



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**SINTESIS Y CARACTERIZACION
DE NUEVOS COMPUESTOS
PENTACOORDINADOS DE Os(IV)**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

María de Lourdes Patricia Román Rodríguez



Mexico, D. F.

Mayo, 1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente	Prof. Graciela Muller Carrera
Vocal	Prof. Juan Manuel Fernández González
Secretario	Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández
1er. Suplente	Prof. Hugo Torrens Miquel
2do. Suplente	Prof. Juventino José García Alejandre

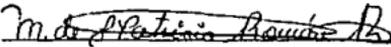
Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química UNAM.

Asesor del tema



M.C. Plinio J. Sosa Fernández

Sustentante



María de Lourdes Patricia Román Rodríguez



EXÁMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

Algunos resultados preliminares de este trabajo se presentarán en el XXIV Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada y en el I Taller de Posgrado en Química de los Metales Nobles. En noviembre de 1991.

Los resultados finales se presentarán en el XX Congreso Latinoamericano de Química. En mayo de 1992.

Se ha enviado para su eventual publicación en *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, el manuscrito titulado *NEW OSMIUM'S PENTACOORDINATED COMPOUNDS WITH FLUORINATED BENZENETHIOLS. X-RAY CRISTAL STRUCTURE OF $[Os(SC_6F_4H)_4(PPH_3)]$* .

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

A.E. = análisis elemental

ax = axial

°C = grados centígrados

d = doblete

dd = doblete de dobletes

ec = ecuatorial

f = fosfina

F_m = flúor en posición *meta*

F_o = flúor en posición *orto*

F_p = flúor en posición *para*

HCl = ácido clorhídrico

H_m = hidrógeno en posición *meta*

H_o = hidrógeno en posición *orto*

H_p = hidrógeno en posición *para*

HSCF₃ = trifluorometiltiol

HSC₆F₅ = pentafluorotiofenol

HSC₆F₄H = 2,3,5,6-tetrafluorotiofenol

HSCH₃ = metiltiol

HSC₆H₄F = parafluorotiofenol

HSC₆H₅ = tiofenol

Hz = hertz

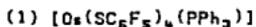
IR = infrarrojo

J = constante de acoplamiento

m = multiplete

p.f. = punto de fusión
PPh₃ = trifenilfosfina
ppm = partes por millón
pseudo tt = pseudo triplete de tripletes
R = grupo alquílico o arílico
s = singulete
SR⁻ = grupo tioato
t = triplete
tt = triplete de tripletes
X = Cl, Br
δ = desplazamiento químico
μ = momento magnético
ν̄ = número de onda
Λ_H = conductividad eléctrica molar
Å = Ångstroms

COMPUESTOS QUE SE PRESENTAN EN ESTA TESIS



(trifenilfosfina)tetrakis(pentafluorotiofenolato)osmio(IV).



(trifenilfosfina)tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato)osmio(IV).



(trifenilfosfina)tetrakis(parafluorotiofenolato)osmio(IV).



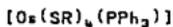
(trifenilfosfina)tetrakis(tiofenolato)osmio(IV).

INDICE

INTRODUCCION		1
CAPITULO I	ANTECEDENTES	2
I.1.	METODOS DE SINTESIS	2
I.1.1.	METODO CON HALOGENOS Y FOSFINAS TERCIARIAS	2
I.1.2.	METODO CON GRUPOS HSR Y PMe_2Ph	4
I.2.	COMPUESTOS PENTACOORDINADOS DE OSMIO	6
I.2.1.	CON HALOGENOS	6
I.2.1.1.	COMPUESTOS DEL TIPO $[OsX_2(PR_3)_3]$	6
I.2.1.2.	COMPUESTOS DEL TIPO $[OsX_3(PR_3)_2]$	8
I.2.2.	CON GRUPOS SR^-	9
CAPITULO II	PARTE EXPERIMENTAL	16
II.1.	INSTRUMENTACION	16
II.2.	SINTESIS DE COMPUESTOS DE $Os(IV)$	17
CAPITULO III	RESULTADOS Y DISCUSION	20
III.1	GENERALIDADES	20
III.1.1.	METODO DE SINTESIS	21
III.1.2.	PROPIEDADES FISICAS	21
III.1.3.	ANALISIS ELEMENTAL	22
III.1.4.	MOMENTO MAGNETICO	23
III.1.5.	CONDUCTIVIDAD	23
III.1.6.	IR	24
III.2.	RMN	30
III.2.1.	ANALISIS DE POSIBILIDADES	30
III.2.2.	RESULTADOS DE RMN DE CADA COMPUESTO	32
III.3.	ESTRUCTURA MOLECULAR DEL COMPUESTO $[Os(SC_2F_4H)_4(PPh_3)]$	60
CAPITULO IV	CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFIA		64

INTRODUCCION

Desde hace cerca de 10 años, el grupo de investigación en que se desarrolló este trabajo, ha estudiado la química de compuestos de coordinación de metales nobles con ligantes fluoroazufrados. Como parte de este proyecto, en este trabajo de tesis se sintetizaron y caracterizaron 4 nuevos compuestos pentacoordinados de Os(IV) con grupos HSR y la fosfina PPh_3 , con la siguiente formulación general:



donde $\text{SR}^- = \text{SC}_6\text{F}_5^-$, $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}^-$ y SC_6H_5^- .

Los compuestos se prepararon mediante la ruta general de síntesis reportada en la bibliografía.⁽¹⁾⁽²⁾

La caracterización se hizo con base en datos de IR, p.f., A.E., $\mu(\chi_H)$, Λ_H , y RMN ^1H , ^{19}F y ^{31}P .

CAPITULO I ANTECEDENTES

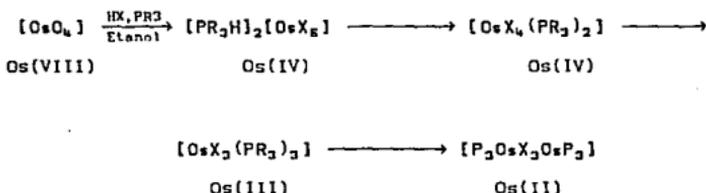
I.1 METODOS DE SINTESIS

I.1.1. METODO CON HALOGENOS Y FOSFINAS TERCIARIAS

En 1968 Chatt y colaboradores⁽²⁾ publican un método para la preparación de diversos compuestos de osmio con fosfinas terciarias y halógenos.

Basicamente, este método consiste en poner a reflujo, en etanol, tetraóxido de osmio, fosfina terciaria y un halogenuro de hidrógeno.

Bajo esta reacción, logran obtener varios compuestos en los que el osmio presenta diversos estados de oxidación, por lo que estos investigadores proponen la siguiente secuencia de formación de productos.



donde: X = Cl y Br

PR₃ = PMe₂Ph, PEt₂Ph y PELPh₂

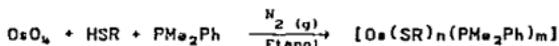
En este esquema los distintos estados de oxidación corresponden a compuestos aislados en diferentes etapas de la reacción.

Los compuestos halogenados de Os(IV) $[OsCl_4(PR_3)_2]$ obtenidos por este método son hexacoordinados, con momentos magnéticos bajos de color café o verde y, en todos ellos, las fosfinas se encuentran en posición *trans*.⁽³⁾⁽⁴⁾

I.1.2. METODO CON GRUPOS HSR Y PMe₂Ph

El método antes descrito fue retomado por Arroyo, M.⁽²⁾, como base para la preparación de compuestos de osmio con, diversos tioles en lugar de halogenuros de hidrógeno.

En su método, Arroyo describe que al agregar tetraóxido de osmio en disolución de etanol y agregando el tiol (HSR) en exceso, seguido de la adición de la PMe₂Ph también en exceso, produce la siguiente reacción general:



donde: HSR = HSC₆F₅, HSC₆F₄H, HSCF₃ y HSCH₃

n = 2	m = 3
n = 3	m = 2
n = 4	m = 1
n = x	m = 0

De las cuatro reacciones estudiadas, dos de ellas se realizaron con tioles arílicos líquidos (HSC₆F₅ y HSC₆F₄H) y las otras dos con tioles alquílicos gaseosos (HSCF₃ y HSCH₃).

Con HSC₆F₅ se obtienen 2 productos: [Os(SC₆F₅)₂(PMe₂Ph)₃] y [Os(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)] que fueron separados por cristalización. Con HSC₆F₄H también se obtienen 2 productos formulados como [Os(SC₆F₄H)₃(PMe₂Ph)₂] y [Os(SC₆F₄H)₄(PMe₂Ph)], los cuales fueron separados por cromatografía en columna.

Este es pues, un método adecuado para la obtención de compuestos pentacoordinados y, por tanto, se empleó en este trabajo de tesis.

1.2 COMPUESTOS PENTACOORDINADOS DE OSMIO

1.2.1. CON HALOGENOS

1.2.1.1. Compuestos del tipo $[OsX_2(PR_3)_3]$

En 1961 Vaska⁽⁵⁾ prepara el producto $[OsBr_2(PPh_3)_3]$ como un compuesto diamagnético, pentacoordinado y de color verde. Vaska sin embargo no discute la estructura del compuesto en su trabajo.

Años más tarde, en 1975 Hoffman y Caulton⁽⁶⁾, preparan el compuesto verde $[OsCl_2(PPh_3)_3]$ y hacen un estudio del análogo con rutenio.

La Placa e Ibers⁽⁷⁾ nos informan del estudio por difracción de rayos X del compuesto $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ el cual posee una estructura de pirámide cuadrada con cloros *trans* en la base (Fig. 1). Este compuesto, preparado también por Vaska en 1961 es un complejo de rutenio, paramagnético, monomérico, pentacoordinado d^6 y probablemente isomorfo, en donde la sexta posición de coordinación está bloqueada por un hidrógeno del anillo fenílico.

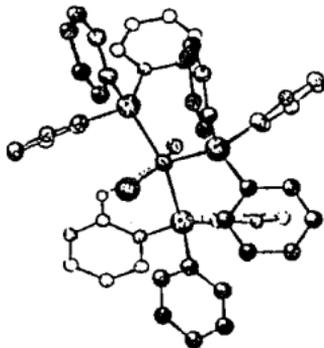


Fig. 1. Estructura del compuesto $[RuCl_2(PPh_3)_3]$

Cotton y colaboradores en 1985⁽⁸⁾ determinan la geometría del compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ por difracción de rayos X (Fig. 2). Este compuesto consiste en moléculas mononucleares discretas en las que el Os(II) se encuentra cerca del centro de gravedad de una pirámide cuadrada distorsionada compuesta por átomos de Cl *trans* y átomos de P *trans* en la base y un átomo de P *apical*. Donde se observa que el anillo fenílico bloquea la sexta posición de coordinación. Este comportamiento es el mismo que el encontrado para $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, informado por La Placa e Ibers.⁽⁷⁾

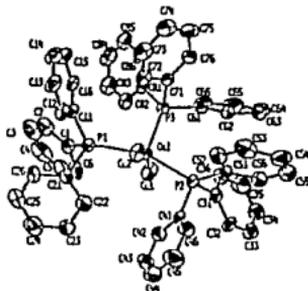


Fig. 2. Estructura del compuesto $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

En 1985 Coombe, V.T. y colaboradores⁽⁹⁾ examinan la química de $\text{mer-[OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (1) como un posible punto de partida razonable para la síntesis de complejos bimetálicos de osmio con triples puentes de halógeno tales como $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{OsCl}_3\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ y $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{ClOsCl}_3\text{Os}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Dado que la vía mecanística para estos compuestos es desconocida y la identificación de subproductos complicada, los autores usaron métodos electroquímicos, así como técnicas espectroscópicas, para elucidar el problema.

El compuesto (1) forma el monoanión $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^-$ que libera iones Cl^- fácilmente, y que reacciona con disolventes donadores, o con otros ligantes para dar, el compuesto intermedio pentacoordinado $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.

En medios no coordinantes, en disoluciones concentradas de $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, este interviene en reacciones adicionales para formar con especies binucleares dobles y triples puentes tales como: $[\text{Os}_2\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]$ y $[\text{Os}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]^+$.

1.2.1.2. Compuestos del tipo $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_2]$

Hasta donde se sabe, sólo existe un compuesto con la formulación $[\text{OsCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Khan y Ahamed⁽¹⁰⁾ en 1972 hacen reaccionar $[(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6]$ con HCl en 2-metoxietanol y PPh_3 , para obtener este compuesto. La formulación monomérica fue confirmada por Alves y colaboradores⁽¹¹⁾ en 1982 mediante la determinación de masa molecular.

1.2.2. CON GRUPOS SR^-

De manera general, se considera a los iones SR^- o grupos tiolatos como pseudohalógenos, ya que su comportamiento es muy parecido al de los halógenos.

Una de las propiedades más estudiadas de los pseudohalógenos es su capacidad para formar compuestos de coordinación con metales de transición.⁽¹²⁾⁽¹³⁾

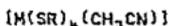
En general, la gran reactividad de los pseudohalógenos se asocia, como en el caso de los halógenos mismos, con la relativamente alta electronegatividad de estas especies químicas.⁽¹⁴⁾

La electronegatividad grupal (E_g) de algunos tioles ha sido calculada por diversos métodos,⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾ en los que se estima que este parámetro para los ligantes $SC_6F_5^-$ y $SC_6F_4H^-$ es cercano al valor del bromo. En la Tabla (1) se muestran los valores obtenidos por 3 diferentes métodos tanto para los halógenos F^- , Cl^- , Br^- y I^- , como para los pseudohalógenos $SC_6F_5^-$, $SC_6F_4H^-$ y $SC_6H_5^-$.

