



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio del efecto electrónico de
trifenilfosfinas *para*-sustituídas sobre
la serie $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(p\text{-XPh})_3)]$

T E S I S

DOCTORADO EN QUÍMICA

(QUÍMICA INORGÁNICA)

Plinio Jesús Sosa Fernández

Jurado asignado:

Presidente:	Dra. Lena Ruiz Azuara
Primer vocal:	Dr. Hugo Torrens Miquel
Segundo vocal:	Dra. Noráh Barba Behrens
Tercer Vocal:	Dr. Jesús Valdés Martínez
Secretario:	Dra. María de Jesús Rosales Hoz
Primer Suplente:	Dr. Marcelo Galván Espinosa
Segundo Suplente:	Dr. Mauricio Castro Acuña

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. Plinio Jesús Sosa Fernández

Asesor del tema:


Dr. José Antonio Chamizo Guerrero

- **A la vieja guardia:**
Tini, Gasti, Don Alberto y Doña Cristi.

- **A los contemporáneos:**
Claudia, Vini, Gaby y Tito.

- **A la nueva generación:**
Agni, Inari, Erandi y Montserrat.

- **A la mera, mera:**
Cristi.

- A los cuaises del 209:
Fer, Juven, Yorch, Fede, José Antonio,
Hugo, Maribel, Erika, Chío, Tiburcio, Deivi,
Toño, Bety, Angélica y Estela.

- A los cuaises del NIDI, FQ:
Horacio, Cristina, Javier, Miguel, Chema,
Elizabeth, Pilar, Rebeca, Gisela, Glinda,
Aníbal, Francis y Susana Alicia.

- A los cuaises de Guanajuato:
Juve, Rosalía y Andrea

Deseo agradecer:

- A José Antonio, amigo y camarada, que "... entre inacabables pero siempre placenteras sesiones sobre Filosofía, Educación, Política, Fútbol" e incluso sobre compuestos pentacoordinados, fue, al mismo tiempo, inflexible y riguroso vigilante de la calidad de este trabajo.
- Hugo, cuyo apoyo físico, moral, material y hasta económico (remember Brighton'92) no hay ni cómo medirlo. Lo más que me atrevo es a expresarlo en recuerdos. Y el más vívido es el de unas expectantes y escandalosas gaviotas, volando inmóviles contra el azulísimo cielo, esperando, con curiosidad, a que nuestras *pints of beer* dejaran de ser parte del paisaje rocoso de la playa.
- Al Dr. Raymond L. Richards, por su valiosa ayuda.
- A mi maestra Gisela Hernández y a Silvia Bello, por lo mucho que tuvieron que ver con mis inicios como académico en la UNAM.
- A la srita. Gloria Treviño quién durante los últimos años me ha recordado, ininterrumpidamente, día con día, la fecha en que vivo.
- Al Programa de Apoyo a las Divisiones de Estudio de Posgrado que financió este trabajo a través de los proyectos DFQ9006, DFQ9254, FQ9225 y DFQ5303.
- A mi querida UNAM, oasis cultural y laboral, en este últimamente tan maltratado México.

-He estudiado la hermética -exclamó Coictier- y os aseguro ...

El fogoso archidíacono, Claude Frollo, no le dejó terminar:

-Y yo he estudiado la medicina, la astrología y la hermética y os aseguro que únicamente aquí se encuentra la verdad -y al decir esto, abrió el arcón y tomó una redoma llena de aquéllos polvos de los que ya hemos hablado-. ¡Solamente aquí se encuentra la luz! Hipócrates es un sueño, Urania es un sueño; Hermes es un pensamiento. **El oro es el sol y hacer oro es ser Dios; ésa es la única ciencia.** Os digo que he profundizado en la medicina y en la astrología y no es nada. ¡Nada! ¿El cuerpo humano? ¡Tinieblas! ¿Los astros? ¡Tinieblas! -y se dejó caer de nuevo en su sillón en actitud dominadora e inspirada, mientras el compadre Tourangeau le observaba silencioso y Coictier sonreía burlón, alzando imperceptiblemente los hombros y repitiendo en voz baja:

-¡Está loco!

Nuestra Señora de París

Victor Hugo

En aquél momento comprendí cómo razonaba mi maestro, y me pareció que su método tenía poco que ver con el del filósofo que razonaba partiendo de primeros principios, y los modos de su intelecto coinciden casi con los del intelecto divino. Comprendí que, cuando no tenía una respuesta, Guillermo imaginaba una multiplicidad de respuestas posibles, muy distintas unas de otras. Me quedé perplejo.

-Pero entonces -me atreví a comentar-, aún estáis lejos de la solución ...

-Estoy muy cerca, pero no sé de cual.

-¿O sea que no tenéis una única respuesta para vuestras preguntas?

-Si la tuviera, Adso, enseñaría teología en París.

-¿En París siempre tienen la respuesta verdadera?

-Nunca, pero están muy seguros de sus errores. -

-¿Y vos? -dije con infantil impertinencia-. ¿Nunca cometéis errores?

-A menudo -respondió-. Pero en lugar de concebir uno solo, imagino muchos, para no convertirme en el esclavo de ninguno.

El Nombre de la Rosa

Umberto Eco

-Ahora razona -dijo mi maestro-. En cada una de las habitaciones que visitamos había una ventana ...

-Salvo en las de siete lados.

-Es natural, porque son las que están en el centro de cada torre.

-Y salvo otras que no eran heptagonales y tampoco tenían ventanas.

-Olvídalas. Primero encontraremos la regla. Después trataremos de justificar las excepciones.

El Nombre de la Rosa

Umberto Eco

-No saldré de este recinto antes de averiguar la verdad. ¿Quiere que me vaya mañana por la mañana? Muy bien, él es el dueño de la casa. Pero de aquí a mañana por la mañana debo averiguar la verdad. Debo averiguarla.

-¿Debéis? ¿Quién os lo exige ahora?

-Nadie nos exige que sepamos, Adso. Hay que saber, eso es todo, aún a riesgo de equivocarse.

El Nombre de la Rosa

Umberto Eco

ÍNDICE

	Prefacio	ii
I.	Objetivos	1
II.	Antecedentes	2
	• Compuestos pentacoordinados de Os (IV)	2
	• Análisis cuantitativo de los efectos de los ligantes (QALE)	8
	• Datos electroquímicos para compuestos de Os (IV)	25
	• Constante de Hammett, σ	27
	• Coeficiente de correlación de Pearson, r	33
	• Orbitales moleculares en una geometría <i>bpt</i>	36
III.	Resultados	39
	• Síntesis y caracterización de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(p\text{-XPh})_3)]$	39
	• Potenciales de media onda	45
	• Estudio teórico de compuestos de P (III)	46
IV.	Análisis de los resultados. Efecto electrónico.	49
	• De los sustituyentes <i>para</i> sobre el átomo de fósforo.	50
	• De las fosfinas sobre el centro metálico.	61
	• Orbitales frontera de $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$.	62
	• De las fosfinas sobre el grupo $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$.	74
	• Del fragmento $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4]$ sobre las fosfinas	82
	• Estudio teórico de compuestos de P (III)	85
V.	Conclusiones	92
VI.	Apéndices	94
	• A1. Parte Experimental	94
	• A2. Espectroscopía	109
	• A3. Rayos X del compuesto $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PPh}_3)]$	116
	• A4. Tabla de significancia del coeficiente de Pearson, r	120
	• A5. Publicaciones derivadas del trabajo	121
	• A6. Abreviaturas	123
VII.	Bibliografía	124

PREFACIO

Los compuestos que forman la familia $[M(SR)_4L]$, donde $M = Ru, Os$ y R es un radical orgánico, muestran una estructura poco común:

- 5 ligantes alrededor del osmio, en estado de oxidación IV, en un arreglo tipo bipirámide trigonal, formando complejos de 14 electrones.

Se conocen pocos ejemplos que presenten estas características: los preparados por el grupo de Koch¹ y los preparados por el grupo de Torrens². La información más destacada acerca de esta familia es la siguiente:

- El bajo número de coordinación se explica, en ambos casos, por lo voluminoso de los ligantes coordinados al centro metálico.
- En los compuestos de Koch, la estabilización del alto estado de oxidación del osmio se explica a través de la densidad electrónica aportada por los tiolatos sumamente básicos que utilizan. Los autores sugieren que la contribución π a esta donación electrónica puede ser importante.
- En los compuestos de Torrens, los tiolatos utilizados son poco básicos.
- Koch y colaboradores han encontrado que el fragmento ecuatorial $[M(SR)_3]$ es especialmente estable siendo, por ejemplo, más fácil la sustitución del tiolato axial que la de los ecuatoriales.
- El grupo de Torrens ha logrado sustituir un tiolato ecuatorial por otro ligeramente más básico.

En un intento por dar una explicación a estos hechos, se preparó la serie $[Os(SC_6F_4H-4)_4(P(p-XPh)_3)]$ -donde $X = CF_3, Cl, F, H, Me,$

MeO-, con el propósito de estudiar el efecto electrónico del sustituyente *para* sobre la estructura de los complejos.

Para ello se investigó la relación entre la capacidad donadora χ de las fosfinas y algunos parámetros electrónicos como son:

- constante de Taft, σ , de los sustituyentes
- energía de ionización, I , de las fosfinas
- energías del HOMO, ϵ_H , y del LUMO, ϵ_L , de las fosfinas
- potenciales de media onda, $E_{1/2}$, de los complejos
- desplazamientos químicos, δ , en RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P , de los complejos.

Los valores de σ y de I fueron tomados de la bibliografía. Los valores de ϵ_H y ϵ_L fueron determinados mediante un cálculo teórico tipo MNDO. $E_{1/2}$ y δ se obtuvieron en forma experimental. Además se realizó un estudio teórico de los orbitales frontera de la especie modelo $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$ con un cálculo tipo *Extended Hückel*.

PREFACE

Compounds from $[M(SR)_4L]$ family, where $M = Ru, Os$ and $R =$ organic radical, show a very unusual structure:

- Five ligands around $Os(IV)$ in a fourteen electrons trigonal bipyramid structure.

Very few examples with these features are known: those prepared by Koch¹ *et al.* and those prepared by Torrens² *et al.* Most important information about this family is following:

- Low coordination number is explained by the presence of bulky ligands.
- In Koch's compounds, high oxidation state is stabilized by electronic density from very basic thiolates. Authors suggest that π contribution could be important.
- In Torrens' compounds, thiolates are not so basic.
- Koch *et al.* have found that $[M(SR)_3]$ equatorial fragment is specially stable being axial thiolate substitution easier than equatorial one.
- Torrens' group has achieved substitution of an equatorial thiolate by another more basic.

Trying to explain these facts, $[Os(SC_6F_4H-4)_4(P(p-XPh)_3)]$ series has been prepared -with $X = CF_3, Cl, F, H, Me, MeO-$. With this series, a study about the electronic effect from *para* substituent on complex structure can be performed.

Relation between Tolman's electronic parameter χ and some other electronic parameters such as:

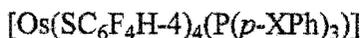
- Taft constant, σ , of the substituents
- ionization energy, I, of the phosphines
- HOMO, ϵ_H and LUMO, ϵ_L , energies of the phosphines
- half wave potentials, $E_{1/2}$, of the complexes
- NMR ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P , chemical shifts, δ , of the complexes

has been investigated.

σ and I values were taken from the literature. ϵ_H y ϵ_L values were determined from a MNDO theoretical calculation. $E_{1/2}$ y δ were experimentally determined. In addition, an *Extended Hückel* calculation of the $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$'s frontier orbitals was performed.

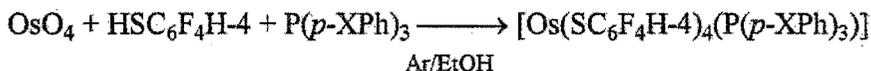
I. OBJETIVOS

1. Preparar la siguiente serie de nuevos compuestos:



X = CF ₃	<u>1</u>
X = Cl	<u>2</u>
X = F	<u>3</u>
X = H ³	<u>4</u>
X = Me	<u>5</u>
X = OMe	<u>6</u>

mediante la ruta de reacción que se muestra a continuación:



2. Estudiar el efecto electrónico del sustituyente en posición *para* sobre el fragmento Os(SC₆F₄H-4)₄.
3. Estudiar la interacción orbital alrededor del centro metálico.
4. Proponer una explicación acerca de la estructura poco común de la familia [M(SR)₄L].

II. ANTECEDENTES

• Compuestos pentacoordinados de Os(IV)

La química del osmio ha sido revisada con anterioridad^{4,5}. En general, del mismo modo que los demás metales del grupo del platino, el osmio muestra poca versatilidad respecto al número de coordinación. Por mucho, la geometría encontrada con mayor frecuencia, entre sus compuestos, es la octaédrica. Por el contrario, los compuestos pentacoordinados, son relativamente escasos. Algunos ejemplos recientes de pentacoordinación involucran complejos *oxo* de Os(VI)⁶ y compuestos poco usuales como el anión $[\text{Os}_2\text{X}_8]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) donde 2 unidades OsCl_4 se encuentran unidas a través de un enlace Os-Os⁷.

En general, el número de ejemplos de compuestos de osmio pentacoordinados es mayor para bajos estados de oxidación que para altos⁴. Específicamente, se ha encontrado que la pentacoordinación, para el estado de oxidación (IV), es sumamente rara. De hecho, no se conocían ejemplos de compuestos pentacoordinados de Os(IV) hasta 1983 cuando Koch y Millar^{1a} prepararon los primeros. De entonces a la fecha, se han preparado algunos más^{1,2}, todos ellos en presencia de varios tiolatos como ligantes. En la tabla 2.1, se muestran dichos compuestos junto con la referencia que les corresponde.

Todos estos compuestos son poco usuales, no sólo por la extraña combinación *número de coordinación 5 - estado de oxidación IV*, sino también por la deficiencia electrónica que presentan, dado que se trata de complejos de 14 electrones. Llama la atención que la estabilización de estos compuestos se logre mediante la participación de 2 tipos de tiolatos muy diferentes: los impedidos estéricamente (*Sterically Hindered Thiolate Ligands, SHT*)⁸ usados por el grupo de Koch¹ y los arilfluorados utilizados por el grupo de Torrens².

Tabla 2.1. Compuestos de Os(IV) pentacoordinados conocidos.

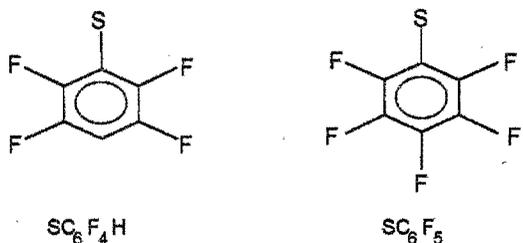
Compuesto	Tiolato	Referencia
[Os(SR) ₄ (MeCN)]	TEMT ^a	1a
"	TIPT ^b	1a
[Os(SR) ₄ (CO)]	TEMT	1b
"	TIPT	1b
[OsCl(SR) ₃ (MeCN)]	TEMT	1c
"	TIPT	1c
[Os(SR) ₃ (MeCN) ₂] ⁺	TEMT	1d
"	TIPT	1d
[OsCl(SR) ₃ (PMe ₂ Ph)]	SC ₆ F ₅	2a
"	SC ₆ F ₄ H-4	2a
[Os(SR) ₄ (PMe ₂ Ph)]	SC ₆ F ₅	2b
"	SC ₆ F ₄ H-4	2b
[OsCl(SR) ₂ (SR')(PMe ₂ Ph)]	SC ₆ F ₅ , SC ₆ H ₄ F-3	2b
"	SC ₆ F ₅ , SC ₆ H ₄ CF ₃ -3	2b
[Os(SR) ₄ (PPh ₃)]	SC ₆ F ₅	2b
"	SC ₆ F ₄ H-4	2b
"	SC ₆ H ₄ F-4	2b
"	SC ₆ H ₅	2b

a) 2,3,5,6-tetrametiltiofenolato

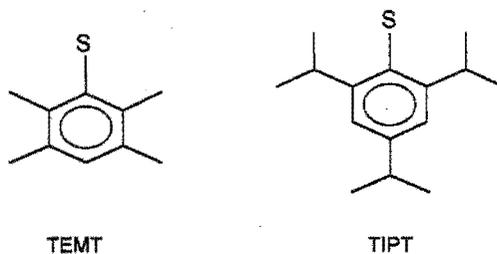
b) 2,4,6-triisopropiltiofenolato

Los primeros son ligantes extraordinariamente voluminosos con propiedades nucleofílicas, básicas y reductoras como las de cualquier otro tiolato. Debido a su gran impedimento estérico muestran una química de coordinación muy diferente a la de los tiolatos poco voluminosos, dando lugar, por ejemplo, a complejos en estados de oxidación⁷ y geometrías⁹ poco comunes.

En cambio, los segundos son tan sólo moderadamente voluminosos y mucho menos básicos ya que su electronegatividad grupal es cercana a la electronegatividad del cloro¹⁰. Sin embargo, también han mostrado una especial habilidad para estabilizar complejos de los metales nobles¹¹. En la figura 2.1, se muestran ejemplos de ambos tipos de ligantes.



Torrens *et al*



Koch *et al*

Figura 2.1. Tiolatos utilizados por Torrens y por Koch.

La rareza estructural que exhiben estos compuestos es explicable, al menos para los compuestos sintetizados por Koch *et al.* Por ejemplo, el bajo número de coordinación se explica en función del volumen de los tiolatos presentes. Es tal la demanda estérica de este tipo de tiolatos que, evidentemente, resulta imposible acomodar más de 5 ligantes alrededor del osmio.

Así mismo, se puede considerar que la capacidad de donación electrónica de estos tiolatos es un argumento suficiente para explicar la estabilización del alto estado de oxidación del metal. Un caso particular donde se aprecia claramente el papel que juega la transferencia electrónica desde los tiolatos hasta el metal, son los compuestos $[\text{Os}(\text{SR})_4(\text{CO})]^{1b}$ en los cuales se tiene un insólito enlace de CO a un metal en un alto estado de oxidación.

Se ha propuesto la existencia de una donación significativa de tipo π desde los ligantes azufrados hacia el metal que sirve para estabilizar la acidez π del ligante carbonilo.

La frecuencia de vibración de estiramiento de carbonilo es un buen sensor de la basicidad π del centro metálico. Una disminución de ν_{CO} corresponde a un incremento en la basicidad π efectiva del metal. Observando este parámetro, Koch y sus colaboradores encontraron las siguientes tendencias de basicidad π :

- $\text{Ru} > \text{Os}$
- $\text{M}(\text{SR})_4\text{L} > \text{M}(\text{SeR})_4\text{L}$
- $\text{M}(\text{TEMT})_4\text{L} > \text{M}(\text{TIPT})_4\text{L}$

Llama la atención que, en estos trabajos, la basicidad del osmio y del rutenio resulta opuesta al conocido comportamiento de los metales de un mismo grupo, donde el elemento más pesado muestra una mayor tendencia hacia la adición oxidativa¹².

Además, este grupo de investigadores realizó un estudio electroquímico sobre los sistemas que prepararon, $M(SR)_4L$. En la tabla 2.2 se muestran los resultados que obtuvieron. Se puede observar que cambiar el tiolato o el metal provoca cambios muy pequeños en el potencial redox del centro metálico. En cambio, la naturaleza del ligante axial, L, tiene un marcado efecto sobre el potencial de reducción $[M(SR)_4L]^{0/-}$. El corrimiento del potencial de reducción a valores más positivos es atribuido, por los autores, a un incremento en la capacidad de aceptación π del ligante L.

Tabla 2.2. Potencial de media onda, $E_{1/2}$, para $M^{IV/III}$.

Compuesto	$E_{1/2}$ (V)
$[Ru(TEMT)_4(CO)]$	-0.28
$[Ru(TEMT)_4(Me_3CNC)]$	-0.64
$[Ru(TEMT)_4(MeCN)]$	-0.85
$[Ru(TIPT)_4(MeCN)]$	-0.89
$[Os(TEMT)_4(MeCN)]$	-1.09
$[Os(TIPT)_4(MeCN)]$	-1.09
$[Ru(TEMT)_3(MeCN)_2]^+$	-0.30
$[Ru(TIPT)_3(MeCN)_2]^+$	-0.23
$[Os(TEMT)_3(MeCN)_2]^+$	-0.62

Para explicar la estabilización del alto estado de oxidación en estos compuestos, Koch *et al.* proponen un esquema donde los tiolatos en posición ecuatorial, además de la obligada donación electrónica vía σ , son capaces de donar densidad electrónica al centro metálico a través

de una interacción de tipo π . Como apoyo a esta propuesta, señalan las siguientes evidencias:

- En todos las estructuras conocidas, la distancia promedio M-S_{ec} es más corta que la M-S_{ax} (sin embargo, este hecho no requiere acudir al esquema de la donación π para poder ser explicado^{2b}).
- Un estudio de RMN a temperatura variable revela una alta barrera rotacional en el enlace M-S_{ec}.
- En estos compuestos, el tiolato axial puede ser sustituido en forma selectiva respecto a los tiolatos en las posiciones ecuatoriales. Es decir, el fragmento [M(SR_{ec})₃]^{1c} es especialmente estable y tiende a mantener su integridad.

Sin embargo, resulta difícil extender estos argumentos a los complejos con tiolatos arilfluorados. Si bien la insaturación en el número de coordinación de estos compuestos se puede explicar con el mismo razonamiento -cuatro ariltiolatos y una trifenilfosfina ocupan mucho espacio-, la estabilización del alto estado de oxidación requiere, en principio, otro esquema para explicarlo.

Llama la atención, por ejemplo, que en la serie [Os(SR)₄(PPh₃)] al variar la electronegatividad del grupo SR (disminuyendo paulatinamente el número de flúores en el anillo) desde SC₆F₅ hasta SC₆H₅, el rendimiento en la reacción de síntesis disminuye drásticamente^{2b}. Es decir, son más fáciles de preparar los compuestos en los que los tiolatos son peores donadores. Además al intentar la metátesis del cloruro axial en el compuesto [OsCl(SR)₃(PMe₂Ph)], haciéndolo reaccionar con Pb(SC₆H₄X-3)₂ (X = F, CF₃) lo que realmente se obtuvo fue ... ¡la sustitución de uno de los grupos SR ecuatoriales!

Es poco probable que este comportamiento sea consecuencia exclusiva del impedimento estérico que generan los ligantes ecuatoriales sobre el cloruro, toda vez que el SC₆F₅ y el SC₆F₄H-4 sí son capaces de sustituir al cloruro apical para dar paso a la obtención de [Os(SR)₄(PMe₂Ph)]^{2a}.

Aparentemente, pues, la estabilización de los compuestos de osmio (IV) con tiolatos arilfluorados implica un sutil equilibrio entre los efectos estérico y electrónico de los ligantes. El papel que juega el tamaño de los ligantes en estos compuestos; está más o menos bien comprendido ya que está de acuerdo con lo esperado. En cambio, el comportamiento contradictorio de los efectos electrónicos, en los compuestos preparados por los grupos de Koch y Torrens, es una señal de la escasa comprensión que tenemos de ellos en este tipo de sistemas. Por esta razón, sería interesante el estudio de los efectos electrónicos para estos compuestos de estructura poco común.

El trabajo que se presenta en esta tesis va en esta dirección. Consiste en la preparación de una serie de compuestos análogos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(p\text{-XPh})_3)]$ donde $\text{P}(p\text{-XPh})_3$ son trifenilfosfinas *para*-sustituídas. Estas fosfinas son isoestéricas, es decir tienen el mismo tamaño, dado que el sustituyente X en la posición *para* no modifica su ángulo de cono (*vide infra*). En cambio, sus propiedades electrónicas se pueden hacer variar en un amplio espectro según el grupo sustituyente atraiga o done densidad electrónica al anillo aromático. De este modo, se tiene una serie cuyas propiedades estéricas son constantes pero no sus propiedades electrónicas. En estas circunstancias se pueden estudiar los efectos electrónicos de estas fosfinas sobre los complejos preparados.

• Análisis Cuantitativo de los Efectos de los Ligantes (QALE)

Es sabido, desde hace mucho tiempo, que cambiar los sustituyentes sobre los ligantes de fósforo puede causar cambios notables en el comportamiento de los ligantes libres y de sus complejos metálicos. Por lo tanto, los efectos de los ligantes han sido utilizados por casi 30 años para sondear los mecanismos de las reacciones organometálicas, principalmente. Sin embargo, una inspección de la literatura indica

que los efectos de los ligantes han sido utilizados en su mayor parte tan sólo en forma cualitativa¹³. En principio, una cuantificación de dichos efectos sería de gran utilidad para la elucidación de mecanismos de reacción y, además, en la predicción y control de la reactividad, la estereoquímica y la regioselectividad, tanto de los procesos catalíticos como estequiométricos que involucren fosfinas libres, complejos con fosfinas y otros ligantes similares.

Entre las relaciones cuantitativas más importantes están las llamadas relaciones lineales de energía libre (*Linear Free Energy Relationships, LFER*)¹⁴, en las que, como es sabido, se establece una relación lineal entre la diferencia de energía libre (para sistemas en equilibrio), o la barrera de energía libre (para sistemas en transformación), y una o varias propiedades que varían sistemáticamente a través de una serie de equilibrios o reacciones.

Una aplicación peculiar de LFER es el mapa electrónico y estérico propuesto por Tolman¹⁵. Él propone que un cierto parámetro observable Z de un complejo metálico puede ser expresado en términos de parámetros electrónicos (E) y estéricos (S) asignados a los ligantes involucrados. Este parámetro Z puede ser el logaritmo de una constante de velocidad, una frecuencia de IR, una constante de acoplamiento, un desplazamiento químico, un potencial electroquímico, etcétera.

Se considera entonces que $Z = Z(E,S)$ y, por lo tanto, se puede realizar una gráfica en tres dimensiones donde Z sea la variable dependiente y los parámetros E y S sean las variables independientes. Esta gráfica representa lo que Tolman denomina un *mapa electrónico y estérico* cuyo resultado es una superficie, en tres dimensiones, como la de la figura 2.2. Si la superficie es plana, entonces, puede ser representada por:

$$Z = aE + bS + c \quad (1)$$

donde a y b son una medida de la sensibilidad de Z a las variaciones electrónicas y estéricas del ligante. La constante c representa una contribución intrínseca del complejo, que es independiente de las propiedades estereo-electrónicas de los ligantes.

Además, los porcentajes de carácter electrónico y estérico pueden ser evaluados según las ecuaciones (2) y (3):

$$\% \text{ carácter electrónico} = 100 [a/(a + b)] \quad (2)$$

$$\% \text{ carácter estérico} = 100 [b/(a + b)] \quad (3)$$

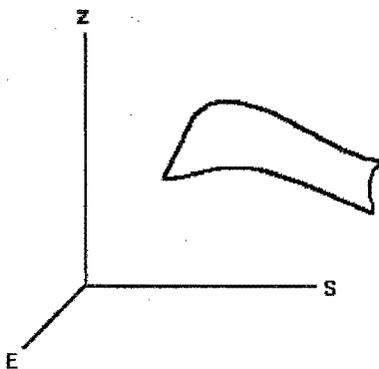


Figura 2.2. La función $Z = Z(E, S)$ genera una superficie en 3 dimensiones.

Tolman diseñó un sencillo aparato, *la caja electrónica y estérica*, para visualizar estas superficies¹⁵. Sin embargo, también se ha utilizado, como método alternativo, el análisis de regresión múltiple con el fin de obtener la mejor superficie plana de ajuste sobre la superficie tridimensional generada al graficar Z vs. E, S ¹⁶.

La premisa de que ciertas propiedades termodinámicas, cinéticas y estructurales de un complejo y sus reacciones pueden ser expresadas

en términos de parámetros electrónicos y estéricos, asignados a los ligantes involucrados, ha sido retomada principalmente por el grupo de Giering¹⁷ y, en menor medida, por el grupo de Poë¹⁸.

Giering *et al.* han desarrollado un método analítico para evaluar cuantitativamente dichos efectos estereo-electrónicos, al cual han denominado Análisis Cuantitativo de los Efectos de los Ligantes (*Quantitative Analysis of Ligand Effects, QALE*).

QALE ha sido aplicado por diversos grupos¹⁹ a un número considerable de problemas químicos. Para ligantes de fósforo (III), los parámetros E y S que más comúnmente se han utilizado son los propuestos por el propio Tolman¹⁵: χ y θ . Debido a la importancia de estos parámetros, se va a dedicar una parte de este capítulo a describir en qué consisten y, posteriormente, se abordará lo concerniente a las principales características y aportaciones de QALE.

• El parámetro electrónico χ

El parámetro electrónico χ ²⁰ es el número de onda de la banda A₁ de estiramiento de los grupos CO en la serie Ni(CO)₃L referidos al valor obtenido para L = P(*t*-Bu)₃, o sea:

$$\chi = \nu_{\text{CO}} (\text{A}_1 \text{ de Ni(CO)}_3\text{L}) - \nu_{\text{CO}} (\text{A}_1 \text{ de Ni(CO)}_3\text{P}(\textit{t}\text{-Bu})_3) \quad (4)$$

Aunque también otros parámetros (σ ²¹, σ^* ²², σ_K ²³, pK_a ²⁴, $E_{1/2}$ ²⁵, δ ²⁶) han sido utilizados como medida electrónica, el parámetro χ se prefiere tanto por su especificidad respecto a los compuestos de fósforo (III) como por el hecho de tratarse de una medida libre de influencia estérica.

Los parámetros, σ y σ^* , son medidas basadas en la transmisión de efectos inductivos a través de carbono. No es de extrañar que los sustituyentes se comporten un poco diferente cuando estén unidos a fósforo^{20a}. El parámetro χ se determina en complejos tetraédricos

donde prácticamente no hay impedimento estérico. Intuitivamente es razonable pensar que de existir algún tipo de dependencia estérica debería de ser muy pequeña^{20a}. El remplazo sucesivo de hidrógenos por metilos disminuye el valor de χ de manera casi constante en 0.9 cm^{-1} por cada sustitución desde metilo hasta *t*-butilo. El comportamiento de χ al hacer sustituciones sucesivas, aún para el caso de la muy voluminosa *t*-butilfosfina indica que los efectos estéricos son despreciables en la determinación de las frecuencias de estiramiento de carbonilo^{20a}.

