tolueno seco y destilado, enseguida se adicionan 0.2 mmol del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**) bajo agitación magnética.

La disolución se coloca a reflujo durante 8 hrs observándose un cambio paulatino de color púrpura a verde oscuro. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y los productos son separados por medio de cromatografía en columna empleando como soporte silica gel y como eluyente una mezcla diclorometano:hexano 2:3.

Bajo estas condiciones es posible separar en la primera fracción de la columna el compuesto (**2b**), de color rojo-guinda, el cual es purificado mediante una segunda cromatografía en columna empleando ahora florisil como soporte y como eluyente una mezcla diclorometano:hexano 1:4. El producto se recristaliza por evaporación lenta de una mezcla de disolventes acetona:etanol y se obtiene con un rendimiento de 17%

A partir de la segunda fracción de la primera columna cromatográfica, se obtiene en forma pura el compuesto (**2a**) de color verde, con un rendimiento del 20 %, el cual se recristaliza por evaporación lenta de una mezcla de disolventes diclorometano:hexano (2:3).

4.2.3. Síntesis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**3a**)

El procedimiento a seguir para la obtención del compuesto (**3a**) es similar al anterior excepto por que el tiempo de reacción requerido es de 48 hrs.

En un matraz Schlenk de 50 ml se adicionan 25 ml de tolueno recién secado y destilado, enseguida se adicionan 0.2 mmol del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

(1b) bajo agitación magnética. La disolución se coloca a reflujo durante 48 horas observándose un cambio paulatino de color de guinda a verde oscuro. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y los productos son separados por medio de cromatografía en columna empleando como soporte silica gel y como eluyente una mezcla diclorometano:hexano 3:2. El compuesto **(3a)** de color verde, es obtenido de la primera fracción con un 17% de rendimiento, y se recristaliza por evaporación lenta de una mezcla de disolventes acetona:etanol.

4.2.4. Síntesis de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**4a**) y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})]$ (**4b**)

En un matraz Schlenk de 50 ml se adicionan 25 ml de tolueno seco y destilado, enseguida se adicionan 0.2 mmol del compuesto $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, (donde $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ para **(1a)** o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ para **(1b)**) bajo agitación magnética y 1 ml de H_2O . La disolución púrpura se coloca a reflujo durante 8 hrs para el compuesto con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y 48 hrs para $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ observándose un cambio paulatino de color a verde oscuro. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y los productos son separados por medio de cromatografía en columna empleando como soporte silica gel y como eluyente una mezcla diclorometano:hexano 2:3.

Se obtienen dos fracciones coloridas en un rendimiento mayoritario, una verde que corresponde al compuesto $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{S}_2\text{R}')(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**2a**) para $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ y **(3a)** para $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, y otra azul claro que contienen el compuesto **(4a)** para $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ o el compuesto **(4b)** si $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$. Estos compuestos se recristalizan por medio de evaporación lenta de una mezcla de disolventes acetona:etanol y se obtienen en un rendimiento de 17% para **(4a)** y 13% para **(4b)**.

ANEXO 1

A continuación se presentan los datos cristalográficos complementarios para los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1a**), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (**2a**) y $[\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)]$ (**2b**).

1. Datos cristalográficos del compuesto [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)₂] (1a)Fórmula empírica C₃₄H₂₂F₁₅P₂Os₁S₃

Color y hábito del cristal: Azul oscuro, prisma regular

Tamaño del cristal: 0.40X0.35X0.15 mm³

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Grupo espacial: *Pbca*Dimensiones de la celda unitaria: *a*= 18.142(3), *b*=18.064(2), *c*=22.954(3) ÅVolumen: 7522.5(19) Å³

Z: 8

Peso fórmula: 1063.84

Densidad (calculada): 1.879 g.cm⁻³Coeficiente de absorción: 3.74 mm⁻¹

F(000): 4120

Difractómetro usado: Siemens P4/PC

Radiación: Mo-K_α (λ=0.71073 Å)

Temperatura: 298 K

Monocromador: Cristal de grafito altamente orientado

Intervalo 2θ: 3-46°

Tipo de barrido: θ/2θ

Reflexiones estándar: 3 medidas cada 97 reflexiones :2 0 5, 4 0 1, 0 4 2

Correcciones para los estándares. mínimo:0.97, máximo:1.02

Reflexiones colectadas: 6327

Reflexiones Independientes. 5200

Reflexiones Observadas : 3393

Ángulos de enlace de (1a)