Tabla (1). Electronegatividad grupal

	Eg(efectiva) (12)	Eg(relativa) (15)	Sanderson (16)
F	4.29	3.98	4.00
Cl	3.36	3.16	3.48
Br	2.97	2.96	3.22
I	2.63	2.66	2.78
SC ₆ F ₅	2.73	2.95	3.07
SC ₆ F ₄ H	-	2.99	2.92
SC ₆ H ₅	2.55	2.94	2.40

En 1983 Stephen A. Kock y Michelle Hillar,⁽¹⁷⁾ describen la síntesis, estructura y propiedades de los primeros complejos politioatos de Ru y Os. Estos complejos muestran la siguiente formulación:



donde: M = Ru y Os

SR⁻ = 2,3,5,6,- tetrametiltiofenolato (SC₁₀H₂₃)⁻

2,4,6,- trisopropiltiofenolato (SC₁₄H₂₃)⁻

El estudio por difracción de rayos X de [Ru(SC₁₀H₂₃)₄(CH₃CN)] (Fig. 3) muestra una molécula pentacoordinada con una geometría de bipirámide trigonal, mientras que para el compuesto, [Os(SC₁₀H₂₃)₄(CH₃CN)], los parámetros de celda unitaria muestran que es isomorfo y presumiblemente isoestructural con respecto al compuesto de Ru.

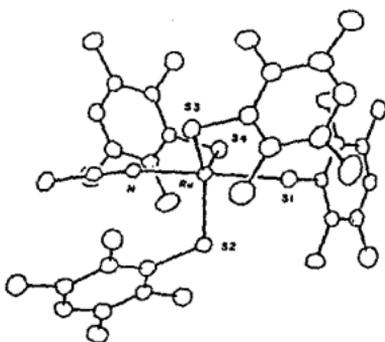


Fig. 3 Estructura cristalina de [Ru(SC₁₀H₂₃)₄(CH₃CN)]

Estos complejos fueron los primeros ejemplos de compuestos pentacoordinados y tienen un estado de oxidación (IV).

En el estudio de difracción de rayos X de los compuestos obtenidos con 2,4,6-trisopropiltiofenolato (SC_6H_4S) muestra un arreglo muy similar con respecto a los compuestos anteriores. Es decir, el de un sistema de compuesto pentacoordinado con geometría de bipirámide trigonal.

El compuesto $[Os(SC_6F_4H)_4(PMe_2Ph)]^{(2)}$ es una mezcla isomérica cuya separación no pudo ser resuelta por cromatografía en sílica-gel. El compuesto es en principio pentacoordinado y para el cual existe la posibilidad de observar distintos isómeros por medio de RMN de 1H , ^{31}P , ^{19}F (Fig 4). Los arreglos posibles son los siguientes:

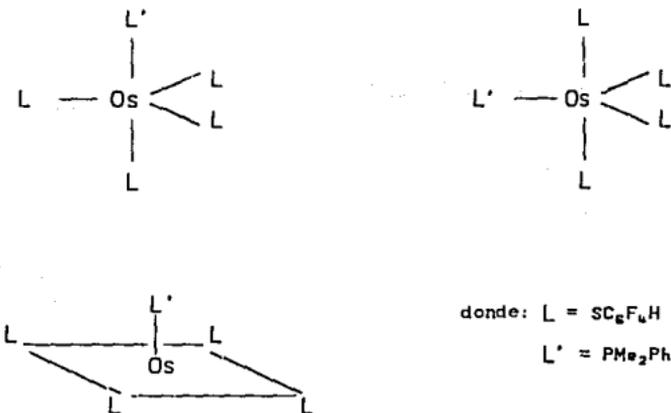


Fig. 4 Posibles arreglos para el compuesto $[Os(SC_6F_4H)_4(PMe_2Ph)]$

El compuesto $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^{(18)}$ fue obtenido por la reacción de metátesis entre $[\text{RuCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ y $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ en acetona. Es un compuesto paramagnético, de color verde, no se informan los datos de RMN pero se informa la estructura en estado sólido. El estudio por difracción de rayos X (Fig 5) muestra que es un compuesto pentacoordinado con un arreglo octaédrico en el que existe una interacción de un 2-flúor del ligante SC_6F_5 con el metal, actuando como un ligante bidentado, a través de los átomos de azufre y flúor del mismo ligante fluorozufrado, con el cual se bloquea la sexta posición de coordinación.

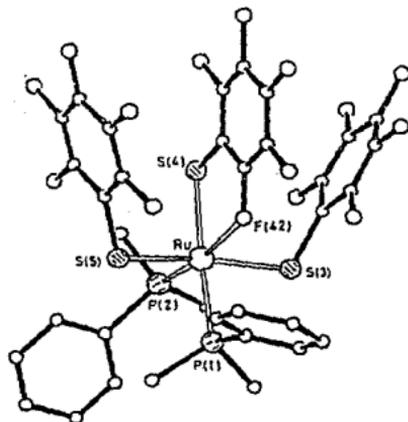


Fig. 5 Estructura del compuesto $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Los compuestos del tipo $[Os(SR)_n(PMe_2Ph)_m]^{(2)}$ donde: $SR^- = SC_6F_5^-$ y $SC_6F_4H^-$, $n = 2$, $m = 3$, $n = 3$ y $m = 2$ fueron obtenidos por medio de la adición de HSR y PMe_2Ph a OsO_4 .

Para el compuesto $[Os(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_3]^{(2)}$ el cual también es un ejemplo de pentacoordinación de osmio(II), se propone una estructura de pirámide cuadrada con grupos $SC_6F_5^-$ *trans* y fosfinas *mer*, siendo probable el bloqueo de la sexta posición de coordinación.

Para los compuestos $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]^{(2)}$ y $[Os(SC_6F_4H)_3(PMe_2Ph)_2]^{(2)}$ se proponen estructuras de pirámides cuadradas, en disolución, con posibles interacciones agósticas con fosfinas equivalentes en posiciones *cis*.

Las reacciones de los compuestos $[Os(SR)_3(PMe_2Ph)_2]$ donde $SR^- = SC_6F_5^-$ y $SC_6F_4H^-$ ⁽¹⁹⁾ con HCl producen los compuestos $[OsCl(SR)_3(PMe_2Ph)]$, pentacoordinados de color verde-amarillo.

El estudio por difracción de rayos X (Fig. 6) del complejo $[OsCl(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)]^{(19)}$ el cual muestra una estructura de bipirámide trigonal, en la que el átomo de osmio se encuentra en el centro del plano trigonal, con tres ligantes $SC_6F_5^-$ en las posiciones ecuatoriales y en las posiciones axiales, mutuamente *trans*, se encuentra un ligante Cl^- y un ligante PMe_2Ph .

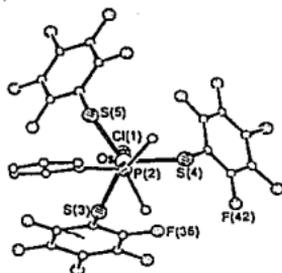


Fig. 6 Estructura del compuesto $[OsCl(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)]$

Para el caso del compuesto $[OsCl(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)]^{(2)}$ se propone una estructura, en disolución a temperatura ambiente, de una bipirámide trigonal con los tres grupos $SC_6F_5^-$ en posiciones ecuatoriales y tanto el Cl^- como la PMe_2Ph en posiciones axiales, en forma similar a la sugerida para el compuesto anterior.

Los compuestos del tipo $[Os(SC_6F_5)_3(PR_2)_2]^{(20)}$ donde $PR_2 = PMe_2Ph$, PEt_2Ph , $PMoPh_2$ y $PElPh_2$, fueron obtenidos por medio de reacciones de metátesis entre $[OsX_2(PR_2)_3]$ y $[Pb(SC_6F_5)_2]$.

Los datos de RMN 1H , ^{31}P , ^{19}F y el peso molecular correspondientes al compuesto con PMe_2Ph , lleva a la asignación de posibles estructuras díméricas por lo menos en disolución. Por analogía, para los demás compuestos se considera que pueden existir también en estructuras díméricas.

CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL

II.1. INSTRUMENTACION

Todas las reacciones se llevaron a cabo en línea doble de vacío-argón, utilizando técnica schlenk.

Los disolventes se purificaron justo antes de su utilización y se destilaron bajo nitrógeno.

Los análisis de IR se realizaron en un espectrofotometro infrarrojo de rejilla, Modelo 1330 Perkin Elmer acoplado a una estación de datos 1300, en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado (DEPg) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los análisis elementales se realizaron en los laboratorios Galbraith E.U.A.

Los análisis de RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM en un equipo varian VXR-300-S y en Spectral Data Services, Inc. E.U.A.

Los puntos de fusión se determinaron, en el intervalo de 20°C a 300°C , en un aparato Fisher-Johns y se presentan sin corrección.⁽²⁰⁾

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron en un conductímetro Modelo YSI-32.

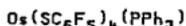
Los momentos magnéticos se determinaron en una balanza Johnson-Matthey, según la técnica de Gouy.

La estructura de rayos X se determinó en el Agricultural Research Council, Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton, Gran Bretaña.

II.2. SINTESIS DE COMPUESTOS DE Os IV

Los compuestos se prepararon en forma análoga, a continuación se ilustra un ejemplo del procedimiento utilizado:

Se disuelven en 50 cm³ de EtOH 1.8 ml (13.50 mmol) de HSC₆F₅. En seguida se le agrega 0.5 gr (1.96 mmol) de OsO₄. La solución se torna de incolora a negra. Inmediatamente después se le agrega 3.095 gr (11.79 mmol) de PPh₃. Al cabo de 10 minutos de agitación, se observa un color verde en la solución, después de 90 minutos de reflujo, se enfría y se observa un precipitado verde y una solución también verde, se separan mediante filtración, se lava primero con EtOH frío y después con hexano frío, se seca a vacío, se purifica por medio de cromatografía en una columna de sílica gel con hexano-cloroformo como eluyente.



Color: verde

rendimiento: 100%

p.f: 198-200°C

μ: diamagnético

A.E:	%C	%H	%S
	41.23(40.39)	1.28(1.21)	9.88(10.27)

no conductor de la corriente eléctrica en acetona

IR: bandas de SC₆F₅ y fosfina

RMN:	δ (ppm)
¹ H	7.2 a 7.8 m
¹⁹ F	-127.5 a -133 m flúores orto
	-151 a -159 m flúores para
	-158.5 a -165.5 m flúores meta
³¹ P	5 s
	8.8 s



color: verde

rendimiento: 62.39%

p.f: 218-220°C

μ : diamagnético

A.E:	%C	%H	%S
	42.50(42.90)	1.64(1.63)	11.80(10.90)

no conductor de la corriente eléctrica en acetona

IR: bandas de SC_6F_4H y fosfina

RMN:	δ (ppm)	
1H	6.3	tt
	6.95	pseudo tt
	7.6	m
	7.8	m
^{19}F	-130.2	s } flúores
	-132.5	m } orto
	-140.15	s } flúores
	-143.42	m } meta
^{31}P	7	s



color: café

rendimiento: 6.33%

p.f: 170-175°C

μ : diamagnético

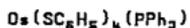
A.E.	%C	%H	%S
	49.01(52.48)	3.34(3.25)	13.33(13.34)

no conductor de la corriente eléctrica en acetona

IR: bandas de SC_6H_4F y fosfina

RMN:	δ (ppm)	
1H	6.05	m
	6.30	m
	6.80	t
	6.90	t

RMN:	δ (ppm)
^1H	7.30 m
	7.50 s
	7.70 m
^{19}F	-119.8 d
	-119.5 m
	-131.0 s
^{31}P	10.381 s
	16.754 s



color: café

rendimiento: 3.11%

p.f: 165-170°C

μ : diamagnético

A.E.	%C	%H	%S
	54.46(56.73)	4.14(3.97)	13.20(14.42)

no conductor de la corriente eléctrica en acetona

IR: bandas de SC_6H_5 y fosfina

RMN:	δ (ppm)	
^1H	6.10 d] protones para de los tioles y la fosfina
	6.30 t	
	6.45 t	
	7.05 m	
	7.35 t	
	7.50 d	
	7.80 m	
^{31}P	16.528 s	

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 GENERALIDADES

Con el fin de facilitar la presentación y discusión de los resultados, este capítulo está organizado de la siguiente manera:

- 1.- La información relativa a p.f., A.E., $\mu(\chi_M)$, conductividad eléctrica, e IR se presenta en forma conjunta para todos los compuestos; mientras que los resultados referentes a RMN -que contiene información estructural específica de cada compuesto- se presenta por separado.
- 2.- Para apoyar la discusión se incluye una sección donde se analizan las 4 estructuras posibles para un compuesto monomérico ML_4L' y los parámetros esperados en los espectros de RMN para cada núcleo.
- 3.- La discusión se realiza cotejando los resultados experimentales con las predicciones teóricas.
- 4.- En la última sección del capítulo, se muestra la estructura molecular del compuesto $[O_2(SC_6F_4H)_4(PPh_3)]$ obtenida por difracción de rayos X.

III.1.1 METODO DE SINTESIS.

