

2 E. 16. 7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES¹
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACION DE
DINITROGENO Y LIGANTES DONADORES POR AZUFRE,
CON OSMIO II.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A

Silvia Lucila Gelover Santiago

1 9 8 4



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

Indice

Capitulo I

Introducción

Capitulo II

Antecedentes

Capitulo III

Resultados y discusión

Capitulo IV

Conclusiones

Capitulo V

Parte experimental

Capitulo VI

Bibliografía

Contenido

| | Pag. |
|--|------|
| . Introducción | a,b |
| . Antecedentes | |
| I).- Aspectos bioquímicos | 1 |
| I.1 Fuentes de la enzima nitrogenasa | 1 |
| I.2 Propiedades | 2 |
| I.3 Requerimientos | 3 |
| I.4 Selectividad | 5 |
| I.5 Inhibidores | 5 |
| I.6 Secuencia de acción | 6 |
| II).-Aspectos químicos | |
| II.1 Importancia de la reducción N_2 a NH_3 | 7 |
| II.2 El dinitrógeno, algunas características sobresalientes | 9 |
| II.3 Los complejos metal-dinitrógeno ($M-N_2$) | 11 |
| II.4 Preparación | 12 |
| II.5 El enlace metal-dinitrógeno. Tipos de enlace. Estabilidad. Descripción del enlace metal-dinitrógeno. | 20 |
| II.6 El papel de los modelos químicos en la comprensión del mecanismo enzimático de fijación de nitrógeno. | 25 |

| | Pag. |
|---|------|
| Resultados y discusión | |
| A) Reacción entre el $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y el NaSC_6H_5 | 32 |
| B) Reacción entre $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y NaSCH_3 | 39 |
| C) Reacción entre $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ y $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ | 42 |
| D) Reacción entre $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ | 44 |
| Conclusiones | 46 |
| Parte experimental | 49 |
| A) Reacción entre el $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y el NaSC_6H_5 | 53 |
| B) Reacción entre $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y NaSCH_3 | 54 |
| C) Reacción entre $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ y $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ | 58 |
| D) Reacción entre $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ | 59 |
| Bibliografía | 61 |

CAPITULO I

INTRODUCCION

Uno de los temas sobre los que se realiza actualmente una intensa investigación a nivel mundial es: la fijación de nitrógeno.

Éste es un proceso sumamente interesante tanto a nivel bioquímico como a nivel químico.

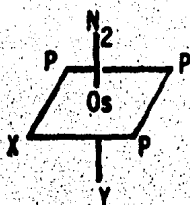
Ha de entenderse a lo largo de este trabajo por fijación de nitrógeno la transformación de H_2 a NH_3 a menos que se indique otra cosa.

La cuestión fundamental a responder es: ¿cómo es que la nitrogenasa (una metaloenzima que contiene Fe y Mo) realiza esta reducción sin liberar otros productos y sin necesidad de altas presiones o temperaturas como industrialmente es requerido para el proceso Haber-Bosh ?.

Como parte fundamental de la investigación, está la síntesis de complejos de N_2 , para estudiar la facilidad de su formación y las modificaciones energéticas o electrónicas que sufra por este hecho la especie N_2 .

Al realizar este trabajo se planteó como objetivo:

a) La preparación de nuevos complejos de N_2 del tipo:



P.-fosfinas terciarias

X,Y .- halógenos y/o

pseudohalógenos *

b) Adquirir gracias a este tipo de síntesis, información a cerca del comportamiento químico de las especies SR^- .

* Nota: Diversas fuentes en la literatura (entre ellas Chemical Abstracts) adoptan la palabra pseudohalógeno, para denominar especies tales como CN^- , SCN^- . Las cuales presentan de manera general ciertas características distintivas en cuanto a reactividad se refiere. (Vea se pag. 31 ,de este documento).

CAPITULO II

ANTECEDENTES

I. ASPECTOS BIOQUIMICOS

Dentro del terreno biológico, la denominada "fijación de nitrógeno" proceso exclusivamente microbiano, constituye uno de los eslabones que componen uno de los ciclos que, de manera perfectamente acoplada, mantienen los elementos químicos en las formas (especies) y proporciones adecuadas para la vida en nuestro planeta, el ciclo del nitrógeno.

Se sabe que la nitrogenasa, es la enzima que cataliza, dentro de los organismos fijadores de nitrógeno, la reducción que hace rendir dos moles de amoníaco por un mol de nitrógeno.

El proceso de fijación de nitrógeno, que consiste en la transformación de nitrógeno (N_2) atmosférico a amoníaco (NH_3), ha sido objeto de estudios desde el punto de vista bioquímico, que comprenden el aislamiento, purificación y la determinación de las cualidades específicas de la enzima, como son su K_m *. Este tipo de estudios ha proporcionado información que permite especular a cerca de la naturaleza puramente química del proceso.

I.1. Fuentes de la enzima.

Para efectuar estudios sobre esta enzima, se usan extractos enzimáticos, obtenibles de varios microorganismos. Entre los más frecuentemente usados están: *Azotobacter Vinelandi*, *Chroococum* y *Clostridium Pasterianum*.

Como regla general las diferencias en la enzima resultan mínimas de una fuente a otra.

*La constante de Michaelis-Menten (K_m), es un parámetro cinético, mediante el cual, se cuantifica la afinidad de la enzima por el sustrato. Si la K_m es pequeña la afinidad enzima-sustrato es grande y viceversa.

El rango en que se encuentran los valores de K_m es muy amplio y va de los milésimos de unidad (μM) a cientos de éstas (3).

1.2. Propiedades de la enzima.

Es posible encontrar en la literatura, métodos para la extracción y purificación de la nitrogenasa (1).

Se ha logrado determinar que la enzima es en realidad una metaloproteína, constituida por dos subunidades proteicas una de las cuales ha sido obtenida en forma cristalina (2).

Las características más sobresalientes del complejo enzimático nitrogenasa se resumen en el siguiente cuadro.

| Nombre de la unidad proteica | Fe-Mo-proteína Molibdoferredoxina componente I o nitrogenasa | Fe-proteína Azoferrredoxina componente II o reductasa |
|---|--|---|
| Número de subunidades y características | cuatro idénticas (dos a dos) | dos idénticas entre sí |
| # átomos de Fe | de 20 a 30 | aprox. 4 |
| # átomos de S | de 20 a 30 | 4 |
| # átomos de Mo | siempre 2 (dos) | carece |
| Tamaño relativo | mayor | menor |

Cuadro 1: características sobresalientes de la nitrogenasa. Aunque su composición varía un poco de un microorganismo a otro, de manera general todas caen dentro de los rangos señalados.

Ambas unidades son de color café, con alta sensibilidad al oxígeno, encontrándose que es la Fe-proteína o azoferredoxina la que más rápido se destruye por la presencia de éste.

No es finalidad del presente trabajo ahondar en las características de la enzima, sin embargo debe enfatizarse que:

- a) existen dos tipos de átomos metálicos (Mo y Fe) y
- b) resulta particularmente interesante el hecho de que la relación existente entre azufre y fierro, sea prácticamente 1:1.

1.3. Requerimientos de la enzima.

Se sabe que para la realización satisfactoria de la transformación de N_2 a NH_3 , la enzima requiere:

a) poseer las dos subunidades: azoferredoxina y molibdoferredoxina. El proceso no ocurre mientras no existan ambas. Resulta interesante hacer notar en este punto, la gran similitud de la enzima, obtenida de diferentes fuentes, ya que se reportan "especies mixtas activas", al mezclar la azoferredoxina de un microorganismo con la molibdoferredoxina de otro (4).

b) ATP (molécula bioenergética universal), al parecer se requieren de doce a quince ATPs para reducir una molécula de N_2 (5).

c) Mg^{2+} . Se sabe que los sistemas en donde el ATP interviene requieren siempre la presencia de estos iones. Ejemplo de esto es la fotosíntesis.

d) baja concentración de oxígeno, ya que es capaz de destruir a la enzima. Dentro de los microorganismos fijadores de nitrógeno se presenta una variedad de mecanismos, pudiera decirse adaptativos, mediante los cuales se mantienen bajos los niveles de oxígeno, sin que esto afecte su equilibrio en cuanto a requerimientos energéticos, ya que el oxígeno es necesario para la producción de ATP.

La variedad de estos mecanismos puede apreciarse al revisar algunos ejemplos.

1.-Las algas verde-azules o cianofíceas, conocidas tradicionalmente por su función clorofílica, resuelven el problema que les implica el producir oxígeno por un lado y requerir baja concentración del mismo para realizar fijación de nitrógeno por otro, mediante diferenciación celular. Esto es, presentan heterocistos, células especializadas las cuales tienen como función específica la fijación de nitrógeno. Estas células carecen de los pigmentos del fotosistema clorofílico II *, generadores de O_2 (6).

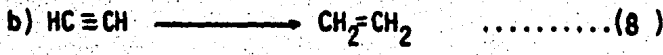
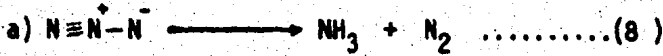
2.-En las bacterias simbióticas con leguminosas, se encuentra una proteína de tipo hemínico denominada la hemoglobina, que funciona al parecer como regulador de la presión parcial de oxígeno (7) manteniéndola en un rango dentro del cual se puede producir el ATP en cantidades suficientes sin destrucción de la nitrogenasa.

e) Se requiere además que no existan moléculas competitivas o inhibitoras, ya que contrariamente a lo esperado, esta enzima presenta cierta flexibilidad en cuanto a la selectividad de sus sustratos.

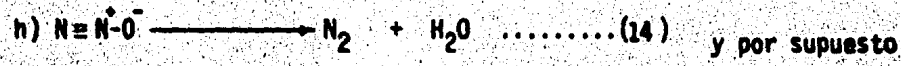
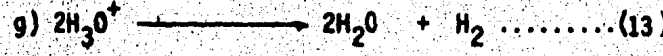
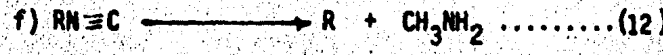
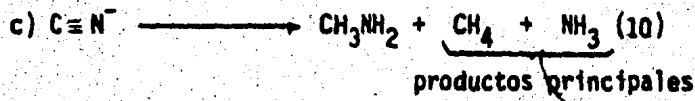
*El sistema clorofílico está constituido, a saber, por dos fotosistemas: el fotosistema I asociado a las clorofilas que absorben energía lumínica con longitud de onda cercana a los 710 nm. y el fotosistema II asociado a las clorofilas que absorben luz con longitud de onda menor, aproximadamente 670 nm. Siendo éste último indispensable para la producción de oxígeno. (3).

I.4. Selectividad.

La nitrogenasa es capaz de catalizar las siguientes reacciones:



y no se obtiene $CH_3CH_3 \dots\dots\dots(9)$



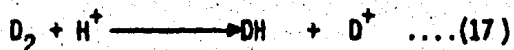
I.5. Inhibidores.

El monóxido de carbono ($C \equiv O$) inhibe todas las reacciones anteriores, excepto la de producción de H_2 y un ciclo no útil de la enzima en el cual se hidroliza ATP, pero no se efectúa la reducción de ningún sustrato.

El hidrógeno también inhibe la reducción de nitrógeno (15) y en presencia de deuterio, la enzima es capaz de producir la mezcla isotópica HD (16).

La reducción de nitrógeno en condiciones enzimáticas es acompañada generalmente por evolución de hidrógeno. Para la reducción del nitrógeno se utiliza solo el 75% de los electrones proporcionados por los agentes reductores. Esta evolución de hidrógeno es interesante en sí misma, ya

que como se ha visto, el hidrógeno es un inhibidor de la reducción catalítica del nitrógeno. Sin embargo, el nitrógeno es el único sustrato de la nitrógenasa que estimula el intercambio isotópico mediado por ella:



Es fácil apreciar de lo anteriormente dicho, que el proceso natural de fijación de nitrógeno es sumamente complicado.

I.6. Secuencia de acción.

Hasta el momento, conjugando toda la información obtenida, se ha podido proponer una secuencia para el proceso que se efectúa dentro de la nitrógenasa al reducir al nitrógeno:

1.-Transferencia de electrones, desde ferredoxina reducida al componente reductasa del complejo enzimático. Las ferredoxinas poseen potenciales de oxidación-reducción notablemente bajos y sirven como donadores de electrones en fotosíntesis, fijación de nitrógeno y algunos otros fenómenos biológicos.

2.-Unión de ATP al componente reductasa, provocándole un cambio en su potencial redox (de -0.29 v. a -0.40 v. (18).)

3.-Transferencia de electrones, al componente I o molibdoferredoxina.

4.-Reducción de N_2 a $2NH_4^+$.

La secuencia anterior se deduce básicamente de los resultados obtenidos al estudiar la enzima mediante espectroscopía de resonancia espín-electrónica (ERS) y espectroscopía Mossbauer (16).

II. ASPECTOS QUIMICOS.

II.1. La importancia de la reducción $N_2 \rightarrow NH_3$.

Uno de los principales problemas a nivel mundial en este momento, es el problema de la alimentación. La explosión demográfica aunada al descuido de las labores agrícolas, han creado uno de los problemas más graves y apremiantes a los que se enfrenta la humanidad.

De una u otra manera los productos alimentarios provienen del campo. Piénselo, las verduras, las frutas, las carnes, la leche. Si no hubiese existido un campo verde en el cual una vaca hubiese comido, ¿podríamos disfrutar de un trozo de queso? Luego entonces la solución es obvia, hagamos producir al campo.

Sin embargo, habrá que considerar que el suelo contiene una cierta cantidad de nutrientes, los cuales poco a poco se agotan.

Las alternativas que se plantean para resolver este problema son variadas, una de ellas :fertilizar la tierra.

Un fertilizante es un producto que se añade a un terreno. Está enriquecido con especies químicas, que no encontrándose en el suelo, resultan indispensables para el desarrollo adecuado de un cultivo específico.

El uso de fertilizantes ha tenido un crecimiento dramáticamente impactante. El consumo mundial de fertilizantes sufrió un incremento de un 500% entre 1954 y 1974, en particular, las especies nitrogenadas vieron incrementar su consumo en ocho veces. ¿Qué esperar diez años después?(16).

Una de las especies que casi siempre se encuentra en los fertilizantes es el amonio, el cual se obtiene tradicionalmente por la reducción de nitrógeno con hidrógeno en condiciones catalíticas de presión y temperatura muy fuertes. Este proceso conocido como: Haber-Bosh, es un proceso

de catálisis heterogénea en el cual el nitrógeno es reducido por el hidrógeno mediante un promotor (K_2O , BaO , MoO_3 , etcétera) a unas 350 a 1 000 atmósferas de presión y unos 300° o 400°C (19).

Para producir una tonelada métrica, partiendo de gas natural, el consumo energético asciende a unos 42 millones de BTUs (1 BTU es igual a 252 calorías). Así en 1973, el consumo de energía para producir fertilizantes nitrogenados en EE.UU. representaba el 87% del total utilizado para producir las tres principales fuentes fertilizantes (nitrogenadas, con fósforo y con potasio) (16).

Así, el proceso Haber-Bosh es el único y costoso proceso industrial para obtener amoníaco, la cantidad de nitrógeno así transformada representa un 25% del total de nitrógeno fijado en el planeta.

El proceso microbiano representa un 65%, y el 10% restante es producto de la oxidación en el aire del nitrógeno por luz ultravioleta y en forma significativa por las máquinas de combustión interna (19).

Al contrario de lo que podría pensarse, ese 25% tiene gran importancia porque es usado básicamente para fertilizar la tierra, ayudando así a aumentar la producción de alimentos.

Uno de los sueños más ambiciosos del hombre, es encontrar un procedimiento menos costoso que el Haber-Bosh para producir amoníaco. Esta es una legítima aspiración, ya que compartimos este planeta con seres microscópicos que son capaces de hacerlo sin requerir de condiciones drásticas de temperatura y/o presión.

Para alcanzar este objetivo, el científico ha delineado varias rutas y es así como encontramos al bioquímico desmembrando la intrincada red de rutas metabólicas concernientes al proceso de fijación de ni-

trógeno en los microorganismos fijadores, y al químico buscando con ahínco preparar compuestos capaces de atrapar nitrógeno y reducirlo en condiciones suaves.

De una manera u otra los planes para el futuro próximo, en lo que a fijación de nitrógeno se refiere, se ubican en dos grandes campos:

A) bioquímico, B) químico.