P(1)-Os(1)-P(2)	94.7(1)	P(1)-Os(1)-S(3)	84.8(1)
P(2)-Os(1)-S(3)	97.3(1)	P(1)-Os(1)-S(4)	170.9(1)
P(2)-Os(1)-S(4)	94.4(1)	S(3)-Os(1)-S(4)	94.1(1)
P(1)-Os(1)-S(5)	85.7(1)	P(2)-Os(1)-S(5)	94.3(1)
S(3)-Os(1)-S(5)	165.5(1)	S(4)-Os(1)-S(5)	93.6(1)
Os(1)-P(1)-C(11)	119.8(3)	Os(1)-P(1)-C(12)	117.9(3)
C(11)-P(1)-C(12)	103.1(5)	Os(1)-P(1)-C(13)	106.8(3)
C(11)-P(1)-C(13)	102.1(5)	C(12)-P(1)-C(13)	105.2(5)
P(1)-C(13)-C(14)	122.4(8)	P(1)-C(13)-C(18)	119.9(8)
C(14)-C(13)-C(18)	117.8(10)	C(13)-C(14)-C(15)	119.7(11)
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(13)	C(15)-C(16)-C(17)	119.8(13)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(13)	C(13)-C(18)-C(17)	122.1(11)
Os(1)-P(2)-C(21)	114.0(4)	Os(1)-P(2)-C(22)	112.4(3)
C(21)-P(2)-C(22)	102.3(6)	Os(1)-P(2)-C(23)	118.0(3)
C(21)-P(2)-C(23)	105.0(5)	C(22)-P(2)-C(23)	103.4(5)
P(2)-C(23)-C(24)	119.5(8)	P(2)-C(23)-C(28)	122.9(8)
C(24)-C(23)-C(28)	117.5(10)	C(23)-C(24)-C(25)	121.2(12)
C(24)-C(25)-C(26)	118.9(14)	C(25)-C(26)-C(27)	123.3(14)
C(26)-C(27)-C(28)	117.0(12)	C(23)-C(28)-C(27)	122.1(11)
Os(1)-S(3)-C(31)	110.6(4)	S(3)-C(31)-C(32)	123.1(10)
S(3)-C(31)-C(36)	120.1(9)	C(32)-C(31)-C(36)	116.8(12)
C(31)-C(32)-F(32)	119.7(12)	C(31)-C(32)-C(33)	123.2(15)
F(32)-C(32)-C(33)	117.0(12)	C(32)-C(33)-F(33)	119.7(18)
C(32)-C(33)-C(34)	117.7(17)	F(33)-C(33)-C(34)	122.6(19)
C(33)-C(34)-F(34)	116.6(21)	C(33)-C(34)-C(35)	118.7(19)
F(34)-C(34)-C(35)	124.7(20)	C(34)-C(35)-F(35)	116.5(16)
C(34)-C(35)-C(36)	122.2(16)	F(35)-C(35)-C(36)	121.3(17)
C(31)-C(36)-C(35)	121.2(14)	C(31)-C(36)-F(36)	120.3(11)
C(35)-C(36)-F(36)	118.5(13)		
Os(1)-S(4)-C(41)	103.8(3)	S(4)-C(41)-C(42)	124.9(8)
S(4)-C(41)-C(46)	120.5(8)	C(42)-C(41)-C(46)	114.5(10)
C(41)-C(42)-F(42)	118.7(9)	C(41)-C(42)-C(43)	124.8(10)
F(42)-C(42)-C(43)	116.3(9)	C(42)-C(43)-F(43)	121.9(10)

Ángulos de enlace de (1a)

C(42)-C(43)-C(44)	118.8(11)	F(43)-C(43)-C(44)	119.0(10)
C(43)-C(44)-F(44)	121.9(12)	C(43)-C(44)-C(45)	119.6(11)
F(44)-C(44)-C(45)	118.5(12)	C(44)-C(45)-F(45)	120.5(11)
C(44)-C(45)-C(46)	118.4(11)	F(45)-C(45)-C(46)	121.1(11)
C(41)-C(46)-C(45)	123.7(11)	C(41)-C(46)-F(46)	120.0(10)
C(45)-C(46)-F(46)	116.2(10)		
Os(1)-S(5)-C(51)	109.1(3)	S(5)-C(51)-C(52)	122.5(8)
S(5)-C(51)-C(56)	120.6(8)	C(52)-C(51)-C(56)	116.9(9)
C(51)-C(52)-F(52)	119.6(9)	C(51)-C(52)-C(53)	122.6(11)
F(52)-C(52)-C(53)	117.8(10)	C(52)-C(53)-F(53)	120.6(13)
C(52)-C(53)-C(54)	116.9(12)	F(53)-C(53)-C(54)	122.4(13)
C(53)-C(54)-F(54)	117.7(12)	C(53)-C(54)-C(55)	121.4(13)
F(54)-C(54)-C(55)	120.9(12)	C(54)-C(55)-F(55)	119.6(12)
C(54)-C(55)-C(56)	121.0(12)	F(55)-C(55)-C(56)	119.3(12)
C(51)-C(56)-C(55)	121.1(11)	C(51)-C(56)-F(56)	120.8(10)
C(55)-C(56)-F(56)	118.0(10)		

Distancias de enlace de (1a)