La obtención de los compuestos se llevo a cabo mediante el siguiente método general de síntesis:



donde

HSR = HSC ₆ F ₅	pentafluorotiofenol
HSC ₆ F ₄ H	2,3,5,6,-tetrafluorotiofenol
HSC ₆ H ₄ F	parafluorotiofenol
HSC ₆ H ₅	tiofenol

SR	Reacción	Compuesto	No. de compuesto
SC ₆ F ₅	1	[O ₈ (SC ₆ F ₅) ₄ (PPh ₃)]	<u>1</u>
SC ₆ F ₄ H	2	[O ₈ (SC ₆ F ₄ H) ₄ (PPh ₃)]	<u>2</u>
SC ₆ H ₄ F	3	[O ₈ (SC ₆ H ₄ F) ₄ (PPh ₃)]	<u>3a y 3b</u>
SC ₆ H ₅	4	[O ₈ (SC ₆ H ₅) ₄ (PPh ₃)]	<u>4</u>

III.1.2 PROPIEDADES FISICAS.

En la Tabla II se muestran algunas de las propiedades físicas de los compuestos obtenidos.

Tabla II propiedades físicas.

compuesto	color	punto de fusión
1	verde	198 - 200°C
2	verde	218 - 220°C
3a y 3b	café	170 - 175°C
4	café	165 - 170°C

Como se puede observar en la tabla II, 2 de los compuestos son verdes mientras que los otros 2 son cafés. Esto se puede atribuir a la electronegatividad de los grupos tiolatos.⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾

III.1.3 ANALISIS ELEMENTAL.

En la Tabla III se muestran los valores de análisis elemental para cada uno de los compuestos obtenidos. En todos los casos, los datos sugieren la formulación mínima general $[Os(SR)_4(PPh_3)]$, como compuestos de Os(IV) pentacoordinados.

Tabla III análisis elemental

compuesto	%C		%H		%S	
	exp.	teo.	exp.	teo.	exp.	teo.
1	41.23	(40.39)	1.28	(1.21)	9.88	(10.27)
2	42.50	(42.90)	1.64	(1.63)	11.80	(10.90)
3a y 3b	49.01	(52.49)	3.34	(3.25)	13.33	(13.34)
4	54.46	(56.73)	4.14	(3.97)	13.20	(14.42)

III.1.4. MOMENTO MAGNETICO

La susceptibilidad magnética se determino por el método de Gouy. Todos los compuestos son diamagnéticos, los valores de susceptibilidad magnética se muestran en la Tabla IV.

Tabla IV susceptibilidad magnética molar

compuesto	susceptibilidad magnética molar $\chi_M \times 10^6 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
1	-40
2	-40
<u>3a y 3b</u>	-50
4	-50

Estos datos son coherentes con la formulación como Os(IV) d⁴.

III.1.5. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Ninguno de los compuestos presenta, conductividad eléctrica en solución de acetona, por lo que no son electrolitos, en acuerdo también con la formulación propuesta. La tabla V muestra los datos de conductividad eléctrica.

Tabla V conductividad eléctrica

compuesto	conductividad eléctrica $\Lambda_{\kappa} (\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1})$
1	0.662
2	0.599
<u>3a y 3b</u>	0.492
4	0.610

III.1.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los compuestos muestran bandas de vibración características del ligante PPh_2 como de los tioles respectivos. La tabla VI muestra algunos datos relevantes del espectro vibracional de cada uno de los compuestos.

Tabla VI datos de IR (obtenidos en pastilla de KBr)

compuesto	ν (cm ⁻¹) SR	ν (cm ⁻¹) -PPh ₂
1	1515, 1495, 980	750, 695, 530
2	1495, 1230, 1180	755, 695, 530
<u>3a y 3b</u>	1590, 1490, 1230	745, 690, 530
4	1570, 1470, 1430	740, 690, 540

Las figuras, a continuación muestran los espectros de IR, para cada uno de los compuestos (Figs. 7, 8, 9 y 10).

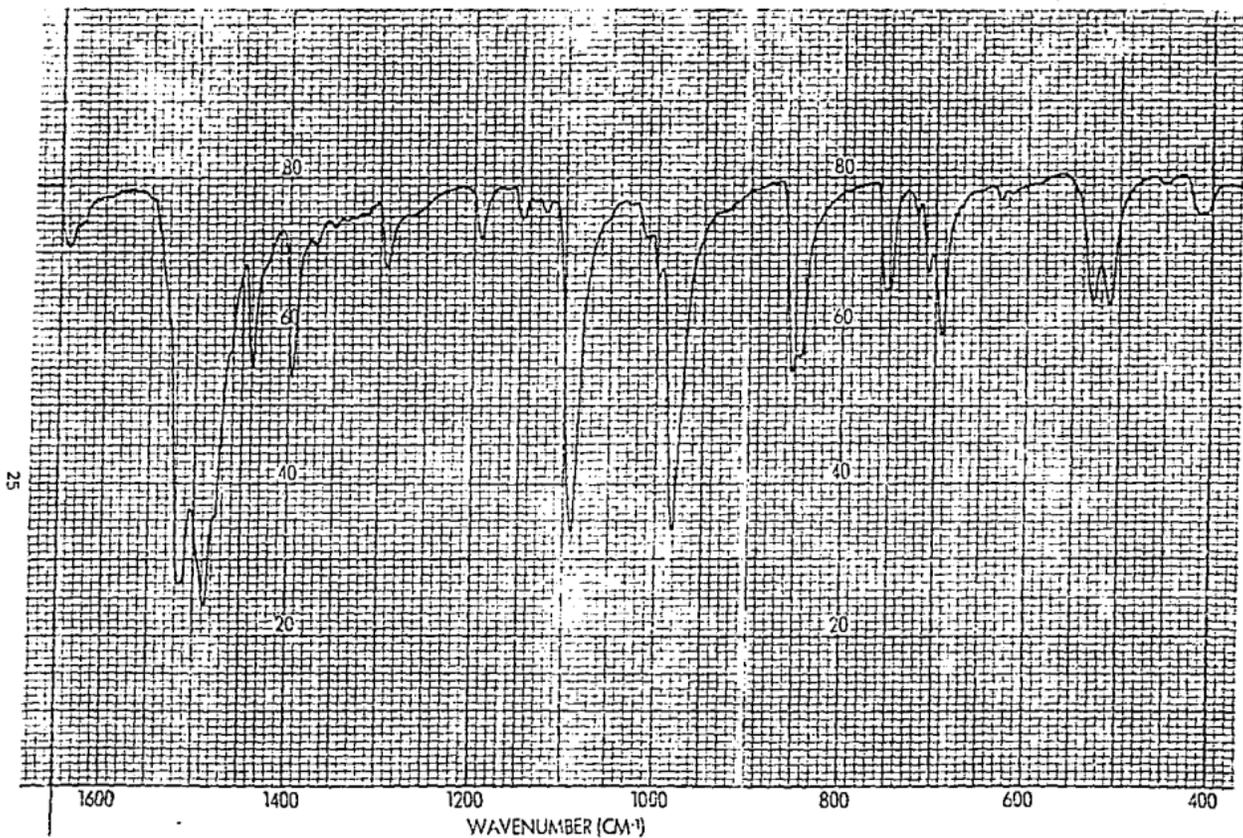
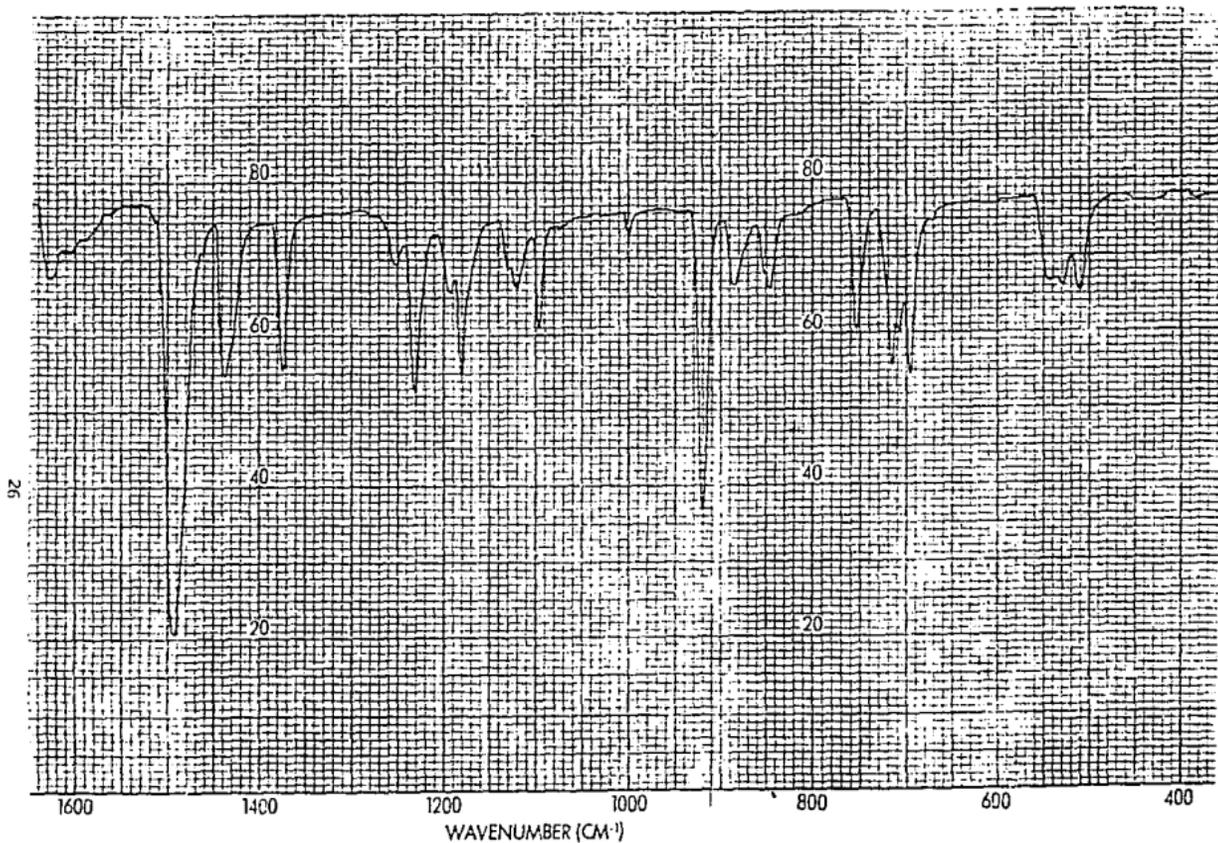


Fig.7 Espectro de IR del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$



26

Fig. 8 Espectro de IR del compuesto $[Os(SC_6F_6H)_4(PPH_3)]$

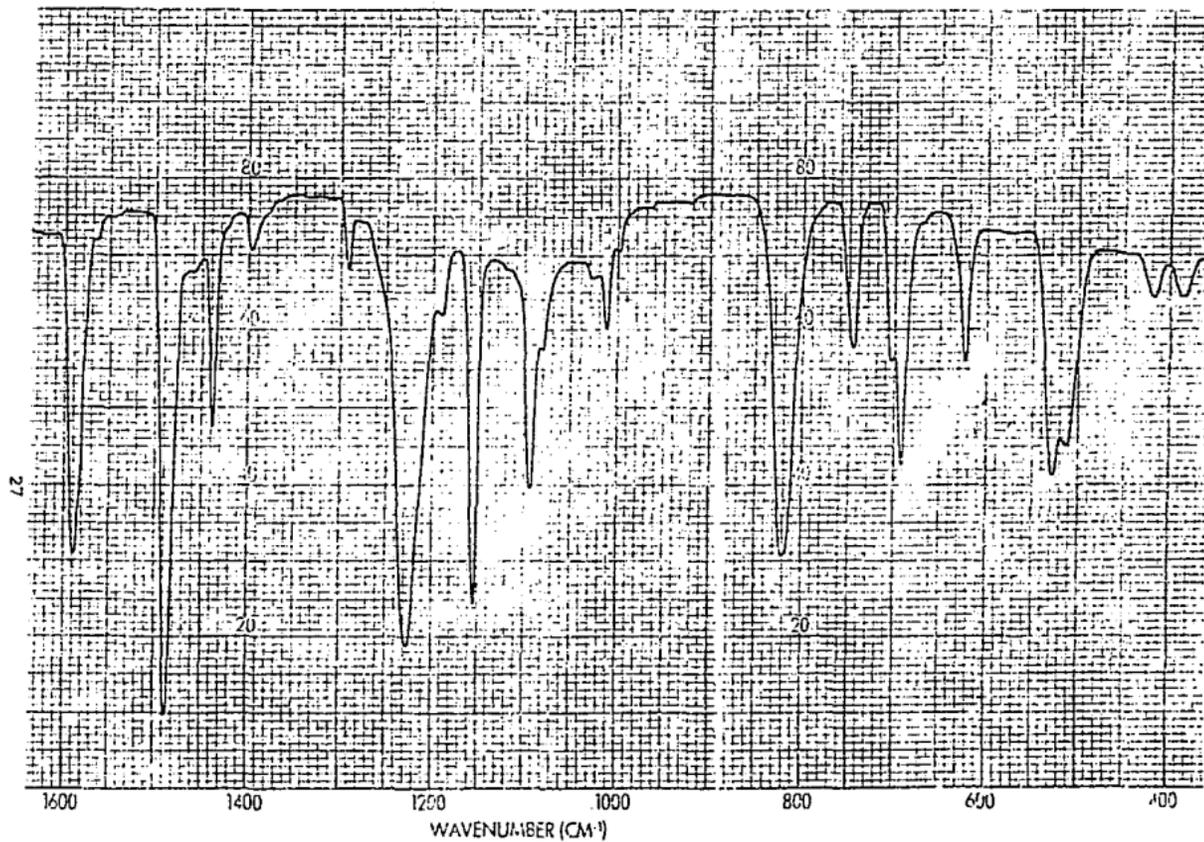


Fig. 9 Espectro de IR del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4(\text{PPH}_3)]$

