



Universidad Nacional  
Autónoma de México

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TESIS

REACTIVIDAD DEL DIHIDRURO DE DECARBONIL  
TRIOSMIO  
HACIA AMIDAS DE TRIALQUILESTAÑO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO

PRESENTA

JOSE GUADALUPE CONTRERAS RODRIGUEZ.



MEXICO, D.F.

ESCUELAS PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2000

20849

7



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE**

**PROF. LENA RUIZ AZUARA**

**VOCAL**

**PROF. JUAN MANUEL FERNANDEZ GONZALEZ**

**SECRETARIO**

**PROF. HUGO TORRENS MIGUEL**

**1er. SUPLENTE**

**PROF. PLINIO JESUS SOSA FERNANDEZ**

**2o. SUPLENTE**

**PROF. ERIKA MARTIN ARRIETA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE QUIMICA. U.N.A.M.**

**NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR: Dr. JUAN MANUEL FERNANDEZ GONZALEZ.**

**NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE: JOSE GUADALUPE CONTRERAS RODRIGUEZ.**

## AGRADECIMIENTOS

A mis Padres

Por darme la vida, por el ejemplo y por todo el apoyo que siempre me han brindado.

Al Doctor

Juan Manuel Fernández G. por todas sus enseñanzas y por toda su paciencia ¡Mil gracias!.

A mi esposa y a mis hijos

Ma. de los Ángeles, José Edgar y Brenda Paulina por creer en mí.

A las autoridades del Instituto de Química por el haberme permitido desarrollar este trabajo en las instalaciones.

A todas las personas que de una forma incondicional me han brindado su ayuda y su apoyo para ver culminado el presente trabajo.

## INDICE

<b>INTRODUCCION.</b>	<b>1</b>
<b>FUNDAMENTOS TEORICOS.</b>	<b>3</b>
<b>CUMULOS METALICOS.</b>	<b>5</b>
<b>RACIONALIZACION EN GEOMETRIAS DE CUMULOS.</b>	<b>6</b>
REGLA DE LOS 18 ELECTRONES.	7
REGLA DEL NUMERO ATOMICO EFECTIVO.	
REGLAS DE WADE.	8
CUMULOS CARBONILICOS DE OSMIO.	9
COMPUESTOS CON ESTAÑO.	15
USOS DE COMPUESTOS ORGANO-ESTAÑO.	17
CUMULOS EN CATALISIS.	18
<b>OBJETIVO.</b>	<b>21</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL.</b>	<b>22</b>
SINTESIS DE $Os_3(CO)_{12}$ .	23
SINTESIS DE LOS DERIVADOS DE ESTAÑO OBTENIDOS	24
REACCIONAR CON EL CUMULO DE OSMIO.	25
REACCION DEL $H_2Os_3(CO)_{10}$ CON LAS AMIDAS DE TRIALQUILESTAÑO.	25
<b>RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	<b>26</b>
<b>ANALISIS DE RESULTADOS</b>	<b>29</b>
<b>PRODUCTO A</b>	<b>31</b>
<b>PRODUCTO C</b>	<b>33</b>
INFORMACION CRISTALOGRAFICA DEL PRODUCTO "C".	37
<b>PRODUCTO D</b>	<b>46</b>
<b>PRODUCTO E</b>	<b>46</b>
<b>CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.</b>	<b>49</b>

**BIBLIOGRAFIA.**

**5 2**

**APENDICE.**

**5 6**

## INTRODUCCION.

Mucho del progreso en la Química de Cúmulos de Metales de transición, se llevo a cabo desde mediados de los años sesentas<sup>1</sup>. Estos avances no hubieran podido lograrse sin el desarrollo de métodos espectroscopicos y medios efectivos para la determinación de estructuras. Sin embargo, la preparación de cúmulos fue casi enteramente accidental y aún en la actualidad pocas rutas sistematicas pueden ser diseñadas.

Así, antes de 1960 los cúmulos metálicos fueron principalmente estudiados en el contexto de catálisis con una pequeña caracterización física, excepto para los estudios de áreas de superficie y medidas en porcentaje de dispersión<sup>2</sup>; así como el desarrollo de modernas técnicas de análisis de superficies para el estudio de moléculas absorbidas en monocristal de superficies metálicas. El pilar en el estudio de cúmulos ocurrió en 1955 cuando Longuet-Higgins y colaboradores predijeron la estructura icosaedra<sup>3</sup> del ion  $[B_{12}H_{12}]^{-2}$ . En los años 60's se producen los primeros cúmulos carbonílicos, tales como el  $Co_4(CO)_{12}$ ,  $Fe_2(CO)_9$ ,  $Fe_3(CO)_{12}$  y el famoso ión  $[Re_2Cl_8]^{-2}$  el cual, A. Cotton demostró que posee los nuevos y famosos enlaces Metal-Metal cuadrupolo<sup>4</sup>.

Notables avances fueron logrados en la década de los setentas, en la síntesis de cúmulos grandes y complejos, fueron preparados<sup>5</sup>, compuestos tales como el  $[Rh_{13}(CO)_{24}Hx]^{5-x}$ , el  $[Pt_{20}(CO)_{32}]^{-2}$  y el  $[Pt_3(CO)_6]^{-2}$

Por otro lado, los químicos teóricos aplicaron técnicas de orbitales moleculares<sup>6</sup> para el mejoramiento del nivel de entendimiento tanto de la naturaleza del enlace Metal-Metal en el cúmulo, como del enlace metal-absorbate (ligantes, moléculas grandes generalmente

orgánicas). La tecnología de la síntesis metal-vapor fue desarrollada<sup>7</sup>. Las técnicas desarrolladas originalmente para estudios de superficie, empezaron a ser empleadas para el estudio real en catálisis. El método EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine structure Spectroscopy), revolucionó el análisis estructural de catalizadores y materiales catalizados<sup>8</sup>.

Más recientemente, la técnica nozze-beam<sup>9</sup> fue transformada para ser apta en el estudio de reacciones químicas, por ejemplo, metal-hidruro, metal-óxido, formación de sulfuros metálicos y deshidrogenación de alcanos, están entre las reacciones estudiadas como una función del tamaño del cúmulo<sup>10</sup>.

Enormes progresos se han logrado en los pasados 20 años en la investigación de cúmulos. La dirección en el campo de catálisis química y física nos conduce a descubrir como un proceso químico depende del tamaño del cúmulo, como la química de un metal cambia con el estado de agregación y como propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y magnéticas varían con el tamaño del cúmulo.

Aunque para los químicos organometálicos el tamaño y la estabilidad de estructuras de cúmulos esta gobernada por la regla general, aún quedan preguntas sin contestar; *la generación de un cúmulo con una alta actividad catalítica es todavía un fin no realizado.*

En el presente trabajo, se describe la reacción del  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  con dos derivados de estaño ( $\text{Me}_3\text{Sn-NMe}_2$  y  $\text{Bu}_3\text{Sn-NMe}_2$ ), con el fin de observar el comportamiento en la reactividad de los hidruros, frente a reactivos cuyo enlace Sn-N es sensiblemente roto por reactivos próticos.

### FUNDAMENTOS TEORICOS.

Los compuestos organometálicos, particularmente de los metales de transición son de interés, pues, podemos encontrar muchos ejemplos de comportamiento inesperado, una diversidad de reactividad y una multitud de estructuras singulares e interesantes.

Los compuestos organometálicos son definidos como materiales (compuestos) los cuales poseen un enlace (ó enlaces) directo(s) más o menos polar  $M^*-C^*$  entre los átomos de Metal y Carbono. Los Carbonilos Metálicos e Hidruros son usualmente incluidos dentro de la química organometálica debido a que ellos muestran carácter orgánico en muchos casos. En algunos aspectos, la química orgánica de los elementos B, Si, P y As se asemeja a la Química de los homólogos Metálicos y son tratados como organometálicos.

Una clasificación basada en el tipo de enlace en compuestos organometalicos, se muestra<sup>11</sup> en la Figura 1.

La naturaleza de los enlaces M-C estan fuertemente influidos tanto por los ligantes unidos al metal como por los grupos unidos al Carbono, tomando un papel relevante la electronegatividad de dichos grupos.

Por otro lado, la química organometalica de los cúmulos de metales de transición ocupa una posición única en el área de intersección entre la química orgánica y la química de superficies. Lo atractivo de ésta ciencia híbrida, depende de la ostensible similitud entre las nociones aceptadas (o postuladas) del estado Quimisorbido (Chemisorbed) de moléculas orgánicas en superficies metálicas y, el estado coordinado multiple de fragmentos orgánicos enlazados covalentemente a las caras del átomo metálico poliédrico, que se

integra al esqueleto metálico de la molécula del cúmulo<sup>12</sup>. Sin embargo, para algunos investigadores<sup>13</sup>, el corolario de la química organo-cúmulo (Organo-Cluster) imitando la química de superficies, está todavía sin demostrar, por la simplicidad de las reacciones (*e.g.* asociación de ligantes y la absorción química o quimosorción). Pero los ímpetus proporcionados por esas comparaciones provocativas tienen un indudable efecto estimulante en el estudio de química orgánica en moléculas de cúmulos.

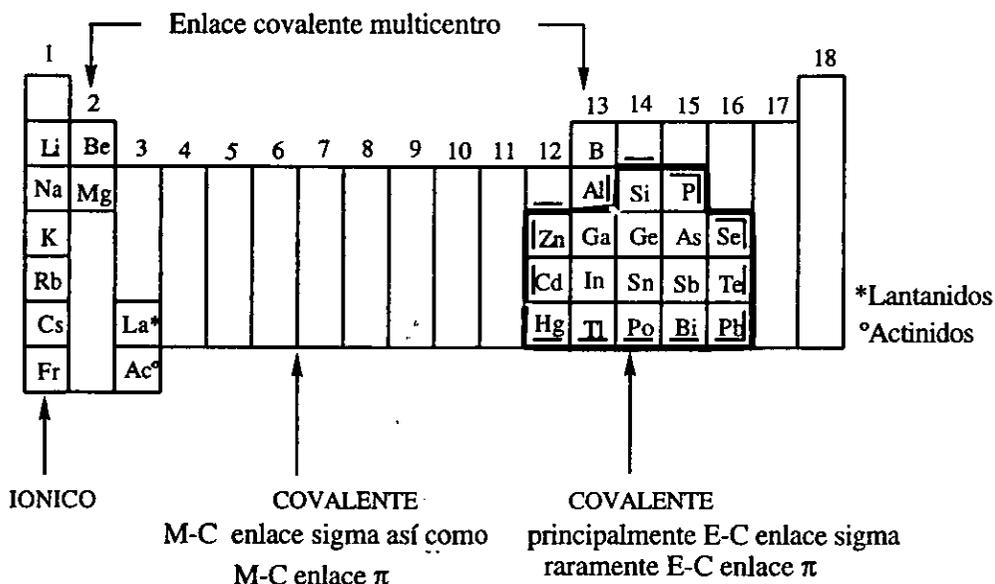


Figura 1.

### CUMULOS METÁLICOS.

Un cúmulo metálico puede ser definido como un grupo de dos o más átomos metálicos en el cual hay enlaces sustanciales y directos entre los átomos metálicos<sup>14</sup>. Así, podemos encontrarnos con cientos de estructuras de cúmulos metálicos en la literatura, comprendiendo tanto halogenuros metálicos, como carbonilos neutros, carboxilatos aniónicos, carbonil hidruros, isocianatos, fosfitos, fosfinas y muchas otras combinaciones de moléculas Metal-Ligante. Generalmente el metal se presenta con bajos estados de oxidación.

Con pocas excepciones, la estructura de los átomos metálicos en, los cúmulos metálicos, son un fragmento de un empaquetamiento hexagonal, cúbico compacto ó cúbico centrado en el cuerpo (bcc). Por otro lado, cabe señalar que los cúmulos metálicos son capaces también de formar complejos intersticiales, conteniendo elementos tales como Hidrógeno, Carbono, Nitrógeno, Azufre, Fósforo y Antimonio en los intersticios, estos compuestos son relevantes para bastantes reacciones que involucran enlaces metal-hidrogeno, en la catálisis heterogénea. Un ejemplo de un átomo de hidrógeno encapsulado<sup>15</sup> se tiene en el compuesto hexanuclear  $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$ , Figura 2(a).

Lo más notable es que frecuentemente los cinco sólidos platónicos regulares (el tetraédro, el octaédro, el cubo, el icosaédro y el dodecaédro) ocurren en la química de cúmulos metálicos, además de esos poliedros, otras geometrias altamente regulares pueden ser encontradas. El prisma trigonal representa una base comunmente observada (encontrada) para un esqueleto metálico. La fácil adición

de CO en el cúmulo  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (estructura piramidal de base cuadrada con el átomo de carbono situada aproximadamente en el centro de la base cuadrada) nos produce  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}\text{C}]$ <sup>16</sup> figura 2(b), el cual debe ser considerado como una mariposa de cuatro átomos metálicos con un quinto átomo puente uniendo las puntas de las alas (usualmente es referida como un arreglo de "mariposa puenteadada"). Así, existe una gran diversidad de geometrías de cúmulos y con una variedad de ligantes que pueden ser acomodados en la superficie del poliedro metálico o con una unidad intersticial<sup>17</sup>.