En el primero han de buscarse alternativas tales como: aplicar la ingeniería genética para la "creación" de organismos con capacidad fijadora, encontrar mutantes de los ya existentes que utilicen como fuentes energéticas la luz solar o desechos orgánicos o sencillamente buscar que aumenten su capacidad.

Al químico concierne aclarar el mecanismo mediante el cual el catalizador biológico atrapa al nitrógeno y lo transforma, sin liberación de productos intermediarios o secundarios, en amoníaco.

En la medida en que este mecanismo se entienda será posible la creación de catalizadores más efectivos.

Una de las rutas que se sigue con este fin, es la que involucra el estudio de la fijación de nitrógeno a través de complejos de dinitrógeno estables.

Elaborar moléculas modelo, en las cuales el dinitrógeno esté en un ambiente químico semejante al que se sabe lo rodea en la nitrogenasa, variar algunos parámetros y ver su influencia en el proceso, constituye la labor esencial del químico.

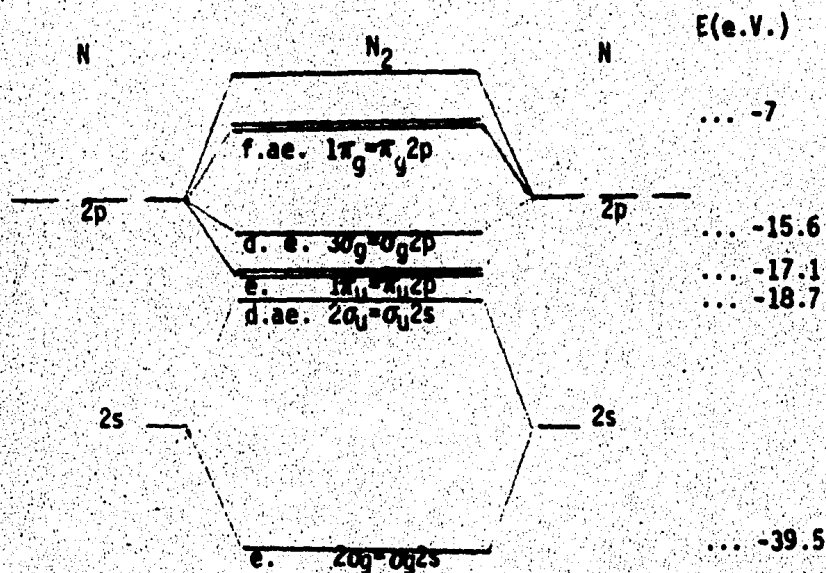
11.2. El nitrógeno, algunas características sobresalientes.

Hasta hace relativamente poco tiempo, la molécula de N_2 era considerada inerte, y el porqué de ello halla respuesta inmediata al analizar

algunas de sus propiedades.

El nitrógeno es una molécula formada por dos átomos de nitrógeno unidos por un triple enlace (dos de carácter π y uno de carácter σ) (ver figura 1). Su energía de enlace es 225 Kcal/gmol (20) y su primer potencial de ionización 15.5 e.V. (367 Kcal/mol).

La baja reactividad del nitrógeno se ha discutido desde muchos puntos de vista, y hasta cierto punto es inexplicable ya que existen especies isoelectrónicas que son sumamente reactivas, por ejemplo: CO , NO^+ , CN^- . Quizá el punto clave lo constituya el hecho de la no polaridad de esta molécula.



e = enlazante
 ae = antienlazante
 f = fuertemente
 d = débilmente

fig.1.-Diagrama de O.M. para el N_2 (20).

II.3. Complejos metal-dinitrógeno.

La primera noticia que se tiene a cerca de compuestos en los que la especie N_2 esté ligada directamente a un metal, data de 1965, fecha en la que se aisló el $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ (20).

A partir de entonces empieza la historia de este tipo de compuestos, en la cual el empeño científico conjugado en muchas ocasiones con la suerte, ha ido proporcionando satisfactorios avances.

Existe una gran cantidad de compuestos bien caracterizados donde el N_2 se encuentra unido a los principales metales de las series de transición, no obstante, este número resulta inferior al compararse con el de compuestos carbonílicos conocidos.

En general se puede mostrar que los complejos de dinitrógeno son especies que:

- a) contienen metales en bajos estados de oxidación,
- b) como coligantes, presentan especies cuyas propiedades donadoras son sobresalientes, estos son: fosfinas terciarias, amonio, hidruro y halógenos.
- c) están caracterizados por una banda aguda fuerte en la región de 1900 a 2200 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo, causada por la vibración longitudinal nitrógeno-nitrógeno $\nu(N_2)$, la cual en estado gaseoso absorbe a 2331 cm^{-1} en el espectro RAMAN. La diferencia entre 2331 y la frecuencia observada para el N_2 coordinado es una medida cruda del debilitamiento del enlace nitrógeno-nitrógeno (22).
- d) en general presentan baja estabilidad térmica.
- e) son químicamente muy reactivos, perdiendo muy fácilmente al N_2 . Su reactividad aparece por lo general paralela a su estabilidad térmica.

II.4. Preparación.

Se ha desarrollado una amplia variedad de rutas preparativas para estos compuestos, las cuales generalmente cuentan con ejemplos ilustrativos bien definidos.

A continuación se indica una clasificación general sobre las rutas sintéticas de los complejos de dinitrógeno:

A) Reacción directa con dinitrógeno

- A1) Reducción de un complejo metálico bajo atmósfera de N_2 .
- A2) Adición de N_2 a un complejo coordinativamente insaturado.
- A3) Desplazamiento de un ligante coordinado, por dinitrógeno.
- A4) Interacción de N_2 con átomos o superficies metálicas.

B) Conversión de especies N-N o N a N_2 coordinado.

C) Reacción de complejos de N_2 , con retención de éste.

Las fronteras entre estas rutas sintéticas no son rotundas y de hecho la clasificación se hace sólo con fines prácticos, ya que al preparar un complejo, con sólo considerar algunos aspectos e ignorar otros, y viceversa, podría caerse dentro de uno u otro de los casilleros de la clasificación. Para ejemplificar esto, considerese la siguiente reacción:



en ella se aprecia la reducción de un complejo metálico en presencia de N_2 (ruta A1). Si lo que se considera es que un ligante coordinado (Cl^-) ha sido desplazado por dinitrógeno debería clasificarse dentro de A3.

A continuación se especifican algunos detalles y ejemplos de las rutas sintéticas que han sido planteadas.

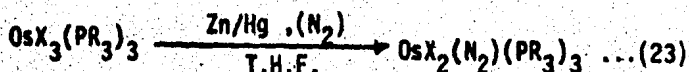
A1) Reducción de un complejo metálico bajo atmósfera de nitrógeno.

Existe una amplia variedad de complejos que pueden ser prepara-

dos por la reducción de especies metálicas a bajos estados de oxidación y seguido por la coordinación de N₂.

Se han usado tanto agentes reductores suaves (zinc amalgamado), como agentes poderosamente reductores (alquil-aluminatos y reactivos de Grignard) encontrándose que en general los agentes utilizados no se retienen en el producto final (24, 25).

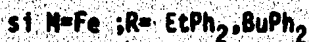
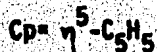
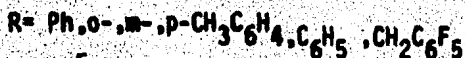
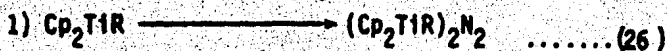
Ejemplo:



siendo: X = Cl, Br ; y PR₃ = fosfinas terciarias.

A2. Adición de N₂ a un complejo coordinativamente insaturado.

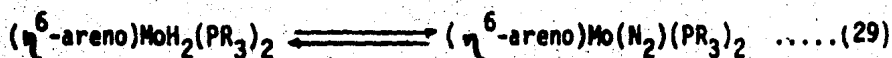
Dado que las especies sintetizadas por esta ruta no son muy numerosas solo se mencionan en este punto algunos ejemplos:



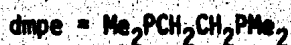
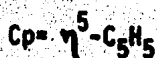
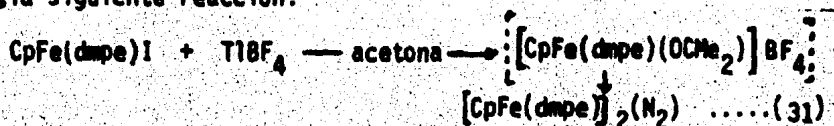
A3) Desplazamiento de un ligante por N₂

Resulta interesante ver cómo el dinitrógeno, es capaz de desplazar ligantes neutros (olefinas, fosfinas; ligantes donadores por oxígeno - T.H.F., agua y acetona - o bien por nitrógeno - como amoníaco -) y también iónicos (halógenos, si la reacción se realiza en presencia de sustratos ex

tractores de estas especies, e inclusive hidruros; dos en el caso de polihidruros metálicos. Este último proceso involucra la evolución de hidrógeno y la reducción del metal, en ocasiones estableciendo equilibrios reversibles, por ejemplo:



Las reacciones de desplazamiento al parecer proceden en algunos casos, a través de intermediarios solvatados a partir de los cuales las moléculas de disolvente son sustituidas por dinitrógeno. Considérese como ejemplo, la siguiente reacción:



4.4. Interacción de N₂ con átomos o superficies metálicas.

La interpretación de la interacción del N₂ con superficies metálicas es tema de controversia. Existen dos puntos de vista que pretenden explicarla, uno de ellos es el que sostiene que esa interacción consiste en una adsorción física solamente, el otro indica que en realidad existe una débil adsorción química (quemiadsorción).

La situación no ha podido aclararse ya que existen evidencias que apoyan a una y/o a otra, sin desmentir a la contraria.

Con respecto a lo estudiado con átomos, se ha reportado la preparación de complejos binarios M(N₂)_m al efectuarse reacciones con átomos metálicos en estado de vapor y nitrógeno gaseoso a bajas temperaturas (6 a 25 °K), método denominado condensación en matrices (32).

Estos compuestos se caracterizan mediante espectroscopía infrarroja y RAMAN y se consideran como verdaderos compuestos de coordinación, dado el fuerte carácter de enlace que mantienen M y N₂, comparando con el que presenta el dinitrógeno quemadsorbido en superficies metálicas.

Esta área se estudia, entre otras cosas, para tratar de entender en detalle la catálisis heterogénea, que sucede en el proceso de catálisis heterogénea Haber-Bosh. Este último es un ejemplo de fijación de nitrógeno no biológica.

B. Conversión de especies N-N o N a N₂.

La obtención del ligante N₂, puede ocurrir mediante dos vías (24)

a) efectuando la oxidación de especies N-N, como hidracina y sus derivados, azida o diazeno.

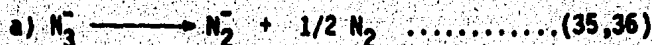
b) por la reducción de especies como óxido nitroso N₂O o diazoalcanos.

Ejemplos:

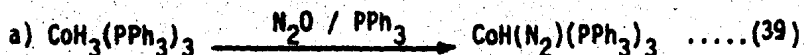
a) El primer complejo de dinitrógeno que fue reportado (21), fue obtenido accidentalmente al tratar RuCl₃(H₂O)₃ con hidrato de hidracina, con el propósito de obtener [Ru(NH₃)₆]²⁺.

Es sabido que la hidracina se desproporciona generando N₂ y NH₃ siendo factible la preparación de complejos de dinitrógeno con Ru(II) y Os(II), partiendo de complejos amino o cloro de Ru(III) o (IV) (21, 33) y Os(IV) (34).

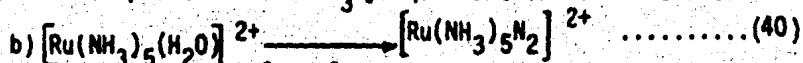
La azida puede descomponer de alguna de las dos maneras que a continuación se señalan, siendo ambas generadoras de complejos de N₂.



b) Existen varias especies que al ser tratadas con N_2O , en medio reductor, rinden los mismos productos que si se tratasen con N_2 gaseoso en ese medio. Como ejemplos tenemos:



es necesaria la presencia de PPh_3 ya que funciona como reductor del N_2O



se puede utilizar $Zn/Hg, Cr^{2+}$ o V^{2+} como reductor. Para este sistema ha sido posible aislar el compuesto intermediario de N_2O , el cual puede reducirse a N_2 mediante el uso de un agente reductor externo. No se sabe, a ciencia cierta, de qué manera se enlaza.

C. Reacción de complejos de dinitrógeno con retención de éste.

En este método, que si bien brinda una opción para la obtención de nuevos complejos de dinitrógeno, interviene de manera muy importante la naturaleza misma de la materia prima (un complejo de N_2), cosa que hace dependiente a la síntesis de la reactividad del reactante.

En general la activación que la molécula sufre al coordinarse no resulta suficiente como para modificar considerablemente su poca reactividad y en general las reacciones que presentan estos compuestos, involucran la ruptura del enlace $M-N_2$ (24).

En el siguiente cuadro, se establece una clasificación de las reacciones que sufren los compuestos de dinitrógeno:

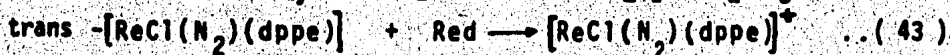
- A) Reacciones de oxidación y reducción
- B) Desplazamiento
- C) Catálisis con complejos de dinitrógeno
- D) Adiciones
- E) Reacciones de los coligantes

Todas estas reacciones (excepto C), pueden proceder con retención o con evolución de N_2 . El primer caso es concomitante a la síntesis de nuevas moléculas con N_2 .

A) Reacciones de oxidación y reducción.

Casi siempre que se intenta este tipo de reacciones sobre compuestos de N_2 , se provoca la evolución de éste, es por ello que las oxidaciones son usadas para determinar la cantidad de N_2 enlazado. Sin embargo se ha reportado la oxidación de algunos compuestos sin que ello involucre la pérdida completa de N_2 . Estos compuestos son generalmente ricos en electrones y son fácilmente oxidados por: hidrógeno, iodo o especies halogenadas.

Ejemplos:



LL = dppe, dppae

Red = Ag^+ , FeCl_3 , CuCl_2 o halógenos.

En reacciones con ácidos u otras fuentes prótonicas, generalmente el metal es fácilmente protonado (44) lo que confirma su carácter metálico rico en electrones.

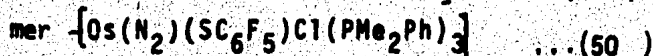
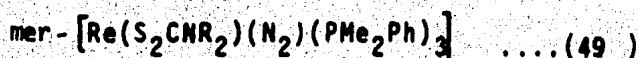
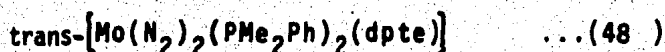
Otros agentes oxidantes que se han usado son: halógenos de alquilo, de acilo y tioles (45).

El mecanismo de este tipo de reacciones no ha podido esclarecerse, así en algunos casos la evolución de N_2 parece resultar de la oxidación o reducción del metal (46), en tanto que en otros se cree que la pérdida del N_2 precede a la oxidación del metal (45a, 47).

B) Reacciones de desplazamiento.

Si el enlace M-N en un complejo de dinitrógeno es su ficientemente estable, puede ocurrir el desplazamiento de los ligantes vecinos (metátesis), generando así nuevos compuestos de dinitrógeno.

La preparación de algunos complejos de dinitrógeno con ligantes donadores por azufre tales como:

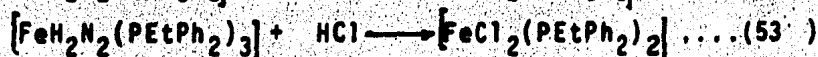


ha sido llevada a cabo por este procedimiento. Empero la mayoría de los intentos realizados para efectuar este tipo de reacciones provocan la liberación del N_2 , encontrándose dos tipos de comportamiento:

a) El dinitrógeno, es liberado como consecuencia del desplazamiento por el ligante entrante:



b) El N_2 es liberado aunque no es desplazado por el ligante entrante. Ejemplos:



C) Complejos de dinitrógeno en catálisis.

Se sabe que los complejos de dinitrógeno pueden actuar como catalizadores en varios tipos de reacciones, encon

trándose entre ellas: las hidrogenaciones, polimerizaciones e isomerizaciones de olefinas.

El complejo: $\text{Cp}_2\text{Ti} - (\eta^1: \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4) - \text{TiCp}$ adiciona reversiblemente N_2 o H_2 , trabaja catalíticamente en la hidrogenación y en la migración del doble enlace en olefinas (54).

