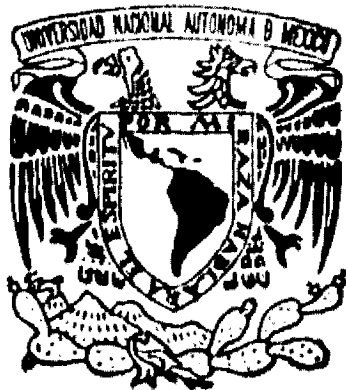


00585



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

1
2ij

FACULTAD DE QUIMICA

REACCIONES DE COMPUESTOS FLUOROTIOLATOS
INSATURADOS DE OSMIO(III)

T E S I S

DOCTORADO EN QUIMICA
(QUIMICA INORGANICA)

SANDRA LUZ MARIBEL ARROYO CARRANZA



MEXICO, D. F.
FALLA DE ORIGEN

1996

**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:	Dr. Anatoli Iatsimirskii
Primer Vocal:	Dr. Juan Manuel Fernández
Segundo Vocal:	Dra. Noráh Barba Behrens
Tercer Vocal:	Dra. Ma. de Jesús Rosales Hoz
Secretario:	Dr. Jesús Valdés Martínez
Primer Suplente:	Dra. Laura Ma. Gasque Silva
Segundo Suplente:	Dr. Juventino García Alejandre

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear.
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

Sustentante:


M. en C. Sandra Luz Maribel Arroyo Carranza

Asesor:


Dr. Hugo Torrens Miquel

A mis queridos papás y a mis hermanos, cuyo cariño incondicional me ha acompañado siempre en la vida.

A mis nuevos familiares: Jorge, Alvaro, Marco y Chabela, y a mi tía querida.

A la nueva generación: Tere, Jorge Simón, Luchis, Caris, Barbi, Alvarín, David y Alicia.

A mis queridas amigas: Gaby, Carmen, Agueda, Paola, Clemencia, Rocío, Amelia, Cristina, Paty, Mayumi, Norma, Gloria, Alma y Lulú. Y con cariño a la Sra. Magda y a Inés.

A mis compañeros del fotoclub, del CELE y de los grupos de baile de la UNAM, por quienes conocí maneras muy diferentes de ver la vida.

A mi apreciado amigo Luis de Luna, por mirar con claridad en aquellos días tan oscuros.

A Hugo Torrens, quien me ha transmitido su entusiasmo por la Química y me ha brindado el apoyo material, académico y moral que he necesitado, y de quien he aprendido mucho a través de sus hechos y también de su silencio.

Nuevamente a la memoria de Diana Cruz y a la de Mary.

A mis compañeros de laboratorio: Juventino, Plinio, José Antonio, Erika, Estela, Jorge T., David, Rocío, Jorge M., Toño, Fernando, Pilar T., Guille, Angélica, Cesia y Luis. En muchos de los cuales he encontrado una verdadera amistad.

Especialmente a Estela por las emociones y sorpresas compartidas en la última parte de este trabajo.

A todos mis amigos, maestros y excelentes compañeros de la DEPg. de la Facultad de Química de la UNAM, y a todas aquellas personas de quienes he recibido importantes comentarios y aportaciones.

A mis nuevos compañeros del Centro de Química, muy especialmente a Judith, Irma y Rodolfo, por su apoyo y amistad. A Lidia, Mago, Rosalba y Alma.

A Gunther, por compartir conmigo esas largas charlas sobre Química dejándome muy claro que la Química es una sola y no ayuda mucho dividirla, por recordarme que un día de la semana es para descansar, y por su apoyo y amistad.

Al Dr. Jordi Rius por comunicarme su optimismo y gusto por la ciencia, y por su muy valiosa colaboración.

Al Dr. José Luis Briansó por su entusiasmo y colaboración.

Al Dr. Raymond L. Richards también por su colaboración.

Deseo también expresar mi agradecimiento al Ing. Luis Velasco, del laboratorio de masas, y al Dr. Federico del Río, del laboratorio de RMN, del Instituto de Química.

Finalmente al Programa de Apoyo a las Divisiones de Estudio de Posgrado, que financió este trabajo en sus diversas etapas, a través de los proyectos DFQ9253, 005302 y 005307, y a la UAP por el permiso otorgado a través de Superación Académica.

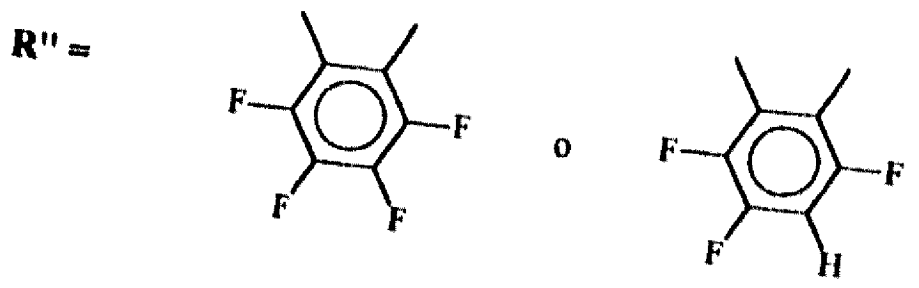
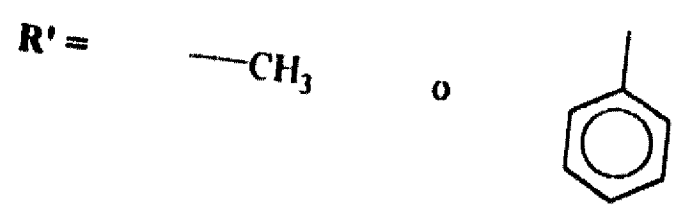
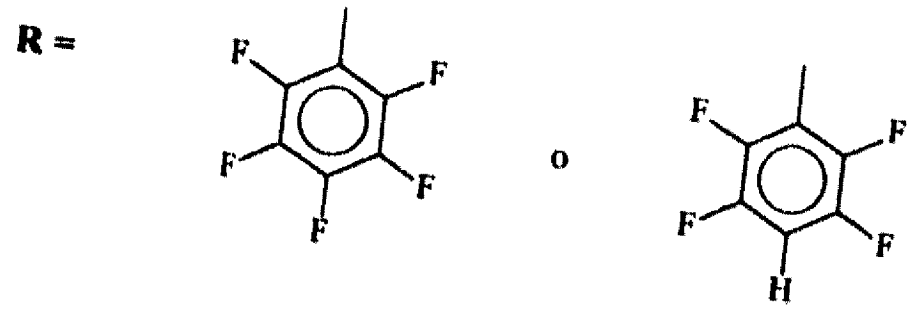
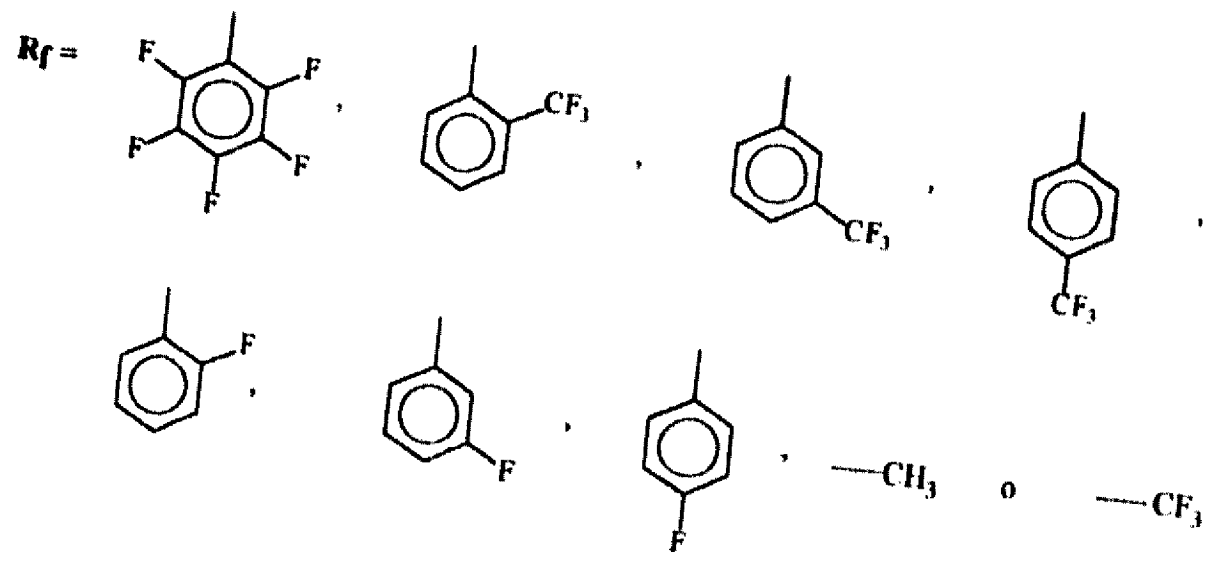
INDICE

Indice	i
Abreviaturas	ii
Resumen	iv
Introducción	viii
1. Antecedentes	
1.1 Compuestos carboxilatos y monotiocarboxilatos de los metales de transición.	1
1.2 Compuestos tioxantato de los metales de transición.	7
1.3 Activación de enlaces carbono-flúor por complejos de los metales de transición.	15
2. Resultados y discusión	
2.1 Reacciones del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a ácidos carboxílicos fluorados, $\text{R}_f\text{CO}_2\text{H}$.	35
2.2 Reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ frente a ácidos monotiocarboxílicos, $\text{R}'\text{COSH}$.	50
2.3 Reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con CS_2 .	66
2.4 Reacciones de termólisis de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.	84
3. Conclusiones y comentarios	119
4. Parte experimental	
4.1 Instrumentación y reactivos.	122
4.2 Síntesis de compuestos.	
• compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CR}_f)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	124
• compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{SO}\text{CR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	124
• compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{S}_2\text{CSR})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	125
• compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{S}_2\text{CR}'')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	126
5. Apéndices	
A.1 Espectroscopía infrarroja	127
A.2 Datos adicionales de los estudios de difracción de rayos-X	130
A.3 Publicaciones derivadas del trabajo doctoral	160
6. Bibliografía	164

Abreviaturas

Bu ⁿ	n-butilo
Bu ^t	terbutilo
C ₁₀ H ₁₆ ²⁻	2,7-dimetilocta-2,6-dieno-1,8-diil
Cp ⁻	ciclopentadienilo
Cp* ⁻	pentametilciclopentadienilo
Cy	ciclohexilo
°C	grados centígrados
DMSO	dimetilsulfóxido
en	etilendiamina
Et	etilo
FAB	bombardeo con átomos rápidos
Hz	hertz
HETCOR	correlación heteronuclear de desplazamientos químicos
I.R.	infrarrojo
J	constante de acoplamiento
M	metal y, en la parte de espectrometría de masas, fragmento correspondiente al ion molecular
Me	metilo
MB	magnetones de Bohr
N ₃ ⁻	hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato = HB(3,5-Me ₂ pz) ₃ ⁻
OFCOT	octafluorociclooctatetraeno
p.f.	temperatura de fusión
pp ₃	tris(2-(difenilfosfino)etil)fosfina = P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃
ppm	partes por millón
Ph	fenilo
Pr ⁱ	isopropilo
Pr ⁿ	n-propilo
R	radical alquilo o arilo
R _f	radical alquilo o arilo fluorado
RMN	resonancia magnética nuclear
RSE	resonancia de espín electrónico
T.A.	temperatura ambiente
THF	tetrahidrofurano
X	cloro o bromo
δ	desplazamiento químico
μ _{eff}	momento magnético efectivo
ν	número de onda

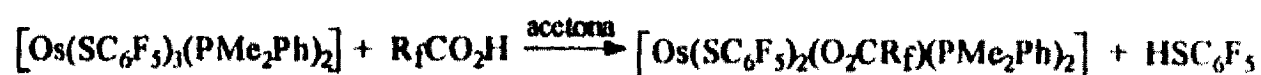
Para los capítulos 2,3 y 4: R_f, R, R' y R'' tienen las siguientes equivalencias:



RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos fluorotiolatos de osmio, los cuales son el resultado de diversas reacciones llevadas a cabo por los compuestos insaturados de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$. En seguida se ilustra el esquema general del trabajo realizado:

- Reacciones del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, frente a ácidos carboxílicos con diferente grado de fluoración.



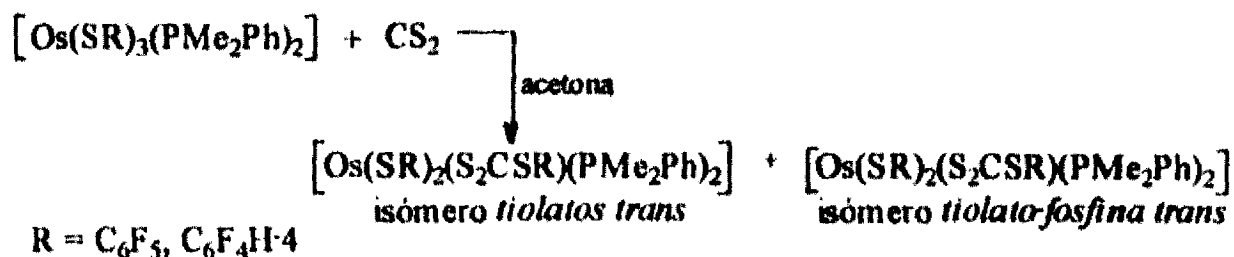
donde: $\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$, CH_3 y CF_3

- Reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con ácidos monotiocarboxílicos.



$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$ y $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5

- Reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con disulfuro de carbono.



- Reacciones de termólisis de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$



$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{F}_4$ y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{F}_3\text{H}$

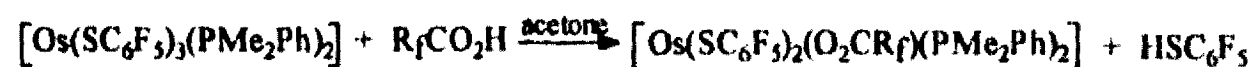
Las técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos obtenidos fueron: punto de fusión, análisis elemental, espectrometría de masas FAB, espectroscopías infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , HETCOR ^{31}P - ^{19}F y difracción de rayos-X de monocristales.

El capítulo 1 presenta los antecedentes que tienen relación con las distintas reacciones llevadas a cabo y/o con los productos obtenidos, en el capítulo 2 se muestran y discuten las evidencias experimentales para cada compuesto y el capítulo 3 contiene las conclusiones del trabajo. En el capítulo 4 se describe el procedimiento experimental para la síntesis de cada compuesto así como para su purificación. El capítulo 5 contiene apéndices de espectroscopía I.R., datos adicionales de los estudios de difracción de rayos-X y referencia a publicaciones originadas por este trabajo. Por último en el capítulo 6 se encuentra la bibliografía consultada.

ABSTRACT

In this work the synthesis and characterization of novel fluoro-thiolate osmium compounds are reported. These compounds are the products of a study on the reactivity of insaturated osmium(III) compounds, $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ or $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$. Results are summarized in following schemes:

- Reactions between the compound $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ and fluorocarboxylic acids.



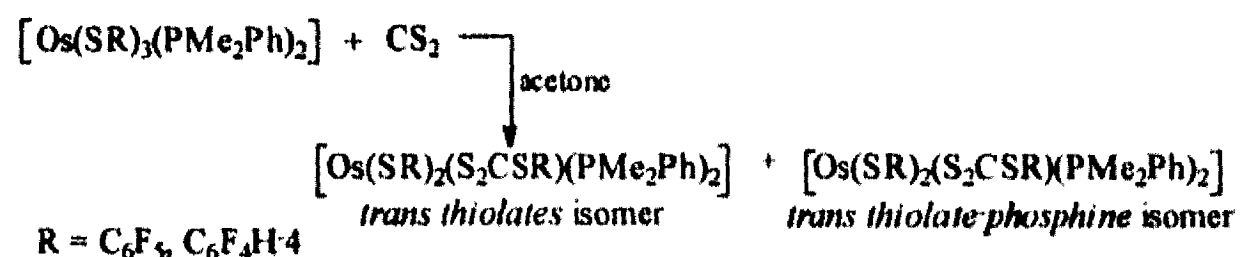
$\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$, CH_3 , CF_3

- Reactions of the complexes $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ and monothiocarboxylic acids.



$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5

- Reactions of the complexes $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ toward carbon disulfide.



- Thermolysis of the compounds $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$



$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{F}_4$ and $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{F}_3\text{H}$

The spectroscopic and analytic techniques employed for their characterization were: melting point, elemental analysis, FAB mass spectrometry, infrared, NMR ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , ^{31}P - ^{19}F HETCOR and X-ray diffraction studies of monocrystals.

Chapter 1 describes the background of related reactions or similar compounds. The results and discussion are dealt with in chapter 2. The conclusions from the work are collected in chapter 3. Chapter 4 describes the experimental procedure. Additional data of I.R. spectroscopy, X-ray diffraction studies and publications about the results are annexed in chapter 5. Finally, the references are listed in chapter 6.

INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo es el de investigar parte de la reactividad de compuestos insaturados de osmio(III) con ligantes fluorotiolatos y PMe_2Ph , con la consecuente síntesis y caracterización de nuevos compuestos. Se han estudiado en concreto las reacciones que llevan a cabo los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, frente a:

- ___ ácidos carboxílicos con diferentes grados de fluoración,
- ___ ácidos monotiocarboxílicos,
- ___ disulfuro de carbono y
- ___ reacciones de termólisis.

Se sabe que la actividad catalítica en disolución es favorecida por sitios de coordinación vacantes o ligantes lábiles y en este sentido el modo de coordinación versátil de los carboxilatos juega un papel especial. Por esto se considera importante sintetizar nuevos compuestos con estas propiedades potenciales, y adicionalmente, es interesante tener una serie de complejos en la que el ligante carboxilato pueda presentar diferentes labilidades en función de la basicidad del grupo carboxilato. Relacionado con esto y en vista de que la química de tiocarboxilatos de osmio es una área muy poco estudiada, se investigaron las análogas reacciones con ácidos tiocarboxílicos.

Por otra parte, la insaturación de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, despierta también el interés por su reactividad frente a otras moléculas, de las cuales se investigaron las reacciones con disulfuro de carbono.

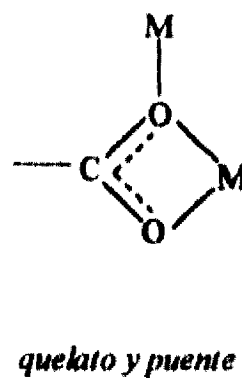
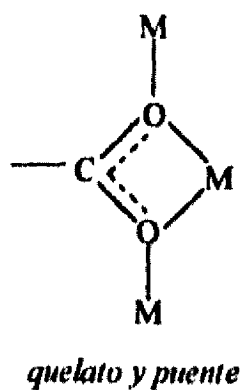
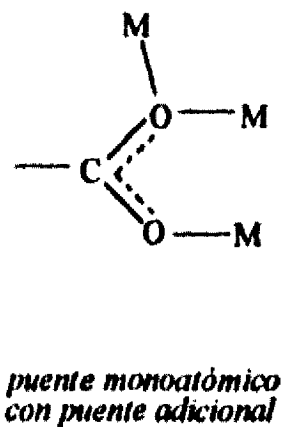
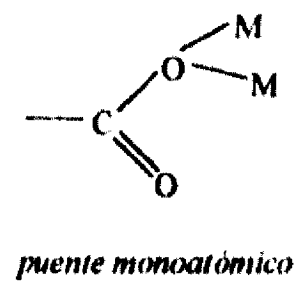
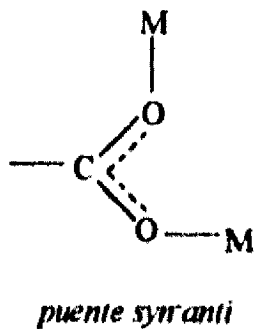
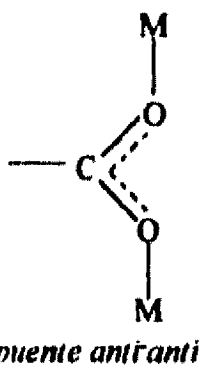
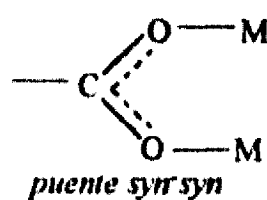
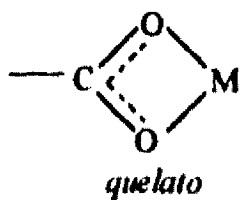
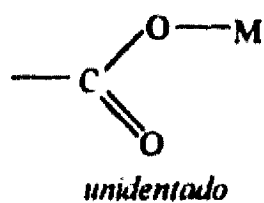
Finalmente, la investigación de las reacciones de termólisis, como se verá más adelante, arrojó novedosos e interesantes resultados.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 COMPUESTOS CARBOXILATO Y MONOTIOCARBOXILATO DE LOS METALES DE TRANSICION

Los ligantes carboxilato, RCO_2^- , presentan tres tipos fundamentales de coordinación a través de oxígeno, que son: *unidentada*, *quelato* y *punte*. Dentro del modo de coordinación *punte* se han encontrado diversos tipos:¹



Respecto a la coordinación *unidentada* se presenta preferentemente donde sólo hay disponible un sitio de coordinación, la coordinación *quelato* es menos común y la *punte syn-syn* es por mucho la más común de todas.

Se sabe que la actividad catalítica en disolución es favorecida por sitios de coordinación vacantes o ligantes lábiles, y en este sentido la versátil

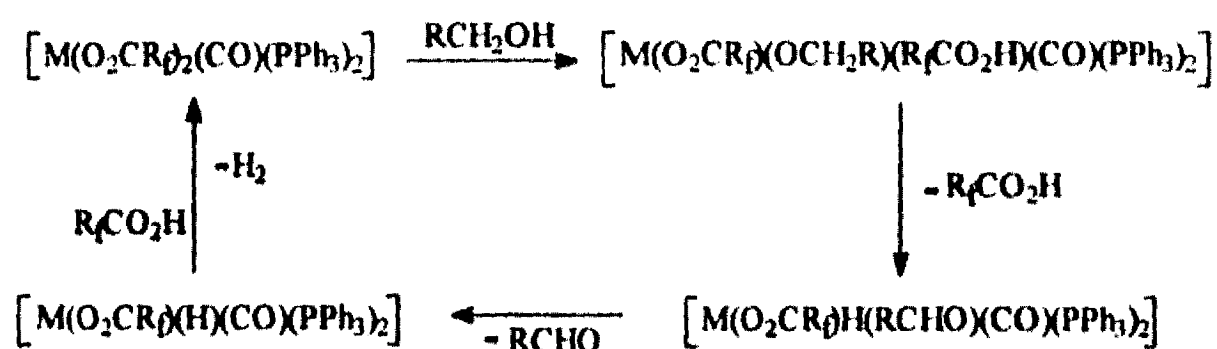
coordinación de los carboxilatos juega un papel importante. Carboxilatos de rutenio y rodio catalizan la hidrogenación de alquenos y alquinos, y varios procesos de polimerización industriales hacen también extenso uso de compuestos de coordinación de carboxilatos.^{1b,2} De la triada del hierro, el rutenio ha destacado por su variedad de complejos que se comportan como buenos catalizadores, el osmio forma también complejos con estas cualidades y recientemente se han acumulado evidencias al respecto.³

En 1969 fueron sintetizados los catalizadores de Wilkinson de la hidrogenación selectiva de 1-alquenos⁴, $[\text{RuH}(\text{O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)_3]$, $\text{R}=\text{Me}$, CH_2Cl , CF_3 , Et , Pr^n , Pr^i , CMe_3 , Ph y $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-2$. Poco después se informó el estudio estructural de rayos-X para el compuesto con $\text{R}=\text{Me}$,⁵ que mostró un arreglo de fosfinas *mer*.

Más tarde Robinson y colaboradores informaron⁶ sobre los compuestos isoestructurales $[\text{OsH}(\text{O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)_3]$, $\text{R}=\text{Me}$, Et , CF_3 . En esta serie de trabajos se describen también los compuestos $[\text{RuH}(\text{O}_2\text{CR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $\text{R}=\text{Me}$, Et , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OMe})-4$ con fosfinas *trans* y carboxilato *quelato*. Otros compuestos descritos fueron $[\text{M}(\text{O}_2\text{CR}_f)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $\text{M}=\text{Ru}$, Os ; $\text{R}_f=\text{CF}_3$, C_2F_5 , C_6F_5 . Estos perfluorocarboxilatos son susceptibles a alcoholólisis. Además los compuestos con trifluoroacetato experimentan reacciones de metátesis con otros carboxilatos de sodio y tanto los derivados correspondientes con acetato como los complejos perfluorados contienen cada uno un ligante carboxilato *unidentado* y otro *quelato*, según lo indican los estudios de I.R. Estudios de RMN a temperatura variable de ^{31}P , ^{19}F y ^1H para $\text{R}_f=\text{CF}_3$ y para el derivado con acetato indican un proceso de intercambio entre los ligantes carboxilato *unidentado* y *quelato* así como un arreglo *fac* de las fosfinas y el carbonilo.

Relacionado con los compuestos anteriores, en 1977 se informa⁷ que los complejos $[\text{M}(\text{O}_2\text{CR}_f)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $\text{M}=\text{Ru}$, Os ; $\text{R}_f=\text{CF}_3$, C_2F_5 , C_6F_5 , catalizan la deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios a aldehídos y cetonas. Cuando R_f no es un radical fluorado sino el grupo CH_3 , la actividad catalítica es muy reducida, de acuerdo con las buenas características de grupo saliente de los aniones perfluorados. En presencia de $\text{R}_f\text{CO}_2\text{H}$ los compuestos $[\text{MH}(\text{O}_2\text{CR}_f)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ también funcionan como catalizadores y se propuso un ciclo catalítico que se ilustra adelante. Se pudo caracterizar por difracción de rayos-X el solvato de metanol $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{MeOH})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, de donde se deduce que la molécula de MeOH se coordinó en un sitio de

coordinación vacante dejado por el carboxilato *quelato* (*trans* a fosfina), además se observó que la molécula coordinada de MeOH está formando enlace por puente de hidrógeno con un grupo carboxilato, esto fundamenta el mecanismo propuesto de transferencia de hidrógeno desde el alcohol al grupo carboxilato para la salida de ácido trifluoroacético con posterior β -eliminación sufrida por el complejo alcóxido, formando el complejo hidruro-aldehído.



Parece probable que la etapa de coordinación del alcohol está relacionada con la presencia de un carboxilato capaz de ceder un sitio de coordinación al alcohol entrante y aquí la labilización de los grupos $R\phi CO_2^-$ por efecto *trans* de PPh_3 puede ser un factor contribuyente.

Se encontró posteriormente⁸ que los compuestos $[MH(O_2CCF_3)(CO)(PPh_3)_2]$ reaccionan con difenilacetileno y fenilmetilacetileno formando complejos vinílicos, la adición de CF_3CO_2H a estos últimos genera los compuestos $[M(O_2CCF_3)_2(CO)(PPh_3)_2]$ y el producto de hidrogenación *cis*- $PhCH=CHPh$. Como se mencionó previamente, los últimos complejos deshidrogenan alcoholes primarios para formar aldehídos, liberando ácido libre y regeneran de este modo los compuestos $[MH(O_2CCF_3)(CO)(PPh_3)_2]$. Por otra parte los compuestos $[MH(O_2CCF_3)(CO)(PPh_3)_2]$ y $[M(O_2CCF_3)_2(CO)(PPh_3)_2]$ reaccionan con $PhC\equiv CH$ formando $[Ru\{C(C\equiv CPh)=CHPh\}(O_2CCF_3)(CO)(PPh_3)_2]$ cuando $M=Ru$, en cambio, cuando $M=Os$ se genera un polímero hidrocarbonado observándose que un mol de complejo de osmio oligomeriza alrededor de cien moles de acetileno.

Los compuestos $[MX_2(O_2CR)(PPh_3)_2]$ fueron descritos también por Robinson y colaboradores,⁹ para $M=Ru$; $X=Cl, Br$; R =alquilo y arilo; y para $M=Os$; $X=Br$; $R=Ph, C_6H_4Br-4, C_6H_4Me-4$. Se asignaron estructuras

monoméricas con carboxilato *quelato* y halogenuros mutuamente *trans*. Posteriormente¹⁰ Hinckley, C.C. y colaboradores informaron el compuesto $[\text{OsBr}_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_2]$, un miembro más de la serie anterior, este nuevo compuesto fue analizado por estudios de difracción de rayos-X, los cuales confirman el enlace *quelato* del grupo carboxilato pero en este caso los bromuros son *cis* y las fosfinas mutuamente *trans*. En 1991 fueron sintetizados compuestos análogos con grupos tiolato¹¹ en lugar de halogenuros, $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, el estudio de difracción de rayos-X para cuando $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, mostró grupos tiolato *trans* y benzoato *quelato*.

Más recientemente en 1992, Oro, L. A. y Werner, H.¹² sintetizan los compuestos $[\text{MH}(\text{O}_2\text{CR}^*)(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2]$, para $\text{M}=\text{Ru}$, ; $\text{R}^*=(\text{S})\text{-CH}(\text{MeONaf})\text{Me}$, $(\text{R})\text{-CH}(\text{OMe})\text{Ph}$, $(\text{R})\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OMe})\text{Ph}$ y para $\text{M}=\text{Os}$; $\text{R}^*=(\text{S})\text{-CH}(\text{MeONaf})\text{Me}$, $(\text{R})\text{-CH}(\text{OMe})\text{Ph}$, $(\text{R})\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OMe})\text{Ph}$, $(\text{S})\text{-CHO}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2$. Los compuestos análogos con $\text{R}^*=\text{R}=\text{Me}$ fueron informados previamente por el mismo grupo de investigadores.¹³ La caracterización por medio de técnicas de I.R. y RMN de ^1H y ^{31}P permitió formularlos como estructuras octaédricas con fosfinas *trans* y carboxilato *quelato*. Los autores exploraron la actividad catalítica de estos complejos en reacciones de transferencia de hidrógeno asimétrica desde 2-propanol a acetofenona. Estos son los primeros ejemplos de compuestos de osmio que son catalizadores activos para la reducción asimétrica de sustratos orgánicos insaturados proquirales.

En 1993 Tocher, D. A. y colaboradores¹⁴ estudiaron las reacciones de $[\{\text{Ru}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ con NaO_2CCH_3 y AgO_2CCF_3 encontrando que forman respectivamente el complejo *quelato* $[\text{Ru}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]$ y el complejo con ligantes trifluoroacetato *monodentados* $[\text{Ru}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{OH}_2)]$ para los que llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X. Una serie de otros carboxilatos fluoro- y cloro-sustituidos de sodio, NaO_2CR , se hicieron reaccionar también. Las diferencias de reactividad hacia acetato y trifluoroacetato reflejan las diferentes propiedades electrónicas de CH_3 y CF_3 , ya que el sustituyente más atractor de electrones favorece la formación del complejo con dos carboxilatos monodentados, esto último también ocurre con $\text{R}=\text{CCl}_3$, CHCl_2 y CHF_2 . El aumento en las propiedades electrodonadoras del grupo sustituyente, $\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}$ y CH_2F lleva a la formación de una mezcla que contiene el producto con carboxilato *bidentado* y el producto con dos carboxilatos *monodentados*. En el caso límite, cuando $\text{R}=\text{CH}_3$, el segundo átomo de oxígeno del carboxilato es un

donador suficientemente bueno para enlazar más rígidamente al centro metálico resultando en la formación del complejo *quelato* 1:1.

Más recientemente¹⁵ se informó y caracterizó por difracción de rayos-X y de neutrones, el compuesto de dihidrógeno $[\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{en})_2(\text{OCOCH}_3)]\text{PF}_6$, el cual fue preparado a partir de la sal de PF_6^- del catión *trans*- $[\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{en})_2]^{2+}$ disuelta en MeOH y LiO_2CCH_3 . En este producto el ligante acetato es *unidentado* y se encuentra *trans* a la molécula de dihidrógeno en un arreglo octaédrico.

Lo que se refiere a los complejos con ligantes monotiocarboxilato, RCOS^- , es una área que se encuentra mucho menos estudiada en comparación con la de los carboxilatos. Se ha encontrado que estos ligantes monotiocarboxilato se coordinan a centros metálicos de manera *unidentada* por *S*, *quelato* y *punte*.¹⁶

Dentro de los complejos con monotiocarboxilato *unidentado* enlazado por *S* pueden mencionarse los compuestos *trans*- $[\text{M}(\text{SCOPh})_2\text{L}_2]$,¹⁷ $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; los compuestos *trans*- $[\text{Ni}(\text{SCOR})_2(\text{PR}'_3)_2]$,¹⁸ $\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$; $\text{PR}'_3=\text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}$ y *cis-trans*- $[\text{Ni}(\text{SCOR})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_x\text{PPh}_2\}]$,¹⁸ $\text{X}=1, 2$; y el catión octaédrico del compuesto $[\text{Co}(\text{SCOCH}_3)_2\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\}]\text{ClO}_4$ ¹⁹ con ligantes tioacetatos *cis*.

Ligantes monotiocarboxilato *punte* se encuentran por ejemplo en los compuestos $[\text{Rh}_2(\text{SOCMe})_4(\text{HOSMe})_2]$,²⁰ $[\text{Rh}_2(\text{SOCMe}_3)_4(\text{PPh}_3)_2]$ ²¹ y $[\text{Rh}_2(\text{SOCR})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ ²² con $\text{R}=\text{CMe}_3, \text{Ph}$.

Entre los compuestos con grupos monotioacetato *quelato* se pueden citar una serie de complejos octaédricos de fórmula general $[\text{Ni}(\text{SOCR})_2\text{L}_2]$,²³ donde $\text{L}=\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, 2\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}, 3\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}, 4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}$.

Robinson y colaboradores²⁴ obtuvieron el complejo $[\text{Ru}(\text{SOCMe})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en dos formas isoméricas dependiendo de las condiciones de reacción, ambos isómeros formulados con un grupo tioacetato *quelato* y otro *unidentado* por *S*.

Más recientemente¹⁴ la reacción de $[\{\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}(\mu\text{-Cl})\}_2]$ con ácidos tio-carboxílicos RCOSH , $\text{R}=\text{Me}$, CMe_3 , Ph condujo a la formación de los compuestos tio-carboxilato *quelato* $[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}(\text{SOCR})]$.

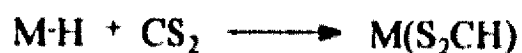
En 1993 fue informado²⁵ que el complejo dihidruro $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PPr}^t_3)_2]$ reacciona con tioacetato de potasio para formar los primeros compuestos de dihidrógeno que contienen ligantes donadores por azufre $[\text{Os}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{SOCCH}_3)(\text{PPr}^t_3)_2]$ con tioacetato *quelato* y $[\text{Os}(\text{H}_2)(\text{SOCCH}_3)_2(\text{PPr}^t_3)_2]$ con un grupo tioacetato *quelato* y otro *unidentado* por S.

1.2 COMPUESTOS TIOXANTATO DE LOS METALES DE TRANSICION

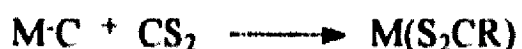
La interacción de disulfuro de carbono con complejos de los metales de transición ha sido extensamente estudiada en los últimos años²⁶. Se sabe que el CS₂ interacciona con complejos de los metales de transición coordinándose directamente al metal o experimentando una variedad de transformaciones químicas que incluyen reacciones de dimerización, ruptura e inserción.

En lo que se refiere a las *reacciones de inserción*, existen muchos casos reportados en la bibliografía, los cuales se mencionan en seguida junto con los productos generalmente obtenidos:

__ *inserción en enlaces M-H* : esta reacción da origen a la formación de complejos ditiocformato²⁷.



__ *inserción en enlaces M-C* : este tipo de reacción produce generalmente compuestos ditiocarboxilato²⁸.



__ *inserción en enlaces M-N* : la inserción en enlaces M-NR₂ produce compuestos dialquilditiocarbamato²⁹.



__ *inserción en enlaces M-P* : la inserción en enlaces M-PR₃ produce complejos fosfonioditiocarboxilato^{27,30}.



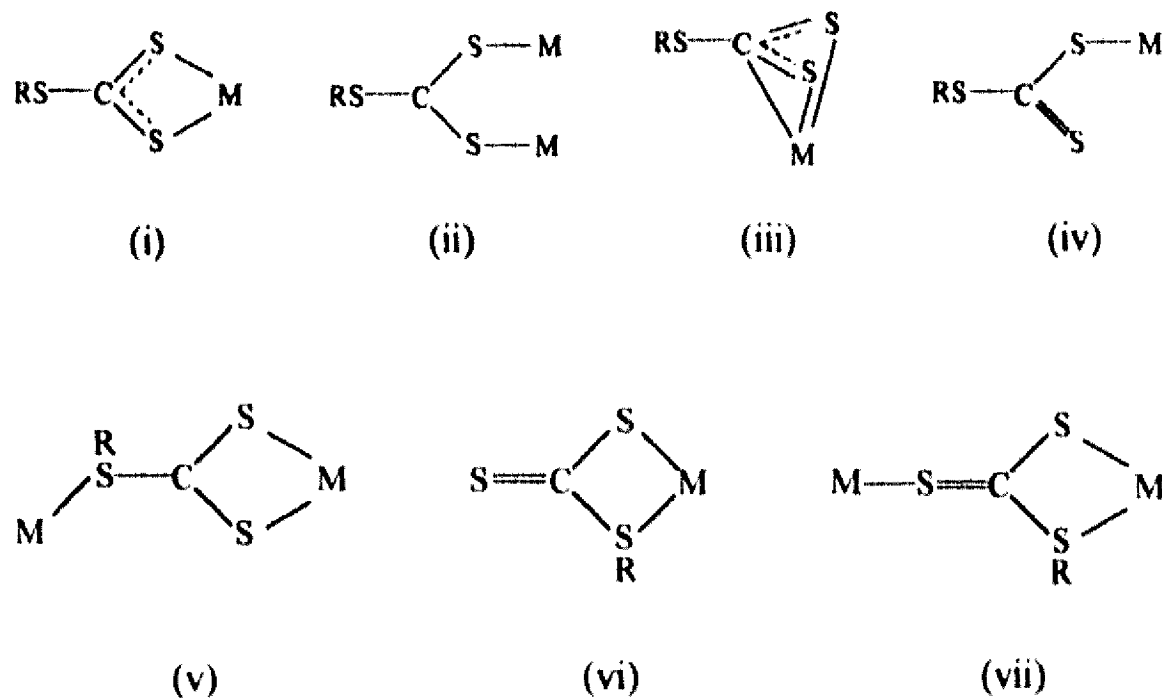
__ *inserción en enlaces M-O* : esta inserción en enlaces M-OR conduce a la formación de ligantes O-alquilditiocarbonatos³¹.



__ *inserción en enlaces M-S* : se han observado reacciones de inserción de CS_2 en enlaces $M=S^{32}$, $M(\eta^2-S_2)^{32,33}$ y $M-SR$, las cuales dan origen respectivamente a complejos tritioarbonatos (CS_3^{2-}), pertioarbonatos (CS_4^{2-}) y tioxantatos, ($RSCS_2^-$).

__ *inserción en enlaces M-Cl* : también se ha observado este tipo de inserción del CS_2 dando origen a la formación del ligante cloroditioformato. $[Au_2Cl_6]$ reacciona con CS_2 formando $[AuCl_2(\eta^2-S_2CCl)]^{34}$.

Por los resultados que en este trabajo se obtuvieron en relación a las reacciones con disulfuro de carbono, se puntualizará en los compuestos con ligantes tioxantato, $RSCS_2^-$, también conocidos como alquil- o ariltritioarbonatos. La mayoría de los complejos tioxantato de los metales de transición se preparan por medio de la reacción entre halogenuros de los metales de transición y sales tioxantato de metales alcalinos³⁵. Por otra parte, como se mencionó ya, la reacción de inserción de CS_2 en enlaces metal-tiolato, $M-SR$, ha conducido también a la formación de este tipo de complejos en varios casos^{31c,36}. En el ligante tioxantato, todos los átomos de azufre pueden actuar como donadores hacia metales. Por consecuencia, los complejos resultantes potencialmente, son:



De estos han sido observados (i), (ii), (iii), (iv) y (vii), lo cual demuestra la versatilidad de coordinación de este ligante. El tipo (i) es el modo de coordinación más frecuentemente encontrado, el tipo (vii) fue estabilizado y caracterizado en 1992 por Sellmann y colaboradores^{16e} y el tipo (vi) ha sido sugerido como un intermediario en las reacciones de inserción de CS₂ en enlaces metal-tiolato^{16c-16f} con la subsecuente formación de otros modos de coordinación.

El modo de coordinación tipo (i) es con mucho el más frecuentemente encontrado, algunos casos relativamente recientes se mencionan a continuación:

Shaver y colaboradores^{16d} en 1990, describen la síntesis de los compuestos [CpRu(PPh₃)(S₂CSR)], donde R = 1-C₃H₇, CHMe₂ y C₆H₄Me-4. La estructura de rayos-X del compuesto con R = 1-C₃H₇ confirmó la presencia del ligante tioxantato en este modo de coordinación. Estos compuestos fueron obtenidos por tratamiento de los precursores [CpRu(PPh₃)₂SR], con CS₂. En estas reacciones fueron realizadas las siguientes observaciones:

__aceleración de la velocidad de inserción con el aumento de la concentración de disulfuro de carbono,
__inhibición por la adición de PPh₃ o CO,
__formación de [CpRu(PPh₃)(CO)(SR)] en presencia de CO y
__ausencia de reacción de los compuestos tiolato-carbonílicos, [CpRu(PPh₃)(CO)(SR)], con CS₂ en las mismas condiciones en que sí reaccionan los tiolatos no carbonílicos.

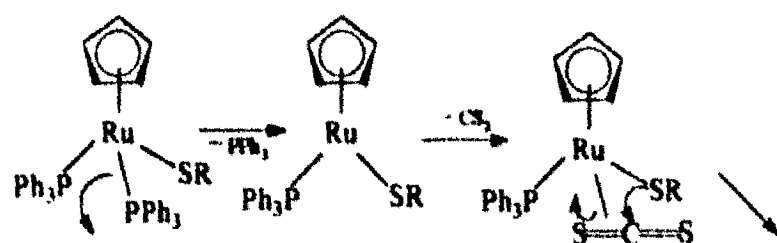
En relación al mecanismo de la reacción de inserción de CS₂ en los enlaces M-SR, los autores señalan dos extremos para la interacción inicial sobre el átomo de azufre del ligante tiolato:

- ataque por CS₂ precoordinado y
- ataque por CS₂ libre

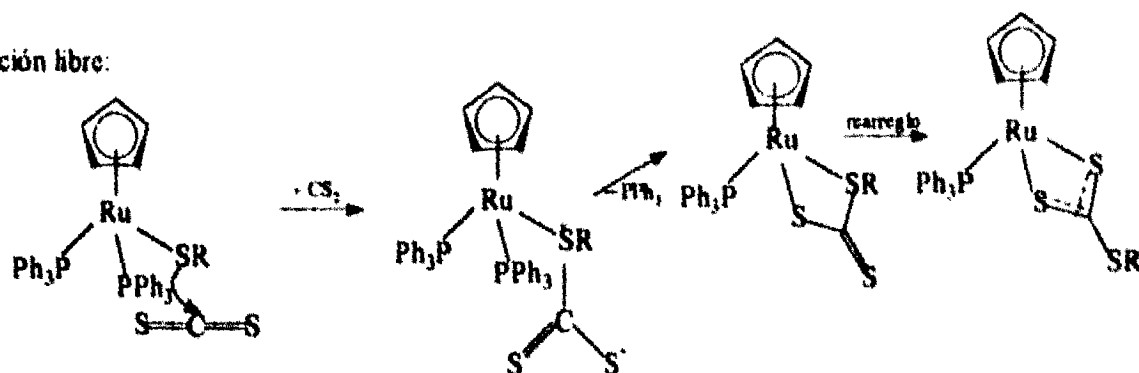
Con estos resultados, los autores argumentaron un mecanismo de inserción en el enlace Ru-SR por medio de CS₂ precoordinado con base en la fácil pérdida de un ligante PPh₃ en los complejos precursores, esto último debido en parte a la congestión estérica en la esfera de coordinación por la presencia de dos voluminosos grupos PPh₃, ya que el reemplazo de un grupo PPh₃ por un grupo

CO (un más pequeño y mejor aceptor π , lo cual disminuye la congestión estérica a la vez que dificulta la estabilización de un intermediario de 16 electrones por pérdida de PPh_3), hace que se reduzca la reactividad del sistema hacia la inserción de CS_2 . Tampoco hubo evidencias de intermediarios conteniendo ligantes tioxantato monodentados en los espectros de resonancia magnética nuclear tomados en el curso de las reacciones con CS_2 , los cuales pudieran sugerir un mecanismo de inserción libre.

Inserción por precoordinación:



Inserción libre:



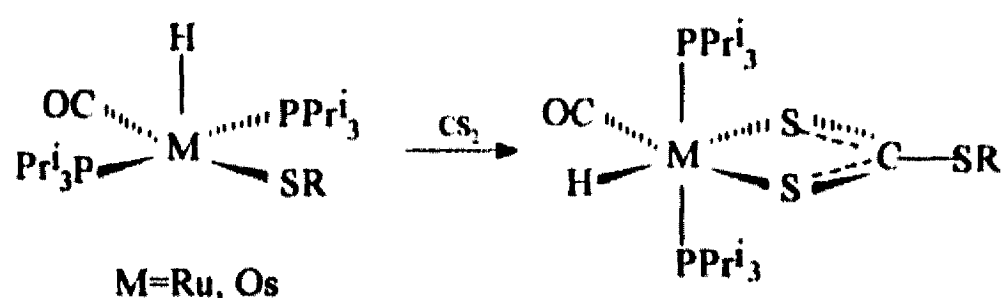
Un mecanismo de inserción por precoordinación fue también previamente fundamentado por los mismos autores^{16c}, para la inserción de CS_2 en el enlace W-SR de los compuestos $[\text{CpW}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2(\text{SR})]$ con base en observaciones similares.

Los primeros tioxantatos de osmio, *cis*- $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CSEt})_2(\text{PPh}_3)_2]$ **A**, *trans*- $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CSEt})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ **B** y *trans*- $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CSEt})_2(\text{PPh}_3)_2]$ **C**, fueron comunicados en 1991 por Chakravorty y colaboradores^{15e}. A partir de $[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y $\text{K}(\text{S}_2\text{CSEt})$ se obtuvo **A**, la oxidación de este compuesto con $\text{Ce}(\text{IV})$ produjo **B** y éste a su vez fue reducido con N_2H_4 para formar **C**. Las estructuras de rayos-X fueron determinadas para los tres compuestos y los ligantes tioxantato muestran el modo de coordinación (i) en los tres casos. El objetivo de este interesante trabajo fue analizar las preferencias geométricas de osmio (II) y osmio (III) por las configuraciones *cis* y *trans*- OsS_4P_2 respectivamente y los datos estructurales permitieron una explicación acerca

del origen de este fenómeno de discriminación isomérica por estados de oxidación del metal. En otro estudio con los mismos fines^{35d}, los autores aislaron compuestos análogos *cis* de Ru(II) y *trans* de Ru(III), para R = Et, Prⁱ y PhCH₂, y determinaron la estructura molecular del compuesto de Ru(II) con R = PhCH₂, también con los ligantes tioxantato en este modo de coordinación.

En 1993, Werner y colaboradores^{31c} informaron la obtención de los compuestos *quelato* [OsH(S₂CSR)(CO)(PPrⁱ)₂], con R = C₆H₅, C₆F₅ y del análogo de rutenio con R = C₆F₅, por medio de la reacción entre compuestos tiolato pentacoordinados y CS₂.

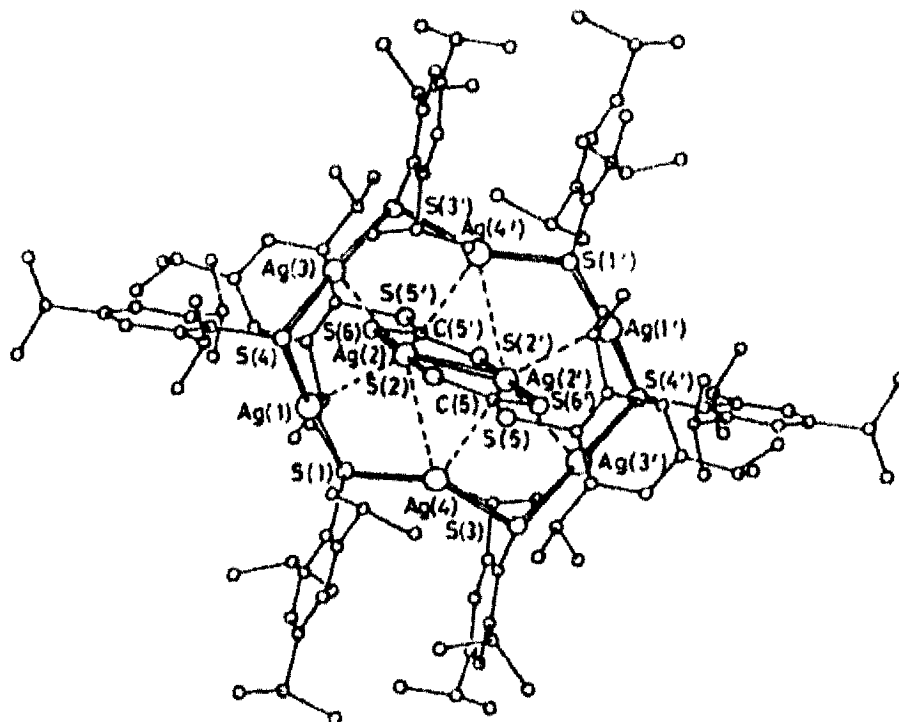
Los productos fueron caracterizados por análisis elementales y espectroscopías de infrarrojo y de RMN de ¹H, ³¹P, ¹³C y ¹⁹F.



La coordinación bidentada tipo (ii), es encontrada por ejemplo en el dímero [Fe(SEt)(S₂CSEt)₂]₂, donde la distancia de enlace metal-metal permite que dos ligantes tioxantato puedan estar enlazados a los átomos metálicos formando puentes³⁷.

Un interesante caso más reciente de este modo de coordinación, informado por el grupo de Tang^{36b}, se obtuvo mediante la reacción de CS₂ con el polímero [Ag(SC₆H₂Prⁱ_{3-2,4,6})₄•CHCl₃]_n, la cual formó el compuesto [Ag(S₂CSC₆H₂Prⁱ_{3-2,4,6})₂{Ag(SC₆H₂Prⁱ_{3-2,4,6})₆}•8CHCl₃. En esta reacción el CS₂ se insertó en una cuarta parte de los enlaces Ag-SR del compuesto de partida y la estructura del producto tiolato-tioxantato (mostrada en la siguiente página) consiste de ocho átomos de plata coplanares unidos a través de ligantes arenotiolatos y ariltritiocarbonatos o tioxantatos. Esta estructura puede visualizarse como dividida en dos partes: dos átomos de plata en la parte central que comparten los dos ligantes tioxantato puentes, tipo (ii), formados por la inserción de CS₂ en enlaces Ag-SR, la segunda parte es un anillo de doce

miembros que se encuentra rodeando la parte central y que contiene átomos de plata y de azufre (de los ligantes tiolato) alternados. La parte central tiene los dos átomos de plata y los dos agrupamientos CS_3 de los ligantes tioxantato en un plano perpendicular al plano de los ocho átomos de plata.



El modo de coordinación tipo (iii) fue informado en 1978 por Zubieta y colaboradores para $[MoO(S_2CSPr^i)_2]^{35b}$ cuyo estudio cristalográfico de rayos-X, mostró que cada molécula contiene un grupo tioxantato con el usual modo de coordinación tipo quelato (i) y el otro de estos grupos actuando como un ligante η^3-S,S',C , tipo (iii). Es notable en este compuesto que el ángulo entre la línea definida por el vector que va del átomo metálico al centroide del plano $S-S'-C$ y la normal al mismo plano es 17° , esta característica junto con la corta distancia (de enlace) $Mo-C$ (del agrupamiento CS_2 del mismo ligante), sugieren una interacción del metal con el sistema π del ligante similar a la interacción metal- $(\pi$ -alilo). También consistente con este modelo de enlace es la retención de la planaridad del grupo de átomos CS_3 , indicando que el carbono en cuestión mantiene una hibridación sp^2 y no está involucrado en una interacción directa tipo σ con el metal.

Carmona y colaboradores^{35c} en 1988 informaron otro caso donde se confirmó este tipo de coordinación, se trata del complejo $[MoO(S_2C(PMe_3)SPr^i)(S_2CSPr^i)]$, el cual fue obtenido mediante la reacción:

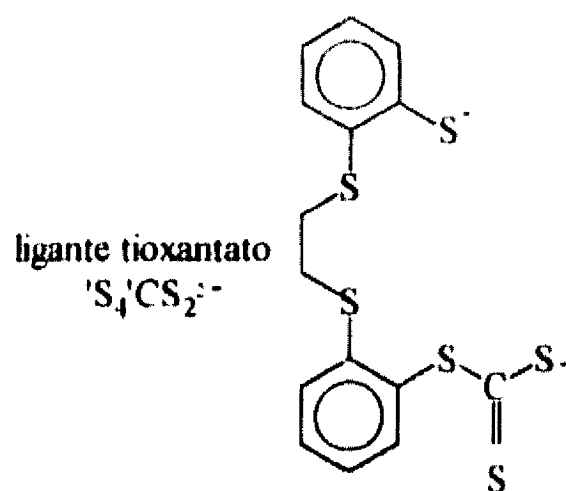


Este compuesto contiene un grupo tioxantato con enlace al metal del tipo (iii), ($\eta^3\text{-S,S',C}$) y un grupo zwitteriónico $\text{S}_2\text{C}^+(\text{PMe}_3)\text{SPri}^-$, enlazado de modo (i), ($\eta^2\text{-S,S'}$), este último formado por ataque nucleofílico de una molécula de PMe_3 sobre el átomo de carbono del grupo CS_2 de uno de los ligantes tioxantato.

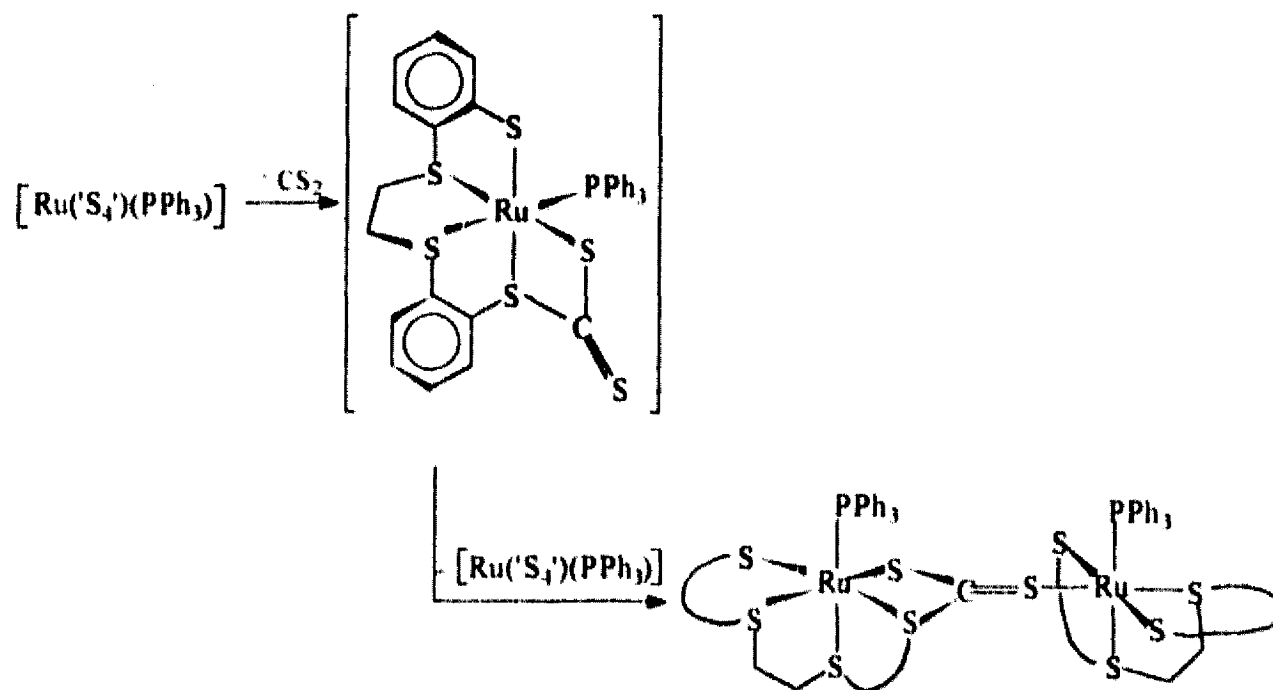
Respecto al modo de coordinación tipo (iv) o *unidentado*, uno de los primeros casos fue informado para los compuestos $[\text{CpNi}(\text{PBu}_3)(\text{SC}(\text{S})\text{SR})]^{16a}$, obtenidos mediante la reacción de CS_2 con $[\text{CpNi}(\text{PBu}_3)(\text{SR})]$ para $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ y PhCH_2 .

Este modo de coordinación se encuentra también en el compuesto $[(\text{pp}_3)\text{RhSC}(\text{S})\text{SCH}_3]$, descrito en 1993 por Stoppioni y colaboradores^{16f}, este compuesto fue obtenido al hacer reaccionar $[(\text{pp}_3)\text{Rh}(\text{SCH}_3)]$ con disulfuro de carbono. Los requerimientos estéricos del fragmento $(\text{pp}_3)\text{Rh}^+$, una especie de 16 electrones, hacen razonable el hecho de que el ligante tioxantato se coordine de modo unidentado, lo cual fue corroborado por el análisis estructural de difracción de rayos-X, el cual mostró una geometría de bipirámide trigonal, con el átomo de fósforo central del ligante pp_3 y el donador de azufre del ligante tioxantato en las posiciones axiales. Los autores se inclinan a pensar en un mecanismo de ataque del CS_2 libre sobre el átomo de azufre del ligante tiolato coordinado, esto con base en que el resultado estructural con el tioxantato monodentado, sugiere que el ligante pp_3 está firmemente enlazado al metal, lo que se opone a una precoordinación del CS_2 en el presente caso. En lo que se refiere al rearrreglo posterior que hace que el azufre sustituido no sea el que queda coordinado es muy probable que el impedimento estérico sea el factor que desfavorece dicha coordinación.

En relación al modo de coordinación tipo (vii), Sellmann y colaboradores^{16e} informaron en 1992 que la adición de CS_2 al compuesto $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{S}_4]$, produce un ligante tioxantato, esto fue concluido de los ángulos y distancias en el nuevo ligante S_4CS_2 .



el cual se encuentra formando un puente en el compuesto bimetalico obtenido, $[\{Ru(PPh_3)\}(\mu\text{-}'S_4'CS_2)\{Ru(PPh_3)(S_4')\}]$. Se propuso que el modo de coordinaci3n (vii) encontrado en este producto puede ser el resultado del ataque nucleoflico de uno de los dos 3tomos de azufre de tipo tiolato del ligante 'S₄', sobre el 3tomo de carbono del CS₂, lo cual produciria un intermediario $[Ru(PPh_3)('S_4'CS_2)]$ con una coordinaci3n tipo (vi), y que debido a que el 3tomo de azufre de tiolato es parte del ligante tetradentado 'S₄', queda restringido un rearmallo de tipo (vi) al (i) y por tanto, la coordinaci3n de otro fragmento $[Ru(PPh_3)'S_4']$ a el 3tomo de azufre del tiocarbonilo, conduce finalmente al producto obtenido.



1.3 ACTIVACION DE ENLACES C-F POR COMPLEJOS DE LOS METALES DE TRANSICION

Diversos productos fluorados constituyen un conjunto importante de materiales de alta utilidad. Además del teflón, estos productos están presentes en los refrigeradores, en muchos aerosoles, como retardantes de flama cubriendo madera, en una gama importante de medicamentos y en todos los anestésicos por inhalación. En suma, los derivados fluorados van desde la única sangre artificial con que contamos hasta las diversas e inertes piedras preciosas sintéticas. Por tanto, la síntesis y el estudio de nuevas sustancias y materiales de esta clase impulsa una corriente importante de investigación científica en todo el mundo³⁹.

Se sabe que varios complejos de los metales de transición se emplean como catalizadores en procesos industriales que involucran la modificación de hidrocarburos, tales como la hidrogenación de olefinas, la hidroformilación y la polimerización, y en este campo ha sido de fundamental importancia el estudio de la activación del enlace C-H.³⁹

En contraste, no existen todavía procesos análogos para la modificación de fluorocarburos, por lo que existe un creciente interés en la posibilidad de desarrollar catalizadores con metales de transición que contribuyan a la síntesis o a la funcionalización de compuestos fluorados. En este sentido el estudio de la activación de enlaces C-F por compuestos de los metales de transición ha aumentado considerablemente en los últimos años.⁴⁰ Precisamente el primer ciclo catalítico para la transformación de hexafluorobenceno a pentafluorobenceno por medio de un complejo soluble de rodio fue publicado a fines de 1994.⁴¹

El flúor es el elemento que forma el enlace simple más fuerte con el carbono. Esta gran fuerza del enlace C-F se manifiesta en la carencia general de reactividad asociada a los fluorocarburos, comparada con la de los hidrocarburos. La alta resistencia al ataque químico y la gran estabilidad térmica de los compuestos fluorocarbonados son lo que los hace altamente atractivos para la industria.