Otra evidencia^{20a} que apoya esta idea es la observación de que los valores de χ son muy similares para la *p*-tolilfosfina y la *o*-tolilfosfina no obstante que el ángulo de cono de ambos ligantes difiere en 49° .

Finalmente, Giering *et al*^{17c} han encontrado una evidencia más sólida para la afirmación de que χ carece de influencias estéricas. Ellos analizan las primeras energías de ionización I, determinadas en fase gaseosa por espectroscopía fotoelectrónica, para 21 fosfinas cuyos datos han sido publicados previamente²⁷ puesto que se ha argumentado que I es una medida de la habilidad donadora intrínseca de la fosfina²⁸. Como resultado de su análisis, ellos encuentran una correlación estadísticamente muy alta entre I y χ tanto para las alquilfosfinas PR_3 (de diferentes tamaños) como para las isoestéricas $\text{P}(p\text{-XPh})_3$. Curiosamente, ambos conjuntos de fosfinas caen en líneas paralelas, sugiriendo por tanto que no hay efecto estérico en el parámetro χ .

Por otro lado, no hay una relación simple colectiva entre I, χ y θ para las dos familias de fosfinas. En cambio, si encontraron una excelente correlación para el conjunto completo de 21 fosfinas utilizando χ , θ y un tercer parámetro llamado efecto arilo, E_{ar} (*vide infra*). En la ecuación de correlación obtenida, el coeficiente que multiplica a θ no es estadísticamente diferente de cero.

Hay 2 explicaciones razonables para la ausencia de contribución estérica en la correlación de I con χ , θ y E_{ar} . La primera sería que ambos, I y χ tuvieran componentes estéricas similares. La segunda sería, simplemente, que ni I ni χ tuvieran efectos estéricos en lo absoluto. La primera es poco probable, dado que ambas propiedades tienen orígenes diferentes e involucran distintos compuestos ($Ni(CO)_3PR_3$ vs. PR_3). En cambio, la segunda parece ser más razonable. Por lo tanto con base en:

- el método para determinar χ .
- el hecho de que χ es aditiva.
- la observación de que los valores de χ son muy similares para la tris-*p*-tolilfosfina y para la tri-*o*-tolilfosfina.
- los resultados del análisis de regresión de las energías de ionización.

se considera que χ está libre de influencias estéricas.

• El ángulo de cono, θ

El ángulo de cono, θ^{29} , para ligantes simétricos (los mismos tres sustituyentes orgánicos), es el ángulo apical de un cono cilíndrico, cuyo origen se encuentra a 2.28 Å del átomo de fósforo, y cuyos lados tocan tangencialmente las superficies de Van der Waals de los átomos más exteriores de los sustituyentes (figura 2.3).

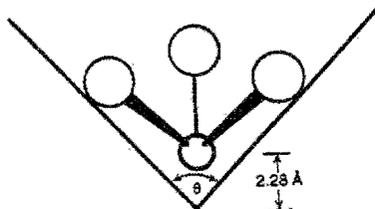


Figura 2.3. Definición de ángulo de cono

Tolman construyó modelos de un gran número de fosfinas y determinó sus ángulos de cono utilizando un sencillo aparato diseñado por él mismo. En casos donde pueden haber diversas conformaciones de los grupos unidos al fósforo, los grupos fueron doblados hasta dar el ángulo de cono más pequeño posible sin perder la simetría local C_3 .

En los casos en que θ es difícil de medir con modelos (p. ej. PCy_3), los valores fueron estimados empleando las constantes de disociación, K_d , para la reacción: $NiL_4 \longrightarrow NiL_3 + L$.

Para fosfinas asimétricas $PR'R_2$ y $PRR'R''$, Tolman sugirió que un ángulo efectivo puede obtenerse usando los medios ángulos $\theta_{1/2}$, ilustrados en la figura 2.4. El ángulo efectivo es, entonces, dos veces el promedio de los medios ángulos máximos $\theta_{1/2}$ como se observa en la ecuación (5).

$$\Theta = 2/3(\sum_{i=1}^3 \theta_{1/2}) \quad (5)$$

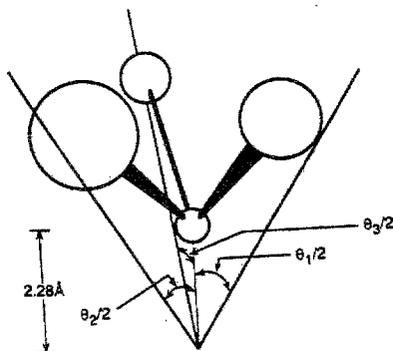


Figura 2.4. Método para medir θ en fosfinas asimétricas.

El modelo de ángulo de cono utilizado por Tolman tiene la ventaja de ser relativamente simple y de aplicación muy general. Sin embargo, este enfoque tiene ciertas limitaciones, algunas de las cuales han sido señaladas por el propio Tolman:

1. Los modelos atómicos empleados son rígidos y forman siempre arreglos tetraédricos regulares alrededor de los átomos de carbono y fósforo. En cambio, las moléculas reales, cuando hay una gran aglomeración de ligantes o sustituyentes, admiten pequeñas distorsiones angulares de baja energía.
2. Cuando hay varias posibles conformaciones la escogida por Tolman (*vide supra*) puede ser una pobre aproximación a la encontrada en el ligante libre o en el complejo metálico.
3. La superficie de Van der Waals formada por los átomos más externos de los sustituyentes sobre el fósforo es irregular. Los sustituyentes unidos a un mismo centro metálico pueden, algunas veces, acomodarse de tal modo que permiten un empacamiento más cerrado de lo que se esperaría con base en los valores del ángulo de cono.
4. Cuando los sustituyentes sobre el fósforo son diferentes, los valores de ángulo efectivo no reflejan adecuadamente las propiedades del ligante, particularmente cuando los sustituyentes difieren en gran medida.
5. No ha sido fácil extender el concepto de ángulo de cono a ligantes del tipo de sulfuros, olefinas y otros grupos orgánicos aunque sí se ha podido extender a las aminas³⁰.

A partir del novedoso enfoque publicado por Tolman, se han propuesto diversas modificaciones y extensiones al concepto de ángulo de cono en un intento por superar las limitaciones del método original. Una revisión completa de estos trabajos ha sido publicada recientemente por Brown y Lee³¹.

• QALE

El método de análisis QALE, más que una idea surgida de pronto, ha sido la evolución del esfuerzo de varios grupos por cuantificar los efectos de los ligantes. Tolman¹⁵, por ejemplo, mostró que el tamaño de los ligantes de fósforo (III) juega un papel central en la química de sus complejos. Schenkluhn³² y colaboradores llevaron el concepto de ángulo de cono un poco más lejos al estudiar distribuciones de productos y calores de reacción mediante análisis de regresión lineal y no lineal en términos de θ y χ .

Un poco después, Kochi^{19j} mostró que las velocidades de algunas reacciones organometálicas podían ser separadas en una componente electrónica (pK_a) y una componente estérica (θ).

En la actualidad se piensa que los efectos estéricos aparecen a partir de un determinado valor de ángulo de cono (umbral estérico). La semilla de la idea del umbral estérico se puede encontrar en 2 artículos. Trogler y Marzilli³³ observaron que el desplazamiento químico del metilo (del metanol) en $(\text{MeOH})\text{Co}(\text{DMG})_2\text{L}$ correlaciona linealmente con el ángulo de cono. Sin embargo, el efecto estérico desaparece para ligantes con ángulo de cono menor que 118° , sugiriendo que hay un umbral estérico cerca de este valor. Cotton y Darensbourg³⁴ notaron que la estructura de $(\text{CO})_5\text{WPMe}_3$ no muestra signos de distorsión, mientras que $(\text{CO})_5\text{WP}(t\text{-Bu})_3$ se encuentra notoriamente distorsionado³⁵. Por lo tanto, debe haber un valor de θ entre los ángulos de cono de PMe_3 y $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ a partir del cual los efectos estéricos empiecen a operar.

El grupo de Giering¹⁷ simultáneamente con Poë¹⁸ *et al.* se percataron de que los umbrales estéricos son particularmente evidentes en los datos cinéticos para reacciones de sustitución dependientes del ligante entrante (PR_3). El análisis de estos datos cinéticos, que conduce a la observación de los umbrales estéricos, está basado en la premisa, ya antes señalada por Kochi^{19j}, de que la energía de activación ($\log k$) se

puede dividirse en un factor electrónico ($\log k_{el}$), un factor estérico ($\log k_{es}$) y un factor intrínseco (c , independiente de las propiedades estereo-electrónicas del ligante) según la ecuación (6).

$$\log k = \log k_{el} + \log k_{es} + c \quad (6)$$

La construcción de los perfiles electrónico y estérico permiten la separación de ambos efectos. Un perfil electrónico es una gráfica de $\log k$ para una serie de ligantes isoestéricos (generalmente $P(p-XPh)_3$) contra una medida de la capacidad de donación σ (comúnmente pK_a) de los ligantes de fósforo (III).

El factor $\log k_{es}$ es la diferencia (para el mismo valor de pK_a) entre los valores de $\log k$ para el resto de los ligantes de fósforo (III) y el perfil electrónico (figura 2.5). El perfil estérico se genera graficando $\log k_{es}$ versus el ángulo de cono del ligante.

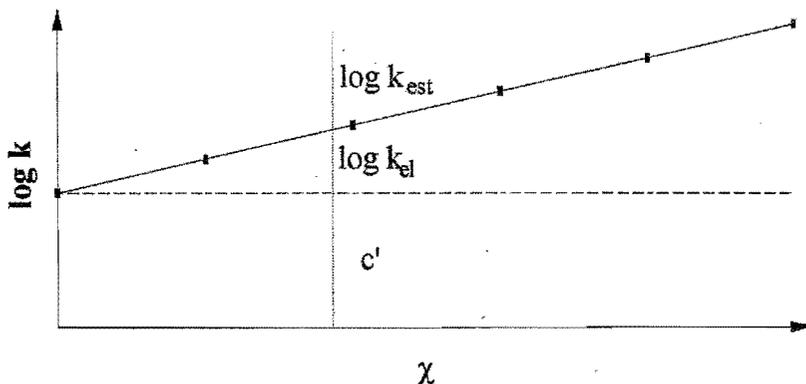


Figura 2.5. Perfil electrónico: $\log k$ vs. χ para fosfinas muy pequeñas o isoestéricas.

Estos perfiles estéricos muestran, para ligantes pequeños, regiones donde no se manifiestan efectos estéricos seguidas, para ligantes más grandes, de umbrales estéricos a partir de los cuales la velocidad de

reacción ($\log k_{\text{est}}$) disminuye linealmente como una función de θ (figura 2.6). Giering *et al.* han sugerido que el umbral estérico (θ_u) es una medida de la congestión alrededor del metal en el estado de transición (figura 2.7) y que la pendiente (sensibilidad estérica) está relacionada con la flexibilidad del complejo activado.

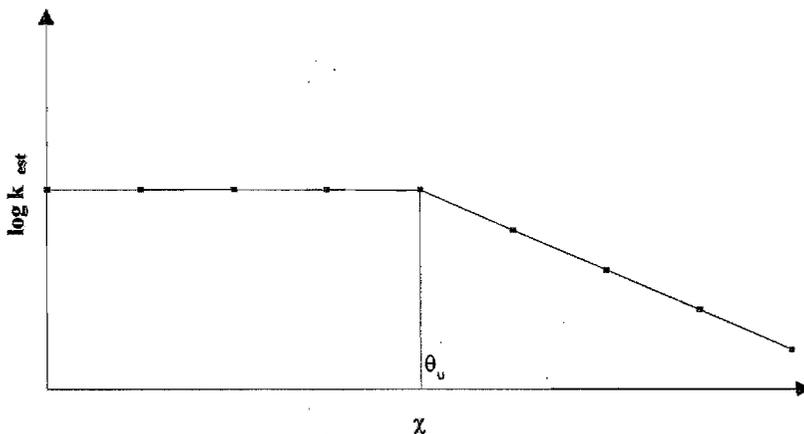


Figura 2.6. Perfil estérico: $\log k - \log k_{\text{el}}$ vs. θ .

Una pendiente grande indica que el complejo activado es rígido (pequeños cambios en el tamaño del ligante provocan cambios grandes en la energía de activación) y una pendiente pequeña indica que el complejo activado es más flexible.

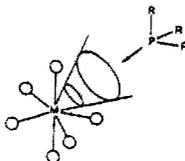


Figura 2.7. El umbral estérico, θ_u , es interpretado como una medida de la congestión alrededor del metal.

La aparente existencia de umbrales estéricos muy pronunciados condujeron a Giering y colaboradores a proponer que esas velocidades de reacción están relacionadas con los parámetros de Tolman θ y χ mediante la ecuación (7).

$$\log k = a\chi + b(\theta - \theta_u)\lambda + c \quad (7)$$

Los coeficientes a y b representan la sensibilidad electrónica y estérica respectivamente del estado de transición. Se incluye un nuevo parámetro, la función de encendido λ que vale cero cuando θ es menor que θ_u y 1 cuando θ es más grande que θ_u . De esta manera se toma en cuenta el carácter discontinuo del factor estérico en el que, primero, la cinética de la reacción sólo depende del factor electrónico para valores de θ menores que θ_u y, segundo, los efectos estéricos empiezan a operar arriba de dicho valor. La ecuación (7) ha sido aplicada satisfactoriamente a un enorme cuerpo de datos cinéticos para este tipo de reacciones de sustitución dependientes del ligante entrante. Curiosamente, en este tipo de reacciones todos los ligantes de fósforo (III) se comportan exclusivamente como donadores σ , incluyendo a aquéllos que normalmente son considerados como fuertes ácidos π , por ejemplo los fosfitos.

Este comportamiento ha llevado a Giering *et al*^{17h} a proponer un modelo para el enlace metal-fósforo. El modelo empieza a partir de la noción bien aceptada de que el enlace M-P puede ser descrito por dos componentes: una σ y otra π . En la figura 2.8, se muestran estas dos componentes por separado como dos curvas hipotéticas de energía potencial.

Por los resultados que obtienen en sus investigaciones, proponen que la componente π alcance un mínimo a una distancia más corta que la componente σ . El mínimo para el enlace σ aparece siempre a una distancia constante^{17h} (pero siempre más lejos que el mínimo π).

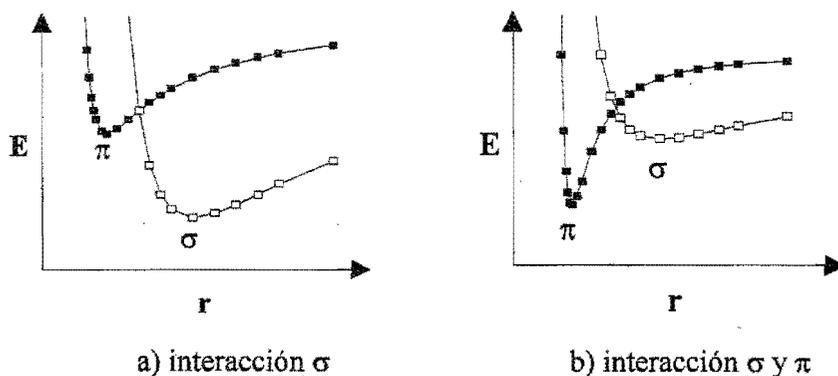


Figura 2.8. Curvas de energía potencial para las componentes σ y π del enlace M-P.

Su profundidad es probablemente una medida de la capacidad de donación σ del ligante. Dependiendo de la profundidad del mínimo π (una medida de la acidez π del ligante), se formará (fig. 2.8b) o no (fig. 2.8a) un doble enlace, es decir, habrá o no retrocoordinación.

Estas dos situaciones están representadas, en la figura 2.9, por la combinación de las dos componentes π y σ para dar la curva de energía potencial total para el enlace. Un enlace múltiple se forma solamente cuando la formación del enlace π proporciona una estabilización extra para compensar la desestabilización que acompaña al enlace π por disminuir la distancia internuclear. Si el mínimo del enlace múltiple es menos profundo que el mínimo σ , el ligante *brinca* al mínimo más externo. En consecuencia, en este modelo, un ligante unido por enlace múltiple al metal, puede ser desestabilizado estéricamente pero no al revés.

Con este modelo, se puede explicar por qué todos los ligantes de fósforo (III) se comportan solamente como donadores σ en los estados de transición de las reacciones de sustitución dependientes del ligante entrante.

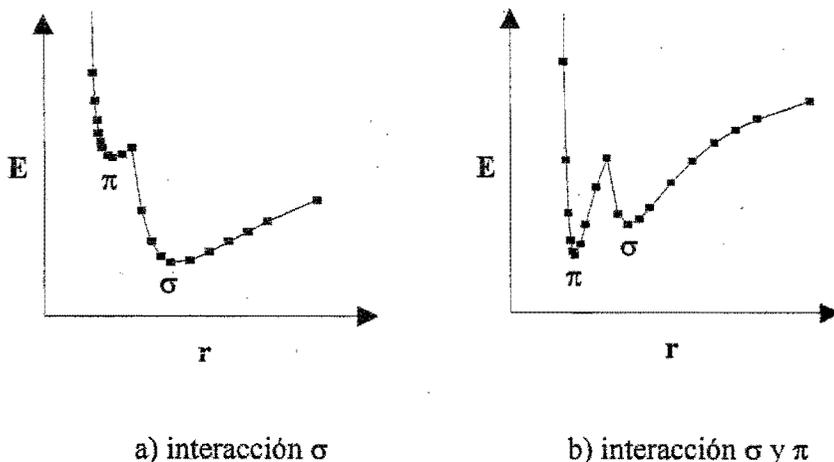


Figura 2.9. Curvas de energía total ($\sigma + \pi$) para la interacción M-P.

La explicación que proporciona este modelo sería que el enlace M-P en el estado de transición es demasiado largo y, por tanto, la interacción es exclusivamente σ .

La situación es más complicada, tanto electrónica como estéricamente, cuando los compuestos de fósforo (III) son ligantes espectadores¹⁷. En estas circunstancias, los ligantes están presentes en ambos estados, el basal y el de transición y, entonces, puede haber 2 umbrales estéricos: uno para cada estado. Así que las reacciones que involucran ligantes espectadores pueden presentar regiones sin efecto estérico, inhibición estérica y aceleración estérica dependiendo de la naturaleza de la reacción.

Hay algunos sistemas para los cuales, con este análisis, no se obtienen resultados satisfactorios^{17c}. Para superar este problema, el grupo de Giering ha propuesto la existencia de un efecto electrónico adicional asociado con las arilfosfinas. Este efecto ha sido llamado efecto arilo y ha sido cuantificado mediante el parámetro E_{ar} . La propuesta de un efecto electrónico adicional surge del estudio cinético en la adición de

moléculas pequeñas a $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})\text{L}_2$. Al determinar el perfil estérico de la reacción se observa que las familias de complejos con $\text{PR}_x\text{Ph}_{3-x}$ caen en líneas paralelas. La línea a la que pertenece cada conjunto de datos depende del número de fenilos unidos al fósforo. El desdoblamiento del perfil estérico en estas líneas paralelas indica que los grupos fenilo ejercen un efecto electrónico adicional al descrito por χ . El mismo patrón se observa al graficar el perfil estérico de las constantes polares de Taft $\Sigma\sigma^*$. Éste se construye graficando primeramente $\Sigma\sigma^*$ versus χ para $\text{P}(p\text{-XPh})_3$ (figura 2.10) y calculando las desviaciones de los demás compuestos respecto de la línea resultante. Al graficar estas desviaciones versus θ (figura 2.11) se puede apreciar que el resto de los compuestos caen en tres líneas paralelas y que las fosfinas isoestéricas $\text{P}(p\text{-XPh})_3$ forman una línea vertical.

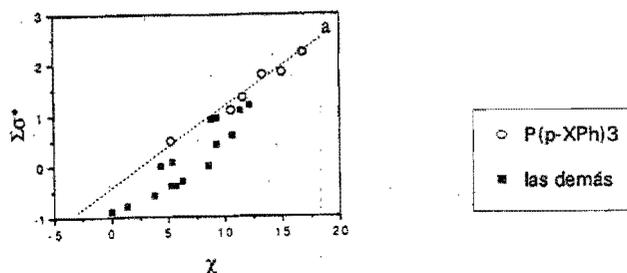


Figura 2.10. Perfil electrónico de la constante polar de Taft, $\Sigma\sigma^*$.

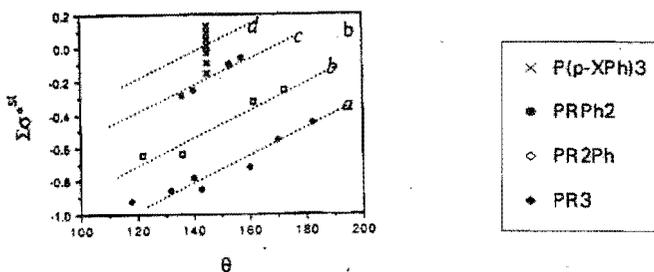


Figura 2.11. Perfil estérico de la constante polar de Taft, $\Sigma\sigma^*$.

Claramente, el número de arilos unidos al fósforo afecta su capacidad donadora en una forma aditiva. Las cuatro familias de compuestos difieren entre sí por el número de de grupos arilo unidos al fósforo.

El espaciamiento entre las líneas c (2 fenilos) y a (sin fenilos) es aproximadamente del doble que el espaciamiento entre las líneas b (un fenilo) y a . Por lo tanto, Giering et al definieron E_{ar} como 0 para las trialquilfosfinas (línea a), 1 para las fosfinas con un sólo fenilo y 2 para las que contienen 2 fenilos. El valor de E_{ar} para PAR_3 se determinó como aquel que maximiza r^2 para todo el conjunto de acuerdo con la ecuación (8), con $\theta_u = 0$, resultando igual a 2.7.

$$\log k = \alpha\chi + b(\theta - \theta_u)\lambda + cE_{ar} + d \quad (8)$$

Con este resultado, Giering y colaboradores abordan varios sistemas que no correlacionan con χ y θ solos, pero que sí lo hacen en términos de χ , θ y E_{ar} . A continuación se muestran, a manera de resumen, los logros más importantes de QALE:

1. Explica la energía de activación en términos de un factor electrónico y otro estérico.
2. Utiliza los conceptos de perfil electrónico y perfil estérico para separar y cuantificar los factores electrónico y estérico.
3. Propone la existencia de umbrales estéricos, a partir de los cuales, los efectos estéricos empiezan a operar.
4. Establece una relación entre $\log k$ y los parámetros χ y θ .
5. Clasifica los ligantes de fósforo (III) en 2 grandes clases: los que únicamente muestran propiedades σ llamados *donadores σ* y los que además exhiben propiedades π , denominados *donadores σ /aceptadores π* .

6. Propone un modelo de enlace metal-fósforo para el comportamiento de los ligantes de fósforo (III) según la clasificación anterior.
7. Determina un efecto electrónico adicional, el efecto arilo E_{ar} , que toma en cuenta las diferencias de comportamiento de las fosfinas según el número de arilos unidos al fósforo.

Finalmente, antes de concluir esta sección, cabe aclarar que debido a la importancia de los ligantes de fósforo (III) en química organometálica y en catálisis, además del trabajo recientemente realizado por Giering y Poë, el problema de la evaluación de las propiedades estéreo-electrónicas ha sido atacado por un impresionante arsenal de técnicas, incluyendo IR³⁶, RMN³⁷, UV-vis³⁸, espectroscopía fotoelectrónica³⁹, espectroscopía Mössbauer⁴⁰, así como métodos teóricos⁴¹, electroquímicos⁴² y cristalografía de rayos X⁴³.

A través de esta enorme cantidad de investigaciones, se ha encontrado que algunos parámetros reflejan mejor los efectos electrónicos que otros. Especialmente exitosos son, por ejemplo, las vibraciones de carbonilo, ν de CO, los desplazamientos químicos, δ , los potenciales de media onda, $E_{1/2}$, y las energías de ionización (espectroscopía fotoelectrónica).

• **Datos electroquímicos para compuestos análogos de Os(IV)**

Dado que el objetivo principal de este trabajo es estudiar los efectos electrónicos sobre un sistema de osmio (IV) causados por el cambio del sustituyente *para* en la serie isoestérica de $P(p\text{-XPh})_3$, se requiere comparar un parámetro electrónico de las fosfinas (χ) y un parámetro electrónico del sistema a estudiar. En este trabajo, se determinaron, como parámetros electrónicos de los compuestos preparados, desplazamientos químicos (^1H , ^{13}C , ^{19}F) -que sirven para estudiar el efecto sobre los $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4-}$ y el potencial de media onda, $E_{1/2}$ -para investigar el efecto sobre el centro metálico-. En esta sección, se revisa brevemente la electroquímica de sistemas de Os(IV) similares a los estudiados aquí.

El estudio electroquímico de compuestos de osmio es un campo de investigación que ha experimentado un crecimiento notable en los últimos 15 años, tal y como se puede apreciar en la tabla 2.3.

De los diversos sistemas de osmio estudiados en los últimos años, además de los compuestos pentacoordinados ya mencionados en la tabla 2.2, W. Levason y colaboradores^{47d} han trabajado con sistemas también similares a los de este trabajo. Ellos utilizaron la voltametría cíclica para investigar las parejas $\text{Os}^{\text{IV}}\text{-Os}^{\text{III}}$ en los sistemas $[\text{OsX}_4\text{L}_2]/[\text{OsX}_4\text{L}_2]^-$ donde $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PPh}_3, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PEtPh}_2, \text{AsEt}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{SeMe}_2, \text{py}$ y $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. En la tabla 2.4 se muestran los valores de potencial formal (el promedio entre los potenciales de los picos catódico y anódico) determinados por Levason *et al.* Estos potenciales formales son consistentes con los valores de potencial de media onda, $E_{1/2}$, publicados previamente⁵⁶, para la oxidación de $[\text{OsX}_4(\text{PEt}_3)_2]$. Como se puede ver, los potenciales de estos compuestos se hacen más positivos conforme el ligante L es menos básico, por ejemplo, al sustituir etilos por fenilos; mientras que el cambio de Cl por Br parece tener poco efecto sobre los potenciales.

Tabla 2.3. Número de publicaciones sobre la electroquímica de compuestos de osmio en los últimos 15 años.

Año	# de artículos	Referencia
1994	4	44
1993	8	45
1992	9	46
1991	7	47
1990	5	48
1989	0	-
1988	3	49
1987	2	50
1986	0	-
1985	2	51
1984	1	52
1983	2	53
1982	1	54
1981	2	55
1980	0	-

Tabla 2.4. Potenciales formales (en V) para $[\text{OsX}_4\text{L}_2]/[\text{OsX}_4\text{L}_2]^-$

L	X = Cl	X = Br
PEt_3	0.33	0.37
PEt_2Ph	0.36	
PEtPh_2	0.43	
PPh_3	0.47	0.49
AsEt_3	0.27	0.33
AsPh_3	0.48	0.54
SbPh_3	0.51	0.56
py	0.47	0.52
SeMe_2	0.48	0.50

El mismo grupo de investigadores^{47e}, ha determinado los potenciales formales para la oxidación $mer-[OsX_3L_3]/[OsX_3L_3]^+$. En la tabla 2.5, se muestran los valores correspondientes con el propósito de poder compararlos con los resultados de este trabajo.

Tabla 2.5. Potenciales formales para los complejos $mer-[OsX_3L_3]/[OsX_3L_3]^+$.

L	X = Cl	X = Br
PMe ₃	0.99	1.03
PEt ₃	0.91	0.92
PMe ₂ Ph	1.07	
PEt ₂ Ph	1.01	
PEtPh ₂	0.99	0.95
AsEt ₃	0.86	0.88
SbPh ₃	1.16	1.10
py	0.98	1.05

• **Constante de Hammett, σ .**

La constante de Hammett^{21a}, σ , se considera una buena medida de la capacidad de un grupo X de meter o sacar densidad electrónica. Los valores de σ fueron definidos por Hammett a partir de las constantes de ionización de los ácidos benzoicos, de la siguiente manera:

$$\sigma_X = \log K_X - \log K_H \quad (9)$$

donde K_H es la constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25 °C y K la correspondiente constante para un ácido benzoico *meta* o *para* sustituido. Evidentemente para cada sustituyente X se pueden tener 2 constantes, σ_m para la posición *meta* y σ_p para la *para*.

La ecuación de Hammett, y sus diversas variantes, ha sido uno de los medios más ampliamente utilizados en el estudio e interpretación de las reacciones orgánicas y de sus mecanismos. Aunque el método de Hammett ha sido criticado debido a su naturaleza empírica, resulta asombroso que las constantes σ , obtenidas simplemente a partir de la ionización de ácidos orgánicos en solución, sean capaces de predecir exitosamente, con mucha frecuencia, las constantes de velocidad y de equilibrio para una gran variedad de familias de reacciones en solución. Prácticamente no hay reacción orgánica que no haya sido tratada alguna vez con la ecuación de Hammett.

El éxito de Hammett en el tratamiento del efecto electrónico de los sustituyentes sobre la cinética y la termodinámica de las reacciones orgánicas, condujo a Taft a aplicar los mismos principios a los efectos estéricos, inductivos y de resonancia⁵⁷. Más recientemente, los coeficientes de partición octanol/agua se han utilizado para racionalizar los efectos hidrofóbicos de los compuestos orgánicos al interactuar con sistemas biológicos. El uso de este parámetro hidrofóbico, combinado con parámetros electrónicos y estéricos, ha abierto nuevos campos de estudio para innumerables reacciones bioquímicas y farmacológicas.

De hecho, la combinación de parámetros estéricos, electrónicos, hidrofóbicos, hidrofílicos y de enlace de hidrógeno⁵⁸, ha sido utilizada para derivar relaciones cuantitativas de estructura-reactividad (*QSAR*, *Quantitative Structure-Activity Relationships*) en diversas interacciones de compuestos orgánicos con sistemas vivos.