Os(1)-P(1)	2.354 (3)	Os(1)-P(2)	2.277 (3)
Os(1)-S(3)	2.327 (3)	Os(1)-S(4)	2.413 (2)
Os(1)-S(5)	2.329 (3)	Os(1)-F(42)	2.531 (6)
P(1)-C(11)	1.831 (11)	P(1)-C(12)	1.819 (12)
P(1)-C(13)	1.822 (11)		
C(13)-C(14)	1.380 (16)	C(13)-C(18)	1.389 (16)
C(14)-C(15)	1.397 (18)	C(15)-C(16)	1.377 (21)
C(16)-C(17)	1.353 (22)	C(17)-C(18)	1.352 (16)
P(2)-C(21)	1.814 (12)	P(2)-C(22)	1.813 (10)
P(2)-C(23)	1.812 (10)		
C(23)-C(24)	1.409 (16)	C(23)-C(28)	1.378 (14)
C(24)-C(25)	1.359 (20)	C(25)-C(26)	1.358 (22)
C(26)-C(27)	1.373 (23)	C(27)-C(28)	1.389 (18)
S(3)-C(31)	1.776 (11)	C(31)-C(32)	1.365 (16)
C(31)-C(36)	1.408 (18)	C(32)-F(32)	1.358 (17)
C(32)-C(33)	1.383 (25)	C(33)-F(33)	1.328 (20)
C(33)-C(34)	1.426 (33)	C(34)-F(34)	1.326 (26)
C(34)-C(35)	1.355 (33)	C(35)-F(35)	1.337 (18)
C(35)-C(36)	1.346 (21)	C(36)-F(36)	1.334 (17)
S(4)-C(41)	1.773 (11)	C(41)-C(42)	1.378 (14)
C(41)-C(46)	1.376 (15)	C(42)-F(42)	1.380 (11)
C(42)-C(43)	1.355 (16)	C(43)-F(43)	1.324 (14)
C(43)-C(44)	1.371 (18)	C(44)-F(44)	1.333 (14)
C(44)-C(45)	1.395 (19)	C(45)-F(45)	1.339 (15)
C(45)-C(46)	1.377 (17)	C(46)-F(46)	1.354 (13)
S(5)-C(51)	1.794 (10)	C(51)-C(52)	1.395 (14)
C(51)-C(56)	1.368 (15)	C(52)-F(52)	1.341 (13)
C(52)-C(53)	1.361 (18)	C(53)-F(53)	1.322 (16)
C(53)-C(54)	1.397 (21)	C(54)-F(54)	1.356 (17)
C(54)-C(55)	1.324 (20)	C(55)-F(55)	1.378 (15)
C(55)-C(56)	1.355 (17)	C(56)-F(56)	1.343 (13)

1. Datos cristalográficos del compuesto [Os(SC₆F₅)₂(PMe₂Ph)(1,2-S₂C₆F₄)] (2a)Fórmula empírica C₂₆H₁₁F₁₄POs₁S₄Tamaño del cristal: 0.20X0.10X0.05 mm³

Sistema cristalino: Monoclinico

Grupo espacial: P 21/N

Dimensiones de la celda unitaria: $a=10.954(4)$, $b=24.302(8)$, $c=11.794(6)$ Å
 $\alpha=90$ deg, $\beta=110.95(3)$ deg, $\gamma=90$ degVolumen: 2932(2) Å³

Z: 4

Peso fórmula: 938.76

Densidad (calculada): 2.127 mg.cm⁻³Coeficiente de absorción: 4.797 mm⁻¹

F(000): 1792

Temperatura: 293(2) K

Intervalo 2 θ : 2.16-21.00°

Reflexiones colectadas: 3194

Reflexiones Independientes: 3014

Longitud de onda: 0.71069 Å

Longitudes de enlace y ángulos para (2a)

Os-S (40)	2.200 (3)
Os-S (20)	2.207 (3)
Os-S (30)	2.213 (3)
Os-F (10)	2.374 (4)
Os-S (50)	2.381 (3)
P (10) -C (17)	1.791 (10)
P (10) -C (18)	1.807 (12)
P (10) -C (11)	1.823 (7)
C (11) -C (12)	1.39
C (11) -C (16)	1.39
C (12) -C (13)	1.39
C (13) -C (14)	1.39
C (14) -C (15)	1.39
C (15) -C (16)	1.39
S (20) -C (21)	1.765 (11)
C (21) -C (22)	1.367 (8)
C (21) -C (26)	1.377 (8)
C (22) -F (22)	1.340 (9)
C (22) -C (23)	1.379 (8)
C (23) -F (23)	1.328 (8)
C (23) -C (24)	1.365 (8)
C (24) -F (24)	1.331 (9)
C (24) -C (25)	1.375 (8)
C (25) -F (25)	1.331 (9)
C (25) -C (26)	1.374 (8)
C (26) -F (26)	1.337 (9)
S (30) -C (31)	1.762 (11)
C (31) -C (36)	1.366 (8)
C (31) -C (32)	1.370 (8)
C (32) -F (32)	1.342 (8)
C (32) -C (33)	1.373 (8)
C (33) -F (33)	1.337 (8)
C (33) -C (34)	1.358 (8)
C (34) -F (34)	1.338 (9)
C (34) -C (35)	1.378 (8)
C (35) -F (35)	1.333 (8)
C (35) -C (36)	1.369 (8)
C (36) -F (36)	1.349 (9)
S (40) -C (41)	1.740 (12)
S (50) -C (46)	1.748 (11)
C (41) -C (42)	1.380 (8)
C (41) -C (46)	1.387 (8)
C (42) -F (42)	1.339 (9)
C (42) -C (43)	1.371 (8)
C (43) -F (43)	1.348 (9)
C (43) -C (44)	1.383 (8)
C (44) -F (44)	1.356 (8)
C (44) -C (45)	1.374 (8)
C (45) -F (45)	1.342 (8)
C (45) -C (46)	1.387 (8)