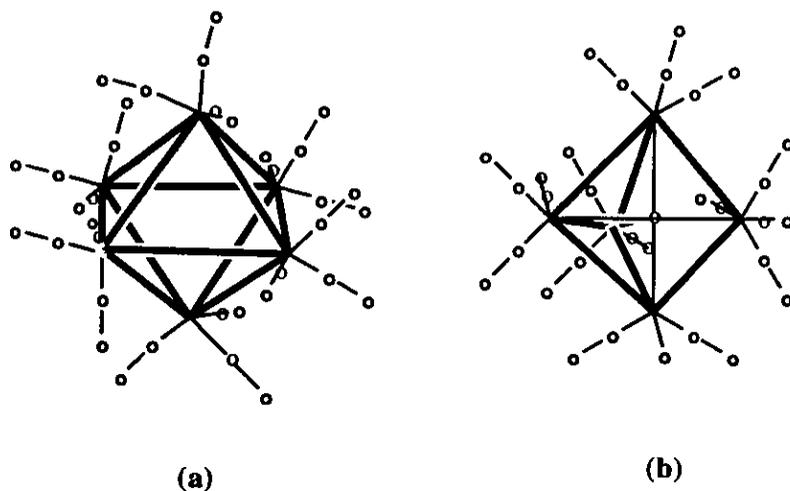


Figura 2.

## RACIONALIZACION EN GEOMETRIAS DE CUMULOS.

### REGLA DE LOS 18 ELECTRONES.

Los argumentos basados en el número de electrones asume que el esqueleto de los átomos esta constituido por un sistema de enlaces de dos electrones-dos centros y que el átomo metálico del cúmulo usa

todos sus orbitales atómicos de valencia para el enlace Metal-Metal, para el enlace Metal-Ligante ó para acomodar pares de electrones libres de no-enlace. Para cada átomo en un cúmulo se le asigna un orbital atómico para cada enlace de dos centros que éste forma. Entonces un átomo de un metal de transición tiene nueve orbitales atómicos de valencia (cinco "d", uno "s" y tres orbitales "p"), por lo que puede acomodar un total de 18 electrones en esos orbitales. La mayoría de los complejos organometálicos y carbonílicos de metales de transición (al menos aquellos formados por metales del grupo del Cr, Mn, Fe y Co) aparentemente usan todos los nueve orbitales de valencia y así conformar la "regla de los 18 electrones" <sup>18</sup>.

Para metales como los del grupo del Ni y Cu, y particularmente los metales más pesados, debido a sus altas energías de los orbitales "p"-hacen que estén menos disponibles para usarse en el enlace, y así esos metales tienden a formar complejos en los cuales uno o incluso dos orbitales atómicos de valencia están vacíos (ó vacantes). Para estos se asocian con la esfera de valencia con 16 ó 14 electrones respectivamente.

#### **REGLA DEL NUMERO ATOMICO EFECTIVO<sup>19</sup>**

La regla del número atómico efectivo esta basada en suposición de que los átomos metálicos obtienen una configuración de gas noble formando el número requerido de enlaces Metal-Metal. La regla exige que el número de electrones contenidos por el metal más el número de electrones aportados por los ligantes sea igual al número de electrones del átomo de gas noble que le sigue (para metales pesados de transición, se deben contar los electrones "f" contenidos

en el metal). Enlaces dativos son requeridos para alcanzar la postulada configuración de gas inerte.

### REGLAS DE WADE.

Las reglas de Wade es el término aplicado a los conceptos desarrollados por K. Wade. El término "reglas de Wade" son aplicadas al conjunto de analogías entre cúmulos de metales de transición con aquellos de hidruro de Boro, desarrollados independientemente por Wade<sup>20</sup> y D.M.P. Mingos<sup>21</sup>. En cúmulos de metales de transición la situación es complicada, pues, encontramos complejos que son "precisos" de electrones, mientras que otros son deficientes en electrones. Wade consideró los orbitales moleculares del cúmulo completo, como opuesto a esos de los átomos individuales. Por analogía con cúmulos de Hidruro de Boro, las siguientes reglas y suposiciones fueron planteadas:

1.-Solamente tres orbitales híbridos son usados por cada fragmento carbonílico para el enlazamiento en el Cúmulo. Los seis orbitales restantes están involucrados con el enlace de ligantes y electrones de no-enlace.

2.-Los seis orbitales son llenados primero, requiriendo  $6n$  pares de electrones para el Cúmulo, donde "n" es el número de átomos metálicos.

3.-Los tres orbitales restantes están involucrados en los enlaces del esqueleto metálico. El Metal fundamental en el deltaedro puede ser estabilizado por el número de pares de electrones del esqueleto (S) restantes, donde  $S=1/2(N-12n)$  y N es el número de electrones de

valencia en el Cúmulo<sup>22</sup>. Para Cúmulos donde  $S > n+1$ , Wade uso la terminología de los hidruros de Boro; esto es:

$S=n+1$  define una estructura Closo (donde  $n$  átomos definen  $n$  vértices del poliedro apropiado)

$S=n+2$  define una estructura Nido

$S=n+3$  define una estructura Aracno

La teoría Wade predice el arreglo más estable termodinámicamente, pero geometrias accesibles pueden ser estabilizadas por otros factores. Estas reglas no son muy útiles pero proporcionan una base para los argumentos teóricos rigurosos en la racionalización de geometrias de cúmulos de metales de transición.

La Tabla 1 muestra algunos cúmulos que obedecen la regla de Wade. Esta teoría permite la predicción de cambios estructurales involucrando la adición de pares de electrones.

#### CUMULOS CARBONILICOS DE OSMIO

El dodecacarbonilo de triosmio,  $Os_3(CO)_{12}$ , es uno de los compuestos clave en el desarrollo de los cúmulos de metales de transición, pues, puede sufrir una extensa variedad de reacciones para dar nuevos cúmulos. La química de los sistemas vecinos como  $Re_2(CO)_{10}$  ó  $Ir_4(CO)_{12}$  son mucho menos ricos que los del  $Os_3(CO)_{10}$ ; sin embargo, el  $Ru_3(CO)_{12}$  es un material fascinante, pues, éste sistema en muchas vías es muy similar a la del  $Os_3(CO)_{12}$ , siendo estas, más difíciles de controlar que las de éste último. Los cúmulos Tri-osmio son generalmente fáciles de manejar a las condiciones normales de presión y temperatura y bastantes estables al aire, son fácilmente

crystalizables, usualmente fácil de caracterizar y en general cumplen con la regla de los 18 electrones.

Tabla 1. Algunos ejemplos de las reglas de Wade para contar electrones e n cúmulos a asignar geometrías.

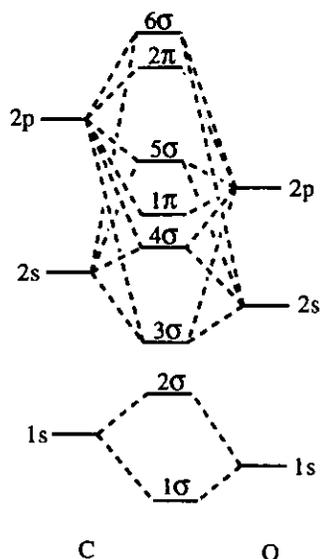
Geometría del cúmulo	Fórmula del compuesto	Número de aristas E	Número de e* de valencia N	Regla de Wade 14V+2X
Triángulo (aracno)	[Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	3	48	48
Tetraedro (nido)	[Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	6	60	60
BPT* (cioso)	[Os <sub>5</sub> (CO) <sub>16</sub> ]	9	72	72
PC** (nido)	[Fe <sub>5</sub> (CO) <sub>15</sub> C]	8	74	74
Prisma trigonal	[Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>15</sub> C] <sup>2-</sup>	9	90	90
Prisma trigonal	[Pt <sub>6</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup>	9	86	90
Octaedro	[Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub> ]	12	86	86
Octaedro***	[Rh <sub>7</sub> (CO) <sub>16</sub> ] <sup>3-</sup>	15	98	98
Antiprisma	[Co <sub>8</sub> (CO) <sub>18</sub> C] <sup>2-</sup>	16	114	114

\*Bipiramide trigonal. \*\*Piramide cuadrada.

\*\*\*El octaedro posee un átomo de rodio sobre el centro de una cara.

Los sistemas de triosmio estan constantemente en desarrollo y pueden ser utilizados para establecer mecanismos de reacción, detallar propiedades físicas, estructurales y de comportamiento, debido a su extensa vérsatilidad en la coordinación, de ligantes tanto orgánicos como inorgánicos. Estos sistemas son ideales para probar la viabilidad de nuevos ligantes. Los Cúmulos de Triosmio son un punto de partida para el entendimiento de los ligantes en química de los cúmulos.

Por su parte, el Monóxido de Carbono (fig 3) el cual tiene la configuración  $1\sigma^2, 2\sigma^2, 3\sigma^2, 4\sigma^2, 1\pi^2, 1\pi^2, 5\sigma^2$ . El orbital molecular  $5\sigma$  esta localizado principalmente en el átomo de carbono y corresponde al par de electrones libres en la teoría de enlace valencia. Este caracter es ligeramente de antienlace.



Esquema de Orbitales Moleculares para la molécula de monóxido de carbono

El monóxido de carbono es un ligante de 2 electrones, éste es moderadamente débil donador  $\sigma$  pero un fuerte aceptor  $\pi$ . En carbonilos, el CO es enlazado a metales como ligantes terminales o puente. El puente usualmente involucra enlaces de 2 o 3 átomos metálicos (figura 4).

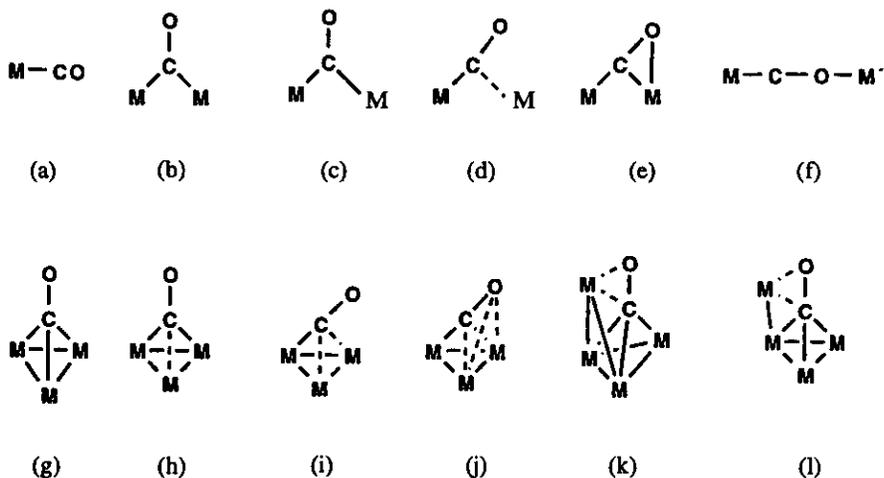
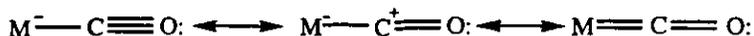


Figura 4. Posibles modos de enlace de CO con átomos metálicos: (a) ligante terminal, (b) grupo  $\mu$ -CO simétrico, (c) grupo  $\mu$ -CO asimétrico, el vector CO es perpendicular a M-M, (d) grupo  $\mu$ -CO asimétrico semipuentado, el vector CO no es perpendicular a M-M, (e) grupo asimétrico  $\mu$ - $\eta\eta$ -CO, ligante de 4e, (f) grupo  $\mu_3$ -CO, M-ácido débil, M'-ácido fuerte, (g) grupo  $\mu_3$ -CO simétrico, (h, i) grupos  $\mu_3$ -CO asimétricos usualmente encontrados en complejos heterometálicos, (j) grupos  $\mu_3$ - $\eta$ : $\eta_2$ -CO ligante de 6e, (k, l) grupos  $\mu_3$ - $\eta$ : $\eta_2$ -CO, ligantes de 4e.

Casi siempre, el CO está enlazado a átomos metálicos a través del carbono. En casos excepcionales, el CO puede actuar como un ligante puente de 4 electrones enlazado simultáneamente a metales a través del Carbono y Oxígeno.

El enlace en el grupo Metal-Carbonilo puede ser descrito por las siguientes estructuras resonantes:



El enlace sigma por el traslape de un orbital "d" del metal con un orbital lleno del Carbono (Figura 5a).