El crecimiento explosivo de análisis de correlación en procesos biológicos a través de constantes de sustituyentes ha cambiado, en cierta medida, el enfoque del desarrollo de las constantes de Hammett. Hasta la década de los sesentas, el uso de las constantes de sustituyentes estaba casi exclusivamente en manos de los fisicoquímicos orgánicos, quienes normalmente trabajaban sustituyentes *bien comportados* para analizar datos sumamente refinados de reacciones en solución homogénea.

Su objetivo era obtener correlaciones muy precisas sobre unas cuantas pero muy bien definidas reacciones orgánicas. Sin embargo, las principales aplicaciones de *QSAR* se han realizado en diversos sistemas relacionados con la biología como son los fármacos, los pesticidas, la toxicología, etcétera. En estos sistemas, tanto las variaciones estructurales como los intervalos de incertidumbre, son mucho mayores que los encontrados en el universo bien delimitado de la química orgánica. Esto ha traído como consecuencia la determinación de σ para un número enorme de sistemas, aún cuando los investigadores en estas nuevas áreas hayan tenido que sacrificar precisión por cantidad.

Esto ha provocado que, en los últimos años, se hayan determinado valores de σ_m y σ_p para un número considerable de sustituyentes. La revisión más reciente y más completa de estos valores la realizaron Hansch, Leo y Taft^{21b} en 1991. En ella se han recopilado, procesado y publicado los valores de σ_m y σ_p para más de 530 diferentes sustituyentes.

Uno de los más antiguos postulados alrededor de este tema, ha sido que los efectos electrónicos de los sustituyentes se componen de dos partes principalmente: una componente de campo-inductiva, F , y una componente de resonancia, R ⁵⁹. Generalmente se considera que F está relacionada con la interacción σ y R con la π . En las últimas dos décadas, ha existido un esfuerzo creciente por expresar σ en términos de sus componentes F y R .

Estos esfuerzos han sido revisados por Charton⁶⁰. En general, en estos intentos, se ha hecho la suposición original de Taft de que σ_p se puede expresar simplemente como la suma de F y R :

$$\sigma_p = F + R \quad (10)$$

donde F y R se consideran independientes entre sí. Swain y Lupton⁶¹ han demostrado cuantitativamente que esta suposición no es errónea.

Mediante un trabajo riguroso para alrededor de 200 sustituyentes ellos han encontrado la siguiente relación:

$$\sigma_p = 0.921 F + R \quad (11)$$

Dado que la ecuación (10) no difiere mucho de la (11) no es grande el error que se comete si se usa la primera en vez de la segunda.

Existe un acuerdo general en que los ácidos carboxílicos del biciclooctano (figura 2.12) proveen un sistema inobjetable para definir el parámetro F . En este sistema rígido, X está firmemente sostenido en su lugar y hay poca posibilidad de alguna interacción de polarización o de resonancia entre X y las funciones COOH y COO⁻.

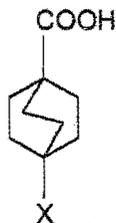


Figura 2.12. Ácidos carboxílicos derivados del biciclooctano.

Se puede asumir sin riesgo, que la única manera en que X puede influir sobre el grupo carboxilo es a través de los enlaces σ involucrados. Para este sistema, F es directamente:

$$F = \log K_X - \log K_H \quad (12)$$

Este sistema fue estudiado tanto por Roberts y Moreland⁶² como por Stock et al⁶³. Swain y Lupton descubrieron que los valores obtenidos por Roberts y Moreland, se pueden reproducir a partir de σ_m y σ_p mediante un análisis de regresión múltiple, para obtener la siguiente ecuación:

$$F = a\sigma_m + b\sigma_p + \varepsilon \quad (13)$$

Otro sistema excelente para obtener valores de F es el de las quinuclidinas (figura 13) estudiadas por Grob y Schlageter⁶⁴.

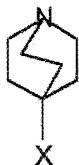


Figura 2.13. Derivados de la quinuclidina.

En este caso, se utiliza la ionización de la amina protonada para establecer F con la ventaja de que, en este sistema, el grupo amina es significativamente más sensible a los efectos electrónicos de X que el grupo carboxilato en el biciclooctano.

Hansch *et al*^{21b} han demostrado la equivalencia de los datos obtenidos por Roberts, Stock y Grob y, a partir de ellos, han calculado un único conjunto de valores F equivalentes para 38 sustituyentes. Con estos valores, surgidos de la experimentación, Hansch *et al.* recalcaron los coeficientes a , b y ϵ de la ecuación (13), llegando a la siguiente ecuación:

$$F = 1.297 \sigma_m - 0.385 \sigma_p + 0.033 \quad (14)$$

Posteriormente, utilizaron esta ecuación para calcular el valor de F para el resto de los 530 sustituyentes para los que se conocen los valores de σ_m y σ_p . Los valores de R se calcularon sencillamente a partir de la ecuación (10). De este modo, se tienen por primera vez tabulados los valores de σ_m , σ_p , F y R para 530 sustituyentes. La importancia de estos valores se puede ilustrar mediante un ejemplo: En la serie isoestérica $P(p-XPh)_3$, se esperaría que la basicidad siguiera una tendencia inversa a la electronegatividad⁶⁵ del sustituyente X , es decir, $H > Me > NMe_2 > MeO > Cl > CF_3 > F$. Sin embargo, los valores experimentales de pK_a muestran otra tendencia.

Curiosamente dicha tendencia es la misma que se observa para el parámetro electrónico de Tolman (tabla 2.6). La explicación se encuentra al analizar la constante de Hammett en términos de sus componentes F y R (tabla 2.7).

Tabla 2.6. Basicidad (pK_a) y capacidad donadora (χ) de las fosfinas $P(p\text{-XPh})_3$ y electronegatividad (X^{ES}) de los sustituyentes X.

X	pK_a	X^{ES}	χ
CF₃	-	3.56	20.2
Cl	1.03	3.16	16.8
F	1.97	3.98	15.7
H	2.73	2.20	13.3
Me	3.84	2.28	11.5
MeO	4.59	2.48	10.5
NMe₂	8.65	2.36	5.25

Tabla 2.7. Componentes de campo-inductivo, F , y de resonancia, R , de la constante de Hammett, σ .

X	σ	F	R
CF₃	0.54	0.38	0.16
Cl	0.23	0.42	-0.19
F	0.06	0.45	-0.39
H	0	0.03	
Me	-0.17	0.01	-0.18
MeO	-0.27	0.29	-0.56
NMe₂	-0.83	0.15	-0.98

Valores positivos de σ indican que el sustituyente X retira densidad electrónica del anillo aromático. Correspondientemente, los valores negativos indican que X aporta densidad electrónica al anillo.

De esta manera ocurre que el CF_3 retira densidad electrónica tanto desde el punto de vista inductivo como del de resonancia. El flúor retira menos densidad electrónica global que el cloro porque aunque atrae un poco más a través de la interacción σ , su capacidad donadora π es mayor que la de cloro.

Del mismo modo se explica que el MeO done más densidad en forma global que el Me, puesto que aunque es más electronegativo (retira via σ), es un mucho mejor donador π .

Finalmente, la gran basicidad de la fosfina con $\text{X} = \text{NMe}_2$ se explica porque este sustituyente muestra una gran capacidad de donación tanto σ como π .

- **Coefficiente de correlación de Pearson, r.**

Con el fin de precisar los términos estadísticos que se emplearán en el análisis de resultados, en esta sección se hace una breve revisión del coeficiente de correlación de Pearson y su grado de significancia⁶⁶.

Generalmente, los datos obtenidos a partir de mediciones o experimentos se presentan en parejas de lecturas (x,y). El propósito del coeficiente de correlación de Pearson, r, es establecer si x e y están relacionados de una manera lineal. Una manera simple de hacer esto es el de graficar x contra y. En muchos casos, se puede ver de la gráfica que las parejas x,y se acomodan aproximadamente en una línea recta. Sin embargo, en muchos otros casos, cuando la relación lineal no es tan buena, se requiere de una medida no subjetiva para indicar que tan cercanamente están relacionados (o correlacionados) los valores de x y

y. El coeficiente de correlación de Pearson, r , proporciona ese indicador no subjetivo y se define como:

$$r = S_{xy} / (s_x s_y) \quad (15)$$

donde S_{xy} es la covarianza de x y y , s_x la desviación estándar de los valores de x y s_y la desviación estándar de y .

El valor de r es exactamente cero solamente si no hay correlación lineal, en lo absoluto, entre x e y . Esto no excluye la existencia de algún tipo de relación no lineal. Un valor positivo de r indica correlación directa (y aumenta conforme x aumenta) mientras que un valor negativo indica una correlación inversa (y disminuye conforme x aumenta).

Solamente si todos los puntos caen exactamente sobre una línea recta r , puede tomar el valor de $+1$ o de -1 . Por lo tanto, r es un valor numérico que cae en el intervalo $+1$ a -1 .

Para prevenir la posibilidad de que el valor de r sea producto del azar se debe consultar la tabla de significancia para el coeficiente de correlación de Pearson (apéndice A4). Esto es especialmente importante cuando se analiza una muestra pequeña y, también, cuando existe duda sobre la precisión de los datos a procesar.

La tabla de significancia consiste en una serie de valores de r asociados a los grados de libertad y a la probabilidad de que r ocurra por azar. Todos los valores localizados en un mismo renglón corresponden a los mismos grados de libertad. Todos los valores que ocupan una misma columna están asociados a una misma probabilidad. Para ilustrar cómo se usa la tabla de significancia lo mejor es presentar un ejemplo:

Supongamos que tenemos 5 parejas de datos (x,y) con un coeficiente de correlación $r = 0.913$. Para averiguar si este valor es así de alto debido a lo pequeño de la muestra se procede de la siguiente manera:

1. Se determinan los grados de libertad como el número de parejas menos 2. En este caso, $5-2 = 3$.
2. En la tabla de significancia se localiza el renglón correspondiente a los grados de libertad determinados. Para nuestro ejemplo, el renglón sería el grados de libertad igual a tres:

	Probabilidad de que r ocurra por azar				
	10%	5%	2%	1%	0.1%
grados de libertad					
.					
.					
3	0.8054	0.8783	0.93433	0.95873	0.99116
.					
.					

3. Los valores que aparecen en el cuerpo de la tabla se interpretan así: si se toman 5 puntos al azar, hay 95 % de probabilidad de que el valor de r caiga en el intervalo -0.8783 a $+0.8783$, es decir, no sería nada extraño que cualesquiera 5 parejas de datos mostraran un valor de r dentro de este intervalo aún cuando no esuvieran correlacionados. En cambio, si el valor de r , calculado a partir de 5 puntos experimentales, cae fuera de este intervalo (es decir, que sea mayor 0.8783 o menor que -0.8783) entonces existe sólo un 5 % de probabilidad de que el grado de correlación (tan alto) haya ocurrido a partir de puntos al azar. En otras palabras hay solamente un 5 % de probabilidad de que la correlación sea espuria, o sea, producto del azar.
4. En nuestro ejemplo, se encuentra que el valor de r determinado (0.913) cae entre el valor, al 5 %, de 0.8783 y el valor, al 2 %, de 0.93433 . Esto significa que la probabilidad de obtener un valor de r mayor que 0.913 o menor que -0.913 está entre el 2 % y el 5 %.

Es un tanto improbable que este valor haya ocurrido por azar y, consecuentemente, se refuerza la hipótesis de una relación lineal entre las propiedades x e y . En términos estadísticos la hipótesis de que no hay relación lineal es rechazada al nivel de 5 %, pero no puede ser rechazada al nivel de 2 %.

• Orbitales moleculares en una bipirámide trigonal.

El desdoblamiento de los orbitales d en una bipirámide trigonal es bien conocido⁶⁷. En la figura 2.14, se muestra el diagrama de interacción para un complejo $[ML_5]$ con geometría de bipirámide trigonal

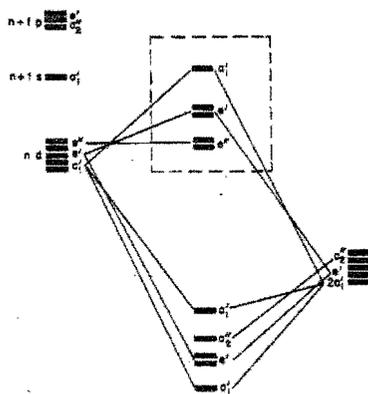


Figura 2.14. Diagrama de interacción para un complejo $[ML_5]$ con geometría de bipirámide trigonal

Los orbitales de más baja energía son los e'' . En ausencia de ligantes con orbitales de simetría π , estos orbitales son simplemente, el d_{xz} y el d_{yz} del metal. Un poco más arriba en energía se encuentra el conjunto e' . Estos orbitales son, en principio, una combinación del orbital d_{xy} (o $d_{x^2-y^2}$) del metal y de los orbitales σ de los ligantes ecuatoriales, seguida

de una hibridación con un orbital p del metal. Finalmente, se tiene el orbital de más alta energía de simetría a'_1 , el cual es fuertemente antienlazante respecto al ligante axial y débilmente antienlazante con los ligantes ecuatoriales. En la figura 2.15, se muestran dichos orbitales.

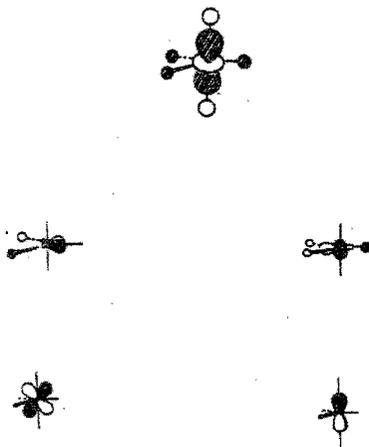


Figura 2.15. Orbitales moleculares en una geometría de tipo bipirámide trigonal asociados con los orbitales d de un metal de transición.

En un elegante trabajo, Rossi y Hoffmann⁶⁷ discuten cualitativamente la fuerza relativa del enlace σ entre la posición axial y las ecuatoriales con base en el análisis, tanto de la energía (fig 2.14) como de la naturaleza (figura 2.15) de los orbitales mencionados antes. Ellos se dan cuenta que la fuerza relativa de los enlaces σ depende del número de electrones ocupando estos orbitales y concluyen que el enlace σ ecuatorial es más fuerte que el axial para las configuraciones d^0 - d^4 .

Esta situación se empieza a invertir en d^5 dando lugar a enlaces axiales más fuertes que los ecuatoriales para las configuraciones d^6 - d^8 .

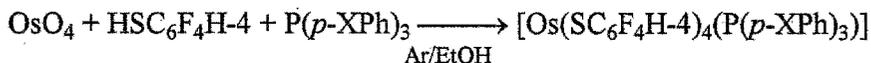
Finalmente, en d^9 vuelve a invertirse la situación haciendo que una vez más, en la configuración d^{10} , el enlace ecuatorial sea más fuerte que el axial. Bajo el mismo análisis, concluyen que los ligantes poco donadores prefieren la posición axial mientras que los muy donadores prefieren las posiciones axiales para las configuraciones d^0 - d^4 , d^{10} . Por el contrario, en la configuración d^8 , el buen donador tiende a ocupar la posición axial mientras que el donador pobre tiende a ocupar una posición ecuatorial.

Cabe señalar que el trabajo de Rossi y Hoffmann se realizó mediante un cálculo de *Extended Hückel* sobre un sistema PtL_5^{+3} donde L⁻ son pseudoligantes con un solo orbital 3s y con una distancia fija Pt-L de 2.33 Å.

III. RESULTADOS

1. Síntesis y caracterización

Los compuestos se prepararon mediante la siguiente ruta de reacción:



X = CF ₃	<u>1</u>
X = Cl	<u>2</u>
X = F	<u>3</u>
X = H ³	<u>4</u>
X = Me	<u>5</u>
X = OMe	<u>6</u>

La caracterización se realizó a través de la combinación de las siguientes técnicas analíticas: análisis elemental, infrarrojo y resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P). Los datos espectroscópicos y los espectros se encuentran en los apéndices A1 y A2, respectivamente. La información más importante, que se desprende de cada técnica, se resume a continuación.

• Infrarrojo

En los espectros se aprecian las bandas características tanto de los tiolatos como de la fosfina correspondiente (tabla A1.2).

- **Análisis Elemental**

Los porcentajes de azufre, carbono e hidrógeno encontrados (tabla A1.3) concuerdan bien con la formulación propuesta $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PR}_3)]$.

- **RMN ^1H**

En todos los compuestos, los protones aromáticos de la fosfina correspondiente aparecen en la zona esperada⁶⁸.

Además, a campo más alto, aparecen un par de señales: una, poco definida, alrededor de 6.9 ppm y un aparente *tripleto de tripletes* alrededor de 6.3 ppm (figura 3.1). En todos los casos, la señal poco definida se encuentra en proporción 3 a 1 respecto al *tripleto de tripletes*. Estas señales corresponden al hidrógeno *para* del grupo $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$, el cual se acopla con los 2 núcleos de flúor en posición *meta* y también con los 2 en *orto*, originando un sistema $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$. García⁶⁹ explica la forma que presentan estas señales como un *tripleto de tripletes* con $J_{\text{Hp-Fm}} = 9.75 \text{ Hz}$ y $J_{\text{Hp-Fo}} = 7.50 \text{ Hz}$ (figura 3.2).

En nuestro caso, las 2 señales observadas corresponden a 2 tipos diferentes de estos hidrógenos y, por lo tanto, implica la presencia de 2 tipos de tiolatos en proporción 3:1. La poca resolución en la señal más intensa indica que, a la temperatura en que se determinó el espectro, los tiolatos asociados a dicha señal se mueven con una frecuencia mayor que la de la onda electromagnética con que se realizó el experimento de resonancia.

Finalmente, se aprecia también un singulete a 2.45 ppm para el compuesto 5 y otro a 3.88 ppm para el 6. Corresponden a los hidrógenos de los *para* metilos de la fosfina en el compuesto 5 y a los de los *para* metoxi en el 6.

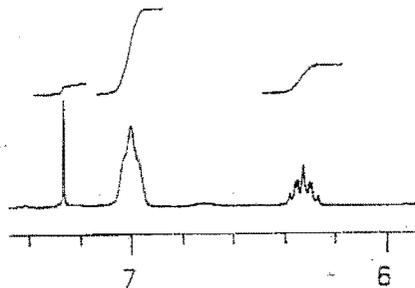


Figura 3.1. Región donde aparecen los H *para* de los SC₆F₄H-4.

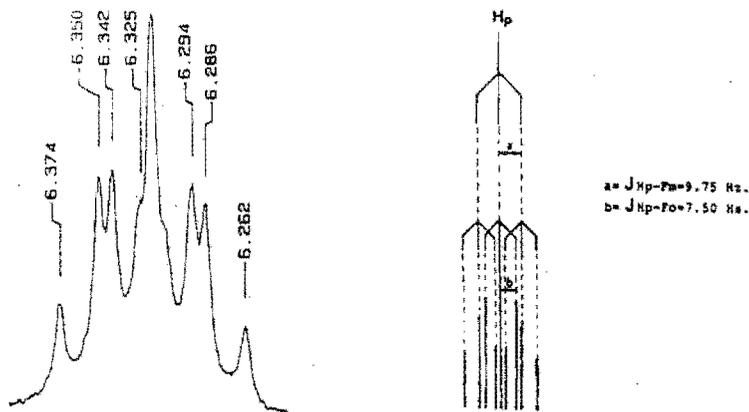


Figura 3.2. Multiplicidad de la señal del H *para* del grupo SC₆F₄H-4.

• RMN ¹³C

En general, las señales aparecen en las regiones y con la multiplicidad esperadas⁶⁸. En el apéndice A1 se discute detalladamente la asignación de cada una de ellas.

• RMN ^{19}F

Para todos los compuestos se observan 4 señales: 2 en la zona de los flúores *orto* (alrededor de los 130 ppm) en proporción 3 a 1 y otras 2 en la zona de los flúores *meta* (cerca de los 140 ppm) también en proporción 3 a 1. Por lo tanto, la resonancia de flúor también indica la presencia de 2 tiolatos en relación 3:1. Además, se tiene un singulete a -64.12 ppm para el compuesto 1 y un multiplete a -106.82 ppm para el compuesto 3.

• RMN ^{31}P

En todos los casos, se observa un singulete de gran intensidad desplazado unas 13 ppm, en promedio, a campo bajo respecto a la fosfina libre correspondiente. Los desplazamientos correspondientes se presentan en el apéndice A1.

Caracterización global

Para la formulación $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PR}_3)]$ sugerida por el análisis elemental existen 4 posibilidades estructurales (figura 3.3). Como se puede observar, -salvo en la estructura II, donde los 4 tiolatos son equivalentes-, se tiene más de un tipo de tiolato dentro de cada estructura (tabla 3.1). Por ejemplo, en la estructura I, hay 3 tipos de tiolatos en proporción 1:2:1. Uno en el ápice de la pirámide; los dos que se encuentran en la base ocupando posiciones mutuamente *trans*; y uno más, también en la base, *trans* a la fosfina. Como se mencionó anteriormente, tanto en la resonancia de protón como en la de flúor se observa la presencia de 2 tipos de tiolatos distintos en proporción 3:1. Por lo tanto, se puede concluir que los compuestos obtenidos tienen la estructura IV. En efecto, la caracterización estructural de los compuestos preparados se confirma mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal para el compuesto 3 (figura 3.4). Los datos relativos a este estudio se detallan en el apéndice A3.

- El número de coordinación 5 es poco frecuente para los complejos de osmio.
- La combinación de un alto estado de oxidación y una geometría tipo bipirámide trigonal es menos frecuente, aún.
- Tampoco es común la combinación de un alto estado de oxidación y ligantes poco donadores sigma.
- Se trata de compuestos con sólo 14 electrones de valencia y, por tanto, deficientes en electrones según la regla de los 18 electrones.

Estas características otorgan importancia química a esta serie de compuestos. Detrás de ellas se vislumbra un comportamiento químico muy atractivo que invita a explorar, no sólo su química de coordinación y de óxido-reducción, sino también su posible actividad catalítica, incluyendo por supuesto la activación de moléculas pequeñas.

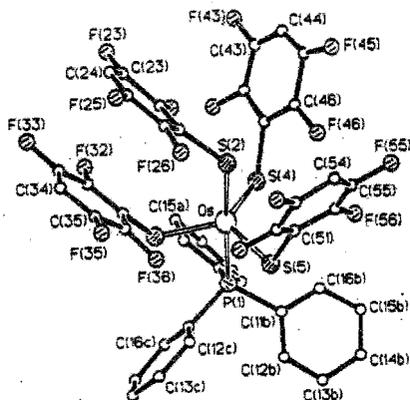


Figura 3.4. Estructura molecular de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)_4(\text{PPh}_3)]$.

2. Potenciales de media onda

Se determinaron los potenciales de media onda de los compuestos mediante la técnica de voltamperometría. Se observan 2 procesos de reducción: de Os(IV) a Os(III) y de Os(III) a Os(II). En la tabla 3.2, se muestran los potenciales de media onda determinados.

Tabla 3.2. Datos electroquímicos^a. $E_{1/2}$ (V).

Compuesto	$E_{1/2}$ Os(IV)/(III)	$E_{1/2}$ Os(III)/(II)
<u>1</u>	-0.63	-1.20
<u>2</u>	-0.70	-1.35
<u>3</u>	-0.73	-1.39
<u>4</u>		
<u>5</u>	-0.86	-1.54
<u>6</u>	-0.86	-1.54

a) electrodo de carbón vitreado, referido a ferroceno/ferricinio en THF/[NBu₄]⁺.

Los valores obtenidos (-0.6 a -0.9 V) son comparables con los de los compuestos análogos de Koch *et al.* (ver tabla 2.2) [Os(SR)₄L] (-1.1 V) y [Os(SR)₃L₂]⁺ (-0.6 V), donde los tiolatos utilizados son más voluminosos y más donadores que SC₆F₄H-4. En cambio, son muy diferentes de los valores obtenidos para los sistemas hexacoordinados halogenados [OsX₄L₂] (tabla 2.4: +0.3 a +0.5 V) y [OsX₃L₃]⁺ (tabla 2.5: +0.9 a +1.1 V), estudiados por Levason y colaboradores, puesto que resultan valores positivos para los potenciales.

Esto quiere decir que los sistemas pentacoordinados con tiolatos se reducen más fácilmente que los hexacoordinados con halógenos. Como era de esperarse, a mayor basicidad de la fosfina, se obtienen valores más negativos, es decir es más difícil la reducción.

Es curioso que los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(p\text{-CF}_3\text{Ph}_3))]^-$ y $[\text{Os}(\text{TEMT})_3(\text{MeCN})_2]^+$ muestran básicamente la misma facilidad de reducción (0.63 V y 0.62 V respectivamente). Esto, de alguna manera, quiere decir que la donación electrónica de 4 tiolatos arilfluorados (pobres donadores sigma) y una fosfina terciaria (buena donadora) es equivalente a la de 3 tiolatos voluminosos no fluorados (buenos donadores) y dos acetonitrilos (pésimos donadores). O sea que la desestabilización debida a pasar de tiolatos más básicos a menos básicos, se compensa con la inclusión de un quinto ligante muy buen donador.

3. Estudio teórico de compuestos de fósforo (III).

Paralelamente al de los compuestos preparados, se realizó un estudio teórico sobre 40 compuestos de fósforo (III), con valores de θ y χ conocidos^{17h}. Para ello se eligió el método semiempírico MNDO⁷⁰ (*Modified Neglect of Diatomic Orbital*) debido a que reúne tiempos de cómputo cortos y resultados confiables, puesto que se ha cuantificado el error medio^{70b} en la determinación de los distintos parámetros (tabla 3.3).

Tabla 3.3. Error medio en el cálculo de los distintos parámetros realizados con MNDO.

ΔH_f	37.96 kcal/mol
I	0.69 eV
μ_d	0.49 D
r_{C-S}	0.070 Å
r_{S-H}	0.030 Å
r_{S-F}	0.048 Å
ángulo de enlace	5°

Los cálculos se realizaron utilizando una terminal de una computadora CRAY Y-MP 4/464. El programa utilizado fue el MNDO90 incorporado al paquete UNICHEM 1991. Todos los cálculos incluyen optimización de geometría. En la tabla 3.4 se listan los principales parámetros electrónicos obtenidos.

Tabla 3.4. Principales parámetros electrónicos de compuestos de fósforo (III) determinados con MNDO.

#	Compuesto	ϵ_L^b	ϵ_H^c	η^d	X_M^e	q_P^f
1	P(OCH ₂) ₃ CEt	1.68	-11.33	6.51	4.82	1.00
2	PPhH ₂	-0.08	-9.57	4.74	4.82	0.31
3	P(OMe) ₃	1.74	-10.74	6.24	4.50	0.96
4	P(OEt) ₃	1.74	-10.64	6.19	4.45	0.95
5	PMe ₃	1.32	-9.86	5.59	4.27	-0.03
6	P(OMe) ₂ Ph	-0.07	-9.52	4.73	4.79	0.81
7	P(OEt) ₂ Ph	-0.04	-9.50	4.73	4.77	0.81
8	PPhMe ₂	0.05	-9.47	4.76	4.71	0.10
9	PCl ₃	-2.54	-12.17	4.82	7.35	0.79
10	PPh ₂ H	0.00	-9.36	4.68	4.68	0.34
11	P(OPh) ₃	-0.04	-8.90	4.43	4.47	0.99
12	P(O- <i>i</i> -Pr) ₃	1.72	-10.49	6.11	4.38	0.96
14	P(OMe)Ph ₂	0.03	-9.41	4.72	4.69	0.55
15	PEt ₃	1.13	-9.77	5.45	4.32	0.00
16	P(CHCHCN) ₃	0.14	-10.64	5.39	5.25	-0.01
17	P(OEt)Ph ₂	0.14	-10.64	5.39	5.25	0.55
18	PBu ₃	1.10	-9.75	5.43	4.32	-0.02
19	PMePh ₂	0.04	-9.26	4.65	4.61	0.22
20	PEt ₂ Ph	0.07	-9.40	4.74	4.67	0.08

Tabla 3.4. (continuación)

#	Compuesto	ϵ_L^b	ϵ_H^c	η^d	X_M^e	q_P^f
21	PClPh ₂	-0.75	-9.65	4.45	5.20	0.56
22	PEtPh ₂	0.03	-9.35	4.69	4.66	0.23
23	P(<i>i</i> -Bu) ₃	1.09	-9.71	5.40	4.31	-0.02
24	P(<i>p</i> -CFPh) ₃	-1.28	-10.31	4.52	5.79	0.36
25	P(<i>p</i> -ClPh) ₃	-0.61	-9.57	4.48	5.09	0.36
26	P(<i>p</i> -FPh) ₃	-0.57	-9.44	4.43	5.00	0.36
27	PPh ₃	0.01	-9.08	4.54	4.53	0.34
28	P(<i>p</i> -MePh) ₃	-0.06	-9.04	4.49	4.55	0.34
29	P(<i>p</i> -MeOPh) ₃	-0.17	-8.88	4.36	4.52	0.35
30	P(<i>p</i> -MeNPh) ₃	-0.08	-9.07	4.50	4.57	0.35
31	P(<i>i</i> -Pr)Ph ₂	0.02	-9.42	4.72	4.70	0.23
32	PBzPh ₂	0.01	-9.41	4.70	4.70	0.22
33	PCyPh ₂	0.02	-9.41	4.72	4.69	0.23
34	P(<i>t</i> -Bu)Ph ₂	0.02	-9.34	4.68	4.66	0.21
35	P(<i>i</i> -Pr) ₃	0.81	-9.51	5.16	4.35	-0.03
36	PCy ₂ Ph	0.06	-9.40	4.73	4.67	0.11
37	PBz ₃	-0.08	-9.15	4.54	4.61	-0.03
39	P(<i>o</i> -MeOPh)Ph ₂	0.02	-8.94	4.48	4.46	0.34
40	PCy ₃	0.82	-9.47	5.15	4.32	-0.02
41	P(<i>t</i> -Bu) ₂ Ph	0.09	-9.40	4.74	4.66	0.08
42	P(<i>t</i> -Bu) ₃	0.42	-9.27	4.84	4.43	-0.06

- a) numeración tomada de la referencia 17h
 b) ϵ_L , energía del LUMO en eV.
 c) ϵ_H , energía del HOMO en eV.
 d) X_M , electronegatividad de Mulliken⁷¹, $-(\epsilon_L + \epsilon_H)/2$ en eV.
 e) η , dureza de Parr-Pearson⁷¹, $(\epsilon_L - \epsilon_H)/2$ en eV.
 f) q_P , carga sobre el átomo de fósforo.

IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

La estrategia que se siguió para estudiar el efecto electrónico de los sustituyentes *para* sobre los complejos preparados, fue la de seguir la posible ruta de transmisión del efecto electrónico:

- de la posición *para* al átomo de fósforo
- del fósforo al átomo de osmio
- del osmio a los átomos de azufres
- del fósforo a los distintos átomos del grupo $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$

El primer punto se estudió mediante un análisis de regresión lineal entre la constante de Hammett, σ (una buena medida de las propiedades electrónicas de un grupo en un anillo fenílico) y el parámetro de Tolman, χ , la energía de ionización, I , y la energía del HOMO, ϵ_H , (medidas de la capacidad donadora de las fosfinas).

El segundo punto se estudió a través de otro análisis de regresión, ahora entre el potencial de media onda $E_{1/2}$ (medida de la riqueza electrónica alrededor del metal) y el parámetro de Tolman, χ .

El tercer punto se abordó a través del cálculo teórico de la molécula modelo $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$ utilizando el método *Extended Hückel*⁷² junto con el programa de visualización desarrollado por Mealli y Proserpio⁷³, *CACAO (Computer Aided Composition of Atomic Orbitals)*, con el fin de determinar la composición de los correspondientes orbitales frontera (HOMO y LUMO).

Finalmente para el cuarto punto se realizó un análisis de regresión lineal entre δ (^1H , ^{13}C , ^{19}F) y χ . A continuación se discute detalladamente cada una de las partes del análisis.

- Efecto electrónico de los sustituyentes *para* sobre el átomo de fósforo.

En la tabla 4.1 se tabulan los valores de la constante de Hammet y del parámetro electrónico χ . En la figura 4.1 se muestra la gráfica correspondiente.

Tabla 4.1. Valor de σ y χ para los sustituyentes X.

X	σ	χ
CF_3	0.54	20.2
Cl	0.23	16.8
F	0.06	15.7
H	0	13.3
Me	-0.17	11.5
OMe	-0.27	10.5

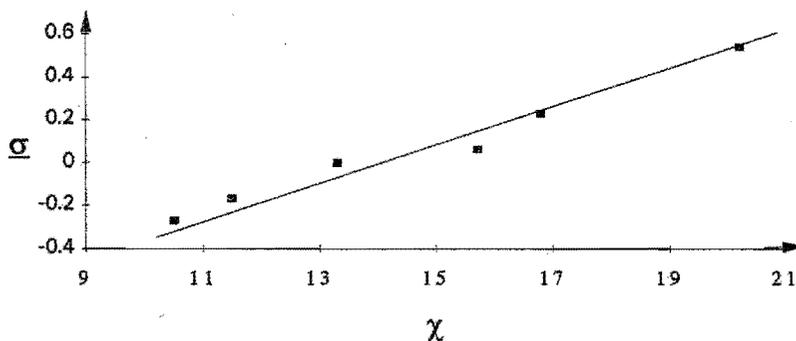


Figura 4.1. Constante de Hammett, σ , contra parámetro de Tolman, χ .

El análisis de regresión lineal muestra un coeficiente de correlación entre ambos parámetros de 0.9869. Para prevenir la posibilidad de que este valor de r sea producto del azar se consulta la tabla de significancia para el coeficiente de correlación (ver apéndice A4). El valor de significancia de r resultó ser menor al 0.1 %. Esto quiere decir que la probabilidad de que las 6 parejas de valores consideradas hayan caído en una recta (con $r = 0.98$) en forma azarosa, es decir, sin estar realmente correlacionadas, es menor a 0.1 %. Este resultado muestra que la capacidad donadora de las trifenilfosfinas es función del efecto inductivo del sustituyente. Se puede decir, entonces, que este efecto se transmite desde el sustituyente *para* hasta el fósforo.

Como se dijo en el capítulo II, las energías de ionización, I , determinadas a partir de la espectroscopía fotoelectrónica son también una excelente medida experimental de los cambios electrónicos^{26, 27}. En la figura 4.2, se observa la relación lineal existente entre σ e I . En la tabla 4.2, se muestran los valores de I para las fosfinas que nos ocupan. Del análisis de regresión lineal se obtiene un coeficiente de correlación $r = 0.9857$ con significancia al 1 %. Es decir, las propiedades electrónicas de los sustituyentes también se ven reflejadas en la energía de ionización de las fosfinas.

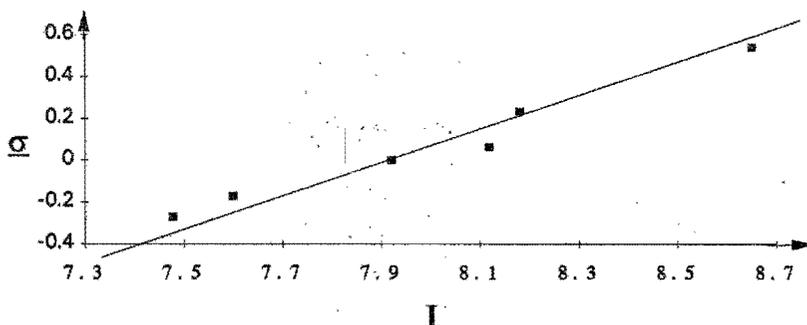


Figura 4.2. Energía de ionización, I , vs. constante de Hammett, σ .

Tabla 4.2. Valores de I (en eV) para la serie $P(p\text{-XPh}_3)$.

X	I
CF ₃	8.65
Cl	8.18
F	8.12
H	7.92
Me	7.60
OMe	7.48

Pensando en la posibilidad de extender el trabajo de Tolman a otro tipo de ligantes, es evidente que la energía de ionización I sería un mejor parámetro, puesto que es una medida universal *per se* que, en principio, se puede determinar para cualquier especie. Lamentablemente, no es fácil realizar este tipo de determinación experimental para la gran mayoría de los posibles ligantes.

Sin embargo, existe la alternativa de determinar las energías de ionización teóricamente, mediante los métodos y técnicas derivados de la mecánica cuántica⁷⁴.

Con esta idea en mente, se decidió hacer un estudio teórico de compuestos de fósforo (III) mediante el método semiempírico MNDO⁷⁰ (*Modified Neglect of Diatomic Orbital*). Aquí solamente se presentan los resultados obtenidos para las 6 fosfinas utilizadas en esta tesis. En la tabla 4.3 se listan los principales parámetros electrónicos obtenidos. Al final de este capítulo se presenta el análisis para el resto de los compuestos de fósforo (III).

Tabla 4.3. Resultados para P(*p*-XPh₃) con MNDO.

X	ϵ_L^a	ϵ_H^b	X_M^c	η^d	q_P^e
CF ₃	-1.28	-10.31	5.80	4.52	0.362
Cl	-0.61	-9.57	5.09	4.48	0.359
F	-0.57	-9.44	5.01	4.44	0.364
H	-0.05	-9.12	4.59	4.54	0.342
Me	-0.06	-9.04	4.55	4.49	0.343
OMe	-0.17	-8.88	4.53	4.36	0.354

- a) ϵ_L , energía del LUMO.
 b) ϵ_H , energía del HOMO.
 c) X_M , electronegatividad de Mulliken⁷⁰, $-(\epsilon_L + \epsilon_H)/2$.
 d) η , dureza de Parr-Pearson⁷⁰, $(\epsilon_L - \epsilon_H)/2$.
 e) q_P , carga sobre el átomo de fósforo.

Para averiguar la relación entre los parámetros calculados y el parámetro de Tolman, χ , se hicieron los correspondientes análisis de regresión. En las figuras 4.3 a 4.7, se grafica cada parámetro contra χ .

En la tabla 4.4, se muestran los coeficientes de correlación encontrados junto con los valores de significancia que les corresponden.

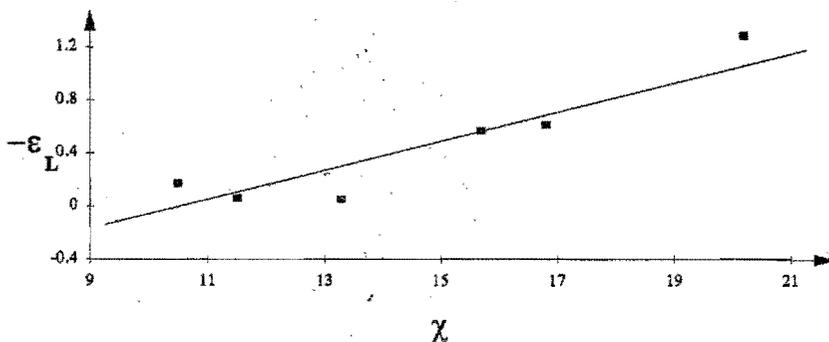


Figura 4.3. Energía del LUMO, ϵ_L , vs. χ .

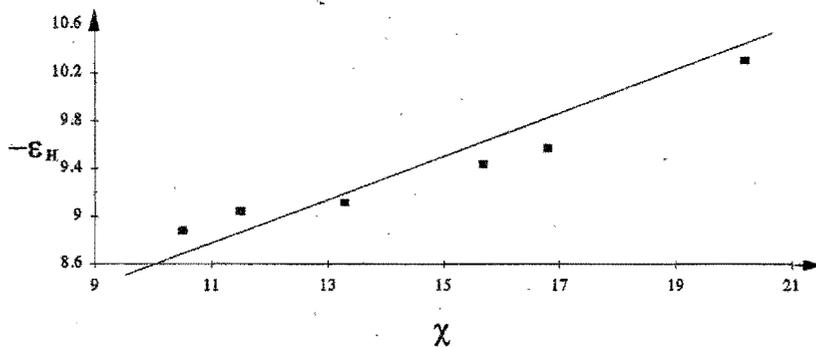


Figura 4.4. Energía del HOMO, ϵ_H , vs. χ .

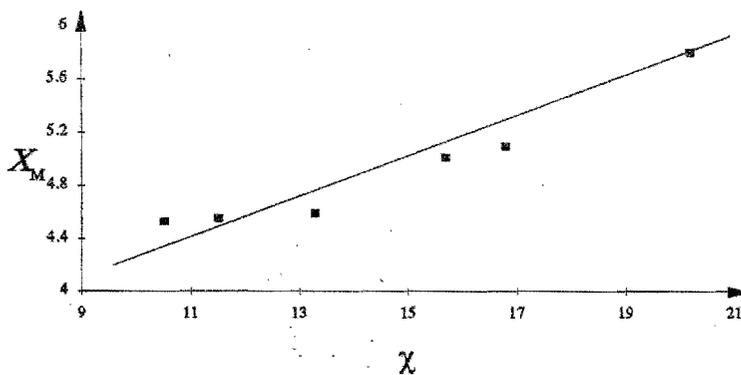


Figura 4.5. Electronegatividad de Mulliken, $X_{M,4.8}$, vs. χ .

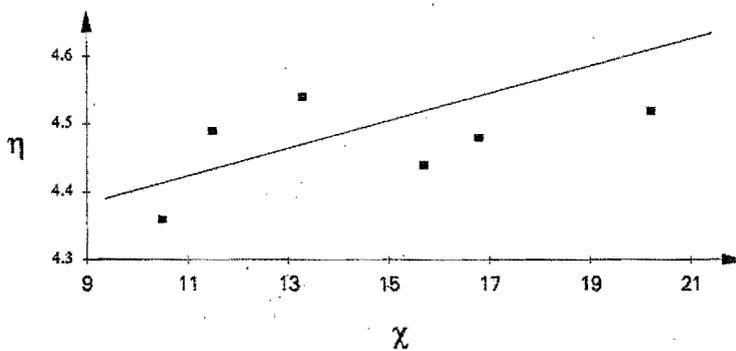


Figura 4.6. Dureza de Parr, η , vs. χ .

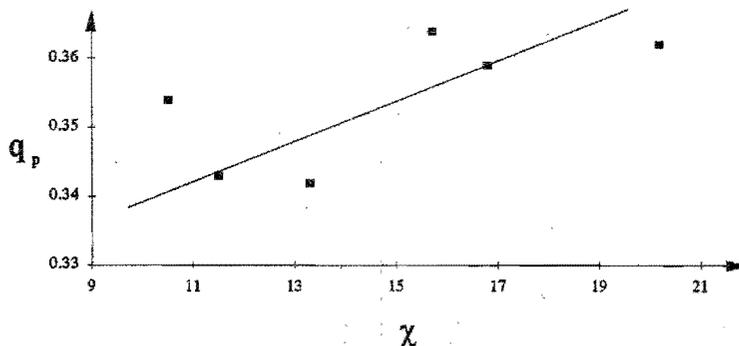


Figura 4.7. Carga sobre el átomo de fósforo, q_p vs. χ .

Tabla 4.4. Coeficientes de correlación, r . (significancia de r).

	r	significancia
ϵ_L vs. χ	0.9352	1.0 %
ϵ_H vs. χ	0.9752	0.1 %
X_M vs. χ	0.9634	1.0 %
η vs. χ	0.4843	> 10.0 %
q_p vs. χ	0.6756	> 10.0 %

Como se ve, las energías del HOMO y del LUMO así como la electronegatividad están relacionadas con la capacidad donadora de este conjunto de fosfinas. En cambio, ni la dureza ni la carga sobre el átomo de fósforo parecen estarlo. Estos hechos merecen ser discutidos. En primer lugar, ¿qué significa que la energía del LUMO esté correlacionada con χ ? Generalmente se entiende que el HOMO es el orbital que está relacionado con las propiedades donadoras dado que como su nombre lo indica es el orbital ocupado más disponible para transferir densidad electrónica.

En cambio, se considera que el LUMO debe estar relacionado con las propiedades de aceptación. Este resultado, en realidad, tan sólo refleja la estrecha correlación que existe entre ϵ_H y ϵ_L . Ambas energías tienen que moverse de la misma manera al cambiar el sustituyente dado que están sometidas a una interacción similar en cada fosfina. La correlación encontrada entre la electronegatividad de Mulliken y el parámetro de Tolman se debe entender de la misma manera. Por la forma en que se construye X_M , es inevitable que muestre una gran correlación con ϵ_H . En la tabla 4.5, se presentan los coeficientes de correlación y los valores de significancia respectivos. Para este conjunto de fosfinas, ϵ_H es el parámetro que mejor refleja su capacidad donadora.

Tabla 4.5. Coeficientes de correlación, r . (significancia de r).

	r	significancia
ϵ_L vs. ϵ_H	0.9693	1.0 %
X_M vs. ϵ_H	0.9928	0.1 %

En segundo lugar, ¿por qué ni la dureza ni la carga sobre el fósforo están correlacionadas con las propiedades donadoras de estas fosfinas? La dureza se interpreta precisamente como la resistencia a modificar su densidad electrónica⁷¹, por lo tanto se esperaría que estuviera relacionada de alguna manera con la donación electrónica. Por otro lado, el sentido común hace pensar que la carga sobre el átomo de fósforo debería estar directamente relacionada con la capacidad de donación de la fosfina. Para aclarar estas dudas se investigó la posible correlación de estos parámetros con la constante de Hammett y con sus componentes inductiva, F , y de resonancia, R , (ver capítulo II).

En las figuras 4.8 a 4.12, se grafican cada uno de esos parámetros contra σ , F y R. En la tabla 4.6 se presenta el coeficiente de correlación r determinado entre los parámetros obtenidos y σ , F y R.

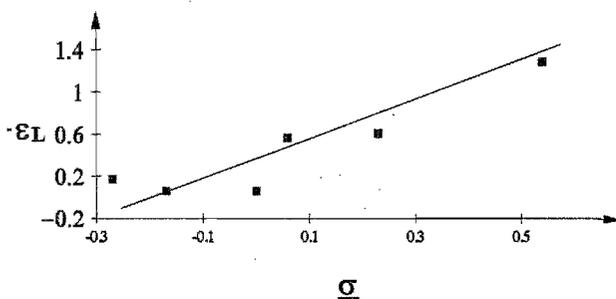


Figura 4.8. Energía del LUMO, ϵ_L , vs. σ

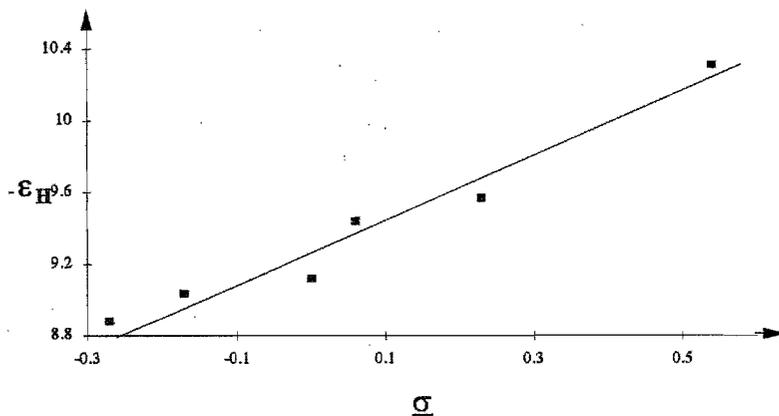


Figura 4.9. Energía del HOMO, ϵ_H , vs. σ

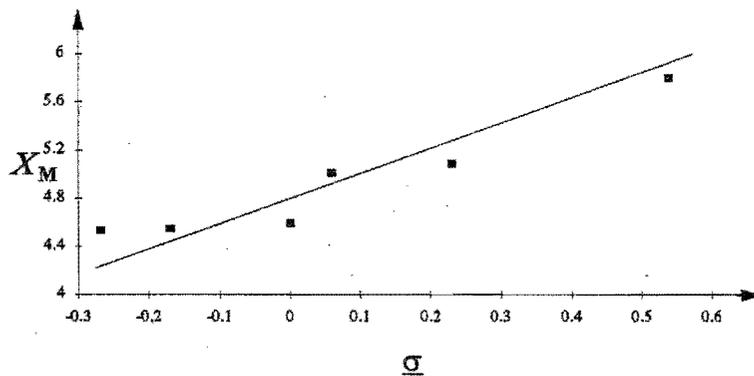


Figura 4.10. Electronegatividad de Mulliken, X_M , vs. σ

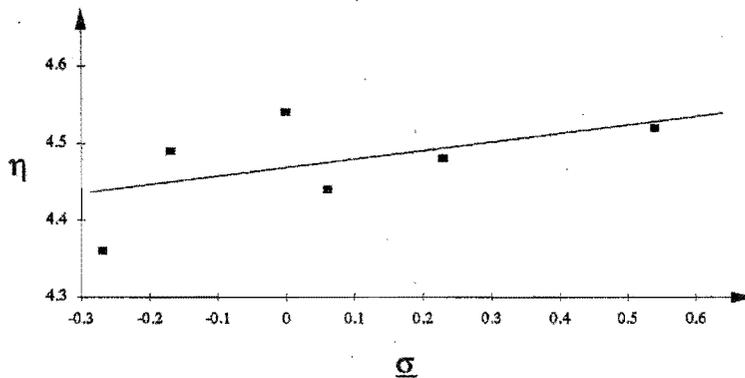


Figura 4.11. Dureza de Parr, η , vs. σ

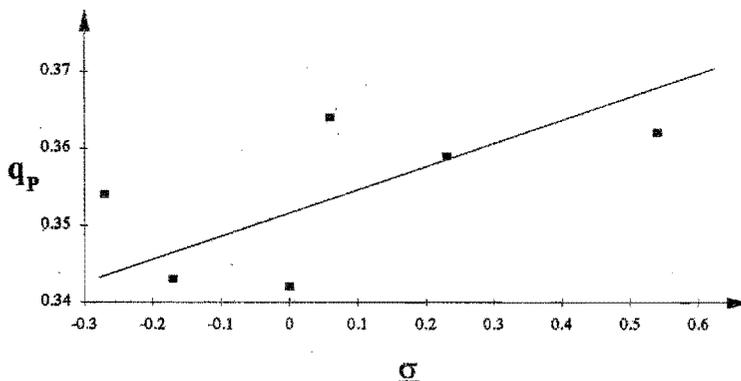


Figura 4.12. Carga sobre el átomo de fósforo, q_p , vs. σ

Tabla 4.6. Coeficientes de correlación, r . (significancia de r).

	ϵ_L	ϵ_H	X_M	η	q_p
σ	0.9162 (2%)	0.9785 (0.1%)	0.9557 (1%)	0.5645 (>10%)	0.5726 (>10%)
F	0.7091 (>10%)	0.5580 (>10%)	0.6355 (>10%)	0.3555 (>10%)	0.9813 (0.1%)
R	0.4738 (>10%)	0.6659 (>10%)	0.5779 (>10%)	0.9286 (1%)	0.1288 (>10%)

Como era de esperarse, ϵ_L , ϵ_H y X_M están fuertemente correlacionados con σ . Este resultado simplemente corrobora que las propiedades electrónicas de la fosfina son influenciadas por el sustituyente en la posición *para*. También se puede explicar la ausencia de correlación entre η y q_p con χ y σ : η está correlacionada sólo con el componente de resonancia, **R**, mientras que q_p sólo lo está con el componente inductivo, **F**. La dureza está relacionada con la interacción π .

Este resultado está de acuerdo con la conocida relación entre este parámetro y la aromaticidad de diversos sistemas⁷⁵. La carga, en cambio está relacionada con la interacción σ . Los parámetros σ , χ y ϵ_H están asociados con la interacción electrónica global mientras que η está asociada con la interacción π y q_P con la interacción σ .

• **Efecto electrónico de las fosfinas sobre el centro metálico**

En la tabla 4.7, se muestran los valores de $E_{1/2}$ y χ para los compuestos preparados. En la figura 4.13, se presenta la gráfica entre ambas propiedades. Los resultados de las correlaciones son: $r = 0.9935$, significativo al 0.1 %, para Os(IV)/(III) y $r = 0.9911$, significativo al 0.1 %, para Os(III)/(II). Este resultado indica que el efecto electrónico se transmite desde la fosfina hasta el centro metálico. A mayor capacidad donadora electrónica de la fosfina mayor riqueza electrónica en el centro metálico y, en consecuencia, mayor resistencia a la reducción.

Tabla 4.7. Potenciales de media onda, $E_{1/2}$, para la serie [Os(SC₆F₄H-4)₄(P(*p*-XPh)₃)] y capacidad donadora, χ , para la serie isoestérica P(*p*-XPh)₃.

X	$E_{1/2}$ Os(IV)/(III)	$E_{1/2}$ Os(III)/(II)	χ
CF ₃	-0.63	-1.28	20.2
Cl	-0.70	-1.35	16.8
F	-0.73	-1.39	15.7
H	-	-	13.3
Me	-0.86	-1.54	11.5
OMe	-0.86	-1.54	10.5

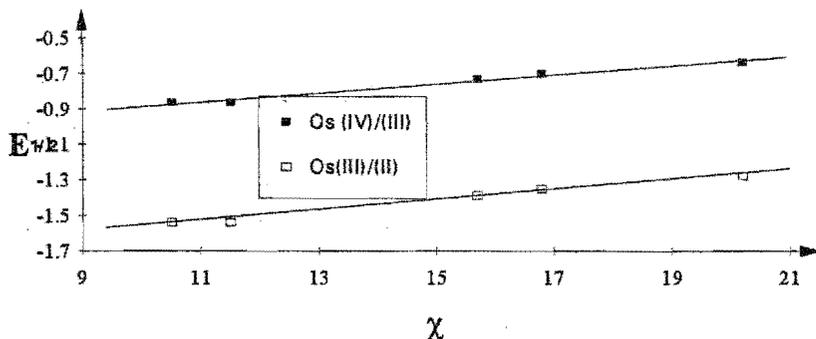


Figura 4.13. Potencial de media onda, E vs. χ para las reducciones Os(IV)/(III) y Os(III)/(II).

• Estudio teórico de la especie $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$.

Con el fin de corroborar si lo encontrado por Rossi y Hoffmann⁶⁷ para el sistema $[\text{PtL}_5]^{+3}$ se mantiene cuando los ligantes son donadores por azufre y por fósforo, se llevó a cabo un estudio teórico de la molécula modelo $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$. El cálculo se realizó a partir de los datos de rayos X del compuesto **4**, $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{PPh}_3)]$. El método utilizado fue el *Extended Huckel (EH)*⁷² incorporado al programa de CACAO⁷³ (*Computer Aided Composition of Atomic Orbitals*), versión 3.3, para computadora personal. Dado que el compuesto **4** es demasiado grande, inclusive para EH, se tuvo que modelar como $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$. Es decir, para disminuir el número de átomos, tres de los $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ se modelaron como SF. Desde el punto de vista electrónico esta sustitución es aceptable puesto que ambos ligantes exhiben una electronegatividad grupal^{65b} similar. Para tomar en cuenta la interacción de los cuatro $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ de la molécula real se hicieron 4 cálculos variando la posición del único $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ en la molécula modelo. En la figuras 4.14 se muestran las 4 estructuras que se calcularon.

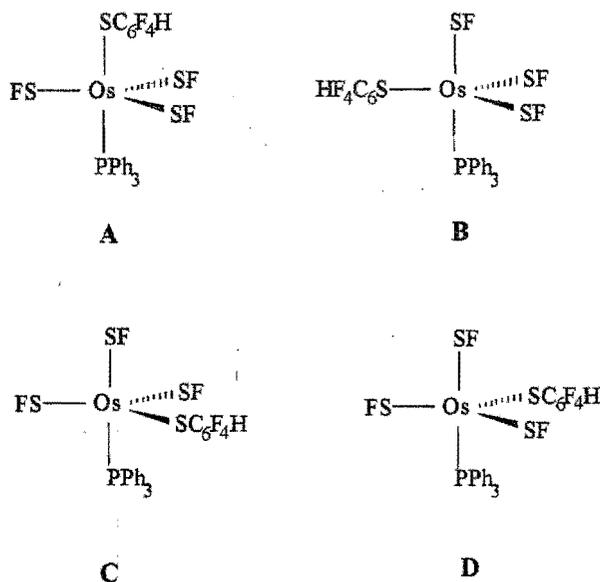


Figura 4.14. Estructuras A, B, C y D de la molécula modelo $[\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$, según la posición del $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$.

El cálculo se realizó como una interacción entre PPh_3 y el fragmento $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ correspondiente. En la tabla 4.8, se muestra la composición de los orbitales frontera de la PPh_3 y de los fragmentos $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ de las estructuras A, B, C y D. En la tabla 4.9, se presentan los valores de energía de cada orbital. En las figuras 4.15 a 4.20 se tienen los dibujos de los orbitales correspondientes. Como se puede apreciar, el HOMO de la PPh_3 es principalmente el par solitario del átomo de fósforo; mientras que el LUMO del fragmento $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ es, en los dos casos ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}_{\text{ax}}$, estructura A, y $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}_{\text{ec}}$, estructuras B, C o D), una combinación de orbitales p y d del átomo de osmio.

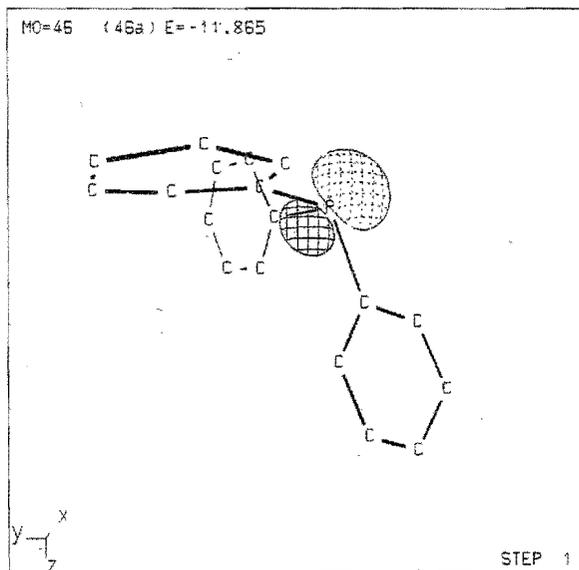
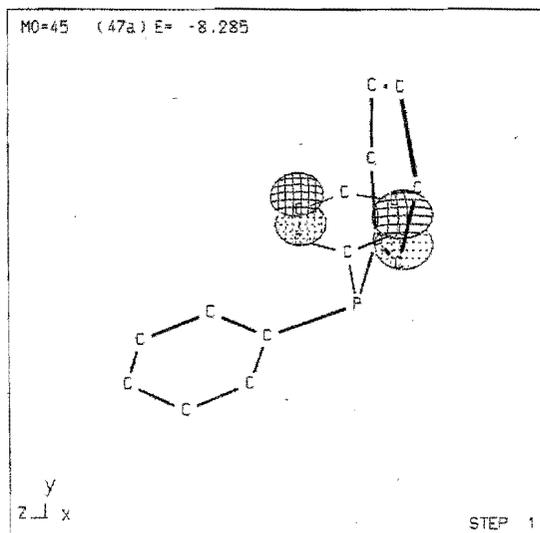
Tabla 4.8. Composición de los orbitales frontera de PPh_3 y de los fragmentos $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ de A, B, C y D.