Como la utilización de complejos de los metales de transición ofrece un medio con el cual activar los enlaces C-F, se comenzará por mencionar la investigación acerca de la interacción de un fluorocarburo con un centro

metálico, la cual puede finalmente conducir a la ruptura de los fuertes enlaces C-F.

- **Coordinación a través de flúor, de fluorocarburos a metales de transición.**

Un aspecto importante en la activación del enlace C-F es el entendimiento de las interacciones fundamentales de los fluorocarburos con complejos metálicos. Existen varios ejemplos de interacciones agósticas C-H---M, además de la adición oxidativa C-M-H;⁴² en cambio existen muy pocos complejos bien definidos C-F---M.

El enlace agóstico C-F---M se caracteriza en general por un aumento de la distancia C-F y por una distancia F---M menor a la suma de los radios de Van der Waals de estos dos átomos.

Quizás el primer ejemplo de coordinación de un ligante fluorocarbonado a un metal de transición, a través de un átomo de flúor, es el compuesto: $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]$, donde (N_3) es el ligante $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3^-$, hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, reportado en 1979 por Marks, Ibers y colaboradores.⁴³ Sin embargo aunque los autores se percataron de una "corta" distancia Co---F-C, no la consideraron el resultado de una interacción secundaria, (como se ilustra en la página 18, estructura (a)), sino del empaquetamiento del ligante SC_6F_5^- .

Por la razón anterior, los primeros ejemplos de este tipo de coordinación, reportados formalmente como tales, son los compuestos: $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2\text{Ag}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ y $[\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, informados por el grupo de Usón⁴⁴ en 1984 y por el grupo de Richards y Torrens⁴⁵ en 1987, respectivamente. En la página 18, las estructuras (b) y (c), ilustran las interacciones agósticas encontradas por estudios de difracción de rayos-X, para estos compuestos. Es probable que los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, con $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5^-$ y $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}^-$, previamente descritos⁴⁶ y estudiados en el presente trabajo de tesis, contengan interacciones agósticas análogas a la del compuesto de rutenio.

También en 1987, Crabtree y colaboradores⁴⁷ describieron el compuesto $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2\text{L}][\text{SbF}_6]$, donde L=8-fluoroquinolina, para el cual además de la

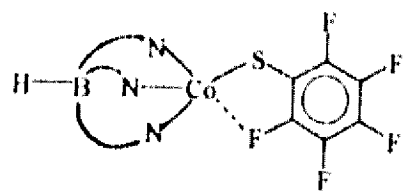
caracterización estructural por difracción de rayos-X (esquemática en la página 18, figura (d)), se proporcionó también la primera evidencia espectroscópica de esta coordinación de compuestos fluorocarbonados en disolución, la cual consiste de un significativo desplazamiento a campo alto en el espectro de RMN de ^{19}F a $\delta = -172$ ppm, respecto al espectro de la 8-fluoroquinolina libre con $\delta = -126$ ppm. Este descubrimiento proporcionó una importante herramienta espectroscópica para buscar otros ejemplos de ligantes fluorocarbonados coordinados al metal a través de flúor.

En 1991, Horton y Orpen⁴⁸ observaron interacciones intermoleculares Zr---F-C en los complejos $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{CH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_4]$ y $[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph})\text{Me})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_4]$, donde $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)$, $1/2\{\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{indenil})_2\}$. En el primero de estos compuestos, la coordinación del anión al zirconio, vía un puente Zr---F-C, fue evidenciada por el desplazamiento a alto campo del átomo de flúor en el espectro de RMN de ^{19}F ($\delta = -135.5$ ppm respecto a $\delta = -121.1$ ppm para $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4^-$ libre, en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a -30 °C). Desplazamientos similares a alto campo en los espectros de RMN de ^{19}F fueron observados para el segundo tipo de compuestos, en las figuras (e) y (f) de la página 18, se muestran las estructuras asignadas.

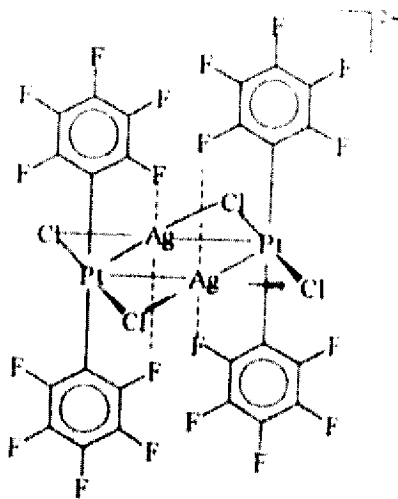
Otro ejemplo de esta interacción, reportado también en 1991, por Marks y colaboradores,⁴⁹ es el compuesto $[\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{CH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, en el cual se detectaron por difracción de rayos-X, dos interacciones agósticas Th---F-C, (figura (g)).

En 1993, Siedle y colaboradores⁵⁰ publicaron la estructura de un complejo zirconoxiborano que contiene un puente intramolecular Zr---F-C, $[\text{Cp}^*_2\text{ZrOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, figura (h). Esta interacción fue también verificada en disolución por un desplazamiento químico a campo alto para el átomo de flúor protegido en el espectro de RMN de ^{19}F ($\delta = -190.3$ ppm respecto a $\delta = -130$ ppm (promedio) para un átomo de flúor *orto* no coordinado, en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ a -88 °C).

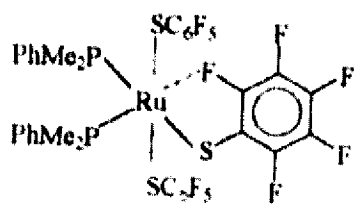
En la página siguiente se ilustra la estructura de cada uno de los compuestos mencionados, resaltándose con líneas punteadas las interacciones agósticas C-F---M.



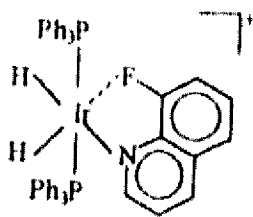
(a)



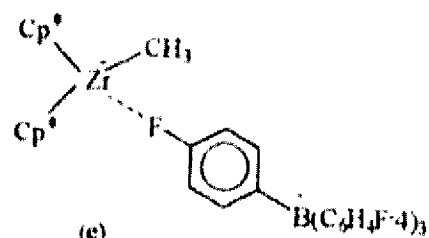
(b)



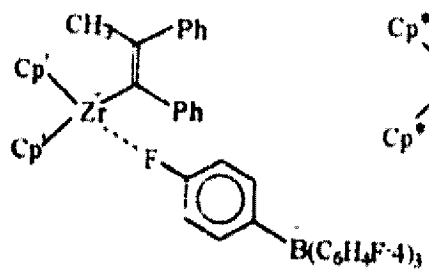
(c)



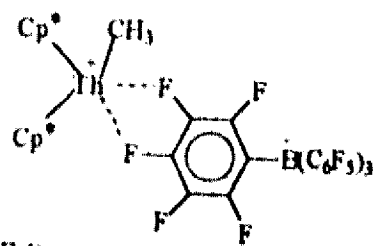
(d)



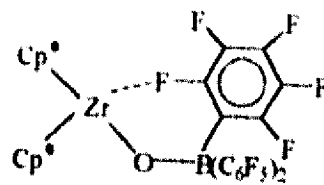
(e)



(f)



(g)



(h)

Estructuras de compuestos con enlaces agósticos C-F---M

En las reacciones de activación de los enlaces C-F por complejos de los metales de transición se distinguen algunos tipos que se mencionan a continuación:

- Desfluoración por aniones de los metales de transición.
 - Activación C-F por centros metálicos deficientes en electrones.
 - Activación C-F por centros metálicos ricos en electrones.
-
- **Desfluoración por aniones de los metales de transición.**

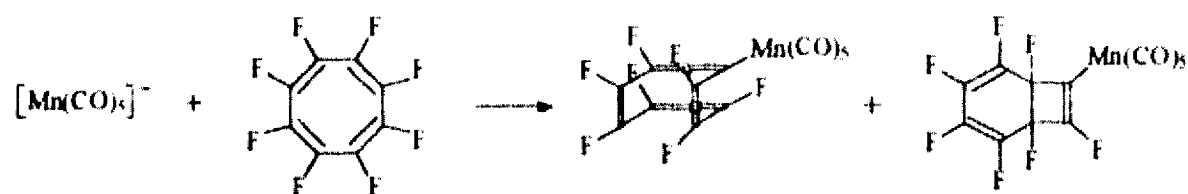
Se sabe desde hace largo tiempo que nucleófilos de los metales de transición desplazan fluoruro de arenos y alquenos altamente fluorados, para formar complejos metal-areno y metal-vinilo, respectivamente. En las estructuras de estos nuevos complejos el metal reemplaza en una forma σ a uno de los átomos de flúor unidos a carbono.⁵¹ Los compuestos polifluorados son más susceptibles a ataque nucleofílico, comparados con los correspondientes hidrocarburos, debido a que los átomos de flúor retiran densidad electrónica.⁵² Así por ejemplo, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ reacciona fácilmente con hexafluorobenceno, C_6F_6 , para formar $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$, en cambio, no reacciona con fluorobenceno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$.

Este tipo de reacción es análogo a las reacciones de sustitución aromática nucleofílica clásica encontradas en química orgánica, y por tanto, la sustitución de fluoruro en el sistema areno, por un metal rico en electrones, desactiva el anillo hacia una sustitución nucleofílica adicional.⁵³ Por otra parte, si el sistema areno contiene un sustituyente que retira electrones del anillo aromático, los nucleófilos sustituyen preferentemente la posición *para* al grupo funcional ya presente.^{51a-51d}

La reactividad de estos aniones, como nucleófilos frente a un sustrato dado, correlaciona con su potencial de reducción⁵⁴ y esta reactividad aumenta cuando ligantes carbonilo son reemplazados por ligantes más básicos tales como fosfinas o grupos ciclopentadienilo en el anión.⁵¹

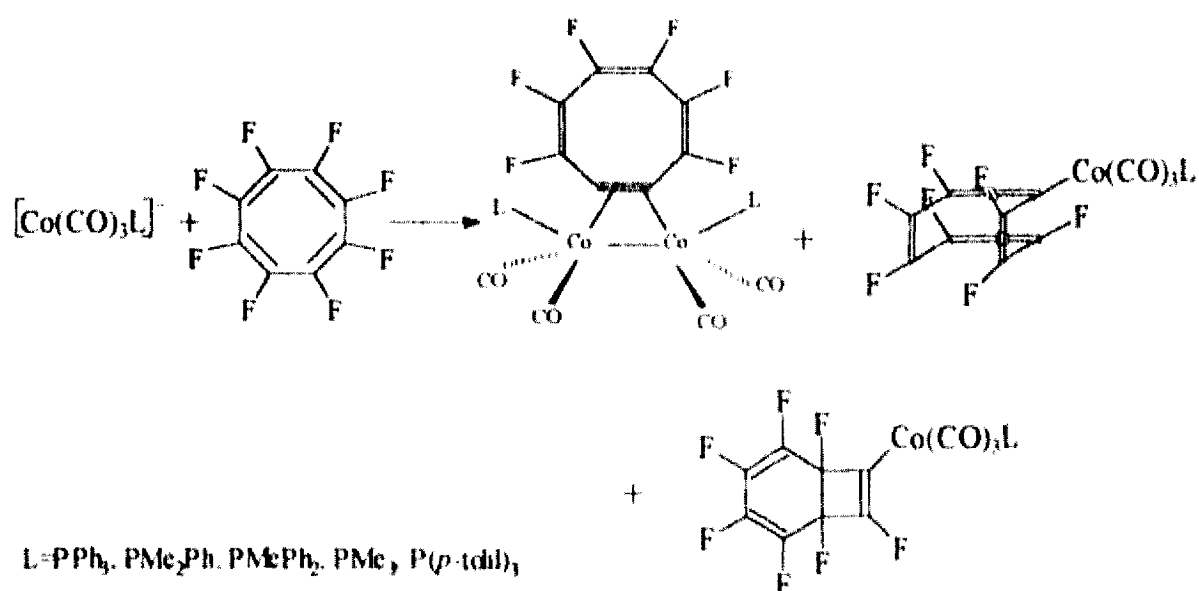
Estudios más recientes por Hughes y colaboradores⁵⁵ muestran que el octafluorociclooctatetraeno (OFCOT) reacciona con varios aniones carbonílicos metálicos para formar productos de monosustitución vía desplazamiento del ion fluoruro. Un ejemplo de estas reacciones es el tratamiento del OFCOT con $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, a temperatura ambiente en THF,

para formar dos isómeros, uno donde el ligante heptafluorado es monocíclico y otro donde es bicíclico:



Esta reacción con $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ formó solamente el producto de sustitución monocíclico. Cuando estas reacciones fueron llevadas a cabo a -78°C con aniones más nucleofílicos, $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2]^-$, ($\text{M}=\text{Fe}$, $\text{R}=\text{H}$; $\text{M}=\text{Fe}$, $\text{R}=\text{Me}$; $\text{M}=\text{Ru}$, $\text{R}=\text{H}$), se formaron exclusivamente los productos de sustitución monocíclicos, pero cuando la mezcla de reacción fue calentada a temperatura ambiente, se formaron los correspondientes compuestos bicíclicos. Además, para el caso ($\text{M}=\text{Fe}$, $\text{R}=\text{H}$), sorprendentemente, además de los productos mencionados se formó el complejo disustituido en las posiciones 1 y 5 del OFCOT, esto cuando la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente con dos equivalentes del anión metálico, la estructura de este complejo fue determinada por cristalografía de rayos-X.

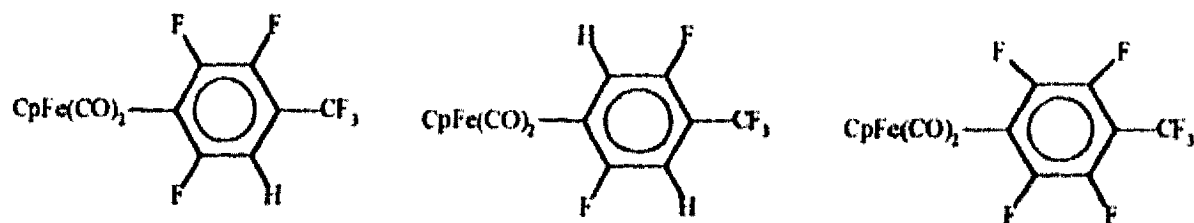
Dentro de esta clase son notables las reacciones representadas por la ecuación:



Las estructuras de cuatro de los compuestos dicobalto fueron

determinadas por estudios de difracción de rayos-X.^{55b,55c} El mecanismo de esta reacción no es claro pero se demostró que el complejo dicobalto no es producido por una reacción de desplazamiento consecutiva, puesto que el tratamiento del producto monocíclico monometálico con un segundo equivalente de $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]^-$ no produjo reacción.

En 1993, Harrison y Richmond⁶⁶ reportaron los primeros ejemplos de desfluoración reductiva de perfluorocarburos cíclicos saturados utilizando nucleófilos organometálicos $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$. Estas reacciones se llevaron a cabo con perfluorodecalina, $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$, a -78°C en THF y con perfluorometilciclohexano, $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$, a temperatura ambiente. En ambos casos se utilizó una relación molar de 6:1, anión:perfluorocarburo y se detectaron: perfluorocarburo sin reaccionar, iones fluoruro en disolución, dímero neutro del anión metálico y una mezcla de productos que contienen el fragmento orgánico aromatizado unido a $\text{CpFe}(\text{CO})_2$. Para el caso de la perfluorodecalina no se logró una caracterización espectroscópica completa debido a problemas de separación de esta mezcla. Sin embargo, para la reacción con $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$, los datos de RMN ^1H y ^{19}F , permitieron formular las siguientes estructuras para la mezcla:



Se confirmó que los átomos de hidrógeno de los dos primeros compuestos provienen del disolvente al utilizar THF deuterado. También se hicieron reaccionar otros nucleófilos de metales de transición y se observó una tendencia en la reactividad que corresponde al poder reductor del anión, los autores señalaron que esto último es consistente con la transferencia de un electrón al fluorocarburo como la primera etapa en el mecanismo de reacción.

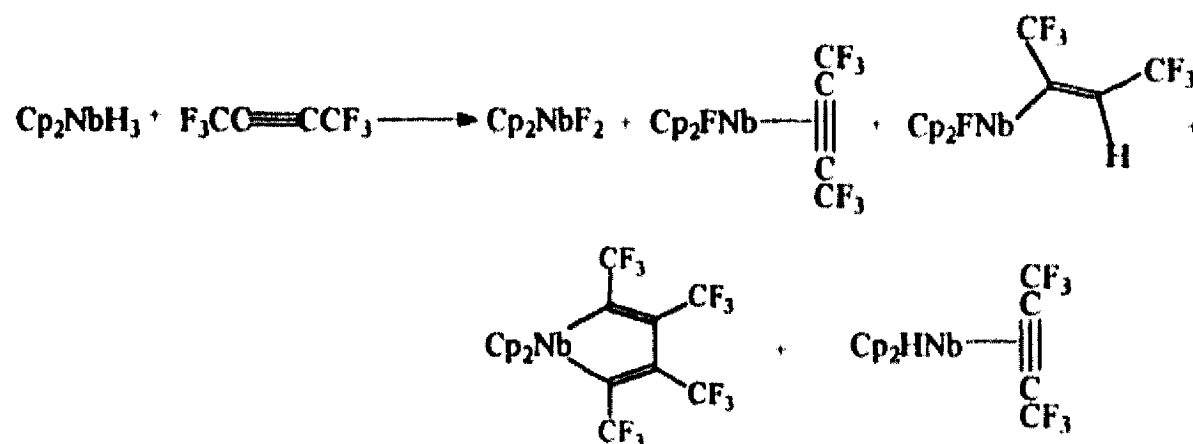
- **Activación C-F por centros metálicos deficientes en electrones.**

Esta activación por complejos metálicos deficientes en electrones (d^0f^n o d^1f^n) es relativamente poco común e incluye lantánidos y actínidos,⁵⁷⁻⁶² así como metales de transición de los grupos 3 a 5. Debido a la naturaleza

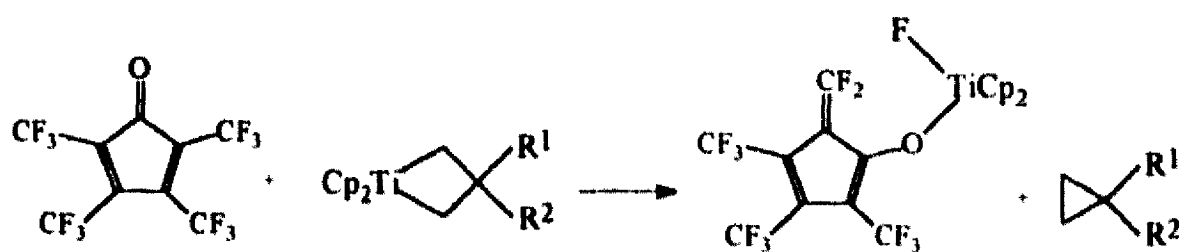
altamente electrofílica del centro metálico deficiente en electrones, la alta afinidad por el fluoruro como ligante es una característica común de estos sistemas.^{40a}

Uno de los primeros casos de activación C-F por compuestos de los metales de transición de los primeros grupos fue comunicado en 1963⁶³ y se trata de la pirólisis del compuesto $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (a 150°C y en vacío), la cual conduce a la formación de $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$ en un rendimiento del 8.5%.

Más tarde fue publicada una reacción de activación C-F por un complejo metálico d^0 del grupo 5, la cual se esquematiza en la siguiente ecuación.⁶⁴ Los productos fueron caracterizados por espectrometría de masas y espectroscopía infrarroja y de RMN y RSE:



Más recientemente,⁶⁵ se reportó la reacción esquematizada en seguida, también con un complejo d^0 de titanio, a una temperatura de -20°C ($\text{R}^1 = \text{Bu}^t$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ y $\text{R}^1 = \text{Pr}^i$, $\text{R}^2 = \text{H}$):



El compuesto fluorado de titanio fue obtenido en un rendimiento del 80 % y caracterizado por cristalografía de rayos-X.

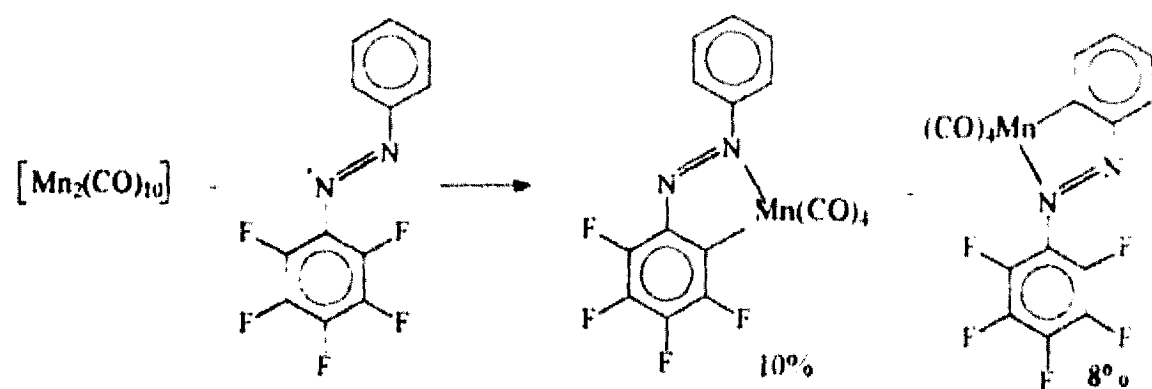
- **Activación de enlaces C-F vía complejos de los metales de transición ricos en electrones.**

La mayoría de las reacciones de activación C-F por metales de transición ocurren en centros metálicos ricos en electrones, vía un proceso de adición oxidativa. Considerándose en esta sección a los centros metálicos d^n con $n \geq 6$, como centros metálicos ricos en electrones. La ciclometalación o adición oxidativa intramolecular es común, esta reacción es frecuentemente referida como *orto*-metalación cuando un enlace aromático *orto* C-H, de un ligante coordinado, sufre una metalación intramolecular formando un anillo quelato que contiene un enlace σ metal-carbono. Una fuerza directriz importante para estas últimas reacciones es la formación de un metalacido de cinco miembros.⁶⁶ La ciclometalación resultante de una eliminación neta de fluoruro involucra una sustitución nucleofílica cuando son empleados complejos de los metales de transición ricos en electrones y por tanto desactiva el anillo aromático hacia reactividad adicional, de manera comparable con las reacciones de sustitución aromática nucleofílica clásica de química orgánica.

Uno de los primeros trabajos, realizado por Clark y colaboradores,⁶⁷ fue la reacción de $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}]$ con C_2F_4 , para formar una mezcla de los productos: *trans*- $[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)_2(\eta^1\text{-CF}=\text{CF}_2)]$, *trans*- $[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)_2(\eta^1\text{-C}(\text{CF}_2\text{H})=\text{CF}_2)]$ y *trans*- $[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)_2(\text{CO})]\text{SiF}_5$, estos productos fueron explicados por la inserción inicial de C_2F_4 en el enlace Pt-H generando un complejo tetrafluoroetilo, que por posterior eliminación de HF genera el primero de los productos. La reacción de HF con el vidrio forma entre otros, los compuestos SiF_4 y H_2O . Finalmente, la reacción de dos moléculas del primer producto con SiF_4 y H_2O genera los otros dos y HF. El tercero de estos productos fue caracterizado por difracción de rayos-X.

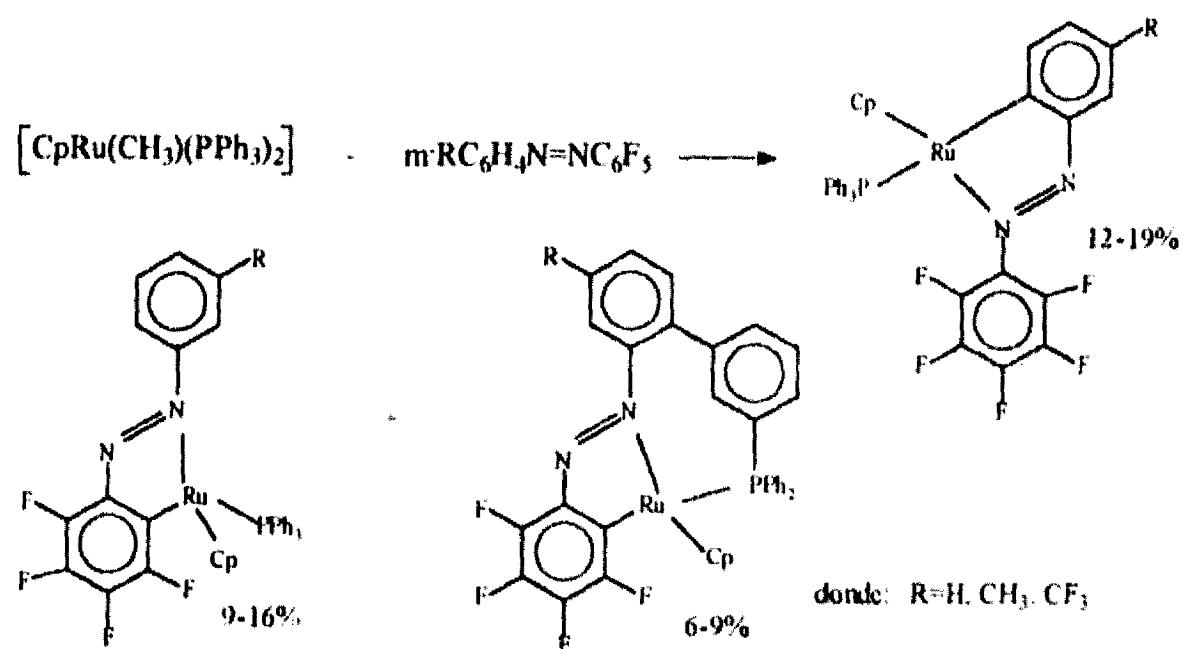
A mediados de los 70's Bruce y colaboradores⁶⁸ llevaron a cabo una serie de reacciones de activación C-F en azobencenos fluorados:

Para la reacción ilustrada en seguida, los autores postularon la



formación inicial del producto de ciclometalación C-H y $[Mn(CO)_5H]$, y subsecuente reacción con $C_6F_5N=NC_6H_5$ para formar el otro producto ciclometalado con eliminación de CO y del flúor *orto* como HF.

Otra de las reacciones informadas por estos autores fue:



donde el producto mayoritario resulta de la metalación del anillo no fluorado pero los otros dos son resultantes de la activación C-F o metalación del anillo C_6F_5 . Un posible mecanismo involucra la adición oxidativa del enlace C-F al centro de rutenio, seguida por eliminación reductiva de CH_3F .

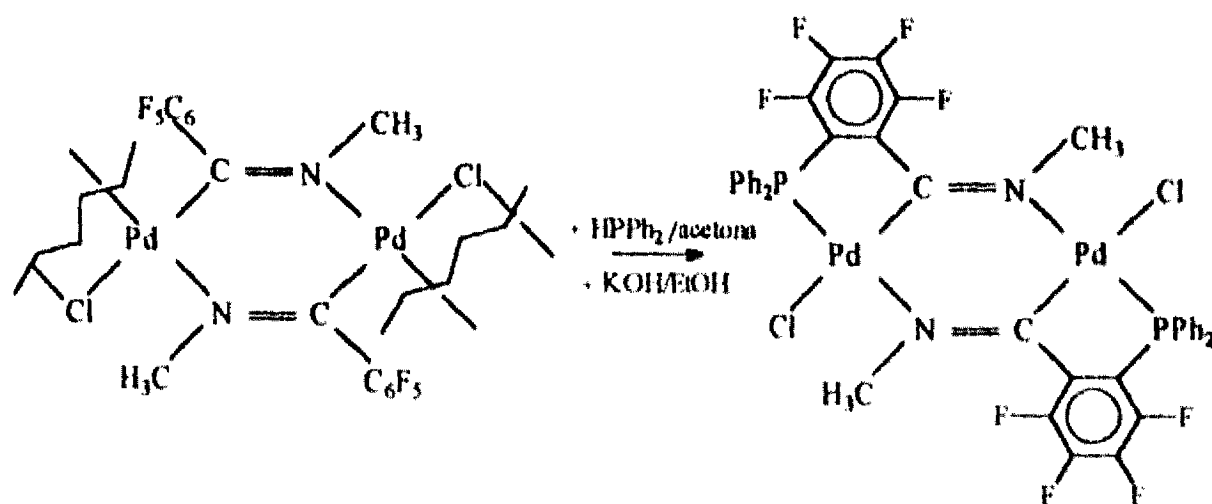
El compuesto $[\text{CpRu}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ reacciona de manera análoga con $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{F}_5$ formando un producto en el cual la *orto*-metalación de un anillo C_6F_5 ocurre con unión adicional del ligante ciclopentadienilo al carbono *orto* de un grupo fenilo de la fosfina coordinada.

Adicionalmente $[\text{CpRu}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ reacciona con $3,5\text{-(MeOCO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{F}_5$ formando un solo producto, aislable en un rendimiento del 21%, que es el resultado de la metalación del anillo C_6F_5 y de la pérdida de una fosfina y del ligante metilo. La ausencia de activación C-H fue atribuida a razones de impedimento estérico de los sustituyentes MeOCO.

En 1977, Fahey y Mahan⁶⁹ informaron que el compuesto de Ni(0), $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{COD})]$, reacciona con C_6F_6 a 30-35 °C a lo largo de un período de días formando el producto de adición oxidativa, $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)\text{F}]$, en un rendimiento del 7%.

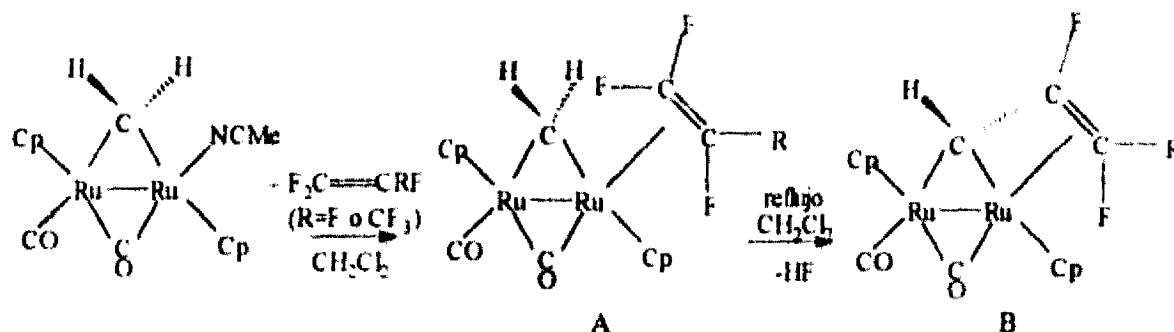
En 1985, Usón y colaboradores⁷⁰ reportaron una reacción de activación nucleofílica C-F sobre un ligante coordinado a Pd. Esta reacción es llevada a cabo por la adición de HPPH_2 y KOH en acetona al polímero con cloros puentes, $\text{cis-}[\{\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{F}_5)=\text{N}(\text{CH}_3)]_2\}_n]$.

El producto, obtenido en un 45%, muestra cuatro señales en el espectro de RMN de ^{19}F y fue adicionalmente caracterizado por difracción de rayos-X. Esta reacción involucra la ruptura de los puentes de cloro y la formación de un enlace C-P a expensas de un fuerte enlace C-F. Indudablemente, la generación del anillo quelato C,P es posible vía un desplazamiento nucleofílico interno de un átomo de flúor *orto* por la fosfina coordinada después de agregar OH. El



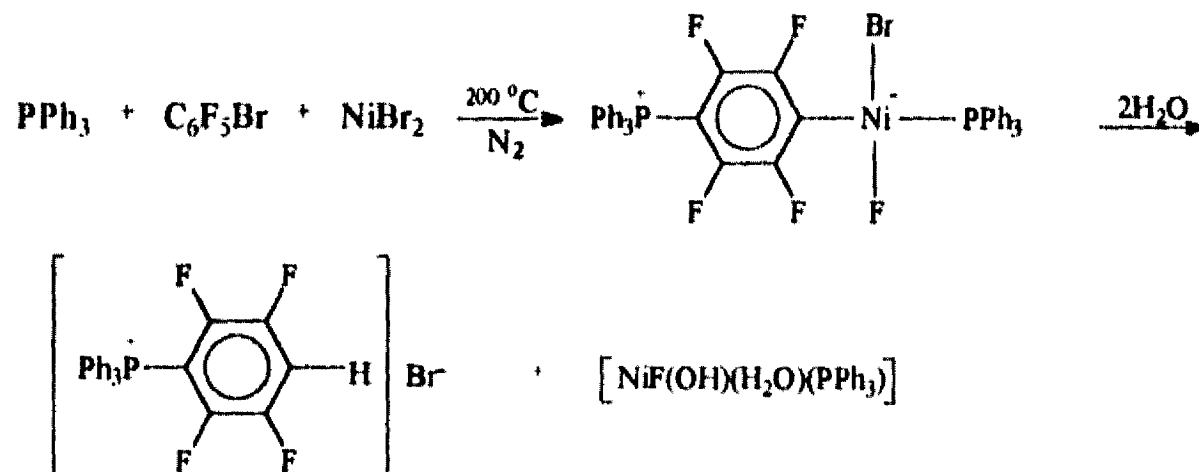
metal actúa en este caso para dirigir *orto* el proceso de sustitución por Ph_2P , ya que el ataque nucleofílico sobre $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ ocurre muy preferentemente en la posición *para* o en la posición *meta* del anillo aromático,⁷¹ dependiendo del efecto electrónico de X.

Un interesante caso de activación intramolecular C-F, informado en 1989 por Knox y colaboradores,⁷² es ilustrado en la siguiente ecuación:



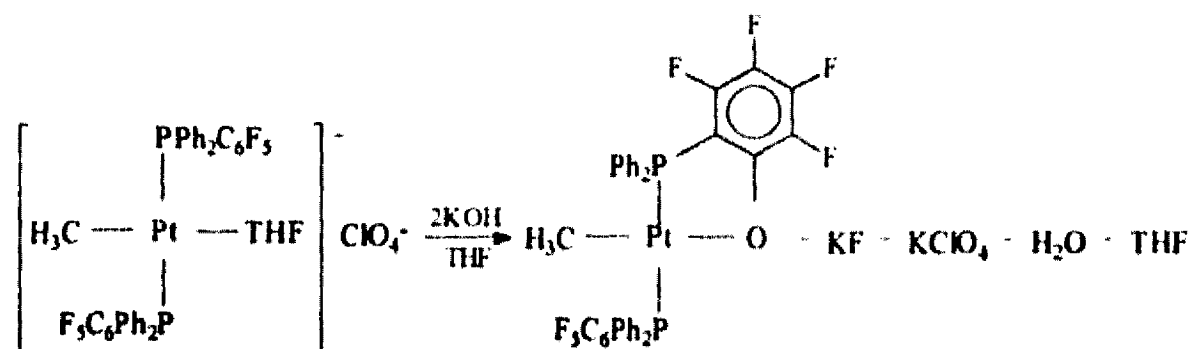
Los estudios cristalográficos de rayos-X del compuesto A, para $\text{R}=\text{CF}_3$, proporcionan evidencia de una débil interacción intramolecular $\text{H}\cdots\text{F}$, lo que fundamenta la subsecuente ruptura C-F por eliminación de HF. La estructura del compuesto B para $\text{R}=\text{F}$ fue también confirmada por difracción de rayos-X.

Roundhill y colaboradores⁷³ en 1989 encontraron una inesperada activación C-F que se ilustra en la siguiente ecuación:



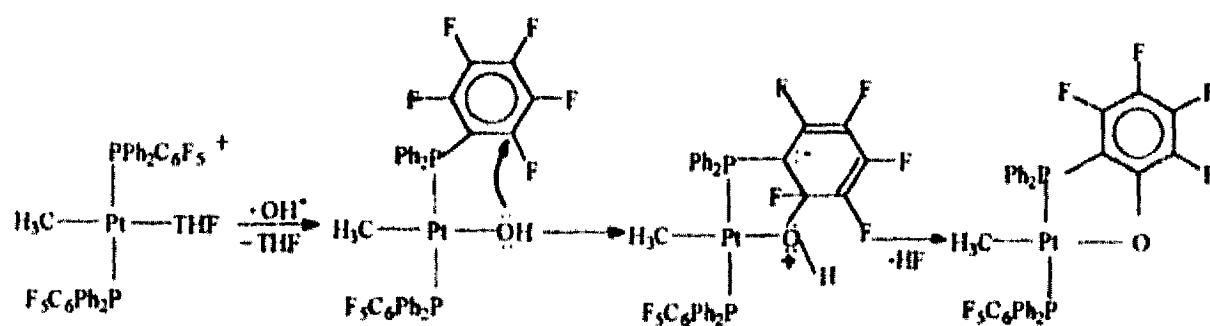
El compuesto con enlace níquel-carbono en la posición 4 del anillo fluorado, fue postulado por los autores para explicar esta reacción, ya que el ataque directo de H_2O sobre $[\text{Ph}_3(\text{C}_6\text{F}_5)\text{P}]\text{Br}$ daría $[\text{Ph}_3(\text{C}_6\text{F}_4\text{OH})\text{P}]\text{Br}$.

Los mismos autores^{73b,74} reportaron varias reacciones de ciclometalación que involucran una activación intramolecular C-F en un centro metálico de platino(II) a temperatura ambiente:

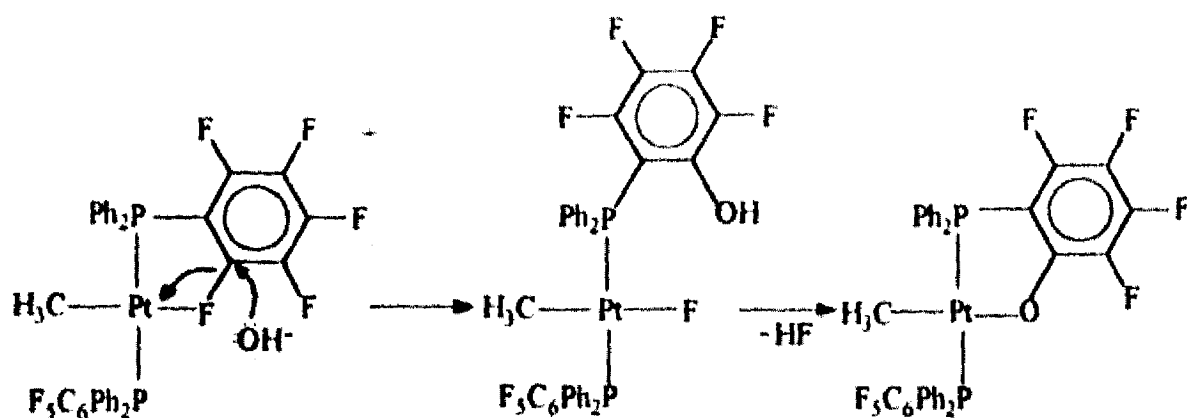


El compuesto oxoplatinacilo fue caracterizado por difracción de rayos-X y espectroscopía de RMN de ^1H , ^{19}F , y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Esta reacción es claramente promovida por el metal, ya que no hay reacción entre $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{F}_5$ libre y KOH . Los autores sugieren dos posibles mecanismos para la formación del oxoplatinacilo, ambos involucran ataque nucleofílico por OH^- al carbono *orto* del anillo pentafluorofenílico:

El primer camino involucra la coordinación del grupo OH^- al metal en lugar de THF , lo cual lo coloca cerca del flúor *orto* de la fosfina coordinada. Subsecuente ataque nucleofílico intramolecular por un par solitario del OH^- coordinado sobre el átomo de carbono *orto* electrofílico, conduce a la sustitución del fluoruro, con pérdida de HF y la consecuente formación del producto.



El segundo mecanismo involucra una interacción enlazante entre el centro metálico de platino y un flúor *orto*, es decir, un enlace agóstico $\text{Pt} \cdots \text{F}-\text{C}$. Esta coordinación debilitaría el correspondiente enlace $\text{C}-\text{F}$ aromático, haciéndolo más susceptible a ataque nucleofílico por el ion OH^- , la sustitución rompería el enlace $\text{C}-\text{F}$ quedando formado un enlace $\text{Pt}-\text{F}$, subsecuente ciclización y pérdida de HF conducirían al producto.

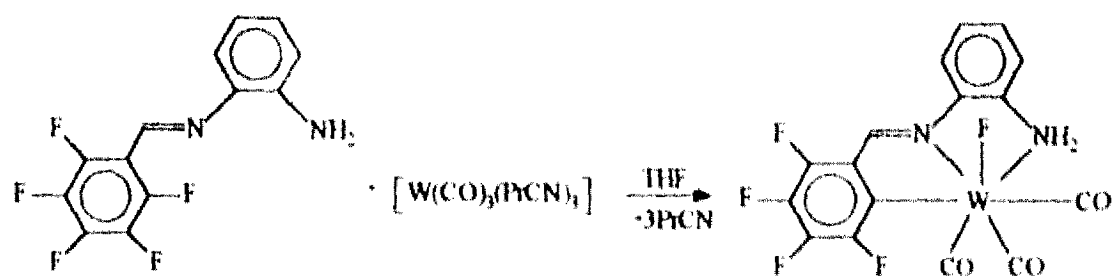


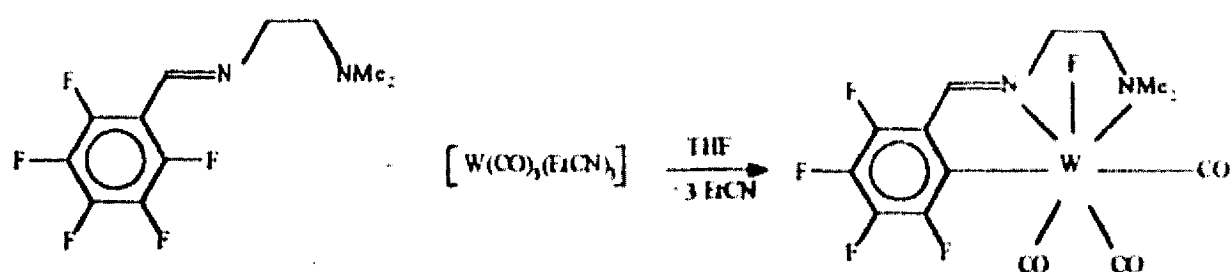
De manera similar, la adición de NaOMe a *trans*-[Pt(CH₃)(THF)(PPh₂C₆F₅)₂]ClO₄ conduce a la sustitución de todos los flúores *orto* y a la coordinación de un ion MeO⁻ al centro metálico, es decir, a la formación de *trans*-[Pt(CH₃)(OMe)(PPh₂C₆F₃(OMe)_{2-2,6})₂].

La naturaleza intramolecular de esta reacción es evidenciada por el hecho de que sólo los flúores *orto* son sustituidos por metóxido.

A diferencia de las dos reacciones anteriores, la reacción con NaNH₂ formó el amidoplatinacilo con adicional sustitución del flúor *para* en el otro pentafluorofenilo, es decir, *trans*-[Pt(CH₃)(2-NHC₆F₄PPh₂)(PPh₂C₆F₄NH₂-4)]. Debido a que la reacción de PPh₂(C₆F₅) libre con NaNH₂ también forma el producto *para*-sustituido PPh₂C₆F₄NH₂-4, probablemente la sustitución *para* no es inducida por el metal. Sin embargo, la formación del amidoplatinacilo demuestra que la reacción de ciclometalación es más rápida que la reacción de sustitución *para*. Además, la desactivación del anillo *orto*-sustituido impide la sustitución *para* sobre el mismo anillo.

Richmond y colaboradores^{75,76} en 1987 y 1990 reportaron las reacciones de adición oxidativa ilustradas en las próximas ecuaciones:





Estas reacciones, llevadas a cabo a temperatura ambiente y con buenos rendimientos, involucran activación intramolecular C-F 'quelato-asistida' y proporcionan los primeros ejemplos bien definidos de inserción neta de un metal de transición en un enlace aromático C-F de un ligante coordinado al metal.

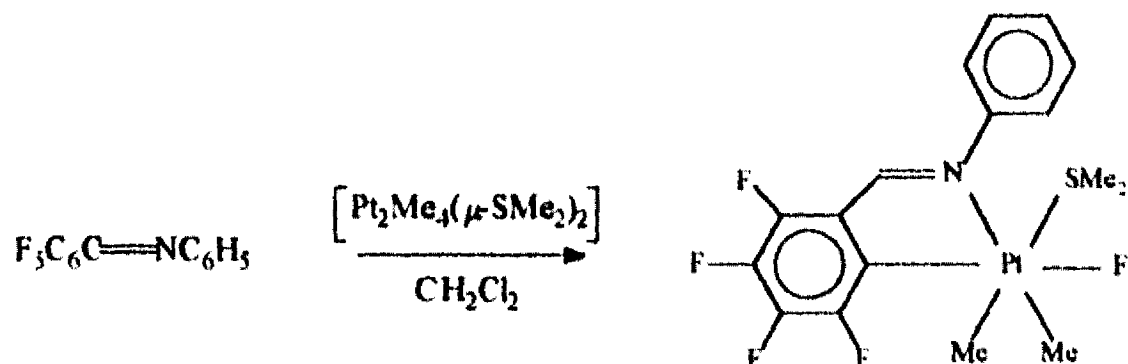
Los dos productos obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas y cristalográficas. La geometría de ambas estructuras heptacoordinadas es aproximadamente un octaedro coronado con el carbono del anillo fluorado como el átomo coronante.

La habilidad de este tipo de sistemas para exhibir fáciles procesos de adición oxidativa C-F ha sido atribuida al diseño del ligante ya que su naturaleza quelatante es crucial porque reduce la barrera entrópica para la reacción al colocar el enlace C-F cerca del centro metálico de W(0). Es importante mencionar que no se presentó evidencia de activación C-F bimolecular al interaccionar C_6F_6 con $[W(CO)_3(PrCN)_3]$. Además la extensa conjugación impartida por el grupo imina en el metalacilo resultante parece ser también importante⁷⁷ para promover esta activación C-F.

En este tipo de reacciones, los mismos autores han observado que anillos aromáticos mono y difluoro-sustituídos sufren adición oxidativa de un enlace C-F en complejos de W(0)⁷⁸. Sin embargo, con el aumento de la fluoración sobre el anillo aromático que experimenta la ciclometalación, aumenta la velocidad de la adición oxidativa C-F, de manera similar a otros procesos de sustitución aromática nucleofílica.

Estos investigadores extendieron exitosamente estas reacciones⁷⁹ para $[Mo(CO)_3(THF)_3]$ con el primero de los dos ligantes imina mencionados arriba y estudiaron también las reacciones de $C_6F_5C=NC_6H_4(NMe_2)-2$, $(C_6H_3F_2-2,6)C=NCH_2CH_2NMe_2$ y $C_6F_5C=NCH_2CH_2NMe_2$ con el complejo $[Ni(COD)_2]$, el cual pierde las dos moléculas de COD y queda coordinado sólo al ligante quelato a través de los dos átomos de nitrógeno con un enlace C-F *orto* adicionado oxidativamente.

Puddephatt y colaboradores⁸⁰ trabajaron con reacciones relacionadas e informaron que la reacción de $C_6F_5C=NCH_2CH_2NMe_2$ con $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$ produce compuestos monoméricos hexacoordinados de platino(IV) que contienen dos metilos y el ligante quelato con un enlace C-F *orto* adicionado oxidativamente. La adición oxidativa ocurre también cuando el ligante imina tiene un solo átomo donador de nitrógeno como lo ilustra la siguiente ecuación:



Estudios adicionales por Crespo y colaboradores⁸¹ mostraron que este dímero de platino activa selectivamente un enlace C-F en lugar de un enlace más débil C-H, C-Cl o C-Br en el ligante $C_6F_5C=NCH_2(C_6H_4X-2)$ con $X=H, Cl$ y Br .

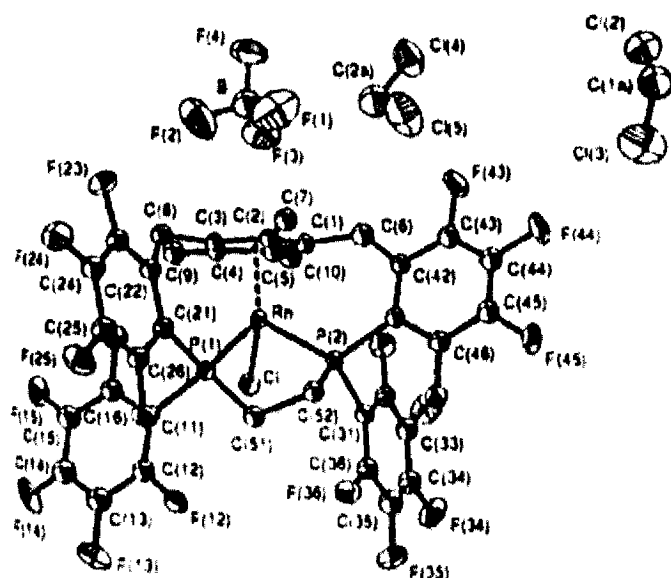
Perutz y colaboradores⁸² estudiaron la reacción fotoquímica de $[(C_5R_5)Rh(PMe_3)(C_2H_4)]$, (para $R=H$ y CH_3), con C_6F_6 , obteniendo $[(C_5R_5)Rh(PMe_3)(\eta^2-C_6F_6)]$. La estructura del compuesto con $R=H$ fue elucidada en disolución a través de espectroscopía de RMN y confirmada por cristalografía de rayos-X. La fotólisis prolongada del compuesto con $R=CH_3$ conduce a $[(C_5Me_5)Rh(PMe_3)(C_6F_5)F]$ como producto mayoritario (65%). También se determinó que la fotólisis del complejo areno η^2 -coordinado con $R=CH_3$, conduce al producto de adición oxidativa, lo que demuestra que el compuesto η^2 -coordinado es un intermediario en la formación del producto de activación C-F. El producto de adición oxidativa sólo fue obtenido para el sistema más básico ($R=CH_3$).

En 1991, Milstein y colaboradores⁸³ reportaron que la termólisis de $[(CH_3)Ir(PEt_3)_3]$ en C_6F_6 a $60^\circ C$ forma $[Ir(PEt_3)_2(PEt_2F)(C_6F_5)]$ con eliminación de CH_4 y C_2H_4 . El complejo resultante fue caracterizado cristalográficamente. Bajo las mismas condiciones C_6H_5F y 1,2,3- $C_6H_3F_3$ no experimentan activación C-F, a pesar de tener enlaces C-F más débiles que

C_6F_6 , los autores consideran factible un mecanismo que involucra la transferencia de un electrón al C_6F_6 , un mejor aceptor electrónico.

Rüeger y colaboradores⁸⁴ en 1992 reportaron que *trans*-[PtH₂(PCy₃)₂] reacciona fácilmente con pentafluorobenzonitrilo para formar *trans*-[PtH(PCy₃)₂(C₆F₄CN-4)], *trans*-[PtH(PCy₃)₂F] y 4-HC₆F₄CN. Los autores propusieron un mecanismo que involucra una transferencia electrónica inicial desde *trans*-[PtH₂(PCy₃)₂] a C₆F₅CN, con base en que las reacciones con otros nitrilos fluoroaromáticos presentaron velocidades relativas de reacción de activación C-F que están en relación con sus afinidades electrónicas, de manera similar al mecanismo postulado por Milstein y colaboradores⁸³ en el trabajo anteriormente citado.

Recientemente Saunders G.C. y colaboradores⁸⁵ informaron que la reacción entre [Cp*RhCl(μ-Cl)]₂ y ((C₆F₅)₂PCH₂)₂ conduce a la ruptura de dos enlaces C-F y dos enlaces C-H para formar el complejo [η⁵-C₅Me₃[CH₂C₆F₄P(C₆F₅)CH₂]₂-1,3}RhCl]⁺Cl⁻. Esta activación de enlaces C-F *orto* fue verificada por difracción de rayos-X de monocristal para el análogo compuesto con el anión BF₄⁻ (obtenido por la correspondiente reacción de metátesis).

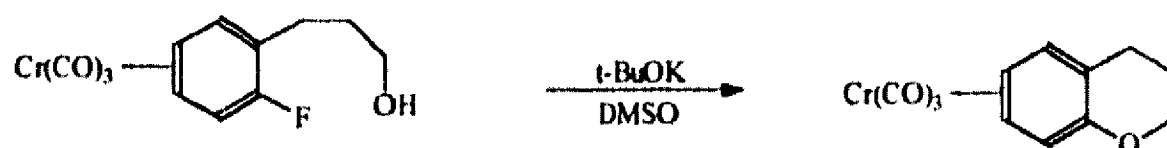


Los espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹⁹F de los dos compuestos, son consistentes con la estructura encontrada por el estudio de difracción. Además el espectro de RMN de ¹⁹F del primer compuesto a 214 °K presenta nueve multipletes en cambio a 333 °K sólo presenta siete, lo cual es indicativo de una

rotación restringida en torno a los enlaces P-C₆F₅. Aunque se considera probable la producción de HF, los autores no tienen evidencias de su formación. Consideran que el rodio puede actuar como soporte manteniendo cercanos los enlaces C-H y C-F, y sugieren que puede entonces ocurrir un proceso de transferencia electrónica entre el anillo Cp* y el anillo C₆F₅, aceptor de electrones (en analogía con el propuesto por Milstein⁸³) con subsecuente formación de enlaces H-F y C-C.

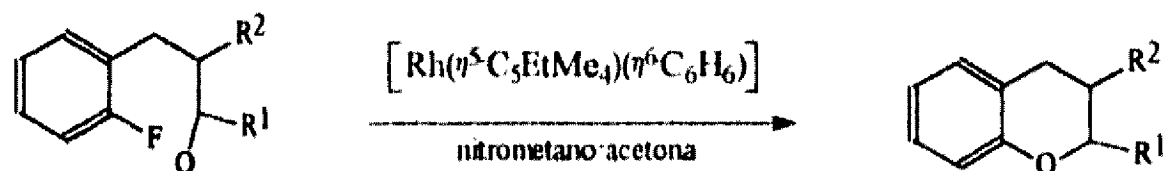
- En seguida se mencionan algunas reacciones adicionales de ligantes coordinados que involucran ruptura C-F:

Los arenos monofluorados son normalmente inertes a el ataque nucleofílico, sin embargo, Houghton y colaboradores⁸⁶ informaron la siguiente reacción de sustitución nucleofílica intramolecular a temperatura ambiente, en un rendimiento del 75 %.



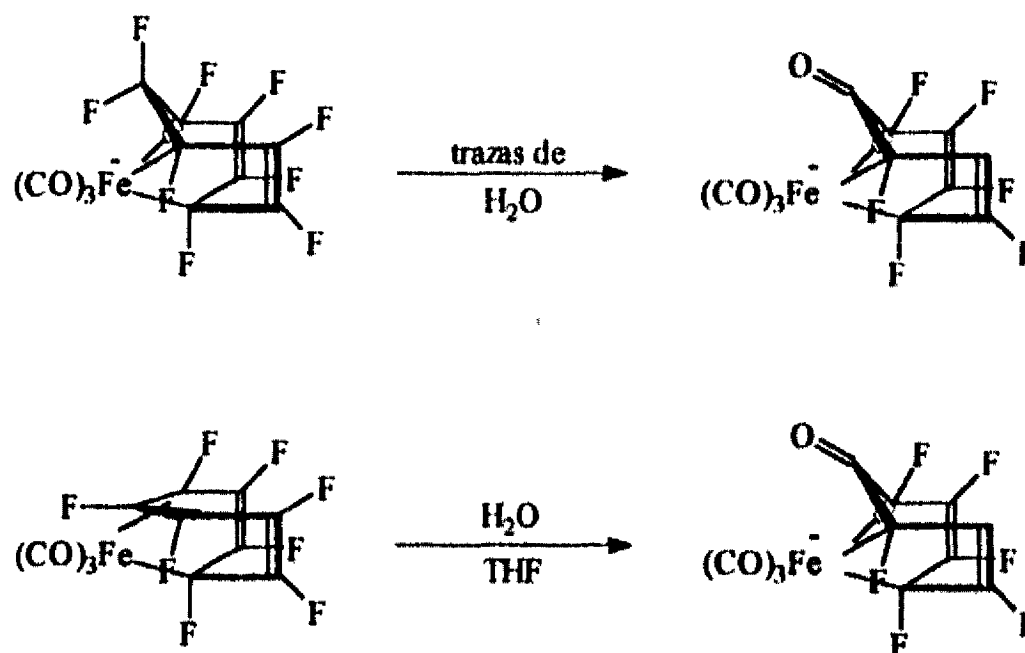
Subsecuente oxidación con I₂ produce el cromano en rendimiento cuantitativo. Es interesante que el tratamiento del fluoroalcohol no coordinado con *t*-BuOK en DMSO durante 100 horas a temperatura ambiente sólo forma una disolución del correspondiente fluoroalcóxido.

También se reportaron las reacciones de sustitución nucleofílica intramolecular en 3-(2-fluorofenil)propanoles, catalizadas por complejos metálicos de rodio: (R¹=H, R²=H; R¹=Me, R²=H; R¹=H, R²=CH₂OH; R¹=H, R²=CH₂C₆H₄F-2).

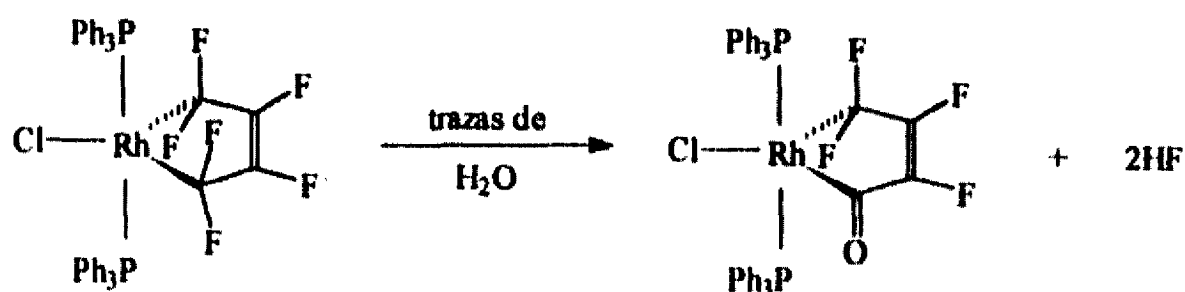


Los autores propusieron desplazamiento del benceno coordinado y coordinación η^6 -areno del alcohol, seguida de ciclización para formar el complejo cromano y posterior liberación del producto para regenerar el catalizador.

En 1987, Hughes y colaboradores⁸⁷ informaron las siguientes reacciones de hidrólisis. La segunda de estas reacciones también se lleva a cabo utilizando como reactivo KOH en DMSO.



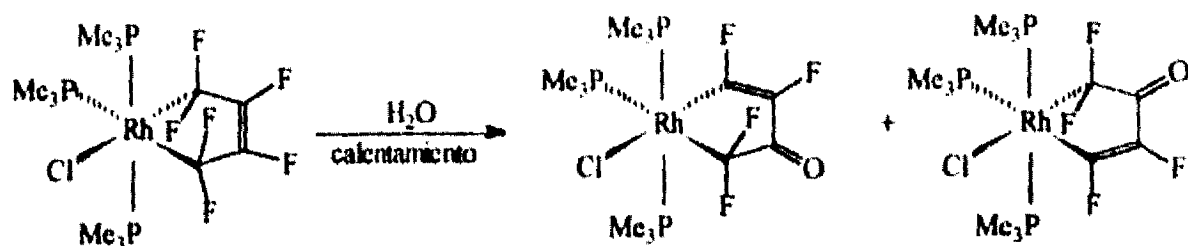
Más recientemente este grupo de investigadores⁸⁸ examinó otra reacción de hidrólisis, llevada a cabo a temperatura ambiente.



El producto fue caracterizado por RMN multinuclear y difracción de rayos-X.

En contraste al complejo pentacoordinado anterior que experimenta la hidrólisis de un grupo $\alpha-CF_2$, el complejo hexacoordinado mostrado abajo es muy estable y no reacciona con H_2O a temperatura ambiente, sin embargo,

cuando se calienta sufre la hidrólisis de un grupo β -CF formando una mezcla de isómeros:



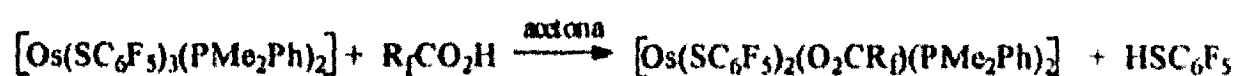
La aumentada susceptibilidad hacia la hidrólisis, del complejo pentacoordinado, coordinativamente insaturado, puede ser explicada proponiendo que el centro metálico actúa como ácido de Lewis interno en una α -eliminación de fluoruro, lo cual activa el ataque nucleofílico del H_2O en el carbono α electrofílico, en cambio el compuesto de rodio coordinativamente saturado no puede participar en el camino antes mencionado de hidrólisis α , por tanto, los autores proponen que la β -hidrólisis del compuesto hexacoordinado procede por ataque del H_2O en el carbono β acompañado de migración del doble enlace y desplazamiento de ion fluoruro α , con subsecuente formación de dos moléculas de HF.