Longitudes de enlace y ángulos para (2a)

P(10)-O _B -S(50)	174.39(13)
C(17)-P(10)-C(18)	103.0(6)
C(17)-P(10)-C(11)	105.8(5)
C(18)-P(10)-C(11)	104.2(5)
C(17)-P(10)-O _B	111.4(4)
C(18)-P(10)-O _B	112.0(4)
C(11)-P(10)-O _B	118.9(4)
C(12)-C(11)-C(16)	120.0
C(12)-C(11)-P(10)	117.8(8)
C(16)-C(11)-P(10)	122.1(8)
C(13)-C(12)-C(11)	120.0
C(14)-C(13)-C(12)	120.0
C(13)-C(14)-C(15)	120.0
C(16)-C(15)-C(14)	120.0
C(15)-C(16)-C(11)	120.0
C(21)-S(20)-O _B	116.2(4)
C(22)-C(21)-C(26)	116.5(10)
C(22)-C(21)-S(20)	118.4(11)
C(26)-C(21)-S(20)	124.2(11)
F(22)-C(22)-C(21)	120.6(12)
F(22)-C(22)-C(23)	117.8(12)
C(21)-C(22)-C(23)	121.6(10)
F(23)-C(23)-C(24)	118.9(13)
F(23)-C(23)-C(22)	121.3(12)
C(24)-C(23)-C(22)	119.8(10)
F(24)-C(24)-C(23)	120.8(14)
F(24)-C(24)-C(25)	118.5(13)
C(23)-C(24)-C(25)	120.7(10)
F(25)-C(25)-C(26)	122.1(14)
F(25)-C(25)-C(24)	120.5(14)
C(26)-C(25)-C(24)	117.4(10)
F(26)-C(26)-C(25)	116.3(13)
F(26)-C(26)-C(21)	119.8(13)
C(25)-C(26)-C(21)	123.8(10)
C(31)-S(30)-O _B	111.7(4)
C(36)-C(31)-C(32)	115.9(10)
C(36)-C(31)-S(30)	121.7(11)
C(32)-C(31)-S(30)	122.4(11)
F(32)-C(32)-C(31)	117.9(12)
F(32)-C(32)-C(33)	118.7(12)
C(31)-C(32)-C(33)	123.3(10)
F(33)-C(33)-C(34)	122.7(14)
F(33)-C(33)-C(32)	118.6(13)
C(34)-C(33)-C(32)	118.7(10)
F(34)-C(34)-C(33)	117.1(14)
F(34)-C(34)-C(35)	122.5(14)
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(11)
F(35)-C(35)-C(36)	123.8(14)
F(35)-C(35)-C(34)	117.3(14)
C(36)-C(35)-C(34)	118.9(11)
F(36)-C(36)-C(31)	121.5(12)
F(36)-C(36)-C(35)	115.5(13)
C(31)-C(36)-C(35)	122.9(10)
C(41)-S(40)-O _B	107.8(5)
C(46)-S(50)-O _B	102.6(5)

1. Datos cristalográficos del compuesto [Os(C₆F₅)₂(PMe₂Ph)₂(1,2-S₂C₆F₄)] (2b)Fórmula empírica C₁₃₆H₈₈F₅₆P₈Os₄S₈Tamaño del cristal: 0.39X0.12X0.10 mm³

Sistema cristalino: Monoclínico

Grupo espacial: P 21/A

Dimensiones de la celda unitaria: $\alpha=16.2965(10)$, $b=12.1332(10)$, $c=18.854(3)$ Å
 $\alpha=90$ deg, $\beta=105.36$ deg, $\gamma=90$ degVolumen: 3594(7) Å³

Z. 4

Peso fórmula: 4051.10

Densidad (calculada): 1.871 mg.cm⁻³Coeficiente de absorción 3.851 mm⁻¹

F(000). 1960

Tempertura: 293(2) K

Intervalo 2 θ : 1.12-24.97°

Reflexiones colectadas: 6529

Reflexiones Independientes: 6324

Longitud de onda: 0.71069 Å

Longitudes de enlace y ángulos para (2b)