PPh_3			
	Átomo^a	Orbital Atómico	Composición
LUMO	$\text{C}_{12\text{b}}$	p_x, p_y	26 %
	$\text{C}_{15\text{b}}$	p_x, p_y	30 %
HOMO	P	p_y, p_z	21 %
Fragmento $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ de A			
LUMO	Os	$p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$	61 %
HOMO	Os	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}$	61 %
	S_2	p_x, p_y, p_z	22 %
Fragmento $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ de B			
LUMO	Os	$p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{yz}$	65 %
HOMO	Os	$d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, p_z$	70 %
Fragmento $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ de C			
LUMO	Os	p_z, d_{yz}	56 %
HOMO	Os	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}$	72 %
Fragmento $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ de D			
LUMO	Os	p_y, p_z, d_{yz}	64 %
HOMO	Os	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	68 %

^aLos subíndices corresponden a las etiquetas mostradas en la figura 3.4

Tabla 4.9. Energía (eV) de los orbitales frontera. de PPh_3 y de los fragmentos $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$ de A, B, C y D.

Compuesto	ϵ_L	ϵ_H
PPh₃	-8.285	-11.865
A	-9.821	-11.211
B	-9.790	-11.232
C	-9.797	-11.109
D	-9.792	-11.257

Figura 4.15. HOMO de PPh_3 Figura 4.16. LUMO de PPh_3

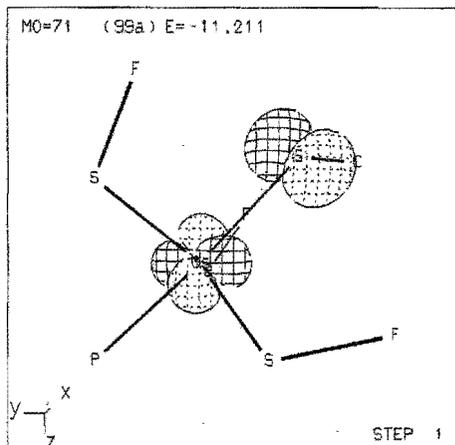


Figura 4.17. HOMO de $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_{\text{ax}}$. (estructura A)

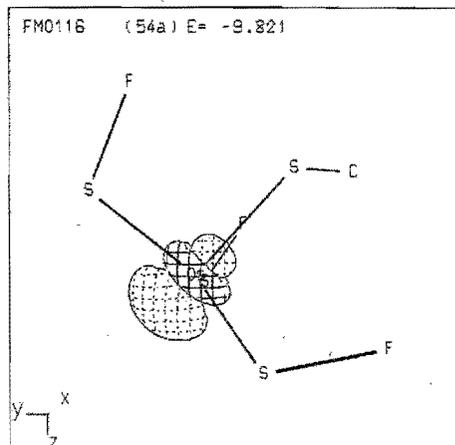


Figura 4.18. LUMO de $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_{\text{ax}}$. (estructura A).

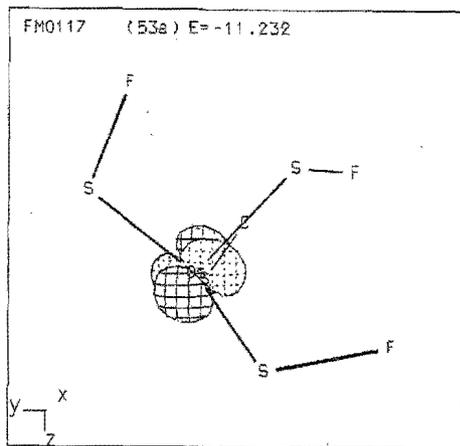


Figura 4.19. HOMO de $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_{\text{cc}}$. (estructura B).

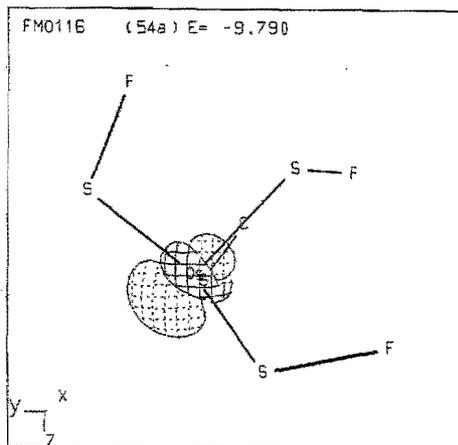


Figura 4.20. LUMO de $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_{\text{cc}}$. (estructura B)

Del cálculo de las estructuras completas se observa que la interacción principal entre los fragmentos se da entre el HOMO de PPh_3 y el LUMO del fragmento $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)$ con una población de traslape del 20 % (ver figura 4.21).

Ambos son orbitales de simetría a'_1 y corresponden perfectamente con la interacción del par solitario del fósforo y el orbital vacío de un fragmento ML_4 formado a partir de una bipirámide trigonal sin uno de los ligantes axiales⁶⁷.

Los dos orbitales ocupados de más alta energía y los dos vacíos de más baja energía del complejo corresponden a los e'' y e' del desdoblamiento típico de los orbitales d en una geometría tipo bipirámide trigonal (ver figura 2.14).

El HOMO es una combinación de orbitales d del osmio y una pequeña participación de orbitales p del azufre en la posición axial (ver figura 4.22). El LUMO, por su parte, es producto de la interacción de orbitales d del osmio con 2 de los azufres ecuatoriales (ver figura 4.23).

Los orbitales frontera son prácticamente los mismos para las 4 estructuras. Para ahorrar espacio sólo se muestran los de la estructura A. La composición atómica de estos orbitales se indica en la tabla 4.10. Como se puede ver, los resultados son completamente análogos a lo encontrado previamente por Rossi y Hoffmann.

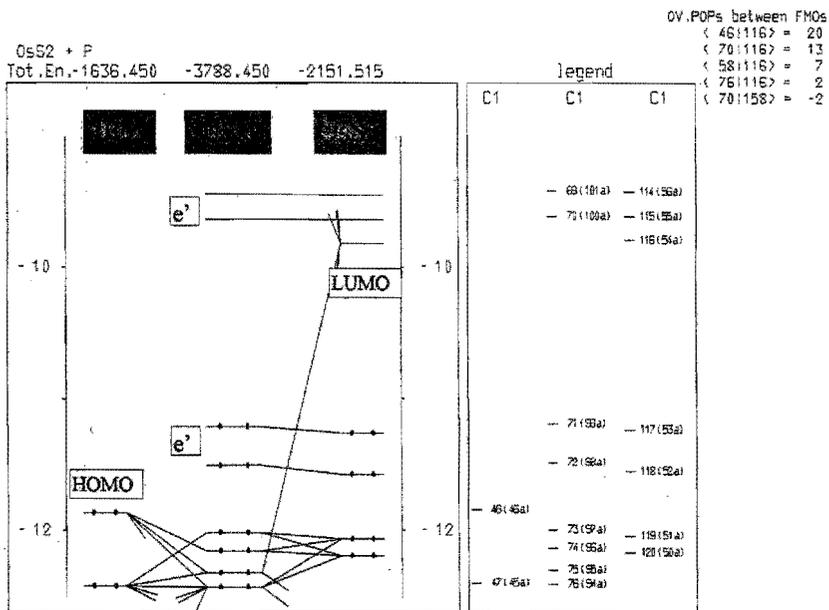


Figura 4.21. Diagrama de interacción entre los fragmentos PPh_3 y $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})$.

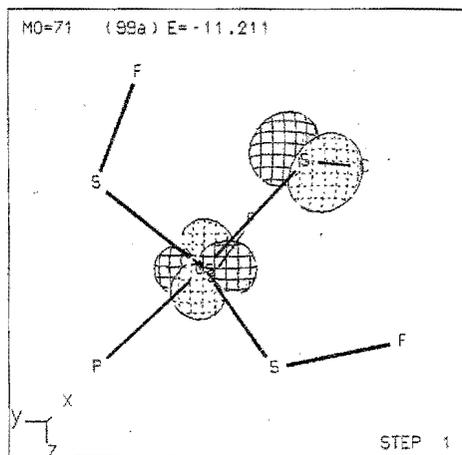


Figura 4.22. HOMO de $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)$ (estructura A).

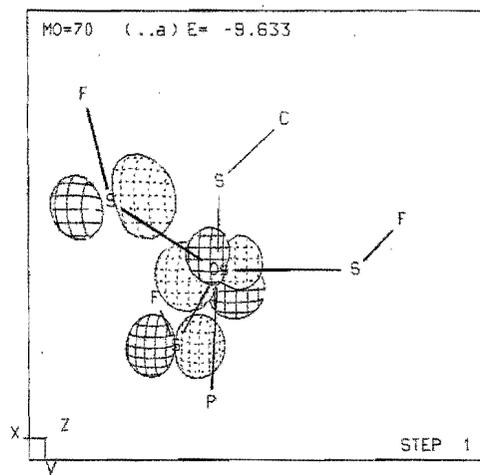


Figura 4.23. LUMO de $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)$ (estructura A).

Tabla 4.10. Composición atómica de los orbitales frontera la molécula modelo $\text{Os}(\text{SF})_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)$ de A, B, C y D.

	Átomo ^a	Orbital Atómico	Composición
Estructura A			
LUMO	Os	$p_x, d_{x^2-y^2}, d_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	68 %
	S ₃	p_x	9 %
	S ₄	p_x	9 %
HOMO	Os	$d_{x^2-y^2}, d_z, d_{xy}, d_{xz}$	62 %
	S ₂	p_x, p_y	15 %
Estructura B			
LUMO	Os	$p_x, d_{x^2-y^2}, d_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	65 %
	S ₃	p_x	10 %
	S ₄	p_x	9 %
HOMO	Os	d_z, d_{xy}, d_{xz}	68 %
Estructura C			
LUMO	Os	$p_x, d_{x^2-y^2}, d_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	67 %
	S ₃	p_x	9 %
	S ₄	p_x	9 %
HOMO	Os	$d_{x^2-y^2}, d_z, d_{xy}, d_{xz}$	71 %
Estructura D			
LUMO	Os	$p_x, d_{x^2-y^2}, d_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	66 %
	S ₃	p_x	9 %
	S ₄	p_x	11 %
HOMO	Os	$d_{x^2-y^2}, d_z$	67 %

^alos subíndices corresponden a las etiquetas mostradas en la figura 3.4

Al analizar las poblaciones de traslape se observa que la interacción del $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ con el osmio es distinta dependiendo de si ocupa la posición axial o una de las posiciones ecuatoriales. En la tabla 4.11, la población de traslape entre el azufre perteneciente al grupo $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$

y el osmio aparece en negritas. Se aprecia que la correspondiente población de traslape es mayor en la posición ecuatorial (0.678 en promedio) que en la axial (0.447). La misma observación se tiene para el ligante usado como modelo, SF: 0.741 en promedio para la posición ecuatorial y 0.474 para la axial. Es decir, el enlace ecuatorial es más fuerte que el axial, tal y como lo proponen Rossi y Hoffmann para una configuración d^4 .

Tabla 4.11. Población de traslape (x 1,000) entre Os y azufre para las cuatro estructuras A, B, C y D.

A	B	C	D
447	681	693	661

El método de *Extended Hückel* da resultados muy pobres en la determinación de cargas. Los valores numéricos de las cargas son poco confiables y, por lo tanto, no es posible hacer un análisis cuantitativo de ellas. Sin embargo, sí se puede hacer una comparación cualitativa entre ellas. En la tabla 4.12, se ve que la carga del grupo SC_6F_4H-4 sigue la misma tendencia observada en las poblaciones de traslape: más negativa para la posición axial que para la posición ecuatorial. Comparando con la carga formal del anión libre, $SC_6F_4H-4^-$, se aprecia que la donación electrónica resulta más eficiente desde la posición ecuatorial que desde la axial.

Tabla 4.12. Carga del grupo SC_6F_4H-4 en las cuatro estructuras A, B, C y D.

A	B	C	D
-0.526	-0.150	-0.121	-0.130

• **Efecto electrónico de las fosfinas sobre el grupo SC_6F_4H-4 .**

Lo que se busca es saber si las propiedades electrónicas de los sustituyentes *para* de las fosfinas causan algún efecto sobre los diferentes átomos del fragmento $Os(SC_6F_4H-4)_4$. Los datos de resonancia magnética nuclear encontrados en la caracterización representan un material inmejorable para saber cuáles átomos sí se ven afectados y cuáles no. Esta información nos debe dar una idea, además, de cómo se transmite el efecto electrónico, si lo hay. Para esto se requiere un tratamiento estadístico, a saber, un análisis de regresión lineal que nos permita establecer el grado de correlación (coeficiente de correlación r) entre los desplazamientos químicos, δ , y el parámetro electrónico, χ , de las fosfinas.

Como se podrá ver más adelante, muchas de las variaciones encontradas caen dentro del intervalo de error del aparato de RMN.

Dado que son pocos puntos y que se tiene poca certeza sobre la última cifra referida, existe una cierta probabilidad de que los coeficientes de correlación sean, por azar, demasiado altos. Afortunadamente, la estadística proporciona una manera de evaluar dicha probabilidad, es decir, de saber si los coeficientes de correlación son significativos o no. Esta información, como se mencionó en el capítulo II se obtiene a partir de la tabla de significancia de r (apéndice A4).

En las figuras 4.24 a 4.33 se muestran gráficamente los desplazamientos químicos δ de cada núcleo, en los grupos SC_6F_4H-4 , contra el parámetro electrónico χ . Los valores de δ y χ que se usaron en las gráficas se muestran en las tablas 4.13 (1H), 4.14 (^{13}C) y 4.15 (^{19}F).

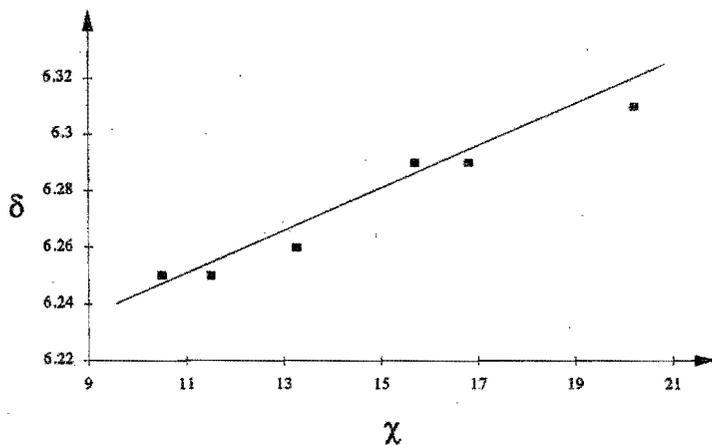


Figura 4.24. δ (en ppm) del hidrógeno *para* del $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ en posición axial contra el parámetro χ .

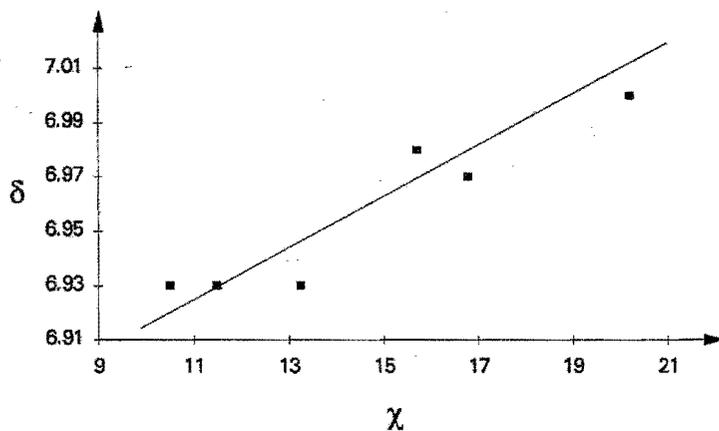


Figura 4.25. δ (en ppm) del hidrógeno *para* de los $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ en posición ecuatorial contra el parámetro χ .

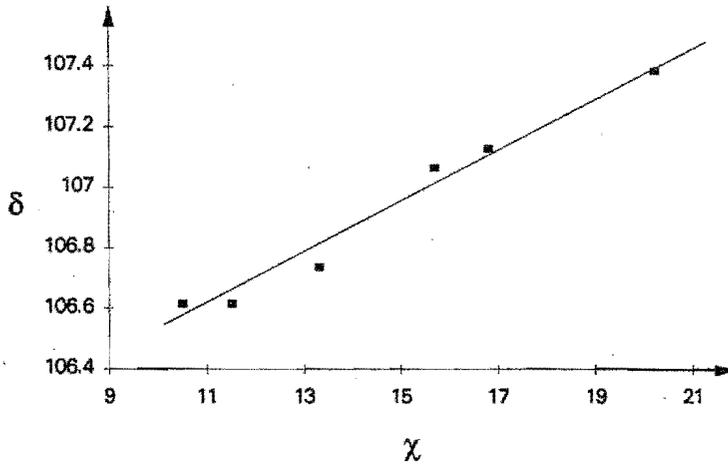


Figura 4.26. δ (en ppm) del carbono 1 de los SC_6F_4H-4 contra el parámetro χ .

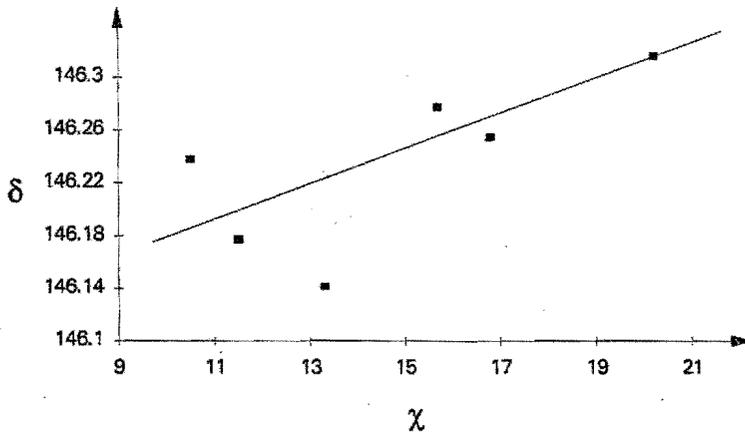


Figura 4.27. δ (en ppm) del carbono 2 de los SC_6F_4H-4 contra el parámetro χ .

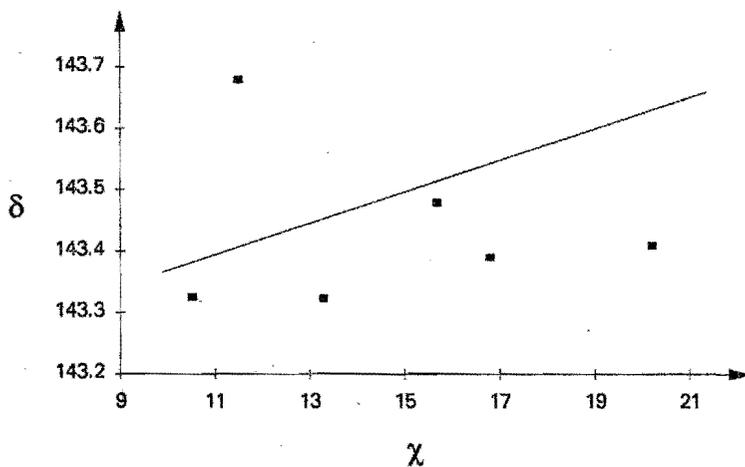


Figura 4.28. δ (en ppm) del carbono 3 de los $SC_6F_4H_4$ contra el parámetro χ .

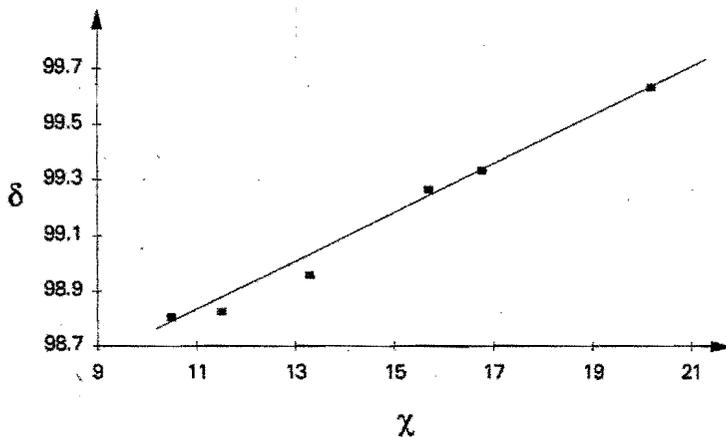


Figura 4.29. δ (en ppm) del carbono 4 de los $SC_6F_4H_4$ contra el parámetro χ .

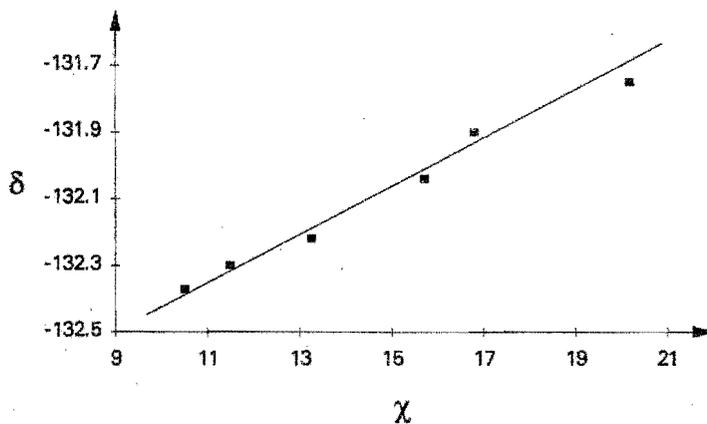


Figura 4.30. δ (en ppm) de los flúores *orto* del $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ en posición axial contra el parámetro χ .

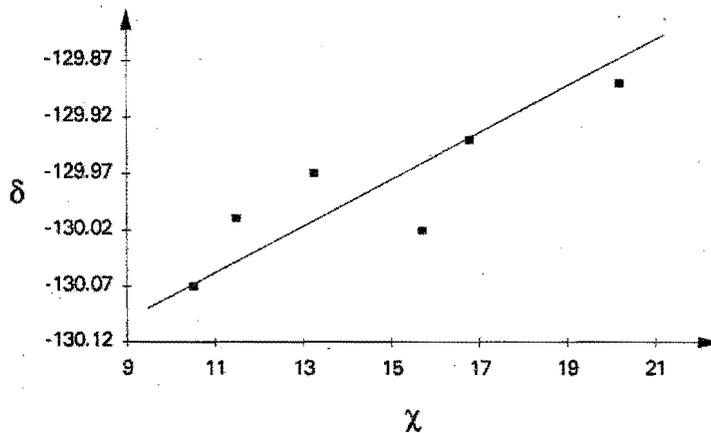


Figura 4.31. δ (en ppm) de los flúores *orto* de los $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ en posición ecuatorial contra el parámetro χ .

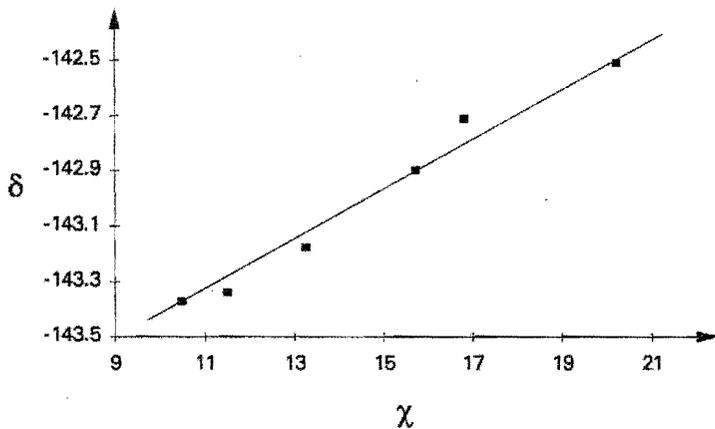


Figura 4.32. δ (en ppm) de los flúores *meta* del $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ en posición axial contra el parámetro χ .

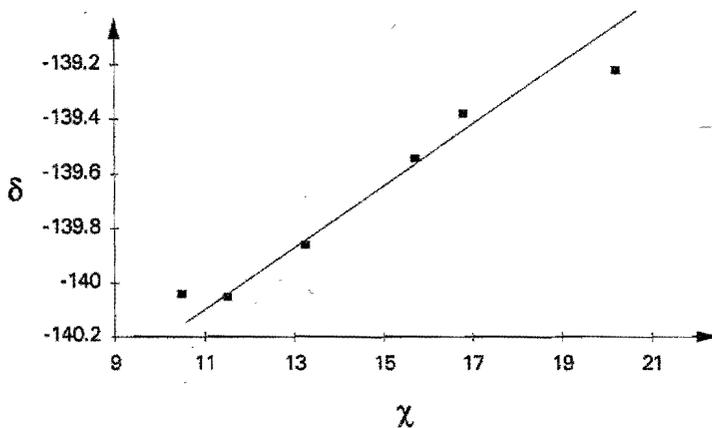


Figura 4.33. δ (en ppm) de los flúores *meta* de los $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$ en posición ecuatorial contra el parámetro χ .

Se observa que la tendencia del desplazamiento químico de los núcleos en los SC_6F_4H-4 es paralela a la del parámetro χ salvo para los carbonos 2 y 3. La densidad electrónica de H, C_1 , C_4 y de los flúores aumenta al incrementarse la capacidad donadora de las fosfinas haciendo que sus señales se desplacen hacia campo alto.

Tabla 4.13. Desplazamiento químico del hidrógeno de los SC_6F_4H-4

X	χ	ecuatoriales	axial
CF ₃	20.2	7.00	6.31
Cl	16.8	6.97	6.29
F	15.7	6.98	6.29
H	13.3	6.93	6.26
Me	11.5	6.93	6.25
OMe	10.5	6.93	6.25

Tabla 4.14. Desplazamiento químico de los carbonos de los SC_6F_4H-4

X	χ	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
CF ₃	20.2	107.38	146.32	143.41	99.63
Cl	16.8	107.13	146.26	143.39	99.33
F	15.7	107.07	146.28	143.48	99.27
H	13.3	106.74	146.14	143.32	98.96
Me	11.5	106.61	146.18	143.68	98.82
OMe	10.5	106.61	146.24	143.33	98.80

En este caso, solamente los carbonos 1 y 4 muestran una tendencia regular muy pequeña hacia campo alto, también, conforme aumenta la capacidad donadora σ de la fosfina correspondiente. En general, las señales de flúor se desplazan hacia campo alto conforme se incrementa la capacidad donadora σ de la fosfina.

Tabla 4.15. Desplazamiento químico de los flúores de los SC_6F_4H-4 .

X	χ	<i>orto</i> _{ec.}	<i>orto</i> _{ax.}	<i>meta</i> _{ec.}	<i>meta</i> _{ax.}
CF ₃	20.2	-129.89	-131.75	-139.22	-142.51
Cl	16.8	-129.49	-131.47	-139.02	-142.35
F	15.7	-130.02	-132.04	-139.54	-142.90
H	13.3	-129.97	-132.22	-139.86	-143.18
Me	11.5	-130.01	-132.30	-140.05	-143.34
OMe	10.5	-130.07	-132.37	-140.04	-143.37

En la tabla 4.16 se presentan los coeficientes de correlación entre δ y χ así como su grado de significancia. De las 10 series, se obtienen 7 con un valor de r muy alto (> 0.92). Estos valores son significativos al 1% o menos. El efecto se transmite desde la fosfina hasta el hidrógeno y los flúores (excepto los *orto*_{ec.}) de los grupos SC_6F_4H-4 pasando por los carbonos C_1 y C_4 .

Tabla 4.16. Coeficientes de correlación entre δ y χ . Significancia de r .

Tipo de núcleo	r	Significancia de r
$H_{para_{ax}}$	0.9803	< 0.1 %
$H_{para_{ec}}$	0.9431	< 1.0 %
C_1	0.9880	< 0.1 %
C_2	0.7143	> 10 %
C_3	0.1460	> 10 %
C_4	0.9936	< 0.1 %
$F_{orto_{ax}}$	0.8292	< 5.0%
$F_{orto_{ec}}$	0.5069	> 10 %
$F_{meta_{ax}}$	0.9027	< 2.0 %
$F_{meta_{ec}}$	0.8922	< 2.0 %

• Efecto del fragmento $Os(SC_6F_4H-4)_4$ sobre las trifenilfosfinas

En las figuras 4.34 a 4.37 se aprecia el cambio en el desplazamiento químico en ^{13}C para los carbonos de las fosfinas antes y después de coordinarse. El efecto del fragmento $Os(SC_6F_4H-4)_4$ es constante sobre ellos:

- al carbono 1 lo desplaza en promedio 7.7 ppm hacia campo alto.
- al carbono 2 lo desplaza en promedio 0.7 ppm hacia campo bajo.
- al carbono 3 lo desplaza en promedio 0.7 ppm hacia campo bajo.
- al carbono 4 lo desplaza en promedio 2.9 ppm hacia campo bajo

En el apéndice 5 se encuentran las tablas correspondientes a estas determinaciones

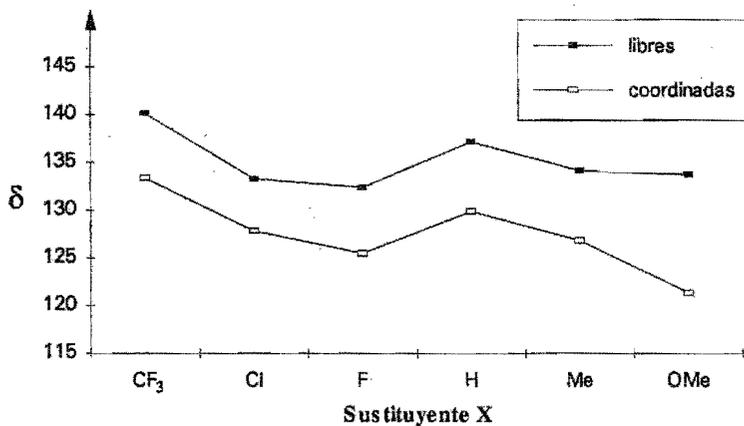


Figura 4.34. Cambio en δ (en ppm) del carbono 1 de las fosfinas $P(p\text{-XPh})_3$ antes y después de la coordinación.