Capítulo 2

RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 REACCIONES DEL COMPUESTO $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ FRENTE A ACIDOS CARBOXILICOS FLUORADOS.

El compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ reacciona con los ácidos carboxílicos $\text{R}_f\text{CO}_2\text{H}$, ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-3}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-2}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-3}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$, CH_3 o CF_3), a temperatura ambiente para formar los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CR}_f)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, según la siguiente ecuación:



Como puede observarse, las reacciones proceden mediante la sustitución de un grupo tiolato del compuesto de partida por un grupo carboxilato R_fCO_2^- .

Todos los derivados carboxilatos obtenidos son aislados como sólidos cristalinos rojos estables al aire. Los rendimientos varían entre el 86 y el 99 %.

La caracterización se llevó a cabo mediante la determinación de puntos de fusión, análisis elemental, momentos magnéticos, medición de pesos moleculares por espectrometría de masas-FAB y espectroscopía infrarroja.

La tabla 1 muestra los rendimientos particulares así como los puntos de fusión.

Tabla 1 Rendimientos y puntos de fusión.

Compuesto y número asignado	Color	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>1</u>	rojo	86	194-198 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>2</u>	rojo	89	224-228 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>3</u>	rojo	94	217-221 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>4</u>	rojo	90	225-229 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>5</u>	rojo	96	197-201
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{F}-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>6</u>	rojo	98	219-223 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{F}-4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>7</u>	rojo	99	225-229 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>8</u>	rojo	97	185-189 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ <u>9</u>	rojo	86	174-178 d

d: descomposición

Los resultados de análisis elemental de carbono, hidrógeno y azufre, contenidos en la tabla 2, concuerdan con la formulación indicada. En esta tabla puede observarse también que los valores de μ_{eff} se encuentran en el intervalo esperado para especies paramagnéticas de osmio(III).⁵⁹

Tabla 2 Momentos magnéticos y análisis elemental exp.(teor.).

Compuesto #	μ_{eff} (MB)	% C	% H	% S
<u>1</u>	1.90	39.0 (39.1)	2.1 (2.1)	6.0 (6.0)
<u>2</u>	1.90	40.4 (41.0)	2.5 (2.5)	6.2 (6.1)
<u>3</u>	1.95	41.6 (41.0)	2.5 (2.5)	6.6 (6.1)
<u>4</u>	1.94	40.7 (41.0)	2.2 (2.5)	6.2 (6.1)
<u>5</u>	1.86	41.7 (41.9)	2.6 (2.6)	6.4 (6.4)
<u>6</u>	1.86	41.6 (41.9)	2.6 (2.6)	6.7 (6.4)
<u>7</u>	1.95	41.8 (41.9)	2.6 (2.6)	6.5 (6.4)
<u>8</u>	1.98	39.1 (39.0)	2.6 (2.7)	6.8 (6.9)
<u>9</u>	1.85	36.1 (36.9)	2.4 (2.3)	6.4 (6.6)

Los espectros de infrarrojo revelan, en todos los casos, la presencia de los ligantes tiolato y fosfina, como se indica con detalle en el apéndice A.1 (página 127). La espectroscopia infrarroja es también una herramienta utilizada para diferenciar el modo de coordinación de los ligantes carboxilato. Esta diferenciación entre los modos *unidentado* y *bidentado* es posible observando el valor de la diferencia entre las frecuencias de absorción de estiramiento *asimétrica* y *simétrica* del grupo carboxilato,^{1,66} (página. 127). En los

espectros de los complejos **2** a **8**, el valor de $\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{asim}}$ se encuentra alrededor de 1506 cm^{-1} , mientras que el correspondiente valor de $\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{sim}}$ aparece entre 1412 y 1446 cm^{-1} . Desafortunadamente estas bandas de absorción aparecen en la misma región de las vibraciones de estiramiento C-F, por lo que su presencia es inferida de la resultante intensificación de estas señales. De este modo, el valor de $\Delta\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{asim-sim}}$ se encuentra en el intervalo de 62 a 96 cm^{-1} que corresponde a grupos carboxilato *bidentados*^{1,6b}. Los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **1** y $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2** tienen valores de $\Delta\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{asim-sim}}$ de 122 y 222 cm^{-1} respectivamente, lo cual concuerda con ligantes perfluorocarboxilato también *bidentados*^{1,6b}. La figura 1 muestra el espectro de I. R. para uno de los compuestos.

Los espectros de masas-FAB muestran claramente el ion molecular esperado (tabla 3), excepto para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **2**, no obstante, el espectro de este compuesto presenta el fragmento $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$, que corresponde a la pérdida de un grupo tiolato del ion molecular.

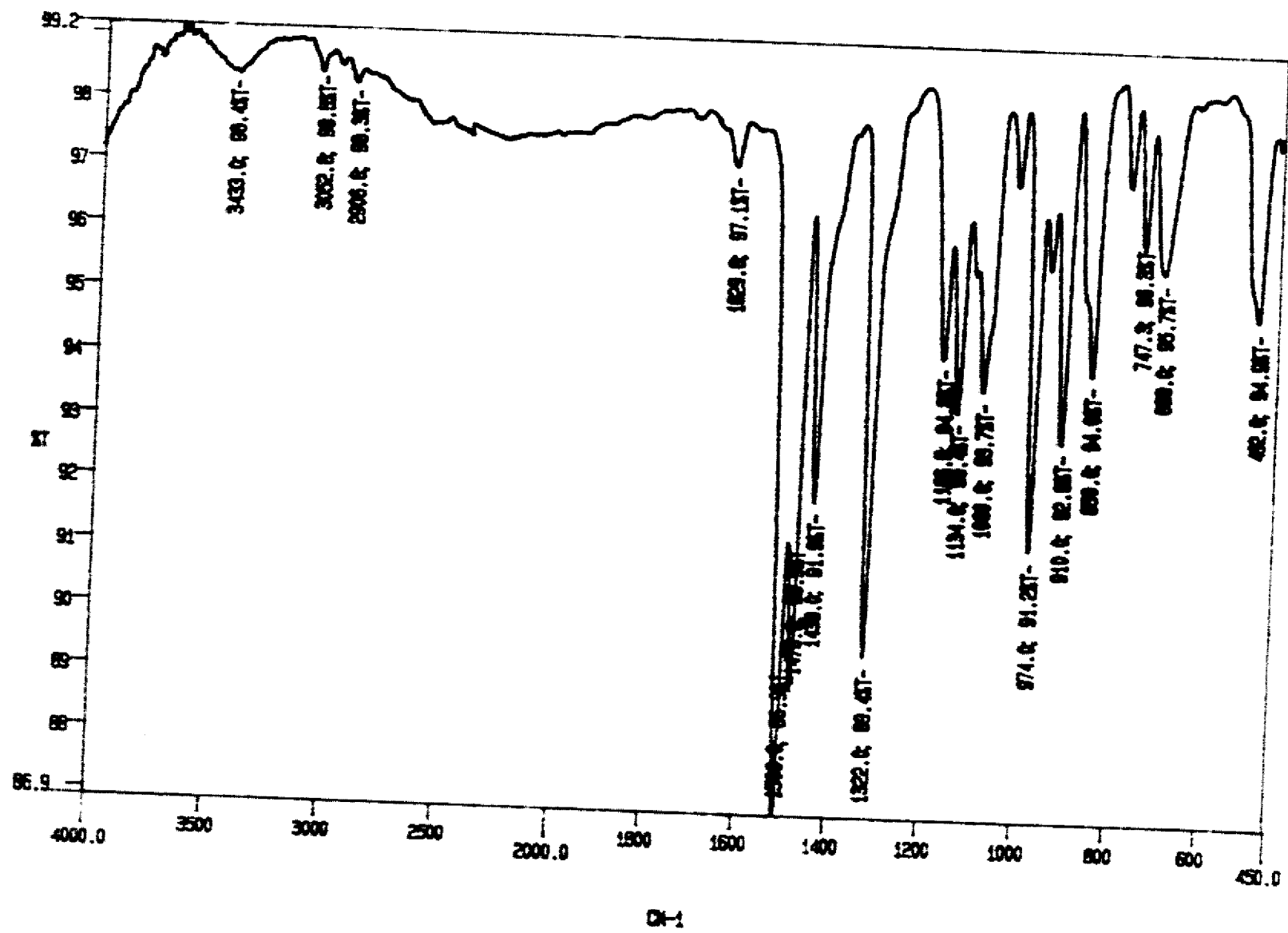


Figura 1 Espectro de I.R. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \cdot 4$

Tabla 3 Masas del ion molecular (espectrometría de masas FAB), exp.(teór.).

Compuesto #	Masa _{ion molecular}
<u>1</u>	1077 (1077)
<u>2</u>	1055 (1055)
<u>3</u>	1055 (1055)
<u>4</u>	1055 (1055)
<u>5</u>	1005 (1005)
<u>6</u>	1005 (1005)
<u>7</u>	1005 (1005)
<u>8</u>	925 (925)
<u>9</u>	no se observa (979)

En los espectros de masas de todos los otros compuestos se observan, en general, con intensidades altas o medias, los iones correspondientes a la pérdida de un grupo tiolato y los correspondientes a la pérdida de una fosfina, es decir, $[M-SC_6F_5]^+$ y $[M-PMe_2Ph]^+$. En todos los espectros se observan además, con intensidades considerables, los iones correspondientes a la pérdida del grupo carboxilato, $[M-O_2CR_f]^+$. Los patrones de distribución isotópica de todos estos iones son consistentes con la presencia del átomo de osmio. La figura 2a muestra un ejemplo representativo en el espectro de masas del compuesto $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CC_6H_4(CF_3)-3)(PMe_2Ph)_2]$ 3 y la figura 2b ilustra su posible patrón de fragmentación.

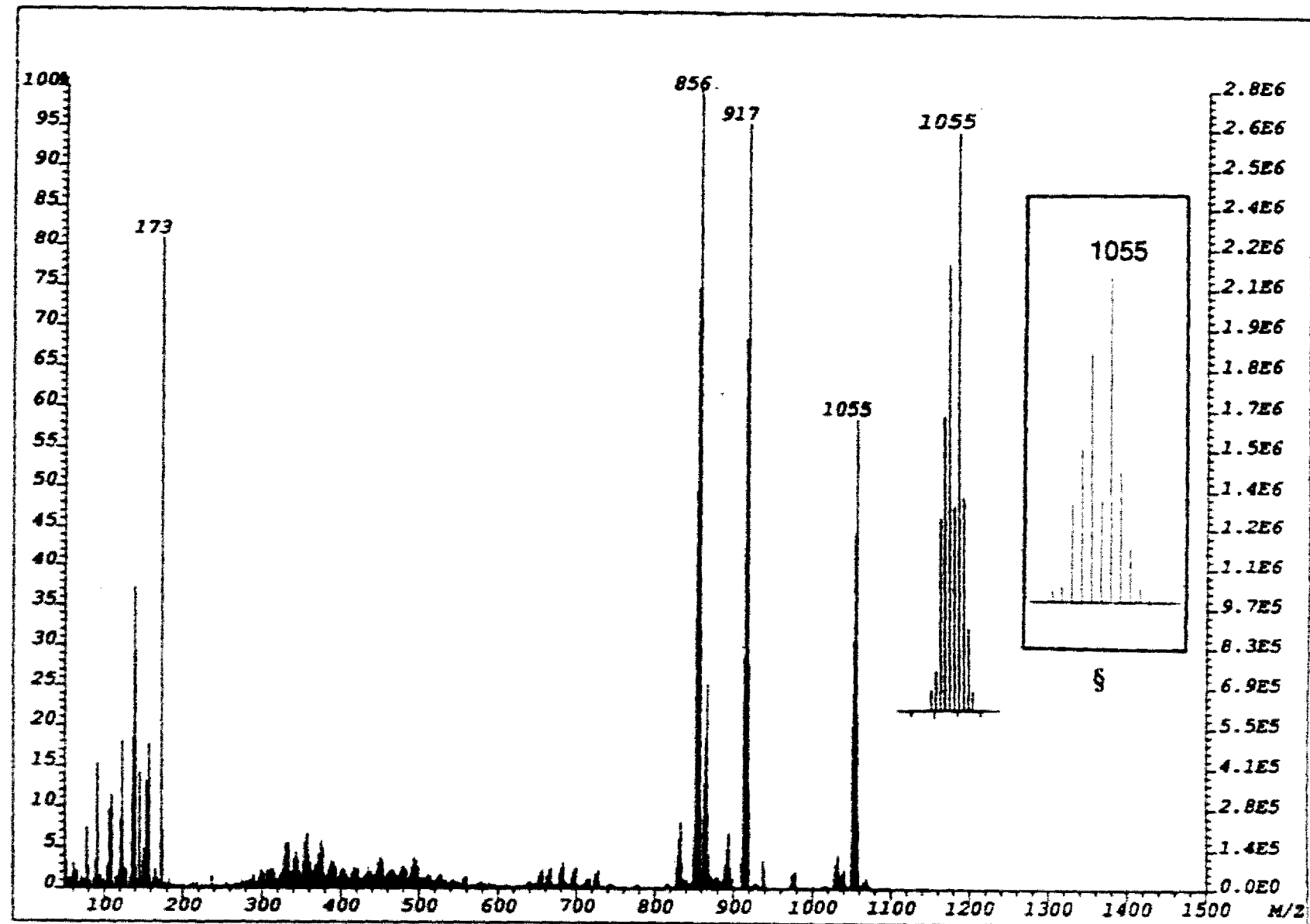
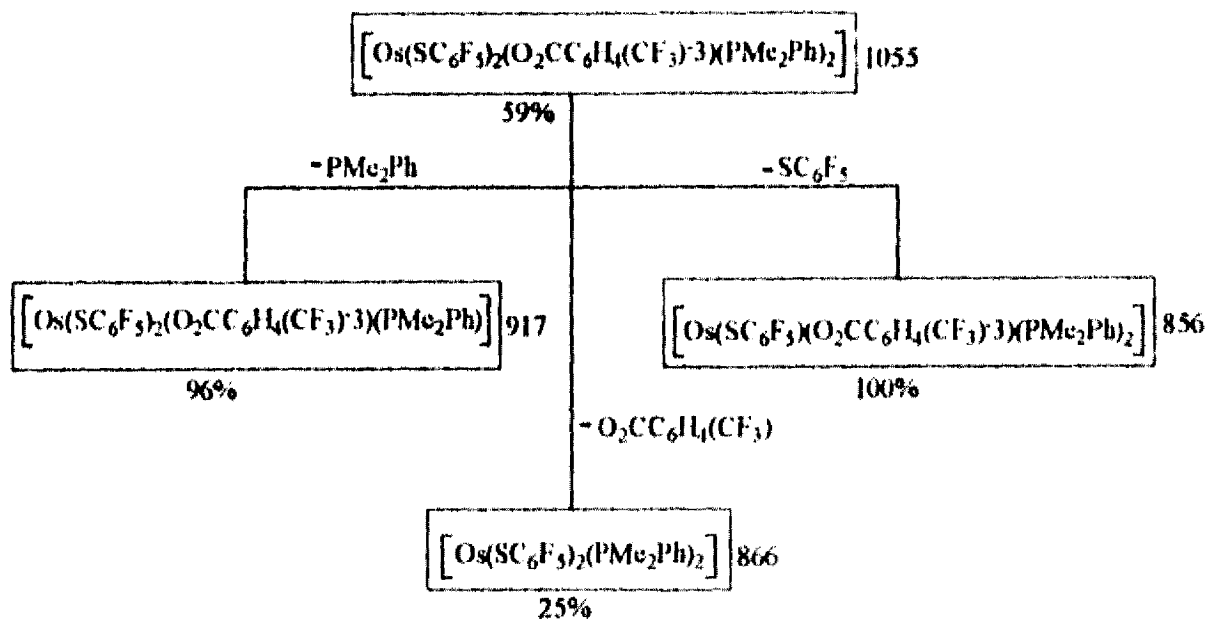


Figura 2a Espectro de masas FAB de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \mathbf{3}$
 § en el recuadro insertado: distribución isotópica teórica calculada para el ion molecular

i) el patrón de fragmentación principal es:



ii) Adicionalmente se observan con intensidades muy pequeñas:

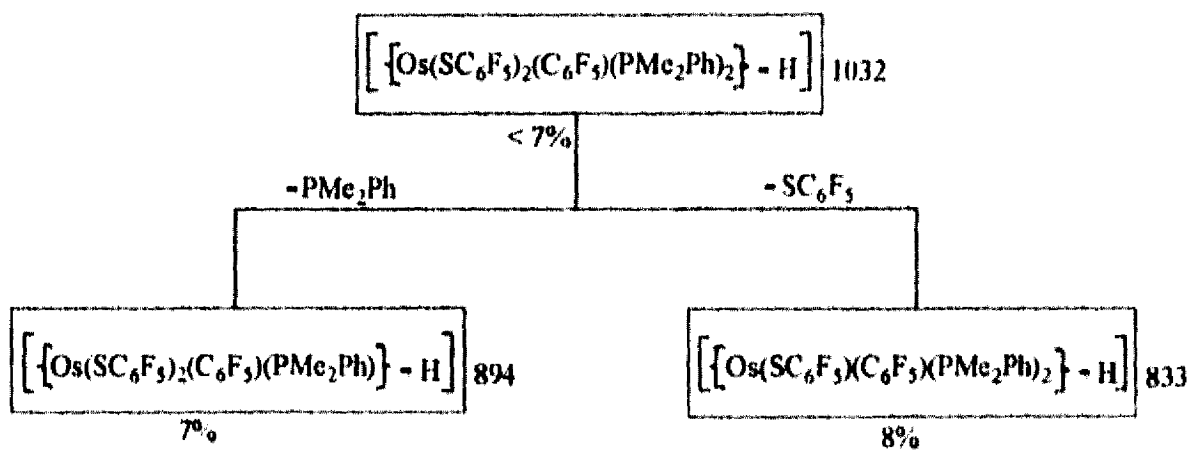


Figura 2b Posible patrón de fragmentación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2] \underline{3}$
 (abajo de cada fórmula se indica el porcentaje del fragmento respecto al pico fundamental)

Adicionalmente en los espectros de masas de esta serie de compuestos se observa lo siguiente:

___ Todos los espectros, excepto aquellos de los compuestos **8** y **9** ($R_f=CH_3$ y CF_3), exhiben el ion R_fCO^+ .

___ Solamente en los espectros de los compuestos **1**, **8** y **9** ($R_f=C_6F_5$, CH_3 y CF_3), se observa el ion $[Os(SC_6F_5)(O)(PMe_2Ph)_2]^+$, el cual presenta intensidades considerables, como puede observarse para el compuesto $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CC_6F_5)(PMe_2Ph)_2]$ **1**, en las figuras 3a y 3b, páginas 45 y 46. Esto último sugiere, que en los compuestos con carboxilatos perfluorados probablemente el enlace del grupo carboxilato al metal presenta una asimetría con un enlace Os-O más fuerte que el otro. Este hecho concuerda con las propiedades electrónicas de estos carboxilatos perfluorados y su consecuente menor basicidad. No obstante, como se mencionó, también se observa la presencia del mismo ion, $[Os(SC_6F_5)(O)(PMe_2Ph)_2]^+$, en el espectro del compuesto **8** ($R_f=CH_3$), aunque con una intensidad comparativamente menor.

___ Finalmente es interesante que en todos los espectros aparece una señal cuya masa concuerda con la formulación del ion $[Os(SC_6F_5)_2(C_6F_5)(PMe_2Ph)_2-H]^+$, desde el cual se observan tanto la pérdida de un grupo SC_6F_5 , como la de un grupo PMe_2Ph , figuras 2 y 3. Se observa adicionalmente que las intensidades de estas señales para los compuestos **1**, **8** y **9** ($R_f=C_6F_5$, CH_3 y CF_3 , respectivamente) son considerablemente mayores (figuras 3a y 3b para el compuesto **1**) que para los

compuestos **2**, **3**, **4**, **5**, **6** y **7** ($R_f=C_6H_4(CF_3)-2$, $C_6H_4(CF_3)-3$, $C_6H_4(CF_3)-4$, C_6H_4F-2 , C_6H_4F-3 y C_6H_4F-4 , respectivamente), en los cuales son muy pequeñas o casi despreciables (como puede observarse en las figuras 2a y 2b, previamente mostradas, para el compuesto **3**). Aunque muy probablemente estas últimas señales son consecuencia de alguna reacción en las condiciones del experimento de espectrometría de masas, resulta interesante observar nuevamente, la analogía presentada por los compuestos **1**, **8** y **9** con $R_f=C_6F_5$, CH_3 y CF_3 , por una parte, y por la otra, la de los compuestos con carboxilatos arílicos monosustituídos, **2** a **7**, con $R_f=C_6H_4(CF_3)-2$, $C_6H_4(CF_3)-3$, $C_6H_4(CF_3)-4$, C_6H_4F-2 , C_6H_4F-3 y C_6H_4F-4 , respectivamente. Lo anterior también puede visualizarse como dos series de compuestos:

una serie con *carboxilatos arílicos*, en la cual el compuesto **1**, con R_f perfluorado (C_6F_5), se distingue de los restantes **2** a **7** y,

la serie con *carboxilatos alquílicos*, en la que ambos compuestos **8** y **9**, con R_f no fluorado (CH_3) y perfluorado (CF_3) presentan un comportamiento análogo.

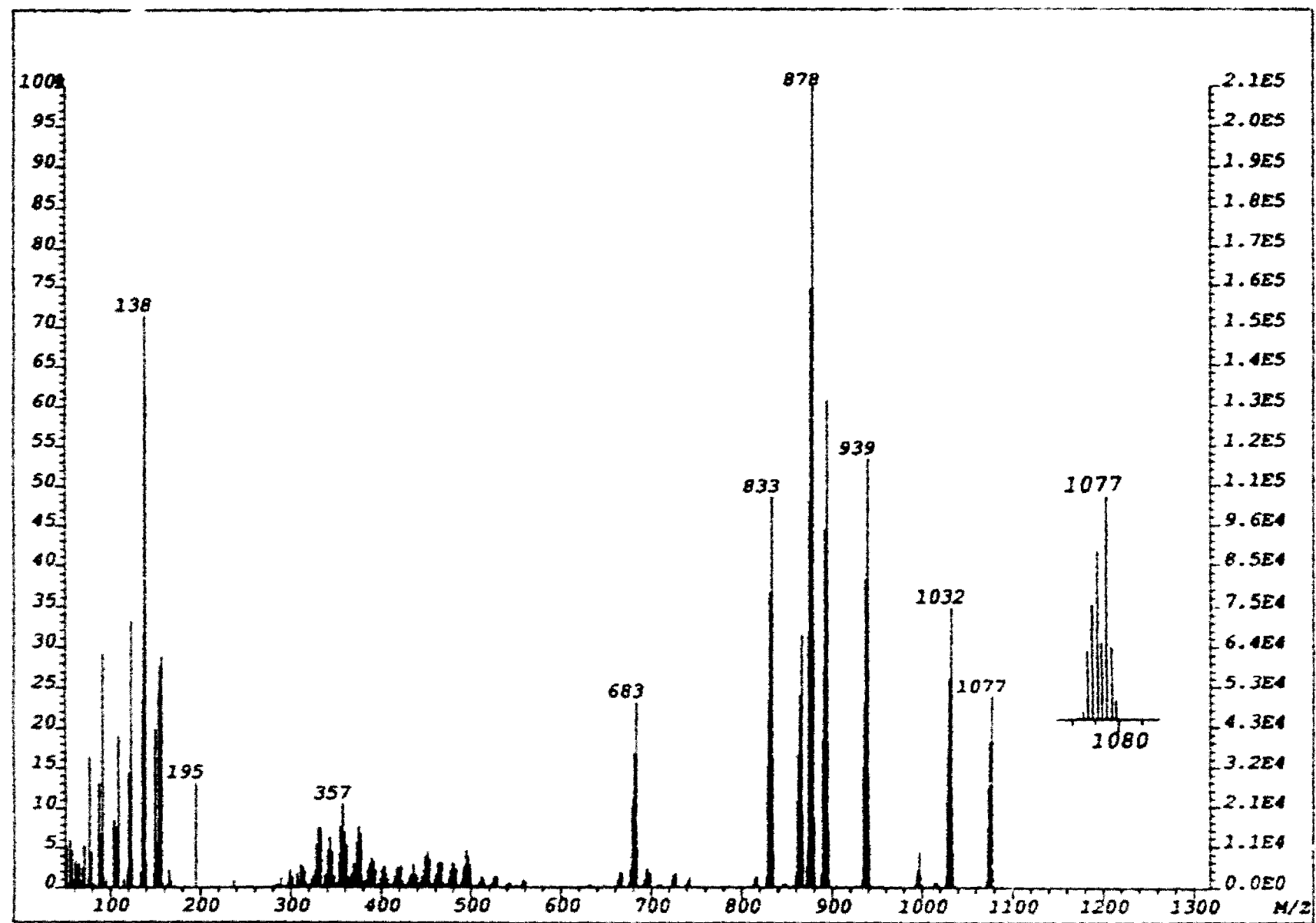
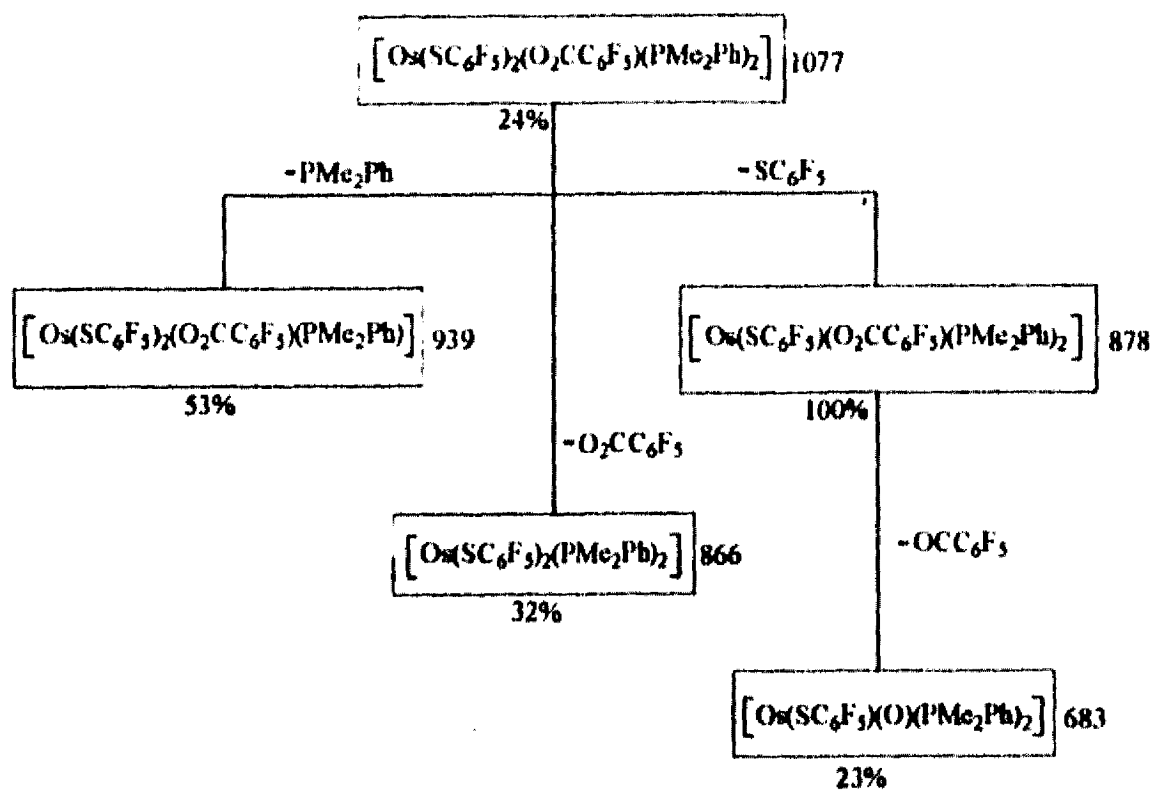


Figura 3a Espectro de masas FAB de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 1

i) Patrón de fragmentación de los iones $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-$



ii) Otros iones presentes en el espectro y su fragmentación:

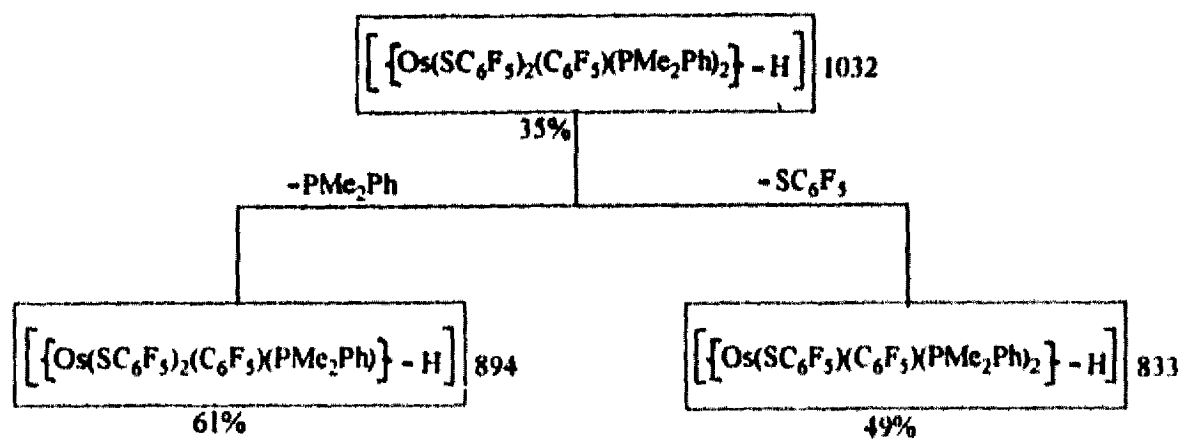
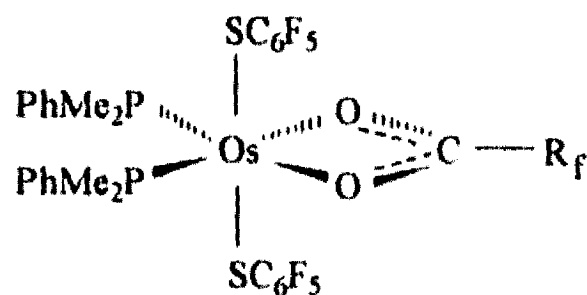


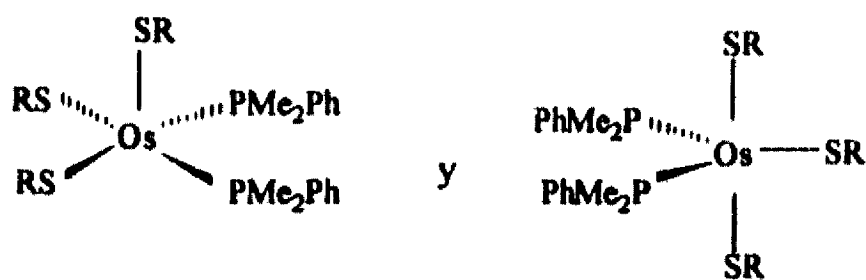
Figura 3b Patrón de fragmentación sugerido del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^-$

En conclusión, la espectroscopia infrarroja permite descartar la coordinación del ligante carboxilato en forma *unidentada* y las masas moleculares permiten descartar la forma *bidentada-puente*, lo que lleva a formular estos compuestos con una estructura monomérica hexacoordinada donde el grupo carboxilato está unido de modo *quelato*, aunque no se descarta la posibilidad de una coordinación *quelato asimétrica* en los compuestos con carboxilatos perfluorados, $R_f = C_6F_5$ y CF_3 .

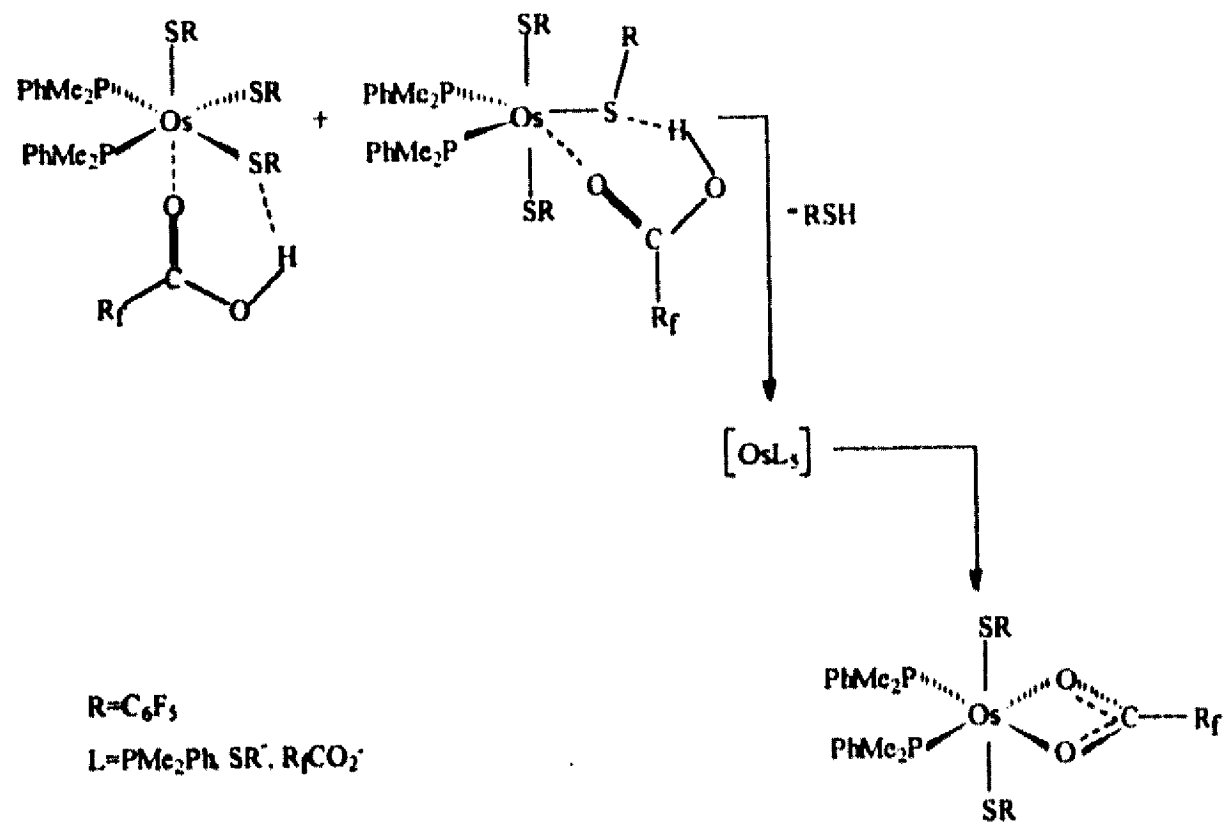
El paramagnetismo de estos complejos d^5 de osmio(III), no permitió la obtención de espectros de resonancia magnética nuclear que ayudaran a la asignación de la distribución espacial de cada tipo de ligante. No obstante, por analogía y con base en el estudio de difracción de rayos-X realizado para el compuesto análogo $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CC_6H_5)(PMe_2Ph)_2]$ previamente reportado por nuestro grupo,¹¹ se piensa que es muy probable que estos compuestos presenten en general: grupos tiolato *trans*, fosfinas *cis* y ligantes carboxilato *quelato*, como lo muestra el siguiente dibujo.



Los compuestos insaturados de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, previamente descritos,⁴⁶ cuya reactividad es investigada en el presente trabajo, son especies d^5 paramagnéticas y de las cuales no ha sido posible obtener cristales adecuados para estudios de difracción de rayos-X en cristal único. No obstante el paramagnetismo de estos compuestos, sus espectros de resonancia magnética nuclear proporcionan información suficiente para permitir formularlos como una mezcla de isómeros en abundancias relativas de alrededor de 6 a 1:



En este trabajo no se llevaron a cabo estudios cinéticos, pero en la interacción de los ácidos carboxílicos con uno de estos compuestos pentacoordinados de osmio(III), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, la insaturación del compuesto probablemente juega un papel importante. Una posibilidad es que la reacción inicie con la ocupación de la insaturación por coordinación del átomo de oxígeno al átomo de osmio y la interacción del átomo de hidrógeno (unido al otro átomo de oxígeno de la molécula de ácido carboxílico) con un átomo de azufre de uno de los grupos tiolato, SC_6F_5 , formándose una molécula de tiol, $\text{F}_5\text{C}_6\text{SH}$, y especies pentacoordinadas de osmio, $[\text{OsL}_5]$, que generen finalmente el producto hexacoordinado en una sola forma isomérica:



2.2 REACCIONES DE LOS COMPUESTOS $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ FRENTE A ACIDOS TIOCARBOXILICOS, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$

Los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, reaccionan con los ácidos monotiocarboxílicos $\text{R}'\text{COSH}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$ y C_6H_5) a temperatura ambiente, lo cual da lugar a la formación de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{SOCR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, según la ecuación siguiente:



En estas reacciones se presenta de nuevo la sustitución de un grupo tiolato de los compuestos de partida, ahora por un grupo tiocarboxilato $\text{R}'\text{COS}$. Los complejos tiocarboxilatos obtenidos son aislados como sólidos cristalinos de color azul y estables al aire. Los rendimientos varían entre el 85 y el 95 %.

Estos compuestos se caracterizaron mediante puntos de fusión, análisis elemental, momentos magnéticos, medición de pesos moleculares por espectrometría de masas-FAB, espectroscopía infrarroja y para dos de ellos se realizaron estudios de difracción de rayos-X de monocristales.

La tabla 4 indica cada uno de los rendimientos así como los puntos de fusión.

Tabla 4 Rendimientos y puntos de fusión.

Compuesto y número asignado	Color	Rendimiento %	Punto de fusión (°C)
<u>10</u> [Os(SC ₆ F ₅) ₂ (SOCCH ₃)(PMe ₂ Ph) ₂]	azul	85	203-207 d
<u>11</u> [Os(SC ₆ F ₅) ₂ (SOCC ₆ H ₅)(PMe ₂ Ph) ₂]	azul	95	190-194 d
<u>12</u> [Os(SC ₆ F ₄ H-4) ₂ (SOCCH ₃)(PMe ₂ Ph) ₂]	azul	70	229-232 d
<u>13</u> [Os(SC ₆ F ₄ H-4) ₂ (SOCC ₆ H ₅)(PMe ₂ Ph) ₂]	azul	85	156-160

d: descomposición

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre, concuerdan con la formulación señalada, como puede observarse en la tabla 5, la cual también muestra los valores de μ_{eff} que corresponden a valores en el intervalo esperado para especies paramagnéticas de osmio(III).⁸⁹

Tabla 5 Momentos magnéticos y análisis elemental exp.(teor.).

Compuesto #	μ_{eff} (MB)	% C	% H	%S
<u>10</u>	2.03	37.9 (38.3)	2.6 (2.7)	9.9 (10.2)
<u>11</u>	1.89	42.6 (41.9)	3.0 (2.7)	9.4 (9.6)
<u>12</u>	1.91	39.6 (39.8)	3.0 (3.0)	10.6 (10.6)
<u>13</u>	2.07	43.6 (43.4)	3.1 (3.0)	9.9 (9.9)

El análisis por espectroscopia infrarroja indica las bandas de absorción correspondientes a los ligantes $SC_6F_5^-$ o $SC_6F_4H-4^-$ y PMe_2Ph , como puede observarse en el apéndice A.1.

Además esta espectroscopia también puede ser utilizada para decidir entre los posibles modos de coordinación de la entidad tiocarboxilato,⁹⁰ (página.127). Para los compuestos $[Os(SC_6F_5)_2(SOCC_6H_5)(PMe_2Ph)_2]$ **10** y $[Os(SC_6F_5)_2(SOCC_6H_5)(PMe_2Ph)_2]$ **11**, la ausencia de absorciones atribuibles a vibraciones del doble enlace $C=O$, alrededor de 1630 cm^{-1} , como se observa en la figura 4 para el segundo de estos compuestos, es indicativa de que el átomo de oxígeno se encuentra coordinado. No obstante, para el caso de los compuestos $[Os(SC_6F_4H-4)_2(SOCC_6H_5)(PMe_2Ph)_2]$ **12** y $[Os(SC_6F_4H-4)_2(SOCC_6H_5)(PMe_2Ph)_2]$ **13** esto no es evidente debido a que el ligante $SC_6F_4H^-$ presenta una banda de absorción a esta misma frecuencia. Las bandas esperadas para la entidad $S=C=O$ coordinada de modo *quelato* (alrededor de 1500 y 950 cm^{-1} , para las vibraciones $C=O$ y $C=S$ respectivamente) en estos complejos, se encuentran traslapadas con absorciones de los otros ligantes impidiendo la proposición de un modo de coordinación particular.

CS

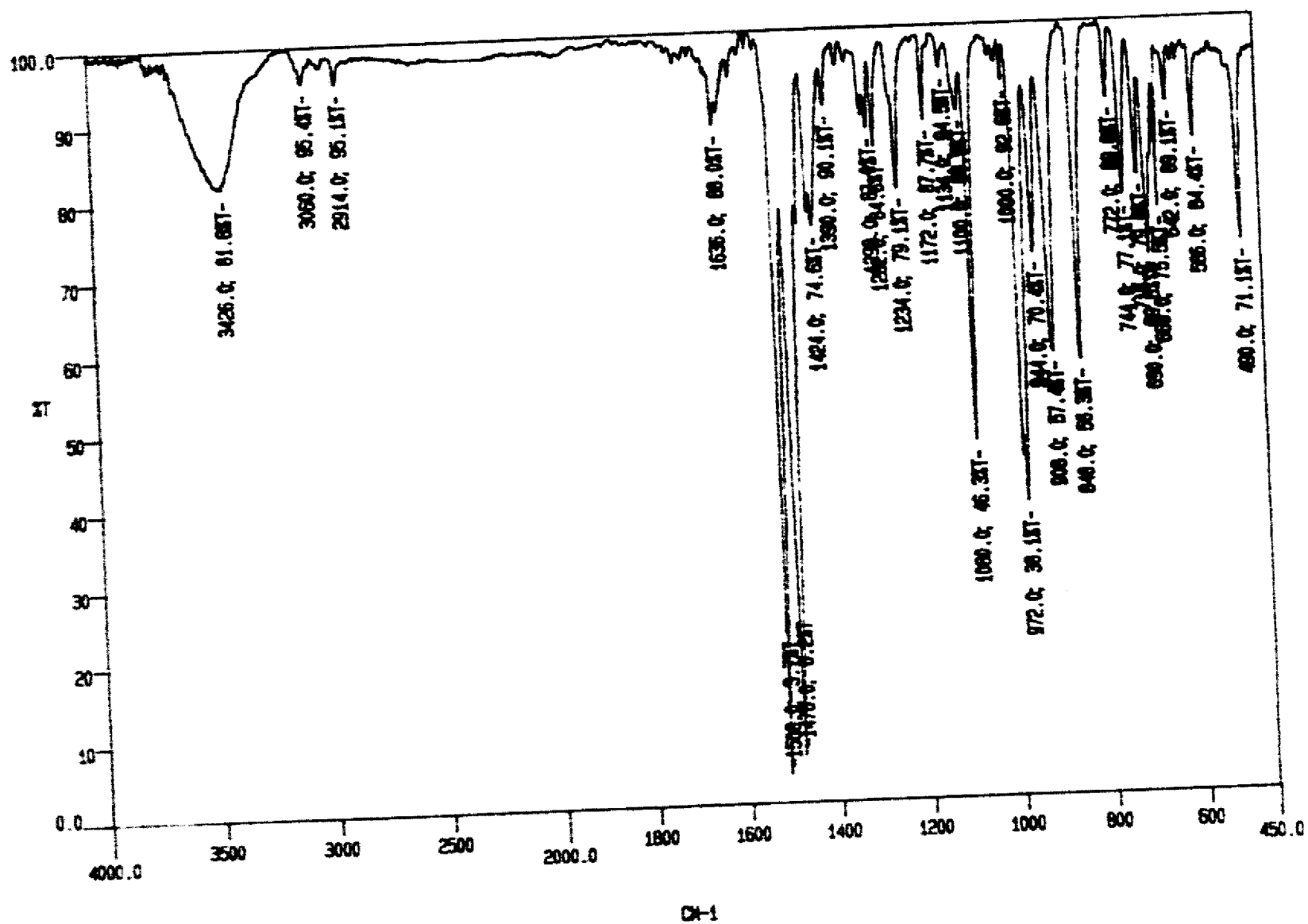


Figura 4 Espectro de I.R. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOCC}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 11

Los espectros de masas-FAB presentan en todos los casos el ion molecular con la distribución isotópica esperada, la figura 5a muestra un ejemplo de estos espectros para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SOCCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **12** y la figura 5b un diagrama de fragmentación correspondiente.

La tabla 6 reúne los valores de las masas experimentales y teóricas de los iones moleculares.

Tabla 6 Masas del ion molecular (espectrometría de masas FAB), exp.(teór.).

Compuesto	Masa _{ion molecular}
<u>10</u>	941 (941)
<u>11</u>	1003 (1003)
<u>12</u>	905 (905)
<u>13</u>	967 (967)

De estos espectros se deduce que el ion molecular puede fragmentarse perdiendo una fosfina y produciendo el fragmento $[\text{M-PMe}_2\text{Ph}]^+$ con alta intensidad, o perdiendo el fragmento tiocarboxilato y originando $[\text{M-SOCR}']^+$, o bien perdiendo un grupo tiolato y generando el ion $[\text{M-SR}]^+$ de alta intensidad. Estos últimos iones a su vez pueden perder $\text{R}'\text{CO}$ generando el fragmento $[\text{Os}(\text{SR})(\text{S})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$.

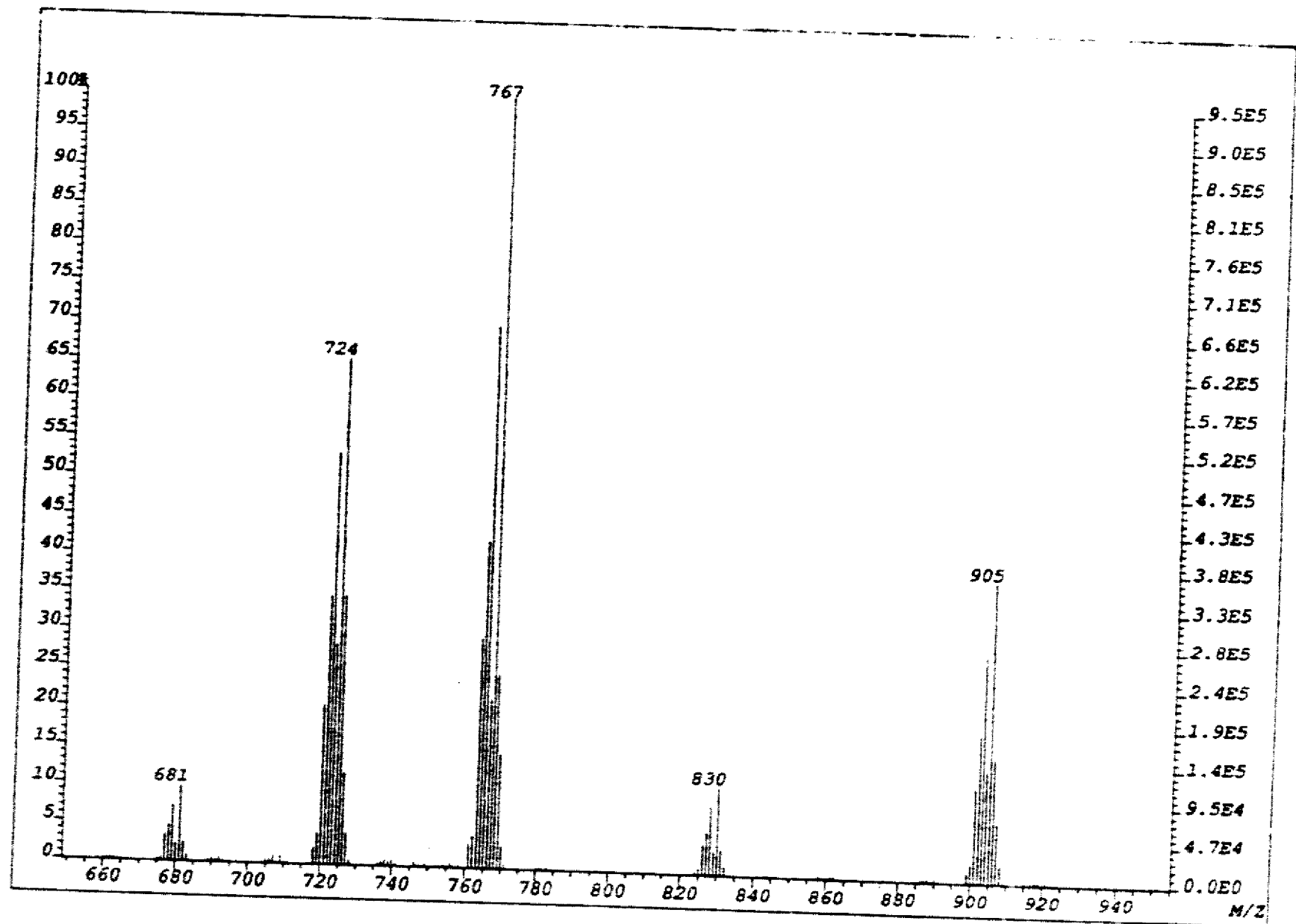


Figura 5a Espectro de masas FAB de $[O_2(SC_6F_4H-4)_2(SOCCH_3)(PMe_2Ph)_2] 12$

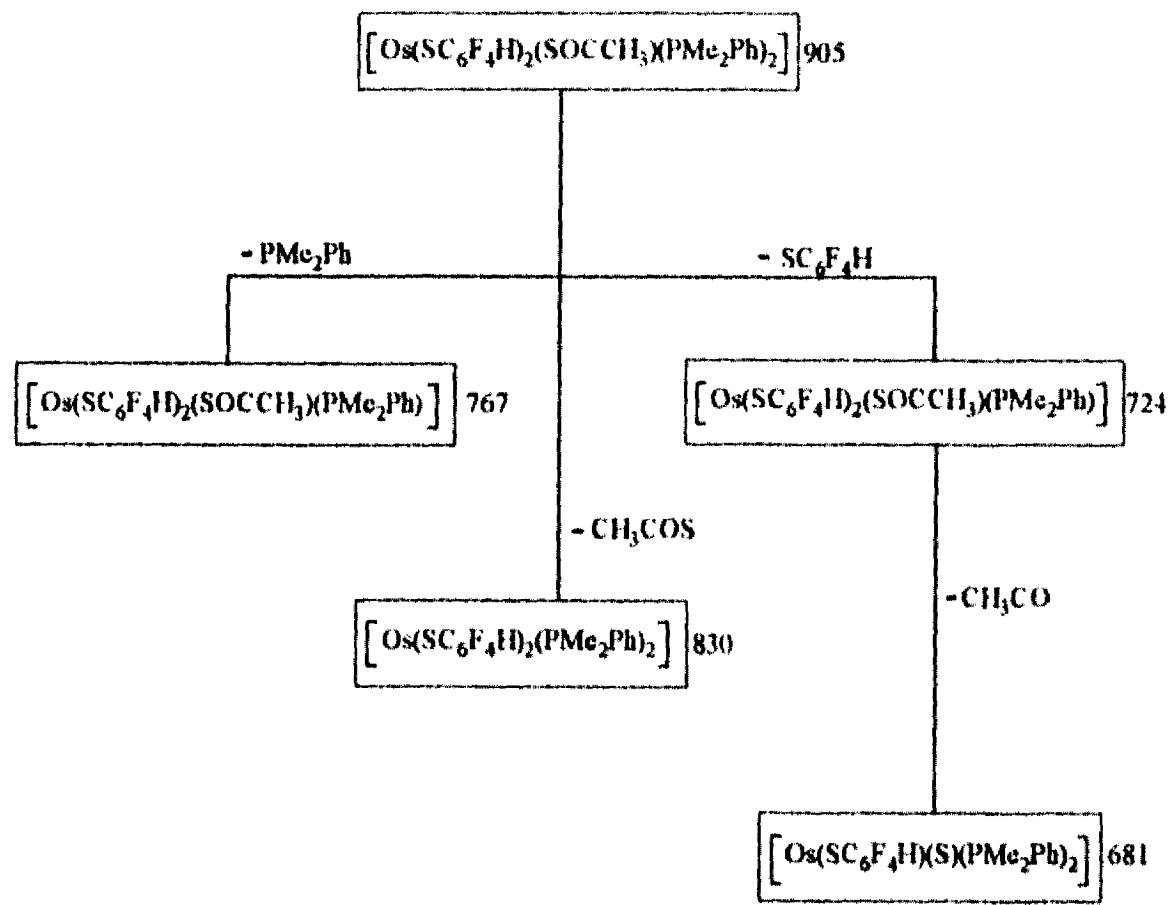


Figura 5b Posible patrón de fragmentación de los iones moleculares del compuesto $[Os(SC_6F_4H)_2(SOCCH_3)(PMe_2Ph)_2]^+$ **12**

Las intensidades de las señales del fragmento iónico $C_6H_5CO^+$ son mucho mayores que aquellas del alternativo $C_6H_5CS^+$, para los compuestos **11** y **13**.

Nuevamente el paramagnetismo de estos compuestos d^5 de osmio(III) impide la utilización de la espectroscopía de RMN para investigar la distribución espacial de cada ligante, por lo que, obteniéndose cristales adecuados, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X de cristal único.

Los estudios de difracción de rayos-X para los compuestos $[Os(SC_6F_5)_2(SOCCH_3)(PMe_2Ph)_2]$ **10** y $[Os(SC_6F_4H-4)_2(SOCCH_3)(PMe_2Ph)_2]$ **12** muestran en ambos casos, geometrías de coordinación octaédricas y coordinación *quelato* del grupo tioacetato, así como también coordinación *trans* del los grupos tiolato y coordinación *cis* de las fosfinas (figuras 6 y 7 de las páginas 59 y 62 respectivamente). Las tablas 7 y 8 (páginas 60 y 63) contienen distancias y ángulos de enlace seleccionados (mayores datos se encuentran en el apéndice A.2). La distribución espacial de ligantes en estos compuestos es la misma que la encontrada para el compuesto $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CC_6H_5)(PMe_2Ph)_2]$ ¹¹ pero con el grupo tioacetato en lugar del grupo benzoato.

Las distancias *trans* Os-S en $[Os(SC_6F_5)_2(SOCCH_3)(PMe_2Ph)_2]$ **10** son muy similares a las correspondientes distancias Os-S en $[Os(SC_6F_5)_2(O_2CC_6H_5)(PMe_2Ph)_2]$ ¹¹ 2.331(1) y 2.347(1) para **10**, respecto a

2.329(1) y 2.335(1) para el complejo con benzoato.¹¹ Ambas distancias Os-P en el compuesto benzoato son muy similares entre sí (2.293(1) y 2.300(1)), en cambio para **10**, la distancia Os-P *trans* a el átomo de azufre del grupo tioacetato es más larga que la distancia Os-P *trans* a el átomo de oxígeno del mismo grupo (2.345(1) y 2.299(2) respectivamente), lo que indica la mayor influencia *trans* ejercida por el átomo de azufre respecto al de oxígeno. En **10**, la distancia Os-S_(tioacetato) es mayor que la distancia Os-S_(tioato) (2.445(1) respecto a 2.339(1) (promedio), respectivamente).

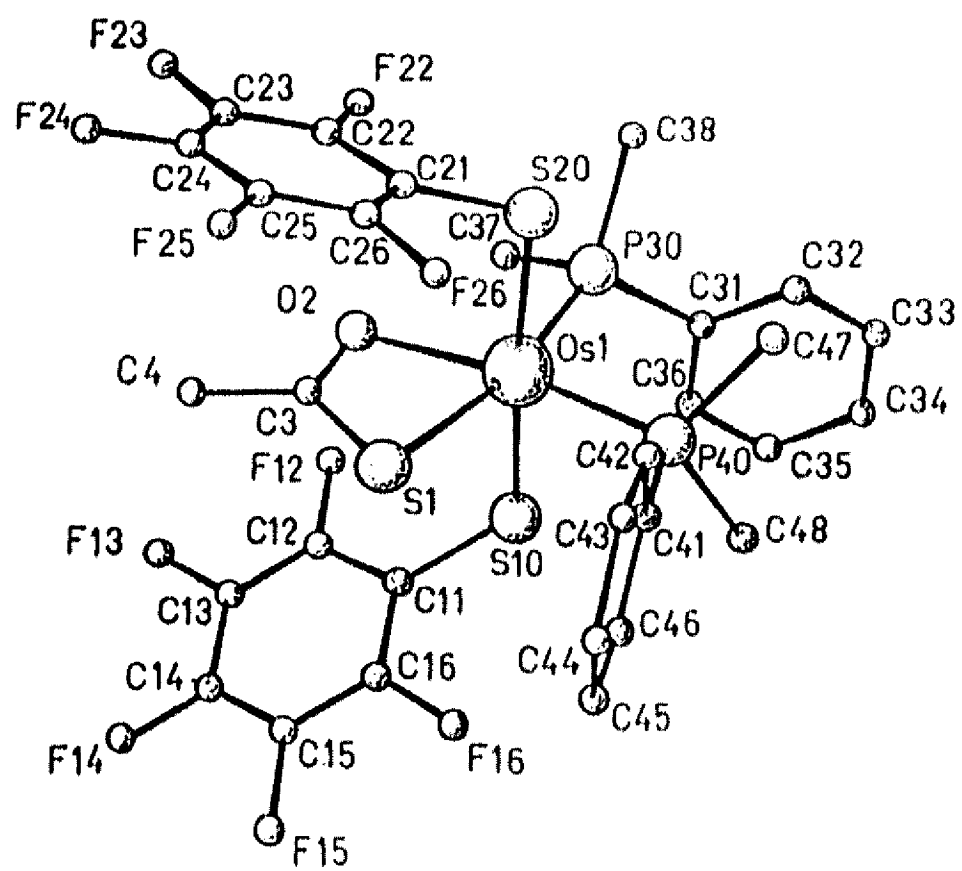


Figura 6 Estructura molecular de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOCCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **10**

Tabla 7 Dimensiones moleculares seleccionadas para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOCCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, **10**. Longitudes de enlace en Å y ángulos en °, las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis.

a) Esfera de coordinación del átomo de osmio			
Os(1)-S(10)	2.331(1)	Os(1)-O(2)	2.208(4)
Os(1)-S(20)	2.347(1)	Os(1)-P(30)	2.345(1)
Os(1)-S(1)	2.445(1)	Os(1)-P(40)	2.299(2)
S(10)-Os(1)-S(20)	176.27(5)	P(30)-Os(1)-P(40)	96.50(5)
S(10)-Os(1)-P(30)	87.20(5)	S(20)-Os(1)-P(30)	90.26(5)
S(10)-Os(1)-P(40)	89.96(5)	S(20)-Os(1)-P(40)	87.62(5)
S(10)-Os(1)-O(2)	90.8(1)	S(20)-Os(1)-O(2)	92.2(1)
P(30)-Os(1)-O(2)	96.7(1)	P(40)-Os(1)-O(2)	166.8(1)
S(10)-Os(1)-S(1)	92.08(5)	S(20)-Os(1)-S(1)	91.16(5)
P(30)-Os(1)-S(1)	162.47(5)	P(40)-Os(1)-S(1)	101.02(5)
O(2)-Os(1)-S(1)	65.8(1)		
b) grupos dimetilfenilfosfinas			
P(30)-C(31)	1.831(3)	P(40)-C(41)	1.820(3)
P(30)-C(37)	1.832(7)	P(40)-C(47)	1.805(6)
P(30)-C(38)	1.842(6)	P(40)-C(48)	1.816(6)
Os(1)-P(30)-C(31)	119.4(1)	Os(1)-P(40)-C(41)	109.6(2)
Os(1)-P(30)-C(37)	109.1(2)	Os(1)-P(40)-C(47)	119.1(2)
Os(1)-P(30)-C(38)	116.1(2)	Os(1)-P(40)-C(48)	118.6(2)
C(31)-P(30)-C(37)	104.2(3)	C(41)-P(40)-C(47)	102.5(2)
C(31)-P(30)-C(38)	102.9(3)	C(41)-P(40)-C(48)	104.8(3)
C(37)-P(30)-C(38)	103.5(3)	C(47)-P(40)-C(48)	100.2(3)

Tabla 7 (continuación)

c) grupo tioacetato			
S(1)-C(3)	1.694(6)	O(2)-C(3)	1.275(6)
C(3)-C(4)	1.511(8)		
Os(1)-S(1)-C(3)	79.3(2)	Os(1)-O(2)-C(3)	98.3(3)
S(1)-C(3)-O(2)	116.5(4)	S(1)-C(3)-C(4)	123.7(4)
O(2)-C(3)-C(4)	119.8(5)		
d) grupos pentafluorotiofenolatos			
S(10)-C(11)	1.776(5)	S(20)-C(21)	1.757(5)
Os(1)-S(10)-C(11)	109.4(2)	Os(1)-S(20)-C(21)	107.7(2)

El compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SOCCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **12** tiene un esqueleto $[\text{OsS}_2(\text{SO})\text{P}_2]$ con distancias que son prácticamente iguales a las de **10** pues las diferencias caen dentro del error experimental, la diferencia más grande encontrada entre **10** y **12** es la correspondiente a las distancias Os-O que son 2.208(4) y 2.187(3) respectivamente.