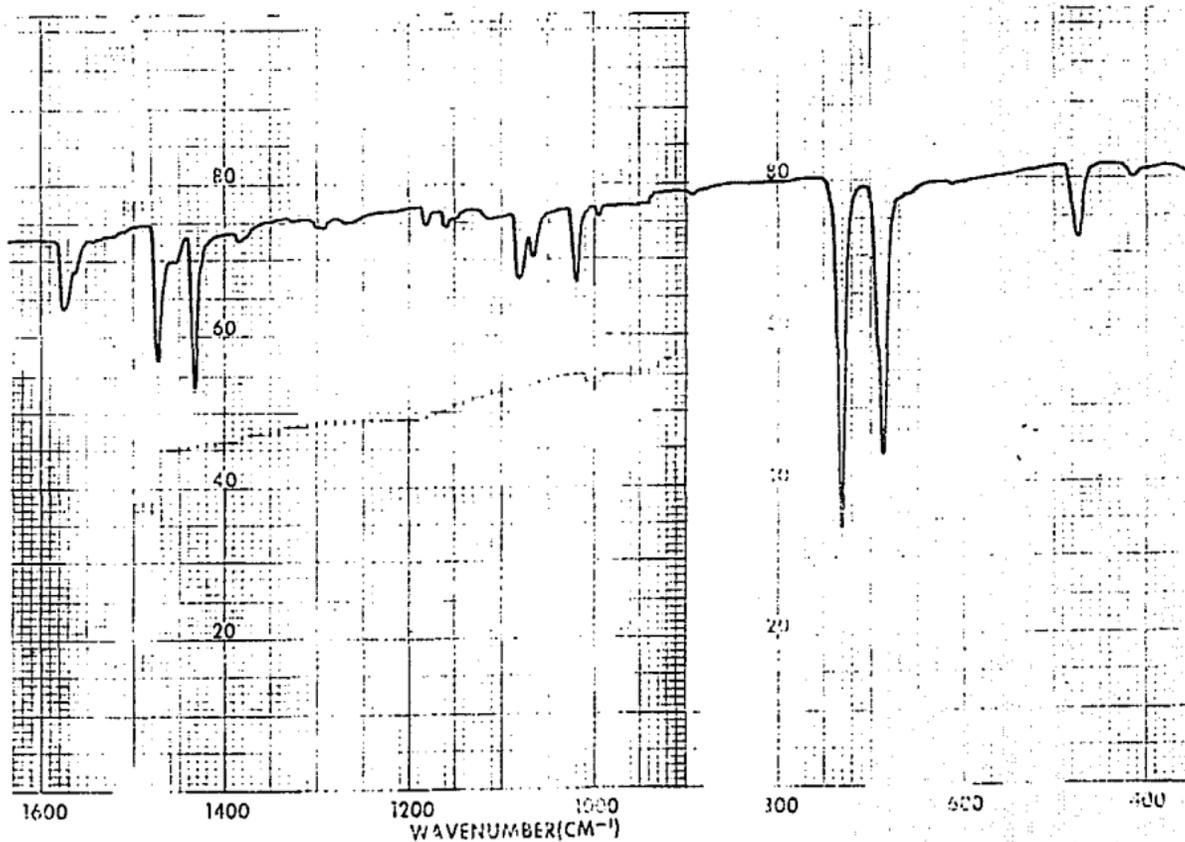


Fig. 10 Espectro de IR del compuesto $[O_s(SC_6H_5)_s(Ph_2)]$

BYN
SAR DE LA
EN DEBE
EVALUADA

Del conjunto de los datos presentados en esta sección se puede resumir la siguiente información:

- 1.- En todos los casos, los productos obtenidos son compuestos neutros y diamagnéticos que contienen a los grupos PPh_2 y SR^- respectivos.
- 2.- Las observaciones anteriores concuerdan con la formulación mínima $[O_2(SR)_2(PPh_2)]$ sugerida en todos los casos, por el análisis elemental experimental.

III.2.1. ANALISIS DE POSIBILIDADES

RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

A continuación, en la (Figura 11), se presentan los posibles arreglos que puede tener un compuesto pentacoordinado del tipo ML_4L' .

donde $M = O_2$ $L = SR^-$ $L' = PPh_3$

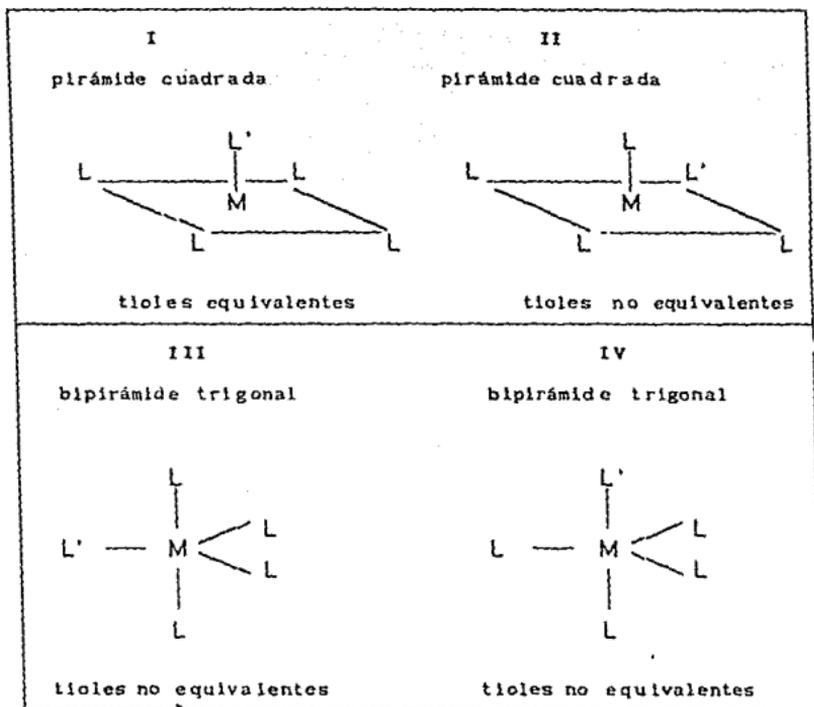


Fig. 11 Posibles estructuras de compuestos $[ML_4L']$

Se observa que en la estructura I los cuatro tioles son equivalentes; en la II hay 3 tipos de tioles en relación 2:1:1; en la III hay 2 tipos de tioles en proporción 1:1; y, por último, en la estructura IV se tienen también 2 tipos de tioles pero en relación 3:1.

Como se ve, la asignación de la estructura de cada compuesto depende del número de tioles equivalentes que se detectan en los espectros de RMN y de la proporción en que se encuentran.

III.2.2. RESULTADOS DE RESONANCIA DE CADA COMPUESTO

A continuación en forma de tablas, se reúnen los datos para cada uno de los compuestos de RMN ^1H , ^{19}F y ^{31}P , determinados en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente. Datos en ppm.

Tabla VII RMN del compuesto $[\text{O}_s(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$

compuesto	RMN ^1H (ref. SiMe_4)	RMN ^{19}F (ref. CFCl_3)	RMN ^{31}P (ref. H_3PO_4)
$\text{O}_s(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)$	7.2 a 7.8 m	-127.5 a -133 m -151 a -159 m -158.5 a -165 m	5 s 8.8 s

En la Tabla VIII se muestra el número de señales, la multiplicidad y las integrales relativas esperadas para el compuesto.

En las (Figuras 12, 13, 14, 15 y 16) se muestran los espectros de resonancia del compuesto.

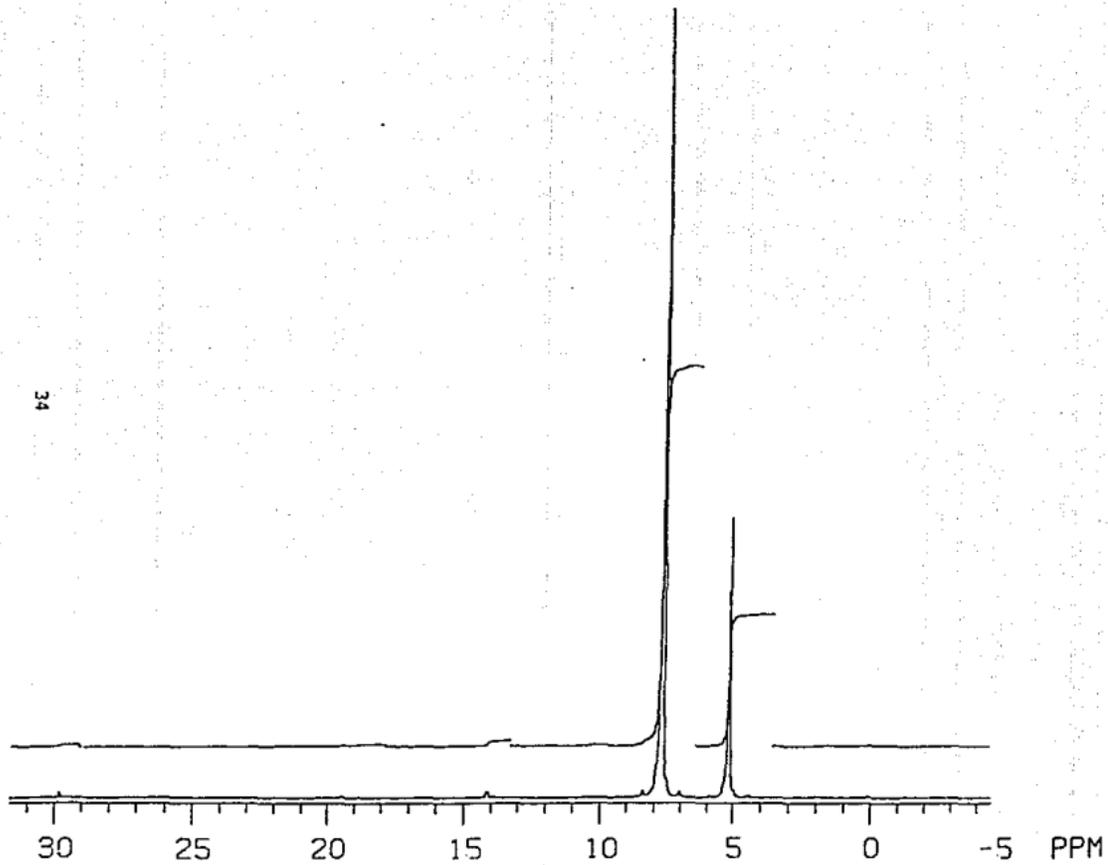


Fig. 12 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{O}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PPH}_3)]$

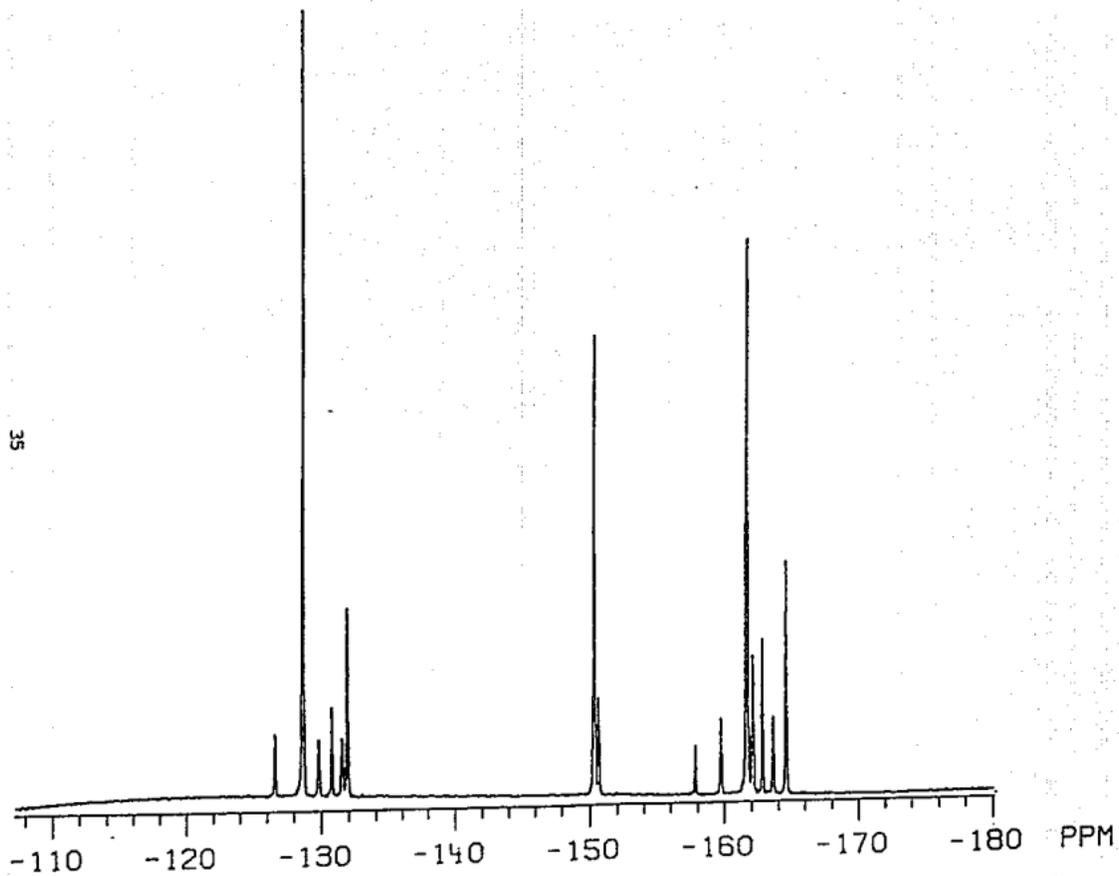


Fig. 13 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_5\text{F}_8)_4(\text{PPH}_2)]$