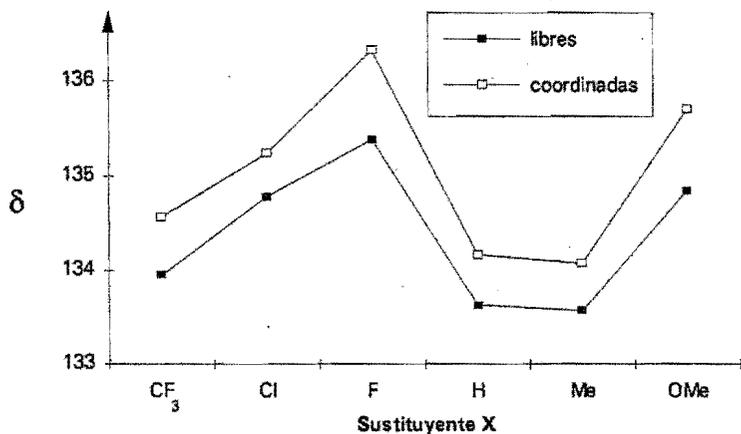


Figura 4.35 Cambio en δ (en ppm) del carbono 2 de las fosfinas $P(p\text{-XPh})_3$ antes y después de la coordinación.

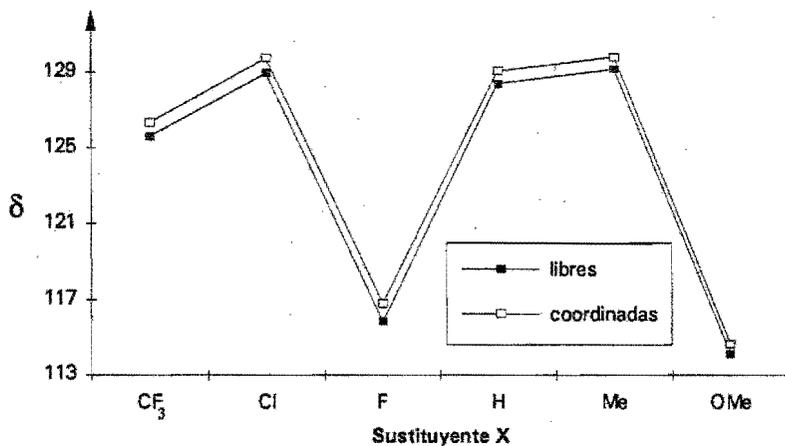


Figura 4.36 Cambio en δ (en ppm) del carbono 3 de las fosfinas $P(p\text{-XPh})_3$ antes y después de la coordinación.

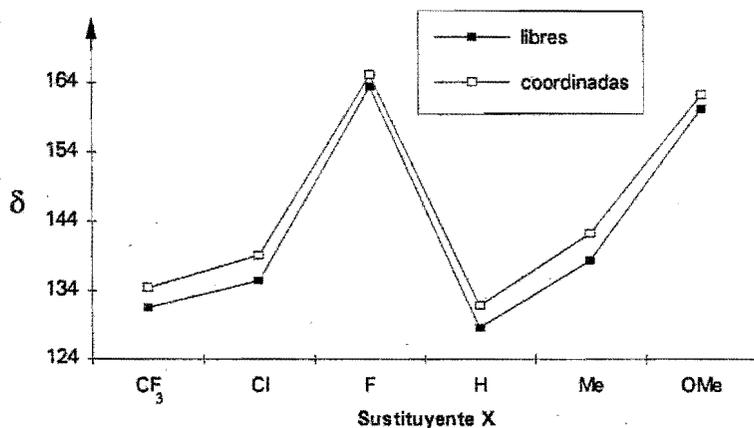


Figura 4.37 Cambio en δ (en ppm) del carbono 4 de las fosfinas $P(p\text{-XPh})_3$ antes y después de la coordinación.

• **Estudio teórico de compuestos de fósforo (III).**

Con los cálculos de MNDO realizados sobre 40 compuestos de fósforo (III), se trató de buscar alguna correlación entre los diversos parámetros electrónicos determinados y el parámetro electrónico de Tolman, χ . En particular, y según lo discutido en el capítulo II de este trabajo, la energía del HOMO, ϵ_H , se consideró un parámetro adecuado para reproducir el comportamiento electrónico de χ . En la figura 4.38, se muestra la gráfica entre estos dos parámetros.

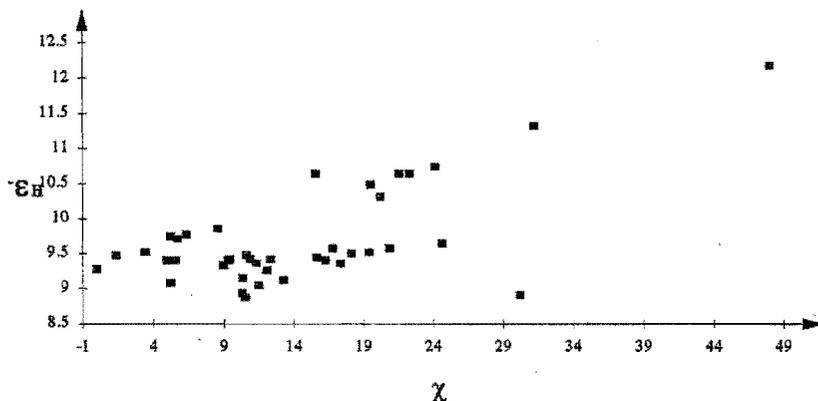


Figura 4.38. Energía del HOMO vs. χ de los compuestos de P (III).

Como se puede ver, la dispersión de los datos es sencillamente enorme. A pesar de la insinuación de una línea diagonal, en la parte superior de la gráfica, y de otra u otras horizontales, a mitad de la gráfica, no parece haber una correlación global entre ambos parámetros.

Al trazar la gráfica de la carga sobre el átomo de fósforo contra χ , se obtienen distintos conjuntos de compuestos de fósforo (III) agrupados por familias (ver figura 4.39).

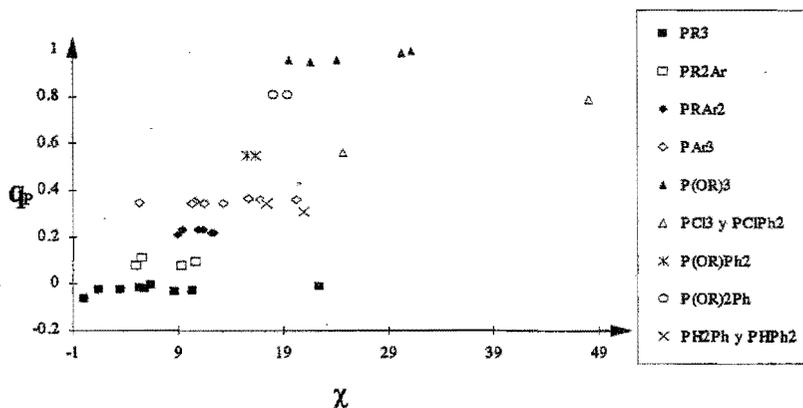


Figura 4.39. Carga sobre fósforo, q_P , vs. χ .

Es decir, la carga sobre el átomo de fósforo varía según el tipo de compuesto de fósforo (III). Este resultado es de gran utilidad pues sirve para agrupar a los diversos compuestos de fósforo (III). Curiosamente, los grupos encontrados tienen gran sentido para el punto de vista químico. En la tabla 4.17, se muestra qué compuestos pertenecen a cada grupo.

Tabla 4.17. Separación de los distintos compuestos de fósforo (III) en grupos afines.

PR_3	PR_2Ph	$PRPh_2$	PAR_3
5 PMe_3	8 PMe_2Ph	19 $PMePh_2$	24 $P(p-CF_3Ph)_3$
15 PEt_3	20 PEt_2Ph	22 $PEtPh_2$	25 $P(p-ClPh)_3$
18 PBu_3	36 PCy_2Ph	31 $P(i-Pr)Ph_2$	26 $P(p-FPh)_3$
23 $P(i-Bu)_3$	41 $P(t-Bu)_2Ph$	32 $PBzPh_2$	27 PPh_3
35 $P(i-Pr)_3$		33 $PCyPh_2$	28 $P(p-MePh)_3$
40 PCy_3		34 $P(t-Bu)Ph_2$	29 $P(p-MeOPh)_3$
42 $P(t-Bu)_3$			30 $P(p-Me_2NPh)_3$
16 $P(CH_2CH_2CN)_3$			39 $P(o-MeOPh)_3$
37 PBz_3			

Tabla 4.17. (continuación)

P(OR) ₃		P(OR) ₂ Ph	P(OR)Ph ₂	PCl _x Ph _{3-x}	PH _x Ph _{3-x}				
1	P(OCH ₂) ₃ CEt	6	P(OMe) ₂ Ph	14	P(OMe) ₂ Ph	9	PCl ₃	2	PH ₂ Ph
3	P(OMe) ₃	7	P(OEt) ₂ Ph	17	P(OEt) ₂ Ph	21	PCl ₂ Ph	10	PHPh ₂
4	P(OEt) ₃								
11	P(OPh) ₃								
12	P(O- <i>i</i> -Pr) ₃								

Si se hacen evidentes los grupos de los compuestos de P (III), la gráfica de $-\epsilon_H$ vs χ adquiere otro sentido. En la figura 4.40 se ve la misma gráfica que la de la figura 4.38 pero mostrando la pertenencia de cada compuesto a un determinado grupo.

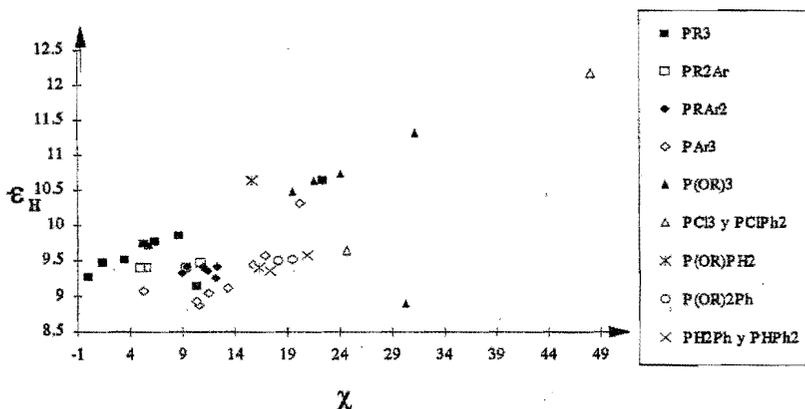


Figura 4.40. Energía del HOMO vs χ , en función del tipo de compuesto de fósforo (III).

Si bien es cierto que no hay una correlación global para todos los compuestos, también es verdad que sí existe correlación dentro de algunos grupos. En la figura 4.41, se muestran aquellos grupos donde sí hay correlación.

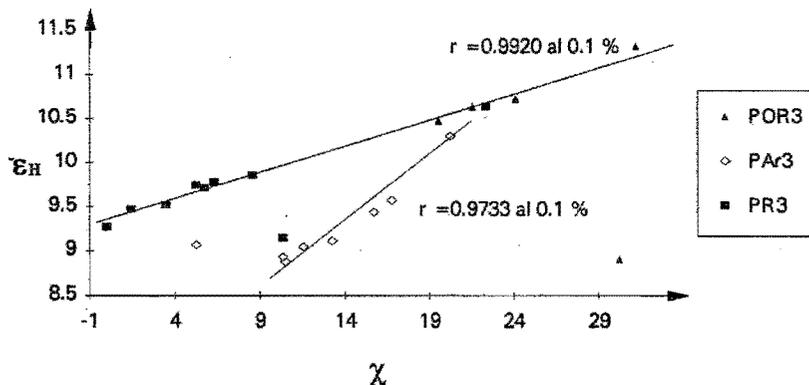


Figura 4.41. Correlaciones encontradas entre $-\epsilon_H$ y χ

Como se ve, los grupos PR_3 y $P(OR)_3$ caen sobre una misma línea, como si pertenecieran a un mismo grupo y la única diferencia entre ellos fuera de grado y no de tipo. En cambio, el grupo PAR_3 tiene un comportamiento completamente diferente. Aunque muestra correlación entre los parámetros considerados, dicha correlación se limita a los miembros del grupo y no es posible extenderla a los grupos PR_3 y $P(OR)_3$. Los 2 puntos que se caen fuera de las rectas corresponden a compuestos especiales: $P(p\text{-Me}_2\text{NPh})_3$ que es un compuesto sumamente básico (de hecho, no se pudo sintetizar el complejo de osmio para esta fosfina) y $P(OPh)_3$ el cual posee tres grupos fenilo. Aparentemente, la presencia de los grupos arilo proporciona una diferencia cualitativa en el comportamiento electrónico de los compuestos de fósforo (III). En el caso particular de PAR_3 , la recta de regresión posee una pendiente distinta a la de los grupos PR_3 y $P(OR)_3$. El caso de los compuestos mixtos, es todavía más confuso puesto que ni siquiera se aprecian correlaciones.

En las figuras 4.42 a 4.44 se muestra el comportamiento de los demás parámetros electrónicos calculados. Cada gráfica se discute por separado.

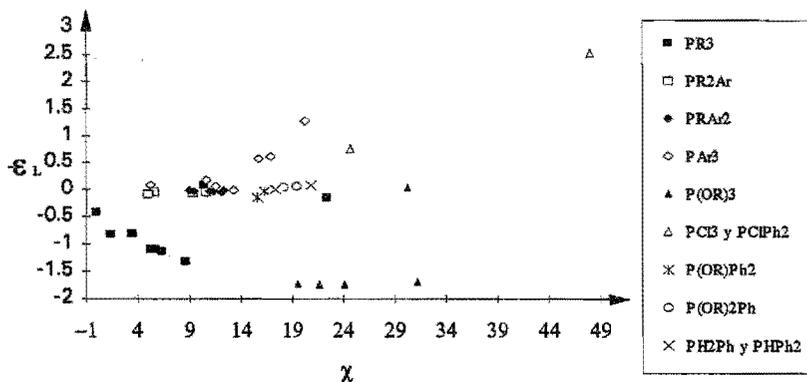


Figura 4.42. Energía del LUMO vs χ , en función del tipo de compuesto de fósforo (III).

En esta gráfica, llama la atención que son los fosfitos, habitualmente asociados con propiedades π ácidas, el grupo que muestra la menor afinidad electrónica. Es decir, dentro de los límites del método utilizado (MNDO sin participación de orbitales d no se aprecian las propiedades ácidas de los fosfitos.

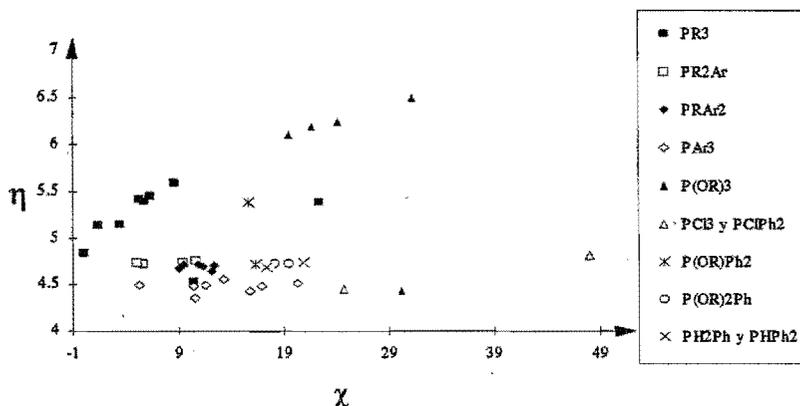


Figura 4.43. η vs χ , en función del tipo de compuesto de fósforo (III).

En esta gráfica, es notable que las fosfinas alquílicas terciarias y los fosfitos muestran una mayor dureza que las fosfinas cloradas (incluso PCl_3) y que los compuestos arílicos de fósforo (III). Dado que los fosfitos muestran el valor más bajo de ϵ_H y el más alto de ϵ_L , es evidente que también poseen la mayor diferencia de energías (*gap*) y, en consecuencia, la mayor dureza.

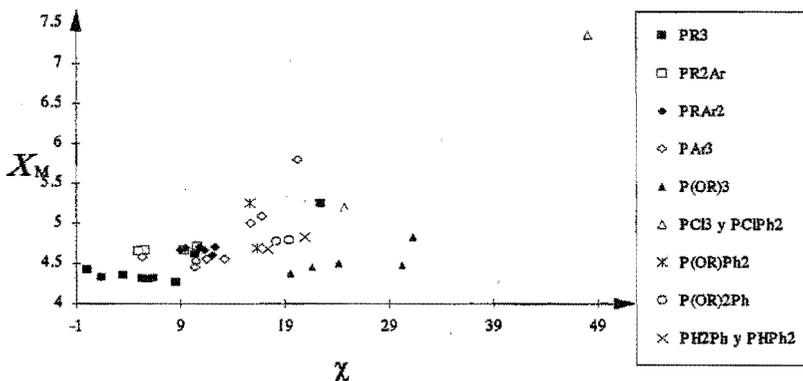


Figura 4.44. X_M vs. χ , en función del tipo de compuesto de P (III).

En esta gráfica, otra vez llama la atención que la electronegatividad de los fosfitos sea menor a la esperada. Otra vez la explicación está relacionada con el alto valor de ϵ_L , ya que esto hace que el promedio de las energías de los orbitales frontera sea poco profundo y, por tanto, su electronegatividad sea menor.

Finalmente, para ubicar la relación existente entre las energías de los orbitales frontera y los parámetros η y X_M , en la figura 4.45 se muestran las zonas energéticas en que aparecen.

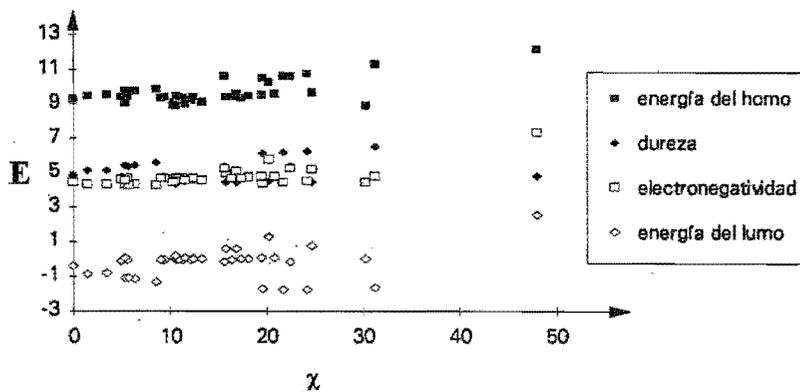


Figura 4.45. Zonas energéticas para el HOMO, la dureza, la electronegatividad y el LUMO de los compuestos de fósforo (III).

V. CONCLUSIONES

1. Los 6 nuevos compuestos preparados -uno de ellos caracterizado por difracción de rayos X- concuerdan con la fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_4(\text{P}(p\text{-XPh})_3)]$ y muestran una estructura tipo bipirámide trigonal en la que la *para*-trifenilfosfina ocupa invariablemente una de las posiciones axiales.
2. Del estudio electroquímico se desprende que la disminución en la aportación electrónica hacia el Os(IV) debido a la presencia de los tiolatos arilfluorados poco básicos es compensada por la presencia de las fosfinas. De hecho, el compuesto **1** con la fosfina menos básica ($\text{X} = \text{CF}_3$) genera una riqueza electrónica similar a la de los compuestos $[\text{M}(\text{TEMT})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$.
3. Del cálculo con MNDO de las *p*-trifenilfosfinas se observa que:
 - La energía del HOMO es una buena medida de la capacidad donadora de este conjunto de fosfinas, como se desprende de la alta correlación estadística entre este parámetro y el de Tolman.
 - La carga sobre el átomo de fósforo de las fosfinas está relacionada exclusivamente con la interacción σ mientras que la dureza de Parr lo está con la interacción π .
4. De acuerdo con el estudio de *Extended Hückel*, la donación electrónica de los tiolatos hacia el metal resulta más eficiente desde la posición ecuatorial que desde la axial, dando lugar a que el enlace ecuatorial sea más fuerte que el enlace axial.
5. Mediante una serie de correlaciones estadísticas se pudo seguir la ruta de transmisión del efecto electrónico:
 - Del sustituyente X al átomo de fósforo (σ vs χ)
 - Del fósforo al osmio (χ vs $E_{1/2}$)
 - Del fósforo a los carbonos 1 y 4 de los tiolatos (χ vs $\delta^{13\text{C}}$)
 - Del fósforo a los flúores de los tiolatos (χ vs $\delta^{19\text{F}}$)
 - Del fósforo al hidrógeno de los tiolatos (χ vs $\delta^1\text{H}$)

6. Del cálculo con MNDO de los compuestos de fósforo (III):
 - Se desprende que la carga sobre el átomo de fósforo es un buen criterio para clasificarlos en grupos según su afinidad química.
 - Se desprende que es difícil encontrar un parámetro electrónico general que sea un buen sustituto de χ .
 - Se desprende que la energía del HOMO refleja adecuadamente a χ , para los grupos $P(OR)_3$, PR_3 y PAR_3 .
 - Se desprende que la presencia de grupos arilo afecta el comportamiento electrónico de este tipo de compuestos.
 - Se obtuvieron, por primera vez, valores de dureza y electronegatividad para cuarenta de estos compuestos.

7. A partir de los resultados de este trabajo, se pueden dar algunas respuestas respecto a la discusión, presentada en el capítulo de antecedentes, acerca de las características conocidas de la serie $[M(SR)_4L]$:
 - La estabilización del alto estado de oxidación en los compuestos con tiolatos arilfluorados se da a partir de la alta capacidad donadora de las fosfinas.
 - La integridad del fragmento ecuatorial $[M(SR)_3]$ observada por Koch *et al.* se debe a la fortaleza del enlace ecuatorial M-S.
 - La sustitución de un tiolato ecuatorial (SC_6F_5) por otro más básico (SC_6H_4F-3) implica la preferencia del mejor donador por la posición ecuatorial. La donación electrónica más eficiente desde la posición ecuatorial y la consecuente mayor fortaleza del enlace ecuatorial explican este hecho.

A1. PARTE EXPERIMENTAL

- Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, utilizando disolventes secos y recién destilados.
- El OsO_4 y el 2,3,5,6-HSC₆F₄H fueron adquiridos en *Aldrich Chemical Company*. Las fosfinas se adquirieron en *STREM*. Estos reactivos se utilizaron como se recibieron.
- Para la determinación de los puntos de fusión se utilizaron un aparato *Fisher-Johns* (20 a 300 °C) y un aparato digital *Electrothermal* (20 a 400 °C). Los valores obtenidos no fueron corregidos⁷⁶.
- Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un *Perkin Elmer 1330* en la región de 4000-200 cm⁻¹ mediante pastillas de KBr.
- Los análisis elementales fueron obtenidos en *Galbraith Laboratories, Inc.*
- Los espectros de resonancia magnética nuclear los obtuvo el M.en C. Atilano Gutiérrez, utilizando un equipo *Varian VXR-300-S*, en el Instituto de Química de la UNAM. Los desplazamientos químicos fueron referidos a SiMe_4 (¹H, ¹³C), CFCl_3 (¹⁹F) y P(OMe)_3 (³¹P{¹H}). En todos los casos el disolvente utilizado fue CDCl_3 .
- La voltametría cíclica se realizó usando un modelo Hi-Tek con un potencióstato tipo DT-101 y un generador de onda tipo PPR1. Los voltamogramas fueron registrados en un aparato Philips PM 8043 X-Y. Los potenciales se calibraron usando la pareja ferroceno/ferricinio como referencia interna. El electrodo de trabajo fue de carbono vitreado. El disolvente (THF) se destiló bajo argón justo antes de su utilización. Como electrolito soporte se utilizó una disolución 2M de $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$.

Preparación de los compuestos [Os(SC₆F₄H-4)₄(P(*p*-XPh)₃)]

A una disolución de 2,3,5,6-HSC₆F₄H (12 mmol) en etanol (15 cm³) se le agrega el OsO₄ (2 mmol). La mezcla de reacción cambia rápidamente a negro. Entonces, se añade la fosfina PR₃ correspondiente (12 mmol), y se pone a reflujo. Durante los primeros 30 minutos, la mezcla adquiere un color verde. Se deja refluir durante 3h más. Se deja enfriar a temperatura ambiente. Aparece un precipitado verde. Se filtra, se lava con etanol frío (15 cm³) y luego con hexano frío (15 cm³). El producto se purifica por medio de cromatografía en una columna de sílica gel, utilizando una mezcla de hexano-cloroformo como eluyente. Se recrystaliza mediante evaporación lenta del eluyente.

Datos físicos y espectroscópicos

Tabla A1.1.- Color y puntos de fusión.

Compuesto #	Color	Rendimiento %	Punto de descomposición
<u>1</u>	verde	61	192-195
<u>2</u>	verde	59	220-223
<u>3</u>	verde	60	214-216
<u>4</u>	verde	62	218-220
<u>5</u>	verde	58	219-221
<u>6</u>	verde	61	225-229

Tabla A1.2.- Espectroscopía infrarroja. ν (cm^{-1}).

Compuesto #	bandas de fosfina	fosfina libre	bandas de tiolato	Pb(SC ₆ F ₄ H) ₂
<u>1</u>	1176	1166	1492	1477
	1136	1124	918	912
	1062	1060	880	887
<u>2</u>	1084	1092	1492	
	1014	1010	918	
	820	818	882	
<u>3</u>	1230	1230	1491	
	831	824	919	
	532	518	882	
<u>4</u>	751	745	1492	
	693	695	918	
	508	494	882	
<u>5</u>	1098	1093	1492	
	1026	1027	918	
	538	530	878	
<u>6</u>	1095	1089	1492	
	808	810	918	
	711	711	884	

Tabla A1.3.- Análisis Elemental. Exp (teor).

Compuesto #	% S	% C	% H
<u>1</u>	8.87 (9.29)	39.47 (39.14)	0.97 (1.17)
<u>2</u>	9.43 (10.02)	39.60 (39.40)	1.11 (1.26)
<u>3</u>	10.19 (10.42)	41.01 (40.98)	1.49 (1.31)
<u>4</u>	11.80 (10.90)	42.50 (42.90)	1.64 (1.63)
<u>5</u>	10.23 (10.52)	45.20 (44.23)	1.97 (2.07)
<u>6</u>	9.11 (10.12)	41.65 (42.65)	2.24 (1.99)

Tabla A1.4. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , δ (ppm).

Compuesto #	Aromáticos PR_3	Protón <i>para</i> del $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	Protones del sustituyente
<u>1</u>	7.88 <i>m</i>	7.00 <i>m</i> 6.31 <i>n</i>	
<u>2</u>	7.62 <i>m</i> 7.26 <i>m</i>	6.97 <i>m</i> 6.29 <i>n</i>	
<u>3</u>	7.75 <i>m</i> 7.29 <i>m</i>	6.98 <i>m</i> 6.29 <i>n</i>	
<u>4</u>	7.76 <i>m</i> 7.57 <i>m</i>	6.93 <i>m</i> 6.26 <i>n</i>	
<u>5</u>	7.63 <i>m</i> 7.35 <i>m</i>	6.93 <i>m</i> 6.25 <i>n</i>	2.45 <i>s</i>
<u>6</u>	7.66 <i>m</i> 7.05 <i>m</i>	6.93 <i>m</i> 6.25 <i>n</i>	3.88 <i>s</i>

m = multiplete*n* = nonanete*s* = singulete

Tabla A1.5. Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F , δ (ppm).

Compuesto #	Flúores <i>orto</i>	Flúores <i>meta</i>
<u>1</u>	-129.89 <i>m</i> -131.74 <i>m</i>	-139.22 <i>m</i> -142.51 <i>m</i>
<u>2</u>	-129.94 <i>m</i> -131.90 <i>m</i>	-139.38 <i>m</i> -142.71 <i>m</i>
<u>3</u>	-130.02 <i>m</i> -132.04 <i>m</i>	-139.54 <i>m</i> -142.90 <i>m</i>
<u>4</u>	-129.97 <i>m</i> -132.23 <i>m</i>	-139.86 <i>m</i> -143.18 <i>m</i>
<u>5</u>	-130.01 <i>m</i> -132.30 <i>m</i>	-140.05 <i>m</i> -143.34 <i>m</i>
<u>6</u>	-130.07 <i>m</i> -132.37 <i>m</i>	-140.04 <i>m</i> -143.37 <i>m</i>

m = multipleteTabla A1.6. Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P , δ (ppm).

Compuesto #	complejo	fosfina libre	$\Delta\delta$
<u>1</u>	8.28 <i>s</i>	-5.44	13.72
<u>2</u>	6.62 <i>s</i>	-7.90	14.52
<u>3</u>	5.39 <i>s</i>	-8.39	13.78
<u>4</u>	7.28 <i>s</i>	-4.97	12.24
<u>5</u>	5.02 <i>s</i>	-7.52	12.54
<u>6</u>	3.17 <i>s</i>	-9.52	12.69

s = singulete

Tabla A1.7. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de los carbonos de los tiolatos (ver figura A1.2), δ (ppm) y $J_{\text{F-C}}$ (Hz).

Compuesto #	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
<u>1</u>	107.38 (23.3)	146.32 (249.9)	143.41 (257.5)	99.63 (23.2)
<u>2</u>	107.12 (22.7)	146.26 (258.1)	143.39 (260.9)	99.33 (23.7)
<u>3</u>	107.07 (22.0)	146.28 (251.6)	143.48 (251.6)	99.27 (23.2)
<u>4</u>	106.74 (23.2)	146.14 (250.0)	143.32 (256.7)	98.96 (23.2)
<u>5</u>	106.61 (23.2)	146.18 (248.2)	143.68 (249.0)	98.82 (24.4)
<u>6</u>	106.61 (23.2)	146.24 (243.6)	143.33 (251.6)	98.80 (23.2)

Tabla A1.8. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de los carbonos de las fosfinas (ver figura A1.1), δ (ppm) y $J_{\text{P-C}}$ (Hz).