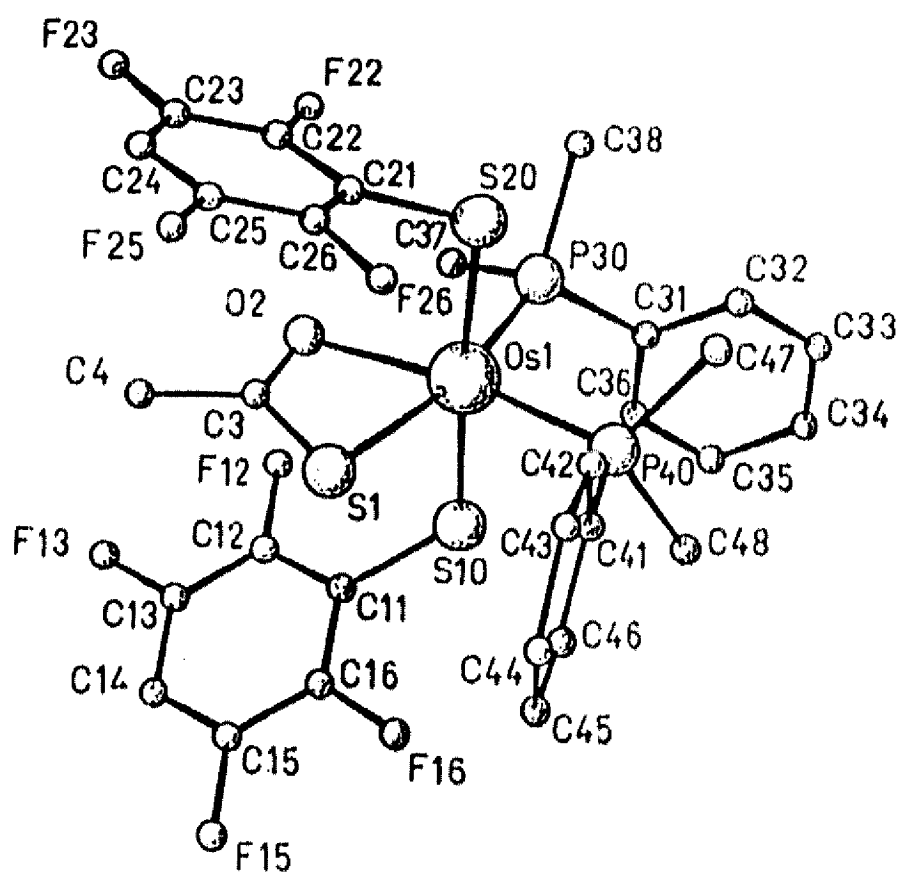


Figura 7 Estructura molecular de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SOCCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **12**

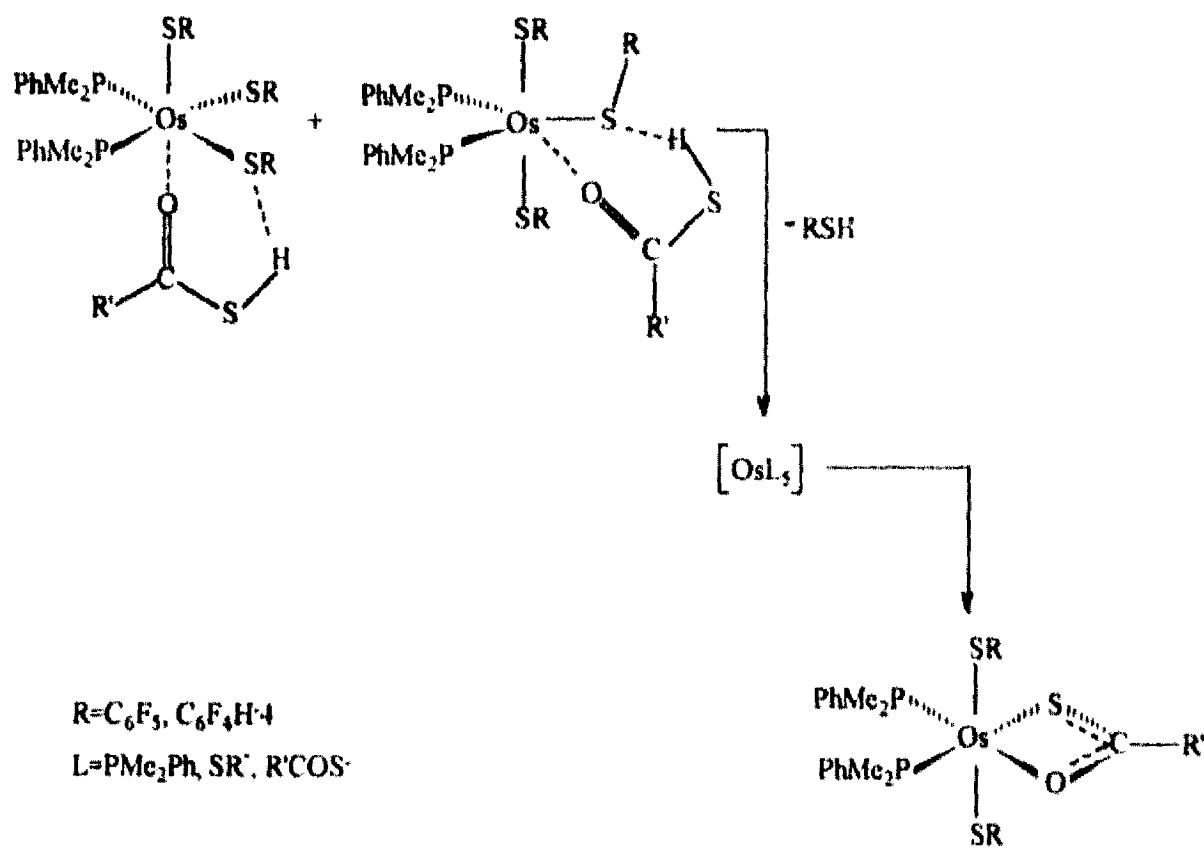
Tabla 8 Dimensiones moleculares seleccionadas para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SOCCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, **12**. Longitudes de enlace en Å y ángulos en °, las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis.

a) Esfera de coordinación del átomo de osmio			
Os(1)-S(10)	2.346(1)	Os(1)-O(2)	2.187(3)
Os(1)-S(20)	2.329(1)	Os(1)-P(30)	2.354(1)
Os(1)-S(1)	2.448(1)	Os(1)-P(40)	2.298(1)
S(10)-Os(1)-S(20)	176.52(4)	P(30)-Os(1)-P(40)	96.22(4)
S(10)-Os(1)-P(30)	87.81(4)	S(20)-Os(1)-P(30)	90.65(4)
S(10)-Os(1)-P(40)	89.97(4)	S(20)-Os(1)-P(40)	87.09(4)
S(10)-Os(1)-O(2)	91.32(8)	S(20)-Os(1)-O(2)	91.97(9)
P(30)-Os(1)-O(2)	97.02(9)	P(40)-Os(1)-O(2)	166.73(9)
S(10)-Os(1)-S(1)	91.76(4)	S(20)-Os(1)-S(1)	90.64(4)
P(30)-Os(1)-S(1)	162.67(4)	P(40)-Os(1)-S(1)	101.11(4)
O(2)-Os(1)-S(1)	65.66(9)		
b) grupos dimetilfenilfosfinas			
P(30)-C(31)	1.827(3)	P(40)-C(41)	1.812(3)
P(30)-C(37)	1.808(5)	P(40)-C(47)	1.817(5)
P(30)-C(38)	1.816(6)	P(40)-C(48)	1.816(5)
Os(1)-P(30)-C(31)	119.3(1)	Os(1)-P(40)-C(41)	108.9(1)
Os(1)-P(30)-C(37)	109.6(2)	Os(1)-P(40)-C(47)	118.5(2)
Os(1)-P(30)-C(38)	116.8(2)	Os(1)-P(40)-C(48)	118.7(2)
C(31)-P(30)-C(37)	103.9(2)	C(41)-P(40)-C(47)	103.3(2)
C(31)-P(30)-C(38)	102.9(2)	C(41)-P(40)-C(48)	104.8(2)
C(37)-P(30)-C(38)	102.3(3)	C(47)-P(40)-C(48)	100.8(2)

Tabla 8 (continuación)

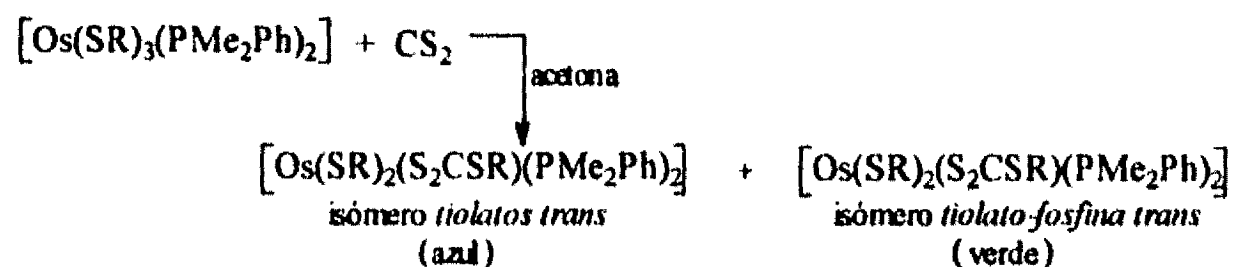
c) grupo tioacetato			
S(1)-C(3)	1.698(5)	O(2)-C(3)	1.269(5)
C(3)-C(4)	1.504(7)		
Os(1)-S(1)-C(3)	79.1(2)	Os(1)-O(2)-C(3)	99.5(3)
S(1)-C(3)-O(2)	115.7(3)	S(1)-C(3)-C(4)	124.2(4)
O(2)-C(3)-C(4)	120.0(4)		
d) grupos 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolatos			
S(10)-C(11)	1.765(5)	S(20)-C(21)	1.766(5)
Os(1)-S(10)-C(11)	108.8(2)	Os(1)-S(20)-C(21)	108.9(2)

Estas reacciones de los compuestos pentacoordinados, $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, con ácidos monotiocarbónicos $\text{R}'\text{COSH}$, probablemente proceden de manera análoga a las reacciones de la sección 2.1 (con ácidos carboxílicos), por lo que se considera también como una posibilidad la ocupación inicial de la insaturación con la formación de los correspondientes compuestos hexacoordinados en una sola forma isomérica:



2.3 REACCIONES DE LOS COMPUESTOS $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ FRENTE A DISULFURO DE CARBONO, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$

Los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, con $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ o $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, reaccionan con disulfuro de carbono dando lugar, en cada caso, a dos productos isoméricos, según se indica en la siguiente ecuación:



Ambos productos son el resultado de la inserción de una molécula de CS_2 en un enlace Os-SR de los compuestos originales, generando el nuevo ligante tioxantato o ariltritiocarbonato, RSCS_2^- .

De las dos mezclas de reacción fue posible separar los isómeros por medio de cromatografía en columna.

La caracterización de estos productos se llevó a cabo por los métodos señalados para los otros compuestos previamente discutidos en este capítulo.

La tabla 9 muestra los rendimientos y puntos de fusión. La tabla 10 contiene los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre, así como los momentos magnéticos de estos compuestos que corresponden a especies paramagnéticas de Os(III) .⁹⁹

Tabla 9 Rendimientos y puntos de fusión.

Compuesto y número asignado	Color	Rendimiento %	Punto de fusión (°C)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 14 (isómero <i>tiolatos trans</i>)	azul	12	209-213 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 15 (isómero <i>tiolato-fosfina trans</i>)	verde	57	140-141
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 16 (isómero <i>tiolatos trans</i>)	azul	11	188-190
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ 17 (isómero <i>tiolato-fosfina trans</i>)	verde	52	143-144

d: descompone

Tabla 10 Momentos magnéticos y análisis elemental exp.(teor.).

Compuesto #	μ_{eff} (MB)	% C	% H	% S
14	1.83	37.0 (36.9)	2.0 (2.0)	14.0 (14.1)
15	1.98	36.8 (36.9)	1.9 (2.0)	14.5 (14.1)
16	1.92	38.5 (38.7)	2.3 (2.3)	14.9 (14.8)
17	2.10	38.7 (38.7)	2.5 (2.3)	15.1 (14.8)

Los espectros de infrarrojo muestran, en cada caso, las absorciones correspondientes a los grupos tiolato y fosfina, (página 127). Por otra parte, está documentado⁹¹ que el fragmento (S₂CS) produce absorciones debidas a vibraciones de estiramiento C-S en frecuencias 1000-970 y en

960-940 cm^{-1} . Desafortunadamente, en el presente trabajo no es posible hacer las asignaciones correspondientes, puesto que en estas regiones de los espectros aparecen, en general, bandas comunes a los otros ligantes presentes en los compuestos.

Los espectros de masas-FAB exhiben el ion molecular en todos los casos (tabla 11).

Tabla 11 Masas del ion molecular (espectrometría de masas FAB), exp.(teór.).

Compuesto	Masa _{ion molecular}
<u>14</u>	1141 (1141)
<u>15</u>	1141 (1141)
<u>16</u>	1087 (1087)
<u>17</u>	1087 (1087)

Las figuras 8a y 9a muestran espectros ilustrativos correspondientes a los compuestos *tiolatos trans*-[Os(SC₆F₅)₂(S₂CSC₆F₅)(PMe₂Ph)₂], 14 y *tiolato-fosfina trans*-[Os(SC₆F₄H-4)₂(S₂CSC₆F₄H-4)(PMe₂Ph)₂], 17, respectivamente, mientras que las figuras 8b y 9b presentan posibles patrones de fragmentación de los mismos. De manera general para los cuatro compuestos, una posible secuencia de fragmentación del ion molecular es: Por un lado, perdiendo una fosfina y generando el ion [M-PMe₂Ph]⁺ con intensidad alta, con pérdida subsecuente de CS₂.

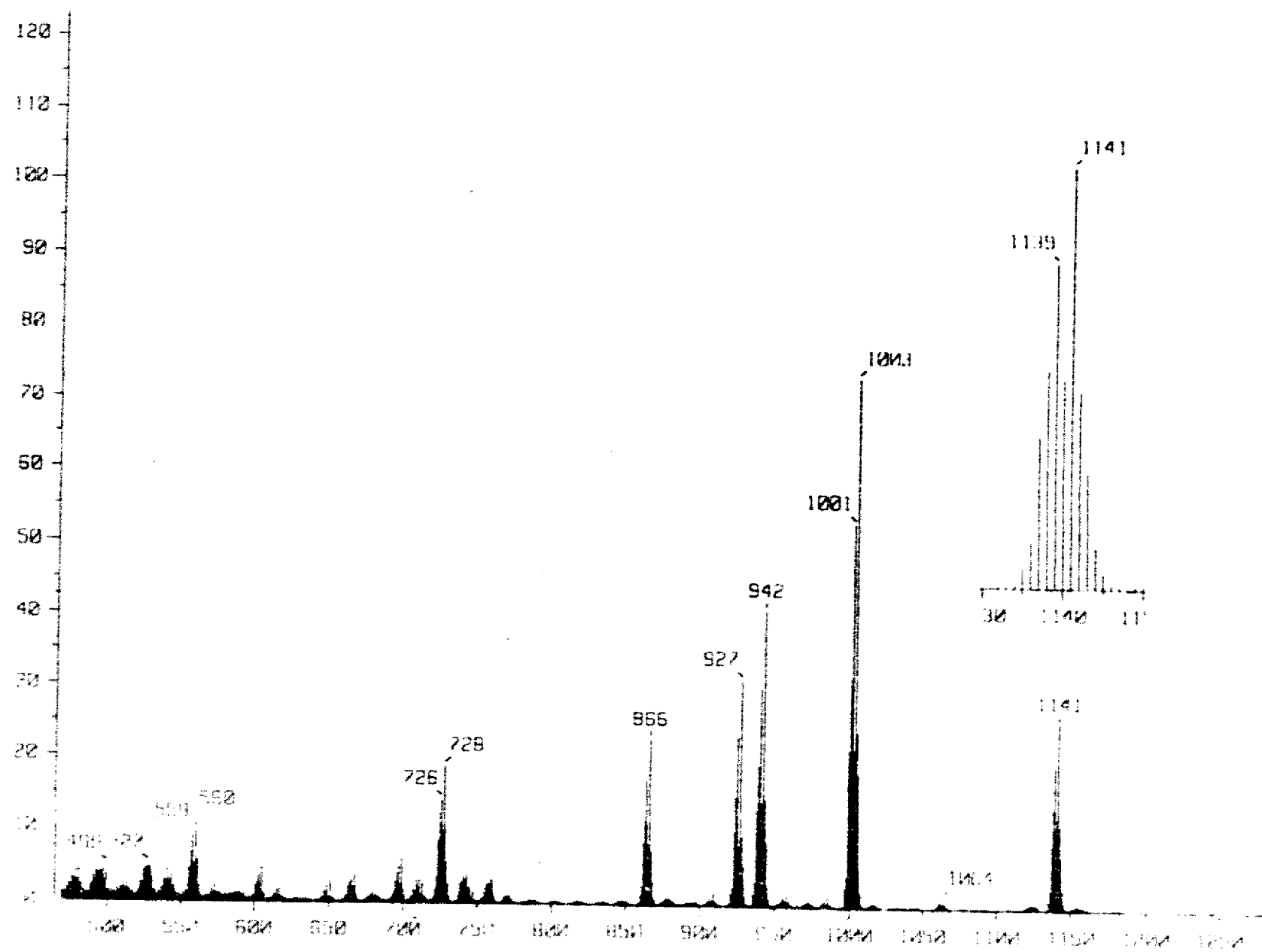


Figura 8a Espectro de masas FAB del compuesto *tiolatos trans-*
 $[O_2(SC_6F_5)_2(S_2CSC_6F_5)(PMe_2Ph)_2]$ **14**

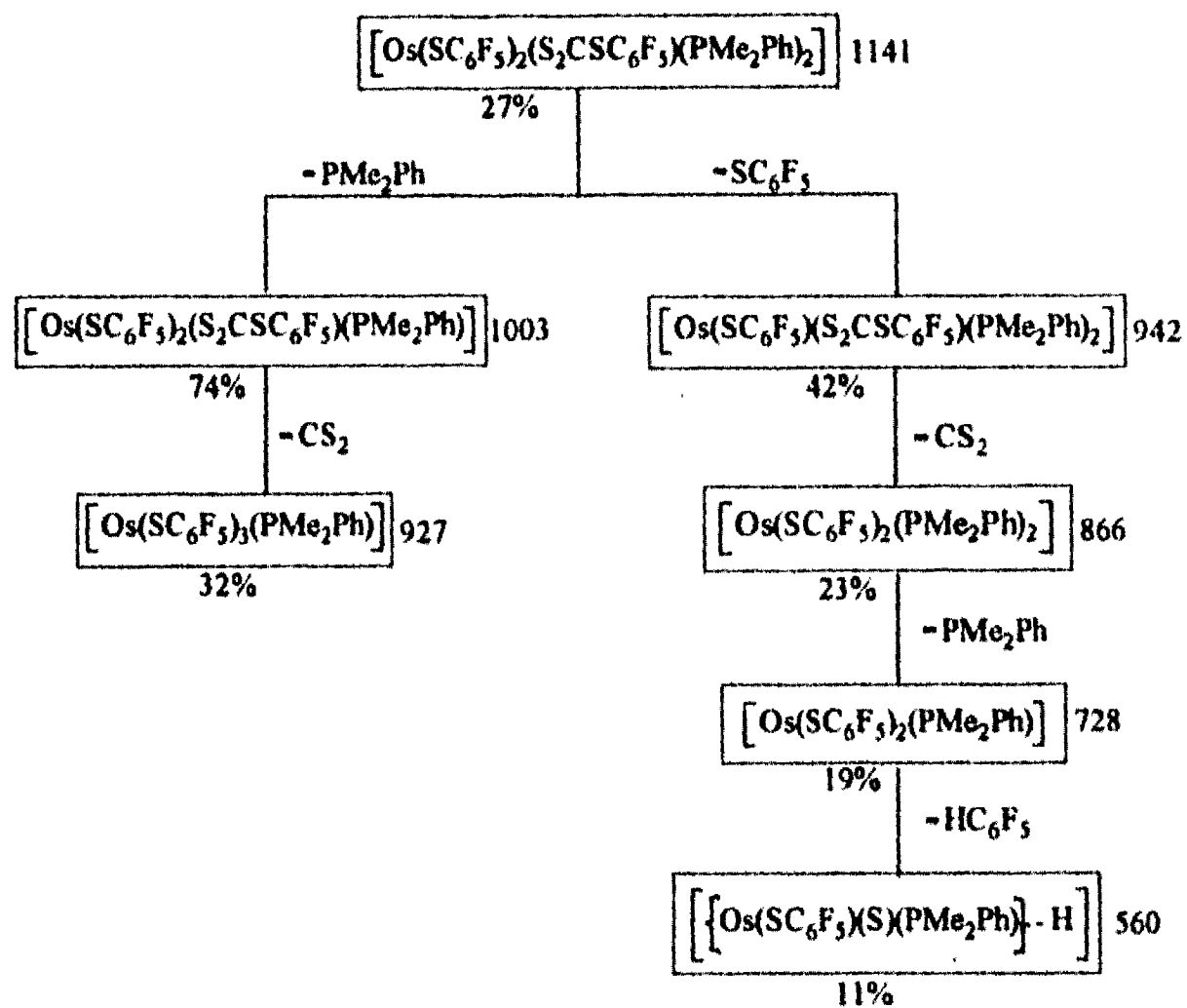


Figura 8b Posible patrón de fragmentación de los iones moleculares del compuesto *tiolatos trans*- $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **14**

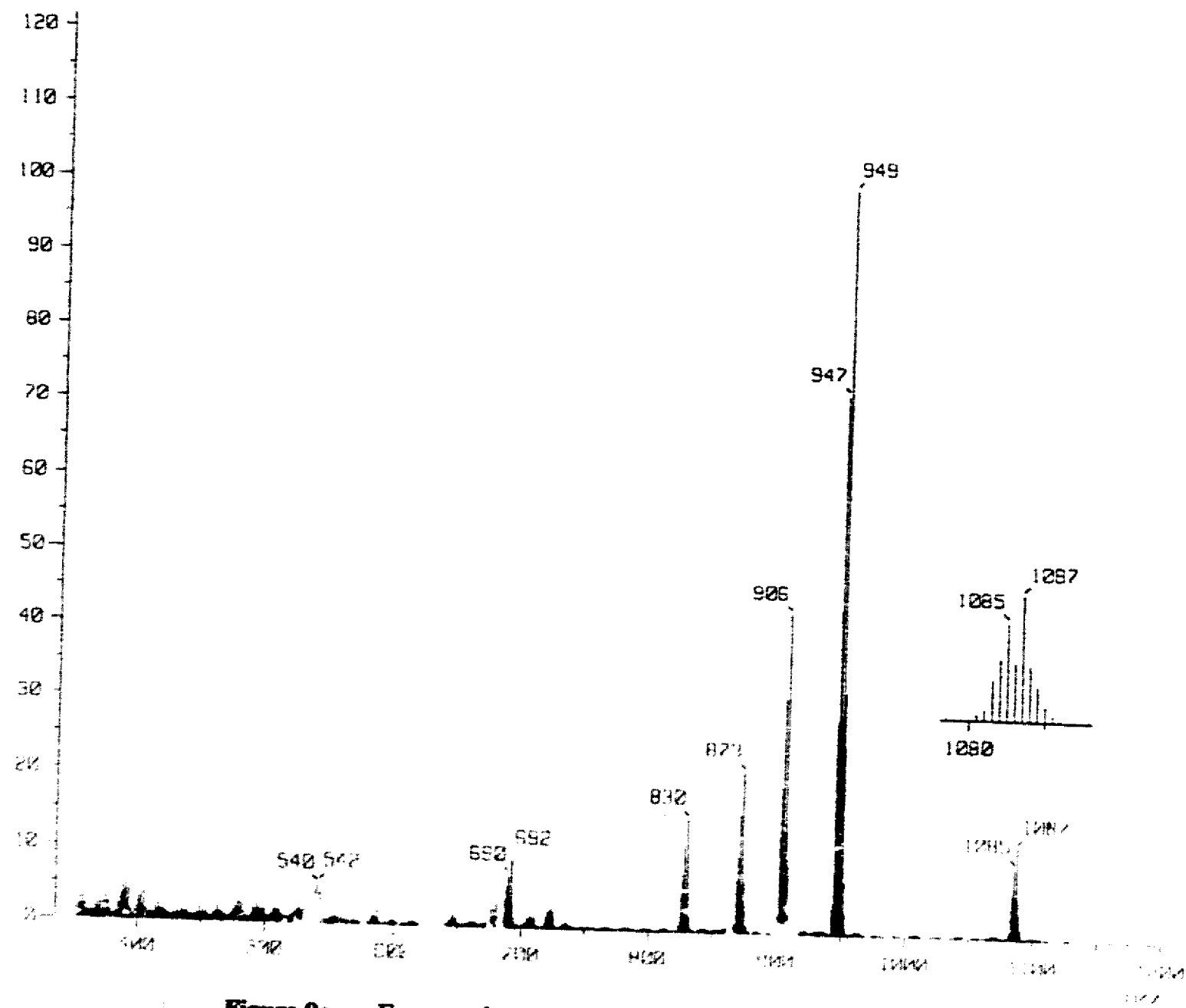


Figura 9a Espectro de masas FAB del compuesto *tiolato-fosfina trans-*
 $[\text{O}_x(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **17**

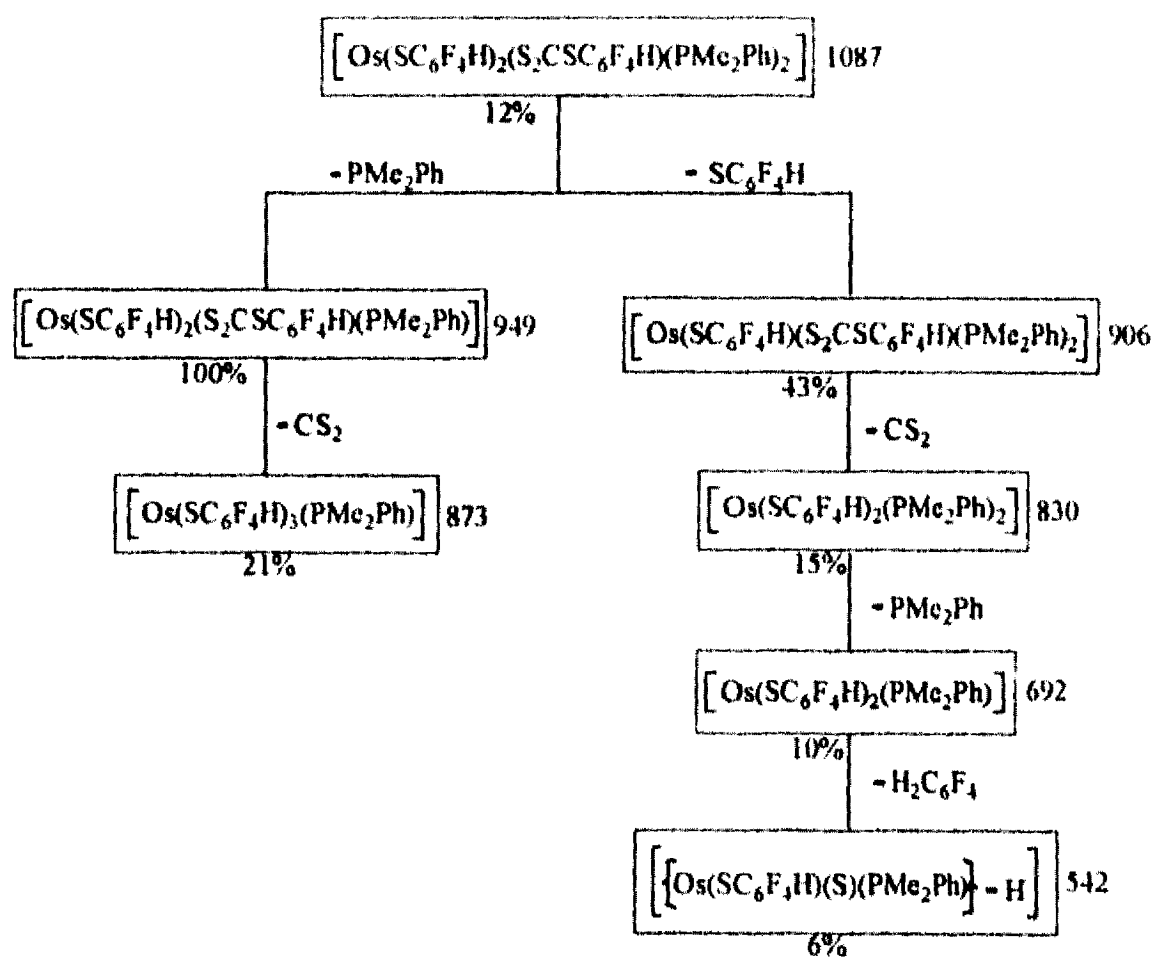


Figura 9b Posible patrón de fragmentación de los iones moleculares del compuesto *tiolato-fosfina trans*- $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ **17**

Por otro lado perdiendo un grupo SR para producir el fragmento [M-SR]⁺ con intensidad media, con la siguiente pérdida de CS₂ para generar el ion [Os(SR)₂(PMe₂Ph)₂]⁺ con intensidad todavía considerable; la subsecuente pérdida de PMe₂Ph genera [Os(SR)₂(PMe₂Ph)]⁺, del cual finalmente se puede perder HR.

Como se ha mencionado antes, la limitación para los estudios de espectroscopía de RMN debido al paramagnetismo de los compuestos, hace necesario buscar la caracterización por estudios de difracción de rayos-X. Afortunadamente fue posible crecer cristales adecuados para estudios de difracción de rayos-X en cristal único: en el caso de R=C₆F₅, isómero *tiolato-fosfina trans*, compuesto **15** (verde) y en el caso de R=C₆F₄H-4, isómero *tiolatos trans*, compuesto **16** (azul).

El estudio cristalográfico de rayos-X del compuesto *tiolato-fosfina trans*-[Os(SC₆F₅)₂(S₂CSC₆F₅)(PMe₂Ph)₂], **15**, muestra la distribución de ligantes ilustrada en la figura 10. En esta estructura un grupo SC₆F₅⁻ es *trans* a un grupo PMe₂Ph y el ligante tioxantato F₅C₆SCS₂⁻ *quelato* es *trans* a los otros ligantes SC₆F₅⁻ y PMe₂Ph, conformando una estructura octaédrica. En la tabla 12 se encuentran las distancias de enlace seleccionadas para este isómero. En este compuesto, la distancia Os-S_{tiolato trans} a fosfina de 2.395(2) Å es mayor que las distancias Os-S_{tiolato trans} a tiolato en **10**, **12**, **16** (más adelante) y [Os(SC₆F₅)₂(O₂CC₆H₅)(PMe₂Ph)₂],¹¹ en cambio, la distancia Os-S_{tiolato trans} a tioxantato (2.334(2) Å) es similar a dichas distancias. También

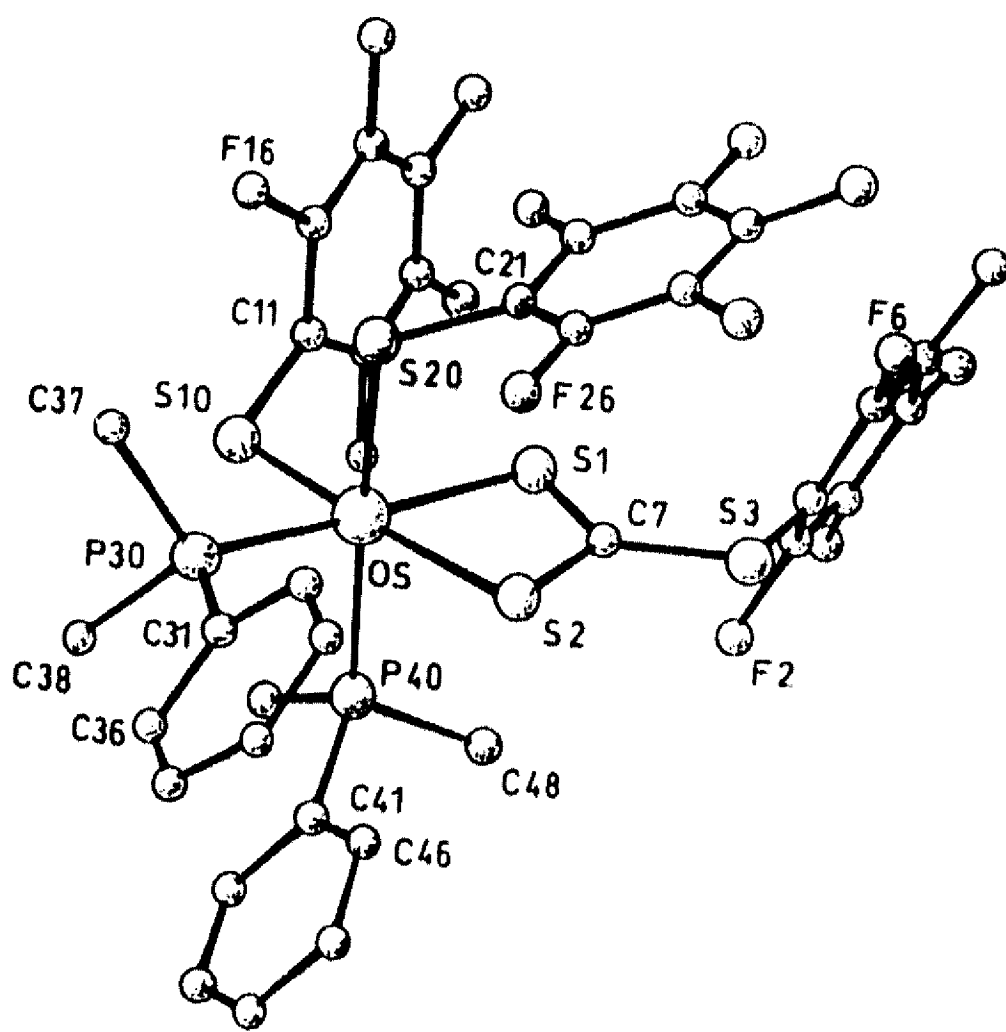


Figura 10 Estructura molecular del compuesto *tiolato-fosfina*
trans-[Os(SC₆F₅)₂(S₂CSC₆F₅)(PMe₂Ph)₂], 15

Tabla 12 Dimensiones moleculares seleccionadas para el compuesto *tiolato-fosfina trans-[Os(SC₆F₅)₂(S₂CSC₆F₅)(PMe₂Ph)₂]*, **15**. Longitudes de enlace en Å y ángulos en °, las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis.

a) Esfera de coordinación del átomo de osmio			
Os-S(20)	2.395(2)	Os-S(2)	2.402(2)
Os-P(40)	2.406(2)	Os-P(30)	2.339(2)
Os-S(10)	2.334(2)	Os-S(1)	2.448(2)
S(20)-Os-P(40)	172.55(9)	P(30)-Os-S(2)	104.37(8)
S(20)-Os-S(10)	94.92(9)	P(40)-Os-S(10)	91.93(9)
S(20)-Os-P(30)	85.26(8)	P(40)-Os-P(30)	92.31(8)
S(20)-Os-S(2)	88.70(8)	P(40)-Os-S(2)	85.08(8)
S(20)-Os-S(1)	90.81(8)	P(40)-Os-S(1)	91.04(9)
S(10)-Os-P(30)	86.19(9)		
S(1)-Os-S(2)	71.09(8)		
S(10)-Os-S(1)	98.54(9)		
b) grupos dimetilfenilfosfinas			
P(30)-C(31)	1.821(3)	P(40)-C(41)	1.822(3)
P(30)-C(37)	1.818(4)	P(40)-C(47)	1.813(5)
P(30)-C(38)	1.816(4)	P(40)-C(48)	1.822(5)
Os-P(30)-C(31)	116.9(2)	Os-P(40)-C(41)	118.7(2)
Os-P(30)-C(37)	114.5(3)	Os-P(40)-C(47)	114.3(4)
Os-P(30)-C(38)	116.8(3)	Os-P(40)-C(48)	115.4(3)
C(31)-P(30)-C(37)	102.2(3)	C(41)-P(40)-C(47)	105.2(5)
C(31)-P(30)-C(38)	104.5(4)	C(41)-P(40)-C(48)	100.2(4)
C(37)-P(30)-C(38)	99.6(4)	C(47)-P(40)-C(48)	100.7(5)

Tabla 12 (continuación)

c) grupo pentafluorofeniltritiocarbonato			
S(1)-C(7)	1.666(9)	S(3)-C(7)	1.735(8)
S(2)-C(7)	1.701(9)	S(3)-C(1)	1.764(4)
Os-S(2)-C(7)	88.0(3)	Os-S(1)-C(7)	87.2(3)
S(2)-C(7)-S(3)	116.6(5)	S(1)-C(7)-S(3)	129.6(6)
S(1)-C(7)-S(2)	113.8(5)	C(7)-S(3)-C(1)	103.8(4)
d) grupos pentafluorotiofenolatos			
S(10)-C(11)	1.770(5)	S(20)-C(21)	1.770(5)
Os-S(10)-C(11)	107.2(3)	Os-S(20)-C(21)	112.7(3)

se observa en **15**, que la distancia Os-P *trans* a tiolato (2.406(2) Å) es mayor que la distancia Os-P *trans* a tioxantato (2.339(2) Å) y que la distancia Os-S_{tioxantato} *trans* a fosfina (2.448(2) Å) es mayor que la distancia Os-S_{tioxantato} *trans* a tiolato (2.402(2) Å), lo que refleja la mayor influencia *trans* de la fosfina respecto al tiolato. Además la mencionada distancia Os-S_{tioxantato} *trans* a fosfina es similar a las distancias Os-S_{tioacarboxilato} (*trans* a fosfina) en **10** y **12**, y como se verá más adelante, similar también a las distancias Os-S_{tioxantato} (*trans* a fosfina) en **16**.

Respecto al grupo tioxantato F₅C₆SCS₂⁻, las distancias S(1)-C(7) y S(2)-C(7) (1.666(9) y 1.701(9) Å) son menores que la distancia S(3)-C(7) (1.735(8) Å), lo que concuerda con el carácter parcial de doble enlace carbono-azufre de los dos primeros. La no equivalencia de los tres ángulos S-C(7)-S, (113.8(5), 116.6(5) y 129.6(6) °), con el ángulo mayor del lado hacia donde se encuentra ubicado el grupo pentafluorofenilo del ligante tioxantato, sugiere que esta distorsión es necesaria para que se acomode el voluminoso C₆F₅.

El ángulo S(1)-Os-S(2) de 71.09(8) °, formado por el grupo tioxantato *quelato* con el átomo de osmio es similar al correspondiente ángulo en **16** (70.91(4) °).

El estudio de difracción de rayos-X para el compuesto *tiolatos trans*-[Os(SC₆F₄H-4)₂(S₂CSC₆F₄H-4)(PMe₂Ph)₂] **16** muestra una distribución octaédrica en torno al átomo de osmio con ligantes tiolato mutuamente *trans*, fosfinas *cis* y el ligante tetrafluorofeniltritiocarbonato enlazado de modo *quelato* (figura 11, página 80). La tabla 13, en la página 81, contiene distancias de enlace seleccionadas para este compuesto. La geometría de este compuesto se asemeja mucho a la de [Os(SC₆F₅)₂(O₂CC₆H₅)(PMe₂Ph)₂]^{II} y a la de los compuestos [Os(SC₆F₅)₂(SOCCH₃)(PMe₂Ph)₂] **10** y [Os(SC₆F₄H-4)₂(SOCCH₃)(PMe₂Ph)₂] **12** discutidos previamente, pero en el lugar de los grupos benzoato o tioacetato se encuentra el grupo tetrafluorofeniltritiocarbonato.

Las distancias Os-S_{tiolato} para **16** (2.348(1) y 2.346(1) Å) son similares a las correspondientes distancias en **10** (2.347(1) y 2.331(1) Å), en **12** (2.346(1) y 2.329(1) Å) y en [Os(SC₆F₅)₂(O₂CC₆H₅)(PMe₂Ph)₂]^{II} (2.335(1) y 2.329(1) Å) en donde los grupos tiolato también se encuentran mutuamente *trans*.

Las distancias Os-P en **16** (2.342(1) y 2.371(1) Å) son semejantes a las distancias Os-P *trans* a azufre en los compuestos **10** y **12** (2.345(1) y 2.354(1) Å respectivamente).

Las distancias Os-S_{tiovanilato} en **16** (2.428(1) y 2.456(1) Å) son similares a las distancias Os-S_{tiovanilato} en **10** y **12** (2.445(1) y 2.448(1) Å

respectivamente) y similares también a la distancia Os-S_{tioxantato} *trans* a fosfina (2.448(2) Å) encontrada en el compuesto **15**.

Por otra parte, como se mencionó con anterioridad, el ángulo S(1)-Os-S(2) de 70.91(4) ° que forma el ligante tioxantato *quelato* en el compuesto **16** es semejante al correspondiente ángulo en **15** (71.09(8) °), pero es mayor que los ángulos O-Os-S que forma el ligante tiocarboxilato en los compuestos **10** y **12** (65.8(1) y 65.66(9)° respectivamente) y que el ángulo O-Os-O en el compuesto carboxilato [Os(SC₆F₅)₂(O₂CC₆H₅)(PMe₂Ph)₂]^{II} (59.7(1)°), lo que corresponde a un aumento de este ángulo con el aumento del tamaño del átomo de azufre respecto al de oxígeno.

En relación al ligante tioxantato HF₄C₆SCS₂⁻, las distancias S(1)-C(7) y S(2)-C(7) (1.682(5) y 1.669(5) Å respectivamente) son apreciablemente menores que la distancia S(3)-C(7) (1.743(5) Å) lo cual indica el carácter parcial de doble enlace carbono-azufre de los dos primeros. Al igual que en **15** se observa la no equivalencia de los tres ángulos S-C(7)-S, (115.4(3), 116.8(3) y 127.6(3) °), nuevamente con el ángulo mayor del lado en que se ubica el grupo tetrafluorofenilo.

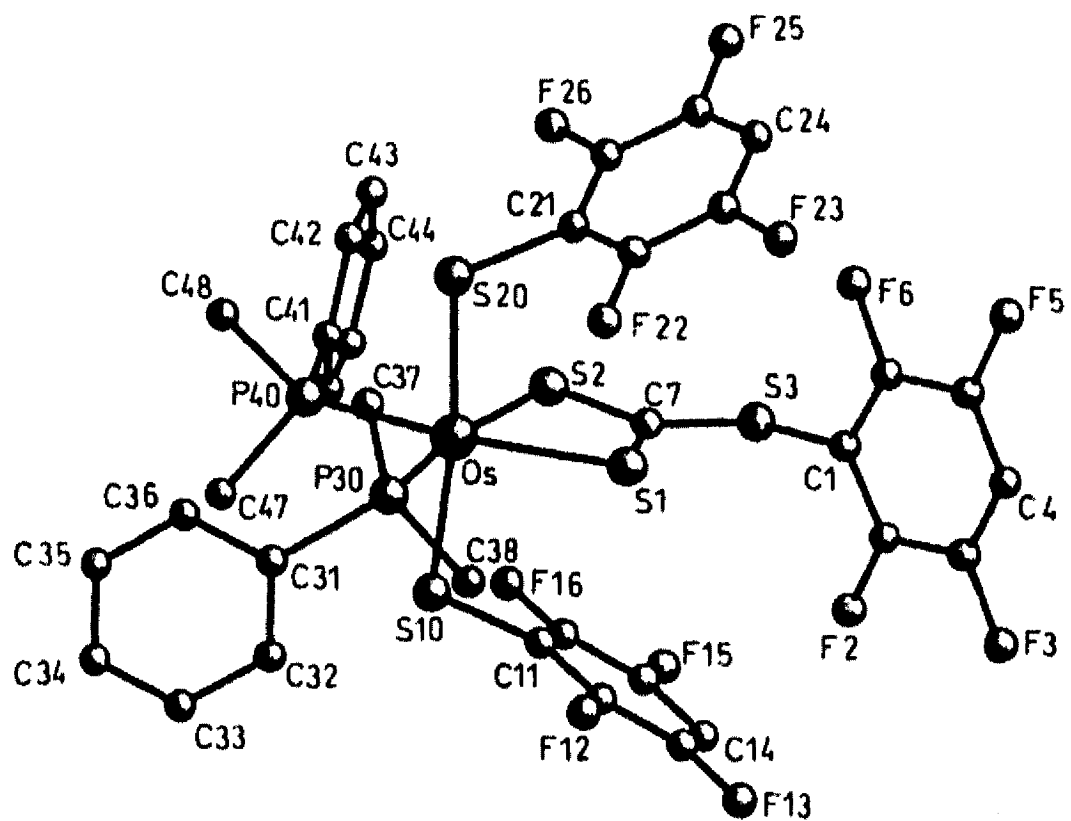


Figura 11 Estructura molecular del compuesto *tiolatos*
trans-[Os(SC₆F₄H-4)₂(S₂CSC₆F₄H-4)(PMe₂Ph)₂], **16**

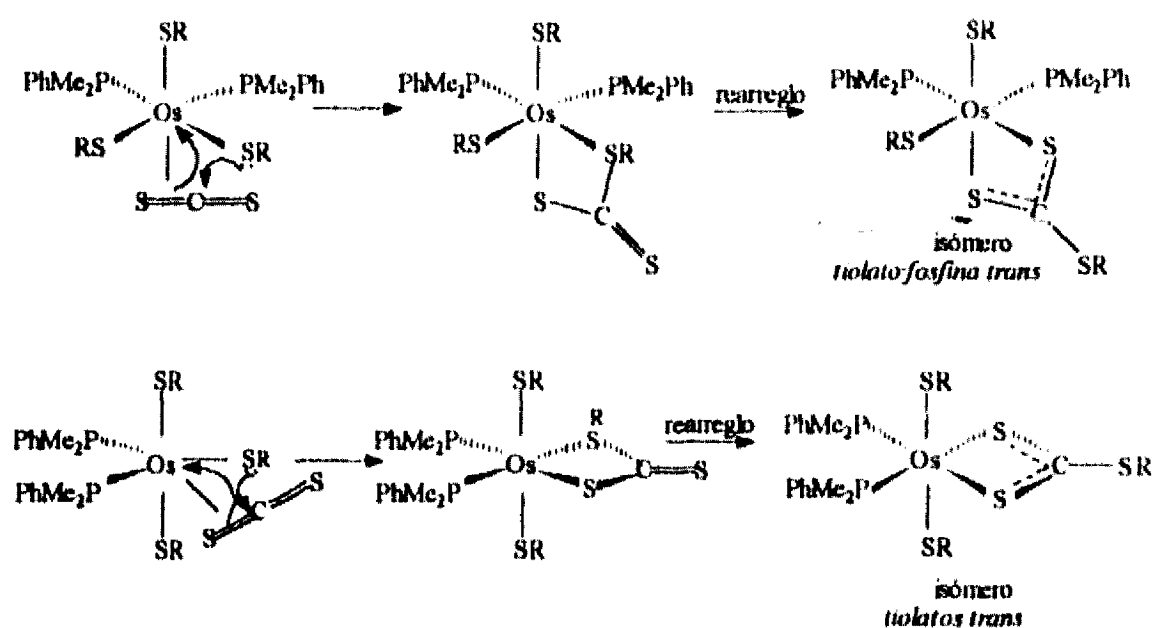
Tabla 13 Dimensiones moleculares seleccionadas para el compuesto *tiolatos trans*-[Os(SC₆F₄H-4)₂(S₂CSC₆F₄H-4)(PMe₂Ph)₂], **16**. Longitudes de enlace en Å y ángulos en °, las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis.

a) Esfera de coordinación del átomo de osmio			
Os-S(10)	2.346(1)	Os-P(40)	2.342(1)
Os-S(20)	2.348(1)	Os-S(2)	2.428(1)
Os-P(30)	2.371(1)	Os-S(1)	2.456(1)
S(10)-Os-S(20)	172.64(5)	P(30)-Os-P(40)	95.70(5)
S(10)-Os-P(30)	88.23(5)	S(20)-Os-P(30)	89.95(5)
S(10)-Os-P(40)	86.79(5)	S(20)-Os-P(40)	86.30(5)
S(10)-Os-S(1)	92.67(5)	S(20)-Os-S(1)	94.65(5)
P(30)-Os-S(1)	98.48(4)	P(40)-Os-S(1)	165.79(4)
S(10)-Os-S(2)	92.02(5)	S(20)-Os-S(2)	91.08(5)
P(30)-Os-S(2)	169.39(4)	P(40)-Os-S(2)	94.90(5)
S(1)-Os-S(2)	70.91(4)		
b) grupos dimetilfenilfosfinas			
P(30)-C(31)	1.836(3)	P(40)-C(41)	1.824(3)
P(30)-C(37)	1.815(6)	P(40)-C(47)	1.817(5)
P(30)-C(38)	1.805(6)	P(40)-C(48)	1.820(5)
Os-P(30)-C(31)	118.0(1)	Os-P(40)-C(41)	108.3(1)
Os-P(30)-C(37)	116.6(2)	Os-P(40)-C(47)	119.2(2)
Os-P(30)-C(38)	112.9(2)	Os-P(40)-C(48)	119.0(2)
C(31)-P(30)-C(37)	103.0(2)	C(41)-P(40)-C(47)	104.0(2)
C(31)-P(30)-C(38)	102.6(2)	C(41)-P(40)-C(48)	103.9(2)
C(37)-P(30)-C(38)	101.5(3)	C(47)-P(40)-C(48)	100.7(3)

Tabla 13 (continuación)

c) grupo 2,3,5,6-tetrafluorofeniltritiocarbonato			
S(2)-C(7)	1.669(5)	S(1)-C(7)	1.682(5)
S(3)-C(7)	1.743(5)	S(3)-C(1)	1.762(6)
Os-S(2)-C(7)	87.4(2)	Os-S(1)-C(7)	86.2(2)
S(2)-C(7)-S(3)	116.8(3)	S(1)-C(7)-S(3)	127.6(3)
S(1)-C(7)-S(2)	115.4(3)	C(7)-S(3)-C(1)	104.4(3)
d) grupos 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolatos			
S(10)-C(11)	1.772(5)	S(20)-C(21)	1.779(5)
Os-S(10)-C(11)	112.8(2)	Os-S(20)-C(21)	112.9(2)

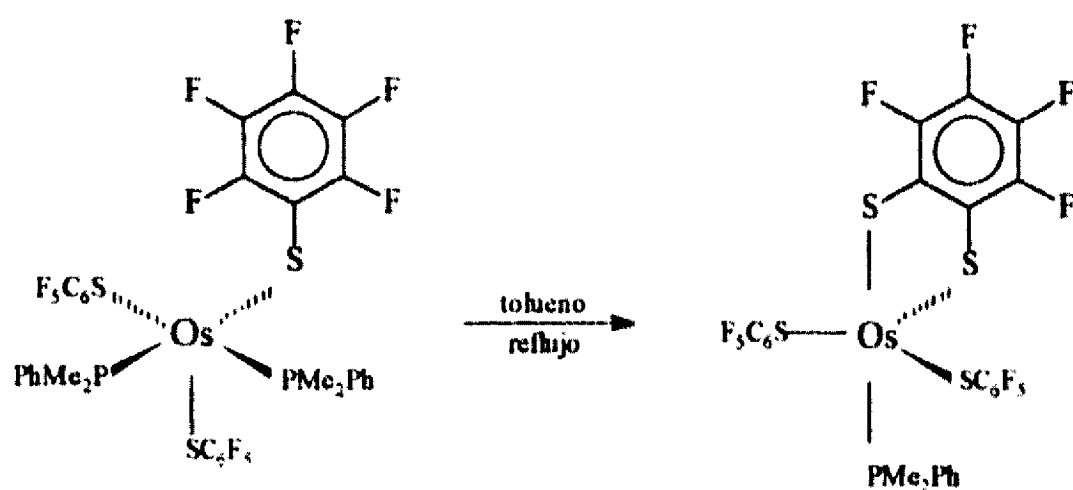
Es notorio que las reacciones de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con CS_2 , en contraste con las reacciones antes estudiadas, forman una mezcla de dos compuestos isoméricos. La reacción puede proceder por una precoordinación inicial de la molécula de CS_2 en los componentes isoméricos insaturados que forman el complejo de partida, con subsecuente ataque nucleofílico por un átomo de azufre coordinado de un ligante tiolato sobre el CS_2 precoordinado. Un posterior rearreglo del ligante tioxantato en cada caso puede conducir directamente a los dos isómeros observados:



Una rotación del grupo S_2CSR^- explica el rearreglo del grupo tioxantato, mediante el cual, el átomo de azufre sustituido puede ser desplazado del ambiente metálico por uno de los átomos de azufre no sustituidos. El impedimento estérico debido al grupo R puede ser el factor que desfavorece la coordinación por el átomo de azufre sustituido.

2.4 REACCIONES DE TERMOLISIS DE LOS COMPUESTOS [Os(SR)₃(PMe₂Ph)₂], R = C₆F₅ y C₆F₄H-4

La termólisis de los compuestos [Os(SC₆F₄X-4)₃(PMe₂Ph)₂], (X = F, H), en reflujo de tolueno, da origen a los compuestos diamagnéticos [Os(SC₆F₄X)₂(1,2-S₂C₆F₃X)(PMe₂Ph)] (X = F **18**, H **19**). El siguiente esquema ilustra la reacción para el derivado con pentafluorotiofenolato:



La caracterización de estos complejos se llevó a cabo por las técnicas analíticas descritas previamente y, adicionalmente, dado que se obtienen compuestos diamagnéticos, por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹H, ³¹P{¹H}, ¹⁹F y HETCOR ³¹P-¹⁹F.

La tabla 14 indica los rendimientos y puntos de fusión para estos compuestos y la tabla 15 los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y azufre.

Tabla 14 Rendimientos y puntos de fusión.

Compuesto y número asignado	Color	rendimiento %	punto de fusión (°C)
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ <u>18</u>	verde	20	200-204 d
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ <u>19</u>	verde	17	205-210 d

Tabla 15 Análisis elemental exp.(teór.).

Compuesto #	% C	% H	% S
<u>18</u>	33.2 (33.3)	1.1 (1.2)	13.8 (13.7)
<u>19</u>	35.6 (35.3)	1.6 (1.6)	14.4 (14.5)

Los espectros de masas-FAB exhiben, en ambos casos, con intensidades altas, los picos correspondientes a los iones moleculares, como se muestra en las figuras 12a y 13a. Los espectros presentan también picos atribuibles a los iones $[\text{M-SC}_6\text{F}_4\text{X}]^+$ y éstos a su vez pueden perder $\text{C}_6\text{F}_4\text{XH}$, originando las señales correspondientes con intensidad baja. Lateralmente, se observan los iones $[\text{M-C}_6\text{F}_4\text{X}]^+$, con intensidad muy baja. Las figuras 12b y 13b ilustran estos posibles patrones de fragmentación.

98

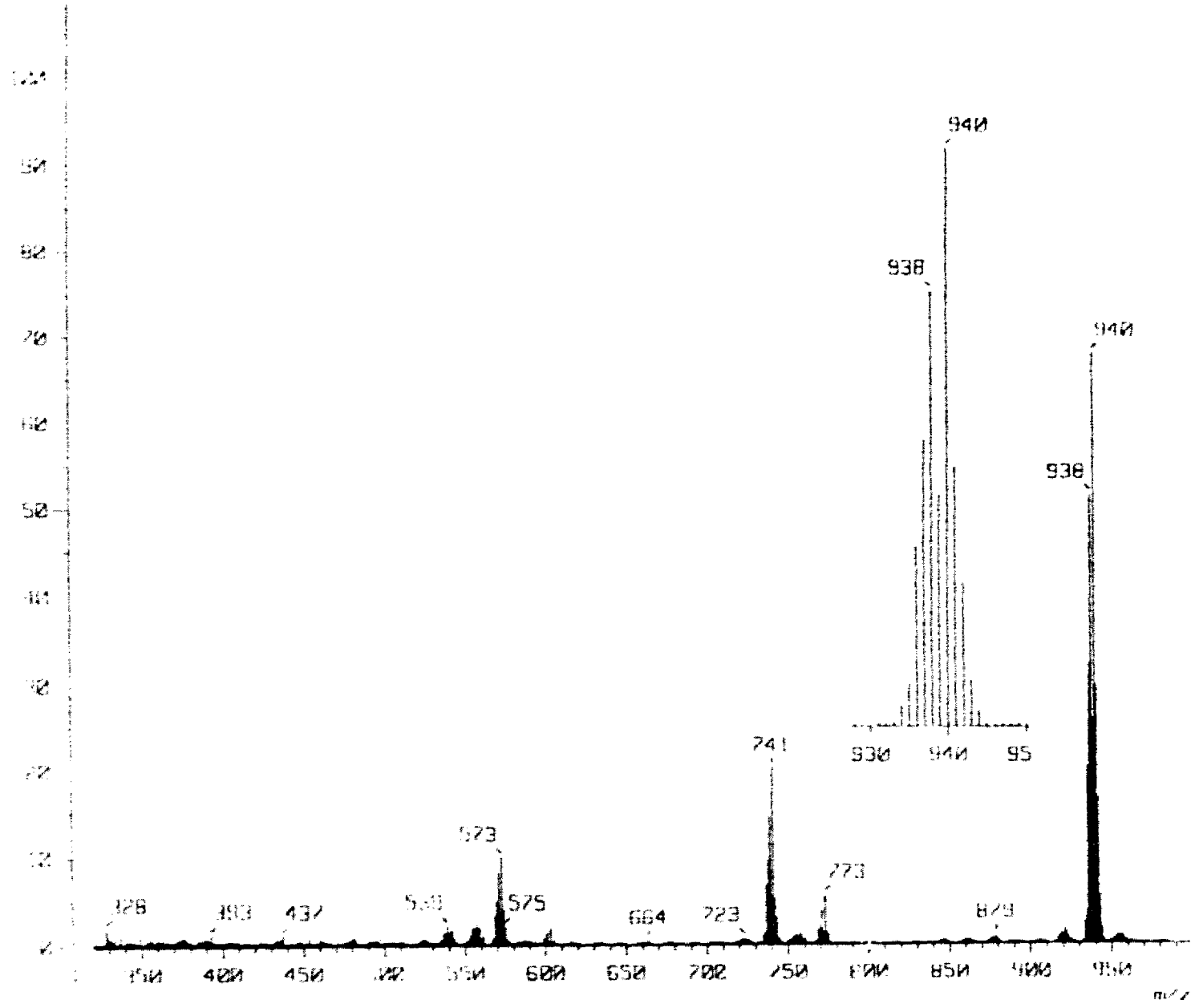


Figura 12a Espectro de masas FAB de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**.

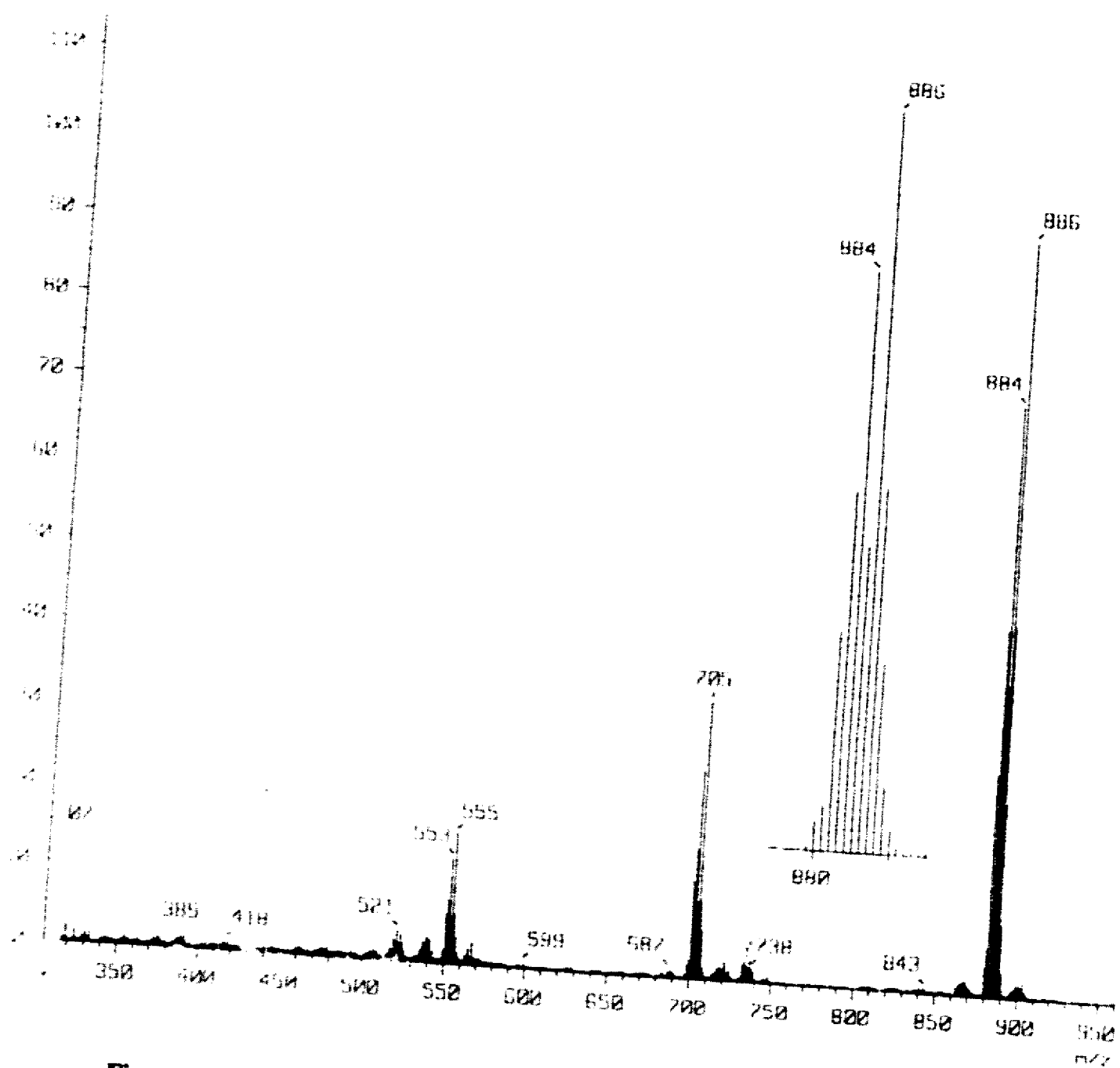


Figura 13a Espectro de masas FAB de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(1,2\text{-S-C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMc}_2\text{Ph})]$ 19.