El $[\text{RuH}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ cataliza la migración del doble enlace en n-pentenos.

Por su parte el $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ ha sido usado como un catalizador para hidrogenación de olefinas (55) isomerizaciones y polimerizaciones.

La presencia de N_2 puede modificar el mecanismo de reacción y por lo tanto los productos obtenidos. Esto deberá tomarse en cuenta sobre todo en los casos en los que se lleven a cabo en presencia de N_2 .

La actividad catalítica de $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ y del análogo sin hidruro en la isomerización de olefinas se ve acentuada con la presencia de N_2 , al contrario de la catálisis que sobre la migración del doble enlace olefínico provocan el $[\text{RuH}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ y el $[\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3]$ (57), ya que el N_2 provoca inhibición.

D) Adiciones.

Los complejos de dinitrógeno coordinativamente insaturados pueden adicionar olefinas, ejemplo de esto lo ofrece el complejo de Ir(I):

$\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ el cual es capaz de adicionar dietilmaleato para formar un compuesto altamente coordinado, el

$[\text{IrCl}(\text{N}_2)\text{DEM}(\text{PPh}_3)_2]$ (58) aunque también ocurre en pequeña proporción el desplazamiento de N_2 por la olefina con la formación de $[\text{IrCl}(\text{DEM})(\text{PPh}_3)_2]$. Un comportamiento similar es el que presenta frente a fumaronitrilo (59).

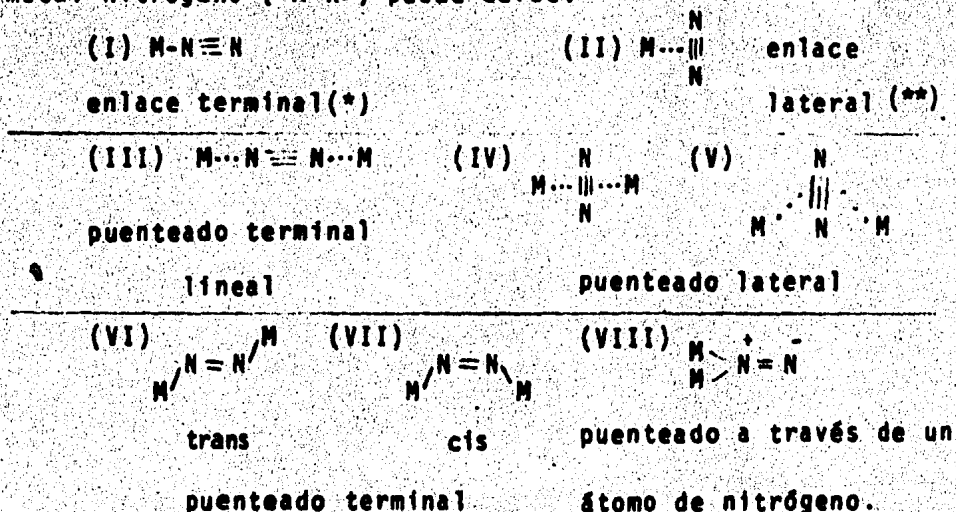
Reacciones de coligantes.

La mas útil de entre ellas la constituye la diazotación (transformación de NH_3 a $\text{N}\equiv\text{N}$) ya que permite la obtención de complejos de bis-nitrógeno. Es así como el:

$\text{cis-}[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)_2]^{2+}$ se prepara al hacer reaccionar al $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]$ con HNO_2 (60).

II.5 El enlace metal-dinitrógeno. Tipos de enlace. Estabilidad. Descripción del enlace metal-dinitrógeno.

Existen diversas posibilidades en cómo el enlace metal-nitrógeno (M-N) puede darse:



(*) En inglés "end-on" ; (**) "side-on".

Las estructuras I, III, IV, y V, son análogas a las presentadas por complejos carbonílicos y las estructuras II VI y VII son características de sistemas acetilénicos.

Ahora bien, aunque han sido planteados todos los arreglos anteriores sólo existen evidencias (rayos X) para la estructura I(61), la II(62), la III(63) y la V(64). Para los demás no ha sido posible encontrar evidencias irrefutables de su existencia.

El enlace tipo terminal, es el más común y también el más estable como ha podido sustentarse por cálculos teóricos (24, 65).

Con respecto a la distancia internuclear N-N hallada en los complejos, se encuentra que es mínimamente diferente a la del N_2 libre resultando, por lo general, sólo un poco mayor. Por otro lado y contrastando con lo anterior, la distancia M-N resulta, en muchas ocasiones, mucho más corta de la esperada para un enlace sencillo M-N, no obstante está lejos aún de un doble enlace formal $M=N$ (24).

Descripción del enlace metal-dinitrógeno.

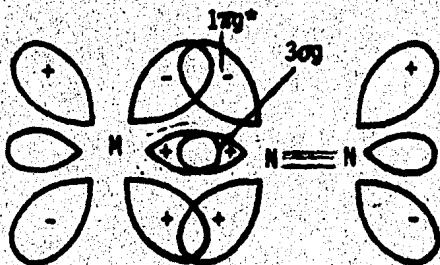
Se considera que el enlace dinitrógeno-metal, está constituido por un componente σ y uno π .

El primero (σ) resulta de la superposición de un orbital ocupado del ligante con un orbital del metal vacante, en tanto que el enlace π surge del traslape de un orbital "d" ocupado del metal y un orbital antienlazante π vacante del ligante.

En el siguiente cuadro, se resumen las interacciones para los principales tipos de enlace (terminal y lateral) y en la fig. 2, se muestran gráficamente ambos.

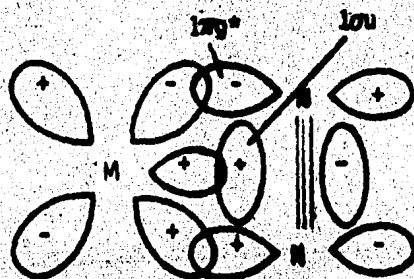
| Enlace | Orbital metálico participante. | N ₂ | |
|----------|--------------------------------|---|-----------------------------|
| | | N ₂ lineal característica y nombre | N ₂ lateral |
| σ | vacante | orbital donador $3\sigma_g$ | orbital donador $1\pi_u$. |
| π | ocupado | orbital receptor $1\pi_g^*$ | orbital receptor $1\pi_g^*$ |

El enlace metal-dinitrógeno.



Enlace terminal metal-dinitrógeno.

Enlace lateral metal-dinitrógeno.



Las características esenciales del enlace son, en el caso de enlace terminal las siguientes:

a) la donación de densidad electrónica del dinitrógeno, principalmente desde el orbital $3\sigma_g$ a un orbital metálico vacante, esto origina el enlace σ .

b) la retrodonación que se da, desde el metal, mediante orbitales "d", no enlazantes al orbital $1\pi_g$ de antienlace de la molécula de dinitrógeno.

¿De qué manera determina esto, la estabilidad del enlace M-N por un lado y del enlace N-N por otro?

A) N-N

Al formarse el enlace σ , entre el dinitrógeno y el metal, la densidad electrónica cedida proviene principalmente del orbital $3\sigma_g$ de la molécula de dinitrógeno. Puede pensarse que este hecho provoca un debilitamiento en la unión nitrógeno nitrógeno, ya que se está disminuyendo el orden de enlace. Sin embargo debe considerarse que la presencia de un triple enlace, involucra una gran repulsión electrónica entre los núcleos de nitrógeno, esta repulsión se ve disminuida, cuando el dinitrógeno se coordina, si este efecto predomina, se tendrá como resultado neto, una contracción en la distancia internuclear.

Ha de considerarse también el efecto que tenga el enlace dinitrógeno-metal. Se ha dicho ya, que está constituido por la retrodonación de densidad electrónica del metal hacia la especie dinitrógeno y que es en un orbital

$1\pi_g$ de carácter antienlazante donde el ligante acepta esta densidad electrónica.

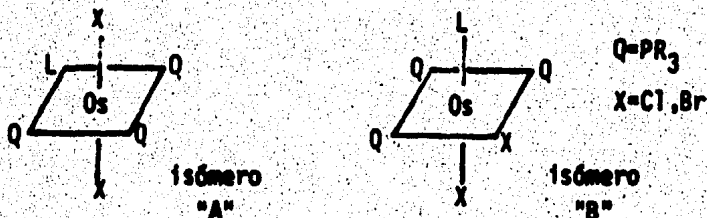
Desde luego este hecho debilita al enlace nitrógeno-nitrógeno, pues como es bien sabido la presencia de densidad electrónica en un orbital de antienlace provoca una disminución en el orden de enlace.

Consecuentemente se tendrá aún considerando el acortamiento de la distancia N-N, un debilitamiento de esta especie en todos los casos en que se encuentre coordinada.

Este hecho se manifiesta en el corrimiento hacia frecuencias menores de la banda de absorción N-N en el espectro de infrarrojo.

B) Metal-nitrógeno.

Este enlace está fuertemente influenciado por el ligante ubicado en posición trans-, esto se confirma analizando el comportamiento de series isómeras como la de osmio ilustrada enseguida:



para el isómero "A", no se encuentra la especie con $L=N_2$, solo especies con la configuración "B".

Para explicar esto, se considera el análisis siguiente: En la especie de la forma "A", el ligante L, se encuentra en posición trans- a una fosfina terciaria - las fosfinas

en general tienen una alta influencia trans-, debilitando el enlace trans a ellas- la acción es una repulsión de la densidad electrónica σ enlazante que va del ligante hacia el metal. Como consecuencia de ello, la posición de "L" en el isómero "A", es aquella en la que el metal es un pobre aceptor σ , siendo presumiblemente por ello incapaz de enlazar dinitrógeno (66).

Resulta también de suma importancia el que el metal sea un buen donador π . La evidencia mas fuerte para esta hipótesis es la inestabilidad de los complejos de dinitrógeno sometidos a oxidación. Durante este proceso, la densidad electrónica del metal decrece, disminuyendo simultáneamente su capacidad donadora π .

Se concluye así que: tanto la contribución σ , como la π a este enlace son importantes, y que es gracias a la contribución de ambas que existe.

II.6. El papel de los modelos químicos en la comprensión del mecanismo enzimático de fijación de nitrógeno.

Se ha mencionado ya, que el antecedente inmediato del estudio de la fijación de nitrógeno mediante modelos químicos, fue la preparación del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ (24) ya que pudo plantearse como hipótesis de trabajo, que el primer paso en el proceso enzimático fuese la formación de un complejo metálico de dinitrógeno.

Bajo esta primera hipótesis de trabajo, empezó la experimentación con sistemas $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}$, obteniéndose así informa-

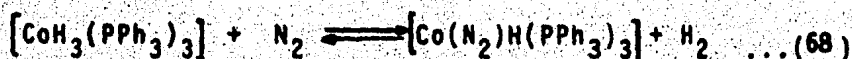
ción ,que poco a poco se integra, enriquece, retroalimenta, cosa que nos acerca cada vez mas al entendimiento de este mecanismo.

La reacción:

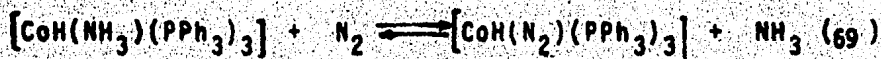


ilustra como el N_2 puede desplazar agua desde un sitio metálico, es decir, que es capaz de competir exitosamente con ella contrariamente a toda experiencia previa en química de coordinación (67).

El equilibrio:



proporciona un modelo para la inhibición competitiva causada por el dihidrógeno en el proceso de fijación de nitrógeno, ya que aquí ambas moléculas N_2 y H_2 , compiten por el mismo sitio metálico.



muestra que el amoníaco no necesariamente tiene una alta afinidad por algún sitio metálico, lo cual constituye una condición esencial para la eliminación final del amoníaco, si el N_2 fuese reducido en un sitio metálico.

Con respecto a la reducción en la enzima, las primeras hipótesis involucraban siempre la existencia de hidróxil amina como intermediario, así como la presencia indispensable de Fe en el sitio activo. Dado que la reducción requiere varios electrones, se suponía que en el sitio activo hubiese varios de estos átomos metálicos.

Poco después, surgió una versión en la que se sugería que el sitio activo fuese un sitio bimetalico (70), sin embargo y pese a los esfuerzos realizados, el avance en el entendimiento del mecanismo seguía estancado.

Se necesitaba entonces, una nueva forma de ataque, ésta fue la creación de moléculas capaces de reproducir casi todas las reacciones catalizadas por la enzima.

Para desarrollar estas moléculas se tomaba en cuenta:

a) que los modelos fuesen sumamente sencillos, permitiendo de esta manera modificarlos en la medida en que fuese necesario.

b) que el ambiente que rodease al metal o metales, fuese rico en azufre, ya que se suponía que en el sitio activo se encontraba este elemento abundantemente.

Se sintetizaron así complejos metálicos eligiéndose como ligantes aminoácidos azufrados. El porqué de esta elección encuentra respuesta en el hecho de que, el sitio activo ha de ser preferentemente hidrófobo.

Surgieron modelos sencillos consistentes en: una mezcla de un tiol, una sal metálica y un agente reductor. Para realizar estos estudios se utilizó como sustrato acetileno, y de inmediato se detectó que era el molibdeno, el átomo más favorecido por la naturaleza, en cuanto a propiedades catalíticas se refiere, por lo que a partir de ese momento se le otorgó un lugar especial en el terreno de la

investigación. Ejemplo de esto, es la preparación de un complejo Mo(V)-L-cys. (Figura C), que se usó como precursor del sitio activo y al cual se añadía un cofactor de hierro. En los ensayos preliminares solo eran sales, pero a poco se vieron sustituidos por compuestos tipo ferredoxina.

Se prefería usar este tipo de cofactores, ya que trabajando con la enzima se había encontrado evidencia de la existencia de cúmulos $Fe_4S_4(RS)_4$ (espectroscopia Mossbauer y de resonancia espín-electrónica (16)), los cuales al parecer acarrean electrones, funcionando dentro de la enzima (unidad Fe-proteica) en los estados de oxidación dos y tres menos (2- y 3-).

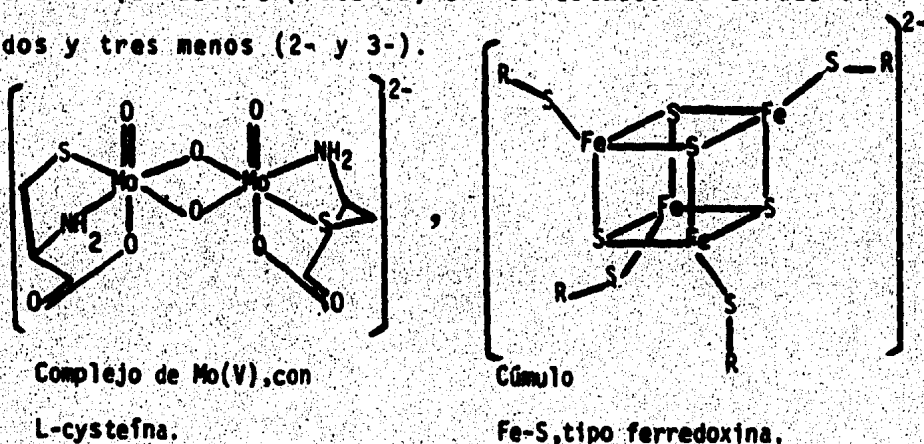


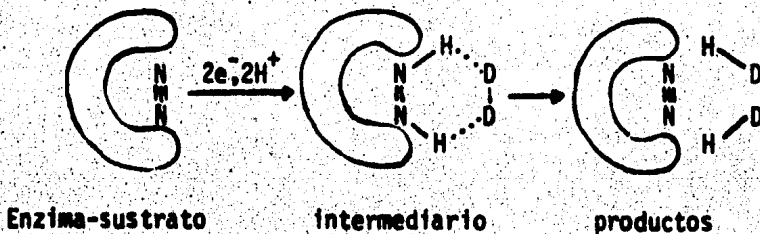
Figura C. Sistemas modelo.