Ge -	Distance	Angles		
C40	2.170 (0.007)			
C50	2.182 (0.008)	92.81 (0.78)		
C43	1.351 (0.007)			
F43 -				
F44 -	Distance	Angles		
C44	1.349 (0.007)			
F44 -				
F45 -	Distance	Angles		
C45	1.357 (0.007)			
F45 -				
C50 -	Distance	Angles		
C51	1.371 (0.007)			
C55	1.375 (0.007)	112.83 (0.78)		
Os	2.182 (0.008)	122.57 (0.65)	124.28 (0.57)	
C50 -		C51	C55	
C51 -	Distance	Angles		
F51	1.361 (0.008)			
C50	1.371 (0.007)	121.66 (0.78)		
C52	1.373 (0.008)	114.23 (0.81)	124.11 (0.84)	
C51 -		F51	C50	
C52 -	Distance	Angles		
F52	1.345 (0.008)			
C53	1.365 (0.008)	119.98 (0.92)		
C51	1.373 (0.008)	119.72 (0.96)	120.17 (0.81)	
C52 -		F52	C53	
C53 -	Distance	Angles		
F53	1.345 (0.008)			
C54	1.361 (0.008)	120.58 (1.04)		
C52	1.365 (0.008)	121.08 (1.01)	118.34 (0.78)	
C53 -		F53	C54	
C54 -	Distance	Angles		
F54	1.345 (0.008)			
C53	1.361 (0.008)	120.09 (0.89)		
C55	1.369 (0.008)	120.62 (0.88)	119.22 (0.81)	
C54 -		F54	C53	
C55 -	Distance	Angles		
F55	1.349 (0.007)			
C54	1.369 (0.008)	114.07 (0.78)		
C50	1.375 (0.007)	120.65 (0.70)	125.19 (0.81)	
C55 -		F55	C54	
F51 -	Distance	Angles		
C51	1.361 (0.008)			
F51 -				
F52 -	Distance	Angles		
C52	1.345 (0.008)			
F52 -				
F53 -	Distance	Angles		
C53	1.345 (0.008)			
F53 -				
F54 -	Distance	Angles		
C54	1.345 (0.008)			
F54 -				
F55 -	Distance	Angles		
C55	1.349 (0.007)			
F55 -				
F41 -	Distance	Angles		
C41	1.356 (0.007)			
F41 -				
F42 -	Distance	Angles		
C42	1.341 (0.007)			
F42 -				
F43 -	Distance	Angles		

Longitudes de enlace y ángulos para (2b)

C21	1 390	120 00			
	C26 -	C25			
C27 -	Distance	Angles			
F20	1 812 (0.008)				
	C27 -				
C28 -	Distance	Angles			
F20	1 820 (0.009)				
	C28 -				
P30 -	Distance	Angles			
C38	1 804 (0.008)				
C31	1 814 (0.007)	102 92 (0 47)			
C37	1 817 (0.010)	102.60 (0 52)	103.55 (0 47)		
Os	2 429 (0.003)	113 85 (0.36)	109 13 (0 25)	122 57 (0 35)	
	P30 -	C38	C31	C37	
C31 -	Distance	Angles			
C32	1 390				
C36	1.390	120 00			
P30	1 814 (0.007)	113 45 (0.64)	121 32 (0.64)		
	C31 -	C32	C36		
C32 -	Distance	Angles			
C31	1 390				
C33	1.390	120 00			
	C32 -	C31			
C33 -	Distance	Angles			
C34	1 390				
C32	1 390 (0.007)	120.00			
	C33 -	C34			
C34 -	Distance	Angles			
C35	1 390				
C33	1 390	120 00			
	C34 -	C35			
C35 -	Distance	Angles			
C34	1.390				
C36	1 390	120 00			
	C35 -	C34			
C36 -	Distance	Angles			
C35	1.390				
C31	1.390	120.00			
	C36 -	C35			
C37 -	Distance	Angles			
P30	1.817 (0.010)				
	C37 -				
C38 -	Distance	Angles			
P30	1.804 (0.008)				
	C38 -				
C40 -	Distance	Angles			
C41	1.380 (0.007)				
C45	1.384 (0.007)	111.36 (0.69)			
Os	2.170 (0.007)	123.65 (0.55)	124.88 (0.54)		
	C40 -	C41	C45		
C41 -	Distance	Angles			
F41	1.356 (0.007)				
C42	1 372 (0.007)	113.41 (0.68)			
C40	1.380 (0.007)	120.75 (0.67)	125.82 (0.73)		
	C41 -	F41	C42		
C42 -	Distance	Angles			
F42	1.341 (0.007)				
C41	1.372 (0.007)	121.32 (0.74)			
C43	1.373 (0.007)	119.29 (0.72)	119.39 (0.70)		
	C42 -	F42	C41		
C43 -	Distance	Angles			
F43	1.351 (0.007)				
C44	1 367 (0.007)	120.72 (0.77)			
C42	1.373 (0.007)	121.01 (0.77)	118.26 (0.68)		
	C43 -	F43	C44		
C44 -	Distance	Angles			
F44	1.349 (0.007)				
C43	1.367 (0.007)	119.74 (0 70)			
C45	1.375 (0.007)	120.84 (0.72)	119.41 (0.71)		
	C44 -	F44	C43		
C45 -	Distance	Angles			
F45	1.357 (0.007)				
C44	1.375 (0.007)	112.99 (0.67)			
C40	1.384 (0.007)	121.30 (0.66)	125 71 (0.71)		
	C45 -	F45	C44		

Longitudes de enlace y ángulos para (2b)