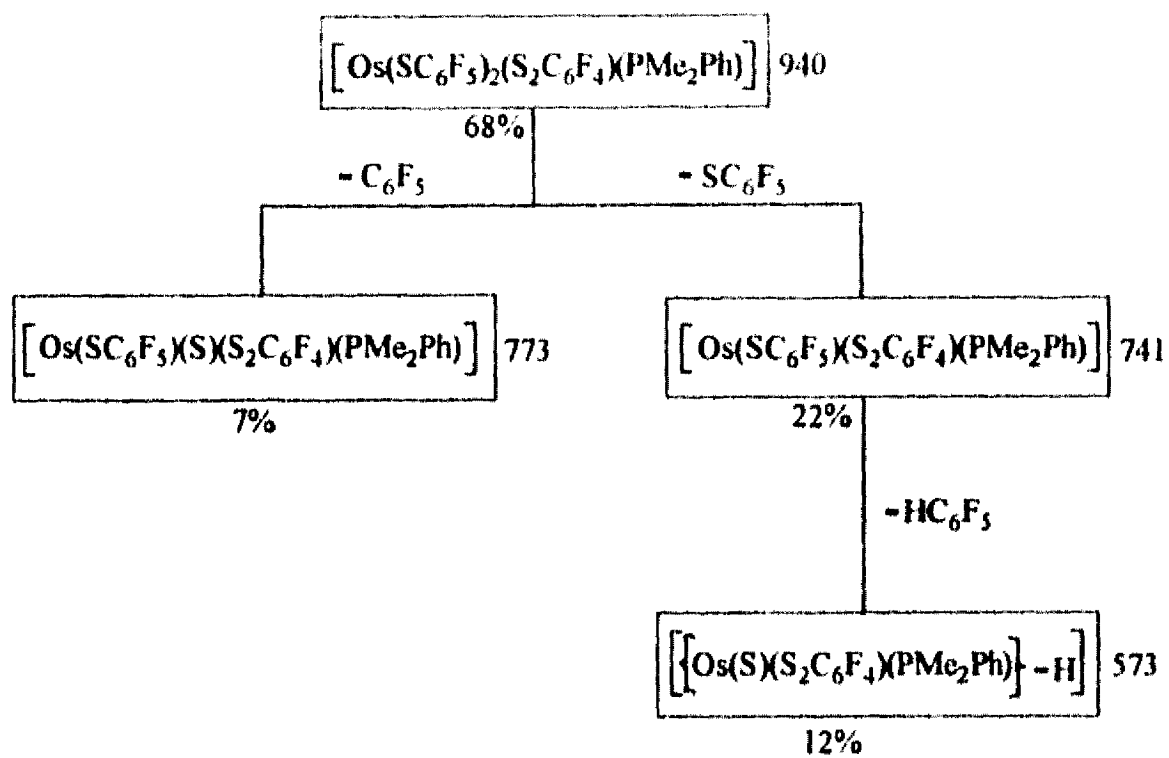


Figura 12b Posible patrón de fragmentación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**

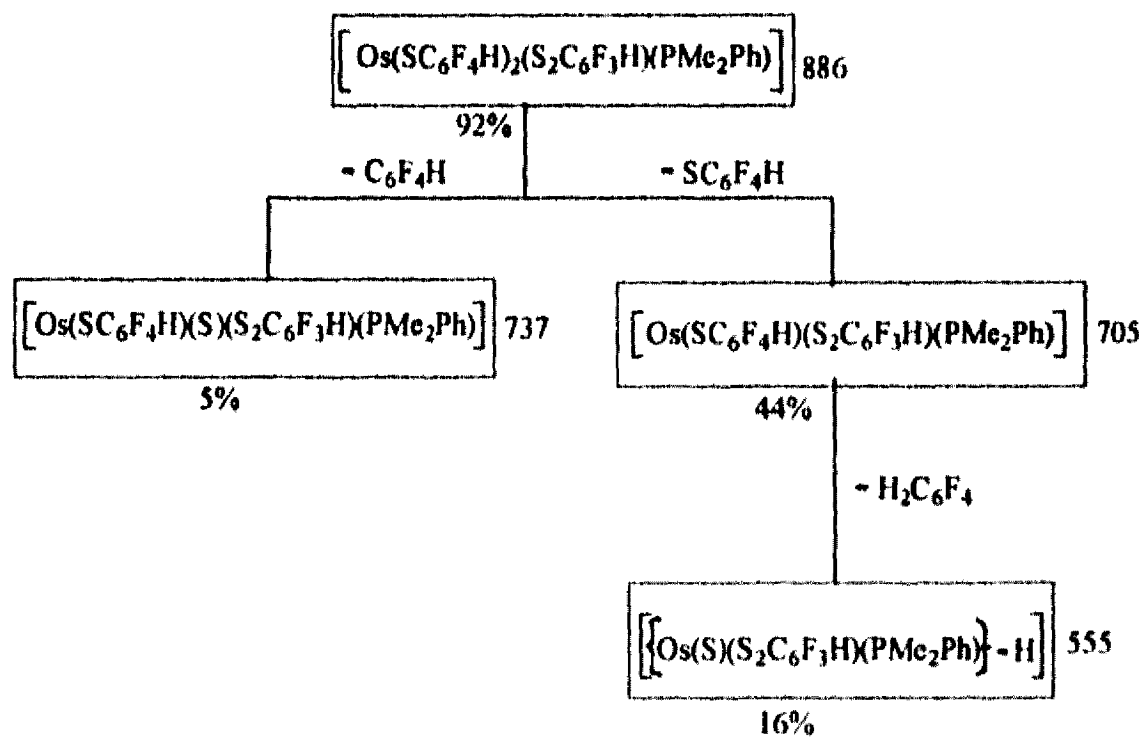
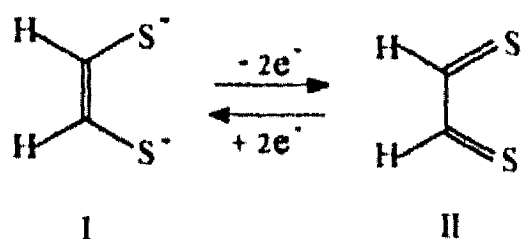
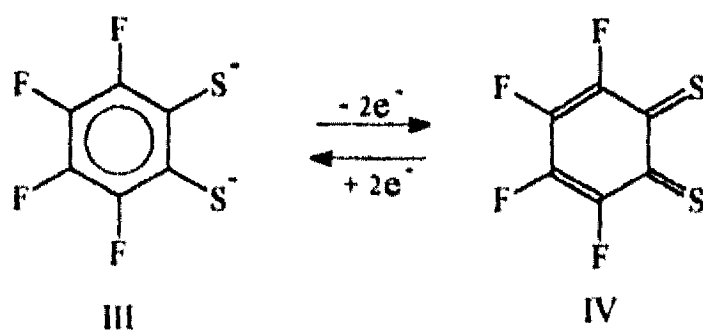


Figura 13b Posible patrón de fragmentación de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **19**

El término 'ditioleno' está asociado a los ligantes 1,2-ditio en los que los átomos donadores de azufre están conectados vía un enlace carbono-carbono insaturado, el término es utilizado para expresar que en estos ligantes las formas ditiolato y ditiodicetona están fuertemente relacionadas y difieren sólo por dos electrones,⁹² como se ilustra en seguida para el compuesto padre de los ligantes ditioleno, el 1,2-etilenoditiolato:



Los ligantes 1,2-ditiofenolato fluorados presentes en los compuestos **18** y **19** son sistemas relacionados, aunque una oxidación del ligante en estos casos como se ilustra de III a IV es más difícil, debido a que la formación del ligante en su forma de ditiodicetona requiere del rompimiento del sistema aromático:



En trabajos publicados previamente, el grado de oxidación de los ligantes 1,2-ditiolato a los correspondientes ligantes 1,2-ditiodicetona ha sido estudiado mediante espectroscopía infrarroja, la cual indica algún carácter de

doble enlace C-S, y a través del análisis de datos estructurales obtenidos por difracción de rayos-X,⁹² resultando que una característica de los complejos 1,2-ditioleno son las cortas distancias carbono-azufre debidas a la contribución de la forma de ditiodicetona o forma oxidada del ligante. De estos datos se concluye que los ligantes ditioleno $[R_2C_2S_2]^{n-}$ (n=0 a 2), se enlazan a los centros metálicos en formas intermedias entre ditiolatos dianiónicos y ditiodicetonas neutras.

En relación con lo anterior se ha asumido un sistema electrónico π deslocalizado que se extiende más allá de los átomos de azufre, incluyendo a los átomos de carbono (1 y 2) y al metal. Los orbitales moleculares de estos ligantes, que son perpendiculares a los planos del ligante, están deslocalizados sobre los átomos que comprenden la parte quelatante y pueden traslaparse con orbitales $d\pi$ de la simetría correspondiente del metal, lo que implica algún grado de multiplicidad en los enlaces M-S, S-C y C-C.⁹²

Los espectros de infrarrojo de los complejos ditioleno con considerable carácter de ditiodicetona presentan fuertes absorciones relacionadas con la presencia del enlace C=S en el intervalo de 1100-1050 y alrededor de 860 cm^{-1} , y la ausencia de estas bandas puede ser considerada como la manifestación de la forma 1,2-ditiolato más que de la forma ditioleno.^{92a,92c,93}

Para el caso de los compuestos **18** y **19**, además de observarse las absorciones correspondientes a los grupos tiolatos y a la fosfina (apéndice A.1, página 127), los espectros exhiben bandas de absorción débiles en 1032 y 1050

cm^{-1} respectivamente, en relación a la banda alrededor de 860 cm^{-1} no es posible hacer distinciones debido a que en esa zona aparecen absorciones debidas al resto de los ligantes (la figura 14 muestra el espectro de I.R. del compuesto **18**). Dada esta situación, la espectroscopia vibracional es insuficiente para concluir, de manera contundente, la forma en que se encuentra el ligante 1,2-ditiolato en estado sólido.

La estructura molecular del compuesto **18** fue determinada por estudios de difracción de rayos-X y se ilustra en la figura 15. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se encuentran en la tabla 16. El compuesto tiene una geometría de bipirámide trigonal con un grupo PMe_2Ph *axial*, mientras que el ligante $1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4^{2-}$ ocupa posiciones *axial* y *ecuatorial*. Esta estructura se asemeja a las de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$,¹¹ $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ ⁹⁴ y a la de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PPh}_3)]$.⁹⁴

Como se espera para este tipo de geometrías,⁹⁵ en el compuesto **18** la distancia Os-S *axial*, $2.381(3) \text{ \AA}$, es más larga que la distancia media *ecuatorial*, $2.207(3) \text{ \AA}$. Un efecto equivalente se encuentra en $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PPh}_3)]$.⁹⁴

No existen diferencias significativas entre las distancias Os-S *ecuatoriales* provenientes de S-tiolato y S-ditiolato.

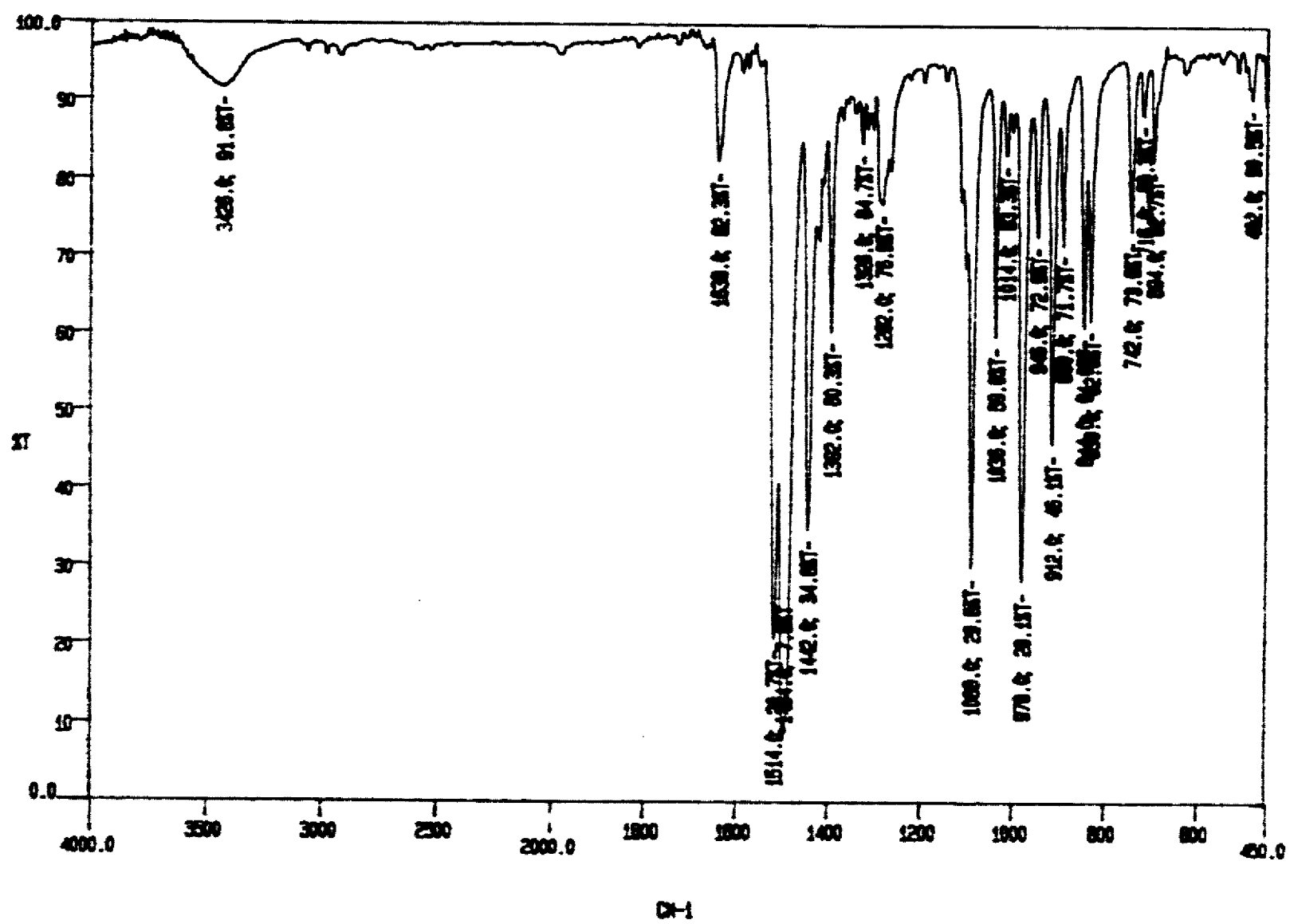


Figura 14 Espectro de I.R. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**, en pastilla de KBr.

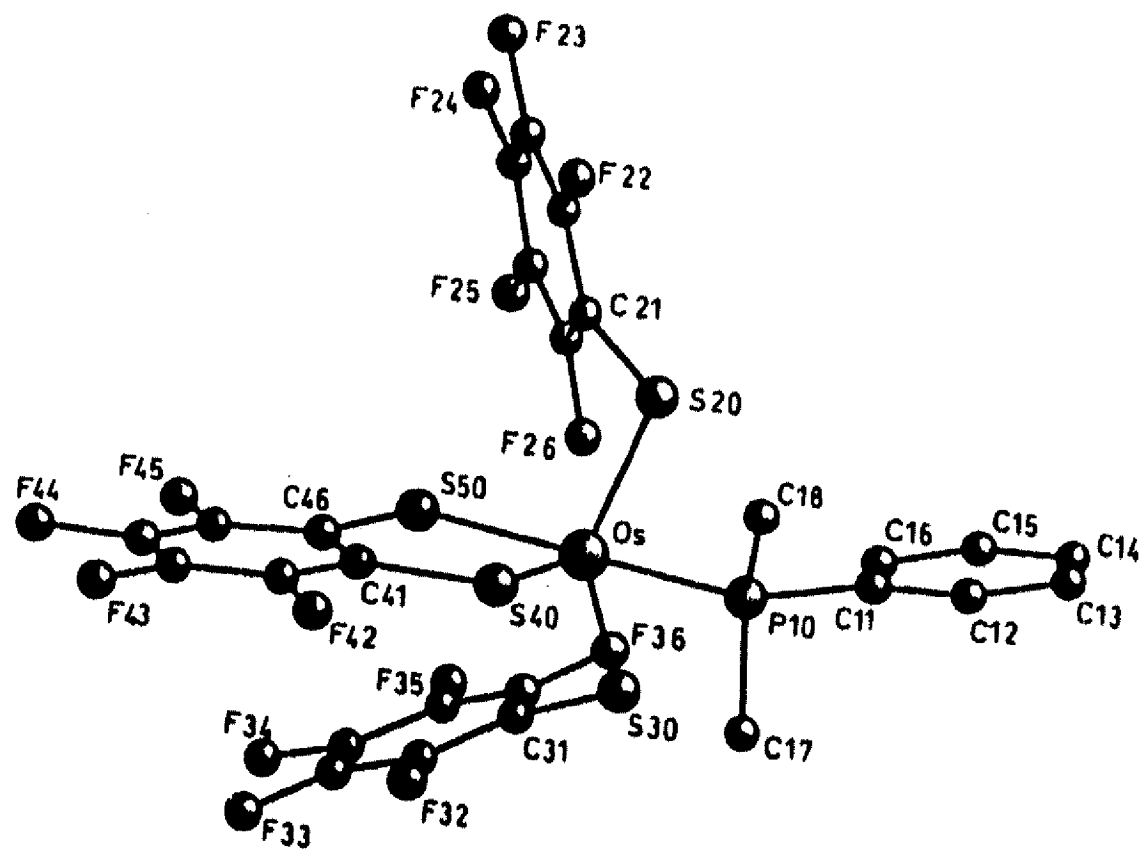


Figura 15 Estructura molecular de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ 18.

Tabla 16 Dimensiones moleculares seleccionadas para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, **18**. Longitudes de enlace en Å y ángulos en °, las desviaciones estándar se encuentran entre paréntesis.

a) Esfera de coordinación del átomo de osmio			
Os-S(20)	2.207(3)	Os-S(50)	2.381(3)
Os-S(30)	2.213(3)	Os-P(10)	2.374(4)
Os-S(40)	2.200(3)		
P(10)-Os-S(20)	87.3(1)	S(50)-Os-S(20)	94.1(1)
P(10)-Os-S(30)	87.7(1)	S(50)-Os-S(30)	96.3(1)
P(10)-Os-S(40)	86.9(1)	S(50)-Os-S(40)	87.8(1)
S(20)-Os-S(30)	119.4(1)	P(10)-Os-S(50)	174.4(1)
S(30)-Os-S(40)	118.8(1)		
S(40)-Os-S(20)	121.1(1)		
b) grupo dimetilfenilfosfina			
P(10)-C(11)	1.823(7)	P(10)-C(18)	1.81(1)
P(10)-C(17)	1.79(1)		
Os-P(10)-C(11)	118.9(4)	C(11)-P(10)-C(17)	105.8(5)
Os-P(10)-C(17)	111.4(4)	C(11)-P(10)-C(18)	104.2(5)
Os-P(10)-C(18)	112.0(4)	C(17)-P(10)-C(18)	103.0(6)
c) grupo tetrafluoro-1,2-ditiofenolato			
S(40)-C(41)	1.74(1)	S(50)-C(46)	1.75(1)
Os-S(40)-C(41)	107.8(5)	Os-S(50)-C(46)	102.6(5)
S(40)-C(41)-C(46)	120(1)	S(50)-C(46)-C(41)	121(1)
d) grupos pentafluorotiofenolatos			
S(20)-C(21)	1.76(1)	S(30)-C(31)	1.76(1)
Os-S(20)-C(21)	116.2(4)	Os-S(30)-C(31)	111.7(4)

En relación al ligante tetrafluoro-1,2-ditiofenolato, es interesante analizar las distancias C-S y C-C para saber si el ligante actúa como ditioleno o como ditiolato. En este ligante las distancias C-S (1.75(1) y 1.74(1) Å) son prácticamente iguales a las distancias C-S en los ligantes pentafluorotiofenolato, dentro de las desviaciones estándar (1.76(1) y 1.76(1) Å). En las distancias C-C del anillo aromático tampoco se observan diferencias que sugieran la distorsión correspondiente a la forma oxidada.

Consecuentemente se puede concluir que los datos de difracción de rayos-X proporcionan evidencias para la forma 1,2-ditiolato del ligante $1,2-S_2C_6F_4^{2-}$.

Estudios de RMN del compuesto [Os(SC₆F₅)₂(1,2-S₂C₆F₄)(PMe₂Ph)], 18.

El espectro de RMN de ¹⁹F a temperatura ambiente fue obtenido originalmente en CDCl₃ y se muestra en la figura 16 (página 100). La asignación correspondiente a este espectro se presenta en la tabla 17.

Tabla 17 Datos de RMN de ¹⁹F de [Os(SC₆F₅)₂(1,2-S₂C₆F₄)(PMe₂Ph)], 18, en CDCl₃ a T. A.

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas
-132.22 (sa)	flúores <i>orto</i> de SC ₆ F ₅ ⁻	2
-134.45 (sa)	flúores <i>orto</i> de SC ₆ F ₅ ⁻	2
-136.76 (pq)	flúor de S ₂ C ₆ F ₄ ²⁻	1
-138.76 (dd)	flúor de S ₂ C ₆ F ₄ ²⁻	1
-151.83 (t)	flúores <i>para</i> de SC ₆ F ₅ ⁻	2
-157.69 (t)	flúor de S ₂ C ₆ F ₄ ²⁻	1
-161.04 (sa)	flúores <i>meta</i> de SC ₆ F ₅ ⁻	2
-162.19 (sa)	flúores <i>meta</i> de SC ₆ F ₅ ⁻	2
-163.47 (t)	flúor de S ₂ C ₆ F ₄ ²⁻	1

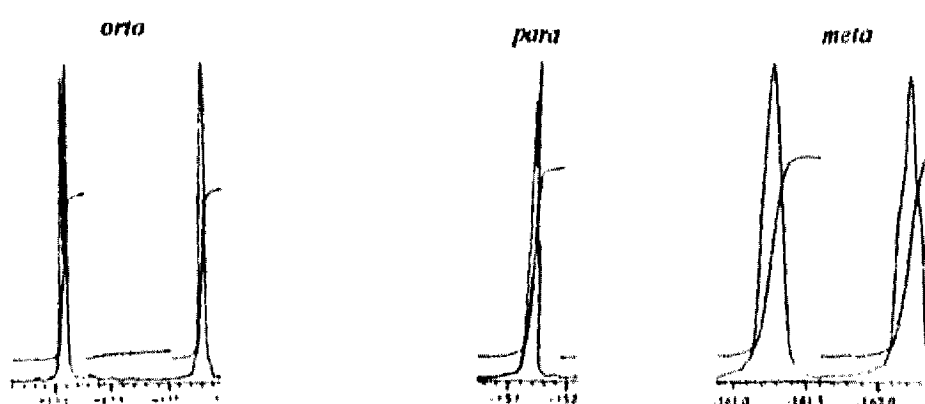
sa: singlete ancho, pq: pseudoquintuplete, dd: doblete de dobletes, t: triplete

Los espectros de RMN de ¹⁹F para este compuesto fueron registrados en el intervalo de temperaturas de -50 a +80 °C en C₆D₅CD₃, figura 17 (página 101). A temperaturas de +20 °C y por debajo, los espectros contienen dos señales *orto*, dos señales *meta* y una señal *para*, con relaciones de integrales de 2:2, 2:2 y 2 respectivamente, esta separación de las señales de flúores *orto* y *meta* y la coincidencia de los *para*, es consistente con dos grupos SC₆F₅⁻

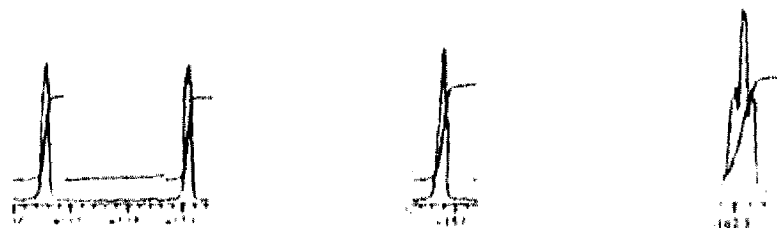
rigidos, como es esperado si la estructura del estado sólido es mantenida en disolución. Adicionalmente estos espectros muestran cuatro señales con una relación de integrales de 1:1:1:1, atribuibles a cuatro distintos átomos de flúor del grupo $S_2C_6F_4^{2-}$. Es decir, a temperaturas de +20 °C y menores el espectro de RMN de ^{19}F puede separarse de la siguiente manera:

Por ejemplo, a temperatura de -40 °C (espectro completo en la página 101):

grupos $SC_6F_5^-$



grupo $S_2C_6F_4^{2-}$

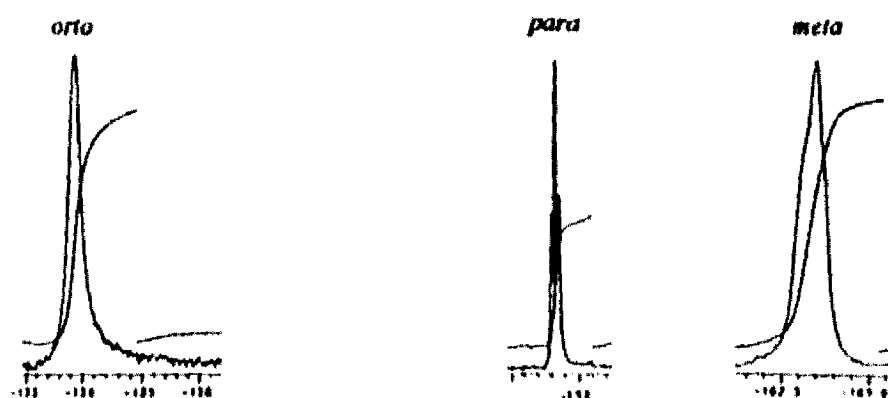


Conforme la temperatura se eleva las dos señales *orto* y las dos señales *meta* de los grupos tiolato se colapsan, mientras que las cuatro señales del grupo $S_2C_6F_4^{2-}$ permanecen diferenciadas, obteniéndose un conjunto de señales *orto*, *meta* y *para* de los grupos tiolato con una relación de integrales de 4:4:2

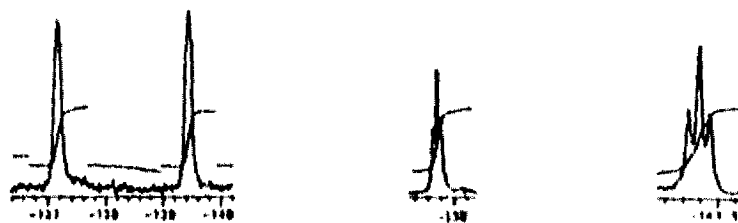
y permaneciendo 1:1:1:1 la relación de integrales para el grupo ditiolato. Es decir:

A temperatura de 80 °C (espectro completo en la página 101):

grupos SC_6F_5^-



grupo $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_4^{2-}$



Lo anterior puede ser interpretado en función de una libre rotación de los grupos C_6F_5 en torno del enlace C-S cuando la temperatura es elevada, en contraste con su rigidez a menores temperaturas.

El espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente para el compuesto **18**, figura 18 (página 102), presenta en la zona aromática, dos multipletes centrados en 7.96 y en 7.58 ppm con integrales relativas de 2:3

correspondientes a los protones del anillo fenílico de la fosfina. A más alto campo, en la zona metilica, se presenta un doblete a $\delta=2.62$ ppm con una integral relativa de 6, esta señal es asignada a los protones metilicos de la fosfina acoplados con el átomo de fósforo ($^2J_{H-P}=9.8$ Hz).

La figura 19 (página 103) presenta el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en $CDCl_3$ y, a temperatura ambiente, se observa una sola señal en forma de doblete con $J=8.0$ Hz. La multiplicidad de esta señal no es usual y para investigar su origen, se obtuvo el espectro HETCOR $^{19}F-^{31}P$ en C_6D_6 a temperatura ambiente, el cual se muestra en la figura 20 (páginas 104 y 105) y en el que se observa que existe un acoplamiento de largo alcance entre un átomo de flúor *orto* del grupo $S_2C_6F_4^{2-}$ (probablemente el átomo de flúor *orto* enlazado del lado del átomo de azufre *trans* a la fosfina, F(45) en la figura 15 de la página 93) y el átomo de fósforo del ligante PMe_2Ph .

Los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ a las temperaturas de -50 , -40 , $+20$ y $+80$ °C muestran una dependencia del desplazamiento químico de la temperatura, como se muestra en la figura 21 (página 106). Esta dependencia lineal del desplazamiento químico con la temperatura es usual en compuestos de coordinación.⁹⁶

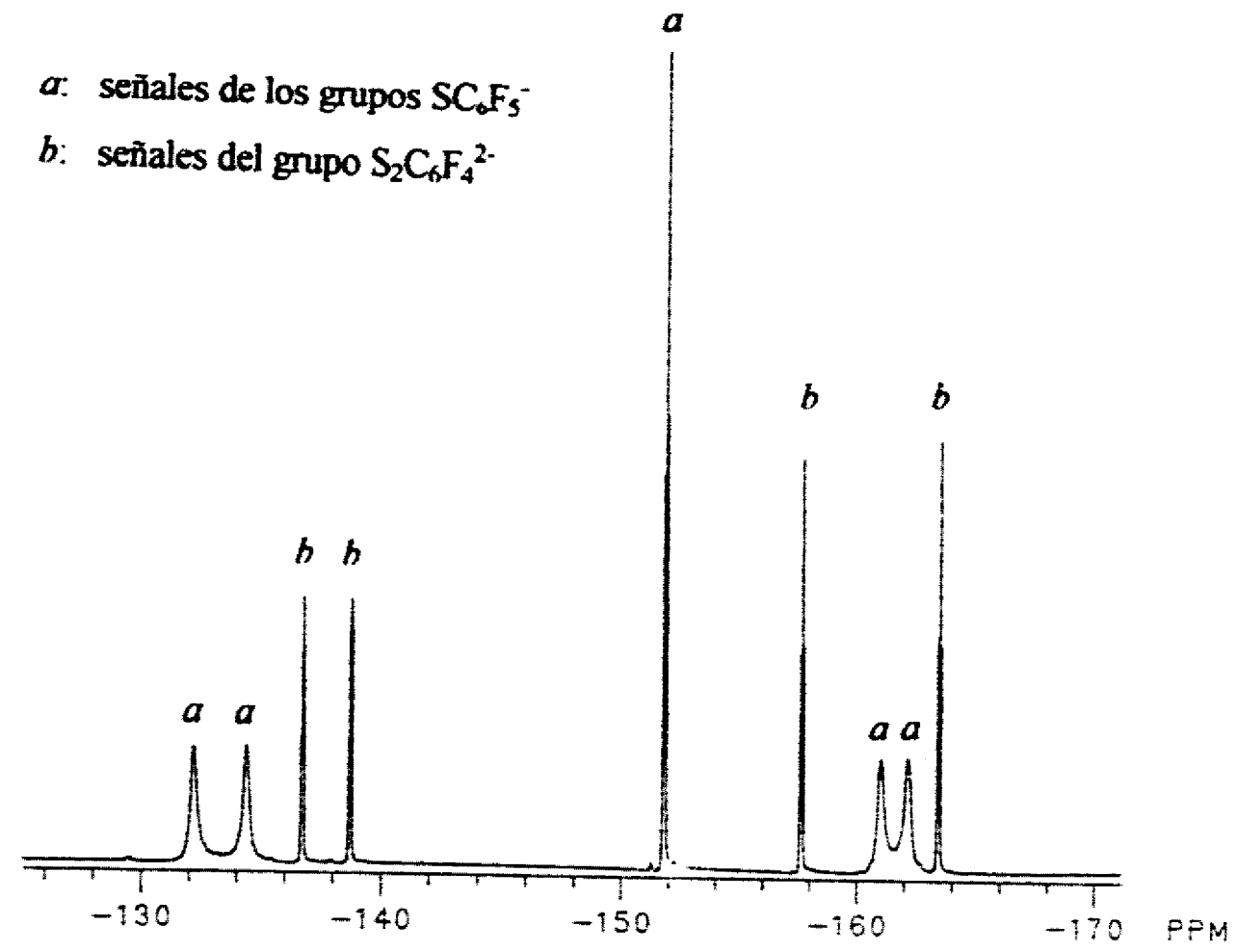


Figura 16 Espectro de RMN de ^{19}F a T.A. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**, en CDCl_3 .

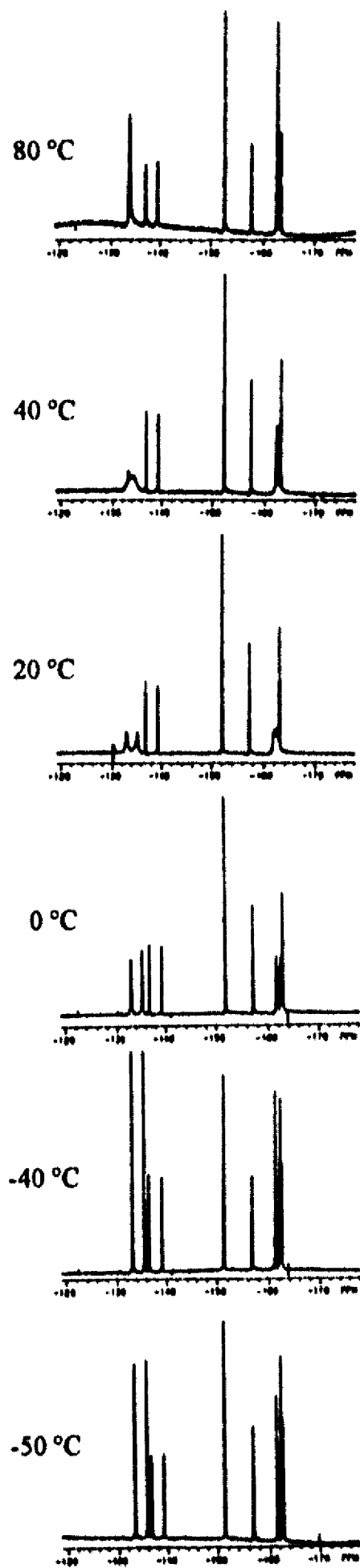


Figura 17 Espectros de RMN de ^{19}F a diferentes temperaturas de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**, en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

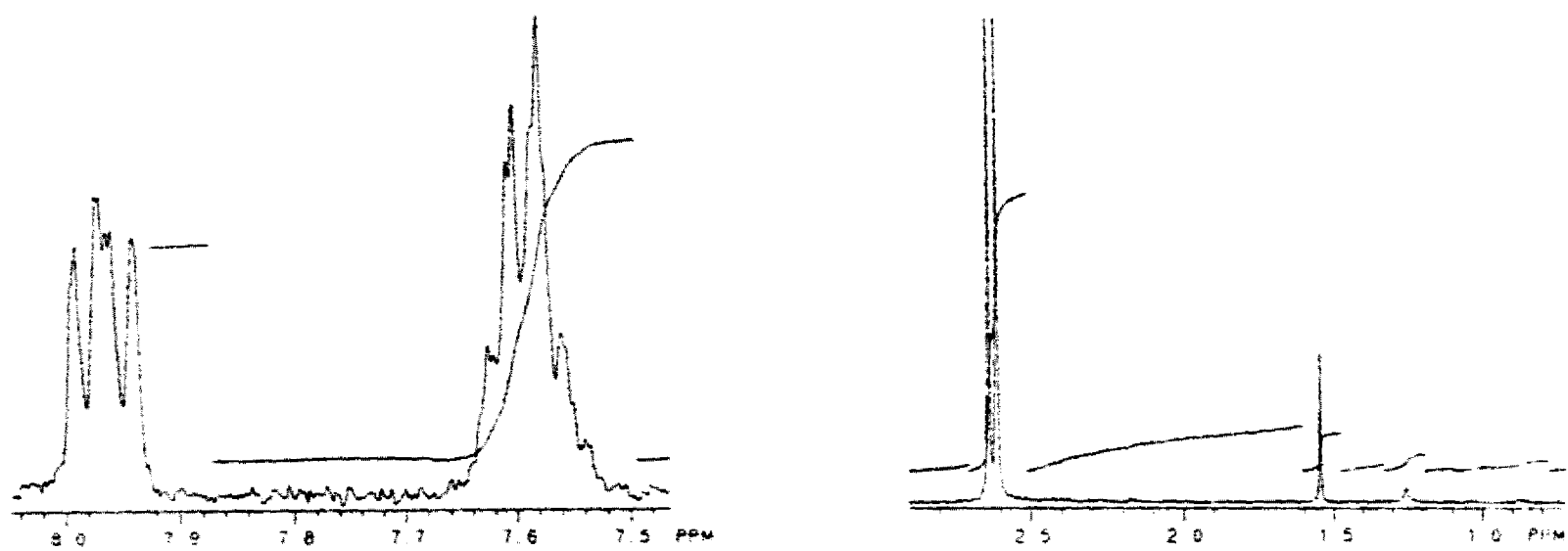


Figura 18 Espectro de RMN de ^1H a T.A. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ 18, en CDCl_3 .

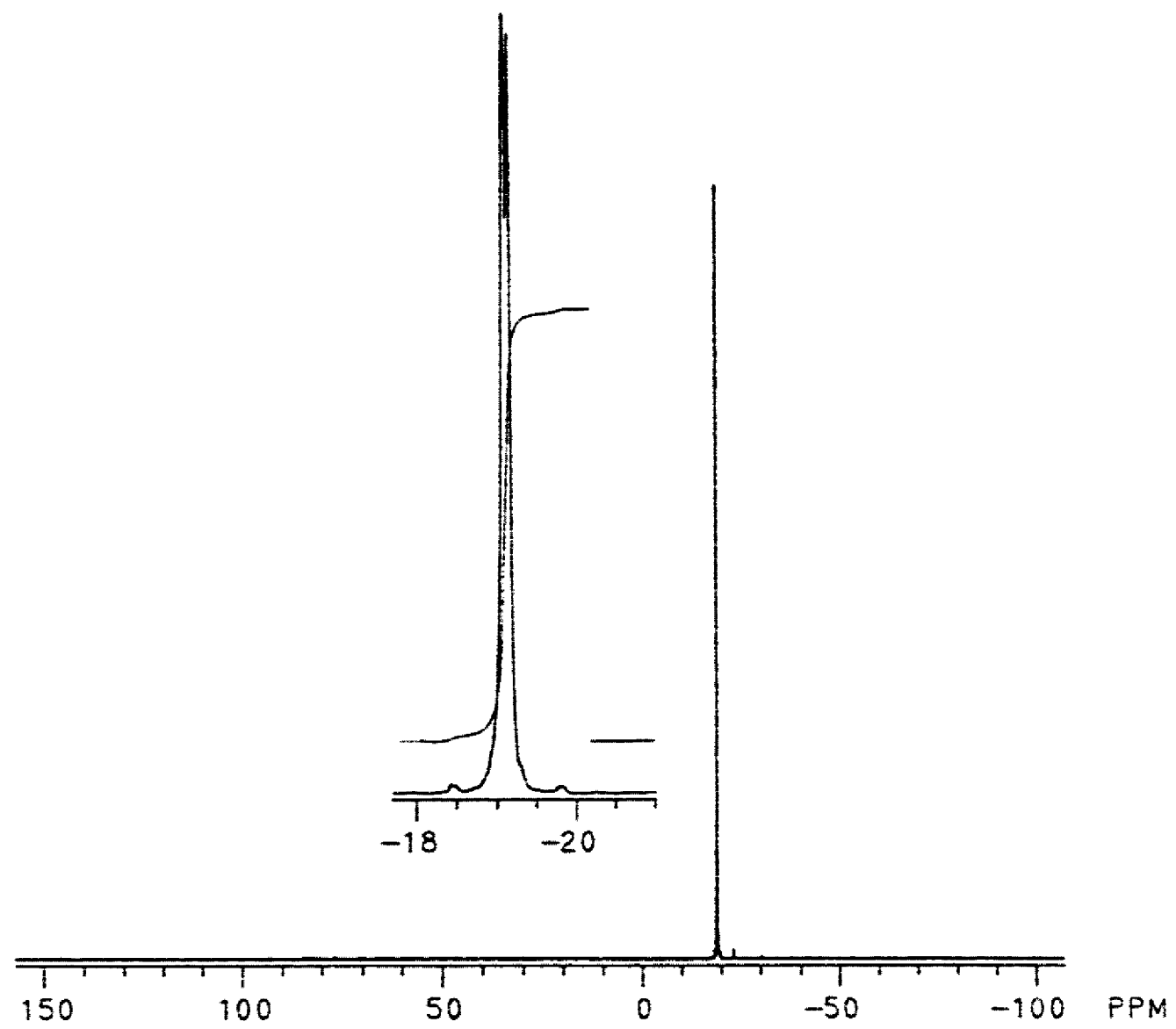


Figura 19 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a T.A. de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**, en CDCl_3 .

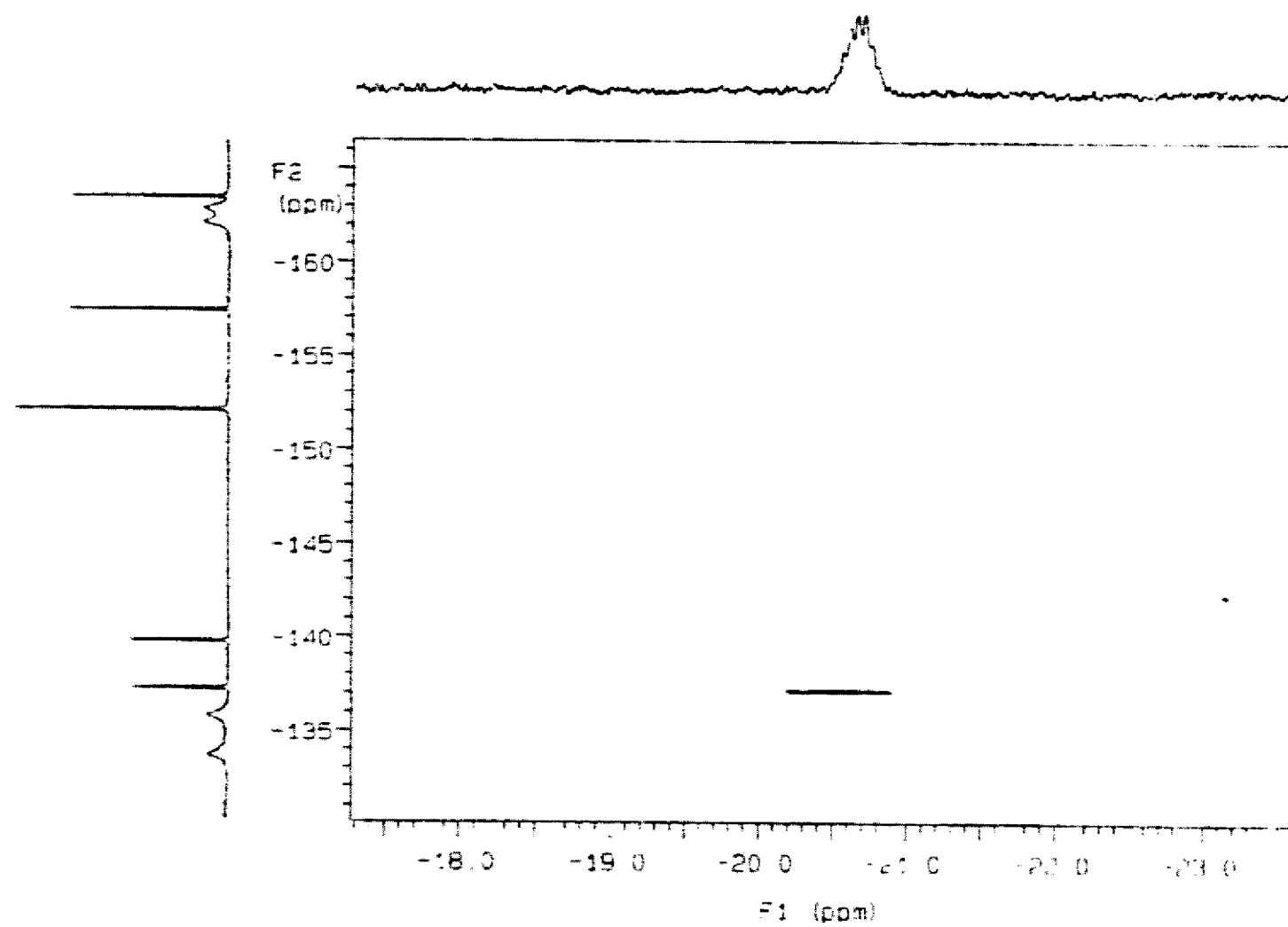


Figura 20 a) Espectro de RMN HETCOR ^{19}F - ^{31}P de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**, a T.A., en C_6D_6 .

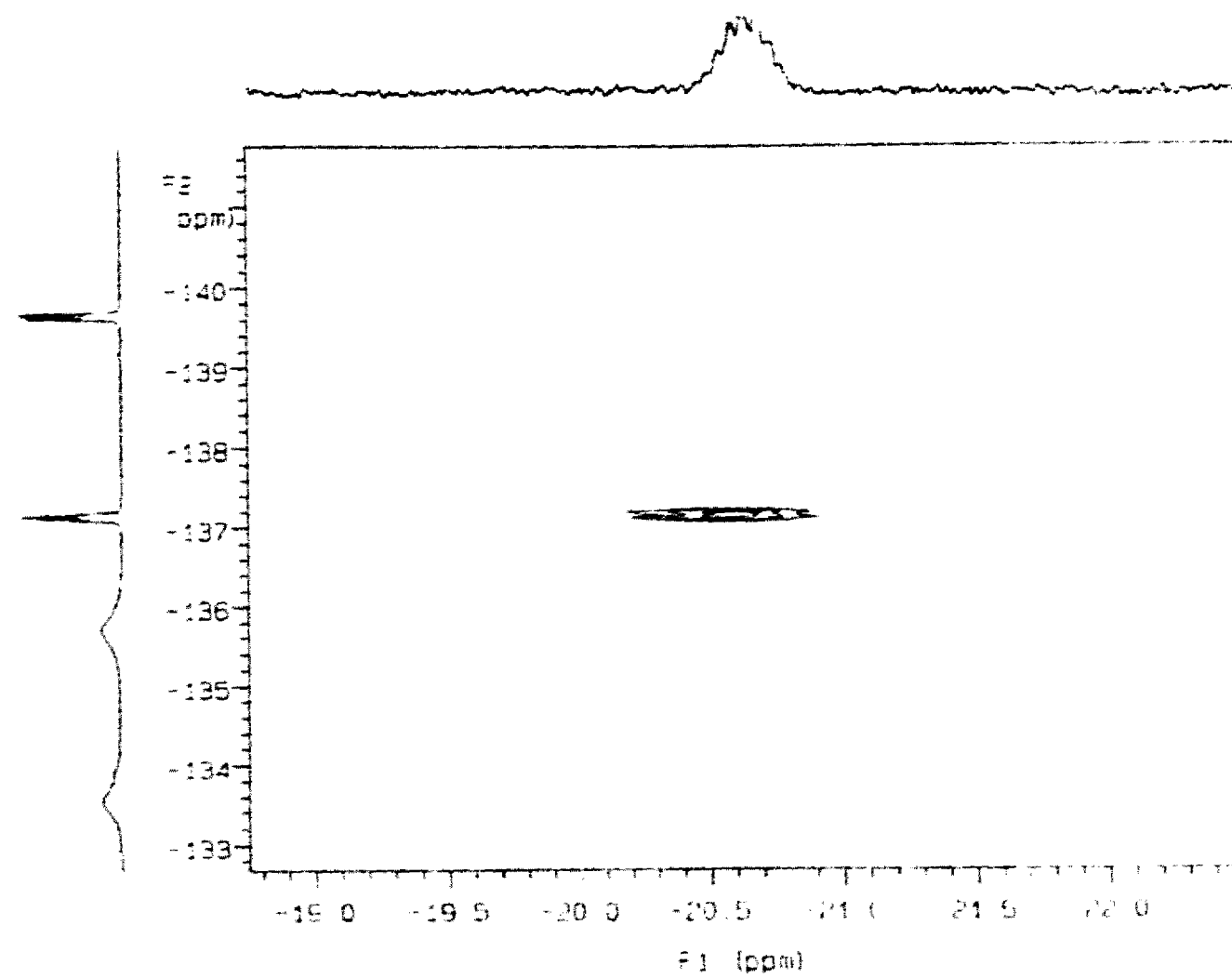


Figura 20 b) Ampliación del espectro de RMN HETCOR ^{19}F - ^{31}P de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**, a T.A., en C_6D_6 .

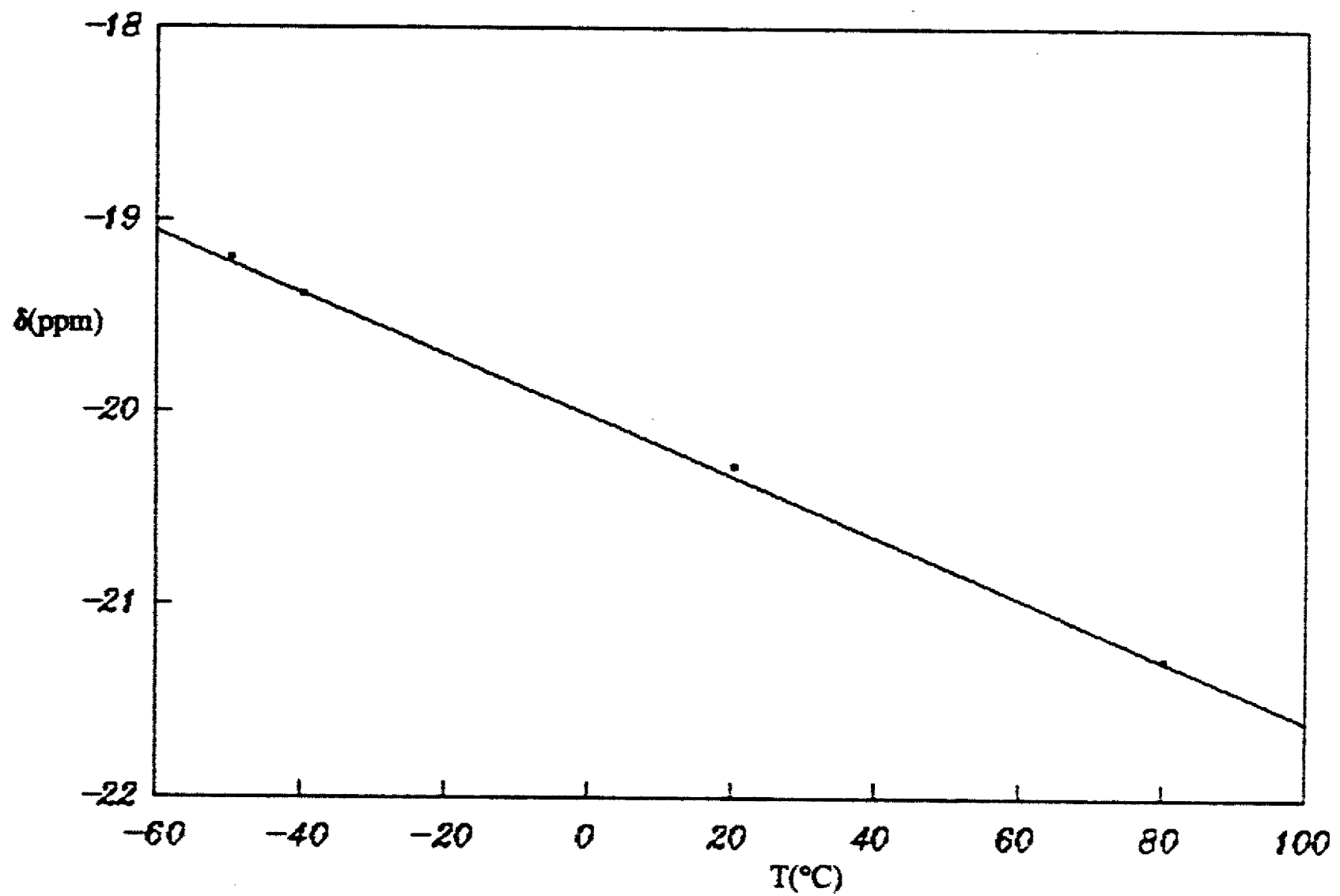


Figura 21 Gráfica de δ en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en función de T para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **18**, (en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$).

Estudios de RMN de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **19**.

El espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a temperatura ambiente, figura 22 (página 111), muestra, en la zona metilica, dos dobletes sobrepuestos centrados en 2.62 ppm con $J=9.8$ Hz (señal de mayor integración) y en 2.64 ppm con $J=9.6$ Hz (estos dobletes juntos integran para 6). Este hecho sugiere la presencia de dos formas isoméricas para **19**, estimándose una población relativa de 4:1 respectivamente.

En la zona aromática este espectro muestra un multiplete centrado en 7.99 ppm y otro en 7.58 ppm, con una relación de integrales de 2:3 y que corresponden a los protones del anillo fenílico de la fosfina. A mayor campo se observa un multiplete ancho centrado en 7.01 ppm, que integra para 2 en relación al resto de las señales y que, por tanto, es asignable al protón *para* de dos grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}^-$ equivalentes; finalmente en esta zona aparece un multiplete, también ancho, centrado en 6.81 ppm que integra para 1 y que es asignable al protón único del grupo $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^{2-}$.

La explicación para el hecho de que en la zona aromática no se distingan las dos formas isoméricas es que en esta zona, los dos conjuntos de señales esperables para las mismas deben estar sobrepuestos en cada uno de los multipletes antes mencionados.

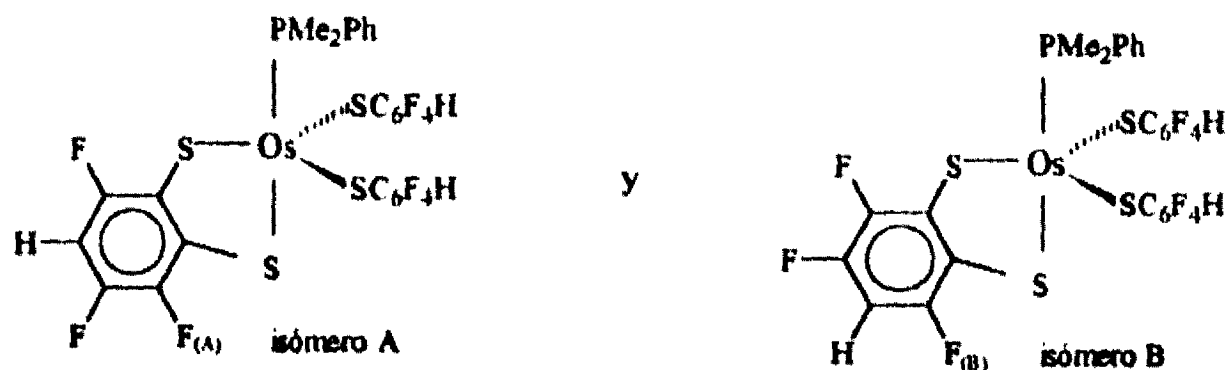
El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a temperatura ambiente, figura 23 (página 112), exhibe dos dobletes en -19.09 ppm con $J=7.8$ Hz y en -19.52 ppm con $J=7.8$ Hz. Este espectro corrobora la presencia de dos

formas isoméricas para **19**, como fue deducido de la zona metilica del espectro de RMN de ^1H .

Respecto a la asignación del espectro de RMN de ^{19}F en C_6D_6 a temperatura ambiente, figura 24 (página 113), los singuletes anchos en -134.28 y -136.00 ppm con relación de integrales de 2:2 son atribuidos a los átomos de flúor *orto* de los grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ en dos ambientes distintos, de manera análoga los dos singuletes anchos en -139.21 y en -140.06 ppm con relación de integrales de 2:2 son asignados a los flúores *meta* de los mismos grupos, también en ambientes no equivalentes. Se observa además en el mismo espectro, un conjunto de señales con integrales relativas de 0.8:0.8:0.8 centrados en -115.19, -138.15 y -142.30 ppm, asignables a tres átomos de flúor no equivalentes del grupo $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^2$. La información proporcionada hasta aquí por este espectro concuerda con una formulación del compuesto **19** análoga a la de **18**, excepto porque la última relación de integrales debería de ser 1:1:1, sin embargo se observan adicionalmente tres señales centradas en -112.024, -143.199 y -144.814 ppm con integrales de 0.2:0.2:0.2 que se asignan a tres átomos de flúor no equivalentes del grupo $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^2$ del isómero minoritario. Por lo tanto, cabe enfatizar que los grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ se muestran magnéticamente equivalentes para ambos isómeros.

El espectro HETCOR ^{19}F - ^{31}P en C_6D_6 a temperatura ambiente mostrado en la figura 25 (página 114) proporciona la explicación de la multiplicidad de las dos señales en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Se observa el acoplamiento del átomo de fósforo con un átomo de flúor *orto* del grupo $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^2$ (aquel

que se encuentra del lado del azufre *trans* a la fosfina) para cada uno de los dos isómeros presentes en **19**, es decir, para:



Por la relación de integrales de los átomos de flúor del ligante $S_2C_6F_3H^2$ en los dos isómeros, 0.8:0.2 (espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **19** en C_6D_6 a T.A., figura 23), puede deducirse que los dos isómeros se encuentran en una proporción de 4:1. Esto mismo se deduce también de la relación de integrales en el espectro correspondiente de $^3P\{^1H\}$ (en $CDCl_3$, figura 22).

Adicionalmente puede asignarse el isómero mayoritario al isómero A, es decir, a aquel que presenta el flúor *orto* acoplado a fósforo a más alto campo, pues este átomo de flúor debe encontrarse más protegido por efecto mesomérico (este $F_{(A)}$ tiene respecto a él, un átomo de flúor *orto* y un átomo de flúor *para*) que el correspondiente átomo de flúor *orto* en el isómero B (este $F_{(B)}$ tiene sólo un átomo de flúor en posición *para* respecto a él, ya que el otro átomo de flúor en el anillo en cuestión guarda una posición *meta* respecto a él).

La figura 26 (página 115) muestra los espectros de RMN de ^{19}F a temperaturas variables de -50 a 80 °C en $C_6D_5CD_3$. Se observa que estos

isómeros presentan el mismo comportamiento que el compuesto **18**, es decir, a temperaturas de 20 °C y por debajo los espectros presentan dos señales *orto* y dos señales *meta* para grupos $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ rígidos de los dos isómeros, conforme la temperatura se eleva, las dos señales *orto* y las dos señales *meta* se colapsan de manera consistente con la libre rotación de los grupos $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ en torno del enlace C-S. No obstante las tres señales del grupo $\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H}^2$ para cada uno de los dos isómeros permanecen diferenciadas en todo el intervalo de temperaturas.

Por último, la figura 27 (página 116) muestra la dependencia del desplazamiento químico en la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ con la temperatura en el intervalo de -50 a +80 °C, observándose, de nuevo, una relación lineal de estos parámetros.