Compuesto #	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
<u>1</u>	133.39 (53.3)	134.57 (9.3)	126.34 (6.9)	134.43	
<u>2</u>	127.86 (55.9)	135.24 (10.2)	129.75 (11.2)	139.17	
<u>3</u>	125.50 (55.7)	136.32 (9.3)	116.82 (11.6)	165.08	
<u>4</u>	129.89 (55.7)	134.17 (9.3)	129.08 (11.6)	131.86	
<u>5</u>	126.87 (58.0)	134.08 (9.3)	129.82 (11.6)	142.26	21.55
<u>6</u>	121.39 (62.6)	135.71 (9.3)	114.63 (11.0)	162.21	55.41

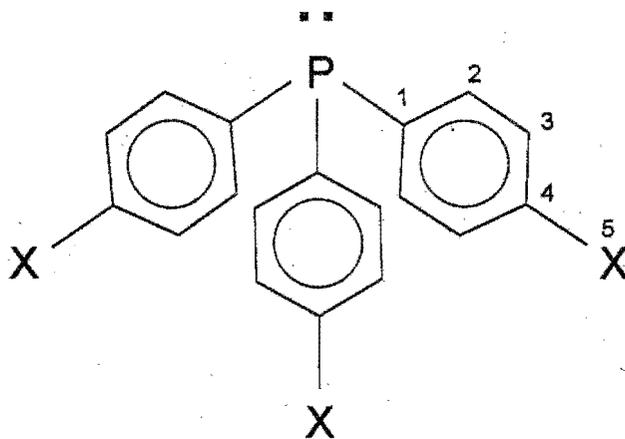


Figura A1.1. Carbonos no equivalentes de las fosfinas.

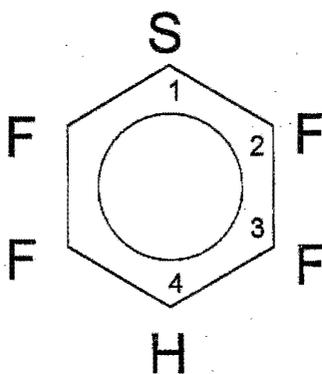


Figura A1.2. Carbonos no equivalentes de los tiofatos.

Para la asignación de las señales encontradas en los espectros de RMN ^{13}C , se estimaron los desplazamientos químicos correspondientes, a partir de las constantes de acoplamiento conocidas ($J^{\text{F-}^{13}\text{C}}$ y $J^{\text{P-}^{13}\text{C}}$) y de la siguiente regla de aditividad⁶⁸:

$$\delta\text{C}_i = 128.5 + \text{suma de } Z_j$$

donde 128.5 es el valor de δ para los carbonos del benceno sin sustituir (valor básico); Z_j representa el incremento (o decremento) de δ respecto al valor básico debido a la presencia de un sustituyente en la posición j ; y δC_i representa el desplazamiento químico resultante del carbono i debido a la influencia de los diversos sustituyentes sobre el anillo fenílico. En la tabla A1.9, se muestran los valores de Z_j utilizados. Los valores de las constantes de acoplamiento involucradas se presentan en la tabla A1.10. Los subíndices i y j corresponden con el código de numeración considerado en las figuras A1.1 y A1.2.

Tabla A1.9. Valores de Z_j (ppm) para algunos sustituyentes en bencenos monosustituídos

Sustituyente X	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
CH_3	9.3	0.6	0.0	-3.1
CF_3	2.6	-3.1	0.4	3.4
F	35.1	-14.3	0.9	-4.4
Cl	6.4	0.2	1.0	-2.0
OCH_3	30.2	-14.7	0.9	-8.1
SH	2.2	0.7	0.4	-3.1
P(Ph)_2	8.7	5.1	-0.1	0.0

Tabla A1.10. Constantes de acoplamiento, J_{F-C} y J_{P-C} (Hz), a i enlaces, en bencenos monosustituídos.

iJ	J_{F-C}	J_{P-C}
1J	245	12
2J	21	20
3J	8	7
4J	3	0

A continuación, presento, como ejemplo, la estimación de los desplazamientos químicos de los carbonos del HSC_6F_4H . El desplazamiento del carbono 1 se calcula así:

$$\delta C_1 = 128.5 + Z_1(SH) + 2Z_2(F) + 2Z_3(F)$$

Al valor básico se le añaden los incrementos debido a un SH ubicado a un enlace de distancia, $Z_1(SH)$; a dos flúores a 2 enlaces, $2Z_2(F)$; y a 2 flúores a 3 enlaces $2Z_3(F)$. Las fórmulas para los demás átomos de carbono son:

$$\delta C_2 = 128.5 + Z_1(F) + Z_2(SH) + Z_2(F) + Z_3(F) + Z_4(F)$$

$$\delta C_3 = 128.5 + Z_1(F) + Z_2(F) + Z_3(F) + Z_3(SH) + Z_4(F)$$

$$\delta C_4 = 128.5 + 2Z_2(F) + 2Z_3(F) + Z_4(SH)$$

Los resultados de la estimación son:

$$\delta C_1 = 128.5 + 2.2 + 2 * (-14.3) + 2 * (0.9) = 103.9$$

$$\delta C_2 = 128.5 + 35.1 + 0.7 - 14.3 + 0.9 - 4.4 = 146.5$$

$$\delta C_3 = 128.5 + 35.1 - 14.3 + 0.9 + 0.4 - 4.4 = 146.2$$

$$\delta C_4 = 128.5 + 2 * (-14.3) + 2 * (0.9) - 3.1 = 98.6$$

La multiplicidad de cada señal depende de la cantidad y la magnitud de los acoplamientos F-C. Los carbonos 1 y 4 están acoplados con 2 flúores a 2 enlaces y con 2 flúores a 3 enlaces. Se esperaría un

desdoblamiento como el que aparece en la figura A1.3, es decir un triplete de tripletes. Dado que 3J es muy pequeño, en los espectros sólo se aprecia un triplete para cada uno (figura A1.4).

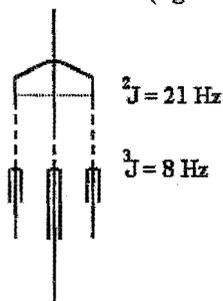


Figura A1.3. Desdoblamiento esperado para el carbono 1 (o 4) del $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{H}$



Figura A1.4. Espectro observado para el carbono 1.

Los carbonos 2 y 3 absorben en la misma zona y presentan el mismo tipo de desdoblamiento (figura A1.5). Como 3J y 4J son de poca magnitud, en los espectros sólo se aprecian 1J y 2J , a veces como dos dobletes anchos superpuestos (figura A1.4) y otras como un pseudotriplete (figura A1.6). Por su similitud, no hay modo de saber cuál señal corresponde a C_2 y cuál a C_3 . Sin embargo, pensando que C_2 debe quedar más desprotegido bajo la coordinación al metal, la señal a más bajo campo se asignó a C_2 y la que aparece a campo más alto a C_3 .

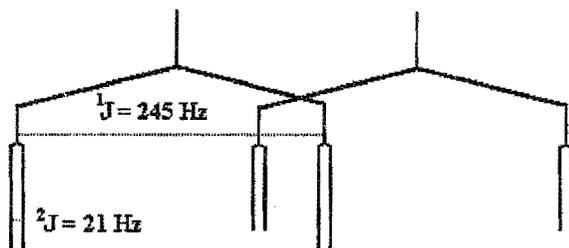


Figura A1.5. Desdoblamiento esperado para el carbono 2 (o 3) del $\text{HS}_6\text{CF}_4\text{H}$.

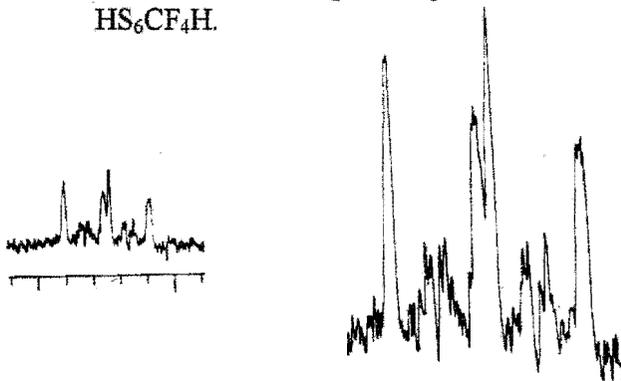


Figura A1.6. Espectro observado para el carbono 2 (dos dobletes).

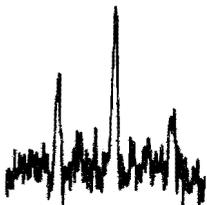


Figura A1.7. Espectro observado para el carbono 2 (pseudotriplete). Bajo un tratamiento similar, se estimaron los desplazamientos para las fosfinas (tabla A1.11).

Tabla A1.11. Estimación de δ (ppm) en ^{13}C para las trifenilfosfinas *para*-sustituídas, $\text{P}(p\text{-XPh})_3$.

X	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
CF₃	140.6	134.0	125.3	131.1	-
Cl	135.2	132.6	128.6	134.9	
F	132.8	132.7	114.1	163.6	
H	137.2	133.6	128.4	128.5	
Me	134.1	133.6	129.0	137.8	21.4
MeO	129.1	134.5	113.7	158.7	54.0

Además de los datos estimados, se corrieron los espectros correspondientes de las fosfinas libres. Esta información se concentra en la tabla A1.12.

Tabla A1.12. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C para las trifenilfosfinas *para*-sustituídas, $\text{P}(p\text{-XPh})_3$, δ (ppm) y $J_{\text{P-C}}$ (Hz).

X	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
CF ₃	140.16 (14.07)	133.95 (20.08)	125.61	131.58	123.82 (272.27)
Cl	133.30 (10.2)	134.78 (20.39)	128.95 (6.99)	135.50	
F	132.41 (10.06)	135.38 (21.11)	115.86 (7.31)	163.35	
H	137.14 (9.28)	133.63 (20.89)	128.40 (6.94)	128.60	
Me	134.17 (9.28)	133.57 (20.9)	129.17 (6.94)	138.38	21.27
MeO	133.72 (11.09)	134.85 (20.08)	114.11 (7.59)	160.23	55.10

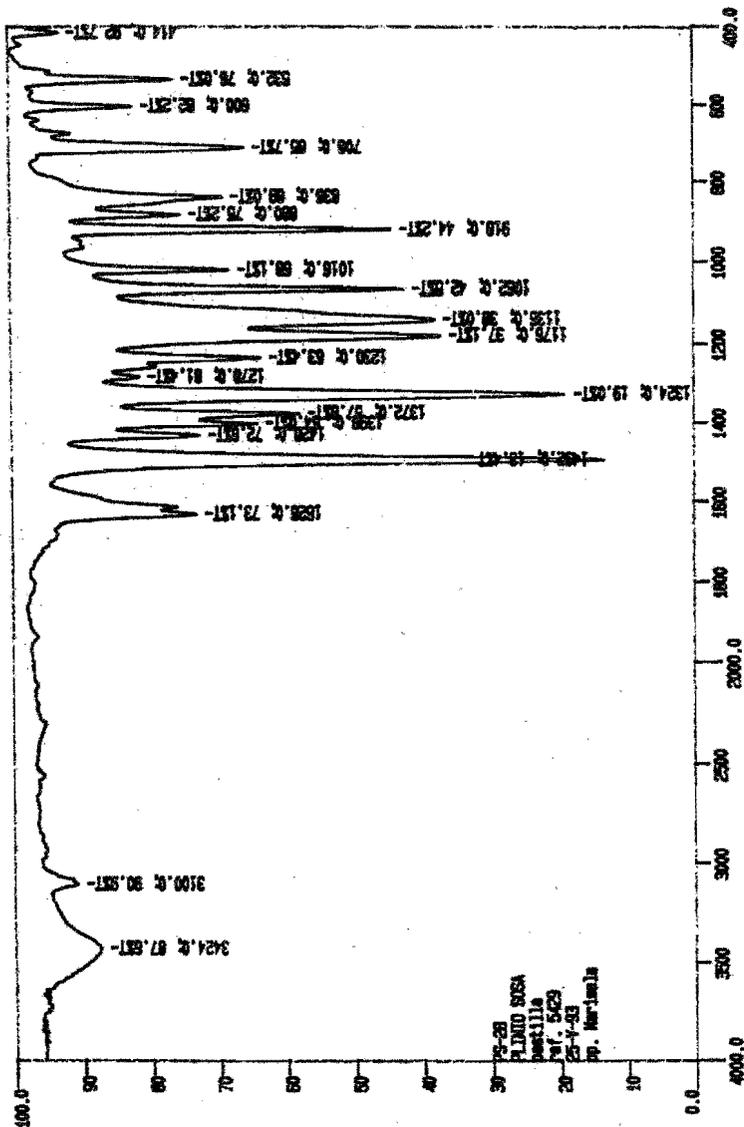
Al comparar la tabla A1.12 con los valores estimados de J (tabla A1.10) y δ (tabla A1.12) se observa una muy buena correspondencia. Sin embargo, una vez coordinadas las fosfinas tanto los acoplamientos como los desplazamientos varían sensiblemente, en particular para los carbonos C₁ y C₂ lo cual dificulta la asignación. Sin embargo, ésta se hizo bajo el razonamiento de que el átomo más afectado tiene que ser el carbono C₁. Considerando esta asignación, la señal para C₁ se desplaza 7.66 ppm a campo alto. Es decir, C₁ se encuentra más

protegido en el complejo que en la fosfina libre. Este resultado está de acuerdo con lo encontrado por Guttman⁷⁷, en el sentido de que los incrementos y los decrementos de densidad electrónica se alternan a lo largo de una cadena de átomos enlazados.

De esta manera, la densidad electrónica alrededor del osmio aumenta; disminuye alrededor del fósforo; vuelve a aumentar sobre C₁; y vuelve a disminuir sobre C₂. A favor de esta asignación, se tiene el extraordinario aumento de J_{P-C} que indica el notable incremento de la interacción fósforo-carbono al coordinarse la fosfina al centro metálico. J_{P-C} aumenta de 10-14 Hz a 53-63 Hz.

A2. ESPECTROSCOPIA

En este apéndice se muestran los espectros de infrarrojo, de resonancia magnética nuclear y de voltametría cíclica representativos de la serie de compuestos preparada. Dada la similitud de los compuestos, se presenta uno de cada tipo: un infrarrojo, una resonancia de cada núcleo (^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P) y un voltamograma.

Fig. A2.1. Espectro de infrarrojo del compuesto 1

U.N.A.M. Instituto de Química

P. Sosa. PS-28. AGC

OBSERVE H1
FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 3.000 sec

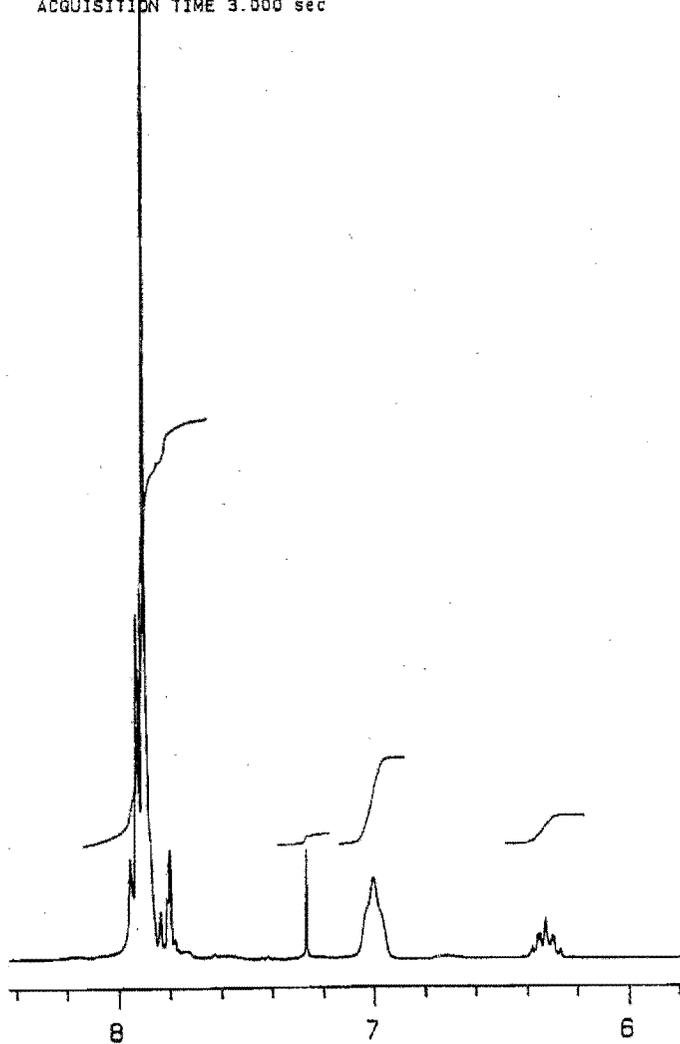


Fig. A2.2. Espectro de RMN ^1H del compuesto 1

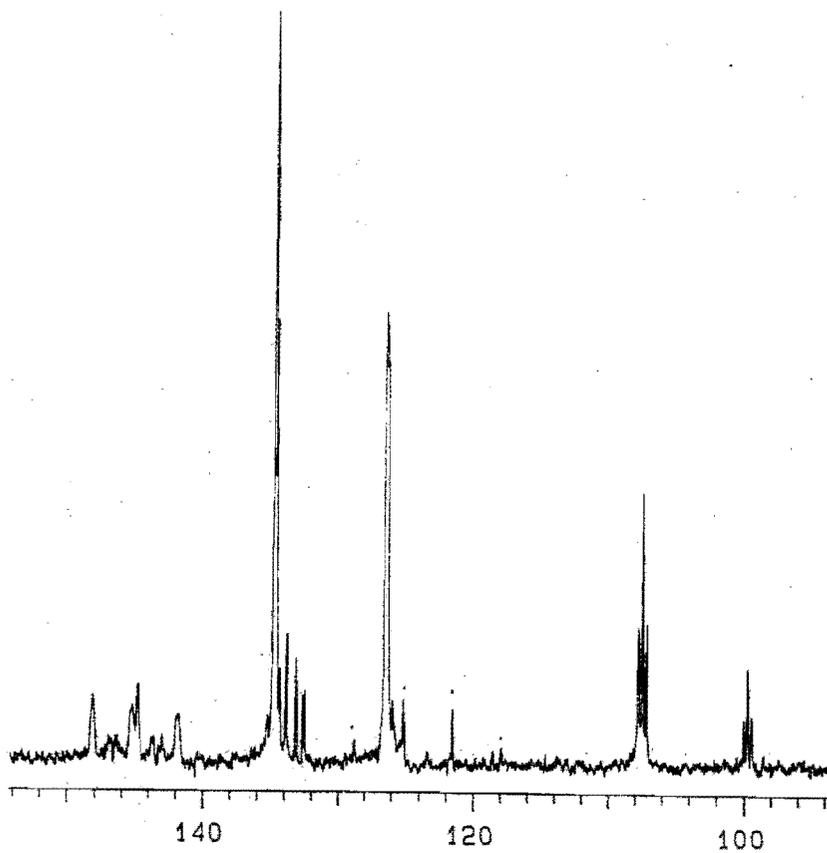


Fig. A2.3. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 1

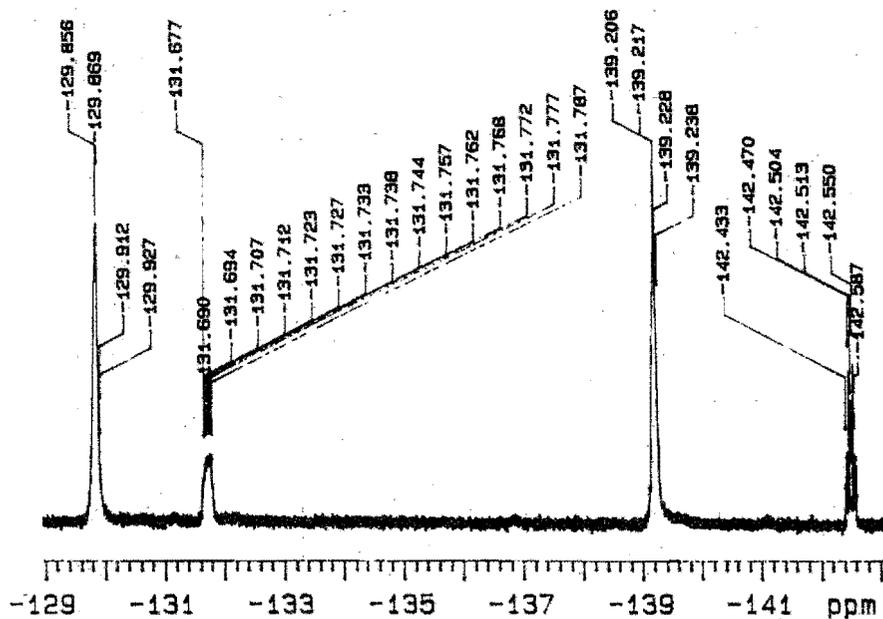


Fig. A2.4. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto **1**

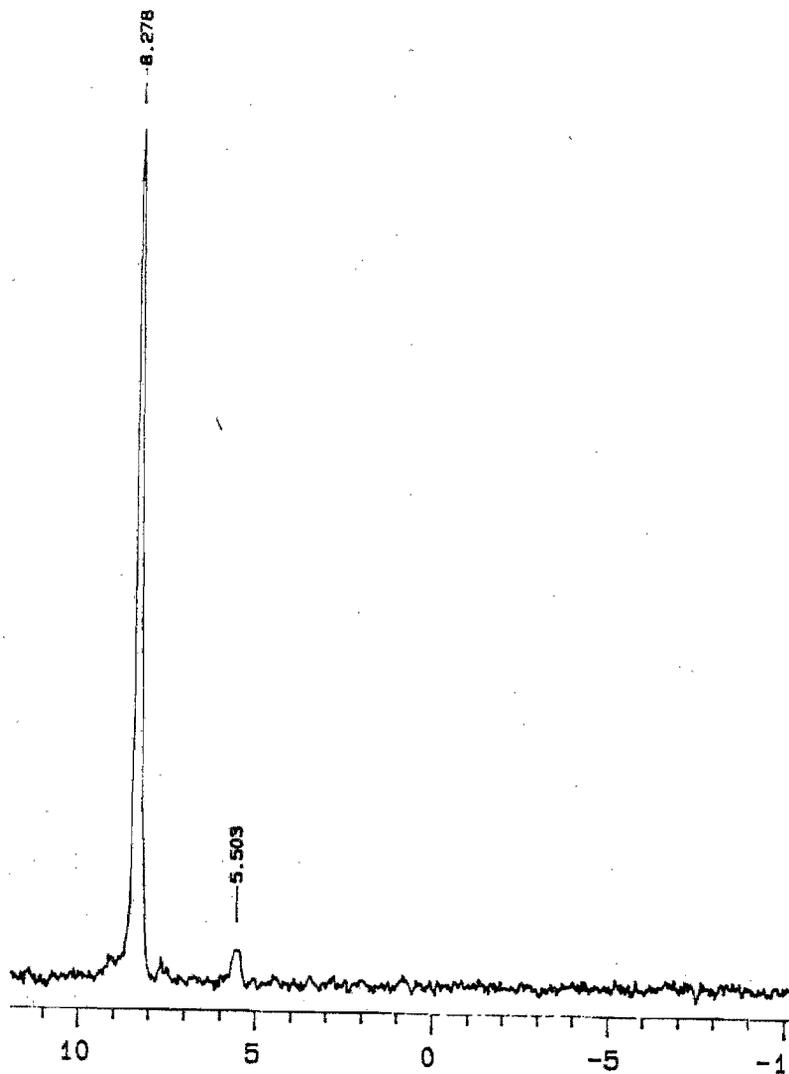


Fig. A2.5. Espectro de RMN ^{31}P del compuesto 1

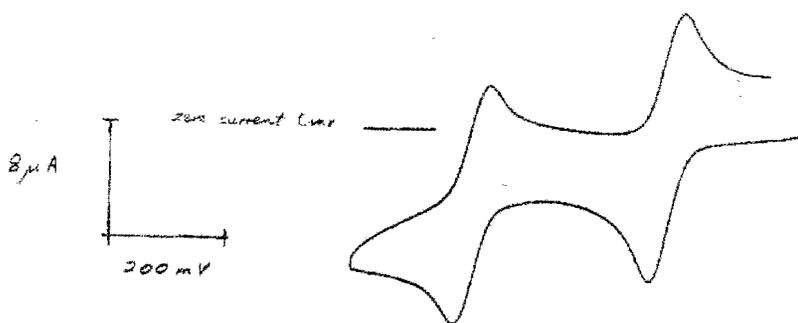


Figura A2.6. Voltamograma del compuesto 6

A3. Rayos X. Estructura del compuesto [Os(SC₆F₄H)₄(PPh₃)]₄

- **Datos cristalográficos.**

C₄₂H₁₉F₁₆OsPS₄, $M = 1177.0$. triclinico, grupo espacial $P1$ (no. 2), $a = 12.366$ (3), $b = 13.154$ (6), $c = 13.851$ (5) Å, $\alpha = 101.27$ (4), $\beta = 91.67$ (2), $\gamma = 105.86$ (3), $U = 2117.4$ Å³, $Z = 2$, $D = 1.846$ g cm⁻³, $F(0,0,0) = 1140$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 33.4$ cm⁻¹, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069$ Å.

Los cristales del complejo son prismas rectangulares muy oscuros. Algunos fueron recortados para obtener prismas aproximadamente cuadrados. Luego, fueron montados sobre fibra de vidrio con resina epóxica. El mejor cristal, 0.12 x 0.13 x 0.48 mm, fue transferido a un difractómetro Enraf-Nonius CAD4 (con radiación monocromática) para determinar con precisión las dimensiones de la celda (a partir de 25 reflexiones con $\theta = 10.5^\circ$, centrada cada una en 4 orientaciones) y, también, las intensidades de difracción a $\theta_{\text{max}} = 22^\circ$. Durante el proceso, las intensidades fueron corregidas por efectos de polarización, de deterioro ligero (aproximadamente 4.7%) y de absorción (analíticamente a partir del tamaño y de la forma del cristal). El programa SHELX⁷⁸ fue alimentado con 5172 reflexiones únicas. Dentro de este programa la determinación de la estructura se efectúa mediante el método del átomo-pesado y su refinación se realiza por métodos de mínimos cuadrados de matrices de bloques grandes. Para todos los átomos distintos de hidrógeno se permitieron parámetros térmicos anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno fueron incluidos en posiciones idealizadas usando parámetros térmicos isotrópicos asociados con los de los átomos de carbono a los que se encuentran unidos. La refinación se concluyó con $R = 0.086$ y $R' = 0.094$ para 4091 reflexiones (aquéllas con $I > 2\sigma_I$) pesadas $w = (\sigma_F^2 + 0.0127F^2)^{-1}$.

En el mapa diferencial final, se encontró un pico de 2.5 e Å⁻³ entre moléculas situadas a 1.9 Å aproximadamente de un grupo CF y se encontraron varios picos abajo de 2.3 e Å⁻³ cerca del átomo de Os. Las curvas de factor-dispersión para átomos neutros fueron tomados de la referencia ⁷⁹. Los programas utilizados en el análisis se listan en la tabla 4 de la referencia ⁸⁰ y fueron ejecutados en una computadora DEC Micro Vax II en el Nitrogen Fixation Laboratory, Universidad de Sussex, Brighton, Reino Unido.

La estructura cristalina del compuesto **4**, [Os(SC₆F₄H)₄(PR₃)] (figura A3.1), muestra un arreglo tipo bipirámide trigonal ligeramente distorsionado, con la PPh₃ en una de las posiciones axiales. Las dimensiones moleculares se presentan en la tabla A3.1. Se puede observar que los 3 grupos R de los 3 tiolatos ecuatoriales están orientados hacia el mismo lado respecto al plano ecuatorial (específicamente hacia la posición axial ocupada por el cuarto tiolato) mostrando la que se conoce como congiguración *all up*. Esta configuración también se encontró en el compuesto [OsCl(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)]^{2a}, sin embargo difiere de la encontrada en [Ru(TIPT)₄(MeCN)]^{1a} y complejos relacionados.

La distancia Os-S axial en el compuesto **4**, 2.414 (5) Å, es mayor que la distancia ecuatorial promedio Os-S, 2.207 (7) Å, lo cual está de acuerdo con la predicción comúnmente aceptada para una geometría tipo bipirámide trigonal sin interacciones de tipo π. Sin embargo, también estaría de acuerdo con la posibilidad de un flujo de densidad electrónica de tipo pi, desde los átomos de azufre hacia el centro deficiente en electrones de osmio (IV), ya que este efecto sería más pronunciado para las posiciones ecuatoriales que para la posición axial⁶⁷. De hecho, en este trabajo (ver capítulo III), se encontró una gran interacción entre el átomo de osmio y los azufres ecuatoriales. Además, la influencia *trans* de la PPh₃ también afecta la distancia Os-S axial. La distancia Os-P, 2.391 (5) Å, es cercana a la encontrada para el complejo [OsCl(SC₆F₅)₃(PMe₂Ph)]^{2a}, 2.339 (1) Å, y, también, a la del complejo [OsCl(SC₆F₅)₂(SC₆H₄CF₃-3)(PMe₂Ph)]^{2b}, 2.340 (2) Å.

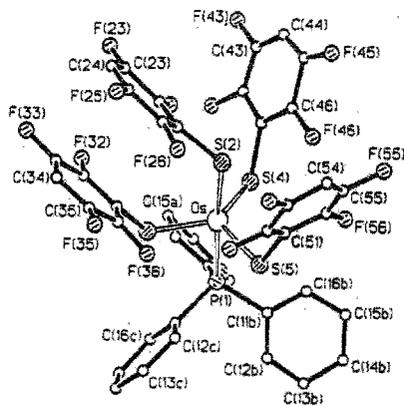


Figura A3.1. Estructura molecular de $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_4(\text{PR}_3)]$.