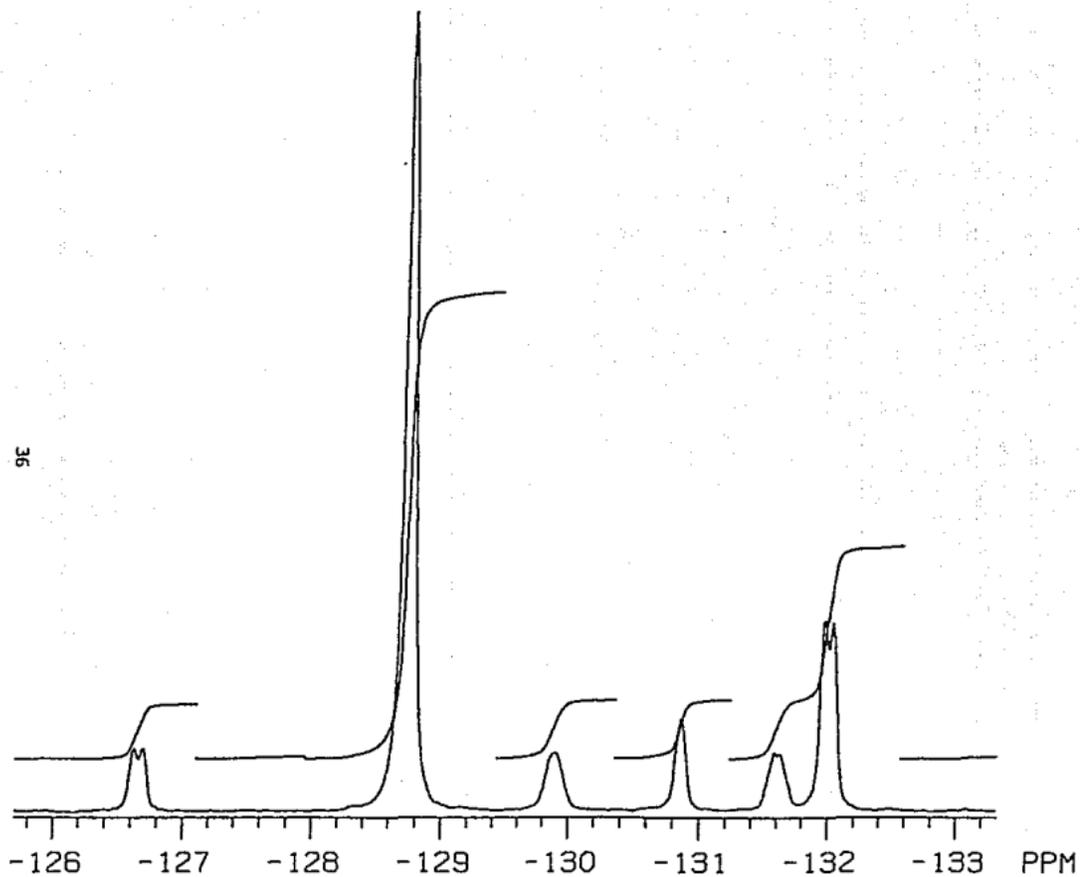


Fig. 14 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_6)_4(\text{PPH}_3)]$ (Fo)

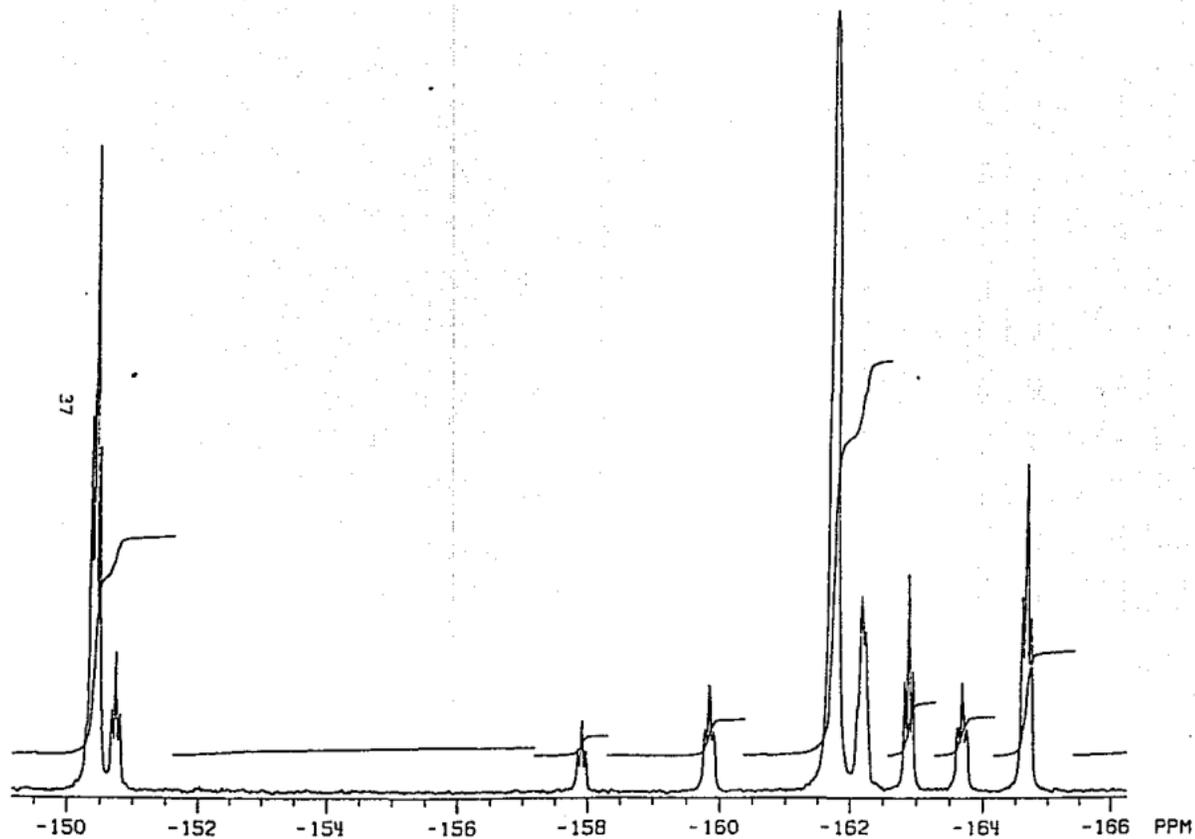


Fig. 15 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)]$ (Fp y Fm)

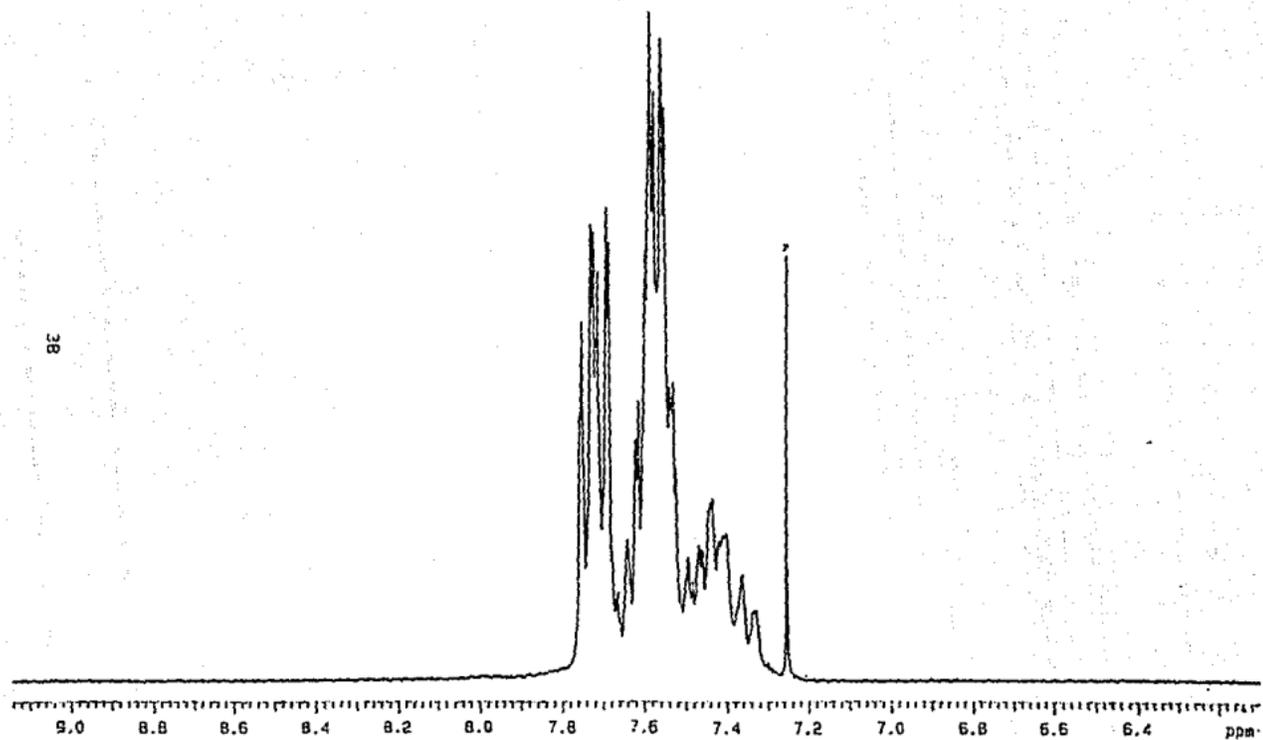


Fig. 16 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPH}_3)]$

Por supuesto que cada grupo SR debe mostrar un patrón específico en la RMN de cada núcleo. Por ejemplo, el patrón del grupo $SC_6F_5^-$ (21) en ^{19}F , consiste en 3 señales con intensidades 2:2:1 para los distintos tipos de flúores *orto*, *meta* y *para*.

El doblete de dobletes a bajo campo se asigna a los flúores en posición *orto*. El triplete al flúor en posición *para*. Y finalmente, el multiplete que aparece a campo alto, a los átomos de flúor que ocupan la posición *meta*. El análisis simplificado del desdoblamiento para cada flúor aparece en la (Fig. 17)

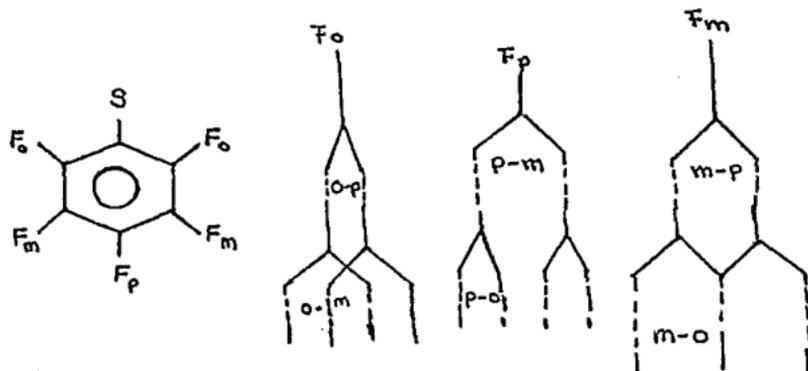
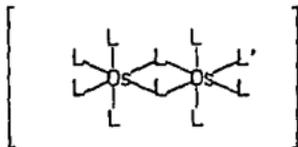


Fig. 17 Análisis simplificado del desdoblamiento para cada flúor

El número, tipo e integración de las señales experimentales no muestra ninguna correspondencia con aquellas derivadas del análisis teórico de resonancias. Por lo tanto, no es posible asignar una estructura única para este compuesto. Es posible, asumir la existencia de distintos isómeros en equilibrio.

En este caso aparecen 2 señales de RMN ^{31}P , indicando dos fosfinas distintas y, presumiblemente, dos compuestos diferentes. Por otro lado, el espectro de RMN ^{19}F muestra 6 señales distintas con integrales relativas 1:1:1:1:3:9. El número de señales es incompatible con cualquier combinación de 2 isómeros monometálicos (la de mayor número de señales serían las estructuras II + III con 5 señales) y con sus intensidades relativas.

Es necesario por tanto la existencia de una especie distinta, de entre las cuales una de las más probables es el dímero mostrado:



En equilibrio con el monómero con estructura IV.



Parte de la evidencia sugiriendo la coexistencia de estas dos especies en disolución es el hecho de que tanto la relación de ambas señales de fósforo (1:2.9) como la de los flúores de la estructura IV con los flúores del compuesto bimetalico (1:3) son prácticamente iguales.

Tabla IX RMN del compuesto $[O_8(SC_6F_8H)_6(PPH_3)]$

compuesto	RMN ¹ H (ref. SiMe ₄)	RMN ¹⁹ F (ref. CFCl ₃)	RMN ³¹ P (ref. H ₃ PO ₄)
$O_8(SC_6F_8H)_6(PPH_3)$	6.3 tt	-130.2 s	7 s
	6.95 pseudott	-132.5 m	
	7.6 m	-140.15 s	
	7.8 m	-143.42 m	

En la tabla X se muestra el número de señales, la multiplicidad y las integrales relativas esperadas para el compuesto.

En las (Figuras 18, 19 y 20) se muestran los espectros de resonancia del compuesto.