III

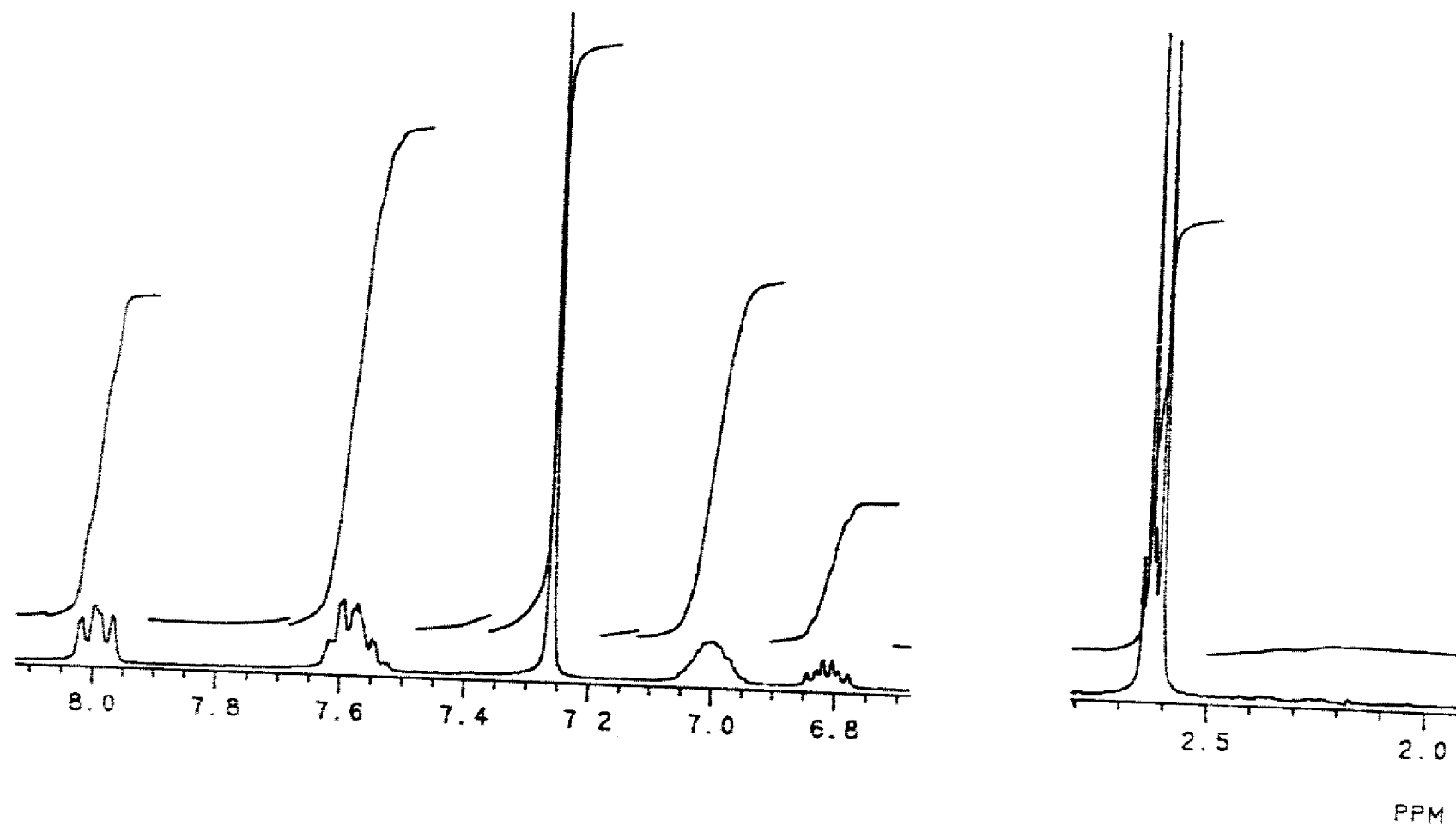


Figura 22 Espectro de RMN de ¹H de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **19**, a T.A. en CDCl_3 .

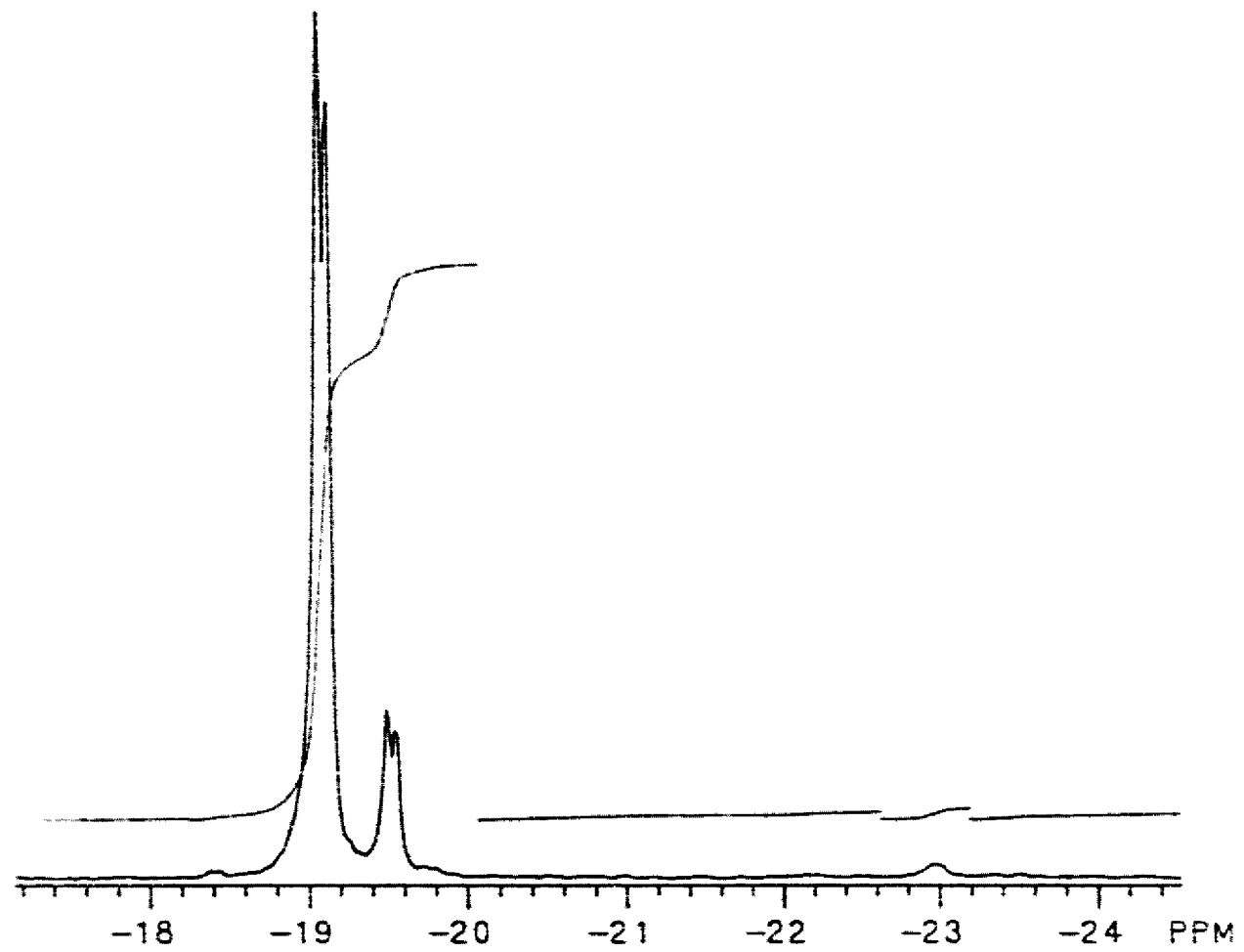


Figura 23 Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **19**, a T.A., en CDCl_3 .

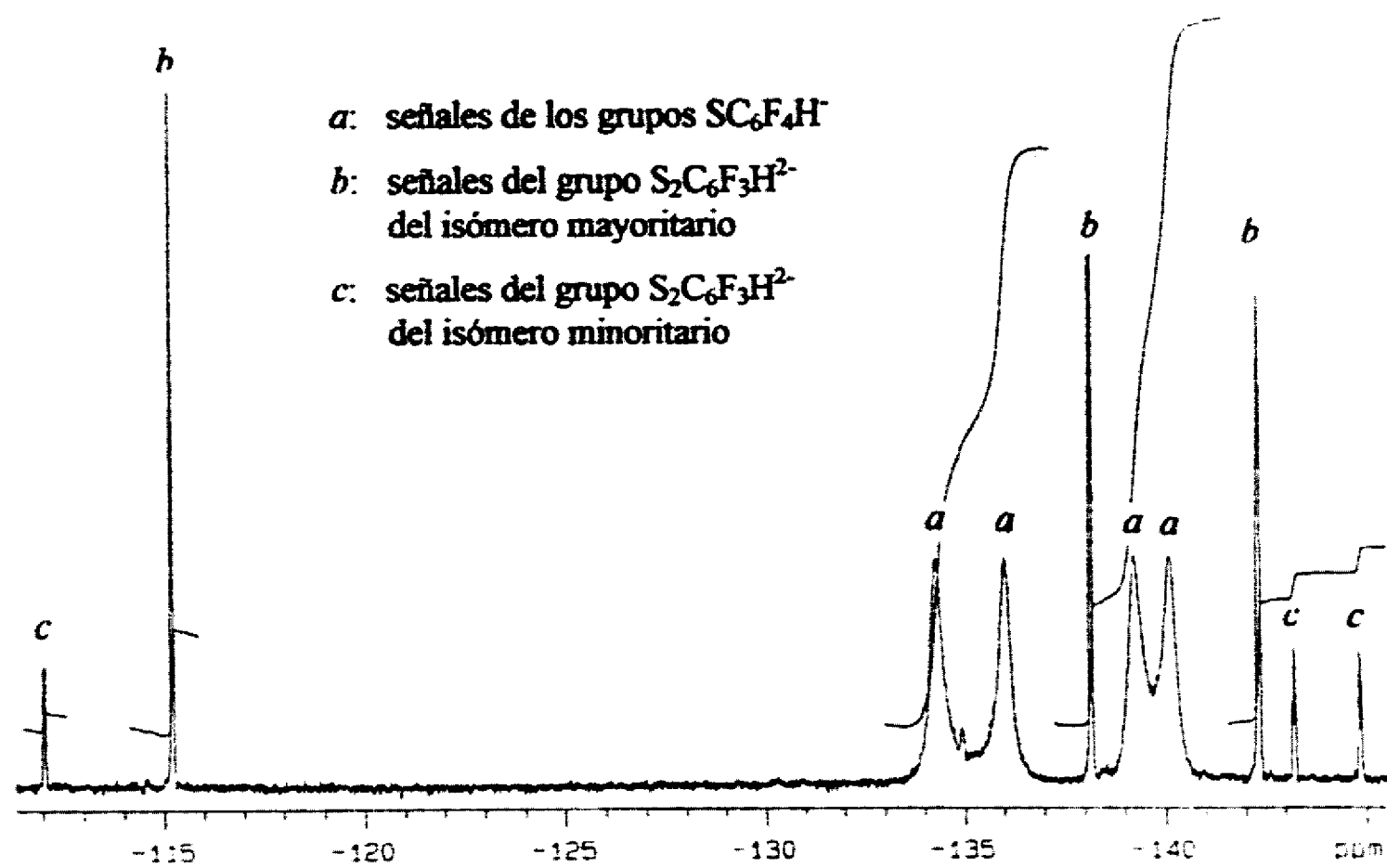


Figura 24 Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_2(1,2-\text{S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **19**, a T.A., en C_6D_6 .

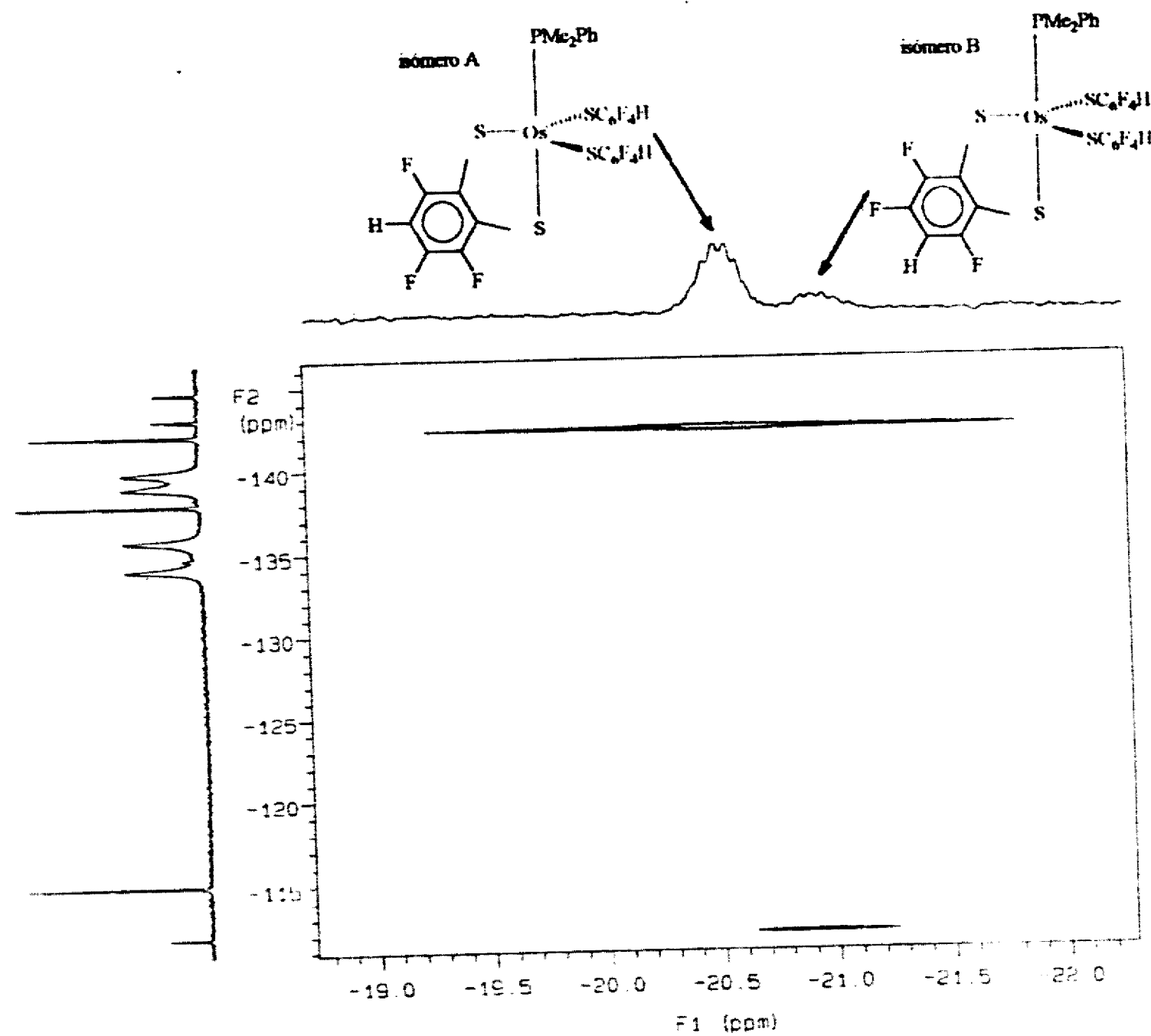


Figura 25 Espectro HETCOR de ¹⁹F-³¹P de [Os(SC₆F₄H)₂(1,2-S₂C₆F₃H)(PMe₂Ph)] **19**, en C₆D₆ a T: A.

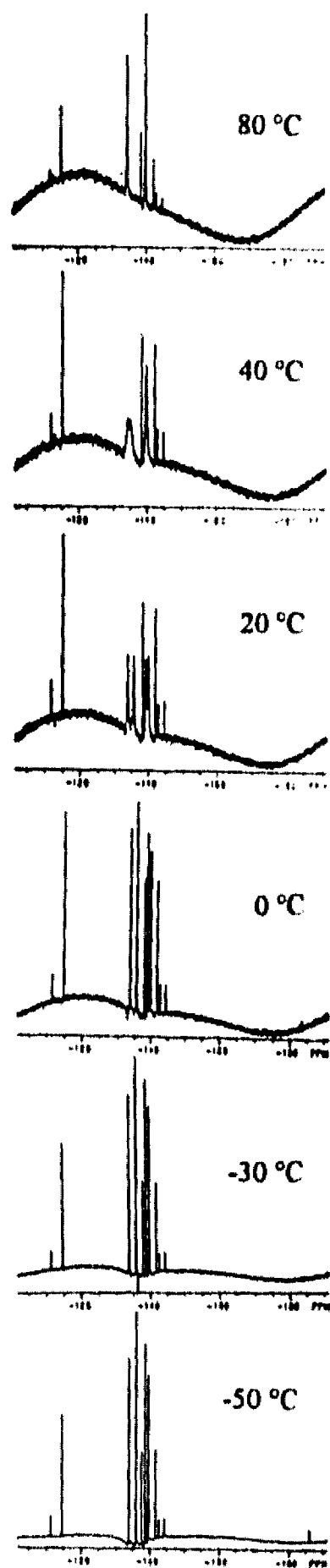


Figura 26

Espectros de RMN de ^{19}F a diferentes temperaturas para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})] \mathbf{19}$ en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

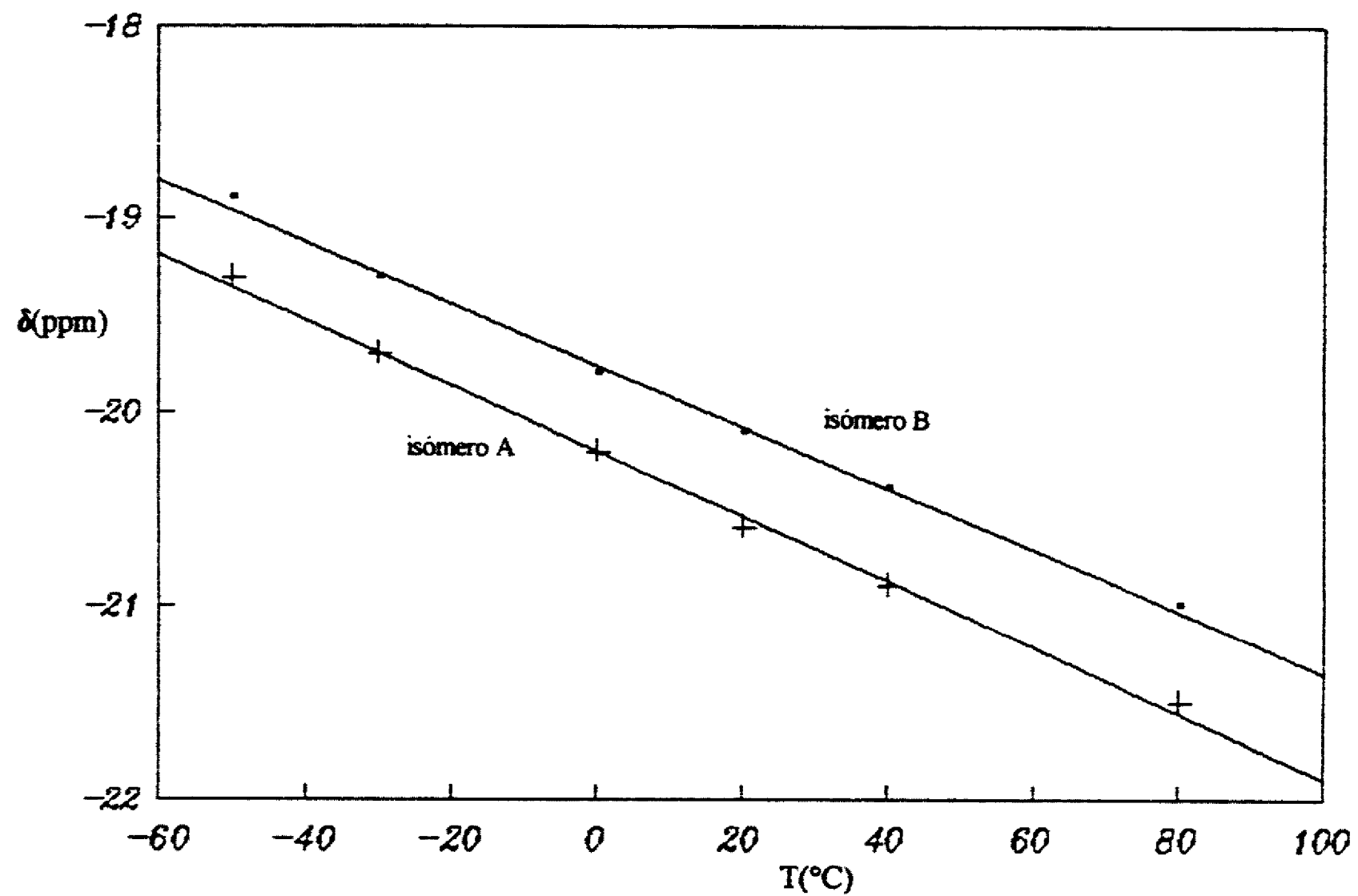


Figura 27 Gráfica de δ en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en función de T para el compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ **19** (isómeros A y B), (en $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2$).

Finalmente, aunque las evidencias proporcionadas por los estudios de difracción de rayos-X fundamentan la forma 1,2-ditiolato del ligante (1,2-S₂C₆F₄) en el compuesto [Os(SC₆F₅)₂(1,2-S₂C₆F₄)(PMe₂Ph)] **18**, y la espectroscopía vibracional no permite hacer conclusiones categóricas respecto a una forma 1,2-ditiodicetónica o 1,2-ditiolato de dicho ligante, se puede considerar que un sistema 'conjugado' en el metalociclo formado por la coordinación de este ligante al átomo de osmio (como es posible con este tipo de ligantes,^{92,93} páginas 89-90) puede tener alguna influencia en el inusual acoplamiento de largo alcance P-F observado en el compuesto **18**. De la misma manera se puede explicar el acoplamiento P-F presentado por los dos isómeros del producto **19**, [Os(SC₆F₄H)₂(1,2-S₂C₆F₃H)(PMe₂Ph)].

Cabe mencionar aquí que algunas diferencias en las características estructurales de complejos con el ligante 1,2-bencenoditiolato, han sido atribuidas a diferencias en dicho sistema conjugado, aun cuando las distancias de enlace C-S no mostraron diferencias significativas que indicaran las formas oxidada y reducida del ligante.⁹⁷

Por otra parte, la obtención de los productos **18** y **19** implica varios hechos para la molécula formada:

- ___ pérdida de una fosfina
- ___ rompimiento de un enlace C-F
- ___ formación de un enlace C-S
- ___ formación de un enlace Os-S
- ___ oxidación del átomo de osmio(III) a osmio(IV)

Teniendo en cuenta la cantidad de eventos que son necesarios para la formación de estos productos, aún sin contar que una parte de los mismos implica que a otras moléculas del mismo complejo de partida les ocurra la parte complementaria (como pérdida de un grupo SR' en vez de formación de un enlace Os-S, ruptura de un enlace C-S y tal vez reducción de osmio(III) en lugar de oxidación), seguramente la formación de **18** y **19** debe implicar una serie de varias etapas y, hablar de detalles específicos respecto al mecanismo de reacción no tiene sentido en vista de los datos disponibles.

Lo que es posible decir es que seguramente la etapa de ruptura C-F es una reacción de tipo intramolecular, pues de otra forma no sería una sustitución *ortho* del flúor del anillo fluoroaromático.⁷¹ Además, con base en el hecho de que la reacción con $R=C_6F_4H$ requiere alrededor de 48 horas mientras que la reacción con $R=C_6F_5$ sólo requiere alrededor de 9 horas, esta dependencia del tiempo de reacción del grado de fluoración del anillo aromático o de la afinidad electrónica del mismo apoya un mecanismo de sustitución aromática nucleofílica para esta etapa.

Capítulo 3

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

Una conclusión muy general es que los compuestos coordinativamente insaturados, $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, que fueron el tema de estudio en este trabajo, mostraron una amplia reactividad, en la mayor parte de los casos hacia la formación de especies hexacoordinadas con un nuevo ligante quelato.

En el caso de las reacciones con ácidos carboxílicos y tiocarboxílicos, lo anterior se logró por medio de la sustitución de uno de los ligantes tiolato SR por el grupo carboxilato o tiocarboxilato y en el caso de la reacción con disulfuro de carbono por medio de la inserción de la molécula de CS_2 en un enlace Os-SR .

Como resultado de lo anterior, fueron sintetizados en primer término una serie de nuevos compuestos fluorocarboxilatos de osmio con tiolato y fosfina. En esta serie de compuestos se observaron relaciones estequiométricas idénticas de los ligantes y una gran similitud en color, propiedades análogas además a las correspondientes del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CPh})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, previamente informado y para el cual existe el estudio de difracción de rayos-X.¹¹ La analogía se extiende al modo de coordinación quelato del ligante carboxilato, aunque para el caso de los compuestos con carboxilatos perfluorados es probable alguna asimetría en este modo de coordinación.

Por otra parte, en relación a las reacciones análogas con ácidos tiocarboxílicos, se estableció por estudios de difracción de rayos-X la

estructura de dos de los compuestos resultantes y se observó que estas reacciones son más rápidas que las correspondientes con ácidos carboxílicos.

De las dos reacciones con disulfuro de carbono se aislaron dos isómeros en cada una ellas y fue posible la caracterización de las dos formas isoméricas por medio de estudios de difracción de rayos-X.

En todas las reacciones antes mencionadas, se confirmó la alta reactividad esperada en los compuestos estudiados y probablemente las reacciones se iniciaron por una coordinación inicial del ligante adicionado en un sitio de coordinación vacante de los complejos de partida. El hecho de que la serie de complejos carboxilato y la de complejos tiocarboxilato sean muy probablemente isoestructurales y el que ambas fueran preparadas por la adición de los ácidos correspondientes, en contraste con que los compuestos tioxantato preparados por inserción de CS_2 se presenten en dos formas isoméricas siendo la mayoritaria la que no es análoga estructural con las series de carboxilatos y tiocarboxilatos, lleva a pensar que esta diferencia debe estar relacionada con los mecanismos de reacción.

Por otra parte, en relación con las reacciones de termólisis, los resultados fueron novedosos e interesantes, implicando la ruptura y formación de varios enlaces (páginas 117 y 118). Se sintetizaron a través de estas reacciones dos nuevos compuestos pentacoordinados, **18** y **19**, que contienen a la vez grupos tiolato y grupo 1,2-ditiolato, además de una fosfina,

[Os(SR)₂(1,2-S₂R'')(PMe₂Ph)], cuya formación implica entre otras cosas la ruptura de un enlace C-F.

Para el compuesto **18** (R=C₆F₅, R''=C₆F₄), a temperatura ambiente, los espectros de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹⁹F son consistentes con una estructura con grupos C₆F₅ rígidos como la encontrada por estudios de difracción de rayos-X de monocristal.

Para el compuesto **19** (R=C₆F₄H, R''=C₆F₃H), a temperatura ambiente, los estudios de RMN de ¹H, ³¹P{¹H} y ¹⁹F concuerdan con la existencia de dos formas isoméricas (también con grupos R rígidos), las cuales se encuentran en una abundancia relativa de 4 a 1.

Los experimentos de RMN de ¹⁹F a temperatura variable confirmaron que a temperaturas menores de 20 °C, en ambos compuestos **18** y **19**, la rotación de los grupos R en torno a los enlaces C-S está restringida, sin embargo, al elevar la temperatura, se observa el rompimiento de la barrera de rotación y los espectros son consistentes con una libre rotación de los grupos R en torno del enlace C-S.

Finalmente, para estos compuestos (**18** y **19**) se observó un inusual acoplamiento a larga distancia entre el átomo de fósforo de la fosfina (*axial*) y un átomo de flúor *orto* del ligante ditiolato vía los enlaces *trans* osmio-fosfina y osmio-ditiolato.

Capítulo 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 INSTRUMENTACION Y REACTIVOS

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro *Perkin Elmer FTIR-1600* empleando pastillas de KBr.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre fueron realizados por *Galbraith Laboratories, Inc.*, E.U.A.

Para los compuestos carboxilatos y monotiocarboxilatos, los espectros de masas FAB se determinaron en un aparato *MS-Varian* en la UAM, Madrid, España. Para los compuestos ariltritiocarbonatos y 1,2-ditiolatos estas determinaciones fueron realizadas por el Ing. Luis Velasco en el Instituto de Química de la UNAM en un espectrómetro de masas *Jeol JMS-SX102A*, utilizando gas xenón. La matriz empleada fue el alcohol 3-nitrobencílico y el disolvente, acetona.

Los puntos de fusión se determinaron sin corrección en el intervalo de 20 a 300 °C en un aparato *Fisher-Johns*.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F a diferentes temperaturas fueron realizados por *Spectral Data Services, Inc.* utilizando un instrumento *SDS* de 360 MHz con un espectrómetro modificado *NT360*, operando a 360 MHz, 145 MHz y 338 MHz respectivamente. Los desplazamientos químicos son relativos a TMS $\delta=0$ para protón, H_3PO_4 $\delta=0$ para fósforo y CFCl_3 $\delta=0$ para flúor. Los disolventes empleados fueron CDCl_3 y $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.

Los espectros de RMN HETCOR ^{31}P - ^{19}F utilizando C_6D_6 como disolvente, los obtuvo el Dr. Federico del Río en el 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 .

Los momentos magnéticos fueron determinados a temperatura ambiente por el método de Gouy en una balanza magnética Johnson Matthey.

Los estudios estructurales por difracción de rayos-X fueron llevados a cabo por el Dr. Jordi Rius y el Dr. José Luis Briansó en el Instituto de Ciencia de Materiales, en Barcelona, España; utilizando un difractómetro CAD4.

Los disolventes utilizados fueron de las marcas J. T. Baker y Merck de grado analítico, los cuales fueron purificados y destilados antes de su uso en una línea de nitrógeno.

Las materias primas $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, se prepararon de acuerdo al método previamente reportado.⁴⁶

Los compuestos OsO_4 , HSC_6F_5 , $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H-4}$, PMe_2Ph , así como los ácidos carboxílicos (R_1COOH), ácidos monotiocarboxílicos ($\text{R}'\text{COSH}$) y el CS_2 fueron adquiridos de *Aldrich Chemical Company*. Los medios de purificación (gel de sílice y alúmina) fueron adquiridos de Merck y se emplearon tal como fueron recibidos.

4.2 SINTESIS DE COMPUESTOS

- Preparación de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CR}_f)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, ($\text{R}_f = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -2, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -3, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -2, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4, CH_3 y CF_3)

Debido a que todos estos compuestos probaron ser estables al aire, todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo en sistemas abiertos a la atmósfera.

A una disolución de 0.2 mmol del complejo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ en 40 ml de acetona se adicionan 0.3 mmol del ácido carboxílico correspondiente $\text{R}_f\text{CO}_2\text{H}$ y la mezcla es agitada a temperatura ambiente por 48 horas, tornándose de morada a roja. La disolución resultante es evaporada a sequedad a temperatura ambiente bajo vacío, obteniéndose un sólido rojo que es lavado con etanol y recristalizado de una mezcla acetona-etanol.

- Preparación de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{SO}_2\text{CR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ -4 y $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5

Estos compuestos también probaron ser estables al aire por lo que sus manipulaciones se realizaron en sistemas abiertos a la atmósfera.

En 40 ml de acetona se disuelven 0.2 mmol del compuesto $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y se adicionan 0.3 mmol del ácido tiocarboxílico correspondiente $\text{R}'\text{COSH}$. Inmediatamente la disolución cambia de morada a azul, la agitación se mantiene a temperatura ambiente por 2 horas sin observarse algún cambio adicional, al término de las cuales la disolución resultante se evapora a sequedad bajo presión reducida, obteniéndose un sólido azul, el cual es lavado con etanol y recristalizado de una mezcla acetona-etanol.

• **Preparación de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{S}_2\text{CSR})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$,**

$\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$

Estas reacciones se llevan a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una línea doble de nitrógeno-vacío.

Se disuelven 0.2 mmol del compuesto $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ en 20 ml de acetona contenidos en un matraz Schlenk y se adicionan 0.7 ml de disulfuro de carbono. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 5 minutos ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$) o durante 30 minutos ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$), cambiando su coloración de morada a verde, inmediatamente se concentra a vacío y se lleva a cabo la separación de los productos obtenidos por medio de cromatografía en columna, utilizando alúmina como soporte y eluyendo con hexano-diclorometano. De esta forma se elimina una impureza amarilla, después se colecta una fracción azul (isómero *tiolatos trans*) y posteriormente una fracción verde (isómero *tiolato-fosfina trans*), estas dos últimas fracciones se llevan a sequedad por

medio de vacío y, excepto para el isómero *tolato-fosfina trans* con $R=C_6F_4H-4$, todos los demás recristalizan de una mezcla acetona-etanol.

- Preparación de los compuestos $[Os(SC_6F_5)_2(1,2-S_2C_6F_4)(PMe_2Ph)]$ y $[Os(SC_6F_4H-4)_2(1,2-S_2C_6F_3H)(PMe_2Ph)]$

Estas reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una línea doble de vacío-nitrógeno.

En un matraz Schlenk se colocan 25 ml de tolueno y se adicionan 0.2 mmol del compuesto $[Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_2]$, la disolución se calienta a reflujo durante 9 horas, se deja enfriar a temperatura ambiente y se lleva a sequedad bajo vacío. Posteriormente de la mezcla de reacción es separado un producto verde por medio de cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-diclorometano y como soporte gel de sílice.

La reacción del compuesto $[Os(SC_6F_4H-4)_3(PMe_2Ph)_2]$ se lleva a cabo de manera análoga, pero para la formación del producto, la disolución permanece a reflujo durante 48 horas.

Capítulo 5

APENDICES

A.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Las vibraciones típicas de los ligantes presentes en los compuestos estudiados en este trabajo son:

___SC₆F₅⁻: 1510, 1475, 1090, 970, 860 cm⁻¹

___SC₆F₄H⁻: 1630, 1485, 1430, 1220, 1170, 910, 890, 830 cm⁻¹

___PMe₂Ph: 944, 912, 746 cm⁻¹

___El fragmento CF₃ presente en algunos de los ligantes, muestra varias vibraciones de estiramiento en la región 1350-1100 cm⁻¹.

___Ligantes tioxantato,⁹¹ fragmento (S₂CS): vibraciones de estiramiento C=S en 1000-970 y 960-940 cm⁻¹.

___Ligantes ditioleno,^{92a, 92c, 93} vibraciones relacionadas con el enlace C=S en 1100-1050 y 860 cm⁻¹.

___En los complejos carboxilato esta espectroscopía es utilizada para decidir fundamentalmente entre los modos de coordinación *unidentado* y *bidentado* con base en el valor de la diferencia { $\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{asim.}}$ - $\bar{\nu}(\text{OCO})_{\text{sim.}}$ }, y generalmente se encuentra que:¹

Tabla 18

R		$\Delta\nu(\text{OCO})_{\text{asim.} - \text{sim.}}$
alquilo o arilo	<i>unidentado</i>	> 200 cm ⁻¹
	<i>bidentado</i>	< 150 cm ⁻¹
perfluoroalquilo o perfluoroarilo	<i>unidentado</i>	> 260 cm ⁻¹
	<i>bidentado</i>	< 200 cm ⁻¹

Además prácticamente todos los complejos con valores de $\Delta\nu(\text{OCO})_{\text{asim-sim}}$ intermedios entre los del ligante *unidentado* y *bidentado* presentan ligantes *quelato* y/o *punte*. También se encuentran reportados^{6b} datos empíricos para las frecuencias de vibración *asimétrica* y *simétrica* en este tipo de ligantes *unidentados* y *quelatos*:

Tabla 19

R		$\nu(\text{OCO})_{\text{asim}}$	$\nu(\text{OCO})_{\text{sim}}$
alquilo o arilo	<i>unidentado</i>	1650-1580 cm^{-1}	1390-1310 cm^{-1}
	<i>quelato</i>	1540-1490 cm^{-1}	1470-1400 cm^{-1}
perfluoroalquilo o perfluoroarilo	<i>unidentado</i>	1710-1650 cm^{-1}	1440-1390 cm^{-1}
	<i>quelato</i>	1660-1610 cm^{-1}	1440-1430 cm^{-1}

___ En relación a la distinción del modo de coordinación del grupo tiocarboxilato⁹⁰ RCOS^- (R=alquilo o arilo), ha sido establecido lo que se ilustra en la tabla 20:

Tabla 20

coordinación de RCOS^-	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{C—S})$
cuando el enlace M-O es mas fuerte que el enlace M-S	~ 1465 cm^{-1}	~ 982 cm^{-1}
unidentado a través de S	~ 1630 cm^{-1}	~ 912 cm^{-1}
quelato simétrica	~ 1508 cm^{-1}	~ 950 cm^{-1}

Las siguientes tablas muestran en detalle las frecuencias de absorción presentadas por cada uno de los compuestos obtenidos en este trabajo.

Tabla 21 Espectroscopia infrarroja de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_3)_2(\text{O}_2\text{CR}_r)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Compuesto #	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$, (pastilla de KBr)
1	1546,1504,1476,1424,1082,1004,974,944,912,848,746
2	1508,1480,1414,1302,1164,1138,1082,974,944,912,848,742
3	1508,1478,1412,1324,1172,1138,1082,974,944,912,850,744
4	1508,1478,1438,1322,1166,1134,1080,974,944,910,850,747
5	1508,1480,1424,1082,974,944,912,848,744
6	1508,1480,1446,1080,974,942,912,848,744
7	1504,1478,1432,1082,974,944,910,850,742
8	1506,1478,1434,1082,974,942,910,848,742
9	1656,1510,1480,1434,1198,1152,1082,974,948,914,848,742

$R_r = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-3, \text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-2, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4, \text{CH}_3$ y CF_3

Tabla 22 Espectroscopia infrarroja de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{SO}(\text{CR}')_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Compuesto #	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$, (pastilla de KBr)
10	1508,1478,1082,974,944,910,850,742
11	1508,1478,1080,972,944,908,848,744
12	1626,1482,1428,1224,1180,944,908,880,742
13	1624,1478,1430,1222,1168,944,908,878,742

$R = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_4\text{H}-4$ y $R' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

Tabla 23 Espectroscopia infrarroja de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{S}_2\text{CSR})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Compuesto #	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$, (pastilla de KBr)
14	1508,1490,1476,1078,974,942,902,848,744
15	1508,1490,1476,1080,972,942,914,850,744
16	1626,1496,1478,1428,1222,1170,938,906,880,742
17	1626,1494,1480,1428,1220,1170,944,908,886,742

$R = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_4\text{H}-4$

Tabla 24 Espectroscopia infrarroja de los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{S}_2\text{R}'')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Compuesto #	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$, (pastilla de KBr)
18	1514,1494,1442,1088,978,1036,946,912,844,742
19	1610,1492,1448,1224,1176,1050,948,916,740,712

$R = \text{C}_6\text{F}_5, R'' = \text{C}_6\text{F}_4$ y $R = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}-4, R'' = \text{C}_6\text{F}_3\text{H}$

A.2 DATOS ADICIONALES DE LOS ESTUDIOS DE DIFRACCION DE RAYOS-X

Se incluyen aquí datos adicionales de las determinaciones estructurales por difracción de rayos-X de los compuestos:

- **Datos de [Os(SC₆F₅)₂(SOCH₃)(PMe₂Ph)₂] 10**

Datos cristalográficos de 10

C₃₀H₂₅F₁₀OOsP₂S₃, monocristales azules oscuros, tamaño del cristal seleccionado 0.31 x 0.23 x 0.08 mm, M = 939.82, triclínico, a = 11.340(1), b = 17.541(2), c = 18.236(3) Å, α = 77.91(1), β = 79.60(1), γ = 80.960(7) °, U = 3461.7(8) Å³, grupo espacial P $\bar{1}$ (no. 2), Z = 4, D_c = 1.803 g cm⁻³, F(000) = 1828, radiación grafito-monocromada λ(Mo-K_α) = 0.71069 Å, μ(Mo-K_α) = 4.035 mm⁻¹, T = 293(2) K.

En un difractómetro CAD4 fueron colectadas 21545 reflexiones, de las cuales 20924 fueron independientes y la corrección por absorción de barrido-Psi dio 11091 con I > 2σ(I).

Para el análisis de la estructura se utilizaron métodos directos⁹⁸ para la mayoría de los átomos seguidos por diferencia de síntesis de Fourier, su afinamiento se realizó por el método de mínimos cuadrados de matrices completas,⁹⁹ con todos los átomos diferentes de hidrógeno anisotrópicos. Los anillos fenílicos fueron tratados como unidades rígidas y los átomos de hidrógeno colocados en posiciones calculadas. La afinación se concluyó con R₁ = 0.0373 y wR₂ = 0.0758 para las reflexiones con I > 2σ(I), y con R₁ = 0.1553 y wR₂ = 0.1031 con todos los datos. La bondad del ajuste en F² fue de 1.01.

No se observaron diferencias significativas entre las dos moléculas de la unidad asimétrica.

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de 10.

	x	y	z	U(eq)					
Os(1)	7808(1)	2090(1)	9808(1)	33(1)	C(48)	5267(5)	1034(4)	10267(4)	59(2)
S(1)	8201(1)	2451(1)	10957(1)	45(1)	C(51)	8780(1)	2702(1)	4561(1)	43(1)
O(2)	8740(3)	3146(2)	9599(2)	41(1)	S(51)	8079(2)	2437(1)	5932(1)	56(1)
C(3)	8788(5)	3173(3)	10286(3)	42(1)	O(52)	7009(4)	2274(2)	4881(2)	51(1)
C(4)	9355(6)	3825(4)	10462(4)	63(2)	C(53)	6915(6)	2200(3)	5607(3)	53(2)
S(10)	5935(1)	2863(1)	9857(1)	45(1)	C(54)	5789(7)	1914(5)	6100(4)	77(2)
C(11)	5961(5)	3653(3)	10321(3)	46(1)	S(60)	9790(2)	1426(1)	4622(1)	63(1)
C(12)	6399(5)	4334(3)	9949(3)	52(2)	C(61)	8938(6)	772(4)	5301(3)	56(2)
C(13)	6427(6)	4948(4)	10302(4)	62(2)	C(62)	8017(7)	463(4)	5127(4)	75(2)
C(14)	5990(7)	4888(4)	11066(4)	68(2)	C(63)	7351(8)	-66(5)	5647(5)	86(3)
C(15)	5540(6)	4221(4)	11453(4)	61(2)	C(64)	7630(8)	-281(5)	6176(5)	85(2)
C(16)	5535(6)	3614(3)	11081(3)	54(2)	C(65)	8525(7)	14(4)	6565(4)	71(2)
F(12)	6809(4)	4440(2)	9202(2)	67(1)	C(66)	9185(6)	521(4)	6032(3)	58(2)
F(13)	6902(5)	5597(2)	9920(3)	95(2)	F(62)	7734(5)	658(3)	4422(3)	106(2)
F(14)	6009(5)	5482(3)	11418(3)	97(2)	F(63)	6474(6)	-356(4)	5444(4)	147(3)
F(15)	5091(5)	4155(3)	12192(2)	96(2)	F(64)	6984(6)	-787(3)	6890(3)	127(2)
F(16)	5084(4)	2962(2)	11494(2)	73(1)	F(65)	8810(5)	-199(3)	7266(2)	99(2)
S(20)	9642(1)	1258(1)	9720(1)	44(1)	F(66)	10087(4)	788(3)	6242(2)	82(1)
C(21)	10715(5)	1705(3)	10012(3)	41(1)	S(70)	7853(2)	4003(1)	4449(1)	57(1)
C(22)	11303(5)	2297(3)	9537(3)	46(1)	C(71)	6523(6)	4047(4)	5117(3)	54(2)
C(23)	12124(5)	2665(4)	9762(3)	53(2)	C(72)	5420(6)	3948(4)	4956(4)	63(2)
C(24)	12392(5)	2439(4)	10482(3)	53(2)	C(73)	4373(7)	3998(5)	5469(5)	79(2)
C(25)	11871(5)	1837(3)	10956(3)	47(1)	C(74)	4416(7)	4136(4)	6178(4)	78(2)
C(26)	11052(5)	1474(3)	10726(3)	42(1)	C(75)	5476(7)	4252(4)	6351(4)	71(2)
F(22)	11073(3)	2538(2)	8818(2)	65(1)	C(76)	6509(6)	4209(4)	5826(4)	60(2)
F(23)	12623(4)	3261(3)	9281(2)	86(1)	F(72)	5317(4)	3811(3)	4276(2)	86(1)
F(24)	13159(3)	2799(3)	10723(2)	77(1)	F(73)	3326(4)	3902(3)	5280(3)	112(2)
P(25)	12175(4)	1597(3)	11655(2)	76(1)	F(74)	3405(5)	6174(3)	6688(3)	120(2)
F(26)	10543(3)	896(2)	11233(2)	64(1)	F(75)	5539(5)	4401(3)	7037(2)	111(2)
P(30)	7698(1)	2094(1)	8535(1)	40(1)	F(76)	7536(4)	4325(3)	6029(2)	80(1)
C(31)	6352(3)	1807(2)	8295(2)	50(2)	P(80)	8843(2)	2828(1)	3250(1)	49(1)
C(32)	6356(4)	1050(2)	8173(2)	73(2)	C(81)	9377(4)	3697(2)	2613(2)	60(2)
C(33)	5308(5)	820(2)	8039(2)	102(3)	C(82)	10573(4)	3668(3)	2261(2)	80(2)
C(34)	4256(4)	1347(4)	8026(2)	109(3)	C(83)	11002(4)	4342(4)	1815(2)	105(3)
C(35)	4251(3)	2104(3)	8148(2)	96(3)	C(84)	10236(7)	5045(3)	1721(2)	112(3)
C(36)	5299(4)	2334(2)	8282(2)	72(2)	C(85)	9040(6)	5073(2)	2073(3)	105(3)
C(37)	7791(7)	3092(4)	7989(3)	65(2)	C(86)	8610(4)	4399(3)	2520(2)	79(2)
C(38)	8942(6)	1498(5)	8033(4)	68(2)	C(87)	7331(6)	2825(5)	3051(4)	68(2)
P(40)	6864(1)	986(1)	10312(1)	39(1)	C(88)	9647(7)	2010(4)	2811(4)	77(2)
C(41)	6980(4)	696(3)	11317(2)	50(2)	P(90)	10627(2)	3114(1)	4493(1)	59(1)
C(42)	7958(4)	174(3)	11547(2)	68(2)	C(91)	10997(5)	2971(3)	5442(2)	71(2)
C(43)	8077(5)	-26(3)	12312(3)	95(3)	C(92)	10507(4)	3537(3)	5881(3)	95(3)
C(44)	7218(6)	296(3)	12846(2)	101(3)	C(93)	10752(5)	3440(4)	6617(3)	131(4)
C(45)	6239(5)	817(3)	12616(2)	98(3)	C(94)	11488(5)	2778(5)	6914(2)	139(4)
C(46)	6120(4)	1017(3)	11852(3)	74(2)	C(95)	11978(5)	2213(4)	6475(3)	142(4)
C(47)	7437(6)	90(3)	9963(4)	52(2)	C(96)	11733(5)	2309(3)	5739(3)	106(3)
					C(97)	11972(7)	2616(6)	3972(4)	87(3)
					C(98)	10799(8)	4137(5)	4107(4)	88(2)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 10.

		C(44)-C(45)	1.39	C(94)-C(95)	1.39
		C(45)-C(46)	1.39	C(95)-C(96)	1.39
Os(1)-O(2)	2.209(4)	Os(51)-O(52)	2.192(4)		
Os(1)-F(40)	2.299(2)	Os(51)-P(50)	2.296(2)	O(2)-Os(1)-P(40)	156.80(10)
Os(1)-S(10)	2.331(14)	Os(51)-S(60)	2.340(2)	O(2)-Os(1)-S(10)	90.81(10)
Os(1)-F(30)	2.3446(14)	Os(51)-S(70)	2.342(2)	P(40)-Os(1)-S(10)	89.96(5)
Os(1)-S(20)	2.3466(14)	Os(51)-P(80)	2.343(2)	O(2)-Os(1)-P(30)	96.70(10)
Os(1)-S(11)	2.447(13)	Os(51)-S(51)	2.451(2)	P(40)-Os(1)-P(30)	96.50(5)
S(1)-C(3)	1.694(6)	S(51)-C(53)	1.680(7)	S(10)-Os(1)-P(30)	87.20(5)
C(2)-C(3)	1.275(6)	C(52)-C(53)	1.291(7)	C(2)-Os(1)-S(20)	92.20(10)
C(3)-C(4)	1.511(8)	C(53)-C(54)	1.512(9)	F(40)-Os(1)-S(20)	87.62(5)
S(20)-C(21)	1.776(5)	S(60)-C(61)	1.763(7)	S(20)-Os(1)-S(20)	176.27(5)
C(11)-C(12)	1.364(8)	C(61)-C(62)	1.362(9)	P(30)-Os(1)-S(20)	90.26(5)
C(11)-C(16)	1.373(7)	C(61)-C(66)	1.379(7)	O(2)-Os(1)-S(1)	65.79(10)
F(12)-F(12)	1.342(6)	C(62)-F(62)	1.343(7)	P(40)-Os(1)-S(1)	101.02(5)
C(12)-C(13)	1.372(8)	C(62)-C(63)	1.387(10)	S(10)-Os(1)-S(1)	92.08(5)
C(13)-F(13)	1.341(7)	C(63)-F(63)	1.326(6)	P(30)-Os(1)-S(1)	162.47(5)
C(13)-C(14)	1.379(9)	C(63)-C(64)	1.382(10)	S(20)-Os(1)-S(1)	91.16(5)
C(14)-F(14)	1.339(7)	C(64)-C(65)	1.336(10)	C(3)-S(1)-Os(1)	79.3(2)
C(14)-C(15)	1.355(9)	C(64)-F(64)	1.346(8)	C(3)-C(2)-Os(1)	98.3(3)
C(15)-F(15)	1.339(7)	C(65)-F(65)	1.337(7)	C(2)-C(3)-C(4)	119.8(5)
C(15)-C(16)	1.380(8)	C(65)-C(66)	1.372(9)	O(2)-C(3)-S(1)	116.5(4)
C(16)-F(16)	1.349(7)	C(66)-F(66)	1.333(7)	C(4)-C(3)-S(1)	123.7(4)
S(20)-C(21)	1.757(5)	S(70)-C(71)	1.763(6)	C(11)-S(10)-Os(1)	109.4(2)
C(21)-C(22)	1.381(7)	C(71)-C(72)	1.378(8)	C(12)-C(11)-C(16)	115.9(5)
C(21)-C(26)	1.384(7)	C(71)-C(72)	1.379(8)	C(12)-C(11)-S(10)	122.4(4)
C(22)-F(22)	1.350(6)	C(72)-F(72)	1.339(7)	C(16)-C(11)-S(10)	121.7(5)
C(22)-C(23)	1.375(7)	C(72)-C(73)	1.376(9)	F(12)-C(12)-C(13)	120.7(5)
C(23)-F(23)	1.343(6)	C(73)-F(73)	1.338(8)	F(12)-C(12)-C(13)	116.4(6)
C(23)-C(24)	1.365(8)	C(73)-C(74)	1.375(10)	C(11)-C(12)-C(13)	122.9(6)
C(24)-F(24)	1.331(6)	C(74)-F(74)	1.342(7)	F(13)-C(13)-C(14)	119.5(6)
C(24)-C(25)	1.357(8)	C(74)-C(75)	1.351(9)	F(13)-C(13)-C(12)	120.9(6)
C(25)-F(25)	1.347(6)	C(75)-F(75)	1.347(7)	C(14)-C(13)-C(12)	119.5(6)
C(25)-C(26)	1.371(7)	C(75)-C(76)	1.375(8)	F(14)-C(14)-C(15)	120.6(6)
C(26)-F(26)	1.339(6)	C(76)-F(76)	1.340(7)	F(14)-C(14)-C(13)	120.2(6)
P(30)-C(37)	1.832(7)	P(80)-C(87)	1.817(7)	C(15)-C(14)-C(13)	119.2(6)
P(30)-C(31)	1.831(3)	P(80)-C(81)	1.826(4)	F(15)-C(15)-C(14)	120.3(6)
P(30)-C(38)	1.842(6)	P(80)-C(89)	1.827(7)	F(15)-C(15)-C(16)	120.0(6)
C(31)-C(32)	1.39	C(81)-C(82)	1.39	C(14)-C(15)-C(16)	119.7(6)
C(31)-C(36)	1.39	C(81)-C(86)	1.39	F(16)-C(16)-C(11)	120.0(5)
C(32)-C(33)	1.39	C(82)-C(83)	1.39	F(16)-C(16)-C(15)	117.3(5)
C(33)-C(34)	1.39	C(83)-C(84)	1.39	C(11)-C(16)-C(15)	122.8(6)
C(34)-C(35)	1.39	C(84)-C(85)	1.39	C(21)-S(20)-Os(1)	107.7(2)
C(35)-C(36)	1.39	C(85)-C(86)	1.39	C(23)-C(21)-C(26)	115.4(5)
P(40)-C(41)	1.820(3)	P(90)-C(91)	1.812(4)	C(22)-C(21)-S(20)	122.2(4)
P(40)-C(47)	1.805(6)	P(90)-C(97)	1.843(7)	C(26)-C(21)-S(20)	122.4(4)
P(40)-C(48)	1.816(6)	P(90)-C(98)	1.811(8)	F(21)-C(22)-C(23)	117.4(5)
C(41)-C(42)	1.39	C(91)-C(92)	1.39	F(22)-C(22)-C(21)	119.7(5)
C(41)-C(46)	1.39	C(91)-C(96)	1.39	C(23)-C(22)-C(21)	123.0(5)
C(42)-C(43)	1.39	C(92)-C(93)	1.39	F(23)-C(23)-C(24)	120.6(5)
C(43)-C(44)	1.39	C(93)-C(94)	1.39	F(23)-C(23)-C(22)	119.9(5)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 10, (continuación).