Tabla A3.1. Dimensiones moleculares selectas (distancias de enlace en Å y ángulos de enlace en °) con las desviaciones estándar en paréntesis.

a) Alrededor del osmio			
Os-P(1)	2.391 (5)	Os-S(3)	2.203 (6)
Os-S(2)	2.414 (5)	Os-S(4)	2.195 (7)
		Os-S(5)	2.220 (6)
P(1)-Os-S(2)	175.3 (2)	S(2)-Os-S(3)	97.9 (2)
P(1)-Os-S(3)	84.6 (2)	S(2)-Os-S(4)	95.3 (2)
P(1)-Os-S(4)	86.6 (2)	S(2)-Os-S(5)	89.9 (2)
P(1)-Os-S(5)	85.4 (2)	S(3)-Os-S(4)	123.2 (2)
		S(3)-Os-S(5)	119.3 (2)
		S(4)-Os-S(5)	115.7 (2)
b) En la fosfina			
P(1)-C(11b)	1.812 (23)	Os-P(1)-C(11b)	114.2 (8)
P(1)-C(11b)	1.770 (21)	Os-P(1)-C(11b)	114.9 (8)
P(1)-C(11c)	1.833 (27)	Os-P(1)-C(11c)	114.6 (6)
		C(11b)-P-C(11b)	103.9 (10)
		C(11b)-P-C(11c)	104.0 (11)
		C(11b)-P-C(11c)	103.9 (12)
c) En los tiolatos			
S(2)-C(21)	1.774 (18)	Os-S(2)-C(21)	117.6 (7)
S(3)-C(31)	1.796 (17)	Os-S(3)-C(31)	119.6 (7)
S(4)-C(41)	1.776 (24)	Os-S(4)-C(41)	117.8 (8)
S(5)-C(51)	1.773 (22)	Os-S(5)-C(51)	111.3 (8)

A4. TABLA DE SIGNIFICANCIA DEL COEFICIENTE DE CORRELACIÓN r .

Significance Table for Pearson's Correlation Coefficient r

(Adapted for *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research 6th edition*, by R. A. Fisher and F. Yates, Longman, 1974, by permission.)

Probability of r occurring by chance					
Two-tailed	10%	5%	2%	1%	0.1%
No. of degrees of freedom (= number of x, y pairs minus two)					
1	.987 69	.996 92	.999 507	.999 877	.999 998 8
2	.900 00	.950 00	.980 00	.990 000	.999 00
3	.805 4	.878 3	.934 33	.958 73	.991 16
4	.729 3	.811 4	.882 2	.917 20	.974 06
5	.669 4	.754 5	.832 9	.874 5	.950 74
6	.621 5	.706 7	.788 7	.834 3	.924 93
7	.582 2	.666 4	.749 8	.797 7	.898 2
8	.549 4	.631 9	.715 5	.764 6	.872 1
9	.521 4	.602 1	.685 1	.734 8	.847 1
10	.497 3	.576 0	.658 1	.707 9	.823 3
11	.476 2	.552 9	.633 9	.683 5	.801 0
12	.457 5	.532 4	.612 0	.661 4	.780 0
13	.440 9	.513 9	.592 3	.641 1	.760 3
14	.425 9	.497 3	.574 2	.622 6	.742 0
15	.412 4	.482 1	.557 7	.605 5	.724 6
16	.400 0	.468 3	.542 5	.589 7	.708 4
17	.388 7	.455 5	.528 5	.575 1	.693 2
18	.378 3	.443 8	.515 5	.561 4	.678 7
19	.368 7	.432 9	.503 4	.548 7	.665 2
20	.359 8	.422 7	.492 1	.536 8	.652 4
25	.323 3	.380 9	.445 1	.486 9	.617 4
30	.296 0	.349 4	.409 3	.448 7	.584 1
35	.274 6	.324 6	.381 0	.418 2	.558 9
40	.257 3	.304 4	.357 8	.393 2	.536 6
45	.242 8	.287 5	.338 4	.372 1	.516 8
50	.230 6	.273 2	.321 8	.354 1	.498 3
60	.210 8	.250 0	.294 8	.324 8	.478 8
70	.195 4	.231 9	.273 7	.301 7	.461 9
80	.182 9	.217 2	.256 5	.283 0	.447 8
90	.172 6	.205 0	.242 2	.267 3	.435 5
100	.163 8	.194 6	.230 1	.254 0	.425 1
One-tailed	5%	2.5%	1%	0.5%	0.05%

A5. PUBLICACIONES

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 Química, 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_{eq} 2.414(5), mean Os-S_{ax} 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 $\text{Os-SC}_6\text{F}_5$ 2.206(2), $\text{Os-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ 2.187(2) Å]. The spectroscopic properties of these compounds are reported and the possibility of isomerism in solution is discussed.

**Preparation and Electrochemistry of Carboxylate
Complexes of Osmium(III) with Thiophenolate and
Tertiary Phosphine Co-Ligands and of Thiolate-
Phosphine Complexes of Osmium(IV)**

Marie-Laurence Abasque,^a Maribel Arroyo,^{b,c} Christopher J. Pickett,^a
Raymond L. Richards,^a Plinto Sosa,^c and Hugo Torrens^c

^a Nitrogen Fixation Laboratory, University of Sussex, Brighton BN1 9RQ, UK

^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 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CR})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ 1, $\text{o}-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4$ 2, $\text{m}-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4$ 3, $\text{p}-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4$ 4, $\text{o}-\text{FC}_6\text{H}_4$ 5, $\text{m}-\text{FC}_6\text{H}_4$ 6, $\text{p}-\text{FC}_6\text{H}_4$ 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 $[\text{OsX}(\text{SR})_3(\text{PR}'_3)]$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ or SR ; $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, or C_6F_5 ; $\text{PR}'_3=\text{PMe}_2\text{Ph}$, PPh_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_3$ or $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-4)_3$] (10-20), show two one-electron reductions, with a possible interaction with N_2 at the Os^{III} level upon reduction of $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5\text{H}-4)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$. Electrochemical data are also given for $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ and for $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{O}_2\text{CR})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

A6. ABREVIATURAS

σ = constante de Taft

δ = desplazamiento químico en RMN

ϵ_H = energía del HOMO

ϵ_L = energía del LUMO

θ = ángulo de cono

η = dureza de Parr

χ = parámetro electrónico de Tolman

X_M = electronegatividad de Mulliken

$^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ = 2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato

$^-\text{SC}_6\text{F}_5$ = pentafluorotiofenolato

$[\text{M}(\text{SR})_4\text{L}]$ = familia de compuestos pentacoordinados donde M = Ru,
Os y R es un radical orgánico

$[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ = tetrafluoroborato de tetrabutilamonio

ax. = axial

bpt = bipirámide trigonal

DMG = dimetilglioxima

$E_{1/2}$ = potencial de media onda

ec. = ecuatorial

HOMO = orbital molecular ocupado de más alta energía

I = energía de ionización

L = ligante

LUMO = orbital molecular vacío de más baja energía

MNDO = *Modified Neglected of Diatomic Overlap*

r = coeficiente de correlación de Pearson

RMN = Resonancia Magnética Nuclear

TEMT = 2,3,5,6-tetrametiltiofenolato

THF = tetrahidrofurano

TIPT = 2,4,6-triisopropiltiofenolato

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. a) S.A.Koch, M.Millar. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3362.
b) M.Millar, T.O'Sullivan, N.deVries, S.A.Koch. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3714.
c) S.-L.Soong, J.H.Hain,Jr., M.Millar. *Organometallics*. **1988**, *7*, 556.
d) S.P.Satsangee, J.H.Hain,Jr., P.T.Cooper, S.A.Koch. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 5160.
2. a) A.Hills, D.L.Hughes, R.L.Richards, M.Arroyo, D.Cruz-Garriz, H.Torrens. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1281.
b) M.Arroyo, J.A.Chamizo, D.L.Hughes, R.L.Richards, P.Román, P.Sosa, H.Torrens. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1819.
3. P.Román. *Síntesis y caracterización de nuevos compuestos pentacoordinados de Os(IV)*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. **1992**.
4. W.P.Griffith en G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleverty (editores), *Comprehensive Coordination Chemistry*. G.Wilkinson. Pergamon Press, Oxford, **1987**.
5. E.Constable, C.E.Housecroft. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *124*, 183.
6. a) B.S.McGilligand, J.Arnold, G.Wilkinson, B.Hussain-Bates, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 2465.
b) M.R.Sivik, J.C.Gallucci, L.A.Paquette. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 391.
c) C.-M.Che, M.H.-W.Lam, R.-J.Wang, T.C.W.Mak. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 820.
d) R.M.Pearlstein, B.K.Blackman, W.M.Davis, K.B.Sharpless. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1990**, *29*, 639.
7. a) F.A.Cotton, K.Vidyasagar. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3197.
a) W.Preetz, P.Hollmann, G.Thiele, H.Hillebrecht. *Z. Naturforsch. B.* **1990**, *45*, 1210.
8. S.Satsangee, J.Hain, P.Cooper, M.Millar, S.A.Koch. *Abstracts of the American Chemical Society*. **1990**, *199*, 573.
9. a) E.S.Gruff, S.A.Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *122*, 1245
b) P.T.Bishop, J.R.Dilworth, J.A.Zubieta. *Chem. Commun.*, **1985**, 257.
c) P.T.Bishop, J.R.Dilworth, J.A.Zubieta. *Chem. Commun.*, **1986**, 1123.
d) P.T.Bishop, J.R.Dilworth, J.A.Zubieta. *Polyhedron*, **1986**, *5*, 363.
e) R.Filkar, S.A.Koch, M.Millar. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 311.
f) E.Roland, E.C.Walborsky, J.C.Dewan, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5795.

- g) M.L.Listemann, J.C.Dewan, R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7207.
10. D.Cruz-Garriz, M.Cruz, J.A.Chamizo, H.Torrens. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **1989**, *33* (1), 18.
11. a) R.M.Catalá, D.Cruz-Garriz, A.Hills, D.L.Hughes, R.L.Richards, P.Sosa, H.Torrens. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 261.
b) referencias 14 y 15.
c) J.J.García, H.Torrens, H.Adams, N.A.Bailey, A.Shacklady, P.M.Maitlis. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 1529
d) J.J.García, H.Torrens, H.Adams, N.A.Bailey, P.M.Maitlis. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 74.
e) D.Sharp, H.Torrens. *Isr. J. Chem.*, **1978**, *17*, 144.
f) J.García, E.Martin, D.Morales, H.Torrens, F.del Río. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 93.
12. K.F.Purcell, J.C.Kotz. *Inorganic Chemistry*. Holt-Saunders International Editions. Japan. **1985**.
13. a) E.C.Alyea, D.W.Meek. *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*. Advances in Chemistry 196. American Chemical Society. Washington D.C., **1982**.
b) J.D.Atwood, M.J.Wovkulich, D.C.Sonnenberg. *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*, 350.
c) C.D.Wood, P.E.Garrou. *Organometallics*, **1984**, *3*, 170.
14. a) M.Charton, *Chem. Tech.*, **1974**, 502.
b) M.Charton, *Chem. Tech.*, **1975**, 245.
15. C.A.Tolman. *Chem. Rev.* **1977**, 313.
16. P.Sosa. *Estudio sobre las características de enlace en sistemas de Os(II), Os(III) y Os(IV) en presencia de fosfinas terciarias, $SC_6F_5^-$ y CO*. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM, **1988**.
17. a) A.L.Fernández, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2767.
b) M.R.Wilson, H.Liu, A.Prock, W.P.Giering, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2044.
c) M.R.Wilson, D.C.Woska, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, **1993**, *12*, 1742.
d) D.C.Woska, M.R.Wilson, J.Bartholomew, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering, *Organometallics*, **1993**, *12*, 304.

- e) D.C.Woska, J.Bartholomew, J.E.Greene, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, 1992, 11, 3343.
- f) A.Prock, W.P.Giering J.E.Greene, R.E.Meirowitz S.L.Hoffman D.C.Woska, M.R.Wilson, R.Chang, J.Chen, R.H.Magnuson, K.Eriks. *Organometallics*, 1991, 10, 3479.
- g) J.S.Panek, A.Prock, K.Eriks, W.P.Giering. *Organometallics*, 1990, 9, 2175.
- h) H.-Y. Liu, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, 1990, 9, 1758.
- i) A.A.Tracey, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, 1990, 9, 1399
- j) H.-Y.Liu, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering. *Acta Crystallogr.* 1990, c46, 51.
- k) K.Eriks, W.P.Giering, A.Prock, H.-Y. Liu. *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 1759.
- l) M.M.Rahman, H.-Y. Liu, K.Eriks, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, 1989, 8, 1.
- m) K.Eriks, H.-Y. Liu, L.Koh, A.Prock, W.P.Giering. *Acta Crystallogr.* 1989, c45, 1683.
- n) M.M.Rahman, H.-Y. Liu, A.Prock, W.P.Giering. *Organometallics*, 1987, 6, 650.
- o) M.N.Golovin, M.M.Rahman, J.E.Belmonte, W.P.Giering. *Organometallics*, 1985, 4, 1981.
18. a) A.J.Poë, D.H.Farrer, Y.Zheng. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5146.
- b) L.Chen, A.J.Poë. *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 3641.
- c) A.J.Poë. *Pure & Applied Chem.*, 1988, 60, 1209.
- d) N.M.Brodie, L.Chen, A.J.Poë. *Int. J. Chem. Kinetic*, 1988, 20, 467.
- e) K.Dahlinger, F.Falcone, A.J.Poë. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 2654.
- f) R.A.Jackson, R.Kanluen, A.J.Poë. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 523.
19. a) R.Romeo, G.Arena, L.M.Scolaro. *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 4879
- b) D.M.Hester, J.Sun, A.W.Harper, G.K.Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5234.
- c) S.Zhang, G.R.Dobson, T.L.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 6908.
- d) T.Beringhelli, G.D'Alfonso, A.P.Minoja, M.Freni. *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 2757.
- e) C.Moreno, S.Delgado, M.J.Macazaga. *Organometallics*, 1991, 10, 1124.
- f) S.Ching, D.F.Shriver. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 3228.
- g) R.T.Baker, J.C.Calabrese, P.J.Krusic, M.J.Therien, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 8392.
- h) R.S.Herrick, C.H.Peters, R.R.Duff, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 2214.

- i) R.A.Leising, J.S.Ohman, K.J.Takeuchi. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 3804.
j) P.M.Zizelman, C.Amatore, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3771.
k) K.L.Chalk, R.K.Pomeroy. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 444.
l) G.Yoneda, S.-M.Lin, L.-P.Wang, M.D.Blake. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5768.
m) H.Schenkluhn, R.Berger, B.Pittel, M.Zahres. *Trans. Met. Chem.*, 1981, 6, 277.
n) P.Heimbach, J.Kluth, H.Schenkluhn. *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1980, 19, 569.
20. a) C.A.Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2953.
b) T.Bartik, T.Himmler, H.-G.Schulte, K.Seegovel. *J. Organomet. Chem.*, 1984, 272, 29.
21. a) L.P.Hammett. *J. Chem. Soc.*, 1937, 59, 255.
b) C.Hansch, A.Leo, R.W.Taft. *Chem. Rev.*, 1991, 91, 165-195.
22. R.W.Taft, *J. Chem. Soc.*, 1953, 4231.
23. a) M.I.Kabachnik. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1956, 110; *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* 1956, 110, 577.
b) M.I.Kabachnik, G.A.Balueva, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 1962, 536.; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1962, 495.
24. a) T.Allman, R.G.Goel. *Can. J. Chem.* 1982, 60, 716.
b) W.A.Henderson, C.A.Streuli. *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5791.
c) C.A.Streuli, *Anal. Chem.* 1960, 32, 985.
d) C.A.Streuli. *Anal. Chem.* 1959, 31, 1652.
25. a) D.J.Kuchynka, C.Amatore, J.K.Kochi. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4087.
b) J.Chatt, C.T.Kan, G.J.Leigh, C.J.Pickett, D.R.Stanley. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 2032.
26. G.M.Bodner, M.P.May, L.E.McKinney. *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 1951.
27. a) W.Schafer, A.Schweig. *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1972, 11, 836.
b) M.F.Lappert, J.B.Pedley, B.T.Wilkins, O.Stelzer, E.Unger. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1975, 1207.
c) T.P.Debies, J.W.Rablais. *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 308.
d) M.A.Weiner, M.Lattman, S.O.Grim. *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 1292.
e) H.Bock, *Pure & Applied Chem.*, 1975, 44, 343.
f) S.Ikuta, P.Kebarle, G.M.Bancroft, T.Chan, R.J.Puddephatt. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3699.
g) O.Stelzer, E.Unger. *Chem. Ber.*, 1975, 108, 1246.

- h) R.J.Puddephatt, L.Dignard-Bailey, G.M.Bancroft. *Inorg. Chim. Acta* 1985, 96, L91.
28. G.M.Bancroft, L.Dignard-Bailey, R.J.Puddephatt. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 3675.
29. C.A.Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2956.
30. A.L.Seligson, W.C.Trogler. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 2520.
31. T.L.Brown, K.J.Lee. *Coord. Chem. Rev.* 1993, 128, 89.
32. H.Schenkluhn, W.Scheidt, B.Weimann, M.Zahres. *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1979, 18, 401.
33. W.C.Trogler, L.G.Marzilli. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7589.
34. F.A.Cotton, D.J.Darensbourgh, B.Kolthammer. *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 4440.
35. J.Pickard, K.Roesch, H.Z.Schumann. *Anorg. Allg. Chem.* 1976, 426, 66
36. a) R.G.Goel, W.P.Henry, R.C.Srivastava. *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 1727.
b) G.M.Gray, C.S.Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.*, 1983, 241, 201.
c) P.M.Treichel. *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1942.
d) W.A.G.Graham. *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 315.
e) J.O.Albright, F.L.Tanzella, J.G.Verkaide. *J. Coord. Chem.* 1976, 6, 225.
f) C.Barbeau, J.Turcotte. *Can. J. Chem.* 1976, 54, 1603.
g) A.Kececi, D.Rehder. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1981, 36B, 20.
h) R.Usón, V.Riera, J.Gimeno, M.Laguna, M.P.Gamasa. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1979, 996.
i) K.Ihmels, D.Redher. *Organometallics*, 1985, 4, 1334.
j) P.S.Braterman, D.W.Milne, E.W.Randall, E.Rosenberg. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 1027.
k) B.E.Mann, C.Masters, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc.*, 1971, 1104.
l) J.A.Timney. *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 2502.
m) S.Vastag, B.Heil, L.Marko. *J. Mol. Catal.*, 1979, 5, 189.
37. a) G.M.Bodner, C.Gagnon, D.N.Whittern. *J. Organomet. Chem.*, 1983, 243, 305.
b) referencia 48.
c) G.M.Bodner. *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 2694.
d) G.M.Bodner. *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 2563.
e) G.M.Bodner, L.J.Todd. *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 1335.
f) G.M.Bodner. *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 1932.
g) S.O.Grim, R.M.Singer. *J. Coord. Chem.* 1978, 8, 121.

- h) A.F.Masters, G.E.Bossard, T.A.George, R.T.C. Brownlee, M.J.O'connor, A.G.Wedd. *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 908.
- i) R.J.Blau, J.H.Espenson. *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 878.
- j) R.V.Honeychuck, W.H.Hersh. *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 1826.
- k) T.T.Derencsenyi. *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 665.
- l) W.C.Trogler, L.G.Marzilli. *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 2942.
- m) E.C.Alyea, R.E.Lenkinski, A.Somogyvari. *Polyhedron*, 1982, 1, 130.
- n) R.W.Balk, D.J.Stufkens, A.Oskam. *Inorg. Chim. Acta* 1978, 28, 133.
38. F.A.Cotton, W.T.Edwards, F.C.Rauch, M.A.Graham, R.N.Perutz, J.J.Turner. *J.Coord. Chem.* 1973, 2, 247.
39. a) B.E.Bursten, D.J.Darensbourg, G.E.Kellog, D.L.Lichtenberg. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 4361.
b) J.W.Yarbrough, M.B.Hall. *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 2269.
c) Referencias 49 f) y 49 h).
40. a) B.V.Johnson, A.L.Steinmetz, P.J.Ouseph. *J. Coord. Chem*, 1985, 14, 103.
b) H.Inoue, M.Sasagawa, E.Fluck. *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1985, 40B, 22.
c) W.E.Carrol, F.A.Deeney, J.A.Delaney, F.J.Lalor. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 718.
41. a) D.S.Marynick. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4064.
b) M.-H.Whangbo, K.R.Steward. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1720.
c) S.Xiexo, W.C.Trogler, D.E.Ellis, Z.Berkovitch-Yellin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7033.
42. a) A.M.Bond, S.W.Carr, R.Colton, D.P.Kelly. *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 989.
b) referencia 47 a).
c) J.W.Hershberger, J.K.Kochi. *Polyhedron*, 1983, 2, 929.
d) C.W.Smith, G.W.Vanloon, M.C.Baird. *J.Coord. Chem.* 1976, 6, 89.
e) N.G.Connelly, M.D.Kitchen. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 931.
43. a) A.G.Orpen, N.G.Connelly, *Chem. Commun*, 1985, 1310.
b) N.J.Wovkulich, J.L.Atwood, L.Canada, J.D.Atwood. *Organometallics*, 1985, 4, 867.
c) F.A.Cotton, D.J.Darensbourg, S.Klein, B.W.S.Kolthammer. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 294.
d) F.A.Cotton, D.J.Darensbourg, S.Klein, B.W.S.Kolthammer. *Inorg. Chem.*, 1981, 21, 2661.
e) N.Bresciani-Pahor, M.Forcolin, L.G.Marzilli, L.Randaccio, M.F.Summers, P.J.Toscano. *Coord.Chem. Rev.* 1985, 63, 1.

- f) F.A.Cotton, D.J.Darensbourg, W.H.Isley. *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 578.
g) E.C.Alyea, G.Ferguson, A.Somogyvai. *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1369.
h) referencia 53.
44. a) T.K.Mallick, P.K.Das, S.Sinha, B.K.Ghosh. *Polyhedron*, 1994, 13 (12) 1817.
b) C.Creutz, M.H.Chou. *Inorg. Chem.*, 1994, 33 (14) 3199.
c) M.Kunitake, K.Nasu, O.Manabe, N.Nakashima. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1994, 67 (2) 375.
d) V.W.W.Yam, K.K.Tam. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 391.
45. a) W.M.Laidlaw, R.G.Denning. *J. Organomet. Chem.*, 1993, 463 (1-2) 199.
b) M.A.Masood, D.J.Hodgson. *Inorg. Chem.*, 1993, 32 (22) 4839.
c) M.K.Nazeeruddin, S.M.Zakeerudin, K.Kalyaanandaram. *J. of Phys. Chem.*, 1993, 97 (38) 9607.
d) X.M.Xiao, M.A.Haga, T.Matsumura, Y.Ru, A.W.Addison, K.Kano. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2477.
e) C.M.Che, K.Y.Wong, H.W.Lam, K.F.Chin, Z.Y.Zhou, T.C.W.Mak. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 857.
f) A.Pramasanic, N.Bag, A.Chakravorty. *Inorg. Chem.*, 1993, 32 (6) 811.
g) M.G.Teixeira, S.Roffia, C.A.Bignozzi, C.Paradisi, F.Paolucci. *J. Electroanal. Chem.* 1993, 345 (1-2), 243.
h) V.W.W.Yam, K.K.Tam, T.F.Lai. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 651.
46. a) B.M.Holligan, J.C.Jeffery, M.K.Norgett, E.S.chatz, M.D.Ward. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 23 3345.
b) J.B.Chlistunoff, A.J.Bard. *Inorg. Chem.* 1992, 31 (22), 4582-4587.
c) M.N.Bell, A.J.Blake, R.M.Christie, R.O.Gould, A.J.Holder, T.I.Hyde, M.Schroder, L.J.Yellowlees. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992 20 2977-2986
d) L.M.Joneskeens, X.L.Zhang, J.T.Hupp. *Inorg. Chem.* 1992 31 (19) 3879-3881
e) S.Mahapatra, R.Mukherjee. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 15 2337-2341
f) B.K.Roy, T.K.Mallick, B.K.Ghosh. *Polyhedron* 1992, 11 (14) 1829-1835
g) M.Krejciak, A.A.Vicek. *Inorg. Chem.* 1992, 31 (12) 2390-2395
h) Y.S.Obeng, A.Founta, A.J.Bard. *New Journal of Chemistry.* 1992, 16 (1-2), 121-129.
i) referencia 1d
47. a) G.A.Heath, D.G.Humphrey. *Chemical Communications*, 1991 23, 1668
b) E.K.Wang, A.H.Liu. *Microchemical Journal.* 1991, 43 (3) 191-197

- c) C.M.Duff, G.A.Heath *Inorg. Chem.* 1991, 30 (11), 2528-2535
- d) K.Rypdal, W.A.Herrmann, S.J.Eder, R.W.Albach, P.Watzlowik, H.Bock, B.Solouki. *Organometallics*, 1991, 10 (5), 1331-1336
- e) R.Bhattacharyya, A.M.Saha, P.N.Ghosh, M.Mukherjee, A.K.Mukherjee. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 3, 501-510
- f) F.Barigelletti, L.Decola, V.Balzani, R.Hage, J.G.Haasnoot, J.Reedijk, J.G.Vos *Inorg. Chem.* 1991, 30 (4), 641-645
- g) M.A.Haga, A.M.Bond *Inorg. Chem.* 1991, 30 (3), 475-480
48. a) G.A.Heath, D.G.Humphrey *Chemical Communications*, 1990, 9 672-674
- b) C.M.Che, W.H.Leung, W.C.Chung *Inorg. Chem.* 1990, 29 (10), 1841-1846
- c) C.M.Che, W.K.Cheng, V.W.W.Yam *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 10, 3095-3100
- d) R.A.Cipriano, W.Levason, R.A.S.Mould, D.Fletcher, M.Webster. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 339.
- e) R.A.Cipriano, W.Levason, R.A.S.Mould, D.Fletcher, M.Webster. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 2609.
49. a) I.W.Sun, E.H.Ward, C.L.Hussey *Journal of the Electrochemical Society* 1988, 135 (12), 3035-3038
- b) E.Garcia, J.Kwak, A.J.Bard *Inorg. Chem.* 1988, 27 (24), 4377-4382
- c) M.Haga, T.Matsumurainoue, S.Yamabe *Inorg. Chem.* 1987, 26 (25), 4148-4154
50. a) C.M.Che, W.K.Cheng, T.F.Lai, C.K.Poon, T.C.W.Mak *Inorg. Chem.* 1987, 26 (11), 1678
- b) P.E.Fanwick, I.F.Fraser, S.M.Tetrick, R.A.Walton. *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 3786.
51. a) V.T.Coombe, G.A.Heath, T.A.Stephenson, J.D.Whitelock, L.J.Yellowlees. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 947.
- b) referencia 1b.
52. J.G.Gaudiello, P.G.Bradley, K.A.Norton, W.H.Woodruff, A.J.Bard *Inorganic Chemistry*, 1984, 23 (1), 3-10
53. a) J.E.Armstrong, R.A.Walton, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 1545.
- b) referencia 1a.
54. E.Lukasova, F.Jelen, E.Palecek. *General Physiology And Biophysics* 1982, 1 (1) 53-70
55. a) J.Billecke, A.Botulinski, J.W.Buchler, W.Kokisch, K.L.Lay, K.Oesten, P.D.Smith *Abstracts of Papers of The American Chemical Society.* 1981, 181, 107.

- b) G.Pilloni, G.Zotti, S.Zecchin. *Journal of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry* 1981, 125 (1), 129-137.
56. W.P.Griffith, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, eds G.Wilkinson, J.A.McCleverty, R.D.Gillard, Pergamon, Oxford, 1987, 4, 365.
57. S.H.Unger, C.Hansch. *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1976, 12, 91.
58. M.H.Abraham, P.L.Grellier, D.V.Prior, R.W.Taft, J.J.Morris, P.J.Taylor, C.Laurence, M.Berthelot, R.M.Doherty, M.J.Kamlet, J.L.M.Abboud, K.Sraidi, G.Guiheneuf. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 8534.
59. C.K.Ingold. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. 2ª ed. Cornell University Press. Ithaca, Nueva York. 1969, 78.
60. M.Charton. *Prog. Phys. Org. Chem.* 1981, 13, 119.
61. C.G.Swain, E.C.Lupton, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4328.
62. J.D.Roberts, W.T.Moreland, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2167.
63. H.D.Holtz, L.M.Stock. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5188.
64. C.A.Grob, M.G.Schlageter. *Helv. Chim. Acta*, 1976, 59, 264.
65. a) Las electronegatividades atómicas fueron tomadas de S.G.Bratsch, *J. Chem. Ed.*, 1988, 1, 38.
b) Las electronegatividades grupales se calcularon como la media geométrica de las electronegatividades atómicas, según R.T.Sanderson. *J. Chem. Ed.*, 1988, 227.
66. J.D.Lee, T.D.Lee. *Statistics and Computer Methods in BASIC*. Van Nostrandt Reinhold, Co. Oxford, U.K. 1982.
67. A.R.Rossi, R.Hoffmann. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 365.
68. E.Pretsch, T.Clerc, J.Seibl, W.Simon. *Tablas para la elucidación estructural de los compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. 2ª edición. Alhambra. Madrid. 1985.
69. J.García, *Compuestos bimetálicos de rodio con ligantes fluoroazufrados*. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. 1986.
70. a) M.J.S.Dewar, W.Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 4899.
b) M.J.S.Dewar, Y.Yuan. *Inorg. Chem.*, 1990, 3881.
71. R.G.Pearson. *Coord. Chem. Rev.* 1990, 100, 403-425.
72. R.Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 1397.
73. C.Mealli, D.M.Proserpio. *J. Chem. Ed.*, 1990, 67, 399.

74. W.L.Jolly. *Modern Inorganic Chemistry*. McGraw-Hill, Singapore, 1989. cap. 4.
75. a) Z.Zhou, R.G.Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 227.
b) J.A.Chamizo, J.Morgado, P.Sosa. *Organometallics*, 1993, 12, 5005.
76. G.V.D.Tiers. *J. Chem. Ed.*, 1990, 67 (3), 258
77. V. Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York. 1978.
78. G.M.Sheldrick, SHELX, Programa para la determinación de estructuras cristalinas, Universidad de Cambridge, 1976. También SHELXN, una versión aumentada de SHELX, 1977.
79. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, 4, (99), 149.
80. S.N.Anderson, R.L.Richards, D.L.Hughes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 245.