TABLA X $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8\text{H})_4(\text{PPh}_3)]$

ESTRUCTURA	RMN	SEÑALES	MULTIPLICIDAD	INTEGRALES
estructura I	^1H	1	H's de la fosfina m	15
	^1H	1	Hp tt	4
	^{19}F	1	Fo dd	2
	^{31}P	1	Fm dd	2
estructura II	^1H	1	H's de la fosfina m	15
	^1H	3	Hp tt	2
			tt'	1
			tt	1
	^{19}F	3	Fo dd	2
			dd	1
		3	Fm dd	2
			dd	1
^{31}P	1		1	
estructura III	^1H	1	H's de la fosfina m	15
	^1H	2	Hp tt	2
			tt	2
	^{19}F	2	Fo dd	1
			dd	1
		2	Fm dd	1
			dd	1
^{31}P	1			
estructura IV	^1H	1	H' de la fosfina m	15
	^1H	2	Hp tt	3
			tt	1
	^{19}F	2	Fo dd	3
			dd	1
		2	Fm dd	3
		dd	1	
^{31}P	1			

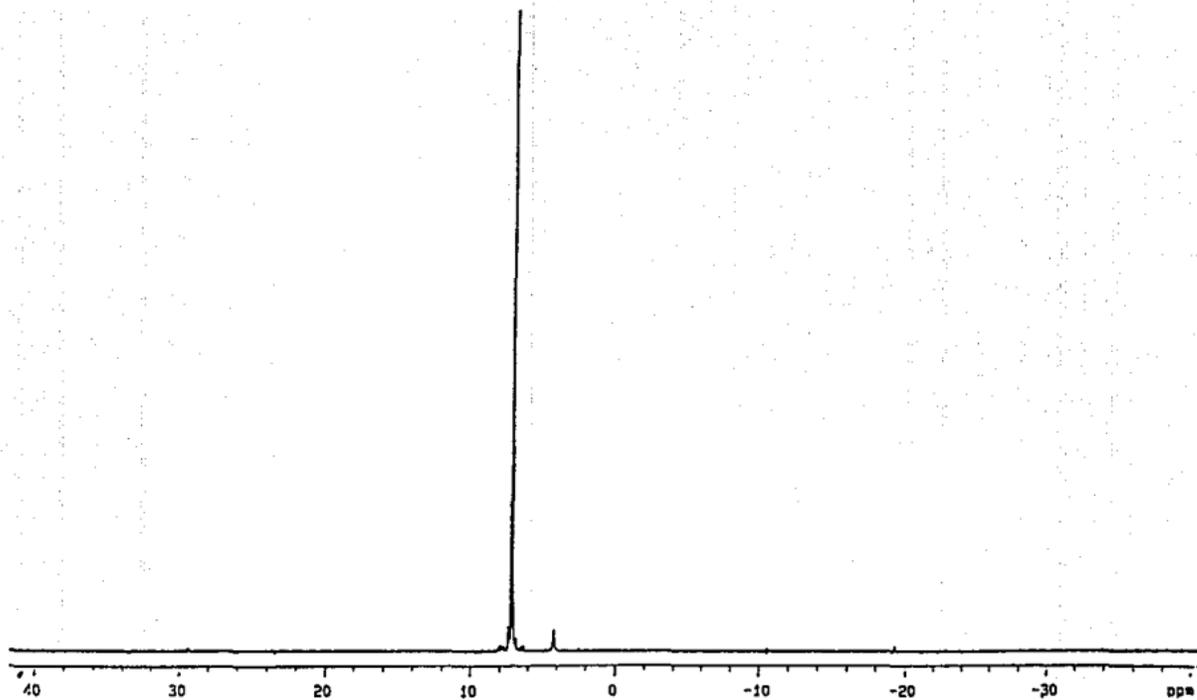


Fig. 18 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H})_6(\text{PPH}_3)]$

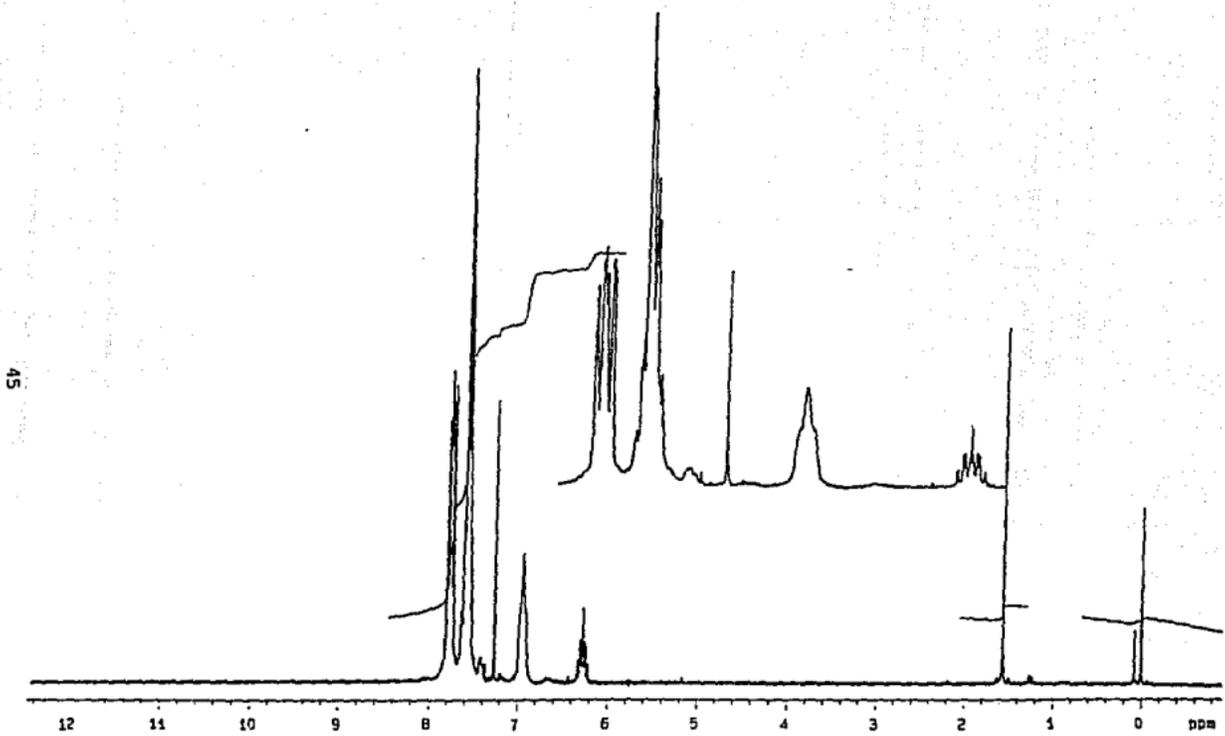


Fig. 20 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PPh}_3)]$

Para el grupo $SC_6F_5H^-$, en ^{19}F se esperan 2 dobletes de dobletes. El de campo bajo corresponde a los flúores orto y el de campo alto a los *meta*. En la resonancia de 1H el protón hidrógeno se encuentra localizado en la zona de los aromáticos. Dicho protón se acopla con los 2 átomos de flúor en posición *meta* y con los 2 átomos de flúor en posición orto, originando un sistema AA'BB'X que en determinadas circunstancias da lugar a un triplete de tripletes (tt) en algunos casos muy bien definido, como en el compuesto $[Rh(\mu-SC_6F_5H)(COD)]_2$ ⁽²²⁾ para el cual se obtuvo una sola señal de hidrógeno para, que es mostrada en la (Figura 21), junto con el tratamiento teórico del patrón de señales en una aproximación casi de primer orden.

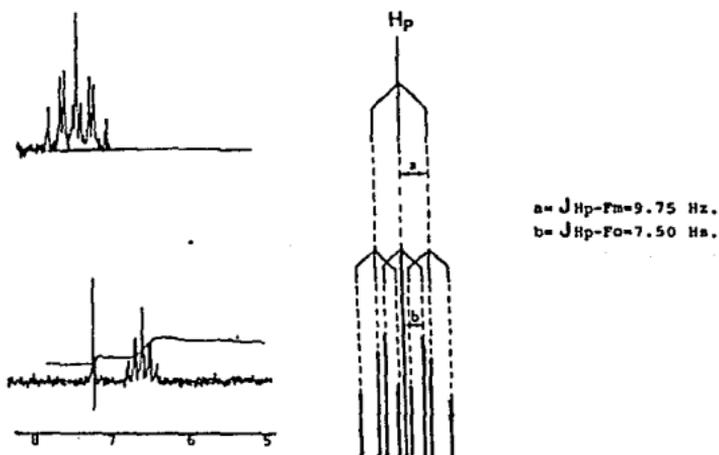


Fig. 21 (a) espectro de resonancia del compuesto $[Rh(\mu-SC_6F_5H)(COD)]_2$
 (b) análisis teórico del patrón de señales de (a)

En los espectros de resonancia magnetica nuclear de ^1H , para este compuesto se observan dos señales asignables a los hidrógenos en posición para de los tioles con integrales relativas 3:1 lo que nos sugiere la presencia de 2 tipos distintos de tioles.

Ahora la resonancia de ^{19}F son sólo 4 señales, 2 para flúores en posición orto y 2 para flúores en posición meta. Lo que también sugiere 2 tipos de tioles distintos.

Por otro lado la resonancia de ^{31}P , solo se observa una sola señal que nos indica un solo tipo de fosfina lo que indica un solo tipo de compuesto.

Por lo tanto con base en el análisis de posibilidades y tomando en cuenta lo anterior, la estructura que se asemeja a nuestros datos de integrales es la estructura III que es una bipirámide trigonal para dicho compuesto.

En la estructura, 3 tioles estan en posición ecuatorial y el otro en posición axial. La otra posición axial está ocupada por la fosfina.

En la (Figura 22) se muestra la estructura de la asignación del compuesto.

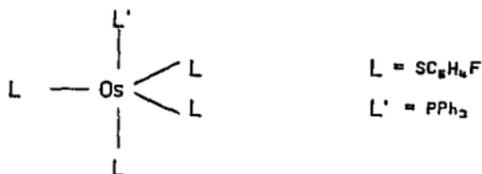


Fig. 22 Estructura para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{F})_4(\text{PPh}_3)]$

Tabla XI RMN del compuesto $[O_2(SC_6H_4F)_2(PPh_3)]$

compuesto	RMN ¹ H (ref. Sime4)	RMN ¹⁹ F (ref. CFC13)	RMN ³¹ P (ref. H3PO4)
$O_2(SC_6H_4F)_2(PPh_3)$	6.05 m	-119.8 d	10.381 s
	6.30 m	-119.5 m	16.754 s
	6.80 t		
	6.90 t		
	7.30 m		
	7.50 s		
	7.70 m		

La Tabla XII muestra el número de señales, la multiplicidad y las integrales relativas esperadas para el compuesto.

En las (Figuras 23, 24 y 25) se muestran los espectros de resonancia del compuesto.

Tabla XII $[Os(SC_6H_4F)_4(PPh_3)]$

ESTRUCTURA	RMN	SEÑALES	MULTIPLICIDAD	INTEGRALES
estructura I	1H	1	H's de la fosfina m	15
	1H	1	H's del tiol m	16
	^{19}F	1	Fp t	4
	^{31}P	1	s	
estructura II	1H	1	H's de la fosfina m	15
	1H	1	H's del tiol m	16
	^{19}F	3	Fp t t t	2 1 1
	^{31}P	1	s	
estructura III	1H	1	H's de la fosfina m	15
	1H	1	H's del tiol m	16
	^{19}F	2	Fp t t	1 1
	^{31}P	1	s	
estructura IV	1H	1	H's de la fosfina m	15
	1H	1	H's del tiol m	16
	^{19}F	2	Fp t t	3 1
	^{31}P	1	s	

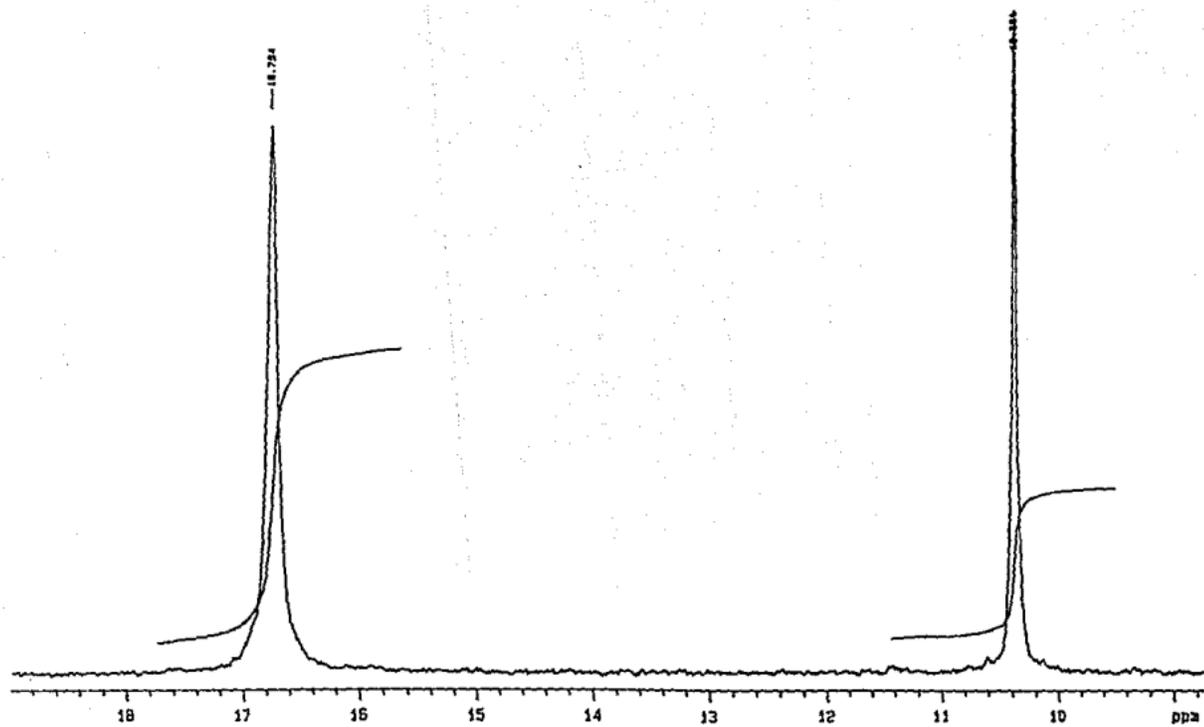


Fig. 23 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_6(\text{PPh}_3)_3]$