S10 -	Distance	Angles			
C11	1.734 (0.009)				
Os	2.286 (0.002)	105.52 (0.25)			
	S10 -	C11			
C11 -	Distance	Angles			
C12	1.390 (0.007)				
C16	1.394 (0.007)	119.91 (0.77)			
S10	1.734 (0.009)	119.31 (0.60)	120.77 (0.59)		
	C11 -	C12	C16		
C12 -	Distance	Angles			
F12	1.345 (0.008)				
C13	1.362 (0.008)	118.84 (0.81)			
C11	1.390 (0.007)	121.04 (0.77)	120.12 (0.78)		
	C12 -	F12	C13		
C13 -	Distance	Angles			
F13	1.341 (0.008)				
C12	1.362 (0.008)	121.08 (0.94)			
C14	1.379 (0.008)	118.60 (0.88)	120.29 (0.79)		
	C13 -	F13	C12		
C14 -	Distance	Angles			
F14	1.347 (0.008)				
C15	1.369 (0.008)	119.77 (0.88)			
C13	1.379 (0.008)	119.69 (0.89)	120.50 (0.78)		
	C14 -	F14	C15		
C15 -	Distance	Angles			
F15	1.340 (0.007)				
C14	1.369 (0.008)	120.42 (0.76)			
C16	1.392 (0.007)	119.37 (0.75)	120.20 (0.75)		
	C15 -	F15	C14		
C16 -	Distance	Angles			
C15	1.392 (0.007)				
F11	1.394 (0.007)	118.92 (0.74)			
S17	1.707 (0.008)	121.09 (0.61)	119.93 (0.56)		
	C16 -	C15	C11		
S17 -	Distance	Angles			
C16	1.707 (0.008)				
Os	2.281 (0.002)	106.93 (0.25)			
	S17 -	C16			
F12 -	Distance	Angles			
C12	1.345 (0.008)				
	F12 -				
F13 -	Distance	Angles			
C13	1.341 (0.008)				
	F13 -				
F14 -	Distance	Angles			
C14	1.347 (0.008)				
	F14 -				
F15 -	Distance	Angles			
C15	1.340 (0.007)				
	F15 -				
F20 -	Distance	Angles			
C27	1.812 (0.008)				
C28	1.820 (0.009)	101.40 (0.43)			
C21	1.829 (0.005)	104.81 (0.37)	102.69 (0.37)		
Os	2.428 (0.002)	114.32 (0.32)	121.48 (0.32)	110.34 (0.22)	
	F20 -	C27	C28	C21	
C21 -	Distance	Angles			
C22	1.390				
C26	1.390	120.00			
F20	1.829 (0.005)	120.05 (0.35)	119.80 (0.35)		
	C21 -	C22	C26		
C22 -	Distance	Angles			
C21	1.390				
C23	1.390	120.00			
	C22 -	C21			
C23 -	Distance	Angles			
C24	1.390				
C22	1.390	120.00			
	C23 -	C24			
C24 -	Distance	Angles			
C23	1.390				
C25	1.390	120.00			
	C24 -	C23			

BIBLIOGRAFÍA

- (1) May, G. *Chemistry in Britain*, 1997, 34-36.
- (2) Smart, B. E. *The Chemistry of Functional Groups, Suplemento D*; Patai, S.; Rappoport, Z. Eds., Wiley: New York, 1983; Capitulo 14.
- (3) Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4ta edición, Harper and Row: New York, 1993.
- (4) Hudlicky, M. *Organic Fluorine Chemistry*; Plenum Press: New York, 1971
- (5) Olah, G. A.; Ling, G.; Mo, Y. K., *J. Org. Chem.* 1974, 39, 2394-2398.
- (6) Holtz, D., *Chem. Rev.*, 1971, 71, 139-145.
- (7) Lacher, J. R.; Skinner, H. A., *J. Chem. Soc. A*, 1968, 1034-1038.
- (8) Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E., *Chem. Rev.* 1994, 94, 373.
- (9) Cohen, S. C.; Massey, A. G., *Advances in Fluorine Chemistry*; Tatlow, J. C., Peacock, R. D.; Hyman, H. H.; Stacey, M.; Eds.; Butterworths: Londres, 1970; Vol. 8; pp 235-285.
- (10) Cramer, R.; Parshall, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1392-1393.
- (11) Burt, R.; Cooke, M.; Green, M., *J. Chem. Soc. A*, 1970, 2975-2981.
- (12) Parshall, G. W.; Jones, F. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 5356-5361.
- (13) Guggenberg, L. J.; Cramer, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 3779-3786.
- (14) Cundy, C. S.; Green, M.; Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc. A*, 1970, 1647-1651.
- (15) Ittel, S. D.; Ibers, J. A., *Adv. Organomet. Chem.*, 1976, 14, 33-61.
- (16) Brothers, P. J.; Roper, W. R., *Chem. Review*, 1988, 88, 1293-1326.
- (17) Gallop, M. A.; Roper, W. R., *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, 25, 121-198.
- (18) Davis, S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4145-4150.
- (19) Banks, R. E., *Fluorocarbons and Their Derivatives*, 2da edición, McDonald Technical & Scientific: Londres, 1970.
- (20) Miller, J. F.; Hunt, H.; McBee, E. T., *Anal. Chem.* 1947, 19, 148-149.
- (21) MacNicol, D. D.; Robertson, C. D., *Nature*, 1988, 332, 59-61.
- (22) Harper Jr., R. J.; Solosk, E. J.; Tomborski C., *J. Org. Chem.* 1964, 29, 2385-2389.
- (23) Ashby, E. C.; Yu, S. H.; Beach, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 433-435
- (24) Yu, S. H.; Ashby, E. C., *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 2123-2128.
- (25) Kaesz, H. D.; King, R. B.; Stone, F. G. A. *Z. Naturforsch, B; Anorg. Chem. Org. Chem.* 1960, 15b, 763-764.
- (26) King, R. B.; Bisnette, M. B., *J. Organomet. Chem. Soc.*, 1964, 2, 38-43.
- (27) Jolly, P. W.; Bruce, M. Y.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc.* 1965, 5830-5837.
- (28) Bruce, M. I. Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. A* 1966, 1837-1842.
- (29) Bruce M. I. Jolly, P. W. Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. A* 1966, 1602-1606.
- (30) Einstein, F. W. B.; Luth, H.; Trotter, J. *J. Chem. Soc. A* 1967, 89-93.
- (31) Booth, B. L.; Haszeldine, R. N.; Tucker, N. I. *J. Organomet. Chem.* 1968, 11, P5-P6.
- (32) Cook, D. J.; Green, M.; Mayne, N., Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. A* 1968, 1771-1775.
- (33) Booth, B. L.; Haszeldine, R. N.; Taylor, M. B. *J. Chem. Soc. A* 1970, 1974-1978
- (34) Bruce, M. Y. Goodall, B. L.; Sharrocks, D. N.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* 1972, 39, 139-143.
- (35) Booth, B. L.; Haszeldine, R. N.; Perkins, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1843-1847