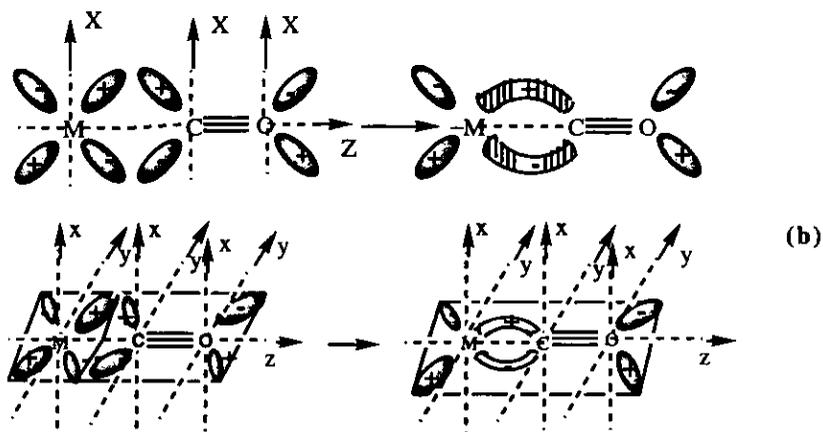
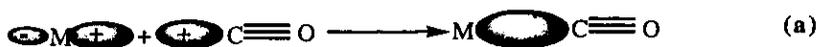


Figura 5. (a) enlace  $\sigma$  M-CO; (b) enlace  $\pi$  M-CO

El flujo de densidad electrónica desde el CO al metal produce una alta acumulación de dicha densidad en el metal, el cual intenta reducir la carga empujando de regreso densidad hacia el ligante CO. El orbital "d" del metal tiene una perfecta simetría para traslaparse con un orbital  $2\pi^*$  de antienlace del CO y formar un enlace  $\pi$ . El CO actúa como un aceptor de densidad electrónica de los orbitales "d" llenos del metal en los orbitales vacíos que tienen simetría  $\pi$  con respecto al eje del enlace M-CO (figura 5b).

Ahora bien, una descripción más precisa de este enlace esta dada por la teoría de orbitales moleculares<sup>23</sup>. Esto es, el enlace M-CO está formado como un resultado de un traslapamiento entre un orbital  $\sigma$  débilmente de antienlace, el cual esta principalmente localizado en el átomo de Carbono (vacío en el Carbono) y orbitales híbridos vacíos del metal, así como el resultado de la formación de retrodonación. Esta situación conduce al efecto sinérgico: El incremento en estabilidad del enlace  $\sigma$  fortalece el enlazamiento  $\pi$  y viceversa.

La multiplicidad en el enlace M-CO es reflejada en la longitud de enlace y su espectro vibracional. La longitud de enlace en una molécula libre de CO es 112.8 pm, mientras que los valores reportados en carbonilos metálicos son más largos, hasta de 115 pm; observandose un considerable acortamiento en la distancia del enlace M-C<sup>24</sup>. Por otro lado el espectro de absorción de Infrarrojo de los compuestos metálicos carbonílicos reflejan la retrodonación con mucho más sensibilidad, la frecuencia de vibración del CO libre es de 2143  $\text{cm}^{-1}$  y para los carbonilos metálicos neutros las frecuencias bajan en el intervalo de 2125-1850  $\text{cm}^{-1}$ . La frecuencia del CO disminuye aún más cuando el complejo carbonílico metálico contiene un ligante que tiene una capacidad muy fuerte donadora de densidad electrónica ó cuando el complejo metálico tiene un carácter anionico. En cambio, si el complejo metálico toma un caracter cationico, se observa un incremento en la frecuencia de vibración del CO comparada con la del complejo neutro. En compuestos donde el CO actua como ligante puente los valores de frecuencia de vibración muestra valores bajos (1750-1850  $\text{cm}^{-1}$ ) que aquel ligante terminal.

## COMPUESTOS CON ESTAÑO

El Estaño que se encuentra en el grupo del Carbono, en la tabla periódica, tiene la habilidad de formar enlaces fuertes, relativamente estables con la mayor parte de los elementos. Algunos de los enlaces tienen un carácter considerablemente  $\sigma$ -covalentes, pero esencialmente tiende a formar enlaces iónicos con los metales alcalinos pesados y tierras alcalinas. Quizá lo más sorprendente para un elemento de los grupos principales es su química rápidamente desarrollada de "enlaces  $\pi$ " exhibiendo compuestos "*polihapto*" por estaño divalente, en un área tradicionalmente considerada confinada a los metales del "bloque d". Uniones con esta tremenda versatilidad en enlazamiento conllevan la disponibilidad de una amplia variedad de geometrías de coordinación y de redes estructurales, conduciendo a una riqueza en la química del estado sólido. La incapacidad de los elementos del grupo IV para formar compuestos estables poseyendo enlaces múltiples esta en claro contraste hacia el comportamiento del Carbono, donde la formación de enlaces múltiples  $p\pi-p\pi$  es lo más notable de su química. La Catenación no es extensa en la química del estaño, y solamente se pueden obtener cadenas o anillos si se substituyen por grupos orgánicos; cadenas lineales y varios ciclos conteniendo hasta seis y nueve átomos de estaño han sido caracterizados<sup>25,26</sup>, pero con grupos muy voluminosos pueden solamente ser obtenidos pequeños anillos de tres o cuatro miembros<sup>27</sup>.

Por otro lado, cuando se llega a formar el enlace Sn-N, este puede ser roto por ligantes medianamente próticos para formar otros compuestos organo-estaño, y la producción de aminas gaseosas son

usadas para promover la reacción. Una gran variedad de reacciones son conocidas y en cada una de éstas los compuestos Sn-N son muy reactivos (más reactivos que sus contrapartes Sn-O).

El número de coordinación adoptado por el Estaño en alguna molécula en particular es esencialmente impuesto por dos efectos opuestos: Por un lado, incrementando la acidez de Lewis al metal, producido por un incremento de sustituyentes electronegativos en el Estaño, debe promover altos números de coordinación; y por el otro, el número de coordinación en el Estaño debe ser limitado por la demanda estérica de los ligantes y su volumen deben favorecer bajos números de coordinación.

Aminas de Organo-Estaño con fórmula  $R_nSn(NR'_2)_{4-n}$ ,  $(R_3Sn)_nNR'_{3-n}$  ( $n=1,2,3$ ) y  $(R_2SnNR')_n$  ( $n=2,3$ ) son conocidas y su química ya ha sido revisada<sup>28</sup>. El valor sintético de esos compuestos se debe a la facilidad con la cual el enlace Sn-N es roto por reactivos próticos, aunque esto también hace a esos compuestos sensibles a la humedad ambiental. Las aminas triorganoestañadas son usualmente monoméricas, pero algunos compuestos han sido descritos donde se atribuyen estructuras poliméricas en base a técnicas espectroscópicas.

Sobre la última década, los compuestos organo-estaño se ha utilizado como reactivos extremadamente valiosos y versátiles en síntesis orgánica, capaces de permitir varias transformaciones con excelente control regio y estereoselectivo<sup>29</sup>.

## USOS DE COMPUESTOS ORGANO-ESTAÑO

El crecimiento en el uso de organo-estaños ha sido espectacular (a partir de 1950), así con el descubrimiento de la actividad antitumorífica del platino y el uso clínico de cis-platino<sup>30</sup>, nos conduce a la síntesis y proyección de compuestos con actividad antitumorífica. En general, los compuestos triorgano-estaño no son activos, pero varios diorgano-estaño tienen actividad antitumorífica<sup>31</sup>. Por otro lado, materiales basados en óxidos de estaño pueden funcionar como catalizadores en un amplia variedad de reacciones diferentes incluyendo la oxidación de CO, SO<sub>2</sub>, hidrocarburos saturados e insaturados, así como otros compuestos orgánicos, aminoxidación e isomerización de alkenos y deshidratación de alcoholes<sup>32</sup>. La actividad catalítica hacia reacciones en particular tienen que ser establecidas esencialmente por medios empíricos, através de la incorporación de ciertos elementos, notablemente fósforo, antimonio, bismuto, molibdeno, cobre, cromo, paladio y platino, tienen que ser encontrados para ser efectivos para ciertos tipos de conversiones.

Entre su actividad industrial encontramos un completo registro de todas las aplicaciones<sup>33</sup>, entre las más sobresalientes tenemos el uso de compuestos mono y diorgano-estaño en la estabilización de PVC, compuestos diorgano-estaño empleados en catálisis homogénea (en la producción de espumas de poliuretanos, por ejemplo); compuestos triorgano-estaño tienen amplias aplicaciones Biocidal en pesticidas, preservativos para madera y como aditivos en pinturas.

## CUMULOS EN CATALISIS

En los procesos catalíticos donde se usan metales de transición como catalizadores, es necesario que el metal se encuentre en forma de partículas muy pequeñas (alrededor de 5-100 Å); mientras más pequeñas sean tales partículas, la eficiencia del catalizador será mayor. Un inconveniente en esta clase de procesos es que no podemos determinar exactamente cómo se lleva a cabo la reacción sobre la superficie metálica (para lograr esto sería necesario que el metal se disolviera en el medio de reacción lo cual no sucede).

La síntesis y caracterización de los cúmulos metálicos moleculares abrió un camino para resolver este problema<sup>34</sup>, ya que éstos son especies químicas, frontera entre los metales y los compuestos tradicionales, y son generalmente solubles en muchos disolventes orgánicos de uso común.

Varias aportaciones han aparecido que estimularon el interés en las aplicaciones catalíticas de cúmulos con metales de transición. La atención fue conducida hacia el efecto de la multiplicidad de modos de enlace disponible en cúmulos.

Particularmente, fue el "conocimiento" de que los cúmulos permiten la catálisis homogénea de reacciones técnicamente importantes para los cuales ésta catálisis no era conocida (con complejos mononucleares), pero para los cuales la catálisis heterogénea existía. Igualmente importante fue el hecho de que los cúmulos pueden producir catálisis selectiva (el punto focal fue la síntesis Fischer-Tropsch) necesaria para la síntesis de sustancias químicas puras ("finas") comerciales<sup>35</sup>.

En el ámbito industrial, algunas compañías están centrando sus investigaciones en el desarrollo de nuevos productos (Tabla 2) de los cuales se espera un alto crecimiento, convirtiendo a la catálisis homogénea en un área de aplicaciones muy variada y en clara expansión. Este incremento del uso de la catálisis homogénea en años venideros, se basa en factores como:

a) El costo de fabricación y particularmente el costo de materias primas disminuye, pues, con la activación de sistemas  $\pi$  por metales de transición permite el uso de materias primas más baratas y

b) el creciente carácter competitivo de la Industria Química, con el mejoramiento de los procesos de síntesis.

Por lo anterior se observa que la catálisis homogénea como aplicación para la síntesis química refleja dos grandes fuerzas:

1) La esfera de coordinación de un metal de transición es un medio ambiente altamente organizado. Este puede ser usado para proporcionar altos niveles de control estereoquímico incluyendo transformaciones enantioselectivas.

2) Los orbitales "d" del metal de transición puede activar sustratos orgánicos para sufrir reacciones, que son, de otra manera inaccesibles. Esto abre una abundancia de transformaciones de materias primas y grupos funcionales compatibles que complementan esas síntesis convencionales.

Tabla 2. Procesos químicos potenciales de los 1980's y 1990's

PROCESO QUIMICO	COMPañIA
ANHIDRIDO ACETICO $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CO}$ $\dashrightarrow$ $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	TENNESEE EASTMAN/GRUPO HALCON
ACIDO ADIPICO $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CH}_3\text{OH}$ $\dashrightarrow$ $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$	BASF
*n-BUTIRALDEHIDO $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ $\dashrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	RONE-POULENC/RUHRCHEMIE
OXALATO DE DIETILO $2\text{EtONO} + 2\text{CO}$ $\dashrightarrow$ $(\text{CO}_2\text{Et})_2 + 2\text{NO}$	UBE/UNION CARBIDE
FENIL CARBAMATO DE ETILO	ASAHI CHEMICAL INDUSTRY
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO} + \text{EtOH} + 1/2\text{O}_2$ $\dashrightarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_2\text{Et} + \text{H}_2\text{O}$	
POLICARBONATO	GENERAL ELECTRIC
$n\text{CO} + n\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + 1/2n\text{O}_2$ $\dashrightarrow$ $-\text{[OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{C]}- + n\text{H}_2\text{O}$	
ACIDO PROPANOICO	TEXACO DEVELOPMENT CORP.
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\dashrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	
ACETATO DE VINILO	GRUPO HALCON SD
$2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + 2\text{CO} + \text{H}_2$ $\dashrightarrow$ $\text{CH}_2=\text{CHO}_2\text{CCH}_3 + 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	
*ACIDO ACETICO $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ $\dashrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	MONSANTO
*ADIPONITRILO $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + 2\text{HCN}$ $\dashrightarrow$ $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	DU PONT

\*PROCESOS QUIMICOS HOMOGENEOS UTILIZADOS

## OBJETIVO.

El objetivo del proyecto es el siguiente:

○ Obtener cúmulos metálicos carbonílicos heteronucleares (Os-Sn) que no contengan hidruros, para ello se sintetizarán, purificarán y caracterizarán los productos por técnicas espectroscópicas usuales en el laboratorio (Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear y Espectrometría de Masas).

## PARTE EXPERIMENTAL.

Los espectros de IR fueron determinados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 283-B y en un Nicolet-FT 5s-x y se corren en ciclohexano. Los espectros de masas se determinaron en un Jeol JMS-SX 102A Mass spectrometer. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica en solución de deuterio-cloroformo y Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  utilizando TMS como referencia se determinaron en un espectrofotómetro Gemini 300 MHz.