Se ha propuesto que durante el proceso enzimático, la nitrógenasa transfiera dos electrones y dos protones, formando como intermediarios: diazeno (díimida) e hidracina, esta hipótesis se apoya en los siguientes hechos:

- 1) el etileno es reducido estereoespecíficamente a cis-1,2-dideuterioetileno por la enzima en D_2O . Por ana

logfa, se cree que el primer paso en la fijación de nitrógeno es la formación de diazeno (70).

ii) En la reacción inhibitoria del deuterio, la enzima genera HD, para este proceso se encontró que se requiere un solo electrón. Esta observación es explicable si se piensa en que el intermediario diazeno, reacciona con D_2 , regenerando N_2 y produciendo HD (16).



iii) La enzima es capaz de reducir hidracina a NH_3 (ref. 16).

Es necesario aclarar que si bien se ha propuesto a diazeno como la molécula intermediaria ideal, esta posición es arriesgada debido a la baja estabilidad que presenta, la cual se manifiesta por su fácil descomposición o dismutación. (El diazeno descompone rápidamente en sus elementos N_2 y H_2 o bien dismuta proporcionando con ello N_2 y N_2H_4 .) La única manera racional de aceptar su existencia es pensar que en el sitio activo encuentra condiciones muy particulares que permitan aumentar su estabilidad.

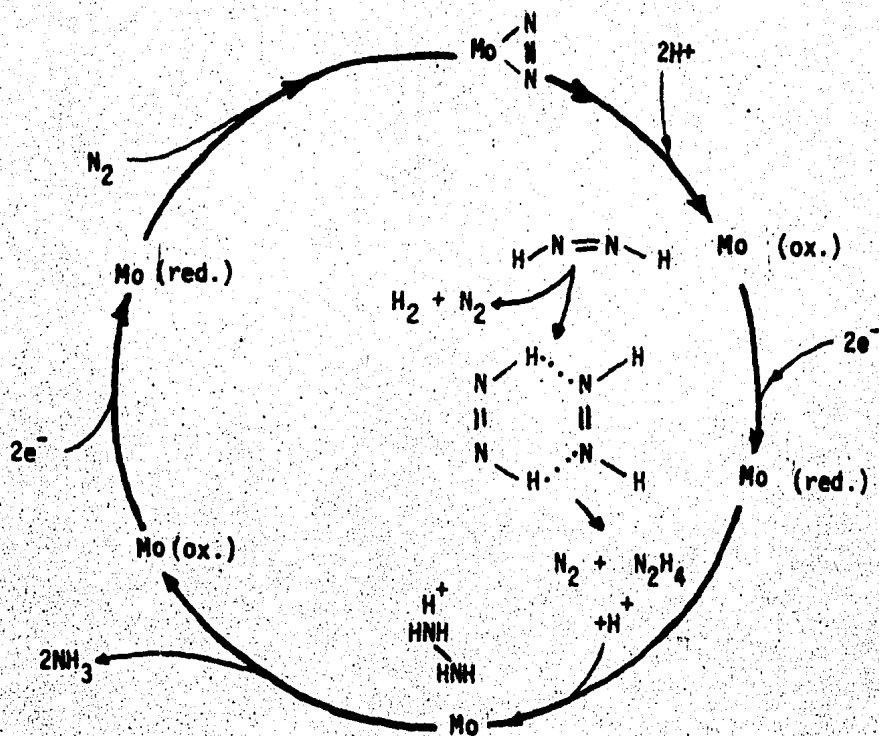


Diagrama para la reducción de N_2 a NH_3 , según Schrauser y colaboradores (70). Se proponen como intermediarios al diazeno y a la hidracina.

Por lo anteriormente expuesto, es claro que el proceso de reducción propuesto no deja de ser eso, una proposición que ya el tiempo y la evidencia experimental aceptarán o corregirán.

El profundizar en la química de los complejos metal-dinitrógeno con ligandos donadores por azufre, surge entonces como una alternativa hacia la respuesta al mecanismo de fijación de nitrógeno.

Ha sido interés del departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, el estudio de estos aspectos ya que dos de las áreas de investigación son:

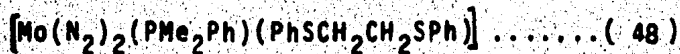
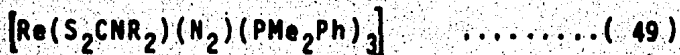
a) la química de los metales nobles

b) la química de pseudohalógenos.

Los pseudohalógenos en su definición más sencilla son especies que presentan un comportamiento químico similar al de los halógenos. La propiedad que se aprovecha de estas especies en el presente trabajo fue, la capacidad que presentan de sustituir halógenos. En particular se trabajaron compuestos del tipo A^+SR^- .

Dado que en la literatura se encuentran pocos casos en los que se reportan sistemas metal-dinitrógeno-ligantes azufrados, se planteó como objetivo la síntesis de este tipo de sistemas, utilizando justamente a los grupos SR^- como ligantes, y al osmio como metal central.

Sistemas reportados:



CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

La preparación de nuevos complejos metálicos con dinitrógeno y ligantes donadores por azufre ha constituido el primer objetivo de este trabajo. Este objetivo fue parcialmente alcanzado, como podrá verse al analizar los siguientes resultados:

A) Reacción entre el $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y el NaSC_6H_5 .

Al producto de este sistema se hizo análisis elemental, el cual concuerda para $\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$.

Adicionalmente se efectuaron espectroscopías infrarroja (I.R.), de resonancia magnética nuclear (RMN) de fósforo y protónica.

Los resultados se anotan en el siguiente cuadro, junto con los datos análogos para la materia prima.

A.a. Espectroscopía infrarroja.

| Compuesto \ zona | 2100 2060 cm^{-1} |
|---|--|
| $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ materia prima | Banda aguda e intensa en 2080, hombro en 2060 . |
| $\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ producto aislado | Banda aguda e intensa en 2080, hombro en 2060 . |

A.b. RMN ^1H

| Compuesto \ zona | 1.7 a 1.9 ppm. | 1.2 a 1.35 ppm. |
|--|--------------------|--------------------|
| $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ materia prima | sexteto en 1.83 | doblete en 1.32 |
| $\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ producto aislado | sexteto en 1.80 | doblete en 1.28 |
| $\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ análogo reportado | sexteto en 1.85 | doblete en 1.30 |
| Observaciones: no se anota la zona aromática, por ser compleja y carecer de interés. | | |

A.c. RMN ^{31}P . Referida a $\text{P}(\text{OMe})_3$

| Compuesto | zona ppm. | -178 a | -181.5 a |
|--|-----------|-----------------------------|----------------------|
| | | -179 | -182.5 |
| $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ materia prima | | -175.5 señal sobrepuesta | — |
| $\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ producto aislado | | -178.6 doblete * | -182.2 triplete * |
| $\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ producto análogo | | -179.4 doblete * | -181.9 triplete * |
| <p>Observaciones:*) en ambos casos la integración de las señales doblete-triplete es 2:1</p> <p>Los desplazamientos están referidos a $\text{P}(\text{OMe})_3$.</p> | | | |

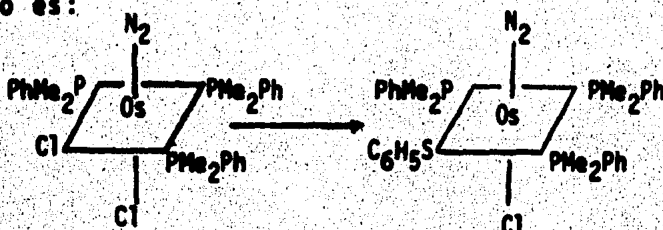
En general la espectroscopia infrarroja es un instrumento utilizado para la detección de grupos funcionales y muy difícilmente proporciona otro tipo de información.

De los resultados obtenidos por esta técnica, puede verse:

1º-La retención del grupo N_2 . El hecho de que se presente el mismo patrón de señales en la región indicada, manifiesta que el cambio efectuado, prácticamente no altera la interacción $\text{Os}-\text{N}\equiv\text{N}$, lo cual puede indicar que el

cambio ocurrió en una posición cis al enlace metal-dinitrógeno. Como se indica en la literatura (23, 73), la especie trans- al dinitrógeno, juega un papel importante en la interacción $M-N \equiv N$ y ello, redundaría en la absorción debida a la vibración de la unión $M \equiv N$, que es la que aparece en esta zona.

2º.- Con lo que toca al resto del espectro, los cambios detectados son mínimos y no significativos. Si el cambio es:



Las modificaciones que podrían esperarse son:

- a) la desaparición de una banda Os-Cl
- b) la aparición de las bandas correspondientes a las vibraciones: Os-S, S-C, C-C y C-H del grupo tiofenolato entrante.

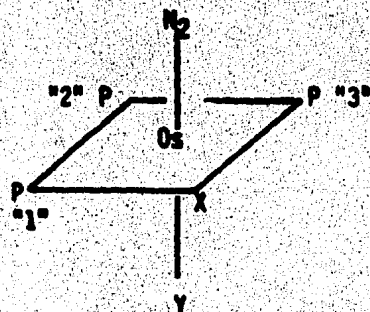
Las vibraciones Os-Cl, se encuentran en la zona denominada infrarrojo lejano, en general se encuentran dos bandas ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$) (23), ambas de baja intensidad difíciles de asignar, por lo que este cambio no es perceptible.

Por su parte la vibración S-C, suele asignarse entre 800 y 600 cm^{-1} (71), y la Os-S en 350 cm^{-1} (72), sin embargo todas ellas son pequeñas y difíciles de asignar.

Las vibraciones C-C y C-H quedan ocultas por las correspondientes a las vibraciones del mismo tipo de los grupos alquilo y arilo de las fosfinas. De aquí que los espectros sean tan semejantes y que la única información obtenible sea que: la nueva especie contiene N_2 coordinado.

La resonancia magnética nuclear de fósforo 31, indica que existen dos tipos de núcleos (espectroscópicamente hablando), los cuales mantienen la relación 2:1.

Esta información, claramente indica una configuración mer- para los ligantes fosfina. En la estructura mer el fósforo señalado en la figura como 2, interactúa con los fósforos 1 y 3, ocasionando esto que la multiplicidad de su señal sea tres.



Analizando al fósforo 1, se encuentra que la interacción primordial que sufre es con el fósforo 2. Espectroscópicamente hablando el fósforo 1 y el 3 son equivalentes, esto trae como resultado la aparición en el espectro de un doblete de intensidad dos respecto al triplete.

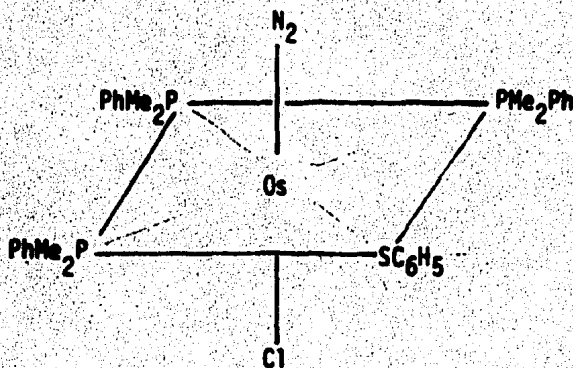
Con lo que respecta a la RMN protónica, el patrón de las señales alifáticas permanece, aunque el desplazamiento químico es levemente diferente, esta diferencia puede atribuirse desde luego al cambio, magnéticamente

hablando, que ha sufrido en su entorno.

Por otro lado, la presencia de un nuevo grupo fenilico no es ya detectable en la conflictiva zona aromática de este espectro.

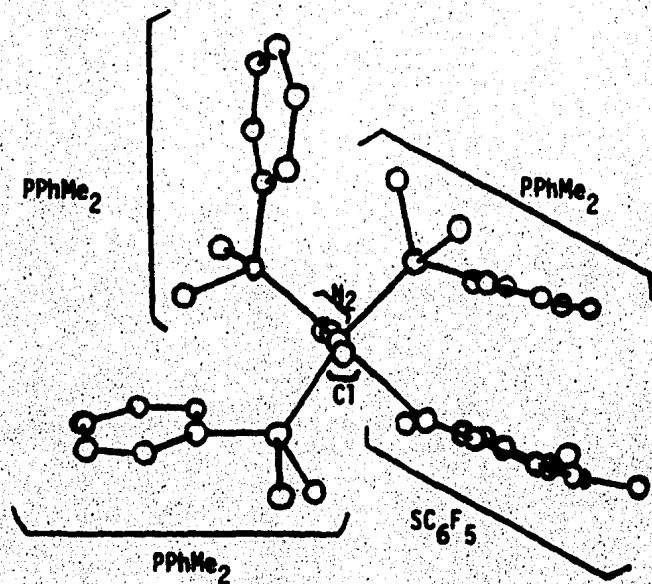
Se observará que en todos los casos los resultados se contrastan con los del análogo con SC_6F_5 , encontrándose gran semejanza.

Conjuntando toda la información ya comentada, se concluye la siguiente geometría:

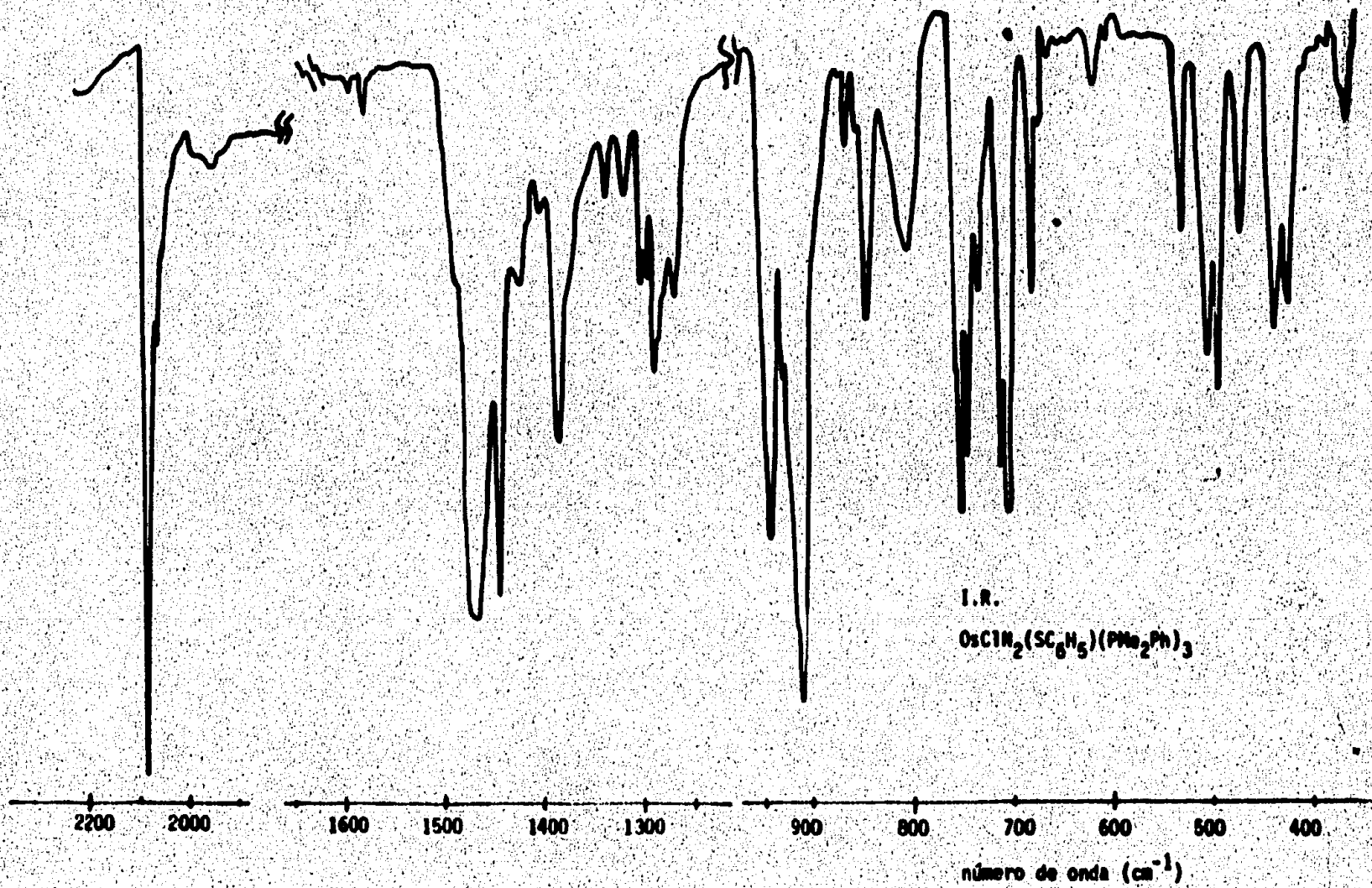


Al proponer ésta, se está considerando que:
a) el compuesto se obtuvo en condiciones muy similares a aquéllas en que se obtuvo su análogo (50).