C(24)-C(23)-C(22)	119.5(5)	S(70)-Os(51)-S(51)	91.78(5)	C(82)-C(81)-C(86)	120.0
F(24)-C(24)-C(25)	119.8(5)	P(60)-Os(51)-S(51)	161.43(6)	C(82)-C(81)-P(80)	119.9(3)
F(24)-C(24)-C(23)	120.9(6)	C(53)-S(51)-Os(51)	79.4(2)	C(86)-C(81)-P(80)	120.0(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119.2(5)	C(53)-C(52)-Os(51)	98.6(4)	C(83)-C(82)-C(81)	120.0
F(25)-C(25)-C(24)	118.9(5)	C(52)-C(53)-C(54)	118.8(6)	C(82)-C(83)-C(84)	120.0
F(25)-C(25)-C(26)	120.4(5)	C(52)-C(53)-S(51)	116.3(5)	C(85)-C(84)-C(83)	120.0
C(24)-C(25)-C(26)	120.7(5)	C(54)-C(53)-S(51)	124.9(5)	C(84)-C(85)-C(86)	120.0
F(26)-C(26)-C(25)	118.2(5)	C(61)-S(60)-Os(51)	109.3(2)	C(85)-C(86)-C(92)	120.0
F(26)-C(26)-C(21)	119.7(5)	C(62)-C(61)-C(66)	115.8(6)	C(91)-P(90)-C(97)	103.2(3)
C(25)-C(26)-C(21)	122.0(5)	C(62)-C(61)-S(60)	121.9(5)	C(91)-P(90)-C(98)	103.7(3)
C(37)-P(30)-C(31)	104.2(3)	C(66)-C(61)-S(60)	122.3(5)	C(97)-P(90)-C(98)	101.3(4)
C(37)-P(30)-C(39)	103.5(3)	F(62)-C(62)-C(63)	119.9(7)	C(91)-P(90)-Os(51)	109.1(2)
C(31)-P(30)-C(38)	102.9(3)	F(62)-C(62)-C(63)	117.2(7)	C(97)-P(90)-Os(51)	119.0(3)
C(37)-P(30)-Os(51)	109.1(2)	C(63)-C(62)-C(63)	122.9(6)	C(98)-P(90)-Os(51)	118.4(3)
C(31)-P(30)-Os(51)	119.35(14)	F(63)-C(63)-C(64)	121.3(8)	C(92)-C(91)-C(95)	120.0
C(38)-P(30)-Os(51)	116.1(2)	F(63)-C(63)-C(62)	120.3(7)	C(92)-C(91)-P(90)	118.4(3)
C(32)-C(31)-C(36)	120.0	C(64)-C(63)-C(62)	118.4(7)	C(96)-C(91)-P(90)	121.6(3)
C(32)-C(31)-P(30)	120.3(3)	C(65)-C(64)-P(64)	120.6(7)	C(93)-C(92)-C(93)	120.0
C(36)-C(31)-P(30)	119.6(3)	C(65)-C(64)-C(63)	120.3(7)	C(94)-C(93)-C(92)	120.0
C(35)-C(32)-C(31)	120.0	F(64)-C(64)-C(63)	119.2(8)	C(93)-C(94)-C(95)	120.0
C(34)-C(32)-C(32)	120.0	F(65)-C(65)-C(64)	120.6(7)	C(96)-C(95)-C(94)	120.0
C(35)-C(34)-C(33)	120.0	F(65)-C(65)-C(66)	119.4(7)	C(95)-C(96)-C(91)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	120.0	C(64)-C(65)-C(66)	119.9(6)		
C(35)-C(36)-C(31)	120.0	F(66)-C(66)-C(65)	117.9(6)		
C(41)-P(40)-C(47)	102.5(2)	F(66)-C(66)-C(61)	119.4(6)		
C(41)-P(40)-C(48)	104.8(3)	C(65)-C(66)-C(61)	122.7(6)		
C(47)-P(40)-C(48)	100.2(3)	C(71)-S(70)-Os(51)	109.2(2)		
C(41)-P(40)-Os(51)	109.6(2)	C(76)-C(71)-C(72)	115.6(6)		
C(47)-P(40)-Os(51)	119.1(2)	C(76)-C(71)-S(70)	122.1(5)		
C(49)-P(40)-Os(51)	118.6(2)	C(72)-C(71)-S(70)	122.2(5)		
C(42)-C(41)-C(46)	120.0	F(72)-C(72)-C(73)	116.5(7)		
C(42)-C(41)-P(40)	119.7(3)	F(72)-C(72)-C(71)	120.9(6)		
C(46)-C(41)-P(40)	120.2(3)	C(73)-C(72)-C(71)	122.6(6)		
C(43)-C(42)-C(41)	120.0	F(73)-C(73)-C(74)	120.4(7)		
C(44)-C(43)-C(42)	120.0	F(73)-C(73)-C(72)	120.1(7)		
C(43)-C(44)-C(45)	120.0	C(74)-C(73)-C(72)	119.4(7)		
C(44)-C(45)-C(46)	120.0	F(74)-C(74)-C(75)	120.3(7)		
C(45)-C(46)-C(41)	120.0	F(74)-C(74)-C(73)	120.1(7)		
C(52)-Os(51)-P(90)	168.10(11)	C(75)-C(74)-C(73)	119.6(7)		
C(52)-Os(51)-S(60)	92.15(11)	F(75)-C(75)-C(74)	120.8(6)		
P(90)-Os(51)-S(60)	87.29(7)	F(75)-C(75)-C(76)	119.2(7)		
C(52)-Os(51)-S(70)	90.52(11)	C(74)-C(75)-C(76)	120.0(6)		
P(90)-Os(51)-S(70)	90.42(7)	F(76)-C(76)-C(75)	117.4(6)		
S(60)-Os(51)-S(70)	176.90(6)	F(76)-C(76)-C(71)	119.8(6)		
C(52)-Os(51)-P(80)	95.64(11)	C(75)-C(76)-C(71)	122.7(6)		
P(90)-Os(51)-P(80)	96.26(6)	C(87)-P(80)-C(81)	104.5(3)		
S(60)-Os(51)-P(80)	90.30(6)	C(87)-P(80)-C(88)	100.1(4)		
S(70)-Os(51)-P(80)	87.86(6)	C(81)-P(80)-C(80)	104.0(3)		
C(51)-Os(51)-S(51)	65.79(11)	C(87)-P(80)-Os(51)	109.3(2)		
P(90)-Os(51)-S(51)	102.32(6)	C(81)-P(80)-Os(51)	119.4(2)		
S(60)-Os(51)-S(51)	90.76(6)	C(88)-P(80)-Os(51)	117.2(2)		

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) de **10**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12							
C6(1)	34(1)	35(1)	32(1)	-10(1)	-8(1)	-5(1)	C6(51)	51(1)	46(1)	29(1)	-7(1)	-5(1)	-2(1)
S(1)	50(1)	54(1)	37(1)	-15(1)	-12(1)	-5(1)	S(51)	76(1)	55(1)	33(1)	-8(1)	-7(1)	2(1)
C(2)	42(2)	41(2)	43(2)	-15(2)	-12(2)	-4(2)	C(52)	60(3)	50(2)	36(2)	-3(2)	-2(2)	-4(2)
C(3)	38(3)	43(3)	49(3)	-22(3)	-16(2)	4(2)	C(53)	69(4)	42(3)	41(3)	-6(3)	-1(3)	7(3)
C(4)	65(4)	58(4)	81(5)	-31(4)	-21(4)	-16(3)	C(54)	76(5)	72(5)	66(5)	7(4)	17(4)	-14(4)
S(10)	39(1)	48(1)	53(1)	-19(1)	-13(1)	1(1)	S(60)	75(1)	56(1)	47(1)	-8(1)	-3(1)	13(1)
C(11)	36(3)	47(3)	56(4)	-20(3)	-11(3)	7(3)	C(61)	81(5)	45(4)	44(3)	-14(3)	-12(3)	1(3)
C(12)	48(4)	44(4)	61(4)	-14(3)	-10(3)	7(3)	C(62)	109(7)	59(5)	63(5)	-22(4)	-33(5)	9(5)
C(13)	59(4)	44(4)	83(5)	-15(4)	-11(4)	2(3)	C(63)	91(6)	61(5)	115(7)	-27(5)	-36(6)	-5(5)
C(14)	70(5)	57(4)	86(5)	-38(4)	-17(4)	2(4)	C(64)	108(7)	56(5)	83(6)	-7(4)	-7(5)	0(5)
C(15)	61(4)	68(5)	57(4)	-28(4)	-8(3)	7(4)	C(65)	99(6)	54(4)	55(4)	-7(3)	-16(4)	9(4)
C(16)	56(4)	47(4)	57(4)	-10(3)	-7(3)	1(3)	C(66)	76(5)	45(4)	49(4)	-7(3)	-16(3)	6(3)
F(12)	78(3)	54(2)	62(2)	-7(2)	-1(2)	2(2)	F(62)	151(5)	102(4)	84(3)	-27(3)	-64(3)	-9(3)
F(13)	123(4)	46(2)	112(4)	-18(2)	-2(3)	-18(2)	F(63)	146(6)	130(5)	194(7)	-25(5)	-70(5)	-59(4)
F(14)	123(4)	74(3)	109(4)	-56(3)	-7(3)	-12(3)	F(64)	144(5)	83(4)	135(5)	21(3)	3(4)	-36(4)
F(15)	125(4)	98(3)	64(3)	-36(3)	0(3)	-3(3)	F(65)	161(5)	71(3)	53(2)	7(2)	-23(3)	7(3)
F(16)	83(3)	72(3)	60(2)	-13(2)	2(2)	-13(2)	F(66)	98(3)	81(3)	72(3)	-9(2)	-42(2)	-3(3)
S(20)	37(1)	44(1)	57(1)	-18(1)	-14(1)	0(1)	S(70)	72(1)	47(1)	44(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)
C(21)	36(3)	40(3)	48(3)	-10(3)	-8(2)	-3(2)	C(71)	63(4)	47(4)	47(3)	-6(3)	-5(3)	0(3)
C(22)	42(3)	50(3)	42(3)	-4(3)	-5(2)	-4(3)	C(72)	74(5)	43(4)	65(4)	-8(3)	-9(4)	4(3)
C(23)	52(4)	50(4)	59(4)	-8(3)	0(3)	-17(3)	C(73)	66(5)	63(5)	99(6)	-10(5)	-7(5)	4(4)
C(24)	33(3)	62(4)	71(4)	-24(3)	-9(3)	-13(3)	C(74)	71(5)	54(4)	90(6)	-3(4)	16(5)	7(4)
C(25)	44(3)	56(4)	45(3)	-14(3)	-14(3)	-2(3)	C(75)	88(6)	63(5)	52(4)	-19(3)	6(4)	10(4)
C(26)	38(3)	45(3)	42(3)	-7(3)	-4(2)	-8(3)	C(76)	65(5)	54(4)	58(4)	-14(3)	-7(3)	4(3)
F(22)	71(3)	82(3)	40(2)	2(2)	-10(2)	-19(2)	F(72)	92(3)	94(3)	81(3)	-31(3)	-32(2)	9(3)
F(23)	88(3)	82(3)	81(3)	3(2)	-3(2)	-46(2)	F(73)	62(3)	115(4)	158(5)	-22(4)	-15(3)	-12(3)
F(24)	55(2)	98(3)	92(3)	-36(3)	-16(2)	-26(2)	F(74)	94(4)	116(4)	118(4)	-16(3)	43(3)	11(3)
F(25)	69(3)	107(3)	59(2)	-11(2)	-33(2)	-11(2)	F(75)	145(5)	119(4)	58(3)	-35(3)	8(3)	16(3)
F(26)	68(2)	70(2)	53(2)	9(2)	-15(2)	-23(2)	F(76)	92(3)	83(3)	74(3)	-34(2)	-19(2)	-1(2)
P(30)	45(1)	47(1)	33(1)	-12(1)	-9(1)	-8(1)	P(80)	55(1)	61(1)	29(1)	-9(1)	-5(1)	-2(1)
C(31)	53(4)	75(4)	26(3)	-6(3)	-9(2)	-24(3)	C(81)	76(5)	76(5)	28(3)	-6(3)	-8(3)	-18(4)
C(32)	116(7)	67(5)	48(4)	-3(3)	-30(4)	-42(4)	C(82)	73(5)	126(7)	40(4)	3(4)	-7(3)	-35(5)
C(33)	162(7)	122(6)	49(3)	5(4)	-37(4)	-101(6)	C(83)	171(7)	163(9)	43(3)	-4(5)	-9(4)	-77(7)
C(34)	96(6)	197(9)	56(4)	-9(5)	-15(4)	-97(6)	C(84)	189(10)	111(7)	52(5)	0(5)	-20(6)	-82(7)
C(35)	50(4)	194(9)	55(4)	-34(5)	-12(3)	-28(5)	C(85)	182(10)	81(6)	50(4)	-4(4)	-19(5)	-23(6)
C(36)	51(4)	123(7)	49(4)	-30(4)	-14(3)	-11(4)	C(86)	126(7)	66(5)	38(3)	-4(3)	-1(4)	-13(5)
C(37)	98(6)	59(4)	39(3)	0(3)	-11(3)	-26(4)	C(87)	63(4)	95(6)	53(4)	-26(4)	-12(3)	-11(4)
C(38)	63(4)	100(5)	45(3)	-36(4)	-2(3)	0(4)	C(88)	97(6)	90(5)	40(3)	-31(4)	-14(4)	25(5)
P(40)	40(1)	39(1)	41(1)	-8(1)	-10(1)	-7(1)	P(90)	60(1)	77(1)	42(1)	-7(1)	-10(1)	-14(1)
C(41)	58(4)	52(4)	44(3)	-6(3)	-10(3)	-21(3)	C(91)	65(5)	107(6)	49(4)	-12(4)	-13(3)	-30(4)
C(42)	69(5)	83(5)	53(4)	4(4)	-23(3)	-20(4)	C(92)	72(5)	166(9)	64(5)	-46(6)	-7(4)	-34(6)
C(43)	106(7)	123(7)	58(5)	7(5)	-35(5)	-29(6)	C(93)	91(5)	258(11)	76(5)	-70(7)	0(4)	-78(7)
C(44)	153(8)	117(7)	48(4)	-11(5)	-34(5)	-52(6)	C(94)	112(6)	273(11)	56(5)	-1(6)	-23(4)	-123(7)
C(45)	151(8)	97(6)	51(4)	-21(4)	6(5)	-50(6)	C(95)	145(8)	199(10)	90(7)	46(7)	-70(6)	-80(8)
C(46)	103(6)	77(5)	47(4)	-19(4)	-1(4)	-30(5)	C(96)	115(8)	128(8)	76(6)	19(6)	-45(5)	-32(6)
C(47)	58(4)	40(3)	62(4)	-15(3)	-11(3)	-9(3)	C(97)	55(5)	138(8)	65(5)	-32(5)	7(4)	2(5)
C(48)	41(3)	56(4)	83(4)	-15(4)	-12(3)	-12(3)	C(98)	101(7)	87(6)	76(5)	6(4)	-15(5)	-44(5)

Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de 10.

	x	y	z	U(eq)
H 10	7060(5)	698(3)	8161(3)	99(12)
H 11	5311(7)	514(3)	7957(3)	99(12)
H 12	3555(5)	1193(5)	7936(3)	99(12)
H 13	3547(4)	2456(4)	8149(4)	99(12)
H 14	5296(6)	2840(2)	8364(3)	99(12)
H 18A	9600	1829	7989	106(10)
H 18B	8800	1636	7511	106(10)
H 121	8534(15)	-41(4)	11190(3)	133(16)
H 131	8732(16)	-375(4)	12466(4)	133(16)
H 141	7297(8)	162(5)	13357(2)	133(16)
H 145	5664(16)	1033(4)	12973(3)	133(16)
H 161	5466(15)	1366(4)	11698(4)	133(16)
H 17A	7000	-321	13225	106(10)
H 17B	7600	146	9419	106(10)
H 17C	8200	-67	9896	106(10)
H 18A	4800	1450	10396	106(10)
H 18B	5000	620	10506	106(10)
H 192	11085(5)	3198(4)	2324(4)	142(16)
H 193	11802(5)	4323(6)	2579(3)	142(16)
H 194	10523(9)	5495(4)	1422(3)	142(16)
H 195	8527(8)	5543(3)	2011(4)	142(16)
H 196	7810(4)	4418(5)	2755(4)	142(16)
H 197A	6800	3255	3359	106(10)
H 198A	10600	1861	2843	106(10)
H 198B	10000	2269	2207	106(10)
H 192	10015(6)	3979(4)	5663(4)	183(16)
H 193	10425(7)	3818(5)	6911(4)	183(16)
H 194	11652(8)	2713(6)	7406(2)	183(16)
H 195	12470(7)	1770(4)	6673(5)	183(16)
H 196	12061(7)	1933(4)	5445(5)	183(16)
H 198A	11000	4397	3628	106(10)
H 198B	11600	4200	4030	106(10)
H 198C	10200	4580	4275	106(10)

• Datos de [Os(SC₆F₄H-4)₂(SOCH₃)(PMe₂Ph)₂] 12

Datos cristalográficos de 12.

C₃₀H₂₇F₈OOSp₂S₃, monocristales azules oscuros, tamaño del cristal seleccionado 0.40 x 0.35 x 0.22 mm, M = 903.84, triclinico, a = 11.195(2), b = 17.297(2), c = 18.283(2) Å, α = 77.49(1), β = 79.98(1), γ = 81.82(1) °, U = 3383 Å³, grupo espacial P $\bar{1}$ (no. 2), Z = 4, D_c = 1.774 g cm⁻³, F(000) = 1764, radiación grafito-monocromada λ(Mo-K_α) = 0.71069 Å, μ(Mo-K_α) = 4.117 mm⁻¹, T = 293(2) K.

En un difractor CAD4 fueron colectadas 10357 reflexiones, de las cuales 9991 fueron independientes y la corrección por absorción de barrido-Psi dio 8664 con I > 2σ(I).

Para el análisis de la estructura se utilizaron métodos directos⁹⁸ para la mayoría de los átomos seguidos por diferencia de síntesis de Fourier, su afinamiento se realizó por el método de mínimos cuadrados de matrices completas,⁹⁹ con todos los átomos diferentes de hidrógeno anisotrópicos. Los anillos fenílicos fueron tratados como unidades rígidas. Todos los átomos de hidrógeno fueron localizados en el mapa de diferencias de Fourier. La afinación se concluyó con R₁ = 0.0235 y wR₂ = 0.0565, para las reflexiones con I > 2σ(I), y con R₁ = 0.0329 y wR₂ = 0.0607 con todos los datos. La bondad del ajuste fue de 0.98 en F².

No se observaron diferencias significativas entre las dos moléculas de la unidad asimétrica.

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de 12

	x	y	z	U(eq)					
Os(1)	7855(1)	2122(1)	9805(1)	25(1)	Os(51)	8726(1)	2687(1)	4593(1)	33(1)
S(1)	8224(1)	2507(1)	10952(1)	37(1)	S(51)	8016(1)	2394(1)	5961(1)	47(1)
O(2)	8802(3)	3189(2)	9594(2)	32(1)	O(52)	6941(3)	2253(2)	4904(2)	62(1)
O(3)	8852(4)	3232(3)	10272(3)	33(1)	O(53)	6328(5)	2161(3)	5616(3)	46(1)
O(4)	9494(5)	3872(3)	10429(3)	53(1)	O(54)	5705(6)	1880(4)	6109(4)	70(2)
S(10)	5951(1)	2893(1)	9832(1)	36(1)	S(62)	9700(1)	1397(1)	4641(1)	53(1)
O(11)	6092(4)	3709(3)	10257(3)	40(1)	O(61)	8861(5)	723(3)	5331(3)	48(1)
O(12)	6496(5)	4396(3)	9857(3)	46(1)	O(62)	7901(6)	395(4)	5182(4)	66(2)
O(13)	6541(5)	5021(3)	10204(4)	63(2)	O(63)	7263(7)	-138(4)	5739(5)	89(2)
O(14)	6079(6)	5002(4)	10947(4)	75(2)	O(64)	7556(7)	-351(4)	6455(4)	86(2)
O(15)	5565(6)	4342(4)	11343(4)	69(2)	O(65)	8497(7)	-41(4)	6600(3)	74(2)
O(16)	5524(5)	3703(3)	11006(3)	53(1)	O(66)	9144(6)	482(3)	6058(3)	56(2)
F(12)	6931(3)	4466(2)	9119(2)	63(1)	F(62)	7590(5)	592(3)	4490(3)	105(2)
F(13)	7059(4)	5664(2)	9776(3)	97(1)	F(63)	6350(5)	-445(3)	5547(4)	156(2)
F(15)	5090(5)	4291(3)	12076(2)	111(2)	F(65)	6808(5)	-236(3)	7299(2)	120(2)
F(16)	5007(4)	3064(2)	11422(2)	79(1)	F(66)	10073(4)	762(2)	6254(2)	83(1)
Cl(20)	9689(1)	1295(1)	9765(1)	37(1)	Cl(70)	7833(1)	4005(1)	4507(1)	46(1)
Cl(21)	10810(4)	1775(3)	10010(2)	32(1)	Cl(71)	6426(4)	4024(3)	5126(3)	42(1)
Cl(22)	11409(4)	2352(3)	9492(3)	35(1)	Cl(72)	5358(5)	3946(3)	4892(3)	50(1)
Cl(23)	12301(4)	2717(3)	9668(3)	44(1)	Cl(73)	4259(5)	3990(4)	5359(4)	62(2)
Cl(24)	12655(4)	2518(3)	10375(3)	45(1)	Cl(74)	4374(6)	4109(4)	6084(4)	67(2)
Cl(25)	12085(5)	1933(3)	10890(3)	44(1)	Cl(75)	5228(6)	4194(4)	6323(3)	63(2)
Cl(26)	11181(4)	1572(3)	10718(3)	39(1)	Cl(76)	6325(5)	4159(3)	5857(3)	48(1)
F(22)	11125(3)	2575(2)	8783(2)	54(1)	F(72)	5368(3)	3834(2)	4187(2)	71(1)
F(23)	12835(3)	3285(2)	9134(2)	68(1)	F(73)	3243(3)	3923(3)	5083(3)	97(1)
F(25)	12415(3)	1710(2)	11586(2)	73(1)	F(75)	5193(4)	4313(3)	7027(2)	99(1)
F(26)	10666(3)	1003(2)	11247(2)	58(1)	F(76)	7325(3)	4269(2)	6119(2)	70(1)
P(30)	7778(1)	2104(1)	8531(1)	33(1)	P(80)	8782(1)	2827(1)	3281(1)	40(1)
Cl(31)	6447(3)	1771(2)	8287(2)	40(1)	Cl(81)	9170(4)	3765(2)	2661(2)	54(2)
Cl(32)	6496(3)	999(2)	8171(2)	55(2)	Cl(92)	10364(3)	3843(3)	2310(2)	84(2)
Cl(33)	5458(4)	727(2)	8039(2)	80(2)	Cl(83)	10672(4)	4570(3)	1874(2)	137(4)
Cl(34)	4371(3)	1227(3)	8024(2)	91(3)	Cl(84)	9786(6)	5220(3)	1789(2)	146(4)
Cl(35)	4322(3)	2000(3)	8140(2)	81(2)	Cl(35)	8592(5)	5142(2)	2140(3)	118(3)
Cl(36)	5360(3)	2272(2)	8272(2)	55(2)	Cl(86)	8284(3)	4414(2)	2576(2)	74(2)
Cl(37)	7844(6)	3100(3)	7970(3)	53(2)	Cl(87)	7286(6)	2735(4)	3094(3)	59(2)
Cl(38)	9045(5)	1542(4)	8043(3)	57(2)	Cl(88)	9714(7)	2074(4)	2813(3)	71(2)
F(40)	6902(1)	993(1)	10314(1)	31(1)	F(90)	10599(1)	3111(1)	4524(1)	45(1)
Cl(41)	6989(4)	727(2)	11319(2)	48(1)	Cl(91)	10974(4)	2981(3)	5468(2)	56(2)
Cl(42)	7960(3)	207(2)	11578(2)	71(2)	Cl(92)	10473(4)	3553(3)	5897(3)	77(2)
Cl(43)	8048(5)	20(3)	12346(3)	106(3)	Cl(93)	10747(5)	3476(4)	6624(2)	114(3)
Cl(44)	7164(6)	353(3)	12857(2)	117(3)	Cl(94)	11523(5)	2828(4)	6922(2)	129(4)
Cl(45)	6192(5)	874(3)	12599(2)	106(3)	Cl(95)	12024(5)	2356(3)	6494(3)	120(4)
Cl(46)	6105(4)	1061(2)	11830(2)	70(2)	Cl(96)	11750(4)	2332(2)	5767(3)	87(2)
Cl(47)	7517(5)	81(3)	9978(3)	45(1)	Cl(97)	11938(6)	2617(4)	4009(4)	70(2)
Cl(48)	5296(4)	1019(3)	10249(3)	46(1)	Cl(98)	10782(6)	4158(4)	4127(4)	69(2)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 12.

Os(1)-O(2)	2.187(3)	Os(51)-O(52)	2.173(3)	O(2)-Os(1)-F(4)	166.73(9)
Os(1)-P(40)	2.2975(12)	Os(51)-P(90)	2.293(2)	F(26)-C(26)-C(21)	119.7(4)
Os(1)-S(20)	2.3293(12)	Os(51)-S(60)	2.3337(14)	O(25)-C(26)-C(21)	121.5(4)
Os(1)-S(10)	2.3456(12)	Os(51)-S(70)	2.3398(13)	O(37)-P(30)-C(36)	102.3(3)
Os(1)-P(30)	2.3535(12)	Os(51)-P(80)	2.3471(13)	O(37)-P(30)-C(31)	103.9(2)
Os(1)-S(11)	2.4476(12)	Os(51)-S(51)	2.4547(13)	O(38)-P(30)-C(31)	102.9(2)
S(1)-C(3)	1.698(5)	S(51)-C(53)	1.696(6)	O(37)-P(30)-Os(1)	109.6(2)
O(2)-C(3)	1.269(5)	C(52)-C(53)	1.263(6)	O(38)-P(30)-Os(1)	116.8(2)
C(3)-C(4)	1.504(7)	C(53)-C(54)	1.489(8)	O(31)-P(30)-Os(1)	119.27(12)
S(10)-C(11)	1.765(5)	S(60)-C(61)	1.766(5)	C(32)-C(31)-C(36)	120.0
C(11)-C(16)	1.380(7)	C(61)-C(66)	1.381(7)	O(32)-C(31)-F(30)	119.9(2)
C(11)-C(12)	1.386(7)	C(61)-C(62)	1.376(8)	C(36)-C(31)-F(30)	119.9(2)
C(12)-F(12)	1.337(6)	C(62)-F(62)	1.331(7)	C(31)-C(32)-C(33)	120.0
C(12)-C(13)	1.378(7)	C(62)-C(63)	1.387(9)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0
C(13)-F(13)	1.355(7)	C(63)-F(63)	1.345(8)	C(33)-C(34)-C(35)	120.0
C(13)-C(14)	1.361(9)	C(63)-C(64)	1.366(10)	C(36)-C(35)-C(38)	120.0
C(14)-C(15)	1.358(9)	C(64)-C(65)	1.337(9)	C(35)-C(36)-C(31)	120.0
C(15)-F(15)	1.342(7)	C(65)-F(65)	1.343(7)	C(41)-P(40)-C(48)	104.8(2)
C(15)-C(16)	1.387(8)	C(65)-C(66)	1.369(8)	C(41)-P(40)-C(47)	103.3(2)
C(16)-F(16)	1.341(6)	C(66)-F(66)	1.339(7)	C(48)-P(40)-C(47)	100.8(2)
S(20)-C(21)	1.766(5)	S(70)-C(71)	1.773(5)	C(41)-P(40)-Os(1)	108.91(13)
C(21)-C(22)	1.379(6)	C(71)-C(72)	1.371(7)	C(48)-P(40)-Os(1)	118.7(2)
C(21)-C(26)	1.386(6)	C(71)-C(76)	1.389(7)	C(47)-P(40)-Os(1)	118.5(2)
C(22)-F(22)	1.350(5)	C(72)-F(72)	1.343(6)	C(42)-C(41)-C(46)	120.0
C(22)-C(23)	1.370(6)	C(72)-C(73)	1.372(8)	C(42)-C(41)-F(40)	119.9(2)
C(23)-F(23)	1.351(5)	C(73)-F(73)	1.351(7)	C(46)-C(41)-F(40)	120.1(2)
C(23)-C(24)	1.376(7)	C(73)-C(74)	1.371(8)	C(41)-C(42)-C(43)	120.0
C(24)-C(25)	1.372(7)	C(74)-C(75)	1.365(8)	C(44)-C(43)-C(42)	120.0
C(25)-F(25)	1.348(5)	C(75)-F(75)	1.339(7)	C(43)-C(44)-C(45)	120.0
C(25)-C(26)	1.374(6)	C(75)-C(76)	1.370(8)	C(46)-C(45)-C(44)	120.0
C(26)-F(26)	1.337(5)	C(76)-F(76)	1.344(6)	C(45)-C(46)-C(41)	120.0
P(30)-C(37)	1.808(5)	P(80)-C(87)	1.803(6)	O(52)-Os(51)-P(90)	168.35(9)
P(30)-C(38)	1.816(6)	P(80)-C(88)	1.819(6)	O(52)-Os(51)-S(60)	91.95(10)
P(30)-C(31)	1.827(3)	P(90)-C(81)	1.827(3)	P(90)-Os(51)-S(60)	87.96(6)
C(31)-C(32)	1.39	C(81)-C(82)	1.39	O(52)-Os(51)-F(70)	90.89(10)
C(31)-C(36)	1.39	C(81)-C(86)	1.39	P(90)-Os(51)-S(70)	89.44(5)
C(32)-C(33)	1.39	C(82)-C(83)	1.39	S(60)-Os(51)-S(70)	177.01(5)
C(33)-C(34)	1.39	C(83)-C(84)	1.39	O(52)-Os(51)-P(80)	95.52(9)
C(34)-C(35)	1.39	C(84)-C(85)	1.39	P(90)-Os(51)-P(90)	96.13(5)
C(35)-C(36)	1.39	C(85)-C(86)	1.39	S(60)-Os(51)-P(90)	89.59(5)
P(40)-C(41)	1.812(3)	P(90)-C(91)	1.807(3)	S(70)-Os(51)-P(80)	89.23(5)
P(40)-C(48)	1.816(5)	P(90)-C(98)	1.826(6)	O(52)-Os(51)-S(51)	65.53(9)
P(40)-C(47)	1.817(5)	P(90)-C(97)	1.832(6)	P(90)-Os(51)-S(51)	102.82(5)
C(41)-C(42)	1.39	C(91)-C(92)	1.39	S(60)-Os(51)-S(51)	91.05(5)
C(41)-C(46)	1.39	C(91)-C(96)	1.39	S(70)-Os(51)-S(51)	90.96(5)
C(42)-C(43)	1.39	C(92)-C(93)	1.39	P(80)-Os(51)-S(51)	161.05(5)
C(43)-C(44)	1.39	C(93)-C(94)	1.39	C(53)-S(51)-Os(51)	78.7(2)
C(44)-C(45)	1.39	C(94)-C(95)	1.39	C(53)-O(52)-Os(51)	100.0(3)
C(45)-C(46)	1.39	C(95)-C(96)	1.39	O(52)-C(53)-C(54)	121.2(6)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 12. (continuación).

O(52)-C(53)-S(51)	115.7(4)	C(83)-C(84)-C(85)	120.0	C(81)-C(82)-C(83)	120.0
C(54)-C(53)-S(51)	123.1(5)	C(85)-C(85)-C(84)	120.0	C(84)-C(83)-C(82)	120.0
C(51)-S(60)-Oa(51)	109.6(2)	C(85)-C(86)-C(81)	120.0	C(25)-C(24)-C(23)	116.9(4)
O(2)-Oa(1)-S(20)	91.97(9)	C(91)-P(90)-C(98)	101.2(3)	F(25)-C(25)-C(24)	119.0(4)
P(40)-Oa(1)-S(20)	87.09(4)	C(91)-P(90)-C(97)	103.9(3)	F(25)-C(25)-C(26)	119.1(5)
O(2)-Oa(1)-S(10)	91.32(8)	C(99)-P(90)-C(97)	101.3(3)	C(24)-C(25)-C(26)	122.0(4)
P(40)-Oa(1)-S(10)	89.97(4)	C(91)-P(90)-Oa(51)	109.4(2)	F(26)-C(26)-C(25)	118.8(4)
S(20)-Oa(1)-S(10)	176.52(4)	C(66)-C(61)-C(62)	116.0(5)	C(98)-P(90)-Oa(51)	118.3(2)
S(20)-Oa(1)-P(30)	97.02(9)	C(66)-C(61)-S(60)	121.3(4)	C(97)-P(90)-Oa(51)	118.9(2)
P(40)-Oa(1)-P(30)	96.22(4)	C(62)-C(61)-S(60)	122.7(4)	C(92)-C(91)-C(96)	120.0
S(20)-Oa(1)-P(30)	90.65(4)	F(62)-C(62)-C(61)	119.2(6)	C(92)-C(91)-P(90)	118.3(3)
S(20)-Oa(1)-P(30)	87.81(4)	F(62)-C(62)-C(63)	119.8(6)	C(96)-C(91)-P(90)	121.7(3)
O(2)-Oa(1)-S(11)	65.66(9)	C(61)-C(62)-C(63)	121.0(6)	C(91)-C(92)-C(93)	120.0
P(40)-Oa(1)-S(11)	101.11(4)	F(63)-C(63)-C(64)	121.0(7)	C(94)-C(93)-C(92)	120.0
S(20)-Oa(1)-S(11)	90.64(4)	F(63)-C(63)-C(62)	117.7(7)	C(93)-C(94)-C(95)	120.0
S(20)-Oa(1)-S(11)	91.76(4)	C(64)-C(63)-C(62)	121.3(6)	C(96)-C(95)-C(94)	120.0
P(30)-Oa(1)-S(11)	162.67(4)	C(65)-C(64)-C(63)	117.8(6)	C(95)-C(96)-C(91)	120.0
C(3)-S(11)-Oa(1)	79.1(2)	F(65)-C(65)-C(64)	119.3(6)		
C(3)-O(3)-Oa(1)	99.5(3)	F(65)-C(65)-C(66)	118.9(7)		
O(2)-C(3)-C(4)	120.0(4)	C(64)-C(65)-C(66)	121.8(6)		
O(2)-C(3)-S(11)	115.7(3)	F(66)-C(66)-C(65)	117.7(5)		
C(3)-C(3)-S(11)	124.2(4)	F(66)-C(66)-C(61)	120.3(5)		
C(11)-S(10)-Oa(1)	108.8(2)	C(65)-C(66)-C(61)	122.1(6)		
C(16)-C(11)-C(12)	116.3(4)	C(71)-S(70)-Oa(51)	109.2(2)		
C(16)-C(11)-S(10)	121.4(4)	C(72)-C(71)-C(76)	116.0(5)		
C(12)-C(11)-S(10)	122.3(4)	C(72)-C(71)-S(70)	121.4(4)		
F(12)-C(12)-C(13)	118.6(5)	C(76)-C(71)-S(70)	122.5(4)		
P(12)-C(12)-C(11)	120.2(4)	F(72)-C(72)-C(73)	118.4(5)		
C(13)-C(12)-C(11)	121.2(5)	F(72)-C(72)-C(71)	119.9(5)		
F(13)-C(13)-C(14)	120.8(5)	C(73)-C(72)-C(71)	121.7(5)		
F(13)-C(13)-C(12)	117.4(6)	F(73)-C(73)-C(74)	120.0(6)		
C(14)-C(13)-C(12)	121.8(6)	F(73)-C(73)-C(72)	118.2(6)		
C(15)-C(14)-C(13)	117.8(5)	C(74)-C(73)-C(72)	121.8(6)		
F(15)-C(15)-C(14)	120.5(6)	C(75)-C(74)-C(73)	117.2(5)		
F(15)-C(15)-C(16)	118.3(6)	F(75)-C(75)-C(74)	119.5(6)		
C(14)-C(15)-C(16)	121.2(6)	F(75)-C(75)-C(76)	119.2(6)		
P(16)-C(16)-C(15)	119.5(5)	C(74)-C(75)-C(76)	121.2(6)		
P(16)-C(16)-C(13)	118.9(5)	F(76)-C(76)-C(75)	118.3(5)		
C(14)-C(16)-C(15)	121.6(5)	F(76)-C(76)-C(71)	119.7(5)		
C(21)-S(20)-Oa(1)	108.9(2)	C(75)-C(76)-C(71)	122.0(5)		
C(22)-C(21)-C(26)	116.0(4)	C(87)-P(80)-C(88)	101.4(3)		
C(22)-C(21)-S(20)	121.6(3)	C(87)-P(80)-C(81)	103.5(2)		
C(26)-C(21)-S(20)	122.3(3)	C(88)-P(80)-C(81)	103.6(3)		
P(22)-C(22)-C(23)	117.7(4)	C(97)-P(80)-Oa(51)	109.0(2)		
P(22)-C(22)-C(21)	120.0(4)	C(88)-P(80)-Oa(51)	118.2(2)		
C(23)-C(22)-C(21)	122.3(4)	C(81)-P(80)-Oa(51)	118.90(14)		
F(23)-C(23)-C(22)	118.9(5)	C(82)-C(81)-C(86)	120.0		
F(23)-C(23)-C(24)	119.7(4)	C(82)-C(81)-P(80)	120.1(2)		
C(22)-C(23)-C(24)	121.4(4)	C(86)-C(81)-P(80)	119.8(2)		

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **12**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12							
Ge(1)	27(1)	24(1)	28(1)	-7(1)	-7(1)	-6(1)	Ge(51)	42(1)	33(1)	25(1)	-4(1)	-5(1)	-4(1)
S(1)	43(1)	41(1)	31(1)	-12(1)	-11(1)	-6(1)	S(51)	65(1)	45(1)	28(1)	-5(1)	-5(1)	1(1)
O(2)	33(2)	29(2)	38(2)	-8(2)	-10(1)	-8(1)	O(52)	48(2)	40(2)	37(2)	-1(2)	-4(2)	-10(2)
C(3)	30(2)	32(2)	42(3)	-15(2)	-9(2)	-3(2)	C(53)	56(3)	34(2)	40(3)	-1(2)	5(3)	-1(2)
C(4)	60(4)	46(3)	65(4)	-29(3)	-9(3)	-15(3)	C(54)	67(4)	69(4)	68(4)	-5(3)	14(3)	-22(3)
S(20)	31(1)	31(1)	50(1)	-14(1)	-11(1)	-3(1)	S(60)	68(1)	39(1)	44(1)	-4(1)	4(1)	5(1)
C(11)	38(3)	30(3)	54(3)	-16(2)	-12(2)	2(2)	C(61)	69(4)	28(3)	42(3)	-3(2)	-9(3)	4(3)
C(12)	38(3)	32(3)	70(4)	-16(3)	-10(3)	2(2)	C(62)	88(5)	49(4)	68(4)	-17(3)	-22(4)	-7(3)
C(13)	51(4)	40(3)	103(5)	-21(3)	-16(4)	-4(3)	C(63)	81(5)	63(5)	131(7)	-33(5)	-15(5)	-20(4)
C(14)	78(5)	51(4)	113(6)	-42(4)	-37(5)	3(4)	C(64)	99(6)	52(4)	92(6)	-8(4)	19(5)	-7(4)
C(15)	79(5)	69(5)	64(4)	-36(4)	-16(4)	11(4)	C(65)	115(6)	45(4)	49(4)	-1(3)	2(4)	8(4)
C(16)	59(4)	44(3)	56(4)	-14(3)	-9(3)	0(3)	C(66)	81(4)	34(3)	49(3)	-7(3)	-11(3)	6(3)
F(12)	62(2)	41(2)	77(2)	-1(2)	1(2)	-10(2)	F(62)	140(4)	99(3)	98(3)	-34(3)	-64(3)	-11(3)
F(13)	96(3)	41(2)	158(4)	-27(2)	-9(3)	-27(2)	F(63)	133(4)	132(4)	230(6)	-52(4)	-28(4)	-74(4)
F(15)	160(4)	106(3)	75(3)	-53(3)	-7(3)	5(3)	F(65)	214(5)	75(3)	47(2)	12(2)	-10(3)	23(3)
F(16)	109(3)	61(2)	58(2)	-12(2)	12(2)	-13(2)	F(66)	108(3)	74(3)	72(3)	-8(2)	-47(2)	3(2)
S(20)	32(1)	33(1)	51(1)	-15(1)	-12(1)	-3(1)	S(70)	53(1)	34(1)	45(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(21)	30(2)	31(2)	38(3)	-10(2)	-9(2)	1(2)	C(71)	47(3)	29(3)	44(3)	-2(2)	-4(2)	0(2)
C(22)	35(3)	34(3)	39(3)	-9(2)	-7(2)	-6(2)	C(72)	54(4)	37(3)	58(4)	-6(3)	-15(3)	-1(3)
C(23)	38(3)	32(3)	61(4)	-9(2)	5(3)	-10(2)	C(73)	47(4)	47(3)	90(5)	-6(3)	-15(3)	-4(3)
C(24)	34(3)	44(3)	64(4)	-20(3)	-12(3)	-6(2)	C(74)	60(4)	49(4)	78(5)	-2(3)	12(4)	2(3)
C(25)	42(3)	51(3)	43(3)	-13(3)	-18(2)	-3(3)	C(75)	80(5)	49(4)	50(4)	-8(3)	5(3)	7(3)
C(26)	34(3)	40(3)	42(3)	-4(2)	-5(2)	-7(2)	C(76)	54(3)	41(3)	49(3)	-9(3)	-7(3)	0(3)
F(22)	60(2)	63(2)	38(2)	-2(1)	-9(1)	-16(2)	F(72)	80(2)	74(2)	67(2)	-23(2)	-30(2)	-4(2)
F(23)	69(2)	58(2)	77(2)	-2(2)	0(2)	-35(2)	F(73)	55(2)	98(3)	141(4)	-18(3)	-25(2)	-18(2)
F(25)	71(2)	98(3)	59(2)	-7(2)	-36(2)	-18(2)	F(75)	127(4)	104(3)	55(2)	-27(2)	8(2)	10(3)
F(26)	62(2)	61(2)	48(2)	9(2)	-15(2)	-23(2)	F(76)	80(3)	72(2)	66(2)	-24(2)	-25(2)	-4(2)
P(30)	35(1)	38(1)	31(1)	-10(1)	-7(1)	-11(1)	P(80)	50(1)	44(1)	26(1)	-5(1)	-4(1)	-9(1)
C(31)	49(3)	50(3)	28(2)	-10(2)	-9(2)	-20(3)	C(81)	76(4)	66(4)	26(3)	-1(3)	-10(3)	-34(3)
C(32)	79(4)	55(3)	42(3)	-5(3)	-22(3)	-30(3)	C(82)	97(5)	131(7)	32(3)	3(4)	-12(3)	-65(5)
C(33)	122(6)	83(5)	50(4)	1(3)	-24(4)	-73(5)	C(83)	190(9)	205(9)	39(4)	23(5)	-23(5)	-167(8)
C(34)	89(6)	158(8)	42(4)	-11(4)	-10(4)	-85(6)	C(84)	264(9)	150(7)	60(5)	32(5)	-67(6)	-176(8)
C(35)	45(4)	160(7)	47(4)	-32(4)	-8(3)	-23(4)	C(85)	244(10)	56(5)	71(5)	4(4)	-45(6)	-50(6)
C(36)	43(3)	87(4)	44(3)	-25(3)	-15(3)	-11(3)	C(86)	132(7)	50(4)	41(3)	4(3)	-29(4)	-18(4)
C(37)	74(4)	54(3)	34(3)	1(2)	-7(2)	-30(3)	C(87)	65(4)	76(4)	44(3)	-13(3)	-13(3)	-28(3)
C(38)	47(3)	80(4)	47(3)	-29(3)	-2(3)	-2(3)	C(88)	98(5)	79(5)	34(3)	-22(3)	-10(3)	16(4)
P(40)	34(1)	26(1)	37(1)	-6(1)	-9(1)	-8(1)	P(90)	45(1)	52(1)	38(1)	-7(1)	-9(1)	-9(1)
C(41)	66(4)	48(3)	38(3)	-1(2)	-13(3)	-35(3)	C(91)	47(3)	79(4)	45(3)	-5(3)	-15(3)	-23(3)
C(42)	81(5)	76(5)	57(4)	15(3)	-34(4)	-32(4)	C(92)	71(5)	120(6)	52(4)	-36(4)	-2(3)	-32(4)
C(43)	137(7)	123(7)	70(5)	24(5)	-61(5)	-62(6)	C(93)	94(6)	215(10)	55(5)	-48(6)	5(4)	-79(7)
C(44)	198(10)	129(8)	43(4)	-1(5)	-27(5)	-97(7)	C(94)	108(7)	252(12)	40(4)	2(6)	-16(5)	-107(8)
C(45)	174(9)	102(7)	57(5)	-31(5)	12(5)	-70(6)	C(95)	102(7)	177(9)	74(6)	46(6)	-50(5)	-59(6)
C(46)	109(6)	61(4)	50(4)	-21(3)	4(4)	-40(4)	C(96)	84(5)	102(6)	73(5)	17(4)	-36(4)	-29(5)
C(47)	52(3)	26(3)	61(3)	-9(2)	-13(3)	-5(2)	C(97)	55(4)	93(5)	65(4)	-29(4)	-3(3)	-8(4)
C(48)	32(3)	43(3)	62(3)	-4(3)	-9(2)	-11(2)	C(98)	75(4)	71(4)	63(4)	3(3)	-20(3)	-34(4)

Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de
12.

	x	y	z	U(Å ²)					
H(4A)	9402	4400	10050	100(4)	H(88B)	12541	2000	1954	100(4)
H(4B)	9045	4000	10880	100(4)	H(89C)	9662	1600	3144	100(4)
H(4C)	8800	4200	10624	100(4)	H(92)	9954(5)	1987(3)	5697(4)	178(16)
H(14)	6038	5600	11119	100(4)	H(93)	10412(7)	1859(5)	6910(4)	178(16)
H(24)	13400	2800	10498	100(4)	H(94)	11706(7)	1776(6)	7408(2)	178(16)
H(32)	7223(4)	664(2)	8181(3)	105(12)	H(95)	12543(6)	1823(4)	6693(4)	178(16)
H(33)	5491(6)	210(2)	7961(3)	105(12)	H(96)	12085(6)	1950(3)	5480(4)	178(16)
H(34)	3677(4)	1045(4)	7935(3)	105(12)	H(97A)	12629	3000	4066	100(4)
H(35)	3595(3)	2334(4)	8130(3)	105(12)	H(97B)	11948	2000	4160	100(4)
H(36)	5327(5)	2789(2)	8350(3)	105(12)	H(97C)	11626	2600	3433	100(4)
H(37A)	7903	3200	7383	100(4)	H(98A)	10649	4200	3636	100(4)
H(37B)	7119	3400	8171	100(4)	H(98B)	10083	4400	4541	100(4)
H(37C)	8744	3200	7936	100(4)	H(98C)	11601	4200	4155	100(4)
H(38A)	9044	1000	8272	100(4)					
H(38B)	9741	1800	8023	100(4)					
H(38C)	8812	1600	7460	100(4)					
H(42)	8551(4)	-16(3)	11236(3)	112(13)					
H(43)	8698(6)	-328(4)	12519(4)	112(13)					
H(44)	7222(8)	228(5)	13371(2)	112(13)					
H(45)	5601(7)	1097(4)	12940(3)	112(13)					
H(46)	5455(4)	1409(3)	11657(4)	112(13)					
H(47A)	8392	0	9912	100(4)					
H(47B)	7237	-400	10317	100(4)					
H(47C)	7145	200	9421	100(4)					
H(48A)	5007	600	10586	100(4)					
H(48B)	4821	1400	10480	100(4)					
H(48C)	5082	1200	9722	100(4)					
H(54A)	5184	1800	5740	100(4)					
H(54B)	5410	1400	6021	100(4)					
H(54C)	5143	2400	6278	100(4)					
H(64)	6977	-800	6867	100(4)					
H(74)	3272	4000	6440	100(4)					
H(82)	10957(4)	3408(4)	2368(3)	128(13)					
H(83)	11471(4)	4623(5)	1639(3)	128(13)					
H(84)	9991(8)	5707(3)	1497(3)	128(13)					
H(85)	7999(6)	5577(2)	2082(4)	128(13)					
H(86)	7485(3)	4362(4)	2811(3)	128(13)					
H(87A)	7245	3800	2556	100(4)					
H(87B)	6592	3200	3294	100(4)					
H(87C)	6983	3200	3357	100(4)					
H(98A)	9715	2200	2306	100(4)					

- Datos de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (isómero *tiolato-fosfina trans*)

15

Datos cristalográficos de 15.

$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{F}_{15}\text{OsP}_2\text{S}_5$, monocristales verdes oscuros, tamaño del cristal seleccionado $0.45 \times 0.45 \times 0.02$ mm, $M = 1140$, monoclinico, $a = 13.046(2)$, $b = 25.712(5)$, $c = 13.187(3)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 117.420(10)$, $\gamma = 90^\circ$, $U = 3926.5(13)$ Å³, grupo espacial $P2_1/a$, $Z = 4$, $D_c = 1.928$ g cm⁻³, $F(000) = 2212$, radiación grafito-monocromada $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 3.695$ mm⁻¹, $T = 293(2)$ K.

Se colectaron 12344 reflexiones, de las cuales 11876 fueron independientes y 4926 con $I > 2\sigma(I)$.

La estructura se analizó utilizando métodos directos⁹⁸ (para la mayoría de los átomos), seguidos por diferencia de síntesis de Fourier. El afinamiento se realizó por el método de mínimos cuadrados de matrices completas,⁹⁹ con todos los átomos diferentes de hidrógeno anisotrópicos. Los anillos fenílicos también fueron tratados como unidades rígidas y los átomos de hidrógeno incluidos en posiciones idealizadas asociados a los correspondientes átomos de carbono usando parámetros térmicos isotrópicos. La afinación se concluyó con $R_1 = 0.0555$ y $wR_2 = 0.1336$, para las reflexiones con $I > 2\sigma(I)$, y con $R_1 = 0.2362$ y $wR_2 = 0.2025$ con todos los datos. La bondad del ajuste fue de 0.951 en F^2 .

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **15**

	x	y	z	U(eq)
Os	7442 (1)	6541 (1)	9196 (1)	44 (1)
S (1)	7280 (2)	5944 (1)	7683 (2)	52 (1)
S (2)	8615 (2)	5788 (1)	10055 (2)	45 (1)
C (7)	8193 (7)	5554 (3)	8715 (8)	45 (2)
S (3)	8781 (2)	4964 (1)	8611 (2)	62 (1)
C (1)	8126 (5)	4841 (3)	7128 (4)	52 (2)
C (2)	6976 (6)	4723 (4)	6512 (6)	61 (3)
C (3)	6480 (5)	4594 (4)	5369 (6)	66 (3)
C (4)	7158 (7)	4585 (4)	4827 (5)	70 (3)
C (5)	8288 (6)	4708 (4)	5407 (6)	67 (3)
C (6)	8764 (5)	4824 (4)	6544 (6)	57 (2)
F (2)	6303 (4)	4705 (2)	7042 (5)	80 (2)
F (3)	5347 (4)	4482 (3)	4802 (5)	98 (2)
F (4)	6676 (6)	4454 (3)	3714 (4)	106 (3)
F (5)	8941 (6)	4686 (3)	4862 (5)	106 (2)
F (6)	9899 (4)	4926 (2)	7094 (5)	79 (2)
S (10)	6131 (2)	7172 (1)	8057 (2)	65 (1)
C (11)	6079 (6)	7140 (3)	6693 (5)	62 (3)
C (12)	5275 (7)	6844 (3)	5824 (6)	61 (3)
C (13)	5218 (8)	6820 (4)	4752 (6)	80 (3)
C (14)	6001 (10)	7097 (4)	4549 (6)	94 (4)
C (15)	6817 (8)	7381 (4)	5393 (7)	95 (4)
C (16)	6822 (8)	7417 (4)	6431 (6)	84 (4)
F (12)	4499 (5)	6563 (2)	6002 (5)	83 (2)
F (13)	4375 (6)	6545 (3)	3916 (5)	115 (3)
F (14)	5949 (7)	7072 (3)	3504 (5)	128 (3)
F (15)	7595 (6)	7639 (3)	5180 (6)	139 (3)
F (16)	7578 (6)	7747 (3)	7195 (5)	124 (3)
S (20)	9090 (2)	6950 (1)	9192 (2)	56 (1)
C (21)	9922 (6)	6515 (3)	8831 (6)	54 (2)
C (22)	9698 (7)	6428 (3)	7721 (5)	64 (3)
C (23)	10377 (8)	6108 (4)	7438 (6)	70 (3)
C (24)	11346 (7)	5889 (3)	8294 (7)	64 (3)
C (25)	11607 (6)	5980 (3)	9391 (6)	58 (3)
C (26)	10898 (6)	6283 (3)	9651 (5)	53 (2)
F (22)	8763 (5)	6646 (2)	6851 (4)	91 (2)
F (23)	10088 (6)	6018 (3)	6335 (4)	110 (3)
F (24)	12019 (5)	5582 (2)	8016 (6)	96 (2)
F (25)	12570 (4)	5765 (3)	10220 (5)	92 (2)
F (26)	11219 (4)	6365 (2)	10762 (4)	70 (2)
P (30)	7799 (2)	7090 (1)	10737 (2)	49 (1)
C (31)	8845 (5)	6867 (2)	12148 (4)	54 (2)
C (32)	9910 (6)	6692 (3)	12288 (5)	59 (3)
C (33)	10744 (5)	6528 (3)	13356 (7)	88 (4)
C (34)	10511 (7)	6539 (3)	14284 (4)	96 (5)
C (35)	9446 (8)	6714 (3)	14144 (4)	99 (5)
C (36)	8612 (5)	6877 (3)	13076 (6)	90 (4)
C (37)	8364 (7)	7726 (2)	10653 (7)	51 (2)
C (38)	6556 (6)	7289 (4)	10916 (9)	62 (3)
P (40)	5962 (2)	6076 (1)	9426 (2)	55 (1)
C (41)	6159 (6)	5955 (3)	10866 (4)	57 (3)
C (42)	5278 (5)	6070 (3)	11145 (6)	79 (3)
C (43)	5423 (8)	5969 (3)	12238 (7)	94 (4)
C (44)	6450 (9)	5753 (3)	13054 (4)	108 (5)
C (45)	7331 (7)	5638 (3)	12776 (5)	103 (5)
C (46)	7186 (5)	5739 (3)	11682 (6)	82 (4)
C (47)	4534 (5)	6359 (4)	8663 (10)	76 (3)
C (48)	5685 (9)	5417 (2)	8856 (9)	67 (3)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 15

Os-S(10)	2.334(2)	S(10)-Os-P(30)	86.19(9)
Os-P(30)	2.339(2)	S(10)-Os-S(20)	94.92(9)
Os-S(20)	2.395(2)	P(30)-Os-S(20)	85.26(8)
Os-S(2)	2.402(2)	S(10)-Os-S(2)	169.11(9)
Os-P(40)	2.406(2)	P(30)-Os-S(2)	104.37(8)
Os-S(1)	2.448(2)	S(20)-Os-S(2)	88.70(8)
S(1)-C(7)	1.666(9)	S(10)-Os-P(40)	91.93(9)
S(2)-C(7)	1.701(9)	P(30)-Os-P(40)	92.31(8)
C(7)-S(3)	1.735(8)	S(20)-Os-P(40)	172.55(9)
S(3)-C(1)	1.764(4)	S(2)-Os-P(40)	85.08(8)
C(1)-C(6)	1.370(8)	S(10)-Os-S(1)	98.54(9)
C(1)-C(2)	1.371(8)	P(30)-Os-S(1)	174.11(7)
C(2)-P(2)	1.351(5)	S(20)-Os-S(1)	90.81(8)
C(2)-C(3)	1.380(8)	S(2)-Os-S(1)	71.09(8)
C(3)-P(3)	1.344(5)	P(40)-Os-S(1)	91.04(9)
C(3)-C(4)	1.370(9)	C(7)-S(1)-Os	87.2(3)
C(4)-P(4)	1.346(5)	C(7)-S(2)-Os	88.0(3)
C(4)-C(5)	1.348(9)	S(1)-C(7)-S(2)	113.8(5)
C(5)-P(5)	1.346(5)	S(1)-C(7)-S(3)	129.6(6)
C(5)-C(6)	1.366(8)	S(2)-C(7)-S(3)	116.6(5)
C(6)-P(6)	1.342(5)	C(7)-S(3)-C(1)	103.8(4)
S(10)-C(11)	1.770(5)	C(6)-C(1)-C(2)	116.2(4)
C(11)-C(16)	1.369(8)	C(6)-C(1)-S(3)	121.3(4)
C(11)-C(12)	1.373(8)	C(2)-C(1)-S(3)	122.4(5)
C(12)-P(12)	1.351(6)	F(2)-C(2)-C(1)	119.7(5)
C(12)-C(13)	1.381(8)	F(2)-C(2)-C(3)	117.8(6)
C(13)-P(13)	1.345(6)	C(1)-C(2)-C(3)	122.4(5)
C(13)-C(14)	1.368(9)	F(3)-C(3)-C(4)	121.0(6)
C(14)-C(15)	1.347(9)	F(3)-C(3)-C(2)	120.1(6)
C(14)-P(14)	1.350(6)	C(4)-C(3)-C(2)	118.9(5)
C(15)-P(15)	1.346(6)	F(4)-C(4)-C(5)	121.2(7)
C(15)-C(16)	1.369(9)	F(4)-C(4)-C(3)	118.9(7)
C(16)-P(16)	1.339(6)	C(5)-C(4)-C(3)	120.0(5)
S(20)-C(21)	1.770(5)	F(5)-C(5)-C(4)	118.8(7)
C(21)-C(26)	1.370(8)	F(5)-C(5)-C(6)	121.1(6)
C(21)-C(22)	1.371(8)	C(4)-C(5)-C(6)	120.0(5)
C(22)-P(22)	1.353(6)	F(6)-C(6)-C(5)	117.8(6)
C(22)-C(23)	1.381(8)	F(6)-C(6)-C(1)	119.7(6)
C(23)-P(23)	1.344(6)	C(5)-C(6)-C(1)	122.5(5)
C(23)-C(24)	1.369(9)	C(11)-S(10)-Os	107.2(3)
C(24)-C(25)	1.346(9)	C(16)-C(11)-C(12)	115.8(5)
C(24)-P(24)	1.350(6)	C(16)-C(11)-S(10)	122.2(5)
C(25)-P(25)	1.347(6)	C(12)-C(11)-S(10)	122.0(5)
C(25)-C(26)	1.369(8)	F(12)-C(12)-C(11)	119.8(6)
C(26)-P(26)	1.342(6)	F(12)-C(12)-C(13)	117.5(6)
P(30)-C(38)	1.816(4)	C(11)-C(12)-C(13)	122.7(5)
P(30)-C(37)	1.818(4)	F(13)-C(13)-C(14)	121.0(7)
P(30)-C(31)	1.821(3)	F(13)-C(13)-C(12)	120.1(7)
C(31)-C(32)	1.39	C(14)-C(13)-C(12)	118.9(5)
C(31)-C(36)	1.39	C(15)-C(14)-P(14)	121.2(7)
C(32)-C(33)	1.39	C(15)-C(14)-C(13)	119.8(6)
C(33)-C(34)	1.39	F(14)-C(14)-C(13)	119.0(7)
C(34)-C(35)	1.39	F(15)-C(15)-C(14)	118.7(7)
C(35)-C(36)	1.39	F(15)-C(15)-C(16)	121.2(7)
P(40)-C(47)	1.813(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120.0(6)
P(40)-C(48)	1.822(5)	F(16)-C(16)-C(15)	117.3(6)
P(40)-C(41)	1.822(3)	F(16)-C(16)-C(11)	120.1(6)
C(41)-C(42)	1.39	C(15)-C(16)-C(11)	122.6(5)
C(41)-C(46)	1.39	C(21)-S(20)-Os	112.7(3)
C(42)-C(43)	1.39	C(26)-C(21)-C(22)	115.8(5)
C(43)-C(44)	1.39	C(26)-C(21)-S(20)	121.6(5)
C(44)-C(45)	1.39	C(22)-C(21)-S(20)	122.3(5)
C(45)-C(46)	1.39	F(22)-C(22)-C(21)	120.3(6)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 15. (continuación)

F(22)-C(22)-C(23)	117.2(6)
C(21)-C(22)-C(23)	122.5(5)
F(23)-C(23)-C(24)	120.9(6)
F(23)-C(23)-C(22)	120.0(6)
C(24)-C(23)-C(22)	119.1(5)
C(25)-C(24)-F(24)	121.3(7)
C(25)-C(24)-C(23)	119.7(5)
F(24)-C(24)-C(23)	119.0(7)
C(24)-C(25)-F(25)	118.7(6)
C(24)-C(25)-C(26)	120.2(6)
F(25)-C(25)-C(26)	121.1(6)
F(26)-C(26)-C(25)	117.1(6)
F(26)-C(26)-C(21)	120.2(6)
C(25)-C(26)-C(21)	122.6(5)
C(38)-P(30)-C(37)	99.6(4)
C(38)-P(30)-C(31)	104.5(4)
C(37)-P(30)-C(31)	102.2(3)
C(38)-P(30)-O _B	116.8(3)
C(37)-P(30)-O _B	114.5(3)
C(31)-P(30)-O _B	116.9(2)
C(32)-C(31)-C(36)	120.0
C(32)-C(31)-P(30)	118.1(4)
C(36)-C(31)-P(30)	121.9(4)
C(31)-C(32)-C(33)	120.0
C(34)-C(33)-C(32)	120.0
C(35)-C(34)-C(33)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	120.0
C(35)-C(36)-C(31)	120.0
C(47)-P(40)-C(48)	100.7(5)
C(47)-P(40)-C(41)	105.2(5)
C(48)-P(40)-C(41)	100.2(4)
C(47)-P(40)-O _B	114.3(4)
C(48)-P(40)-O _B	115.4(3)
C(41)-P(40)-O _B	118.7(2)
C(42)-C(41)-C(46)	120.0
C(42)-C(41)-P(40)	120.1(4)
C(46)-C(41)-P(40)	119.8(4)
C(43)-C(42)-C(41)	120.0
C(42)-C(43)-C(44)	120.0
C(45)-C(44)-C(43)	120.0
C(46)-C(45)-C(44)	120.0
C(45)-C(46)-C(41)	120.0

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($A^2 \times 10^3$) de 15

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ob	33(1)	35(1)	60(1)	0(1)	18(1)	5(1)
S(1)	45(1)	46(1)	56(2)	-1(1)	15(1)	8(1)
S(2)	38(1)	42(1)	55(1)	2(1)	21(1)	7(1)
C(7)	38(4)	36(5)	65(6)	-5(4)	28(4)	3(4)
S(3)	63(2)	51(1)	63(2)	1(1)	23(1)	22(1)
C(1)	49(5)	48(5)	56(6)	-5(4)	21(5)	2(4)
C(2)	67(7)	43(6)	84(8)	-4(5)	44(6)	-2(5)
C(3)	57(6)	51(6)	64(7)	-13(5)	4(5)	1(5)
C(4)	90(8)	49(6)	66(7)	-6(5)	31(7)	12(6)
C(5)	68(7)	43(6)	96(9)	5(6)	42(7)	4(5)
C(6)	50(6)	47(5)	64(7)	-7(5)	18(5)	-2(4)
F(2)	69(4)	71(4)	115(5)	-12(4)	57(4)	-4(3)
F(3)	64(4)	89(5)	104(5)	-34(4)	5(4)	-5(4)
F(4)	143(7)	90(5)	67(5)	-14(4)	34(5)	-4(5)
F(5)	138(6)	115(6)	107(6)	-7(5)	92(5)	-7(5)
F(6)	60(4)	84(4)	97(5)	-11(4)	40(4)	-3(3)
S(10)	53(2)	50(1)	76(2)	5(1)	16(1)	22(1)
C(11)	49(6)	40(5)	81(7)	13(5)	17(5)	16(4)
C(12)	62(7)	49(6)	65(7)	6(5)	23(6)	2(5)
C(13)	91(9)	56(7)	75(9)	-2(6)	23(7)	-3(6)
C(14)	119(12)	89(10)	83(10)	33(8)	56(9)	19(9)
C(15)	59(8)	91(10)	126(12)	39(9)	35(8)	8(7)
C(16)	62(7)	74(8)	90(9)	21(7)	12(7)	3(6)
F(12)	84(5)	81(5)	84(5)	-16(3)	37(4)	-24(4)
F(13)	151(8)	95(6)	103(6)	-29(4)	61(6)	-28(5)
F(14)	155(8)	121(7)	130(7)	21(6)	84(7)	9(6)
F(15)	96(6)	160(8)	157(8)	76(7)	54(5)	-2(6)
F(16)	89(5)	113(6)	116(6)	47(5)	0(4)	-41(5)
S(20)	48(1)	42(1)	80(2)	-1(1)	33(1)	-1(1)
C(21)	50(5)	44(5)	77(7)	3(5)	38(5)	3(4)
C(22)	70(7)	54(6)	81(8)	18(5)	46(6)	14(5)
C(23)	79(8)	80(8)	69(7)	-12(6)	50(6)	-3(6)
C(24)	52(6)	64(7)	97(9)	-1(6)	52(6)	1(5)
C(25)	47(5)	51(6)	91(8)	12(5)	45(6)	9(4)
C(26)	49(5)	57(6)	64(7)	4(5)	36(5)	-4(5)
F(22)	105(5)	96(5)	76(4)	33(4)	45(4)	32(4)
F(23)	140(7)	130(7)	86(5)	20(5)	76(5)	36(5)
F(24)	79(4)	90(5)	155(7)	-6(4)	83(5)	11(4)
F(25)	52(4)	89(5)	127(6)	11(4)	35(4)	19(3)
F(26)	52(3)	70(4)	78(4)	-7(3)	22(3)	-3(3)
P(30)	42(1)	36(1)	70(2)	-5(1)	27(1)	3(1)
C(31)	68(6)	33(5)	63(6)	-2(4)	32(5)	-4(4)
C(32)	60(6)	57(6)	54(6)	3(5)	21(5)	13(5)
C(33)	78(8)	62(7)	90(9)	-7(7)	10(7)	21(6)
C(34)	129(13)	68(8)	63(8)	4(7)	21(8)	24(8)
C(35)	147(14)	94(10)	57(8)	15(7)	47(9)	15(10)
C(36)	115(11)	83(9)	94(10)	14(7)	68(9)	10(8)
C(37)	42(5)	58(6)	40(5)	13(4)	9(4)	10(4)
C(38)	51(6)	57(6)	88(8)	-13(5)	39(6)	3(5)
P(40)	38(1)	44(1)	84(2)	-6(1)	30(1)	-1(1)
C(41)	47(5)	44(5)	87(8)	-2(5)	36(5)	0(4)
C(42)	71(7)	67(7)	115(10)	-22(7)	58(8)	-10(6)
C(43)	119(12)	89(10)	112(11)	-2(8)	86(10)	-6(8)
C(44)	180(16)	70(9)	118(13)	4(8)	105(13)	-1(10)
C(45)	135(13)	104(11)	96(10)	37(8)	77(10)	30(9)
C(46)	98(9)	68(7)	108(10)	23(7)	72(8)	12(7)
C(47)	34(5)	80(7)	113(10)	-7(7)	34(6)	2(5)
C(48)	67(6)	52(6)	94(8)	-15(6)	48(6)	-25(5)

Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de
15

	x	y	z	U(eq)
H(32)	10066(8)	6685(4)	11667(7)	70(14)
H(33)	11457(5)	6412(4)	13450(10)	70(14)
H(34)	11069(9)	6430(4)	14998(5)	70(14)
H(35)	9290(11)	6721(5)	14765(6)	70(14)
H(36)	7899(7)	6994(4)	12983(9)	70(14)
H(37A)	9044(7)	7684(2)	10555(7)	94(11)
H(37B)	8555(7)	7915(2)	11345(7)	94(11)
H(37C)	7791(7)	7915(2)	10016(7)	94(11)
H(38A)	6157(6)	6986(4)	10976(9)	94(11)
H(38B)	6045(6)	7492(4)	10269(9)	94(11)
H(38C)	6809(6)	7493(4)	11599(9)	94(11)
H(42)	4591(6)	6215(4)	10599(8)	109(19)
H(43)	4834(10)	6046(4)	12425(11)	109(19)
H(44)	6547(13)	5685(5)	13786(6)	109(19)
H(45)	8018(8)	5493(4)	13321(7)	109(19)
H(46)	7775(7)	5662(4)	11496(9)	109(19)
H(47A)	4557(5)	6715(4)	8889(10)	94(11)
H(47B)	4003(5)	6169(4)	8841(10)	94(11)
H(47C)	4285(5)	6342(4)	7857(10)	94(11)
H(48A)	6388(9)	5219(2)	9197(9)	94(11)
H(48B)	5402(9)	5428(2)	8043(9)	94(11)
H(48C)	5119(9)	5255(2)	9027(9)	94(11)

- Datos de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{S}_2\text{CSC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (isómero *tiolatos trans*)
16

Datos cristalográficos de 16.