Para la separación y purificación de productos por medios cromatográficos se utilizó: a) Sílica gel 60 (35-70 mesh ASTM) para columna y b) Placa fina (C.C.F.) de sílica gel 60, 20x20 cm de Merck de 2mm de espesor.

En la cromatografía en columna, se utilizó una columna de 3cm de diámetro, 1.17m de longitud.

El nitrógeno utilizado se purifica y se seca por medio de, un catalizador BASF para quitar  $\text{O}_2$  y una columna de sílica como indicador para eliminar la humedad.

Todos los disolventes utilizados deben encontrarse totalmente anhidros <sup>36</sup>.

Los proveedores de las materias primas utilizadas fueron:

$\text{OsO}_4$  Aldrich Chemical Company Inc.

$\text{CO}$  The Matheson Co.

$\text{Me}_2\text{NH}$  The Matheson Co.

Solución de BuLi 1.6M en hexano Aldrich Chemical Company Inc.

### SINTESIS DE $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ .

La síntesis del  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>37</sup> se llevo a cabo por medio del tratamiento de una solución de  $\text{OsO}_4$  en etanol absoluto con  $\text{CO}$  (75 atm a 20°C) posteriormente calentada a 175 °C durante 12 horas en una autoclave oscilante. Obteniendose como producto principal, cristales de color amarillo brillante del carbonilo metálico (estables a las condiciones normales) los cuales se pueden separar en frio por filtración al vacío. La reacción es:



Puesto que dicho producto ya esta descrito en la literatura, unicamente se caracterizó por **I.R.** en ciclohexano en la región de los carbonilos metálicos (a modo de comparación).

### SINTESIS DE $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ <sup>38</sup>.

En un matraz de bola de dos bocas de 250 mL, se suspende entre 80 y 100 mg de  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  en 100 mL de decahidronaftaleno (decalina), se le adapta a una de las bocas esmeriladas del matraz, una columna Vigreux y a la otra se le adapta una aguja de acero inoxidable por la cual se hace burbujear hidrógeno através de la solución; a continuación el matraz que contiene la mezcla se sumerge en un baño de aceite, el cual se lleva a una temperatura de 120°C, después de 4 horas la solución se torna de color púrpura, característica del  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ . Transcurrido este tiempo, se destila toda la decalina (a presión reducida) de donde se obtiene un sólido color púrpura [ $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ]. La reacción es:



La purificación del  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  se lleva a cabo por cromatografía en columna utilizando 180 g de silica gel y como disolvente (o eluyente) hexano. Esta materia prima se caracterizó por IR.

SINTESIS DE LOS DERIVADOS DE ESTAÑO OBTENIDOS.

DIMETILAMIDA DE TRIBUTIL ESTAÑO Y DIMETILAMIDA DE TRIMETIL ESTAÑO.

Para la síntesis de las amidas<sup>39</sup>, se utilizó la técnica de Schlenk en atmósfera inerte. El procedimiento experimental que se siguió fue el siguiente.

En un Schlenk a  $-78^\circ\text{C}$  (acetona-hielo seco) y con corriente de nitrógeno, se condensaron 3.402 g de  $\text{NHMe}_2$  (5mL, 0.0756 mol) y, se adicionan lentamente y durante 15 minutos a otro Schlenk el cual contiene 4.833 g de  $\text{BuLi}$  (1.6 M) en hexano (47.2 mL, 0.0756 mol) diluidos en 30 mL de eter etílico anhidro, terminada la adición se deja la reacción proseguir (reposar) durante 20 minutos a temperatura ambiente.



A continuación se adicionan lentamente y con agitación constante 0.0756 mol de cloruro de trialquil estaño (en donde el alquilo = metilo o butilo) disueltos en 50 mL de dimetoxietano (etilenglicol dimetil eter) durante 1.30 horas. Terminada la adición, se deja agitando a temperatura ambiente durante 12 horas, eliminando con

ello el exceso de  $\text{HNMe}_2$  que se encuentre presente. La mezcla de reacción se filtra para eliminar la sal formada ( $\text{LiCl}$ ) y se destila la amida correspondiente a presión reducida (todo bajo atmósfera de nitrógeno), el líquido obtenido es incoloro cuya densidad es 1.121.



El producto se caracterizó por **IR** y espectrometría de masas.

#### REACCION DEL $\text{H}_2\text{OS}_3(\text{CO})_{10}$ CON LAS AMIDAS DE TRIALQUILESTAÑO.

En un matraz de bola de 3 bocas de 250 mL, se colocan 0.1419 g ( $1.66 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{H}_2\text{OS}_3(\text{CO})_{10}$ , se disuelven en una mezcla de hexano-dimetoxietano 5:1 en un volumen total de 150 mL, se le adapta una columna Vigreux en una de las bocas y por otra de ellas se le hace burbujear nitrógeno (la boca restante se sella); se añaden después  $5.397 \times 10^{-4}$  mol de la amida (0.16 mL, 0.180 g de  $\text{Me}_2\text{-NSnBu}_3$ ; 0.1 mL, 0.111 g de  $\text{Me}_2\text{-NSnMe}_3$ ), observándose un cambio de coloración inmediato, de púrpura a amarillo translúcido. La reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas (la reacción se sigue por cromatografía en capa fina), transcurrido dicho tiempo se evapora el disolvente al vacío, sin calentar la solución, observándose en ambas reacciones, una mezcla semisólida de color café-amarillento e inmediatamente se procede a la separación de cada uno de los productos de ésta mezcla por cromatografía en capa fina, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-diclorometano en relación 3:1.

## RESULTADOS Y DISCUSION.

### DODECACARBONILO DE TRIOSMIO [ $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ].

El  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  sintetizado y que se utilizó como materia prima fue caracterizado por espectroscopía infrarroja, produciendo las bandas características para dicho cúmulo. Como ya se dijo anteriormente éste compuesto se encuentra totalmente caracterizado, analizado y discutido en la literatura por lo que no discutiremos aquí su caracterización.

### EL DI- $\mu$ -HIDRURO DE DECACARBONILO DE TRIOSMIO [ $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ].

El  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ , también se encuentra descrito en la literatura por lo que de igual manera es caracterizado por infrarrojo mostrando las bandas características encontradas en la literatura.

### DIMETILAMIDA DE TRIALQUILESTAÑO [ $\text{Me}_2\text{N-SnBu}_3$ ], [ $\text{Me}_2\text{N-SnMe}_3$ ].

Estos productos se caracterizaron por espectrometría de masas.

### REACCION DEL $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ con $\text{Me}_2\text{N-SnBu}_3$

Llevada acabo la separación por cromatografía en capa fina, se obtienen tres productos :

El producto A, un producto con aspecto aceitoso color verde fluorescente con bastante estabilidad a las condiciones normales (de presión, temperatura, humedad y atmósfera de  $\text{O}_2$ ), de éste producto se obtiene un rendimiento relativamente bajo (comparado con el del producto mayoritario). Se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo y por espectrometría de masas, los resultados de ambas técnicas se pueden apreciar en las tablas 3 y 5, además sus espectros se encuentran en el apéndice.

El producto **B** que se separa como una mezcla de materia prima  $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  con dos compuestos más **B-1** y **B-2**, éstos dos últimos compuestos además de tener similar polaridad son sólidos de color amarillo, debido a que su cantidad es tan pequeña no se logro llevar a cabo su caracterización, lograndose obtener tan solo espectros de infrarrojo los cuales se muestran en el apéndice y en la tabla 3 se registran los valores de las bandas características para éstos compuestos.

El producto **C**, un compuesto sólido, de color amarillo-verdoso, relativamente inestable a las condiciones normales (principalmente de temperatura, humedad y atmósfera de  $\text{O}_2$ ), soluble en hexano, heptano y dicloro metano es el producto mayoritario y el de mayor interés en esta reacción, encontrandose un rendimiento relativamente alto comparado con los otros productos obtenidos en esta reacción, desafortunadamente no se puede determinar un rendimiento real para este producto ya que al separarlo este es muy afin a la sílica por lo que parte de producto se queda en ésta. Dicho compuesto se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear y mediante la obtención de un monocristal por medio de un estudio cristalografico de R-X; los resultados de éstas técnicas se encuentran en el apéndice y en las tablas 3, 6 y 7.

Tabla 3. Absorciones en el Infrarrojo de los productos obtenidos en la región carbonílica (en donde: d=débil, m=medio, f=fuerte, mf=muy fuerte y h=hombro)

PRODUCTO	BANDAS DE ABSORCION (cm <sup>-1</sup> )	COLOR
A	2097 d, 2080 d, 2028 m, 2001 mf, 1969 m, 1939 h	VERDE FLUORESCENT E
B <sub>1</sub>	2110 d, 2068 f, 2022f, 1999 m, 1988 d, 1958 h	AMARILLO CLARO
B <sub>2</sub>	2102 d, 2066 f, 2018 f, 2002 m, 1986 d	AMARILLO
C	2092 m, 2058 mf, 2027 m, 2012 f, 1999 f, 1985 h 1981 f, 1969 mf, 1935 d	AMARILLO- VERDOSO

#### REACCION DE $H_2Os_3(CO)_{10}$ CON $Me_2N-SnMe_3$

Llevada acabo la separación por cromatografía en capa fina, se obtienen dos productos :

El producto **D**, un producto de coloración verde-azul estable a las condiciones normales, se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo y por espectrometría de masas, las bandas características por I.R. aparecen en la tabla 4 (sus espectros se encuentran en el apéndice).

El producto **E**, un compuesto sólido, de color amarillo, es el producto mayoritario y el de mayor interés (en esta reacción), no se logro determinar el rendimiento real y dicho compuesto se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear; los resultados de éstas técnicas se encuentran tanto en el apéndice como en las tablas 4 y 7.

Tabla 4. Absorciones en el Infrarrojo de los productos obtenidos en la región Carbonílica (en donde: d=débil, m=medio, f=fuerte, mf=muy fuerte y h=hombro)

PRODUCTO	BANDAS DE ABSORCION (CM <sup>-1</sup> )	COLOR
D	2131d, 2112h, 2095f, 2083m, 2072d, 2048mf, 2027m, 1975m	verde-azul
E	2094m, 2053mf, 2028f, 1996m, 1982f, 1940d	amarillo

#### ANALISIS DE RESULTADOS

Antes de iniciar el análisis de los resultados, cabe señalar aquí del papel tan importante que juega el disolvente tanto en el rendimiento de la reacción como en la velocidad de la misma. Para observar lo anterior se realizó lo siguiente: se llevo a cabo la reacción utilizando un disolvente menos polar, tal como heptano a las mismas condiciones de presión y temperatura observandose un tiempo de reacción mucho más largo, de 96 horas; encontrandose como resultado una cantidad importante de materia prima  $[H_2Os_3(CO)_{10}]$  y por consiguiente un rendimiento del producto de interés bastante bajo. Posteriormente se realizaron reacciones a las mismas condiciones solo que se aumento la polaridad del disolvente de la reacción, utilizandose mezclas de heptano-dimetoxietano a diferentes proporciones, observandose una disminución dramática en el tiempo de reacción y aumentando el rendimiento del producto de interés. Con lo anterior se hace notar la participación del disolvente en la

Tabla 4. Absorciones en el Infrarrojo de los productos obtenidos en la región Carbonílica (en donde: d=débil, m=medio, f=fuerte, mf=muy fuerte y h=hombro)

PRODUCTO	BANDAS DE ABSORCION (CM <sup>-1</sup> )	COLOR
D	2131d, 2112h, 2095f, 2083m, 2072d, 2048mf, 2027m, 1975m	verde-azul
E	2094m, 2053mf, 2028f, 1996m, 1982f, 1940d	amarillo

#### ANALISIS DE RESULTADOS

Antes de iniciar el análisis de los resultados, cabe señalar aquí del papel tan importante que juega el disolvente tanto en el rendimiento de la reacción como en la velocidad de la misma. Para observar lo anterior se realizó lo siguiente: se llevo a cabo la reacción utilizando un disolvente menos polar, tal como heptano a las mismas condiciones de presión y temperatura observandose un tiempo de reacción mucho más largo, de 96 horas; encontrandose como resultado una cantidad importante de materia prima  $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  y por consiguiente un rendimiento del producto de interés bastante bajo. Posteriormente se realizaron reacciones a las mismas condiciones solo que se aumento la polaridad del disolvente de la reacción, utilizandose mezclas de heptano-dimetoxietano a diferentes proporciones, observandose una disminución dramática en el tiempo de reacción y aumentando el rendimiento del producto de interés. Con lo anterior se hace notar la participación del disolvente en la

cinética de la reacción, pues, al utilizar un disolvente más polar la reacción se favorece (la velocidad de la reacción aumenta al igual que su rendimiento).