- (36) Booth, B.L.; Haszeldine, R.N.; Perkins, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1847-1850.
- (34) Booth, B.L., Casey, S.; Haszeldine, R.N.; *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, 289-299.
- (35) Booth, B.L., Casey, S.; Critchley, R.P.; Haszeldine, R.N.; Perkins, I. *Organomet. Chem.* **1982**, 226, 301-312.
- (36) Artamkina G A, Milchelenko, A.Y.; Beletskaya, I.P.; Reutov, O. A. *J Organomet. Chem.*, 1986, 311, 199-206.
- (37) Bruce, M.I.; Liddell, M.J.; Snow, M. R.; Tienkik, E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 354, 103-115.
- (38) Beveridge, A.D., Clark, H.C. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 11, 601-614.
- (39) Goodfellow, R. J.; Green, M.; Mayne, N.; Rest, A. J.; Stone, F.G.A. *J Chem. Soc. A.* **1968**, 177-180
- (43) Harrison, R.G.; Richmond, T.G. *J Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5303-5304
- (44) Gething, B; Patrick, C.R., Stacey, M.; Tatlow, J.C. *Nature* **1959**, 183, 588-589.
- (45) Gething, B; Patrick, C.R., Smith, B.J.; Tatlow, J.C. *J. Chem. Soc.* **1962**, 190-193.
- (46) Letchford, B.R.; Patrick, C.R., Stacey, M.; Tatlow, J.C. *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1472-1473.
- (47) Chambers, R.D.; Lindley, A.; Fielding, H.C. Moilliet, J.S.; Whittaker, G J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 475-476.
- (48) Chambers, R.D.; Lindley, A.A.; Fielding, H.C. Moilliet, J.S.; Whittaker, G.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1981**, 1064-1067.
- (49) Doherty, N.M.; Hoffman, N.W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 553-573.
- (50) Simoes, J.M.; Beauchamp, J.L. *Chem Rev.* **1990**, 90, 629-688.
- (51) Burns, C.J Andersen, R. A. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1989**, 136-137.
- (52) Tsou, T.T.; Kochi, J.K.J. *Am Chem Soc.* **1979** 101, 6319-6332.
- (53) Stille, J.K.; Kriesler, S.Y.L. *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 434-442.
- (54) Kochi, J. K. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press. N.Y., 1978.
- (55) Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215-1221.
- (56) Bruce, M. I. Iqbal, M.Z., Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3204-3209.
- (57) Bruce, M. I. *Angew. Chem. Int. De. Engl. A* **1977**, 16, 73-86
- (58) Bennett, M.A. *J Organomet. Chem.* **1986**, 300, 7-19.
- (59) Parshall, G.W. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 113-117.
- (60) Richmond, T.G.; Osterberg, C.E.; Arif, A.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 8091-8092.
- (61) Richmond, T.G.; Osterberg, C.E.; Arif, A.M., King, M A. *Angew. Chem., Int Ed. Engl.*, **1990**, 29, 888-890.
- (62) Richmond, T.G.; King, M.A., Kelson, .P.; Arif, A.M., *Organometallics*, **1987**, 6, 1995-1996.
- (63) Richmond, T G, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 105, 221-250
- (64) Poss, M.J.; Arif, A M; Richmond, T.G. *Organometallics* **1988**, 7, 1669-1670.
- (65) Buffin, B P; Poss, M.J.; Arf, A.M.; Richmond, T.G. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3805-3806
- (66) Osterberg C.E. Arif, A.M. Richmond, T.G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6903-6904