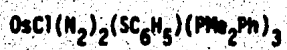
b) este compuesto (conteniendo $SC_6F_5^-$), fue sometido a estudios con rayos X, determinandose que posee la siguiente estructura



Muy probablemente, el compuesto obtenido con SC_6H_5 , tenga la misma distribución espacial que su análogo antes ilustrado.

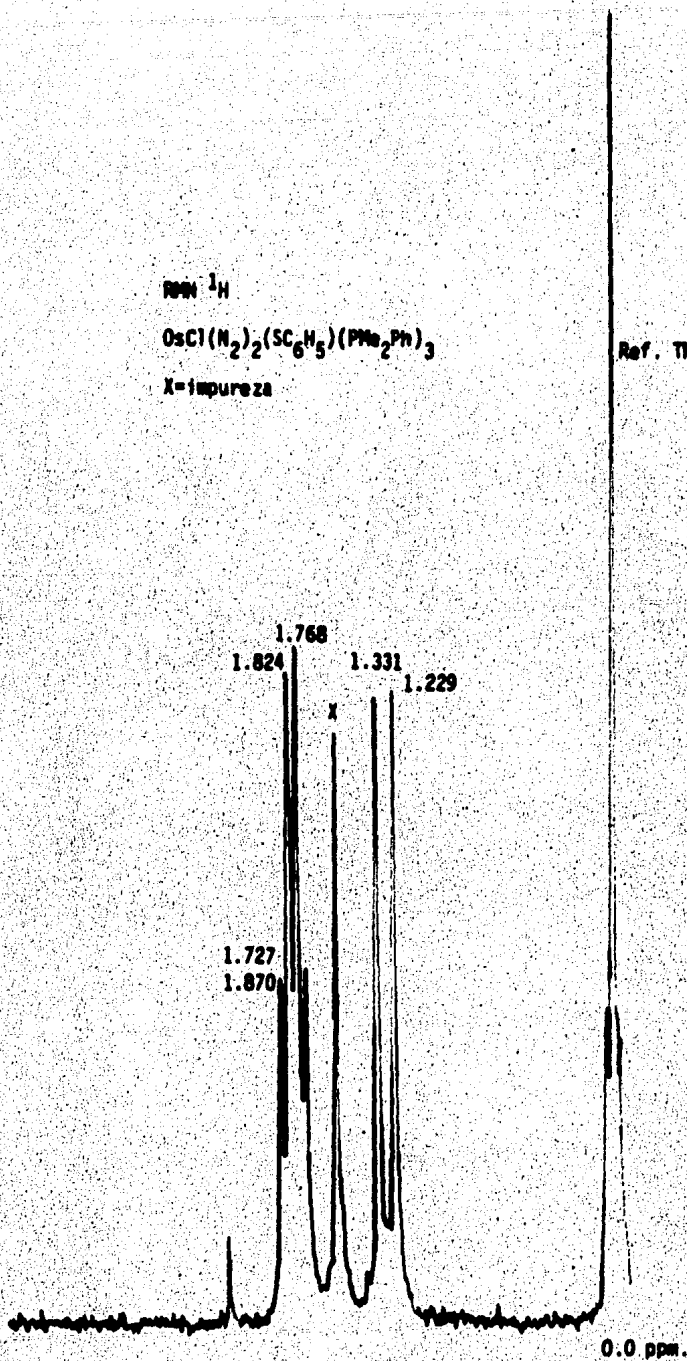


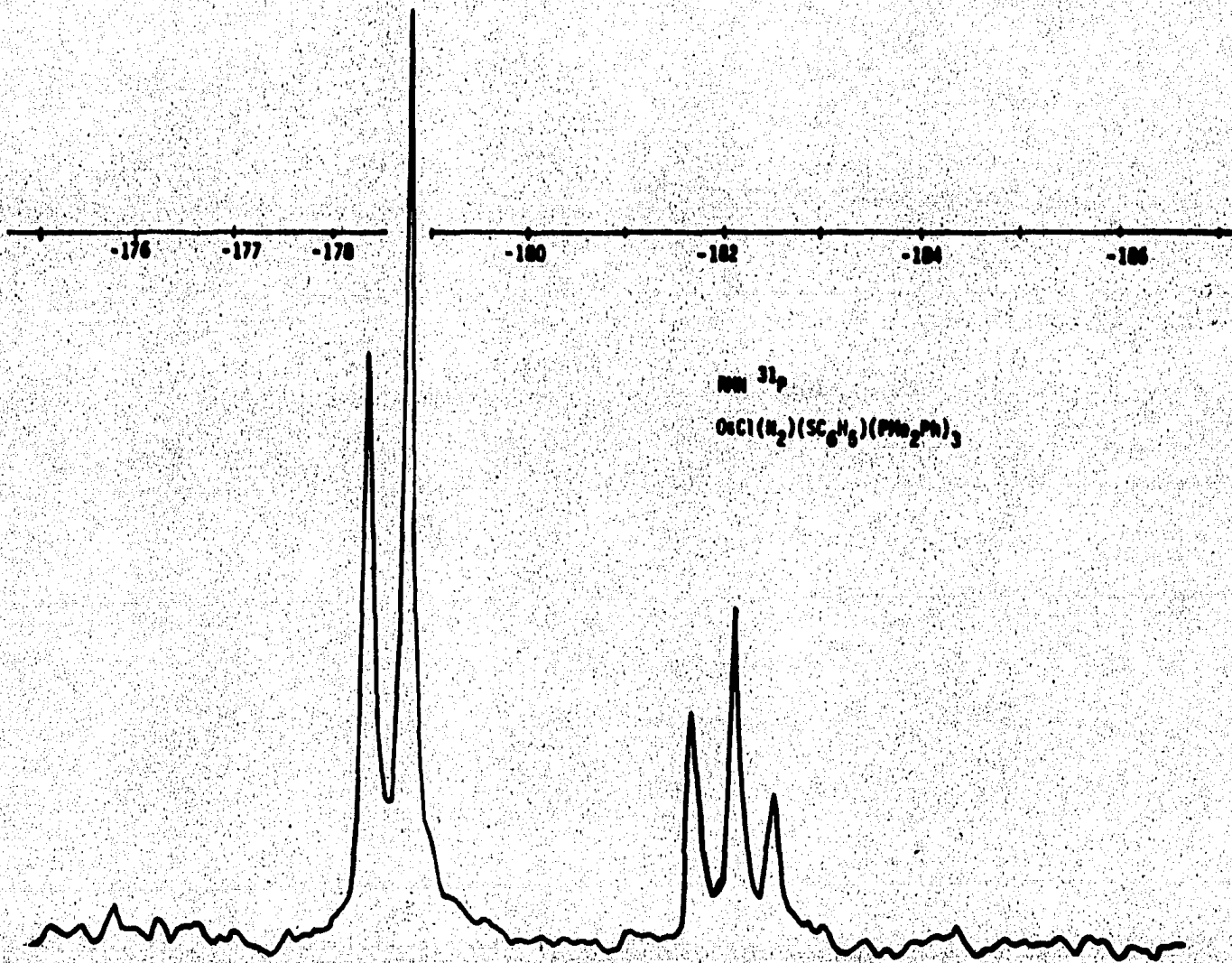
PPM ^1H



X = impureza

Ref. TMS





B) Reacción entre $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y NaSCH_3

Para el producto aislado de este sistema, un sólido blanco con punto de descomposición $149^\circ\text{-}150^\circ\text{C}$, se obtuvo el siguiente análisis elemental.

| Análisis elemental | %C | %H | %N |
|--|------|-----|-----|
| Encontrado | 36.2 | 4.0 | 3.5 |
| $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ | 41.0 | 4.7 | 4.0 |
| $\text{OsCl}(\text{SCH}_3)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ | 42.0 | 5.0 | 3.9 |
| $\text{Os}(\text{SCH}_3)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ | 44.8 | 5.2 | 3.7 |

En esta tabla se anotan también los análisis porcentuales calculados para la materia prima, para el producto de monosustitución y para el de disustitución.

Es necesario en primer lugar hacer notar que, el análisis elemental no se ajusta al calculado para la monosustitución y ni siquiera al de la materia prima.

En segundo lugar, es obvio que las diferencias a nivel composición elemental porcentual entre materia prima y producto de monosustitución son mínimas y que ciertamente el análisis elemental no es un parámetro que permita decidir si hubo reacción o no.

Para definir esto, se utilizaron la espectroscopía infrarroja, de RMN protónica y de ^{31}P .

B.a. Espectroscopia infrarroja.

El único dato que se puede obtener, con este tipo de análisis es, que el compuesto aislado contiene dinitrógeno, hallándose éste enlazado al metal. Del aspecto del espectro en general se puede deducir la presencia de fosfinas, al parecer en la misma disposición espacial respecto al metal que la materia prima, esta hipótesis se comprueba con el análisis del espectro obtenido por RMN ³¹P.

B.b. Espectroscopia de RMN ¹H.

| Compuesto \ zona | 1.82 a 1.85 ppm. | 1.30 a 1.34 ppm. |
|--|--------------------|--------------------|
| OsCl ₂ N ₂ (PMe ₂ Ph) ₃ materia prima | sexteto en 1.83 | doblete en 1.32 |
| producto aislado | sexteto en 1.84 | doblete en 1.33 |

No se anota la zona aromática por ser compleja y de poco interés. Los desplazamientos están referidos a Si(Me)₄.

B.c. RMN ³¹P.

Tanto en el espectro de la materia prima, como en el espectro del producto aislado la única señal, es sobrepuesta y aparece en -175.5 (referido a P(OMe)₃).

La resonancia magnética nuclear protónica es enteramente similar a la que presenta la materia prima y como el patrón que exhibe la RMN ³¹P también lo es; puede decirse que bajo estas condiciones de reacción la reacción

no ocurre y que el producto aislado es materia prima no reaccionante.

C) Reacción entre $Hg(SCF_3)_2$ y $OsCl_2N_2(PMe_2Ph)_3$

Aunque el resultado del análisis elemental encontrado para el producto aislado en esta reacción se encuentra en el capítulo experimental, se incluye también aquí, para discutir un poco sobre este resultado.

| Análisis elemental | %C | %H | %N |
|---|------|-----|-----|
| Calculado para $OsCl_2N_2(SCF_3)(PMe_2Ph)_3$ | 39.0 | 4.3 | 3.6 |
| calculado para $OsCl_2N_2(PMe_2Ph)_3$ | 41.0 | 4.7 | 4.0 |
| Encontrado | 37.8 | 4.2 | 3.5 |

Desgraciadamente, las diferencias en análisis elemental entre la materia prima y el producto esperado no son significativas, dando esto como resultado que el análisis elemental no sea un buen parámetro para determinar la naturaleza del producto aislado.

Si se ignorase esto, y se analizasen los resultados "a priori", podría pensarse que el producto aislado corresponde a $OsCl(SCF_3)(N_2)(PMe_2Ph)_3$, dado que el análisis determinado se encuentra más cercano al de este producto, que al de la materia prima.

En cuanto a la espectroscopía infrarroja se refiere, los resultados son los siguientes:

a) La banda correspondiente a la vibración $N\equiv N$ coordinado aparece tan clara y definida como en la materia prima a 2080 cm^{-1} .

b) El espectro en general no muestra contrastes significativos al compararse con el obtenido para la materia prima.

Desde luego, resultó indispensable auxiliarse con otros recursos para definir la naturaleza del compuesto naranja aislado, estos fueron:

Espectroscopía de RMN ^1H (protónica)

Espectroscopía de RMN ^{31}P (de fósforo 31)

Espectroscopía de RMN ^{19}F (de fluor 19)

En las dos primeras se obtuvieron patrones idénticos a los de la materia prima, y según lo mostrado por la RMN ^{19}F , la muestra no contiene fluor, esto desecha toda posible especulación favorable a la obtención del compuesto $\text{OsCl}(\text{SCF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{N}_2$.

Cabe hacer notar, que es justamente la ausencia de señales dentro del espectro de RMN ^{19}F , lo que permite afirmar de manera rotunda que la reacción no se llevó a cabo, en las condiciones en que se reporta.

D) Reacción entre $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

Al efectuar esta reacción se perseguía dilucidar la naturaleza del producto morado obtenido al hacer reaccionar $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ con el pentafluortiofenolato de plomo.

Como se describe en la parte experimental, el análisis elemental del compuesto concuerda con el calculado para $\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$.

Para caracterizar este compuesto, se utilizaron datos de:

D.a) Espectroscopía infrarroja.

Al contrastar los espectros de la materia prima y del producto de reacción, se encontró una diferencia primordial y es que este último, mostró cuatro bandas nuevas de intensidad fuerte en:

~ 855 , ~ 968 , ~ 1075 , $\sim 1505 \text{ cm}^{-1}$.

Estas bandas son características del ligante SC_6F_5^- .

El espectro muestra también las bandas típicas de las fosfinas.

D.b) Espectroscopía de RMN ^1H

El espectro obtenido es complicado, difícil de dilucidar y por su aspecto parece corresponder a un compuesto paramagnético.

D.c) Espectroscopía de RMN ^{31}P .

Aquí se encontró una señal múltiple en 106.6 ppm. referido a $\text{P}(\text{OMe})_3$. Resulta igualmente difícil decir algo a cerca de este espectro.

D.d) Espectroscopía de RMN ^{19}F .

Se obtuvo un espectro muy complicado, la única conclusión obtenible es que el compuesto contiene varios grupos SC_6F_5^- .

Por la información obtenida mediante espectroscopía infrarroja es claro que hubo sustitución halógeno-pseudohalógeno. Este hecho se confirma con la RMN ^{19}F , la cual a pesar de presentar un patrón complejo, revela la presencia de grupos SC_6F_5^- .

El que los tres espectros de RMN presenten un patrón complejo, indica que el compuesto presenta paramagnetismo, cosa que es lógica para Os III.

Al determinar el peso molecular del producto aislado por osmometría, se determinó 1285 g/g mol, valor que resulta solo un poco superior al calculado para $\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (1201 g/g mol.).

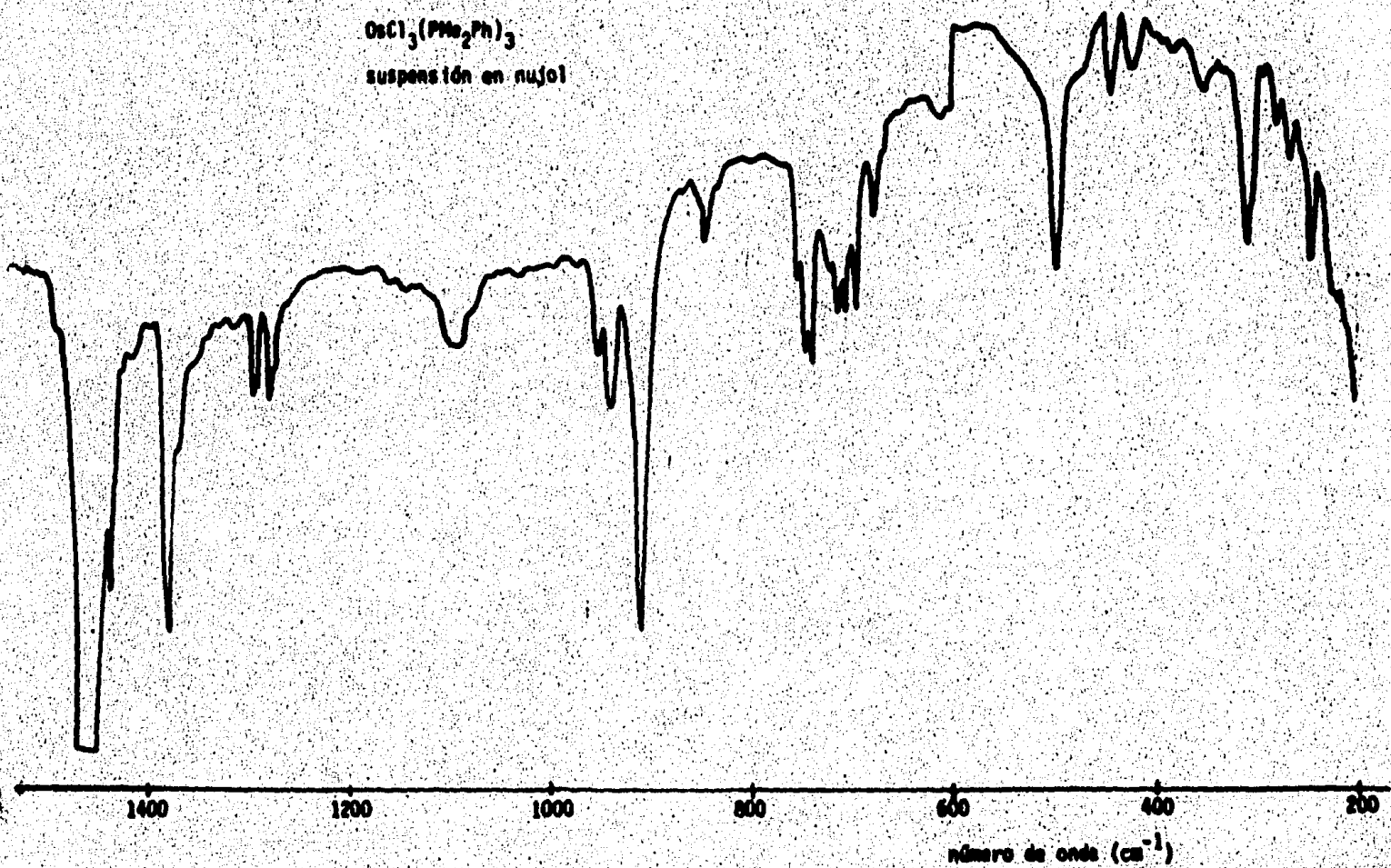
Se concluye entonces que: el compuesto aislado contiene fosfinas y grupos SC_6F_5^- , siendo además un sistema paramagnético.