En lo que se refiere a los espectros de Infrarrojo se determinaron principalmente en la región carbonílica ( $2130-1600\text{ cm}^{-1}$ )<sup>40</sup>, aunque para el producto C se determinó en todo el espectro de infrarrojo medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ). Así, pues, con los estudios de espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas es posible proponer una estructura para el producto A, y contando con técnicas complementarias como resonancia magnética nuclear protónica y de  $\text{C}^{13}$ , así como un estudio cristalográfico, se propone una estructura para el producto C que además de ser consistente con los resultados de éstas técnicas, cumplan con las reglas de los compuestos organometálicos.

Asimismo, se determinó la espectroscopía de infrarrojo para el producto D, y contando además con espectrometría de masas para el producto E se proponen para ambos una estructura.

Por otro lado, antes de analizar los resultados de espectrometría de masas, es preciso señalar la gran variedad isotópica existente en cada uno de los átomos que se espera estén presentes, principalmente los isótopos más abundantes de osmio<sup>41</sup>:  $^{192}\text{Os}$  41.0%,  $^{190}\text{Os}$  26.4% y  $^{189}\text{Os}$  16.1%; así como para el estaño<sup>32</sup>:  $^{120}\text{Sn}$  32.9%,  $^{118}\text{Sn}$  24% y  $^{116}\text{Sn}$  14.24%, y como ya sabemos los más abundantes  $^{12}\text{C}$  y  $^{16}\text{O}$  para carbono y oxígeno respectivamente. Debido a ésta variedad isotópica generalmente los espectros de masas de éste tipo de átomos, son muy complejos; además, hay ocasiones que en algunos cúmulos metálicos, al realizar su determinación por espectroscopía de masas éstos sufren

descomposiciones o rearrreglos moleculares<sup>42</sup> que muchas veces es difícil proponer o determinar de que compuesto se trata.

### PRODUCTO A

El producto A es separado como el producto más polar y de acuerdo con los resultados obtenidos de su espectro de I.R (Tabla 1), se observa: Una sola banda muy fuerte en la zona carbonílica en  $2001\text{ cm}^{-1}$ , así como la presencia de moléculas con enlaces carbono-hidrógeno saturados, observándose las bandas para metilos y metilenos. Estos datos son muy significantes sobre todo en la química de cúmulos; pues, nos muestra que en la molécula los carbonílos presentes son equivalentes, es decir, cada uno de ellos tienen el mismo ambiente químico y, además, todos ellos son carbonilos terminales (pues, para carbonilos puente aparecen bandas menos desplazadas,  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ). Aquí cabe señalar que no se observan bandas características para aminas por lo que, si observamos la DATBE ( $\text{Me}_2\text{N-SnBu}_3$ ), nos podremos dar cuenta que lo más probable que haya sucedido es que, se haya formado un enlace metal-metal entre Os y Sn (y por tanto el rompimiento del enlace N-Sn).

De acuerdo con los datos de la espectrometría de masas que se muestran en la tabla 5 (con una asignación probable para la fragmentación), se observa un pico para un ión, al parecer el ión molecular, con masa de  $M^+=824$ .

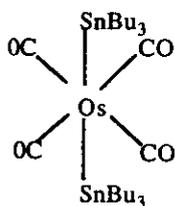
Pero no se observan fragmentos conteniendo la especie trinuclear o dinuclear<sup>42</sup>.

Tabla 5. Fragmentos observados y su asignación probable para el producto A.

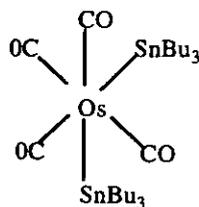
m / e	Asignación probable*
824	$\text{Os}(\text{CO})_4[\text{SnBu}_3][\text{SnBu}_2]$
767	$\text{Os}(\text{CO})_4[\text{SnBu}_3][\text{SnBu}]$
710	$\text{Os}(\text{CO})_4[\text{SnBu}_3][\text{Sn}]$
592	$\text{Os}(\text{CO})_4[\text{SnBu}_3]$
535	$\text{Os}(\text{CO})_4[\text{SnBu}_2]$
478	$\text{Os}(\text{CO})_4[\text{SnBu}]$

\*se considera  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{12}\text{C}$  y  $^{16}\text{O}$

Con lo anterior, podemos decir lo siguiente: La molécula tiene un peso molecular relativamente bajo por lo que podemos pensar que el anillo de triosmio se rompe para producir una especie mononuclear; además, como ya se dijo antes tenemos en la molécula el radical - $\text{SnBu}_3$ , y en ésta se fragmentan tan solo cuatro carbonilos por lo que podemos con esto proponer las siguientes estructuras:



ISOMERO "trans"



ISOMERO "cis"

Para determinar la estructura correcta nos podemos auxiliar en el tipo de señales que se esperarían por la técnica de I.R., para el

isomero 'cis' se observaría en el espectro más de una banda ya que se tendrían moléculas de -CO con diferente ambiente químico y, si observamos el espectro de I.R. podemos sin dificultad concluir que la estructura corresponde al isómero 'trans' ya que tan solo aparece una sola banda lo cual es indicativo de que tenemos carbonilos con similar ambiente químico.

Sin embargo para confirmar incontrovertiblemente esta estructura sería necesario realizar un análisis cristalográfico de rayos-X.

Para los productos **B<sub>1</sub>** y **B<sub>2</sub>** debido a los rendimientos tan bajos que se obtuvieron y debido a que tan solo se obtuvieron espectros de I.R., no podemos proponer estructura alguna, tan solo, lo que podemos decir es que se observan varias bandas en los espectros que corresponden a diferentes carbonilos (en lo que se refiere al ambiente químico) y dichas señales corresponden a carbonilos terminales, lo que nos sugiere que éstos productos son cúmulos polinucleares.

### **PRODUCTO C**

El producto C es separado como el producto menos polar de los anteriores, y de acuerdo con el espectro obtenido de I.R (tabla 3), se observa: que presenta varias bandas (8) en la zona carbonílica, correspondientes a carbonilos terminales, lo cual nos indica que la molécula (en términos de carbonilos) es muy poco simétrica, así como la presencia de moléculas con enlaces carbono-hidrógeno saturados, observándose las bandas para metilos y metilenos; por lo que, podemos decir, que los carbonilos presentes tienen diferente ambiente químico y probablemente sea una molécula polinuclear.

Por espectrometría de masas (tabla 6), aparece un ión (aparentemente el ión molecular) en  $m/z=1130$  con la subsecuente pérdida de 45 unidades asignada a la probable pérdida de  $\text{HNMe}_2$  y, posteriormente la pérdida gradual de 8 carbonilos, se observa también como pico base el ión  $^+\text{NMe}_2$  y un fragmento  $m/z= 291$  que

Tabla 6 Fragmentos observados y su asignación probable para el producto C.

m/e	Asignación probable*
1130	$\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_8[\text{Me}_2\text{N-SnBu}_2]$
1085	$\text{HOs}_3(\text{CO})_8[\text{SnBu}_2]$
1057	$\text{HOs}_3(\text{CO})_7[\text{SnBu}_2]$
1029	$\text{HOs}_3(\text{CO})_6[\text{SnBu}_2]$
1001	$\text{HOs}_3(\text{CO})_5[\text{SnBu}_2]$
973	$\text{HOs}_3(\text{CO})_4[\text{SnBu}_2]$
945	$\text{HOs}_3(\text{CO})_3[\text{SnBu}_2]$
917	$\text{HOs}_3(\text{CO})_2[\text{SnBu}_2]$
889	$\text{HOs}_3(\text{CO})[\text{SnBu}_2]$
861	$\text{HOs}_3[\text{SnBu}_2]$

\*se considera  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{12}\text{C}$  y  $^{16}\text{O}$

muy probablemente corresponda al ión  $^+\text{SnBu}_3$ . Mediante el patrón de fragmentación y con el peso molecular obtenido del espectro de masas, se puede aplicar teóricamente un arreglo matemático, para obtener una fórmula molecular de  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{NO}_8\text{Os}_3\text{Sn}$ .

De acuerdo con los espectros de Resonancia Magnética Protónica, los cuales se determinaron en la región de 0 ppm a 10 ppm para observar protones de ligantes orgánicos unidos al cúmulo y de 0 ppm

a -20 ppm para hidruros unidos a los átomos metálicos; se observan cinco señales correspondientes a la parte orgánica en la molécula; un singulete a 5.3 ppm, un quintuplete a 2.9 ppm, un multiplete en 1.5 ppm y un triplete a 0.9 ppm, finalmente se observa una señal a -16 ppm que correspondería a la presencia de un hidruro metálico<sup>43,44</sup>, por lo que podemos pensar que los hidruros presentes en la molécula de  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  no son hidruros reactivos (como en principio se podría pensar) y que son difíciles de substituir con la amida correspondiente.

En su espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , se observan señales que aparecen abajo de 80 ppm., las que se pueden asignar a los carbonos del butilo unidos al estaño y señales entre 170-196 ppm. que son asignadas a carbonilos unidos al átomo metálico.

Con lo anterior, concluimos lo siguiente: La molécula tiene un peso molecular relativamente alto por lo que podemos pensar que el anillo de triosmio no se rompe, tenemos también en la molécula el radical - $\text{SnBu}_3$ , y en ésta se fragmentan ocho carbonilos por lo que podemos con esto proponer la estructura mostrada en la figura II:

La figura I, nos muestra la estructura que se propone para este compuesto, en donde se considera que tiene un re-arreglo para generar la figura II, debido principalmente al gran volumen de los radicales butilo, pues, ya que estos radicales al estar en movimiento, permitirán que la molécula tienda a establecer su forma más estable (figura II). Cabe señalar, que no es extraño encontrarse con compuestos de estaño con números de coordinación V, se han descrito compuestos con dicho número de coordinación<sup>45</sup>.

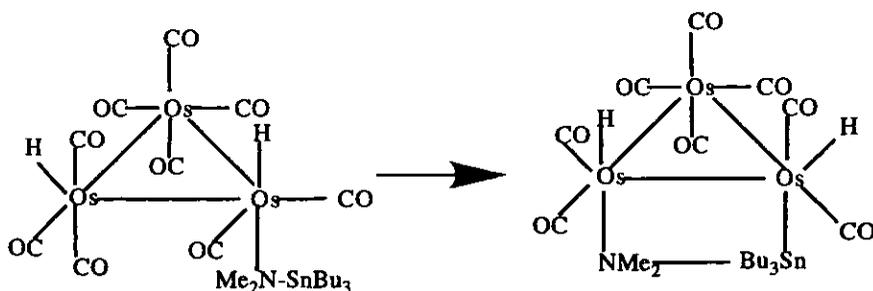


figura I

figura II

### ESTRUCTURA PROPUESTA PARA EL PRODUCTO "C"

Sin embargo, fue posible crecer un monocristal de este compuesto y obtener su estructura por difracción de rayos-X, obteniéndose la estructura que se muestra en la figura III. Dada la diferencia en relación a la estructura supuesta para este compuesto. Para comprobar que el producto C, no se había descompuesto, a los cristales que se enviaron para la determinación por rayos-X se les determinó nuevamente su espectro de infrarrojo, rmn y de masas, obteniéndose resultados idénticos a los que inicialmente se estuvieron considerando, lo cual nos indica que la estructura obtenida por rayos-X corresponde realmente al compuesto C.

Es muy importante hacer énfasis en que la información que nos puede dar la espectrometría de masas en algunos casos puede ser incompleta, debido a que el compuesto o el ión molecular que se está determinando se descomponga rápidamente o haya reacciones de recombinación y entonces el ión molecular que estamos considerando no corresponde al ión molecular real del compuesto de nuestro interés (de hecho en el caso del compuesto C el ión considerado como

ión molecular fue  $[M^+ \cdot Bu]$  o bien  $[M^+ \cdot 2CO]$ . Por otra parte, en este caso la resonancia magnética nuclear no nos ayudó mucho, pues, debido a la información existente supusimos la presencia de hidruros y para poder manejar estructuras probables que cumplieran con la información obtenida por las dos técnicas (hidruro y 8 carbonilos) y con la regla de los 18 electrones, se sugirió la estructura descrita en la figura II. Sin embargo, la difracción de rayos-X nos muestra cual es la estructura del compuesto "C" (figura III).

#### INFORMACION CRISTALOGRAFICA DEL PRODUCTO "C".

Fórmula empírica  $C_{24}H_{33}NO_{10}Os_3Sn$ , peso molecular 1184.8, temperatura a la que se determino 293(2) K, fuente Mo  $K\alpha$   $\lambda = 0.71073$ , sistema cristalino triclinico, grupo espacial P1, dimensiones de la celda unitaria  $a = 9.528(1)$ ,  $b = 14.805(2)$ ,  $c = 24.850(3)$  Å,  $\alpha = 96.36(1)$ ,  $\beta = 98.92(1)$ ,  $\gamma = 99.00(1)^\circ$ , volumen  $3387.4(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , densidad (calculada)  $2.323$  Mg/m<sup>3</sup>, coeficiente de absorción  $11.991$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2168$ , tamaño forma y color del cristal  $0.4 \times 0.4 \times 0.02$  mm, lamina de color amarillo, intervalos de los indices  $0 \leq h \leq 11$ ,  $-17 \leq k \leq 17$ ,  $-29 \leq l \leq 29$ , número de reflexiones obtenidas 11, 877, número de reflexiones independientes 11, 150, indices R finales con  $[I > 2\sigma(I)]$   $R_1 = 0.0957$   $wR_2 = 0.1731$ .

Monocristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X fueron obtenidos por una difusión en capas lenta de una mezcla eter etílico-pentano (en una relación 3:1) sobre una solución saturada en diclorometano del compuesto C a  $-20^\circ\text{C}$  (en un congelador). Un monocristal se fijo en un filamento de vidrio y los experimentos de difracción se realizaron en un aparato Siemens P4 con radiación Mo- $K\alpha$ . Los factores de dispersión se tomaron de International Tables for

X-Ray Crystallography<sup>46</sup>. La estructura fue resuelta por metodos directos empleando el paquete SHELXTL PLUS PC Version<sup>47</sup>. Los refinamientos se llevaron a cabo usando técnicas de mínimos cuadrados con matrices en bloque sobre F, minimizando la función  $\omega[|F_o| - |F_c|]^2$  donde el peso  $\omega$ , se define como  $[\sigma^2(F_o) + gF_o^2]^{-1}$  ( $g=0.000x$ ). En los ciclos finales del refinamiento solo los átomos de osmio, estaño y nitrógeno se refinaron anisotrópicamente. Esto debido a la calidad del cristal, a la gran absorción mostrada por este, a que durante la colección decayó (se descompuso) aproximadamente un 60% y al desorden observado por los grupos butilo.

En la celda unitaria del cristal del compuesto C, hay dos moléculas diferentes en la orientación de los grupos butilo unidos al estaño, aunque muy similares tanto en la distribución como en ángulos y distancias del resto de los átomos. En la estructura que se presenta en la figura III, el esqueleto metálico del cúmulo de osmios se conserva, podemos observar que existe un enlace Os-Os significativamente mas largo [Os(2)-Os(3) 3.010(2) y Os(5)-Os(6) 3.008(3) Å] que los otros dos. Por lo que, aunque no se pudo situar al hidruro por el estudio de rayos X, podemos suponer, apoyandonos en otros cumulos de triosmio descritos en la literatura en donde tenemos un hidruro puente<sup>48,49</sup>, que hay un hidruro puente unido a los átomos Os(2)-Os(3) y en la otra molécula a los átomos Os(5)-Os(6), ya que la distancia Os-Os en aquellos es muy similar.

Por otro lado, la estructura del compuesto C, es muy similar a la estructura del  $[H_2(CO)_{10}P\phi_3]$ <sup>48</sup>, en la cual tenemos un hidruro puente, un hidruro terminal en posición axial y a la trifenilfosfina en posición

ecuatorial. de hecho en nuestro caso la dimetilamina ocupa el lugar del hidruro terminal y el tributil estaño el lugar de la trifenilfosfina.

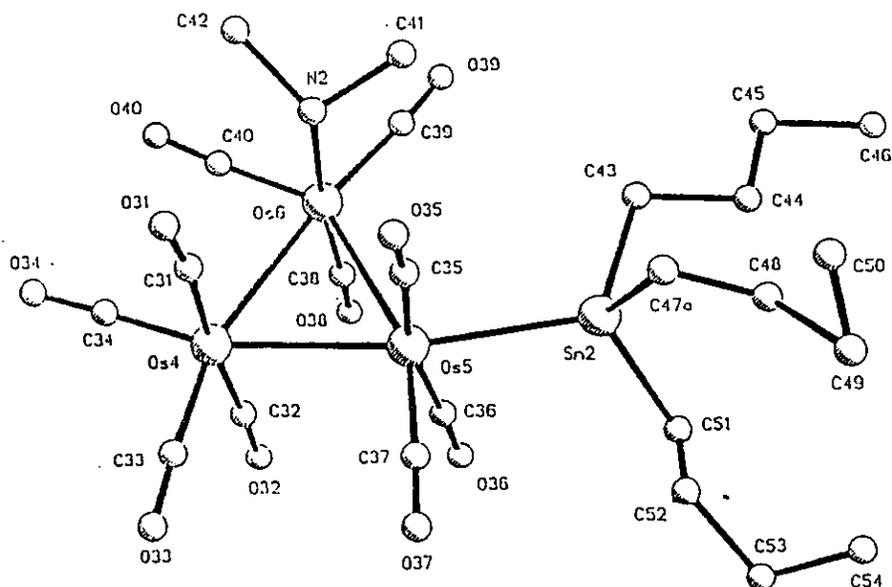


figura III

ESTRUCTURA DEL COMPUESTO "C" EN EL ESTADO SOLIDO, OBTENIDA POR DIFRACCION DE RAYOS X.

En nuestro caso, de manera similar al hidruro con trifenilfosfina<sup>48</sup>, los ligantes ecuatoriales vecinos al hidruro puente, se alejan de este provocando que los ángulos "cis"  $C_{(ec)}-Os-Os$  y  $Sn_{(ec)}-Os-Os$ , sean mayores que cualquiera otro ángulo "cis"  $Ligante_{(ecuatorial)}-Os-Os$  de

las dos moléculas que constituyen la celda unitaria, lo cual nos indica que no estamos muy alejados de la estructura real del compuesto.

El tributil estaño se une a uno de los osmios en forma ecuatorial para evitar el impedimento estérico de los butilos hacia los carbonilos, la distancia Os-Sn es de una magnitud muy similar ( $2.719(4)\text{\AA}$ ) a las distancias de otros derivados de estaño descritos en la literatura ( $2.726(5)\text{\AA}$ )<sup>49,50</sup>, la dimetil amina se une a otro átomo del triángulo en forma axial y la distancia Os-N ( $2.26(3)\text{\AA}$ ) es comparable a las descritas en otros derivados de triosmio que contienen aminas ( $2.22(2)$  y  $2.282(13)\text{\AA}$ )<sup>51,52</sup>. En la figura III-a se muestra la estructura final asignada para el compuesto "C".

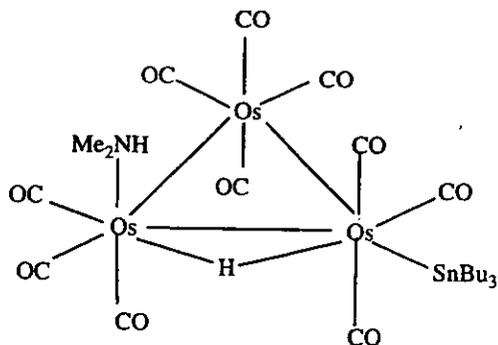


figura III-a

ESTRUCTURA FINAL ASIGNADA AL COMPUESTO "C" EN EL ESTADO SOLIDO.

En la Tabla 7 se dan las coordenadas atómicas del compuesto "C". La Tabla 8 muestra las distancias y ángulos de los enlaces. La Tabla 9 los parámetros de desplazamiento anisotrópico de los átomos determinados para el compuesto "C".

Tabla 7. Coordenadas atómicas [ $\times 10^4$ ] y parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes [ $\text{Å} \times 10^3$ ] para el compuesto "C".  $U_{(eq)}$  se define como un tercio del trazo del tensor ortogonalizado  $U_{ij}$ .

Atomo	x	y	z	$U_{(eq)}$
Os(1)	8132	8489(1)	4063(1)	73(1)
Os(2)	7835(2)	9030(1)	2983(1)	63(1)
Os(3)	9651(2)	7608(1)	3280(1)	71(1)
Os(4)	3898(2)	7106(1)	5854(1)	66(1)
Os(5)	3948(2)	6899(1)	6999(1)	63(1)
Os(6)	5670(2)	5850(1)	6318(1)	61(1)
Sn(1)	7758(5)	9329(2)	1924(2)	93(1)
Sn(2)	4316(5)	6436(3)	8034(2)	93(1)
N(1)	11567(47)	8739(27)	3505(21)	108(16)
N(2)	7604(40)	6961(22)	6662(14)	70(10)
O(1)	10693(41)	10070(24)	4376(15)	101(11)
O(2)	5307(36)	7106(21)	3570(14)	89(10)
O(3)	9009(55)	7445(33)	4997(23)	163(18)
O(4)	6272(56)	9717(34)	4621(22)	167(19)
O(5)	10313(38)	10665(22)	3198(14)	93(10)
O(6)	5282(42)	7554(25)	2424(16)	109(12)
O(7)	5854(39)	10279(23)	3242(15)	103(11)
O(8)	7078(40)	6163(23)	2902(15)	100(11)
O(9)	10736(44)	6516(27)	4158(18)	124(14)
O(10)	10937(49)	6643(29)	2406(20)	132(15)
O(31)	6501(46)	8642(27)	6193(17)	117(14)
O(32)	1181(39)	5625(23)	5574(15)	98(11)
O(33)	1872(39)	8546(23)	5787(15)	103(11)
O(34)	4460(52)	6867(31)	4669(22)	154(17)
O(35)	6448(40)	8497(24)	7441(15)	104(11)
O(36)	1281(37)	5356(21)	6812(14)	89(10)
O(37)	1949(38)	8206(22)	7237(15)	96(11)
O(38)	3072(35)	4342(21)	5951(14)	87(10)
O(39)	7238(40)	4382(24)	6807(16)	112(12)
O(40)	6548(36)	5510(21)	5195(15)	93(10)
C(1)	9727(71)	9454(42)	4288(27)	120(21)
C(2)	6371(52)	7636(30)	3736(20)	75(13)
C(3)	8692(71)	7885(43)	4615(29)	125(22)
C(4)	7047(71)	9285(42)	4423(28)	121(21)
C(5)	9339(52)	10024(30)	3151(20)	76(13)
C(6)	6284(51)	8111(29)	2626(20)	72(13)
C(7)	6655(49)	9789(29)	3144(19)	71(12)
C(8)	8050(57)	6728(33)	3036(22)	86(15)
C(9)	10399(66)	6969(40)	3816(27)	114(20)
C(10)	10406(97)	7012(59)	2663(39)	179(35)
C(11)	12712(69)	8614(40)	3967(28)	119(20)
C(12)	12473(54)	8879(31)	2994(22)	84(14)
C(13)	9388(80)	10259(49)	1855(33)	144(25)
C(14)	9846(121)	10765(73)	1433(53)	225(46)
C(15)	9083(126)	10570(75)	946(54)	239(49)

Continua Tabla 7.

Atomo	x	y	z	U(eq)
C(16)	9752(135)	11256(86)	512(54)	288(58)
C(17)	7396(96)	8078(57)	1360(37)	182(33)
C(18)	8556(126)	7509(76)	1393(49)	250(48)
C(19)	7732(151)	6586(88)	714(56)	269(61)
C(20)	8972(166)	6704(98)	699(62)	302(71)
C(21)	5904(78)	9951(46)	1646(30)	143(25)
C(22)	4146(122)	9396(73)	1738(49)	234(48)
C(23)	3857(164)	8784(98)	1247(61)	303(67)
C(24)	2325(144)	8348(84)	1313(55)	284(58)
C(31)	5628(69)	8116(41)	6121(26)	111(20)
C(32)	2276(44)	6190(25)	5698(16)	55(10)
C(33)	2719(63)	8055(37)	5817(24)	103(17)
C(34)	4255(60)	6971(35)	5161(25)	97(17)
C(35)	5577(43)	7858(25)	7298(16)	54(10)
C(36)	2316(50)	5880(28)	6881(19)	69(12)
C(37)	2753(50)	7757(29)	7173(19)	71(12)
C(38)	4025(47)	4935(27)	6110(18)	62(11)
C(39)	6679(47)	4986(28)	6662(18)	66(11)
C(40)	6165(48)	5665(28)	5633(20)	70(12)
C(41)	8478(45)	6837(26)	7208(18)	63(11)
C(42)	8850(60)	7020(35)	6292(24)	102(17)
C(43)	5751(68)	5398(41)	8131(28)	122(21)
C(44)	5569(107)	4951(66)	8699(44)	219(42)
C(45)	6551(75)	4231(46)	8731(31)	136(23)
C(46)	6477(92)	4056(56)	9357(39)	185(34)
C(47A)	5670(96)	7629(53)	8668(36)	105(33)
C(47B)	4729(131)	7890(70)	8822(48)	29(43)
C(48)	5186(171)	7310(101)	9148(67)	335(73)
C(49)	5026(175)	8346(107)	9714(66)	330(79)
C(50)	6387(164)	8430(96)	9686(60)	296(66)
C(51)	2142(107)	5658(67)	8231(42)	213(41)
C(52)	1580(106)	6366(64)	8368(42)	201(38)
C(53)	21(112)	5968(66)	8656(46)	218(42)
C(54)	556(105)	5931(63)	9257(45)	213(40)

Tabla 8. Distancias(Å) y ángulos (°) de los enlaces, para el compuesto "C".