- (67) Bruce, M. Y.; Gardner, R.C.F.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 81-89
- (68) Bruce, M. Y.; Gardner, R.C.F.; Goodall, B.L.; Stone, F.G.A.; Doedens, R.J.; Moreland, J.A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1974, 185-186
- (69) Howard, J.A.K.; Knox, S.A.R.; Terrill, N.J.; Ytes, M.I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 640-642.
- (70) Blum, O.; Frolow, F.; Milstein, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 258-259.
- (71) Hudlicky, M. *J. Fluorine Chem.* 1989, 44, 345-359.
- (72) Fahey, D. R.; Mahan, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2501-2508.
- (73) Doyle, G. *J. Organomet. Chem.* 1982, 224, 355-362.
- (74) Usón, R.; Fornies, J.; Espinet, P. García, A.; Tomas, M.; Foces-Foces, C.; Cano, F.H., *J. Organomet. Chem.*, 1985, 282, C35-C38.
- (75) Roundhill, D.M., Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* 1968, 506-508.
- (76) Park, S.; Pontier-Johnson, M.; Roundhill, D.M. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2689-2697
- (77) Park, S.; Pointier-Johnson, M.; Roundhill, D.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 3101-3103.
- (78) Richmond, T, *Chemtracts-Inorganic Chemistry* 6, 1994, 39-44
- (79) Houghton, R.P.; Voyle, M.; Price, R., *J. Chem Soc, Perkin Trans. I* 1984, 925
- (80) Park, S.; Pontier-Johnson, M.; Roundhill, D.M. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2689.
- (81) Park, S., Roundhill, D.M. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2905.
- (82) Kiplinger, J.L.; Arif, A.M., Richmond, T.G. *Organometallics*, 1993, 12, 3382.
- (83) Aizenberg, M.; Milstein, D., *Science*, 1994, 256, 359
- (84) Hudlicky, M. *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, de. 2. Prentice Hall: N.Y. 1992, p 175.
- (85) Crabtree, R.H. *Angew. Chem. Int. De. Engl.* 1993, 32, 789-805
- (86) Brookhart y Green. *J. Organomet. Chem.*, 1983, 250, 395
- (87) Thompson, J.S.; Sorrell, T., Marks T.; Ibers.J.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 4193
- (88) Usón, R.; Fornies, J.; Tomas, M.; *J. Amer. Chem. Soc.* 1984, 106, 2482.
- (89) Usón, J. Fornies, M. Tomas, J.M. Casas, F.A. Cotton y L.R., Falvello. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107, 2556.
- (90) Kulawiec, R.J.; Holt, E.M.; Lavn, M; Crabtree, R.H. *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 2559.
- (91) Cataña, R.M.; Cruz-Garritz, D.; Sosa, P.; Terreros, P.; Torrens, H.; Hills, A.; Hugs R Richards. *J. Organomet. Chem.*, 1989, 359, 219.
- (92) Samuels, J.A.; Lobkosky, E.B.; Streib, W.E.; Folting, K.; Huffman, J.C.; Zwanziger, J.W. y Caulton, K.G.; *J. Amer. Soc.*, 1993, 115, 5093.
- (93) Brookhart, M.; Chandler, W.; Kessler, R.J.; Liu, Y.; Jenta, N.J.; Satini, C.C.; Hal, C., Peutz, R.N., Timney, J.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, 114, 3802
- (94) Perera, S.D.; Shaw, B.L. *Inorg Chim. Acta.*, 1995, 228, 127. *omm.*, 1992, 822
- (95) Jolly, W.L., *Modern Inorganic Chemistry* McGraw-Hill, Singapore, 1989.
- (96) Kulawiek, R.J.; Crabtree, R.H. *Coord. Chem. Rev.* 1990, 99, 89-115
- (97) Murray- Rust, P.; Sallings, W.C.; Monti, C.T.; Preston, R.K.; Glusker, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3206-3214.
- (98) Bondi, .J. *Phys. Chem.* 1964, 68, 441-451.
- (99) Sokolov, V.I.; Sorokina, T.A.; Troiskaya, L.L.; Solovieva, L.I.; Reutov, O.A. *J. Organomet. Chem.* 1974, 74, 115-120

- (100) Purdy, A.P.; Berry, A.D.; Holm, R.T.; Fatemi, M.; Gaskill, D.K. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2799-2803.
- (101) Larkin, D.J.; Interrante, L.V. *J. Mater. Res.*, **1990**, *5*, 2706-2717.
- (102) Usón, R. Forniés, J. Tomas, Casas, J.M.; Cotton, F.A.; Falvello, L.R.J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2482-2483.
- (103) Catalá, R.M.;D Cruz-Garriz; Sosa, P.; Torrens, H.; Hills, A.; Hughes, D.L.; Richards, R. *J. Chem. Soc. ; Chem Commun.*, **1987**, 261-262.
- (104) Kulawiec, R.J.; Holt, E.M ; Lavin, M.; Crabtree, R.H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2559-2561.
- (105) Arroyo, M., Tesis de doctorado, Facultad de Química UNAM, **1994**.
- (106) Sosa, P. Tesis de maestría, Facultad de Química UNAM, **1988**.
- (107) Blower, P. J., Dilworth, J.R., *Coord. Chem Rev.*, (1987) **76**, 121
- (108) Chatt, J.; Leigh, G.j.; Mingos, D.M.P., Pake, R.J.; *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2635
- (109) Arroyo, M. Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, **1990**