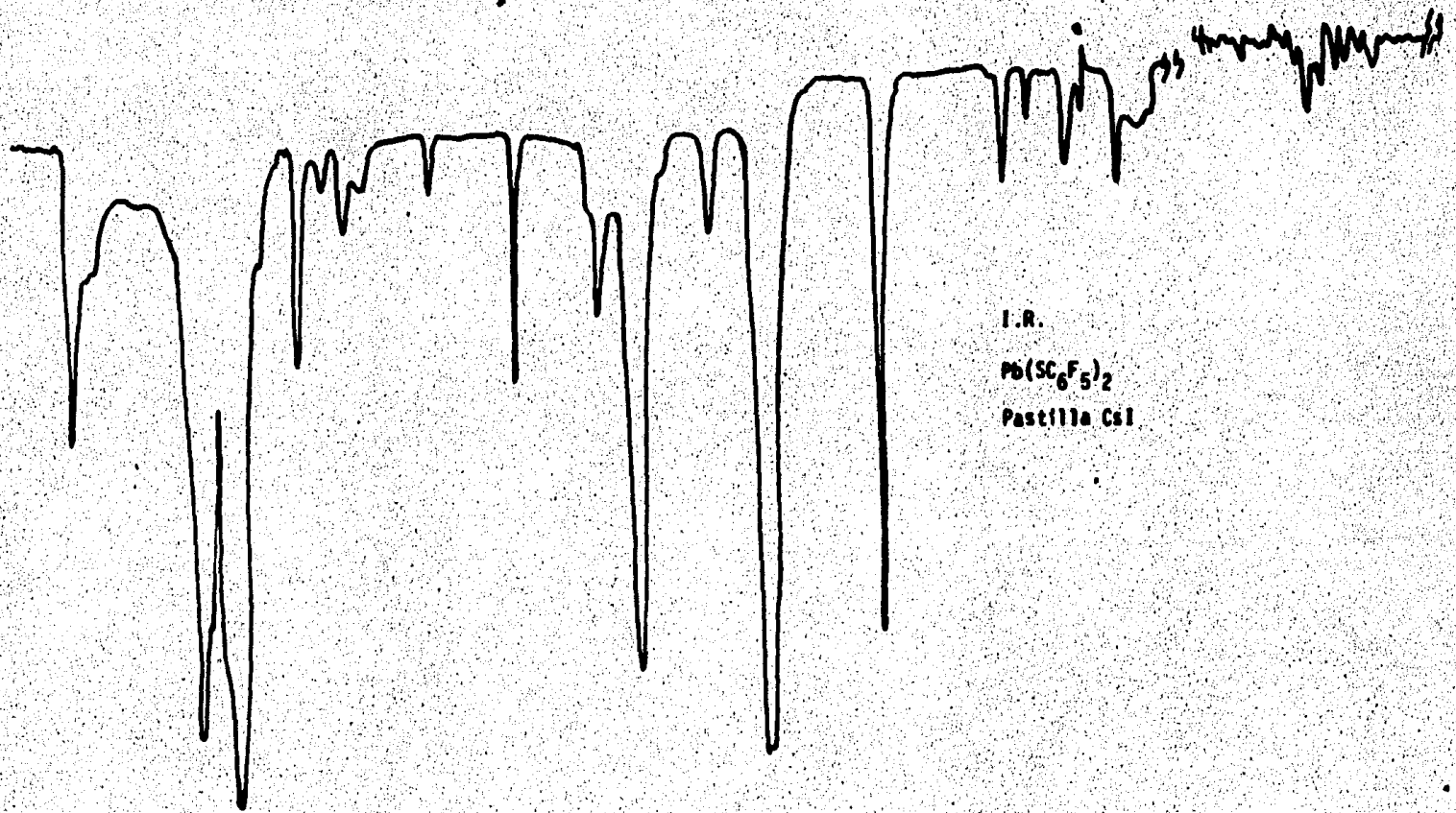
El establecer la estructura de este compuesto es en principio un fin que ha de alcanzarse posteriormente a la realización de este trabajo. Ya se ha obtenido un cristal único cuyo análisis estructural está en proceso.

I.R.

$\text{OsCl}_3(\text{PMo}_2\text{Ph})_3$

suspensión en nujol



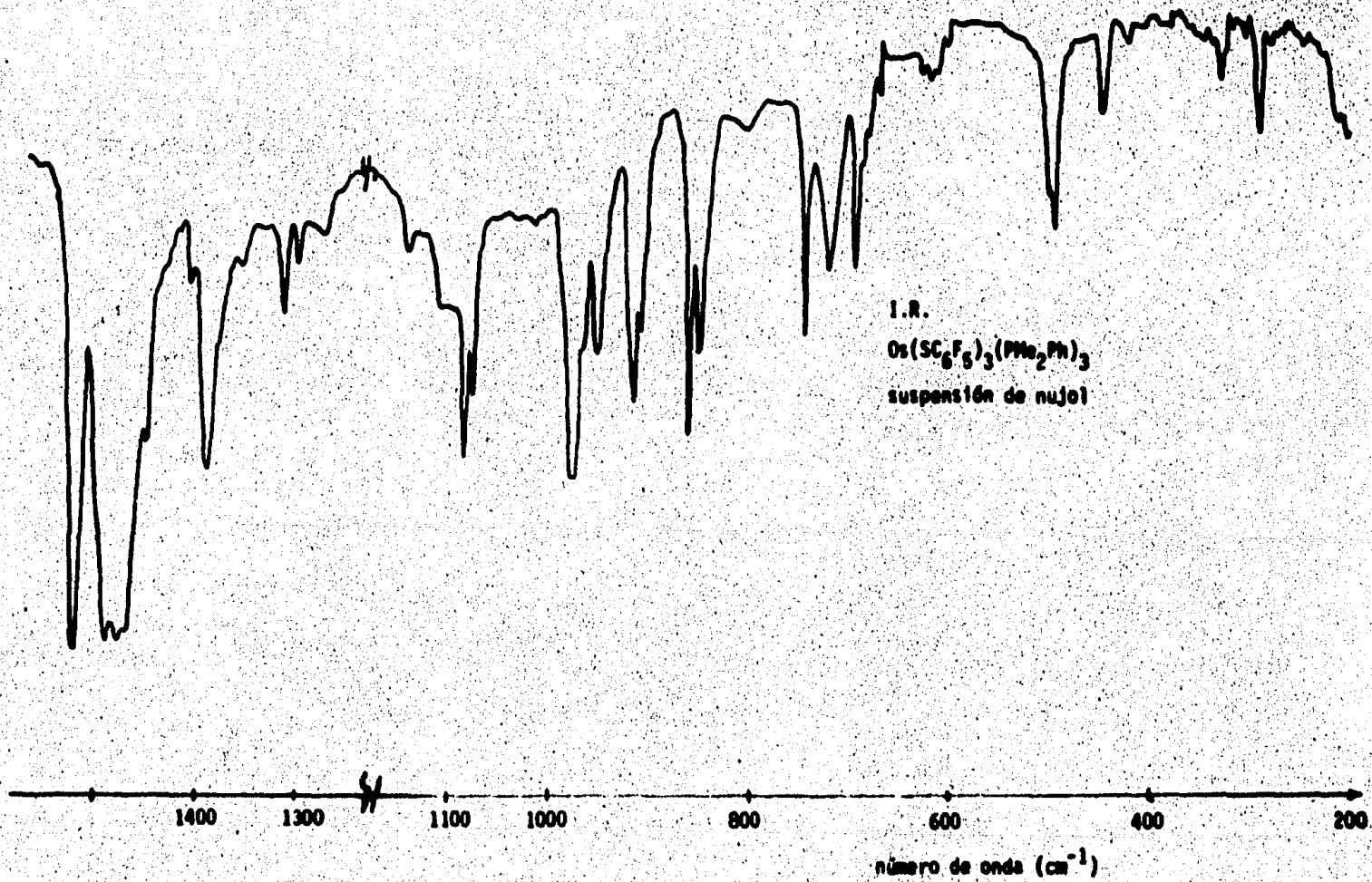


I.R.



Pastilla CsI

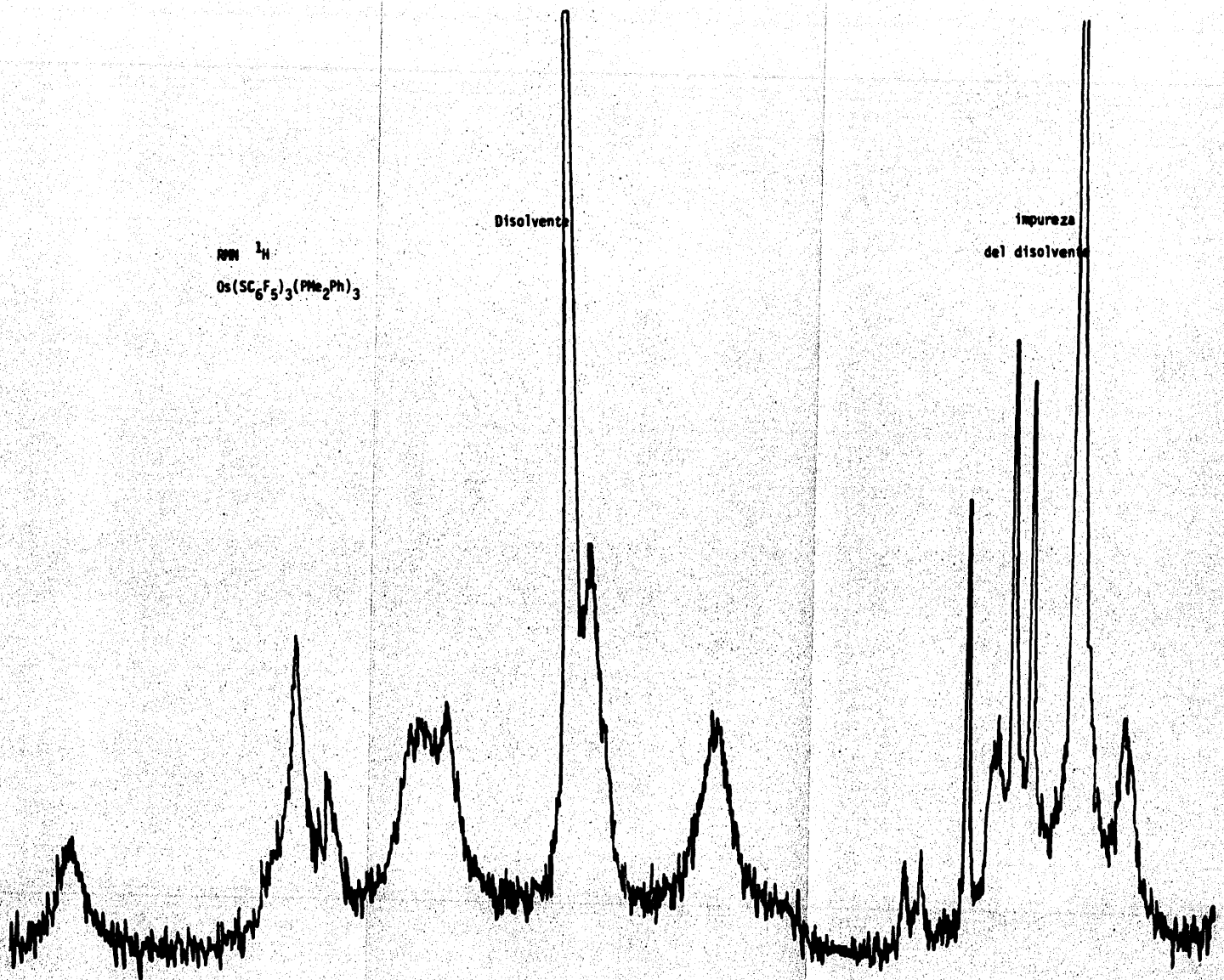
número de onda (cm^{-1}).



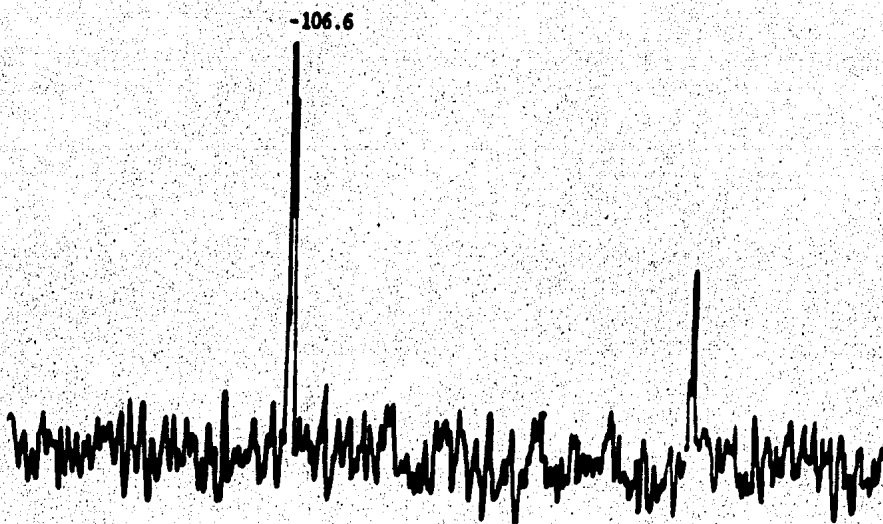
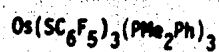
ppm ^1H
 $\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$