Os(1)-C(3)	1.78(7)	Os(1)-C(1)	1.88(7)
Os(1)-C(4)	1.92(7)	Os(1)-C(2)	1.94(5)
Os(1)-Os(2)	2.869(3)	Os(1)-Os(3)	2.911(3)
Os(2)-C(7)	1.77(5)	Os(2)-C(5)	1.85(5)
Os(2)-C(6)	1.88(5)	Os(2)-Sn(1)	2.710(5)
Os(2)-Os(3)	3.010(2)	Os(3)-C(8)	1.82(5)
Os(3)-C(9)	1.84(7)	Os(3)-C(10)	1.97(10)
Os(3)-N(1)	2.23(4)	Os(4)-C(34)	1.880(6)
Os(4)-C(32)	1.85(4)	Os(4)-C(33)	1.93(6)
Os(4)-C(31)	2.02(7)	Os(4)-Os(5)	2.892(3)
Os(4)-Os(6)	2.913(2)	Os(5)-C(37)	1.89(5)
Os(5)-C(35)	1.92(4)	Os(5)-C(36)	1.95(5)
Os(5)-Sn(2)	2.719(4)	Os(5)-Os(6)	3.008(3)
Os(6)-C(40)	1.84(5)	Os(6)-C(38)	1.87(4)
Os(6)-C(39)	1.91(4)	Os(6)-N(2)	2.26(3)
Sn(1)-C(13)	1.95(8)	Sn(1)-C(17)	2.14(9)
Sn(1)-C(21)	2.17(7)	Sn(2)-C(43)	2.22(6)
Sn(2)-C(47A)	2.30(8)	Sn(2)-C(51)	2.36(10)
Sn(2)-C(47B)	2.68(11)	N(1)-C(11)	1.50(7)
N(1)-C(12)	1.65(7)	N(2)-C(41)	1.52(5)
N(2)-C(42)	1.61(6)	O(1)-C(1)	1.16(6)
O(2)-C(2)	1.17(5)	O(3)-C(3)	1.24(7)
O(4)-C(4)	1.18(7)	O(5)-C(5)	1.20(5)
O(6)-C(6)	1.17(5)	O(7)-C(7)	1.17(5)
O(8)-C(8)	1.13(5)	O(9)-C(9)	1.18(6)
O(10)-C(10)	1.03(9)	O(31)-C(31)	1.03(6)
O(32)-C(32)	1.21(4)	O(33)-C(33)	1.17(6)
O(34)-C(34)	1.27(7)	O(35)-C(35)	1.14(4)
O(36)-C(36)	1.13(5)	O(38)-C(38)	1.15(4)
O(40)-C(40)	1.21(5)	O(39)-C(39)	1.17(5)
O(37)-C(37)	1.11(5)	C(13)-C(14)	1.44(11)
C(14)-C(15)	1.29(14)	C(15)-C(16)	1.69(14)
C(17)-C(18)	1.49(12)	C(18)-C(19)	2.0(2)
C(19)-C(20)	1.2(2)	C(21)-C(22)	1.81(12)
C(22)-C(23)	1.4(2)	C(23)-C(24)	1.5(2)
C(43)-C(44)	1.65(11)	C(44)-C(45)	1.52(10)
C(45)-C(46)	1.62(10)	C(47A)-C(47B)	1.13(12)
C(47A)-C(48)	1.4(2)	C(47B)-C(48)	1.3(2)
C(48)-C(49)	2.0(2)	C(49)-C(50)	1.3(2)
C(51)-C(52)	1.29(11)	C(52)-C(53)	1.79(12)
C(53)-C(54)	1.51(12)		
C(3)-Os(1)-C(1)	92(3)	C(3)-Os(1)-C(4)	100(3)
C(1)-Os(1)-C(4)	86(3)	C(3)-Os(1)-C(2)	98(3)
C(1)-Os(1)-C(2)	170(2)	C(4)-Os(1)-C(2)	91(2)
C(3)-Os(1)-Os(2)	159(2)	C(1)-Os(1)-Os(2)	89(2)
C(4)-Os(1)-Os(2)	102(2)	C(2)-Os(1)-Os(2)	82.2(14)
C(3)-Os(1)-Os(3)	96(2)	C(1)-Os(1)-Os(3)	91(2)
C(4)-Os(1)-Os(3)	164(2)	C(2)-Os(1)-Os(3)	89.7(14)
Os(2)-Os(1)-Os(3)	62.76(7)	C(7)-Os(2)-C(5)	89(2)
C(7)-Os(2)-C(6)	92(2)	C(5)-Os(2)-C(6)	165(2)

Continua Tabla 8.

C(7)-Os(2)-Sn(1)	96(2)	C(5)-Os(2)-Sn(1)	86(2)
C(6)-Os(2)-Sn(1)	79.0(14)	C(7)-Os(2)-Os(1)	92(2)
C(5)-Os(2)-Os(1)	96(2)	C(6)-Os(2)-Os(1)	99.2(14)
Sn(1)-Os(2)-Os(1)	171.41(11)	C(7)-Os(2)-Os(3)	151(2)
C(5)-Os(2)-Os(3)	95.5(14)	C(6)-Os(2)-Os(3)	91.6(13)
Sn(1)-Os(2)-Os(3)	112.21(11)	Os(1)-Os(2)-Os(3)	59.30(7)
C(8)-Os(3)-C(9)	94(2)	C(8)-Os(3)-C(10)	85(3)
C(9)-Os(3)-C(10)	98(3)	C(8)-Os(3)-N(1)	175(2)
C(9)-Os(3)-N(1)	91(2)	C(10)-Os(3)-N(1)	93(3)
C(8)-Os(3)-Os(1)	90(2)	C(9)-Os(3)-Os(1)	89(2)
C(10)-Os(3)-Os(1)	171(3)	N(1)-Os(3)-Os(1)	92.1(12)
C(8)-Os(3)-Os(2)	88(2)	C(9)-Os(3)-Os(2)	147(2)
C(10)-Os(3)-Os(2)	115(3)	N(1)-Os(3)-Os(2)	88.5(10)
Os(1)-Os(3)-Os(2)	57.94(7)	C(34)-Os(4)-C(32)	91(2)
C(34)-Os(4)-C(33)	101(2)	C(32)-Os(4)-C(33)	91(2)
C(34)-Os(4)-C(31)	93(2)	C(32)-Os(4)-C(31)	173(2)
C(33)-Os(4)-C(31)	88(2)	C(34)-Os(4)-Os(5)	162(2)
C(32)-Os(4)-Os(5)	87.0(12)	C(33)-Os(4)-Os(5)	98(2)
C(31)-Os(4)-Os(5)	86(2)	C(34)-Os(4)-Os(6)	99(2)
C(32)-Os(4)-Os(6)	91.7(11)	C(33)-Os(4)-Os(6)	160(2)
C(31)-Os(4)-Os(6)	87(2)	Os(5)-Os(4)-Os(6)	62.42(6)
C(37)-Os(5)-C(36)	166(2)	C(37)-Os(5)-Sn(2)	92.8(14)
C(35)-Os(5)-Sn(2)	83.8(12)	C(36)-Os(5)-Sn(2)	82.5(13)
C(37)-Os(5)-Os(4)	98.7(14)	C(35)-Os(5)-Os(4)	97.3(12)
C(36)-Os(5)-Os(4)	96.5(13)	Sn(2)-Os(5)-Os(4)	168.40(11)
C(37)-Os(5)-Os(6)	157.8(14)	C(35)-Os(5)-Os(6)	92.9(11)
C(36)-Os(5)-Os(6)	93.6(13)	Sn(2)-Os(5)-Os(6)	109.31(11)
Os(4)-Os(5)-Os(6)	59.14(6)	C(40)-Os(6)-C(38)	92(2)
C(40)-Os(6)-C(39)	99(2)	C(38)-Os(6)-C(39)	90(2)
C(40)-Os(6)-N(2)	94(2)	C(38)-Os(6)-N(2)	174(2)
C(39)-Os(6)-N(2)	89(2)	C(40)-Os(6)-Os(4)	85.7(13)
C(38)-Os(6)-Os(4)	86.5(12)	C(39)-Os(6)-Os(4)	174.2(13)
N(2)-Os(6)-Os(4)	94.8(9)	C(40)-Os(6)-Os(5)	144.1(13)
C(38)-Os(6)-Os(5)	87.5(12)	C(39)-Os(6)-Os(5)	117.0(13)
N(2)-Os(6)-Os(5)	88.0(9)	Os(4)-Os(6)-Os(5)	58.44(6)
C(13)-Sn(1)-C(17)	116(3)	C(13)-Sn(1)-C(21)	103(3)
C(17)-Sn(1)-C(21)	103(3)	C(13)-Sn(1)-Os(2)	111(2)
C(17)-Sn(1)-Os(2)	113(2)	C(21)-Sn(1)-Os(2)	111(2)
C(43)-Sn(2)-C(47A)	99(3)	C(43)-Sn(2)-C(51)	102(3)
C(47A)-Sn(2)-C(51)	119(4)	C(43)-Sn(2)-C(47B)	118(3)
C(47A)-Sn(2)-C(47B)	25(3)	C(51)-Sn(2)-C(47B)	98(4)
C(43)-Sn(2)-Os(5)	112(2)	C(47A)-Sn(2)-Os(5)	112(2)
C(51)-Sn(2)-Os(5)	111(3)	C(47B)-Sn(2)-Os(5)	113(2)
C(11)-N(1)-C(12)	103(4)	C(11)-N(1)-Os(3)	116(4)
C(12)-N(1)-Os(3)	113(3)	C(41)-N(2)-C(42)	100(3)
C(41)-N(2)-Os(6)	116(2)	C(42)-N(2)-Os(6)	114(3)
O(1)-C(1)-Os(1)	173(6)	O(2)-C(2)-Os(1)	176(4)
O(3)-C(3)-Os(1)	177(6)	O(4)-C(4)-Os(1)	174(6)
O(5)-C(5)-Os(2)	173(4)	O(6)-C(6)-Os(2)	177(4)
O(7)-C(7)-Os(2)	179(4)	O(8)-C(8)-Os(3)	177(5)

Continua Tabla 8.

O(9)-C(9)-Os(3)	173(6)	O(10)-C(10)-Os(3)	168(9)
C(14)-C(13)-Sn(1)	137(8)	C(15)-C(14)-C(13)	118(10)
C(14)-C(15)-C(16)	111(10)	C(18)-C(17)-Sn(1)	118(7)
C(17)-C(18)-C(19)	98(9)	C(20)-C(19)-C(18)	78(10)
C(22)-C(21)-Sn(1)	118(5)	C(23)-C(22)-C(21)	96(10)
C(22)-C(23)-C(24)	96(10)	O(31)-C(31)-Os(4)	171(6)
O(32)-C(32)-Os(4)	176(4)	O(33)-C(33)-Os(4)	172(5)
O(34)-C(34)-Os(4)	178(5)	O(35)-C(35)-Os(5)	171(4)
O(36)-C(36)-Os(5)	173(4)	O(37)-C(37)-Os(5)	173(4)
O(38)-C(38)-Os(6)	174(4)	O(39)-C(39)-Os(6)	171(4)
O(40)-C(40)-Os(6)	176(4)	C(44)-C(43)-Sn(2)	109(5)
C(45)-C(44)-C(43)	106(8)	C(44)-C(45)-C(46)	98(7)
C(47B)-C(47A)-C(48)	60(9)	C(47B)-C(47A)-Sn(2)	97(8)
C(48)-C(47A)-Sn(2)	97(8)	C(47A)-C(47B)-C(48)	72(10)
C(47A)-C(47B)-Sn(2)	97(8)	C(48)-C(47B)-Sn(2)	84(9)
C(47B)-C(48)-C(47A)	48(8)	C(47B)-C(48)-C(49)	80(1)
C(47A)-C(48)-C(49)	113(1)	C(50)-C(49)-C(48)	74(1)
C(52)-C(51)-Sn(2)	99(8)	C(51)-C(52)-C(53)	108(9)
C(54)-C(53)-C(52)	106(8)		

Tabla 9. Parámetros de desplazamiento anisotrópico [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] para el compuesto "C". El exponente del factor de desplazamiento tiene la siguiente forma:  $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Atomo	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Os(1)	80(2)	71(1)	64(1)	4(1)	10(1)	6(1)
Os(2)	66(1)	49(1)	70(1)	4(1)	3(1)	12(1)
Os(3)	80(1)	62(1)	73(1)	9(1)	6(1)	24(1)
Os(4)	71(1)	59(1)	65(1)	12(1)	3(1)	14(1)
Os(5)	67(1)	57(1)	62(1)	2(1)	6(1)	14(1)
Os(6)	67(1)	54(1)	61(1)	2(1)	5(1)	18(1)
Sn(1)	117(3)	86(2)	78(3)	16(2)	14(2)	23(2)
Sn(2)	111(3)	110(3)	56(2)	8(2)	11(2)	19(2)
N(1)	96(34)	88(28)	129(44)	11(27)	22(31)	38(26)
N(2)	81(27)	66(20)	57(24)	5(17)	3(20)	7(2)

### PRODUCTO D

El producto **D**, muestra en la espectroscopía de infrarrojo (Tabla 4) varias bandas para carbonilos terminales ( $2100-2095\text{ cm}^{-1}$ ), al parecer con diferente ambiente químico y muy probablemente se trata de una molécula polinuclear); por espectrometría de masas, se puede apreciar que es un compuesto muy pesado que no nos muestra claramente el patrón de fragmentación característico de los cúmulos (probablemente debido a la cantidad de muestra), sin embargo debido al peso que presenta se podría pensar en un cúmulo con dos triángulos o dos cúmulos de osmio (compuestos de esta naturaleza ya han sido sintetizados<sup>53,54</sup>), unidos mediante una molécula de la amida del derivado de estaño que funciona como puente; aunque no se observa claramente la fragmentación de la molécula, de acuerdo al espectro podemos notar la pérdida de 28 unidades de masa (CO) que es una característica de la fragmentación de carbonilos metálicos. En este caso, en base al ión molecular observado, se propone que los hidruros presentes originalmente, no se substituyen o sea que estos se mantienen en el esqueleto metálico; con esto, en base a la información de espectrometría de masas (y a pesar de las limitaciones inherentes a esta técnica, que se manifestaron claramente en la asignación de la estructura del compuesto "C"), se propone la estructura probable que se muestra en la figura IV.