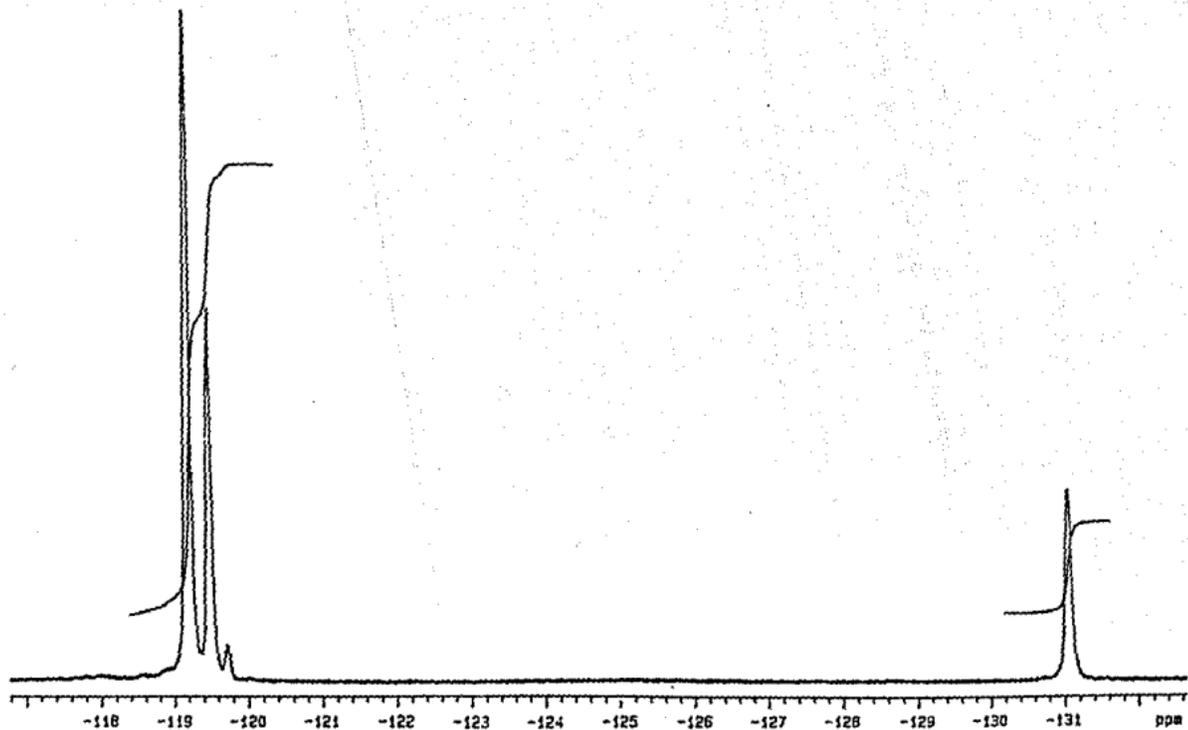


Fig. 24 Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{O}_6(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_6(\text{PPh}_3)]$

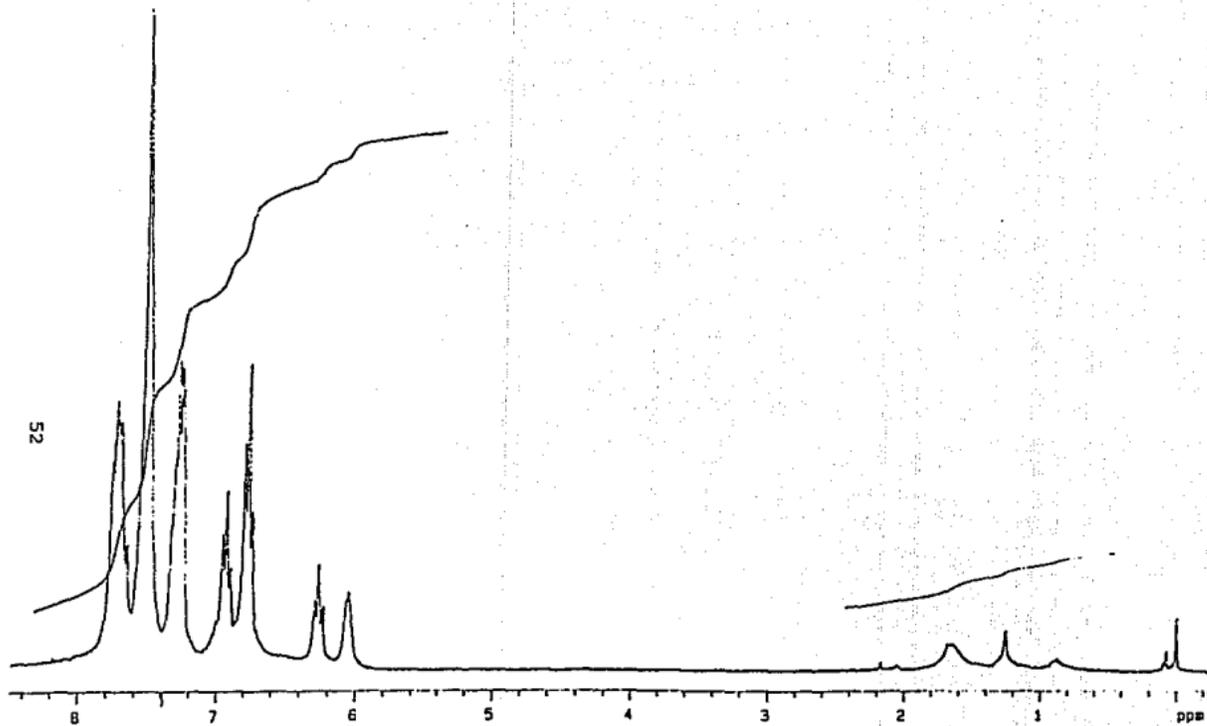


Fig. 25 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{F})_4(\text{PPh}_2)]$

Para el grupo $SC_6H_4F^-$, en ^{19}F se espera un singulete (flúor en posición para) y en 1H señales múltiples en la zona de protones aromáticos.

Para la resonancia de 1H se observan las señales en la zona de los aromáticos tanto de los tioles como de las fosfinas.

Ahora bien para la resonancia de ^{19}F se observan 3 señales con integraciones relativas de 3.14:1.46:1.0. Es decir, se aprecian 3 tipos de tioatos distintos. Sin embargo, las integraciones relativas no corresponden a ninguno de los esquemas previstos en el análisis de posibilidades.

Por otro lado en la resonancia de ^{31}P se observan 2 señales, lo que nos dice que hay 2 tipos de fosfinas diferentes. Para este resultado, la única explicación es que, en solución, existen 2 compuestos.

Una posible explicación sería la siguiente: que las señales en proporción 3.14:1 pertenecieran a 4 tioatos en la estructura III y que la otra señal perteneciera a otro compuesto con estructura I (los 4 tioles equivalentes). Para fines de hacer más clara la explicación llamemos 3c al compuesto con estructura I y 3b al de estructura III. Bajo este esquema, tendríamos que suponer que el producto de la reacción $\underline{3}$ al estar en solución participa en el equilibrio que se muestra en la (Figura 26). la constante de equilibrio, entonces, tendría que ser $K_{eq} = [3b]/[3a] = 4/1.46 = 2.73$.

Esta explicación está de acuerdo con los resultados obtenidos, sin embargo, no tenemos evidencias concluyentes al respecto.

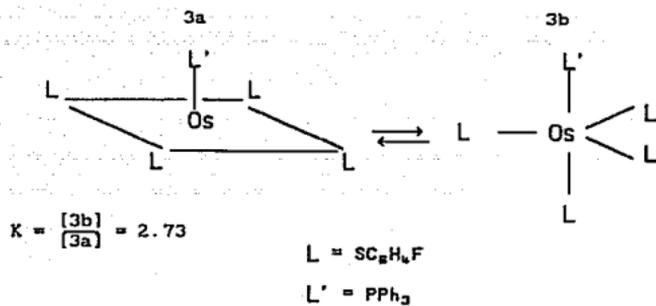


Fig. 26 Estructuras para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_4(\text{PPh}_3)]$

Tabla XIII RMN del compuesto $[Os(SC_6H_5)_4(PPh_3)]$

compuesto	RMN ¹ H (ref. SiMe ₄)	RMN ³¹ P (ref. H ₃ PO ₄)
$Os(SC_6H_5)_4(PPh_3)$	6.10 d } protones para 6.30 t } de los tioles 6.45 t } y la fosfina 7.05 m 7.35 t 7.50 d 7.80 m	16.528 s

Tabla XIV se muestra el número de señales, la multiplicidad y las integrales relativas esperadas para el compuesto.

En las (Figuras 27 y 28) se muestran los espectros de resonancia del compuesto.

Tabla XIV $[Os(SC_2H_5)_4(PPH_3)]$

ESTRUCTURA	RMN	SEÑALES	MULTIPLICIDAD	INTEGRALES
estructura I	1H	1	H's de la fosfina m	3
		1	Hp t	
	1H	1	H's del tiol m	4
		1	Hp t	
^{31}P	1	s		
estructura II	1H	1	H's de la fosfina m	3
		1	Hp t	
	1H	1	H's del tiol m	2
		3	Hp t	
			t	
			t	1
^{31}P	1	s		
estructura III	1H	1	H's de la fosfina m	3
		1	Hp t	
	1H	1	H's del tiol m	3
		2	Hp t	
			t	
	^{31}P	1	s	
estructura IV	1H	1	H's de la fosfina m	3
		1	Hp t	
	1H	1	H's del tiol m	2
		1	Hp t	
			t	
	^{31}P	1	s	

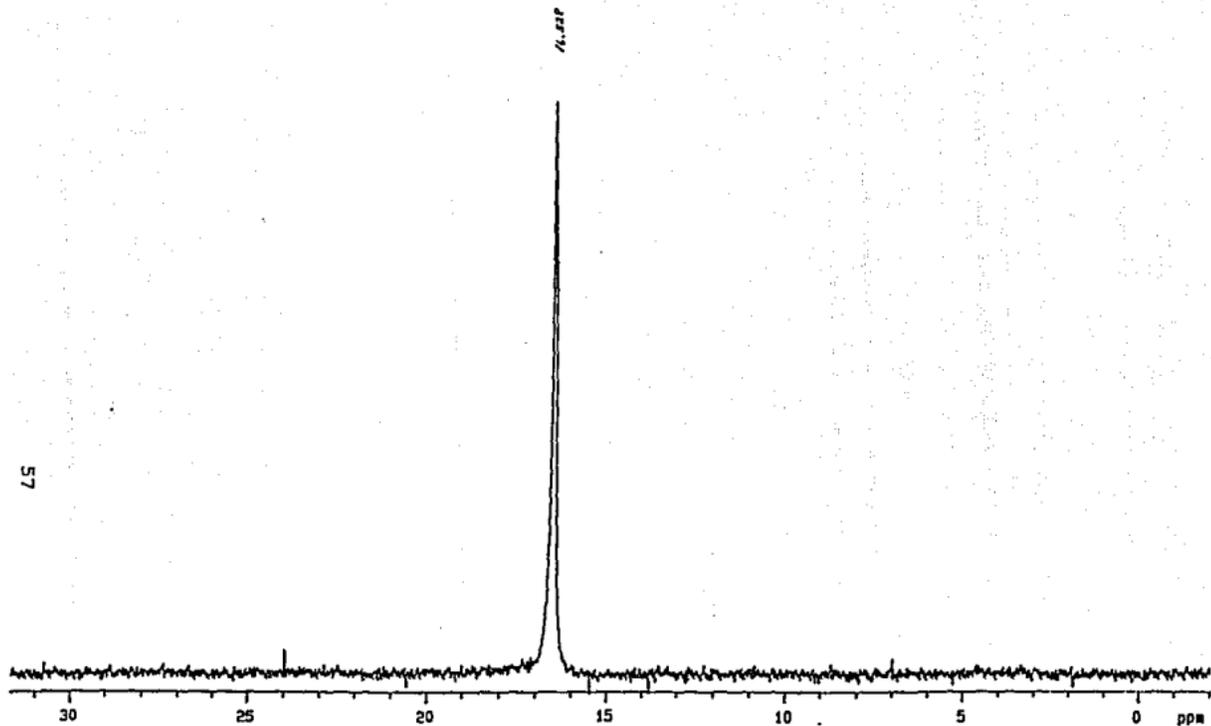


Fig. 28 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{H}_5)_6(\text{PPh}_3)]$