Disolvente

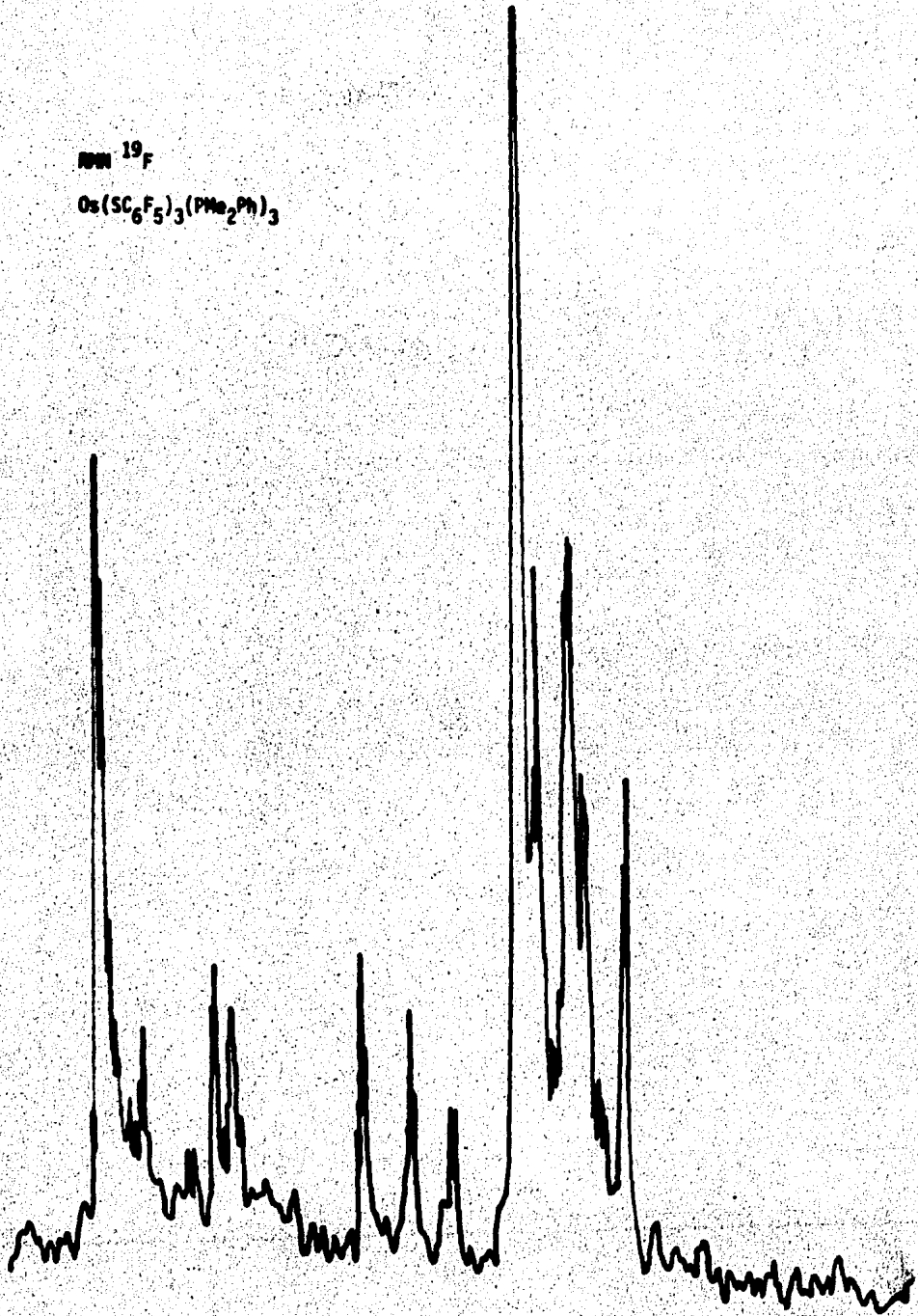
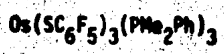
impureza
del disolvente



PPM 31p



PPM 19F



CAPITULO IV

CONCLUSIONES

- 1.-Se encontró que $SC_6H_5^-$ y $SC_6F_5^-$ reaccionan, en las condiciones especificadas, favorablemente con el complejo de dinitrógeno $OsCl_2(N_2)(PMe_2Ph)_3$ para dar reacciones de sustitución, obteniéndose así sistemas de N_2 con grupos tiolados en posición cis al dinitrógeno.
- 2.-Los grupos SCH_3^- y SCF_3^- manifestaron diferente reactividad, ya que no fue posible aislar compuestos que contuvieran a estos grupos bajo las condiciones de reacción que se reportan. El entendimiento de esta diferencia no es fácil y deberán hacerse estudios más profundos para hallar la respuesta.

3.-Si bien no se obtuvieron para todos los casos nuevos complejos, en todos los sistemas, se detectó al menos una interacción en solución, manifestada por los cambios de color registrados a lo largo del tiempo de reacción.

4.-El hecho de no aislar compuestos con los grupos SCH_3^- y SCF_3^- manifiesta que:

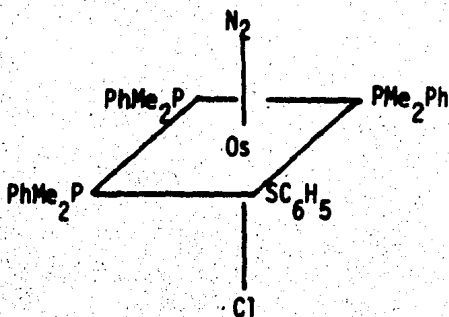
a) son capaces de interactuar con el sitio metálico y no encontraron condiciones energéticas que les permitieran desplazar al Cl^- del lugar de coordinación, o que

b) habiendo logrado la sustitución, al menos parcial, el equilibrio sea reversible, retrocediendo hacia reactivos como consecuencia del cambio de disolvente efectuado con el fin de separar y aislar, o debido a algún otro parámetro incluso no detectado

5.-Dado que se vislumbra, al menos la interacción materia prima-pseudohalógeno, valdría la pena modificar algunos parámetros de las condiciones que se han manejado, como un intento por estabilizar y obtener nuevos productos.

6.-Para el sistema $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ más SC_6F_5^- , pueden sustituirse los Cl^- por SC_6F_5^- y valdría la pena intentar este mismo tipo de reacción con otros grupos SR.

7.- Por analogía con $\text{OsCl}(\text{N}_2)(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, se concluye para el nuevo sistema $\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, la configuración:



CAPITULO V

PARTE EXPERIMENTAL

Las manipulaciones se efectuaron en línea doble de vacfo-nitrógeno (técnica Schlenk).

Los disolventes utilizados fueron los siguientes:

Tetrahidrofurano, destilado sobre sodio y benzofeno
na en atmósfera de nitrógeno.

Metanol, destilado sobre iodo y magnesio.

Etol, igual que metanol.

Acetona, destilada de $KMnO_4$.

Tolueno, destilado sobre sodio metálico.

Todos ellos marca Baker, grado analítico, destilados y degasificados justo antes de su uso.

Los análisis de RMN protónica, de fósforo y de fluor así como los análisis elementales se llevaron a cabo en

Gran Bretaña en:

Agricultural Research Council

Unit of Nitrogen Fixation

University of Sussex, Brighton.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en el departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, en un espectrofotómetro infrarrojo de rejilla Mod. 599B Perkin-Elmer.

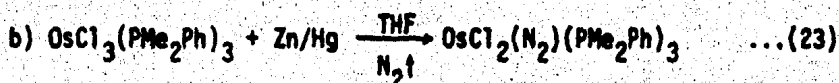
Se agradece la colaboración de los centros mencionados y en particular al Sr. Raymond L. Richards por su incondicional ayuda e invaluables sugerencias.

A continuación se dan los detalles del trabajo experimental realizado.

.) Preparación del complejo $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$

Se obtiene por reducción del $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$; reacción efectuada por Chatt y colaboradores en 1968 (74). Este último complejo se obtiene fácilmente al hacer reaccionar OsO_4 , HCl , y PMe_2Ph .

Para mostrar de manera concisa la preparación del $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ basta escribir el siguiente par de ecuaciones químicas:

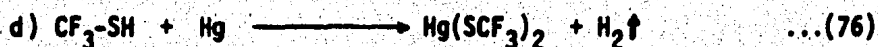
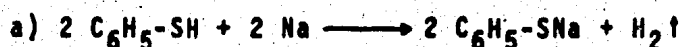


Para efectuar la primera reacción se disuelve el OsO_4 en una solución etanólica de ácido clorhídrico, a temperatura ambiente, después de esto se añade la dimetil-fenil-fosfina y se refluxa durante unas 3 h. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente, obteniéndose cristales rojos de $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$.

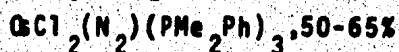
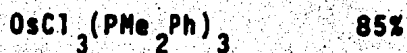
La reacción de reducción de este compuesto se realiza con amalgama de zinc en THF bajo corriente de nitrógeno; tiempo de reacción 24 h a temperatura ambiente.

La solución que aquí se obtiene se concentra por aplicación de vacío; el producto se aísla por cristalización con metanol.

Por otra parte, las reacciones mediante las cuales es posible obtener los compuestos utilizados como ligantes se señalan a continuación.



Nota 1. Rendimiento en la obtención de:



Nota 2. Si bien todas estas reacciones fueron realizadas en el laboratorio donde se realizó esta tesis, la síntesis de los ligantes no fue trabajo experimental de la misma.

A) Reacción entre el $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y el NaSC_6H_5 :

A una solución de $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, mer-di--
cloro, dinitrógeno, tris-dimetil-fenil-fosfina, osmio (II)
en acetona (0.5g en 20 ml.), se agrega el NaSC_6H_5 (tio
fenolato de sodio) - dos moles de ligante por mol de
complejo de dinitrógeno utilizado - y se mantienen en
agitación bajo nitrógeno a temperatura ambiente por
veinticuatro horas.

La solución color manzana del complejo de par
tida cambia rápidamente a azul intenso al adicionar
el ligante, probablemente por la formación de un in--
termediario. Este color va cambiando lentamente hasta
permanecer verde.

Después del tiempo de reacción señalado, la so
lución se filtra y somete a evaporación lenta en co--
rriente de nitrógeno, de aquí se aísla un producto
cristalino blanco, que según análisis elemental co--
rresponde a $\text{OsCl}(\text{N}_2)(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3 \dots$ (I).

Análisis elemental para (I):

| | %C | %H | %N |
|------------|------|-----|-----|
| Calculado | 46.4 | 4.9 | 3.6 |
| Encontrado | 45.6 | 4.7 | 3.5 |

Rendimiento en que se obtiene I : 20%

Junto con (I), se forma un producto verde (II), cuya naturaleza no pudo establecerse del todo, ya que no fue posible purificarlo. El análisis elemental encontrado para este producto resultó muy parecido al de la materia prima, y en los espectros de RMN protónica y de fósforo no se encuentran cambios que indiquen la presencia del grupo tiofenolato.

Por lo anterior se consideró que era solamente materia prima no reaccionante.

B) Reacción entre $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y NaSCH_3

En general cuando se inicia la búsqueda de las condiciones más favorables para una reacción, se intenta controlar todos los parámetros que pudieran afectarla menos uno, el cual se va modificando, estudiando las consecuencias que esto provoca.

Para este sistema se trabajaron tres variantes, siendo el parámetro a modificar el disolvente.

B.a) Primera variante. Disolvente utilizado, metanol.

Se hizo reaccionar el complejo de osmio con el ligante en relación estequiométrica 1:2 en metanol, dejándose el sistema en agitación y atmósfera de nitrógeno durante veinticuatro horas a temperatura ambiente.

Observaciones:

- 1.-La solución formada en el momento de mezclar los reactivos presentó un color incipientemente verde.
- 2.-El color va cambiando de azul a verde lentamente.
- 3.-Al cabo de unas tres horas se aprecia un fino precipitado verde.
- 4.-Al término del tiempo de reacción se filtró, obteniéndose por un lado una solución que descompone rápidamente y por el otro un polvo azul-turquesa, cuyo punto de descomposición es 124° - 126° C.
- 5.-Por espectroscopia infrarroja no logró definirse si en este producto se retenía el dinitrógeno o no y/o si había incorporado algún grupo $^{-}\text{SCH}_3$.
- 6.-Mediante experimentos posteriores, se vio que el sistema no era del todo reproducible.
- 7.-Dada la poca certidumbre sobre la naturaleza de este compuesto, se decidió utilizar como disolvente THF como medio de reacción.

B.b) Segunda variante. Disolvente utilizado THF.

Se mantuvo la relación estequiométrica 1:2. entre el complejo y el NaSCH_3 , utilizando 0.12g de materia prima y veinticinco ml. de THF, la solución reaccionante permaneció en agitación veinticuatro horas en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

Observaciones:

- 1.-La solución obtenida al cabo de veinticuatro horas de reacción presenta un color azul-turquesa de apariencia lechosa y brillante.
- 2.-Al suspender la agitación, se deposita un precipitado blanco que mediante espectroscopia infrarroja pudo reconocerse como ligante.
- 3.-El filtrado - una solución verde bandera - se concentró a poco volumen añadiendosele a continuación aproximadamente 8 ml. de etanol, se obtuvo así un precipitado azul que al parecer era una mezcla de: un compuesto blanco, quizá ligante y uno azul turquesa; para el que se determinó un rango de descomposición de 125° a 140°C, éste habla claramente del estado de impureza en que se encontraba.
- 4.-Los productos obtenidos en diferentes ensayos, no mostraban constancia en el punto de descomposición.
- 5.-Dado que con ninguna de las dos variantes ya descritas se había obtenido un producto suficientemente puro y por el hecho de que en ambos sistemas se percibía al menos cierto grado de avance en la reacción, valía la pena un intento más.

B.c. Utilizando como disolvente tolueno.

Para este ensayo se disolvió 0.1g del complejo de dinitrógeno en 15 ml. de tolueno y se añadió 0.2g de NaSCH_3 , lo cual representa un exceso diez veces con respecto a la cantidad trabajada en las pruebas anteriores. Las condiciones de reacción fueron: tiempo veinticuatro horas, temperatura ambiente y agitación en atmósfera de nitrógeno.

Observaciones:

- 1.-Al formar la mezcla, solo se aprecia la formación de una especie de suspensión blanca debida claramente al ligante en exceso.

- 2.-Después de tres horas aproximadamente, la suspensión tomó un color verde, el cual poco a poco se intensificó.
- 3.-Al término del tiempo de reacción, se filtró, obteniéndose por un lado el exceso de ligante (sólido) y por otro una solución color esmeralda.
- 4.-Esta última se reduce a poco volumen, añadiéndosele en seguida etanol, inmediatamente aparece un fino precipitado blanco.
- 5.-Se filtró. La solución etanólica residual descompone rápidamente cambiando a un color amarillo pardo en cuestión de una hora.
- 6.-Ya estando seco el precipitado blanco, puede observarse que presenta un reminiscente tono azul, su punto de descomposición está en el rango: 144°- 147°C.
- 7.-Por espectroscopía infrarroja pudo verificarse que contenía dinitrógeno.

C) Reacción entre $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ y $\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$

Se disolvieron 0.1g del compuesto de osmio y 0.6g de $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ en 30 ml. de tolueno. Poco a poco esta disolución tomó un color naranja. La reacción se efectuó en atmósfera de dinitrógeno con agitación y a temperatura ambiente.

Después de filtrar se extrajo el disolvente por evaporación al vacío, casi hasta sequedad. En realidad queda un aceite café al cual se añadieron del orden de diez mililitros de etanol. Como consecuencia de esto, se formó un precipitado muy fino color naranja.

Se filtró. El precipitado era al parecer impuro, su rango de descomposición fue 149-151°C.

El análisis elemental de dichos cristales, se encuentra en el cuadro que sigue junto con el predicho para la materia prima y para el producto de monosustitución.

| Análisis elemental | %C | %H | %N |
|--|------|-----|-----|
| Encontrado | 37.8 | 4.2 | 3.5 |
| $\text{OsCl}(\text{N}_2)(\text{SCF}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ | 39.0 | 4.3 | 3.6 |
| $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)\text{PMe}_2\text{Ph}_3$ | 41.0 | 4.7 | 4.0 |

D) Reacción entre $\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

Diana Cruz y et al. (50) reportan que al hacer reaccionar $\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ se obtienen dos productos:

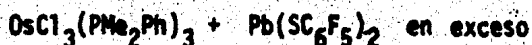
- A) un sólido blanco con punto de descomposición $\sim 153^\circ\text{C}$ caracterizado como $\text{OsClN}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$.
- B) un sólido morado cuya naturaleza no pudo establecerse totalmente, pero para el cual se tenía evidencia de que contenía fosfinas en posición mer, pero carecía de nitrógeno.

En un intento por dilucidar la composición de este compuesto, se repitió la reacción en las condiciones reportadas y se efectuó un estudio exploratorio del producto por cromatografía en capa fina con lo cual se observó que en realidad era una mezcla.

A raíz de este hecho se planteó la siguiente hipótesis:

Quizá el sistema estable (morado) tenía como intermediarios, compuestos lábiles formados por insuficiencia de ligante y, si esta situación fuese superada, es decir si se trabajase con exceso de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, tal vez se pudiese aislar un único producto.

Así que se realizaron conjuntamente las reacciones siguientes:



llegando al parecer al mismo producto.

Dado que solamente para el segundo sistema pudo aislarse el producto, se dan a continuación los detalles al respecto.

Se pesaron 0.15 g. del complejo y 0.383 g. de $Pb(SC_6F_5)_2$ (relación en peso 1:4.5 , que representa un exeso de tres veces respecto a la cantidad estequiométrica) y se disolvieron en acetona. Este sistema se matuvo en agitación bajo atmósfera de nitrógeno a la temperatura de reflujo del disolvente por 14 horas.