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{F}_{12}\text{OsP}_2\text{S}_5$, monocristales azules oscuros, tamaño del cristal seleccionado 0.55 x 0.14 x 0.07 mm, $M = 1086$, triclinico, $a = 11.590(2)$, $b = 12.764(3)$, $c = 13.828(2)$ Å, $\alpha = 102.28(10)$, $\beta = 96.27(10)$, $\gamma = 91.56(2)$ °, $V = 1984.2(6)$ Å³, grupo espacial $P\bar{1}$, $Z = 2$, $D_c = 1.818$ g cm⁻³, $F(000) = 1058$, radiación grafito-monocromada $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 3.640$ mm⁻¹, $T = 293(2)$ K.

Se colectaron 12491 reflexiones, de las cuales 12000 fueron independientes y 8033 con $I > 2\sigma(I)$.

La estructura fue analizada utilizando métodos directos⁹⁸ (para la mayoría de los átomos), seguidos por diferencia de síntesis de Fourier. La afinación se realizó por el método de mínimos cuadrados de matrices completas,⁹⁹ con todos los átomos diferentes de hidrógeno anisotrópicos. Los anillos fenílicos también fueron tratados como unidades rígidas y los átomos de hidrógeno fueron incluidos en posiciones idealizadas asociados con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos usando parámetros térmicos isotrópicos. La afinación se concluyó con $R_1 = 0.0398$ y $wR_2 = 0.0809$ para las reflexiones con $I > 2\sigma(I)$, y con $R_1 = 0.1084$ y $wR_2 = 0.0994$ para todos los datos. La bondad del ajuste fue de 1.008 en F^2 .

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **16**

	x	y	z	U (eq)
Ob	1715 (1)	3024 (1)	1383 (1)	33 (1)
S (1)	540 (1)	1685 (1)	1941 (1)	43 (1)
S (2)	1779 (1)	3511 (1)	3185 (1)	46 (1)
C (7)	949 (5)	2399 (4)	3104 (4)	48 (1)
S (3)	689 (2)	2068 (2)	4223 (1)	116 (1)
C (1)	-383 (5)	1009 (5)	3870 (4)	60 (2)
C (2)	-96 (5)	-38 (5)	3791 (4)	60 (2)
C (3)	-937 (7)	-854 (5)	3612 (4)	70 (2)
C (4)	-2074 (7)	-656 (7)	3525 (5)	81 (2)
C (5)	-2368 (5)	359 (7)	3600 (6)	89 (3)
C (6)	-1535 (6)	1196 (5)	3773 (5)	72 (2)
F (2)	1008 (4)	-279 (5)	3895 (3)	118 (2)
F (3)	-598 (5)	-1856 (3)	3561 (3)	123 (2)
F (5)	-3495 (4)	603 (6)	3517 (5)	169 (3)
F (6)	-1864 (5)	2199 (4)	3876 (4)	142 (2)
S (10)	3396 (1)	2051 (1)	1485 (1)	50 (1)
C (11)	3373 (4)	1200 (4)	2342 (4)	49 (1)
C (12)	2931 (5)	147 (5)	2049 (5)	55 (1)
C (13)	3003 (5)	-540 (5)	2697 (6)	67 (2)
C (14)	3515 (5)	-210 (6)	3660 (6)	71 (2)
C (15)	3940 (5)	829 (7)	3958 (5)	73 (2)
C (16)	3887 (5)	1527 (5)	3310 (5)	56 (1)
F (12)	2429 (4)	-237 (3)	1122 (3)	83 (1)
F (13)	2559 (4)	-1546 (3)	2373 (4)	103 (2)
F (15)	4435 (4)	1207 (4)	4899 (3)	109 (2)
F (16)	4357 (3)	2529 (3)	3639 (3)	83 (1)
S (20)	172 (1)	4145 (1)	1192 (1)	47 (1)
C (21)	-1032 (5)	3857 (5)	1805 (4)	70 (2)
C (22)	-1806 (5)	2998 (7)	1395 (6)	95 (3)
C (23)	-2784 (6)	2828 (8)	1828 (7)	154 (6)
C (24)	-3028 (9)	3500 (10)	2661 (9)	257 (14)
C (25)	-2296 (8)	4345 (9)	3059 (8)	172 (8)
C (26)	-1291 (6)	4531 (7)	2644 (6)	120 (4)
F (22)	-1615 (4)	2318 (4)	568 (4)	117 (2)
F (23)	-3476 (5)	1954 (7)	1408 (7)	237 (5)
F (25)	-2516 (7)	5055 (7)	3888 (5)	269 (6)
F (26)	-599 (6)	5400 (4)	3060 (4)	147 (3)
P (30)	1433 (1)	2270 (1)	-352 (1)	40 (1)
C (31)	2663 (3)	2352 (3)	-1069 (3)	44 (1)
C (32)	3579 (3)	1683 (3)	-991 (3)	64 (2)
C (33)	4535 (3)	1770 (3)	-1501 (3)	80 (2)
C (34)	4574 (3)	2525 (4)	-2088 (3)	79 (2)
C (35)	3657 (4)	3194 (3)	-2167 (3)	67 (2)
C (36)	2702 (3)	3108 (3)	-1657 (3)	53 (1)
C (37)	252 (5)	2769 (5)	-1075 (4)	59 (2)
C (38)	1049 (6)	849 (5)	-635 (4)	65 (2)
P (40)	2938 (1)	4475 (1)	1276 (1)	39 (1)
C (41)	3221 (3)	5356 (3)	2510 (2)	43 (1)
C (42)	2406 (3)	6086 (3)	2842 (3)	61 (2)
C (43)	2588 (4)	6722 (3)	3800 (3)	76 (2)
C (44)	3584 (4)	6628 (3)	4427 (2)	75 (2)
C (45)	4399 (3)	5898 (4)	4095 (3)	75 (2)
C (46)	4218 (3)	5262 (3)	3137 (3)	60 (2)
C (47)	4377 (4)	4223 (5)	900 (4)	52 (1)
C (48)	2428 (5)	5370 (4)	474 (4)	53 (1)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **16**

Os-P(40)	2.3422(13)	P(40)-Os-S(10)	86.79(5)
Os-S(10)	2.3459(14)	P(40)-Os-S(20)	86.30(5)
Os-S(20)	2.3476(14)	S(10)-Os-S(20)	172.64(5)
Os-P(30)	2.3706(13)	P(40)-Os-P(30)	95.70(5)
Os-S(2)	2.4279(13)	S(10)-Os-P(30)	88.23(5)
Os-S(1)	2.4555(12)	S(20)-Os-P(30)	89.95(5)
S(1)-C(7)	1.682(5)	P(40)-Os-S(2)	94.90(5)
S(2)-C(7)	1.669(5)	S(10)-Os-S(2)	92.02(5)
C(7)-S(3)	1.743(5)	S(20)-Os-S(2)	91.08(5)
S(3)-C(1)	1.762(6)	P(30)-Os-S(2)	169.39(4)
C(1)-C(6)	1.359(8)	P(40)-Os-S(1)	165.79(4)
C(1)-C(2)	1.371(7)	S(10)-Os-S(1)	92.67(5)
C(2)-F(2)	1.324(6)	S(20)-Os-S(1)	94.65(5)
C(2)-C(3)	1.371(8)	P(30)-Os-S(1)	98.48(4)
C(3)-F(3)	1.338(7)	S(2)-Os-S(1)	70.91(4)
C(3)-C(4)	1.346(9)	C(7)-S(1)-Os	86.2(2)
C(4)-C(5)	1.334(10)	C(7)-S(2)-Os	87.4(2)
C(5)-F(5)	1.349(8)	S(2)-C(7)-S(1)	115.4(3)
C(5)-C(6)	1.384(7)	S(2)-C(7)-S(3)	116.8(3)
C(6)-F(6)	1.329(7)	S(1)-C(7)-S(3)	127.6(3)
S(10)-C(11)	1.772(5)	C(7)-S(3)-C(1)	104.4(3)
C(11)-C(16)	1.377(8)	C(6)-C(1)-C(2)	116.9(5)
C(11)-C(12)	1.385(8)	C(6)-C(1)-S(3)	121.7(5)
C(12)-F(12)	1.332(7)	C(2)-C(1)-S(3)	121.0(5)
C(12)-C(13)	1.377(8)	F(2)-C(2)-C(3)	118.6(6)
C(13)-F(13)	1.336(7)	F(2)-C(2)-C(1)	120.3(5)
C(13)-C(14)	1.370(10)	C(3)-C(2)-C(1)	121.1(5)
C(14)-C(15)	1.365(10)	F(3)-C(3)-C(4)	120.6(7)
C(15)-F(15)	1.345(8)	F(3)-C(3)-C(2)	118.1(7)
C(15)-C(16)	1.388(8)	C(4)-C(3)-C(2)	121.3(6)
C(16)-F(16)	1.342(7)	C(5)-C(4)-C(3)	118.3(6)
S(20)-C(21)	1.779(5)	C(4)-C(5)-F(5)	120.8(7)
C(21)-C(26)	1.357(8)	C(4)-C(5)-C(6)	121.5(6)
C(21)-C(22)	1.378(8)	F(5)-C(5)-C(6)	117.7(8)
C(22)-F(22)	1.325(7)	F(6)-C(6)-C(1)	119.5(6)
C(22)-C(23)	1.371(8)	F(6)-C(6)-C(5)	119.6(7)
C(23)-F(23)	1.341(9)	C(1)-C(6)-C(5)	120.9(6)
C(23)-C(24)	1.344(11)	C(11)-S(10)-Os	112.8(2)
C(24)-C(25)	1.335(11)	C(16)-C(11)-C(12)	116.8(5)
C(25)-F(25)	1.354(9)	C(16)-C(11)-S(10)	121.3(4)
C(25)-C(26)	1.390(5)	C(12)-C(11)-S(10)	121.7(5)
C(26)-F(26)	1.336(8)	F(12)-C(12)-C(13)	117.8(6)
P(30)-C(38)	1.805(6)	F(12)-C(12)-C(11)	120.6(5)
P(30)-C(37)	1.815(6)	C(13)-C(12)-C(11)	121.5(6)
P(30)-C(31)	1.836(3)	F(13)-C(13)-C(14)	119.7(6)
C(31)-C(32)	1.39	F(13)-C(13)-C(12)	118.9(7)
C(31)-C(36)	1.39	C(14)-C(13)-C(12)	121.4(6)
C(32)-C(33)	1.39	C(15)-C(14)-C(13)	117.4(6)
C(33)-C(34)	1.39	F(15)-C(15)-C(14)	120.3(6)
C(34)-C(35)	1.39	F(15)-C(15)-C(16)	117.9(7)
C(35)-C(36)	1.39	C(14)-C(15)-C(16)	121.8(6)
P(40)-C(47)	1.817(5)	F(16)-C(16)-C(11)	120.1(5)
P(40)-C(48)	1.820(5)	F(16)-C(16)-C(15)	118.9(6)
P(40)-C(41)	1.824(3)	C(11)-C(16)-C(15)	121.0(6)
C(41)-C(42)	1.39	C(21)-S(20)-Os	112.9(2)
C(41)-C(46)	1.39	C(26)-C(21)-C(22)	117.0(5)
C(42)-C(43)	1.39	C(26)-C(21)-S(20)	121.3(5)
C(43)-C(44)	1.39	C(22)-C(21)-S(20)	121.4(4)
C(44)-C(45)	1.39	F(22)-C(22)-C(23)	118.7(7)
C(45)-C(46)	1.39	F(22)-C(22)-C(21)	120.1(5)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **16**. (continuación)

C(23)-C(22)-C(21)	121.2(7)
F(23)-C(23)-C(24)	120.9(7)
F(23)-C(23)-C(22)	117.9(8)
C(24)-C(23)-C(22)	121.2(7)
C(25)-C(24)-C(23)	118.4(7)
C(24)-C(25)-F(25)	120.5(7)
C(24)-C(25)-C(26)	121.8(8)
F(25)-C(25)-C(26)	117.7(8)
F(26)-C(26)-C(21)	120.1(6)
F(26)-C(26)-C(25)	119.4(7)
C(21)-C(26)-C(25)	120.5(7)
C(38)-P(30)-C(37)	101.5(3)
C(38)-P(30)-C(31)	102.6(2)
C(37)-P(30)-C(31)	103.0(2)
C(38)-P(30)-O _B	112.9(2)
C(37)-P(30)-O _B	116.6(2)
C(31)-P(30)-O _B	117.96(13)
C(32)-C(31)-C(36)	120.0
C(32)-C(31)-P(30)	119.7(2)
C(36)-C(31)-P(30)	120.3(2)
C(31)-C(32)-C(33)	120.0
C(34)-C(33)-C(32)	120.0
C(33)-C(34)-C(35)	120.0
C(36)-C(35)-C(34)	120.0
C(35)-C(36)-C(31)	120.0
C(47)-P(40)-C(48)	100.7(3)
C(47)-P(40)-C(41)	104.0(2)
C(48)-P(40)-C(41)	103.9(2)
C(47)-P(40)-O _B	119.2(2)
C(48)-P(40)-O _B	119.0(2)
C(41)-P(40)-O _B	108.27(12)
C(42)-C(41)-C(46)	120.0
C(42)-C(41)-P(40)	119.6(2)
C(46)-C(41)-P(40)	120.3(2)
C(41)-C(42)-C(43)	120.0
C(44)-C(43)-C(42)	120.0
C(43)-C(44)-C(45)	120.0
C(46)-C(45)-C(44)	120.0
C(45)-C(46)-C(41)	120.0

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de 16

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os	34(1)	37(1)	31(1)	12(1)	3(1)	-4(1)
S(1)	46(1)	45(1)	39(1)	14(1)	7(1)	-10(1)
S(2)	57(1)	49(1)	33(1)	11(1)	3(1)	-10(1)
C(7)	57(3)	54(3)	36(3)	16(2)	6(2)	-11(2)
S(3)	169(2)	136(2)	38(1)	25(1)	5(1)	-94(2)
C(1)	75(4)	73(4)	38(3)	22(3)	15(3)	-16(3)
C(2)	51(3)	94(5)	39(3)	19(3)	13(2)	8(3)
C(3)	117(6)	56(4)	38(3)	12(3)	18(4)	12(4)
C(4)	97(6)	89(6)	54(4)	7(4)	19(4)	-32(5)
C(5)	44(4)	146(8)	71(5)	13(5)	8(3)	-2(5)
C(6)	99(6)	72(5)	51(4)	21(3)	12(4)	25(4)
F(2)	70(3)	204(6)	87(3)	38(3)	23(2)	44(3)
F(3)	239(6)	71(3)	66(3)	18(2)	32(3)	38(3)
F(5)	61(3)	271(8)	166(6)	26(6)	14(3)	30(4)
F(6)	214(7)	104(4)	120(4)	40(3)	24(4)	78(4)
S(10)	43(1)	57(1)	59(1)	30(1)	11(1)	8(1)
C(11)	40(3)	51(3)	64(4)	29(3)	6(2)	11(2)
C(12)	55(3)	48(3)	69(4)	23(3)	8(3)	13(3)
C(13)	57(4)	58(4)	97(5)	36(4)	17(4)	10(3)
C(14)	57(4)	77(5)	98(6)	58(4)	10(4)	9(3)
C(15)	47(3)	112(6)	70(4)	51(4)	-7(3)	12(4)
C(16)	41(3)	63(4)	67(4)	31(3)	-6(3)	-1(3)
F(12)	114(3)	55(2)	73(3)	7(2)	2(2)	3(2)
F(13)	119(4)	55(2)	144(4)	43(3)	15(3)	0(2)
F(15)	105(3)	147(4)	80(3)	61(3)	-29(3)	-9(3)
F(16)	81(3)	84(3)	79(3)	29(2)	-27(2)	-16(2)
S(20)	43(1)	54(1)	47(1)	20(1)	7(1)	7(1)
C(21)	57(4)	107(5)	66(4)	53(4)	26(3)	38(4)
C(22)	38(3)	157(9)	117(7)	94(7)	10(4)	8(4)
C(23)	46(4)	251(15)	223(14)	185(12)	4(6)	0(7)
C(24)	129(12)	487(35)	311(23)	347(25)	165(15)	202(17)
C(25)	166(13)	261(17)	172(12)	156(12)	132(11)	166(12)
C(26)	136(9)	166(10)	102(8)	85(7)	73(7)	106(8)
F(22)	83(3)	154(5)	115(4)	53(4)	-22(3)	-51(3)
F(23)	66(3)	359(12)	353(13)	254(10)	-9(5)	-56(6)
F(25)	347(11)	359(12)	209(8)	175(8)	225(9)	268(10)
F(26)	242(8)	124(5)	87(4)	18(4)	59(4)	92(5)
P(30)	43(1)	45(1)	32(1)	9(1)	6(1)	-6(1)
C(31)	52(3)	46(3)	35(3)	6(2)	10(2)	-3(2)
C(32)	64(4)	75(4)	62(4)	23(3)	23(3)	16(3)
C(33)	68(4)	92(5)	82(5)	14(4)	25(4)	26(4)
C(34)	76(5)	91(5)	72(5)	13(4)	33(4)	-13(4)
C(35)	85(5)	62(4)	57(4)	14(3)	23(3)	-23(3)
C(36)	63(3)	52(3)	46(3)	13(3)	16(3)	-9(3)
C(37)	54(3)	85(4)	37(3)	13(3)	0(2)	1(3)
C(38)	90(5)	56(4)	47(3)	9(3)	7(3)	-24(3)
P(40)	39(1)	41(1)	39(1)	17(1)	1(1)	-6(1)
C(41)	50(3)	37(3)	46(3)	16(2)	2(2)	-11(2)
C(42)	65(4)	55(4)	58(4)	6(3)	-1(3)	-1(3)
C(43)	99(5)	62(4)	59(4)	-1(3)	5(4)	13(4)
C(44)	103(5)	69(4)	43(3)	1(3)	2(4)	-20(4)
C(45)	73(4)	96(5)	51(4)	18(4)	-12(3)	-13(4)
C(46)	55(3)	74(4)	50(3)	21(3)	-2(3)	-6(3)
C(47)	40(3)	60(3)	57(3)	16(3)	12(2)	-13(2)
C(48)	61(3)	53(3)	52(3)	30(3)	1(3)	-6(3)

Coordenadas de hidrógeno ($\times 10^3$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de
16

	x	y	z	U (eq)
H(4)	-2640 (7)	-1212 (7)	3417 (5)	145 (20)
H(14)	3570 (5)	-678 (6)	4093 (6)	145 (20)
H(24)	-3691 (9)	3380 (10)	2953 (9)	145 (20)
H(32)	3553 (5)	1178 (4)	-598 (4)	99 (8)
H(33)	5148 (4)	1322 (5)	-1448 (5)	99 (8)
H(34)	5213 (4)	2583 (5)	-2429 (4)	99 (8)
H(35)	3683 (5)	3700 (4)	-2560 (4)	99 (8)
H(36)	2089 (4)	3555 (4)	-1709 (4)	99 (8)
H(37A)	361 (5)	3533 (5)	-984 (4)	73 (6)
H(37B)	-473 (5)	2598 (5)	-855 (4)	73 (6)
H(37C)	245 (5)	2439 (5)	-1768 (4)	73 (6)
H(38A)	1621 (6)	489 (5)	-288 (4)	73 (6)
H(38B)	1021 (6)	572 (5)	-1340 (4)	73 (6)
H(38C)	302 (6)	731 (5)	-427 (4)	73 (6)
H(42)	1740 (3)	6149 (4)	2423 (4)	99 (8)
H(43)	2042 (5)	7211 (4)	4022 (4)	99 (8)
H(44)	3706 (6)	7054 (5)	5068 (3)	99 (8)
H(45)	5066 (4)	5835 (5)	4514 (4)	99 (8)
H(46)	4763 (4)	4773 (4)	2915 (4)	99 (8)
H(47A)	4752 (4)	3750 (5)	1275 (4)	73 (6)
H(47B)	4829 (4)	4890 (5)	1024 (4)	73 (6)
H(47C)	4309 (4)	3897 (5)	202 (4)	73 (6)
H(48A)	1657 (5)	5571 (4)	599 (4)	73 (6)
H(48B)	2419 (5)	5009 (4)	-211 (4)	73 (6)
H(48C)	2940 (5)	6001 (4)	611 (4)	73 (6)

• Datos de [Os(SC₆F₅)₂(S₂CC₆F₄)(PMe₂Ph)] 18

Datos cristalográficos de 18.

C₂₆ H₁₁F₁₄OsPS₄, monocristales verdes oscuros, tamaño del cristal seleccionado 0.20 x 0.10 x 0.05 mm, M = 938.76, monoclinico, a = 10.954(4), b = 24.302(8), c = 11.794(6) Å, α = 90, β = 110.95(3), γ = 90 °, U = 2932(2) Å³, grupo espacial P2₁/n, Z = 4, D_c = 2.127 g cm⁻³, F(000) = 1792, radiación grafito-monocromada λ(Mo-K_α) = 0.71069 Å, μ(Mo-K_α) = 4.797 mm⁻¹, T = 293(2) K.

Fueron colectadas 3194 reflexiones, de las cuales 3014 fueron independientes y de éstas 1517 con I > 2σ(I).

El análisis de la estructura se realizó por métodos directos⁹⁸ (para la mayoría de los átomos), seguidos por diferencia de síntesis de Fourier. La refinación se llevó a cabo por el método de mínimos cuadrados de matrices completas,⁹⁹ con todos los átomos diferentes de hidrógeno anisotrópicos. El anillo fenílico fue tratado como unidad rígida y los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones idealizadas. La afinación se concluyó con un R₁ = 0.0399 y wR₂=0.0531, para las reflexiones con I > 2σ(I) y con R₁=0.1470 y wR₂=0.0684 para todos los datos. La bondad del ajuste fue de 0.857 en F².

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de 18

	x	y	z	U (eq)
Os	1593 (1)	1298 (1)	2357 (1)	37 (1)
P(10)	-133 (4)	1819 (2)	971 (3)	42 (1)
C(11)	-1816 (7)	1610 (4)	684 (7)	34 (4)
C(12)	-2808 (12)	1966 (3)	19 (7)	51 (4)
C(13)	-4103 (9)	1840 (4)	-168 (7)	58 (4)
C(14)	-4407 (7)	1358 (5)	309 (8)	59 (4)
C(15)	-3416 (12)	1003 (3)	974 (8)	46 (4)
C(16)	-2120 (10)	1129 (4)	1162 (6)	36 (4)
C(17)	20 (11)	1858 (5)	-488 (9)	55 (4)
C(18)	-78 (11)	2532 (5)	1419 (10)	71 (5)
S(20)	652 (3)	1436 (1)	3704 (3)	49 (1)
C(21)	1347 (10)	1087 (6)	5100 (10)	34 (4)
C(22)	1685 (10)	1386 (5)	6149 (12)	42 (4)
C(23)	1988 (11)	1135 (6)	7265 (11)	47 (5)
C(24)	1951 (12)	575 (6)	7337 (12)	46 (4)
C(25)	1685 (14)	256 (5)	6314 (15)	62 (5)
C(26)	1376 (13)	523 (6)	5221 (12)	54 (4)
F(22)	1718 (8)	1937 (3)	6120 (6)	77 (3)
F(23)	2290 (7)	1429 (3)	8278 (7)	89 (3)
F(24)	2208 (7)	326 (4)	8402 (7)	86 (3)
F(25)	1727 (8)	-291 (4)	6398 (7)	90 (3)
F(26)	1097 (7)	204 (3)	4237 (6)	65 (2)
S(30)	952 (3)	598 (1)	1079 (3)	47 (1)
C(31)	2057 (11)	43 (5)	1520 (10)	32 (4)
C(32)	3274 (13)	63 (5)	1441 (9)	44 (4)
C(33)	4176 (11)	-352 (6)	1838 (11)	47 (4)
C(34)	3836 (14)	-816 (5)	2297 (11)	51 (4)
C(35)	2621 (15)	-858 (5)	2390 (12)	47 (4)
C(36)	1764 (11)	-428 (6)	2001 (11)	47 (4)
F(32)	3620 (6)	526 (3)	1012 (6)	65 (2)
F(33)	5348 (8)	-287 (4)	1744 (8)	99 (3)
F(34)	4753 (8)	-1204 (4)	2716 (7)	101 (3)
F(35)	2346 (8)	-1323 (4)	2845 (6)	92 (3)
F(36)	591 (8)	-500 (3)	2115 (7)	79 (3)
S(40)	2935 (3)	1910 (1)	2072 (3)	49 (1)
S(50)	3455 (3)	852 (1)	3764 (3)	44 (1)
C(41)	4521 (12)	1720 (5)	2963 (11)	37 (4)
C(42)	5557 (14)	2037 (5)	2940 (10)	53 (4)
C(43)	6836 (13)	1904 (5)	3574 (13)	61 (5)
C(44)	7048 (11)	1427 (6)	4256 (12)	54 (5)
C(45)	6038 (13)	1098 (5)	4285 (11)	53 (5)
C(46)	4748 (11)	1250 (6)	3675 (11)	39 (3)
F(42)	5355 (7)	2479 (3)	2218 (7)	70 (3)
F(43)	7869 (8)	2203 (4)	3563 (8)	100 (3)
F(44)	8285 (7)	1273 (4)	4932 (6)	83 (3)
F(45)	6311 (6)	647 (4)	4986 (7)	71 (3)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 18

Os-S(40)	2.200(3)	P(10)-Os-S(50)	174.39(13)
Os-S(20)	2.207(3)	C(17)-P(10)-C(18)	103.0(6)
Os-S(30)	2.213(3)	C(17)-P(10)-C(11)	105.8(5)
Os-P(10)	2.374(4)	C(18)-P(10)-C(11)	104.2(5)
Os-S(50)	2.381(3)	C(17)-P(10)-Os	111.4(4)
P(10)-C(17)	1.791(10)	C(18)-P(10)-Os	112.0(4)
P(10)-C(18)	1.807(12)	C(11)-P(10)-Os	118.9(4)
P(10)-C(11)	1.823(7)	C(12)-C(11)-C(16)	120.0
C(11)-C(12)	1.39	C(12)-C(11)-P(10)	117.8(8)
C(11)-C(16)	1.39	C(16)-C(11)-P(10)	122.1(8)
C(12)-C(13)	1.39	C(13)-C(12)-C(11)	120.0
C(13)-C(14)	1.39	C(14)-C(13)-C(12)	120.0
C(14)-C(15)	1.39	C(13)-C(14)-C(15)	120.0
C(15)-C(16)	1.39	C(16)-C(15)-C(14)	120.0
S(20)-C(21)	1.765(11)	C(15)-C(16)-C(11)	120.0
C(21)-C(22)	1.367(8)	C(21)-S(20)-Os	116.2(4)
C(21)-C(26)	1.377(8)	C(22)-C(21)-C(26)	116.5(10)
C(22)-F(22)	1.340(9)	C(22)-C(21)-S(20)	118.4(11)
C(22)-C(23)	1.379(8)	C(26)-C(21)-S(20)	124.2(11)
C(23)-F(23)	1.328(8)	F(22)-C(22)-C(21)	120.6(12)
C(23)-C(24)	1.365(8)	F(22)-C(22)-C(23)	117.8(12)
C(24)-F(24)	1.331(9)	C(21)-C(22)-C(23)	121.6(10)
C(24)-C(25)	1.375(8)	F(23)-C(23)-C(24)	118.9(13)
C(25)-F(25)	1.331(9)	F(23)-C(23)-C(22)	121.3(12)
C(25)-C(26)	1.374(8)	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(10)
C(26)-F(26)	1.337(9)	F(24)-C(24)-C(23)	120.8(14)
S(30)-C(31)	1.762(11)	F(24)-C(24)-C(25)	118.5(13)
C(31)-C(36)	1.366(8)	C(23)-C(24)-C(25)	120.7(10)
C(31)-C(32)	1.370(8)	F(25)-C(25)-C(26)	122.1(14)
C(32)-F(32)	1.342(8)	F(25)-C(25)-C(24)	120.5(14)
C(32)-C(33)	1.373(8)	C(26)-C(25)-C(24)	117.4(10)
C(33)-F(33)	1.337(8)	F(26)-C(26)-C(25)	116.3(13)
C(33)-C(34)	1.358(8)	F(26)-C(26)-C(21)	119.8(13)
C(34)-F(34)	1.338(9)	C(25)-C(26)-C(21)	123.8(10)
C(34)-C(35)	1.378(8)	C(31)-S(30)-Os	111.7(4)
C(35)-F(35)	1.333(8)	C(36)-C(31)-C(32)	115.9(10)
C(35)-C(36)	1.369(8)	C(36)-C(31)-S(30)	121.7(11)
C(36)-F(36)	1.349(9)	C(32)-C(31)-S(30)	122.4(11)
S(40)-C(41)	1.740(12)	F(32)-C(32)-C(31)	117.9(12)
S(50)-C(46)	1.748(11)	F(32)-C(32)-C(33)	118.7(12)
C(41)-C(42)	1.380(8)	C(31)-C(32)-C(33)	123.3(10)
C(41)-C(46)	1.387(8)	F(33)-C(33)-C(34)	122.7(14)
C(42)-F(42)	1.339(9)	F(33)-C(33)-C(32)	118.6(13)
C(42)-C(43)	1.371(8)	C(34)-C(33)-C(32)	118.7(10)
C(43)-F(43)	1.348(9)	F(34)-C(34)-C(33)	117.1(14)
C(43)-C(44)	1.383(8)	F(34)-C(34)-C(35)	122.5(14)
C(44)-F(44)	1.356(8)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(11)
C(44)-C(45)	1.374(8)	F(35)-C(35)-C(36)	123.8(14)
C(45)-F(45)	1.342(8)	F(35)-C(35)-C(34)	117.3(14)
C(45)-C(46)	1.387(8)	C(36)-C(35)-C(34)	118.9(11)
S(40)-Os-S(20)	121.10(13)	F(36)-C(36)-C(31)	121.5(12)
S(40)-Os-S(30)	118.84(12)	F(36)-C(36)-C(35)	115.5(13)
S(20)-Os-S(30)	119.40(13)	C(31)-C(36)-C(35)	122.9(10)
S(40)-Os-P(10)	86.88(13)	C(41)-S(40)-Os	107.8(5)
S(20)-Os-P(10)	87.28(12)	C(46)-S(50)-Os	102.6(5)
S(30)-Os-P(10)	87.74(12)	C(42)-C(41)-C(46)	120.1(11)
S(40)-Os-S(50)	87.75(12)	C(42)-C(41)-S(40)	119.4(11)
S(20)-Os-S(50)	94.10(12)	C(46)-C(41)-S(40)	120.5(10)
S(30)-Os-S(50)	96.28(13)	F(42)-C(42)-C(43)	116.2(12)
		F(42)-C(42)-C(41)	120.7(12)

Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 18. (continuación)

C(43)-C(42)-C(41)	123.0(11)
F(43)-C(43)-C(42)	124.4(13)
F(43)-C(43)-C(44)	119.4(13)
C(42)-C(43)-C(44)	116.2(10)
F(44)-C(44)-C(45)	118.0(13)
F(44)-C(44)-C(43)	119.8(13)
C(45)-C(44)-C(43)	122.1(10)
F(45)-C(45)-C(44)	119.1(12)
F(45)-C(45)-C(46)	119.9(13)
C(44)-C(45)-C(46)	120.9(10)
C(45)-C(46)-C(41)	117.5(11)
C(45)-C(46)-S(50)	121.3(11)
C(41)-C(46)-S(50)	121.2(10)

Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **18**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Os	41 (1)	34 (1)	38 (1)	-1 (1)	15 (1)	-2 (1)
P (10)	54 (3)	27 (3)	45 (3)	3 (2)	18 (2)	-5 (2)
C (11)	20 (9)	33 (10)	36 (9)	-10 (7)	-8 (8)	12 (8)
C (12)	55 (11)	50 (11)	42 (10)	13 (8)	9 (9)	14 (10)
C (13)	42 (12)	55 (12)	67 (11)	22 (9)	8 (9)	33 (9)
C (14)	44 (11)	65 (12)	67 (11)	-14 (11)	18 (9)	-21 (12)
C (15)	45 (11)	30 (10)	65 (11)	6 (8)	22 (9)	-5 (9)
C (16)	35 (11)	22 (11)	54 (10)	-10 (7)	19 (8)	1 (8)
C (17)	79 (11)	50 (10)	47 (9)	10 (8)	35 (8)	-3 (9)
C (18)	47 (10)	57 (11)	85 (11)	-4 (9)	-7 (8)	-10 (9)
S (20)	55 (2)	46 (3)	50 (2)	7 (2)	24 (2)	13 (2)
C (21)	31 (9)	57 (12)	14 (9)	-5 (8)	8 (7)	3 (8)
C (22)	48 (9)	40 (11)	47 (11)	-5 (10)	28 (8)	13 (10)
C (23)	54 (11)	84 (16)	22 (11)	-4 (10)	37 (9)	17 (11)
C (24)	35 (11)	72 (13)	28 (11)	22 (11)	7 (9)	16 (10)
C (25)	70 (12)	54 (14)	67 (13)	15 (13)	31 (11)	34 (11)
C (26)	68 (12)	51 (13)	46 (13)	-22 (11)	23 (10)	-10 (10)
F (22)	118 (8)	50 (6)	76 (6)	-15 (5)	49 (5)	14 (6)
F (23)	103 (7)	112 (9)	56 (6)	-24 (5)	33 (5)	33 (6)
F (24)	77 (7)	131 (9)	51 (6)	30 (6)	23 (5)	32 (6)
F (25)	133 (9)	47 (6)	84 (6)	21 (5)	31 (6)	7 (6)
F (26)	86 (6)	50 (6)	58 (5)	-4 (4)	24 (5)	-9 (5)
S (30)	45 (3)	40 (3)	46 (2)	-10 (2)	5 (2)	8 (2)
C (31)	15 (9)	46 (11)	32 (9)	5 (8)	5 (7)	5 (8)
C (32)	60 (12)	27 (11)	47 (10)	-8 (8)	21 (9)	-17 (10)
C (33)	27 (11)	36 (12)	73 (12)	-5 (9)	10 (9)	9 (10)
C (34)	63 (15)	36 (13)	29 (10)	-14 (8)	-16 (9)	6 (11)
C (35)	40 (13)	50 (14)	48 (11)	0 (9)	10 (10)	-14 (11)
C (36)	55 (12)	60 (13)	22 (10)	-2 (8)	11 (9)	7 (11)
F (32)	59 (6)	73 (7)	74 (6)	-3 (5)	36 (4)	-21 (5)
F (33)	57 (6)	111 (9)	136 (8)	0 (6)	44 (6)	21 (6)
F (34)	87 (7)	70 (8)	119 (7)	0 (6)	3 (5)	33 (6)
F (35)	152 (8)	40 (6)	62 (6)	5 (5)	12 (5)	-13 (7)
F (36)	84 (7)	70 (7)	105 (7)	-20 (5)	60 (6)	-35 (6)
S (40)	49 (3)	47 (3)	54 (3)	9 (2)	20 (2)	-4 (2)
S (50)	39 (2)	45 (3)	46 (2)	6 (2)	13 (2)	0 (2)
C (41)	39 (10)	26 (10)	62 (11)	-13 (8)	38 (8)	-16 (9)
C (42)	61 (12)	73 (14)	39 (11)	-17 (9)	33 (10)	0 (12)
C (43)	66 (15)	26 (12)	94 (14)	6 (9)	33 (11)	-15 (10)
C (44)	21 (10)	73 (16)	85 (13)	-32 (12)	38 (10)	-10 (11)
C (45)	40 (11)	87 (16)	34 (11)	2 (9)	16 (9)	-2 (12)
C (46)	25 (9)	43 (11)	55 (10)	-15 (9)	24 (8)	-10 (10)
F (42)	74 (6)	64 (6)	94 (7)	-6 (5)	58 (5)	-20 (5)
F (43)	66 (6)	96 (8)	158 (9)	-9 (6)	65 (6)	-32 (6)
F (44)	52 (5)	97 (7)	100 (6)	-21 (6)	28 (5)	15 (7)
F (45)	43 (6)	106 (8)	57 (6)	4 (5)	8 (4)	5 (5)

Coordenadas de hidrogeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) de **18**

	x	y	z	U (eq)
H(12)	-2604 (18)	2288 (4)	-300 (11)	69 (17)
H(13)	-4766 (13)	2078 (6)	-613 (9)	69 (17)
H(14)	-5274 (8)	1274 (7)	184 (12)	69 (17)
H(15)	-3619 (18)	680 (4)	1293 (11)	69 (17)
H(16)	-1457 (14)	891 (5)	1606 (9)	69 (17)
H(17A)	2 (11)	1494 (5)	-809 (9)	37 (13)
H(17B)	832 (11)	2033 (5)	-410 (9)	37 (13)
H(17C)	-692 (11)	2069 (5)	-1028 (9)	37 (13)
H(18A)	-156 (11)	2556 (5)	2204 (10)	37 (13)
H(18B)	-787 (11)	2728 (5)	836 (10)	37 (13)
H(18C)	737 (11)	2692 (5)	1457 (10)	37 (13)

A.3 Publicaciones derivadas del trabajo doctoral

J. CHEM. SOC. DALTON TRANS. 1994

1819

Thiolate Complexes of Osmium(IV): Preparation of $[\text{Os}(\text{SR})_4(\text{PR}'_3)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ or Ph , $\text{R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ or $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, $\text{R}'_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$) and $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{X-3})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ ($\text{X} = \text{F}$ or CF_3): Crystal Structures of $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ '

Maribel Arroyo,^a Jose A. Chamizo,^a David L. Hughes,^b Raymond L. Richards,^b Patricia Roman,^a Plinio Sosa^a and Hugo Torrens^a

^a Facultad de Quimica, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico D.F., Mexico

^b AFRC IPSR Nitrogen Fixation Laboratory, University of Sussex, Brighton BN1 9RQ, UK

The diamagnetic osmium(IV) complexes $[\text{Os}(\text{SR})_4(\text{PR}'_3)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}$ or Ph , $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ or $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$, $\text{R}'_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$) and $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{X-3})(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ ($\text{X} = \text{F}$ or CF_3) have been prepared. The complex $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PPh}_3)]$ has an essentially trigonal-bipyramidal structure with an apical PPh_3 group [Os-P 2.391(5), Os-S_{ax} 2.414(5), mean Os-S_{eq} 2.207(7) Å]. The structure of $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-3)(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ is a somewhat distorted trigonal bipyramid with apical Cl⁻ and PMe_2Ph groups [Os-Cl 2.420(2), Os-P 2.340(2), mean Os-SC₆F₅ 2.206(2), Os-SC₆H₄CF₃ 2.187(2) Å]. The spectroscopic properties of these compounds are reported and the possibility of isomerism in solution is discussed.

**MONOTHIOCARBOXYLATE COMPLEXES OF OSMIUM(III)
WITH FLUORO-THIOLATES AND
DIMETHYLPHENYLPHOSPHINE CO-LIGANDS. X-RAY
CRYSTAL STRUCTURES OF $[\text{Os}(\text{SR})_2(\text{SOCCH}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$
($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ OR $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$)**

RAFAEL MORENO-ESPARZA and HUGO TORRENS*

División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria,
04510, Mexico D.F., México

and

MARIBEL ARROYO

Centro de Química, Instituto de Ciencias, BUAP, Blvd. 14 Sur 6203, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue., México

and

JOSÉ LUIS BRIANSÓ, CARLES MIRAVITLLES and JORDI RIUS

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Campus de la UAB, 08193, Bellaterra, Spain

(Received 23 August 1994; accepted 17 October 1994)

Abstract—Treatment of the pentacoordinated complexes $[\text{Os}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ or $\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$) with $\text{R}'\text{COSH}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$ or C_6H_5) in acetone gave the blue paramagnetic osmium(III) derivatives $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{SOCR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**1**) and $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2(\text{SOCR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (**2**). Mass spectrometric data are given. X-ray crystallography has shown that **1** ($\text{R}' = \text{CH}_3$) and **2** ($\text{R}' = \text{CH}_3$) have an octahedral structure with *trans*-thiolates, *cis*-phosphines and a chelating monothioacetate ligand. The electrochemical reduction of these compounds was studied by cyclic voltammetry in DMF. The potential at which the compounds undergo reduction was found to be nearly independent of the nature of the substituent group on the monothiocarboxylate ligand and slightly more dependent on the identity of the substituent group on the thiolate ligands, the reduction becoming easier for the more electron-withdrawing thiolate derivatives.

From the Executive Editor:

Professor D C Bradley, FRS
Department of Chemistry
Queen Mary and Westfield College
Mile End Road London E1 4NS
UK

January 22, 1996

Dr R L Richards
Nitrogen Fixation Laboratory
John Innes Centre
Colney Lane
NORWICH NR4 7UH



Telephone: 0171 975 5025
Fax: 0181 983 0625

Dear Ray

Manuscript number 90 7252

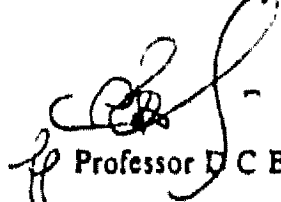
**PREPARATION AND ELECTROCHEMISTRY OF THIOLATE-PHOSPHINE
COMPLEXES OF OSMIUM**

Raymond L Richards*, Marie-Laurence Abasq, Maribel Arroyo, Jose A Chamizo, Antonio Calderon, Christopher J Pickett, Plinio Sosa and Hugo Torrens

This is to inform you that the above manuscript has been accepted for publication and sent to the printers.

Enclosed please find a Copyright Transfer Agreement form which you should complete and return to me as soon as possible.

Yours sincerely,


Professor D C Bradley, FRS

Enc:

Preparation and Electrochemistry of Thiolate-Phosphine Complexes of Osmium

Marie-Laurence Abasq,^a Maribel Arroyo,^{b,c} Antonio Calderon,^c José A. Chamizo,^c Christopher J. Pickett,^a Raymond L. Richards,^a Plinio Sosa^c and Hugo Torrens^c

^a Nitrogen Fixation Laboratory, University of Sussex, Brighton BN1 9RQ, U.K.

^b Centro de Química, Instituto de Ciencias, BUAP, Blvd. 14 Sur 6303, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. Mexico

^c División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico, D.F.

The paramagnetic, octahedral complexes $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{O}_2\text{CR})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 1, o -(CF_3) C_6H_4 , 2, m -(CF_3) C_6H_4 , 3, p -(CF_3) C_6H_4 , 4, o - FC_6H_4 , 5, m - FC_6H_4 , 6, p - FC_6H_4 , 7, CH_3 , 8, and CF_3 , 9) have been prepared by treatment of the penta-coordinated complex $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ with the corresponding fluoro-carboxylic acid. The diamagnetic, pentacoordinate, osmium(IV) complexes $[\text{OsX}(\text{SR})_3(\text{PR}^1)]$ [$\text{X} = \text{Cl}$, Br or SR ; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$ or C_6F_5 ; $\text{PR}^1 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PPh_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_3$, or $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$] (10-17), show two successive one-electron reductions. Electrochemical data are also given for $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (18).

Capítulo 6

BIBLIOGRAFIA

1. a) Deacon, G.B., Phillips, R.J. *Coord. Chem. Rev.* 1980, 33, 227.
 b) Oldham, C. 'Comprehensive Coordination Chemistry'. Pergamon, Oxford, 1987, vol 2, 435.
2. Legzdins, P., Rempel, G.L., Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1969, 825.
3. a) Esteruelas, M.A., Sola, E., Oro, L.A., Meyer, U., Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1563.
 b) Andriollo, A., Esteruelas, M.A., Meyer, U., Oro, L.A., Sánchez-Delgado, R.A., Sola, E., Valero, C., Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7431.
 c) Aracama, M., Esteruelas, M.A., Lahoz, F.J., Oro, L.A., Meyer, U., Werner, H. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 288.
 d) Esteruelas, M.A., Valero, C., Oro, L.A., Werner, H., Meyer, U. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1159.
4. Rose, D., Gilbert, J.D., Richardson, R.P., Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 2610.
5. Skapski, A.C., Stephens, F.A. *J. Chem. Soc. Dalton* 1974, 390.
6. a) Robinson, S.D., Uttley, M.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 1047.
 b) Robinson, S.D., Uttley, M.F. *J. Chem. Soc., Dalton* 1973, 1912.
 c) Dobson, A., Robinson, S.D., Uttley, M.F. *J. Chem. Soc., Dalton* 1975, 370.
7. Dobson, A., Robinson, S.D. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 137.
8. a) Dobson, A., Moore, D.S., Robinson, S.D. *J. Organomet. Chem.* 1979, 177, C8.
 b) Dobson, A., Moore, D.S., Robinson, S.D., Hursthouse, M.B., New, L. *Polyhedron* 1985, 4, 1119.
9. Moore, D.S., Robinson, S.D. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 2307.
10. Hinckley, C.C., Matusz, M., Kibala, P.A., Robinson, P.D. *Acta Crystallogr., Sect. C. Cryst. Struct. Commun.* 1987, C43, 1880.
11. Hills, A., Hughes, D.L., Richards, R.L., Arroyo, M., Cruz-Garriz, D., Torrens, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 1281.
12. Esteruelas, M.A., Garcia, M.P., López, A.M., Oro, L.A., Ruiz, N., Schlünken, C., Valero, C., Werner, H. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 5580.
13. Esteruelas, M.A., Werner, H. *J. Organomet. Chem.* 1986, 303, 221.

14. Kavanagh, B., Steed, J. W., Tocher, D. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 327.
15. Hasegawa, T., Li, Z., Parkin, S., Hope, H., McMullan, R. K., Koetzle, T. F., Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4352.
16. Livingstone, S. E. *'Comprehensive Coordination Chemistry'*. Pergamon, Oxford, **1987**, vol 2, 645.
17. Goodfellow, J. A., Stephenson, T. A., Cornock, M. C. *J. Chem. Soc. Dalton* **1978**, 1195.
18. Goodfellow, J. A., Stephenson, T. A. *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *41*, 19.
19. Okamoto, K., Konno, T., Hidaka, J. *Acta Crystallogr., Sect. C. Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *C46*, 216.
20. Dikareva, L. M., Porai-Koshits, M. A., Sadikov, G. G., Baronovskii, I. B., Golubnichaya, M. A., Shchelokov, R. N. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1978**, *23*, 578.
21. Morrison, E. C., Tocher, D. A. *Inorg. Chim. Acta.* **1989**, *156*, 99.
22. Mehmet, N., Tocher, D. A. *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, *188*, 71.
23.
 - a) Savant, V. V., Gopalakrishnan, J., Patel, C. C. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 748.
 - b) Melson, G. A., Crawford, N. P., Geddes, B. J. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1123.
 - c) Savant, V. V., Patel, C. C. *Ind. J. Chem.* **1971**, *9*, 261.
 - d) Borel, M. M., Ledésert, M. *Acta Crystallogr., Sect. B.* **1978**, *B34*, 1482.
24. Critchlow, P. B., Robinson, S. D. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1902.
25. Esteruelas, M. A., Oro, L. A., Ruiz, N. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3793.
26.
 - a) Yanoff, P. V. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 183.
 - b) Werner, H. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 165.
 - c) Ibers, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 57.
 - d) Cras, J. A., Willemse, J. *'Comprehensive Coordination Chemistry'*. Pergamon, Oxford. **1987**, vol. 2, cap. 16.4, 579.
 - e) Pandey, K. K. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 37.
27.
 - a) Bianchini, C., Ghilardi, C. A., Meli, A., Midollini, S., Orlandini, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 932.
 - b) Mishra, A., Agarwala, U. C. *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, *145*, 191.
 - c) Pandey, K. K., Garg, K. H., Tiwari, S. K. *Polyhedron.* **1992**, *11*, 947.
 - d) Albertin, G., Antoniutti, S., Bordignon, E. *Gazzetta Chimica Italiana.* **1994**, *124*, 355.

- e) Albertin,G., Antoniutti,S., Del Ministro,E., Bordignon,E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1769.
- f) Werner,H., Tena,M.A., Mahr,N., Peters,K., Schnering,H.-G. *Chem. Ber.*, **1995**, *128*, 41.
28. a) Otto,H., Werner,H. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 97.
- b) Torres,M.R., Perales,A., Ros,J. *Organometallics*. **1988**, *7*, 1223.
- c) Bruce,M.I., Liddell,M.J., Snow,M.R., Tiekink,E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 199.
- d) Cámpora,J., Gutiérrez,E., Monge,A., Palma,P., Poveda,M.L., Ruiz,C., Carmona,E. *Organometallics*. **1994**, *13*, 1728.
- e) Adams,R.D., Chen,L., Wu,W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 568.
- f) Adams,R.D., Chen,L., Wu,W. *Organometallics*. **1994**, *13*, 1257.
29. a) Bradley,D.C., Gitlitz,M.H. *J. Chem. Soc. (A)*. **1969**, 1152.
- b) McCormick,B.J., Kaplan,R.I. *Can. J. Chem.* **1970**, *78*, 1876.
- c) Román,E., Catheline,D., Astruc,D. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, 229.
- d) Ansari,M.A., Chandrasekaran,J., Sarkar,S. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 763.
- e) Yih,K.-H., Chen,S.-C., Lin,Y.-C., Lee,G.-H., Wang,Y. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 149.
30. a) Bertleff,W., Werner,H. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 267.
- b) Gaffney,T.R., Ibers,J.A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2062.
31. a) Michelin,R.A., Napoli,M. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 239.
- b) Kim,Y.-J., Osakada,K., Sugita,K., Yamamoto,T., Yamamoto,A. *Organometallics*. **1988**, *7*, 2182.
- c) Tena,M.A., Nurnberg,O., Werner,H. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1597.
32. Coucouvanis,D., Draganjac,M.E., Koo,S.M., Toupadakis,A., Hadjikyriacou,A.I. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1186.
33. Coucouvanis, D., Draganjac,M.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6820.
34. Jentsch,D., Jones,P.G., Thoene,C., Schwarzmann,E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1495.
35. a) Bruce,R., Knox,G.R. *J. Organometal. Chem.*, **1966**, *6*, 67.
- b) Hyde,J., Venkatasubramanian,K., Zubieta,J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 414.
- c) Carmona,E., Galindo,A., Guille-Photin,C., Lai,R., Monge,A., Ruiz,C., Sánchez,L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 488.
- d) Pramanik,A., Bag,N., Lahiri,G.K., Chakravorty,A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3823.
- e) Pramanik,A., Bag,N., Ray,D., Lahiri,G.K., Chakravorty,A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 139.

- f) Choudhury, S. B., Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1055.
36. a) Sato, F., Iida, K., Sato, M. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 197.
 b) Tang, K., Yang, J., Yang, Q., Tang, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2297.
 c) Shaver, A., Lum, B. S., Bird, P., Arnold, K. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1900
 d) Shaver, A., Plouffe, P.-Y., Bird, P., Livingstone, E. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1826.
 e) Sellmann, D., Lechner, P., Knoch, F., Moll, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 922.
 f) Di Vaira, M., Rovai, D., Stoppioni, P. *Polyhedron.* **1993**, *12*, 13.
 g) Zhou, Y., Beck, W. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 217.
37. Coucouvanis, D., Lippard, S. J., Zubieta, J. A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2775
38. El flúor mantiene dos publicaciones científicas dedicadas a él:
 a) *Journal of Fluorine Chemistry*
 b) *Fluorine Chemistry Reviews*
 Además de que cada año se llevan a cabo:
 — la *International Conference on Fluorine Chemistry* y
 — el *European Symposium on Fluorine Chemistry*.
39. Collman, J. P., Hegedus, L. S., Norton, J. R., Finke, R. G. '*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*'. U. Sc. Books, California, 1987.
40. a) Kiplinger, J. L., Richmond, T. G., Osterberg, C. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
 b) Rumin, R., Pétilion, F. Y., Manojlovic-Muir, L., Muir, K. W., Yufit, D. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1431.
41. Aizenberg, M., Milstein, D. *Science.* **1994**, *265*, 359.
42. Crabtree, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
43. Thompson, J. S., Sorrell, T., Marks, T. J., Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4193.
44. Usón, R., Forniés, J., Tomás, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2482.
45. Catalá, R. M., Cruz-Garriz, D., Hills, A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Sosa, P., Torrens, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 261.
46. Arroyo, M. *Síntesis de compuestos de osmio con PMe_2Ph y grupos SR. Reactividad de dos de los compuestos obtenidos frente a $PhCOOH$ y frente a HCl* . Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1990.

47. Kulawiec, R.J., Holt, E.M., Lavin, M., Crabtree, R.H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2559.
48. Horton, A.D., Orpen, A.G. *Organometallics*. **1991**, *10*, 3910.
49. Yang, X., Stern, C.L., Marks, T.J. *Organometallics*. **1991**, *10*, 840.
50. Siedle, A.R., Newmark, R.A., Lamanna, W.M. *Organometallics*. **1993**, *12*, 1491.
51. a) Bruce, M.I., Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc. (A)*. **1966**, 1837.
 b) Booth, B.L., Haszeldine, R.N., Taylor, M.B. *J. Chem. Soc. (A)*. **1970**, 1974.
 c) Bruce, M.I., Goodall, B.L., Sharrocks, D.N., Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 139.
 d) Booth, B.L., Haszeldine, R.N., Perkins, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1843.
 e) Booth, B.L., Haszeldine, R.N., Perkins, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1847.
 f) Booth, B.L., Casey, S., Haszeldine, R.N. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 289.
 g) Booth, B.L., Casey, S., Critchley, R.P., Haszeldine, R.N. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 301.
 h) Artamkina, G.A., Mil'chenko, A.Y., Beletskaya, I.P., Reutov, O.A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 199.
 i) Bruce, M.I., Liddell, M.J., Snow, M.R., Tiekink, E.R.T. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 103.
52. Bruce, M.I., Stone, F.G.A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 747.
53. a) King, R.B., Bisnette, M.B. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 38.
 b) Jolly, P.W., Bruce, M.I., Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc. (A)*. **1965**, 5830.
 c) Bruce, M.I., Jolly, P.W., Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc. (A)*. **1966**, 1602.
 d) Einstein, F.W.B., Luth, H., Trotter, J. *J. Chem. Soc. (A)*. **1967**, 89.
 e) Booth, B.L., Haszeldine, R.N., Tucker, N.I. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, P5.
 f) Cook, D.J., Green, M., Mayne, N., Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc. (A)*. **1968**, 1771.
54. Pearson, R.G., Figdore, P.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1541.
55. a) Doig, S.J., Hughes, R.P., Patt, S.L., Samkoff, D.E., Smith, W.L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, C1.
 b) Doig, S.J., Hughes, R.P., Davis, R.E., Gadol, S.M., Holland, K.D. *Organometallics*. **1984**, *3*, 1921.
 c) Hughes, R.P., Doig, S.J., Hemond, R.C., Smith, W.L., Davis, R.E., Gadol, S.M., Holland, K.D. *Organometallics*. **1990**, *9*, 2745.

- d) Hughes, R.P., Carl, R.T., Doig, S.J., Hemond, R.C., Samkoff, D.E., Smith, W.L., Stewart, L.C., Davis, R.E., Holland, K.D., Dickens, P., Kashyap, R.P. *Organometallics*. 1990, 9, 2732.
56. Harrison, R.G., Richmond, T.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5303.
57. Deacon, G.B., Mackinnon, P.I., Tuong, T.D. *Aust. J. Chem.* 1983, 36, 43.
58. Fenton, D.E., Parks, A.J., Shaw, D., Massey, A.G. *J. Organomet. Chem.* 1964, 2, 437.
59. Deacon, G.B., Koplick, A.J., Raverty, W.D., Vince, D.G. *J. Organomet. Chem.* 1979, 182, 121.
60. Burns, C.J., Andersen, R.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 136.
61. Watson, P.L., Tulip, T.H., Williams, I. *Organometallics*. 1990, 9, 1999.
62. Weydert, M., Andersen, R.A., Bergman, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8837.
63. a) Treichel, P.M., Chaudhari, M.A., Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* 1963, 1, 98.
b) Chaudhari, M.A., Treichel, P.M., Stone, F.G.A. *J. Organomet. Chem.* 1964, 2, 206.
64. a) Sala-Pala, J., Amaudrut, J., Guerchais, J.E., Mercier, R., Gerutti, M. *J. Fluorine Chem.* 1979, 14, 269.
b) Sala-Pala, J., Amaudrut, J., Guerchais, J.E., Mercier, R., Douglade, J., Theobald, J.G. *J. Organomet. Chem.* 1981, 204, 347.
65. Burk, M.J., Staley, D.L., Tumas, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 809.
66. Parshall, G.W. *Acc. Chem. Res.* 1975, 8, 113.
67. a) Clark, H.C., Corfield, P.W.R., Dixon, K.R., Ibers, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3360.
b) Clark, H.C., Dixon, K.R., Jacobs, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 2259.
68. a) Bruce, M.I., Gardner, R.C.F., Goodall, B.L., Stone, F.G.A., Doedens, R.J., Moreland, J.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 185.
b) Bruce, M.I., Goodall, B.L., Sheppard, G.L., Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 591.
c) Bruce, M.I., Gardner, R.C.F., Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 81.
69. Fahey, D.R., Mahan, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2501.

70. Usón,R., Fornies,J., Espinet,P., Garcia,A., Tomás,M., Foces-Foces,C., Cano,F.H. *J. Organometal. Chem.* **1985**, *282*, C35.
71. a) Chambers,R.D., James,S.R. '*Comprehensive Organic Chemistry*', Pergamon Press, **1979**, vol. *1*, 561.
b) Boenigk,W., Hägele,G. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2418.
72. Howard,J.A.K., Knox,S.A.R., Terrill,N.J., Yates,M.I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 640.
73. a) Park,S., Roundhill,D.M. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2905.
b) Park,S., Pontier-Johnson,M., Roundhill,D.M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2689.
74. Park,S., Pontier-Johnson,M., Roundhill,D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3101.
75. Richmond,T.G., Osterberg,C.E., Arif,A.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8091.
76. Osterberg,C.E., King,M.A., Arif,A.M., Richmond,T.G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 888.
77. Poss,M.J., Arif,A.M., Richmond,T.G. *Organometallics*. **1988**, *7*, 1669.
78. Lucht,B.L., Poss,M.J., King,M.A., Richmond,T.G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 400.
79. Osterberg,C.E., Richmond,T.G. *ACS Symp. Ser.* **1994**, *555*, 392.
80. a) Anderson,C.M., Puddephatt,R.J., Ferguson,G., Lough,A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1297.
b) Anderson,C.M., Crespo,M., Ferguson,G., Lough,A.J., Puddephatt,R.J. *Organometallics*. **1992**, *11*, 1177.
81. a) Crespo,M., Martínez,M., Sales,J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 822.
b) Crespo,M., Martínez,M., Sales,J. *Organometallics*. **1993**, *12*, 4297.
82. a) Belt,S.T., Duckett,S.B., Helliwell,M., Perutz,R.N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 928.
b) Jones,W.D., Partridge,M.G., Perutz,R.N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 264.
c) Belt,S.T., Helliwell,M., Jones,W.D., Partridge,M.G., Perutz,R.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1429.
83. Blum,O., Frolow,F., Milstein,D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 258.

84. Hintermann, S., Pregosin, P.S., Rügger, H., Clark, H.C. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 225.
85. Atherton, M.J., Fawcett, J., Holloway, J.H., Hope, E.G., Karaçar, A., Russell, D.R., Saunders, G.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 191.
86. a) Houghton, R.P., Voyle, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 884.
b) Houghton, R.P., Voyle, M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 183.
87. Carl, R.T., Hughes, R.P., Johnson, J.A., Davis, R.E., Kashyap, R.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6875.
88. Hughes, R.P., Rose, P.R., Rheingold, A.R. *Organometallics*. **1993**, *12*, 3109.
89. Livingstone, S.E. 'Comprehensive Inorganic Chemistry'. Pergamon, Oxford. **1973**, vol. 3, 1225.
90. a) Savant, V.V., Gopalakrishnan, J., Patel, C.C. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 748.
b) Nakamoto, K. 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', John Wiley & Sons, 4ª edición. **1986**, 347.
91. a) Winograd, R.A., Lewis, D.L., Lippard, S.J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2601.
b) Hyde, J., Zubieta, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 289.
92. a) McCleverty, J.A. *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, *10*, 49.
b) Eisenberg, R. *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *12*, 295.
c) Burns, R.P., McAuliffe, C.A. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, *22*, 303.
d) Mueller-Westerhoff, U.T., Vance, B. 'Comprehensive Coordination Chemistry'. **1987**, vol. 2, cap. 16.5, 595.
93. a) Sellmann, D., Geck, M., Knoch, F., Ritter, G., Dengler, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3819.
b) Sellmann, D., Geck, M., Knoch, F., Moll, M. *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, *186*, 187.
94. Arroyo, M., Chamizo, J.A., Hughes, D.L., Richards, R.L., Roman, P., Sosa, P., Torrens, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1819.
95. Rossi, A.R., Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365.
96. Benedeck, G.B., Engelman, R., Armstrong, J.A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3349.
97. Ghilardi, C.A., Laschi, F., Midollini, S., Orlandini, A., Scapacci, G., Zanello, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 531.