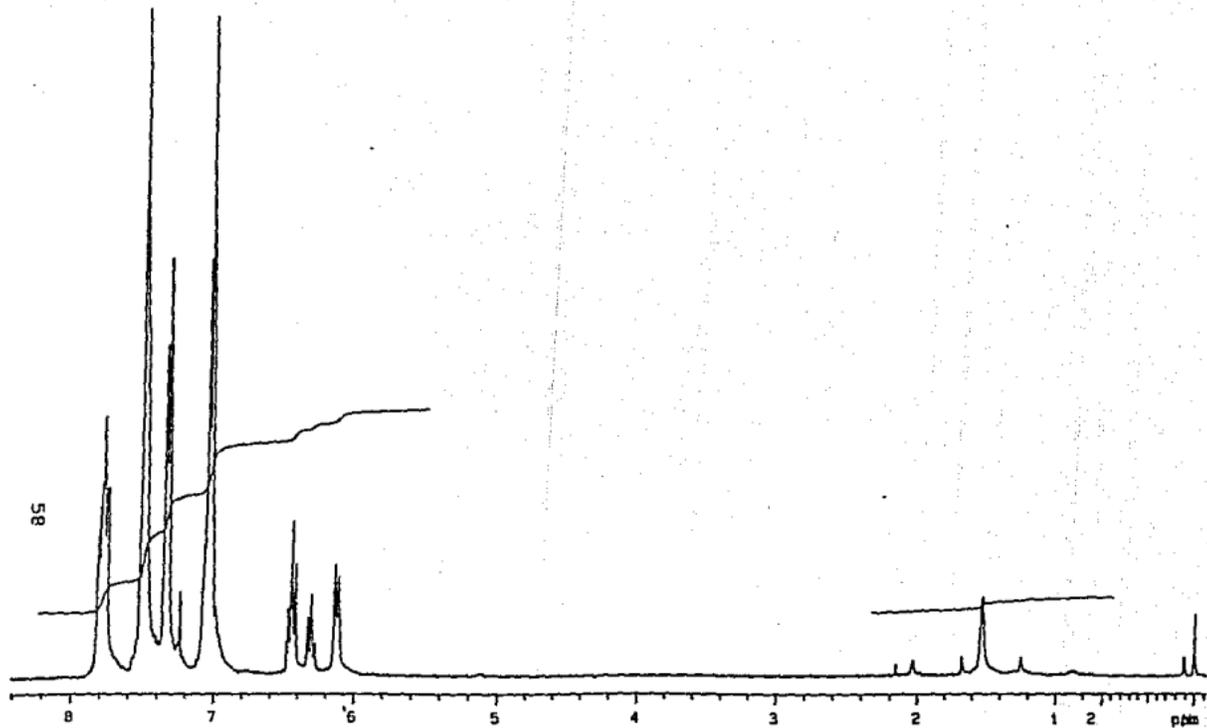


Fig. 29 Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{O}_6(\text{SC}_6\text{H}_5)_6(\text{PPH}_3)]$

En el grupo $SC_6H_5^-$, solamente se tienen protones aromáticos lo cual hace difícil la identificación del número de tioles y de la relación en que se encuentran.

Con base en los resultados del análisis elemental, sólo esperamos un singulete en ^{31}P asignado a la única fosfina presente en los compuestos.

En la resonancia de ^{31}P , solo se observa una señal.

Para la resonancia de 1H se observan las señales en la zona de los aromáticos. Si suponemos que las 3 señales de más baja intensidad corresponden exclusivamente a los hidrógenos para tanto de los tioles como de las fosfinas, entonces, también se puede especular un poco respecto a la estructura del compuesto 4.

Esas 3 señales aparecen a campo más bajo como en el caso del hidrógeno para del compuesto 2 y muestran intensidades relativas 3:1:3. Esta integración corresponde con la estructura III ya que se tendrían 3 hidrógenos para en la fosfina, 3 de los 3 tioatos ecuatoriales y 1 del tioato en la posición axial.

De cualquier modo, no tenemos datos suficientes para establecer de manera definitiva la geometría de este compuesto.

En la (Figura 29) se muestra la estructura propuesta.

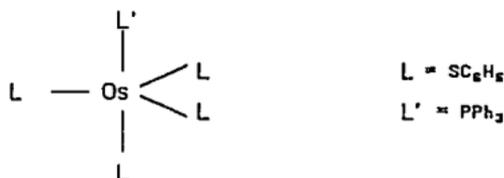


Fig. 29 Estructura para el compuesto $[Os(SC_6H_5)_4(PPh_3)]$

II.3. ESTRUCTURA DE RAYOS X DEL COMPUESTO $[Os(SC_6F_4H)_4(PPH_2)]$

La estructura propuesta para el compuesto 2, una bipirámide trigonal, se pudo confirmar mediante la técnica del estudio de difracción de rayos X, (Figura 30).

El átomo de osmio se encuentra en un arreglo atómico de bipirámide trigonal ligeramente distorsionado, con tres ligantes $SC_6F_4H^-$ en las posiciones ecuatoriales, mientras que en las posiciones axiales tenemos al ligante $SC_6F_4H^-$ y al ligante PPH_2 .

En las Tablas XV y XVI se muestran las distancias y los ángulos de enlace correspondientes.

De los datos mostrados llaman la atención los ángulos alrededor de los átomos de azufre. En el plano ecuatorial 2 de los átomos de azufre se encuentran en un arreglo que sugiere una hibridación sp^2 , mientras que el otro átomo de azufre sugiere una hibridación sp^3 , ya que los ángulos de enlace $Os-S(3)-C(31)$, $Os-S(4)-C(41)$ y $Os-S(5)-C(51)$ son de $118.8(8)^\circ$, $116.8(8)^\circ$ y $111.2(8)^\circ$ respectivamente.

Con respecto al ligante $SC_6F_5H^-$, en la posición axial, se sugiere una hibridación sp^2 , ya que el ángulo de enlace Os-S(2)-C(21) es de $117.3(7)$.

Ahora bien el fosforo de la PPh_3 , presenta una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 con ángulos de enlace Os-P(1)-C(11a), Os-P(1)-C(11b) y Os-P(1)-C(11c) de $113.8(7)^\circ$, $115.8(8)^\circ$ y $113.7(7)^\circ$.

Dimensiones moleculares alrededor del átomo de osmio.

Tabla XV distancias de enlace (en Å)

Os - P(1)	2.391 (7)	Os - S(3)	2.207 (6)
Os - S(2)	2.403 (7)	Os - S(4)	2.198 (6)
		Os - S(5)	2.217 (6)

Tabla XVI ángulos de enlace (en grados)

P(1)-Os-S(2)	175.1 (2)	S(2)-Os-S(3)	97.9 (2)
		S(2)-Os-S(4)	95.5 (2)
P(1)-Os-S(3)	84.6 (2)	S(2)-Os-S(5)	89.9 (2)
P(1)-Os-S(4)	86.6 (2)		
P(1)-Os-S(5)	85.2 (2)	S(3)-Os-S(4)	123.0 (2)
		S(3)-Os-S(5)	119.2 (2)
		S(4)-Os-S(5)	115.9 (2)

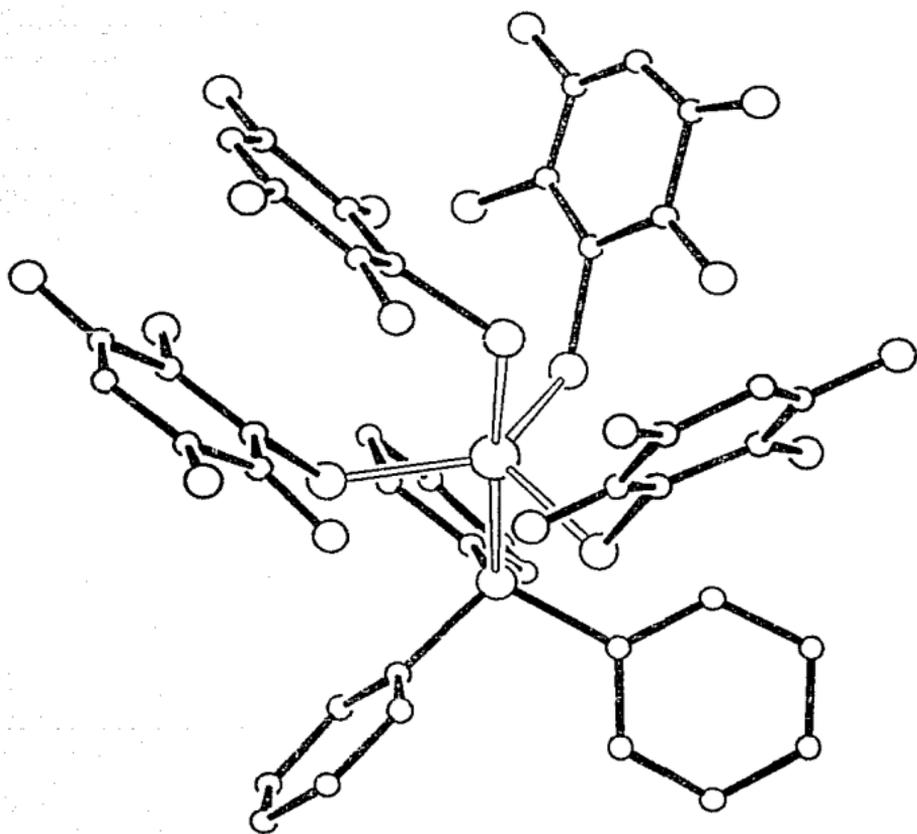


Fig. 30 Estructura de rayos X del compuesto $[Os(SC_2F_4H)_4(PPH_2)]$

CAPITULO IV CONCLUSIONES

La presencia de una fosfina tan voluminosa como la PPh_3 obliga a la formación de compuestos donde el número de coordinación del osmio es 5 en vez de 6, el más frecuente para Os (IV).

También llama la atención la estabilización de un estado de oxidación (IV) relativamente alto, a pesar de que el metal esté rodeado de sustituyentes muy electronegativos. De hecho, al bajar la electronegatividad de los sustituyentes se obtienen rendimientos más bajos.

De los datos de resonancia para el compuesto 2 se dedujo que se encuentra en una geometría de bipirámide trigonal con 3 tiolatos en el ecuador y la fosfina y el otro tiol en las posiciones axiales. Este resultado fue confirmado mediante difracción de rayos X.

Del producto 3 se propone que en solución se encuentran dos compuestos en equilibrio. También se propone que el compuesto 4 puede ser una bipirámide trigonal análoga a la del compuesto 2.

De todo el conjunto de datos del compuesto 1 se dedujo un dímero en equilibrio con un monomero con estructura probable de bipirámide trigonal.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Chatt, J., Leigh, G.J., Mingos, D.M.P. and Paske, R.J., *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2635.
- 2.- Arroyo, M., *Síntesis de compuestos de Osmio con PMe₂Ph y grupos SR⁻. Reactividad de dos de los compuestos obtenidos frente a PhCOOH y frente a HCl*. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM, 1990.
- 3.- Chatt, J., Leigh, G.J. and Mingos, D.M.P., *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 1674.
- 4.- Aslanov, L. Mason, R., Wheeler, A.G. and Whimp, P.O., *Chem Commun.*, 1970, 30.
- 5.- Vaska, L., *Chem. Ind. (London)*, 1961, 1402.
- 6.- Hoffman, P.R. and Caulton, K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97 (15), 4221.
- 7.- La Placa, S.J. and Ibers, J.A., *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 778.
- 8.- Chakravarty, A.R., Cotton, F.A., and Tocher, D.A., *Acta Crystallogr., Sect. C.: Cryst. Struct. Commun.*, 1985, 1 (5), 698.
- 9.- Coombe, V.T., Heath, G.A., Stephenson, T.A., Whitelock, J.D. and Yellowless, L.J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, 2, 947.
- 10.- Khan, M.M.T. and Ahamed, S.S., *Proc. Chem. Symp.*, 1972, 2, 155.
- 11.- Alves, A. S., Moore, D. S., Andersen, R.A. and Wilkinson, G., *Polyhedron*, 1982, 1, (1), 83.
- 12.- Massimi, M.E., *Pseudohalógenos y Electronegatividad*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1983.

- 13.- Domenzain, G., *Síntesis de complejos de Rh (III), Ru (III) e Ir (III) con dietilsulfuro y pentafluorotiofenolato como ligantes*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 1985.
- 14.- Martín, E., *Síntesis de compuestos homolepticos de Pt (II) y Pd (II) con Azufre como átomo donador*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. 1987.
- 15.- Cruz-Garritz, D., Cruz, M., Chamizo, J.A. y Torrens, H., *Rev. de la Soc. Quím. de Méx.*, 1989, 33, (1), 18.
- 16.- Sanderson, R.T., *J. Chem. Ed.* 1988, 112,227.
- 17.- Kock, S.A. and Millar, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 3362.
- 18.- Catalá, R.M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D.L., Richards, R.L., Terreros, P. and Torrens, H., *J. Organometal. Chem.*, 1987, 328, C37.
- 19.- Hills, A., Hughes, D.L., Richards, R.L., Arroyo, M., (the late) Cruz-Garritz, D., Torrens, H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1991, 1281.
- 20.- Sosa, P., *Estudio sobre las características de enlace en sistemas de Os (II), Os (III) y Os (IV) en presencia de fosfinas terciarias, SC6F5⁻ y CO*. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM. 1988.
- 21.- Cruz-Garritz, D., *Síntesis de moléculas modelo para la fijación de nitrógeno*. Tesis de Doctorado. Facultad de Química. UNAM. 1986.
- 22.- García, J.J., *Compuestos Bimetálicos de Rodio con Ligantes Fluoroazufrados*. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM 1988.