El producto aislado (punto de descomposición 165° - $170^{\circ}C$) rindió el siguiente análisis elemental:

$$\%C = 40.4$$

$$\%H = 2.8$$

el cual coincide para el producto $Os(S_6F_5)_3(PMe_2Ph)_3$.

| Análisis elemental | %C | %H |
|--|------|-----|
| Encontrado | 40.4 | 2.8 |
| Calculado para $Os(SC_6F_5)_3(PMe_2Ph)_3$ | 42 | 2.8 |

Abreviaturas.

- ADP .- adenosin difosfato
Atm .- atmósfera, unidad de presión.
ATP .- adenosin trifosfato.
BTU .- unidad británica termométrica igual a 252 cal.
Cp .- $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
dmpe.- $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$
dppe.- $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
dppae $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$
dpte.- $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$
I.R..- infrarrojo
O.M..- orbitales moleculares
 PR_3 .- fosfinas monoterciarias
 PR_2Ph - dialquil-fenil fosfinas
RMN .- resonancia magnética nuclear.
THF =T.H.F tetrahidrofurano.

Símbolos

- ν - frecuencia de vibración. Modo longitudinal de vibración.
 σ - enlace generado entre dos átomos por el traslape de orbitales atómicos ubicados a lo largo del eje internuclear.
 π - símbolo para el enlace entre dos átomos generado por el traslape de orbitales atómicos no ubicados a lo largo del eje internuclear, encontrándose el traslape por arriba y por abajo del eje internuclear.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- (a) BURRIS R.H..Cap. 4.Pags. 105-160
The chemistry and biochemistry of nitrogen fixation
Postgate, J. R. (Editor)
London, Plenum Press, (Inc) LTD, (1971).
(b) BULEN W. A., BURNS R.C., and J.R. LeComte
Biochem. Biophys. Res. Commun. 17, 265 (1964).
- 2.- BURNS R. C., HOLSTEN R.D. and HARDY R.W.F.
Biochem. Biophys. Res. Commun., 39, 90, (1970)
- 3.- LEHNINGER A.L.
Biochemistry
2^a Ed. Worth publishers, Inc., 1970.
- 4.- (a) DETROY R.W., WITZ D.F., PAREJKO R.A. and WILSON P.W.
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 61, 537, (1968).
(b) KELLY M.. Biochim. Biophys. Acta, 191, 527, (1969).
- 5.- MCNARY J.E. and BURRIS R.H.
J. Bacteriology., 84, 598, (1962).
- 6.- STEWART W. D.P., HAYSTEAD A. and PEARSON H. W.
Nature, 224, 226, (1969).
- 7.- YOCUM C.S.. Science, 146, 432, (1964).

- 8.- SCHOLLHORN R. and BURRIS R. H.
Fed. Proc., 25,710,(1966).
- 9.- DILWORTH M. J.
Biochim. Biophys. Acta, 127,285,(1966).
- 10.- HARDY W. F. and KNIGHT E. ,Jr.
Biochim. Biophys. Acta, 139,69,(1967).
- 11.- HARDY R.W.F. and JACKSON E.K.
Fed. Proc., 26,725,(1967).
- 12.- KELLY M., POSTGATE J.R. and RICHARDS R. L.
Biochem. J., 102,1c,(1967).
- 13.- POSTGATE J., Fijación de nitrógeno. Cuadernos de Biología.
Ed. Omega. (1981.)
- 14.- MOZEN M.M. and BURRIS R.H.
Biochim. Biophys. Acta, 14,577,(1954).
- 15.- WILSON P.W. and UMBREIT W.W.
Arch. Mikrobiol., 8,440,(1937)
- 16.- Chemical & Engineering News. 54,No.41,22-35(1976).
- 17.- BURNS R.C. and HARDY R.W.F.
Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics., 21,(1975).
- 18.- KELLY M., and LANG G.
Biochim. Biophys. Acta, 223,86,(1970)
- 19.- CHATT J.. Introduction, Pags. 1-9.
New trends in the nitrogen fixation.
Chatt. J., General da Camara Pina and Richards R.L.(Editors)
Academic Press (Inc) London LTD ,1980.
- 20 .- LEIGH G.J..Cap.
The chemistry and Biochemistry of nitrdgen fixation.
Postgate J.R. (Editor)
Plenum Press ,London ,LTD (Inc),1971.

- 21.- ALLEN A.D. and SENOFF C.V.
Chem. Commun.,621(1965).
- 22.- CHATT J. and RICHARDS R.L..Cap. 3.Pags. 57-103.
Postgate J.R. (Editor)
Plenum Press,London,(Inc) LTD ,1971.
- 23.- CHATT J.,LEIGH G.J. and RICHARDS R.L.
J. Chem. Soc.(A). 2243-6,(1970).
- 24.- POMBEIRO A.J.L..Cap.6.Pags.153-197.
New Trends in the chemistry of nitrogen fixation
Chatt J.,General da Camara Pina,Richards R.(Editors).
Academic Press (Inc) London LTD,1980.
- 25.- HAMMER R.,KLEIN H.F.,SCHUBERT U.,FRANK A.,and HUTTNER G.
Angew. Chem.(Internat. Edn.)15,612,(1976).
- 26.- (a) TEUBEN J.H. and MEIJER H.J.L.
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas,90,360,(1971).
(b) J. Organometallic Chem.,46,313,(1972).
(c) TEUBEN J.H.
J. Organometallic Chem.,57,159,(1973).
(d) VAN DER WEIJ F.W.,SCHOLTENS H.,and TAUBEN J. H.
J. Organometallic Chem.,127,299,(1977).
- 27.- (a) SACCO A. and ARESTA M.
Chem Commun.,1223,(1968).
(b) ELIADES T. I.,HARRIS R. O. and ZIA M.C.
Chem. Commun.,1709,(1970).
- 28.- (a) VAN GAAL H.L.M.,MOERS F.G. and STEGGERDA J.J.
J. Organometallic Chem.,65,C43,(1974).

- 28.-(b) VAN GAAL H..L.M. and VAN DEN BEKERON F.L.A.
J. Organometallic. Chem.,134,237,(1977).
- 29.-(a) GREEN M.L.H. and SILVERTHORN W.E.
Chem. Commun.,557,(1971).
(b) J.C.S. (Dalton),301,(1973).
- 30.-(a) ARESTA M.,GIANNOCARO P.,ROSSI M. and SACCO A.
Inorg. Chim. Acta,5,115 y 203,(1971).
(b) BOROD'KO Yu. G.,BROITMAN M. O.,KACHAPINA L. M.,SHILOVA A.K. and SHILOV A. E.
Zhur. Strukt. Khim.,12,545,(English translation p. 498),(1971).
- 31.- SILVERTHORN W. E.
Chem. Commun. 1310,(1971).
- 32.- OZIN G.A. and VOET A. V.
In "Progr. Inorg. Chem.",(Ed. Lippard S.J.)19,p.105.
Interscience N.Y. 1975.
- 33.-(a) ALLEN A.D.,BOTTOMLEY F.,HARRIS R.O.,REINSALU V.P. and SENOFF C.V.
J. Amer. Chem. Soc.,89,5595,(1967).
(b) CHATT J.,RICHARDS R.L.,FERGUSON J.E. and LOVE J.L.
Chem Commun.,1522,(1968).
- 34.-(a) BOROD'KO Yu. G.,BUKREEV V.S.,KOZUB G.I.,KHIDEKEL' M.L. and SHILOV A. E.
Zhur. Strukt. Khim.,8,542,(1967).English translation,p.480.
(b) ALLEN A. D. and STEVENS J. R.
Chem. Commun.,1147,(1967).
- 35.- LEIGH G.J.
In "Preparative Inorganic Reactions"(Ed. W.L. Jolly),6,p.165
Wiley (1971).

- 36.- ALLEN A.D., ELIADES T., HARRIS R.O. and REINSALU P.
Canad. J. Chem., 47, 1605, (1969).
- 37.- (a) COLLMAN J.P. and KANG J.W.
J. Amer. Chem. Soc., 88, 3459, (1966).
- (b) COLLMAN P., KUBOTA M., VASTINE F.D., SUN J.-Y. and
KANG J. W.
J. Amer. Chem. Soc., 90, 5430, (1968).
- (c) COLLMAN P., KUBOTA M., SUN J.-Y. and VASTINE F.D.
J. Amer. Chem. Soc., 89, 169, (1967).
- 38.- UKHIN L. Yu., SHVETSOV Yu.A. and KHIDEKEL 'M. L.
Izvest. Akad. Nauk.S.S.S.R., Ser. Kim., 957, (1967)
English translation, p.934.
- 39.- YAMAMOTO A., PU L.S., and IKEDA S.
Chem. Commun., 189, (1969).
- 40.- (a) CHATT J., LEIGH G.J. and RICHARDS R.L.
Chem. Commun., 515, (1969)
- (b) J. Chem. Soc. (A), 2243, (1970).
- 41.- (a) ARMOR J.N. and TAUBE H.
J. Amer. Chem. Soc. 91, 6874, (1969)
- (b) Ibid. 92, 2560, (1970).
- (c) Ibid. 93, 6474, (1971).
- (d) DIAMANTIS A.A. and SPARRON G.J.
Chem. Commun., 469, (1969).
- (e) DIAMANTIS A.A., SPARRON G.J., SNOW M.R. and NORMAN T.R.
Austral. J. Chem., 28, 1231, (1975).
- (f) BOTTOMLEY F. and CRAWFORD J.R.
J. Amer. Chem. Soc., 94, 9092, (1972).

- 42.- (a) GEORGE T.A. and SEIDBOLD C.D.
J. Amer. Chem. Soc., 94, 6859, (1972).
(b) Inorg. Chem., 12, 2548, (1973).
- 43.- CHATT J., DILWORTH J.R., GUNZ H.P., LEIGH G.J. and SANDERS J.R.
Chem. Commun. 90, (1970).
- 44.- (a) TULLY M.E. and GINSBERG A.P.
J. Amer. Chem. Soc., 95, 2042, (1973).
(b) CHATT J., RICHARDS R.L., SANDERS J.R. and FERGUSON J.E.
Nature (London), 221, 551, (1969).
- 45.- (a) JOLLY P.W., JONAS K., KRUGER C., TASAY Y.-H.
J. Organometallic Chem., 33, 109, (1971).
(b) KUBOTA M. and BLAKE D.M.
J. Amer. Chem. Soc., 93, 1368, (1971).
(c) CHATT J., LLOYD J.P., RICHARDS R.L.
J.C.S. (Dalton), 565, (1976).
- 46.- TEUBEN J.H.
J. Organometallic Chem., 57, 159, (1973).
- 47.- TEUBEN J.H.
J. Organometallic Chem., 57, 159, (1973).
- 48.- ARESTA M. and SACCO A.
Gazz. Chim. Ital., 102, 755, (1972).
- 49.- CHATT J., CRABTREE R.H., DILWORTH J.R. and RICHARDS R.L.
J.C.S. (Dalton), 2358, (1974).
- 50.- CRUZ GARRITZ D., TORRENS H., LEAL J., RICHARDS R.L.
Transition Met. Chem., 8, 127-128, (1983).

- 51.- J. Organometallic Chem., 114, C27, 1976.
- 52.- KNOTH W.H.
J. Amer. Chem. Soc., 90, 7172, (1968).
- 53.- SACCO A. and ARESTA M.
Chem. Commun., 1223, (1968).
- 54.- PEZ G.P. and KWAN S.C.
J. Amer. Chem. Soc., 98, 8079, 1976.
- 55.- (a) TYRLIK S., FALKOWSKI K. and LEIBLER K.
Inorg. Chim. Acta., 291, (1972).
- (b) TYRLIK S.
J. Organometallic Chem., 50, C46, (1973).
- (c) 59, 365.
- 56.- SCHMIDT F.K., NIN DAKOVA L.O., KRASNOPOLS KAYA S.M.,
DMITRIEVA T.V. and RATOVSII G.V.
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 7, 247, (1977).
- 57.- (a) PENNELLA F. and BANKS R.L.
J. Catalysis, 35, 73, (1974).
- (b) PENNELLA F.
Coordination Chem. Rev., 16, 51, (1975).
- 58.- (a) COLLMAN J.P. and KANG J.W.
J. Amer. Chem. Soc., 88, 3459, (1966)
- (b) COLLMAN J.P., KUBOTA M., VASTINE F.D., SUN J.-Y. and
KANG J.W.
J. Amer. Chem. Soc., 90, 5430, (1968).
- 59.- UGUAGLIATI P., DEGANELLO G., Busetto L. and BELLUCO U.
Inorg. Chem., 8, 1625, (1969).

- 60.- SCHEIDEGGER H.A., ARMOR J.N. and TAUBE H.
J. Amer. Chem Soc., 90, 3263, (1968).
- 61.- (a) DAVIS B.R. and IBERS J.A.
Inorg. Chem., 10, 578, (1971).
- (b) UCHIDA T., UCHIDA Y., HIDAI M. and KODAMA T.
Bull Chem. Soc. Japan, 44, 2883, (1971).
- (c) Acta Cryst., B31, 1197, (1975).
- (d) SATO M., TATSUMI T., KUDAMA T., HIDAI M., UCHIDA T.
and UCHIDA Y.
J. Amer. Chem. Soc., 100, 4447, (1978).
- (e) BOTTOMLEY F. and NYBURG S.C.
Acta Cryst., 24B, 1289, (1968).
- (f) FERGUSON J.E., LOVE J.L. and ROBINSON W.T.
Inorg. Chem., 11, 1662, (1972).
- 62.- BUSETTO C., D'ALFONSO A., MASPERO F., PERERO G. and
ZAZZETA A.
J.C.S. (Dalton), 1828, (1977).
- 63.- (a) SANNER R.D., DUGGAN D.M., MCKENZIE T.C., MARSH R.E.
and BERCAM J.E.
J. Amer. Chem. Soc., 98, 8358, (1976).
- (b) SANNER R.D., MANRIQUEZ J.M., MARSH R.E. and
BERCAM J.E.
J. Amer. Chem. Soc., 98, 8351, (1976)
- (c) Idem. p. 3042.
- 64.- (a) KRÜGER C. and TSAY Y.-H.
Angew. Chem. (Internat. Edn.), 12, 998, (1973).

- 64.- (b) JONAS K., BRAUER D.C., KRÜGER C., ROBERTS P.J. and
TSAY Y. -H.
J. Amer. Chem. Soc., 74, (1976).
- 65.- (a) ORGEL L.E.
An Introduction to transition Metal Chemistry.
Methuen, London, (1966).
- (b) YATSIMIRSKII K.B. and KRAGLYAK Yu. A.
Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., 186, 885, (1969).
- 66.- (a) BASOLO F., CHATT J., GARY H.B., PEARSON R.G. and
SHAW B.L.
J. Chem. Soc., 2207, (1961).
- (b) PIDCOCK A., RICHARDS R.E. and VENANZI L.M.
J. Chem. Soc. (A), 1707, (1966).
- 67.- HARRISON D.E. and TAUBE H.
J. Amer. Chem. Soc., 89, 5706, (1967)
- 68.- SACCO A. and ROSSI M.
Chem. Commun., 316, (1967).
- 69.- YAMAMOTO A., KITAZUME S., PU L.S. and IKEDA S.
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3071, (1967).
- 70.- SCHRAUZER G.N. Cap. 4. Pags. 103-119.
In "New Trends in the Nitrogen Fixation"
Chatt J., General Da Camara Pina and Richards R. L. (Ed.)
Academic Press (Inc) London LTD. (1980).
- 71.- (a) NAKAMOTO K.
Infrared and raman spectra of inorganic and coordination
compounds. Wiley Interscience. 3rd Ed. 1978.

71.-(b) NAKANISHI K.

Infrared absorption spectroscopy.

Holden-Day Inc. 2nd Ed. 1977.

72.- Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds.

The Chemical Society.

Vol. 3 y vol. 4.

Burlington House, London W1V 0BN.

Greenwood N. N. Senior reporter.

1971.

73.- CHATT J., KAN C.T., LEIGH J., CHRISTOPHER J., PICKETT J. and SATNLEY D.R.

J.C.S. Dalton. 2032-38, (1980).

74.- CHATT J., LEIGH G. J., MINGOS D. M. P. and PASKE R. J.

J.C.S.(A). 2636, 41, (1968).

75.- PEACH M. E.

Can. J. Chem., 46, 2699, (1968).

76.- BRANDT G.R.A. , EMELEUS H.J. and HASZELDINE R.N.

J. Chem. Soc. , 2189, (1952)