### PRODUCTO E

En el espectro de infrarrojo, el producto **E**, presenta varias bandas (8) en la zona carbonílica (tabla 4), correspondientes a carbonilos terminales, de hecho la presentación del espectro es muy similar al

espectro correspondiente del compuesto C, por lo que muy probablemente la simetría de los carbonilos alrededor del esqueleto de osmios es la misma.

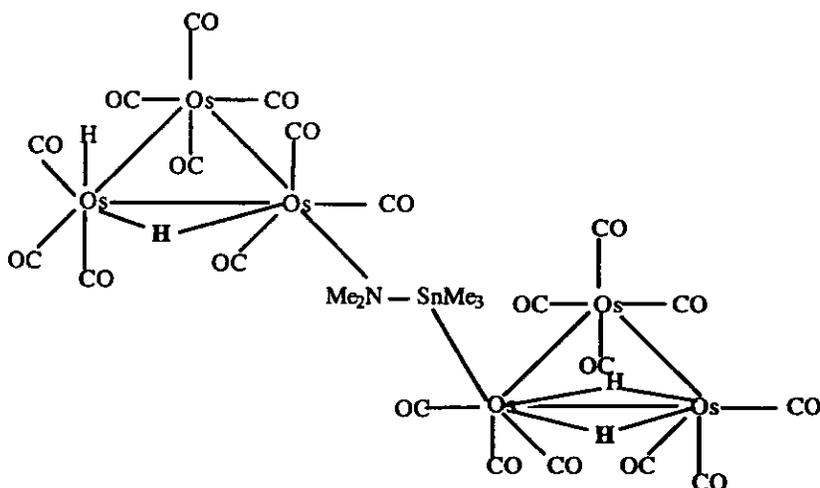


figura IV

ESTRUCTURA PROPUESTA PARA EL PRODUCTO "D"

Están presentes también, especies con enlaces carbono-hidrógeno saturados, observándose las bandas para metilos y metilenos; por ello los carbonilos presentes tienen diferente ambiente químico y muy probablemente sea una molécula polinuclear.

Por espectrometría de masas (Tabla 10), se observa un ión en  $m/z = 1065$  el cual pierde 15 unidades que corresponde a  $[M^+ - Me]$ , la subsecuente pérdida de  $HNMe_2$  y posteriormente la pérdida de varios carbonilos y metilos, de hecho se observan al menos dos tipos o caminos de fragmentación diferentes, difíciles de interpretar. Sin embargo, como el comportamiento de este compuesto es análogo al

compuesto C, podemos proponer que la estructura es similar y uno de los hidruros presentes en la molécula del dihidruro, se ha perdido. De acuerdo con los datos anteriores proponemos la estructura que se presenta en la figura V.

Tabla 10. Fragmentos observados y su asignación probable para el producto E.

m/e	Asignación probable*
1065	$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}[\text{Me}_2\text{NH}][\text{SnMe}_3]$
1050	$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}[\text{Me}_2\text{NH}][\text{SnMe}_2]$
1005	$\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}[\text{SnMe}_2]$
977	$\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{SnMe}_2]$
949	$\text{HOs}_3(\text{CO})_8[\text{SnMe}_2]$
934	$\text{HOs}_3(\text{CO})_8[\text{SnMe}]$
921	$\text{HOs}_3(\text{CO})_7[\text{SnMe}_2]$
919	$\text{HOs}_3(\text{CO})_8[\text{Sn}]$
etc. etc,	

\*se considera  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{12}\text{C}$  y  $^{16}\text{O}$

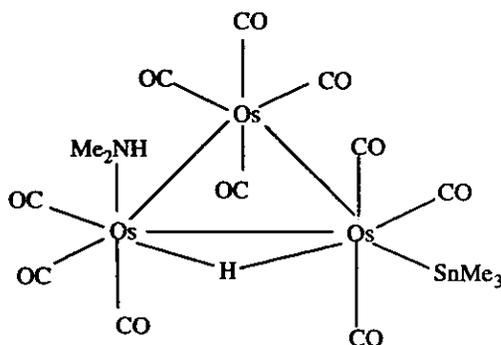


figura V

ESTRUCTURA PROPUESTA PARA EL PRODUCTO "E".

## CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

En el presente trabajo, se lograron sintetizar cúmulos de osmio conteniendo la amida de trialquil estaño, con lo que se pudo observar de manera importante la influencia del tamaño del alquilo presente en la amida (metilo o butilo), en la generación de los diferentes productos obtenidos en las reacciones.

Con la información espectroscópica obtenida se logró proponer estructuras para cada uno de los productos de las dos reacciones; observándose que en el producto C y E se conservan los tres átomos de osmio, no así, para el producto A donde observamos un compuesto mononuclear (con un solo átomo de osmio) y para el producto D observamos una especie con dos ciclos de osmio, unidos através de la molécula de la amida.

Aún cuando uno de los objetivos del trabajo fue sintetizar cúmulos sin hidruros, tanto en las estructuras propuestas como en el producto C, se observa que no se logró la síntesis de cúmulos sin estos.

Se logró obtener un monocristal del compuesto C y determinar su estructura por difracción de rayos X, la cual, es una novedosa estructura, pues hay muy pocos cúmulos de osmio con aminas alifáticas actuando como ligantes.

En el estudio por rayos X, aunque no fue posible situar en la estructura hidruro alguno, este fue asignado considerando que hay un enlace Os-Os más largo que los otros dos y en solución por rnm se observa solamente una señal en la región de los hidruros.

En las condiciones experimentales en que se trabajó, se observa que la unión Sn-N presenta cierta estabilidad, pues, es probable que en el compuesto D se mantenga dicho enlace.

Con toda la información generada, para los compuestos **D** y **E**, solamente podemos proponer estructuras congruentes con lo obtenido, pues, para determinar categóricamente las estructuras será necesario la obtención de un monocristal (cabe señalar que se está trabajando en ello).

Es importante la síntesis de compuestos como la molécula "**C**", o la "**E**", obtenidos en el presente trabajo, ya que los cúmulos metálicos carbonílicos, son compuestos que han despertado gran interés debido a que pueden servir como modelos en la investigación del mecanismo de catálisis en donde actúan superficies metálicas o bien, se pueden emplear como catalizadores homogéneos.

Debido a lo anterior es muy importante hacer investigaciones estructurales de nuevos cúmulos metálicos ya que además de que se está contribuyendo a aumentar el conocimiento químico se podrían obtener compuestos con las características necesarias para su funcionamiento como catalizadores.

Convendría encontrar las condiciones de reacción en las cuales se mejore sensiblemente el rendimiento del compuesto **D** pues sería muy interesante determinar su estructura por difracción de rayos-X.

Es necesario obtener un cristal del compuesto **E**, pues, es muy factible que su estructura sea análoga a la del compuesto **C**, pero probablemente no muestre desorden y entonces la determinación nos permita obtener una estructura mejor resuelta y podamos de manera incontrovertible, asignar en el estado sólido al hidruro.

Cabe hacer notar que, debido a su gran tamaño y absorción muchas veces no es fácil observar la presencia de hidruros en los cúmulos de osmio; por tanto, otra alternativa que se sugiere es

repetir las reacciones descritas en este trabajo, pero con el dodecacarbonilo de trirutenio,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  el cual probablemente genere productos muy similares pero con la ventaja de que es más fácil situar en los estudios de rayos X a los hidruros presentes.

Finalmente, el problema que presentó la asignación correcta de la estructura del compuesto C, nos indica que para determinar con certeza la estructura de los cúmulos metálicos es indispensable hacer la determinación por difracción de rayos X, ya que en muchos casos la información que obtenemos por espectrometría de masas o resonancia magnética nuclear, nos puede conducir a cometer errores en la asignación de estructuras.

**BIBLIOGRAFIA.**

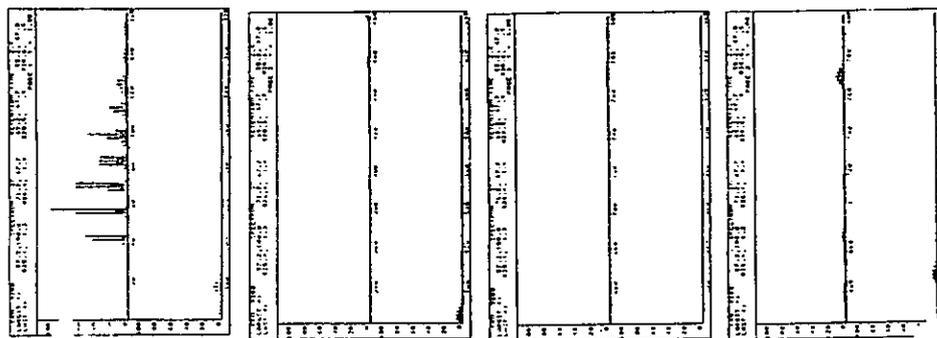
- 1.- M. Moskovits, "Metal Clusters", J. Wiley & Sons, U.S.A., 1986.
- 2.- M. Boudart, in R. Gomer, "Interactions on Metal Surfaces", Springer, Berlin., 1975.
- 3.- H. C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc.*, **A230**, 110 (1955).
- 4.- F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **4**, 334 (1965).
- 5.- P. Chini, G. Longuni and V. G. Albano, *Adv. Organometal. Chem.*, **14**, 285 (1976).
- 6.- G. Blyholder and M. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3158 (1969); R. P. Messmer, S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond and C. Y. Yang, *Phys. Rev.*, **B13**, 1396 (1976).
- 7.- P. S. Skell and L. D. Westcott, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1023 (1963)
- 8.- John H. Sinfet, "Bimetallic Catalysts", J.Wiley, New York, 1983.
- 9.- J. L. Gole, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **27**, 525 (1976).
- 10.- M. E. Geusic, M. D. Morse and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **82**, 590 (1985).
- 11.- Ch. Elschenbroich, A. Salzer, "Organometallics", 1st Ed., VCH, Germany 1989.
- 12.- E. L. Muetterties, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 83 (1982).
- 13.- N.S.D. Comming and Madix, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2437 (1984).
- 14.- Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Ed., J.Wiley, New York 1980, pag. 1081.
- 15.- C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, P. Machin, and M. McPartti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 945 (1976).

- 16.- B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. h. Nelson, J. N. Nicholls, J. Puga, P.R. Raithby, M. J. Rosales, M. Schroder and M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2447 (1983).
- 17.- E. L. Muetterties; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* , 17, 545 (1978).
- 18.- G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade. "Organometallic Compounds", 3rd ed. Vol. 2, "The Transition Metals", Methuen, London 1968.
- 19.- B. F. G. Johnson and J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem.*, 21, 3458 (1977).
- 20.- K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 792 (1971).
- 21.- D. M. P. Mingos, *Adv. Organometal. Chem.*, 15, 1 (1977).
- 22.- B. E. Reichert and G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, B33, 173 (1977).
- 23.- F. P. Prunchnik, "Organometallic Chemistry of the Transition Elements", Plenum Press, New York, 1990.
- 24.- H. M. Sap and R. Sap, *Acta Chim. Scand.*, 24, 3431 (1970).
- 25.- W, P, Neuman and K, Koning, *Ann. Chem. Liebigs*, 677 (1961) 1.
- 26.- D. H. Olson and R. E. Rundle, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1310.
- 27.- J. C. Bailar, H. J. Emeléus, Sir Ronald Nyholm and A. F. Trotman Dickenson "Comprehensive Inorganic Chemistry", Ed. Board, Great Britain 1973, vol. 2, pag 43.
- 28.- K. Jones and M. F. Lappert, *Organomet. Chem. Rev.*, 1, 67 (1966); M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger and R. C. Srivastava, "Metal and Metalloid Amidas", Ellis Horwood, Chichester, 1980, pag. 235.
- 29.- M. Pereyre, J. P. Quintard and A. Rahm, "Tin in Organic Synthesis", Butterworth, London, 1987.
- 30.- S. E. Sherman and S. J. Lippard, *Chem. Rev.*, 87, 1153 (1987).

- 31.- M. Takashi, F. Furakawa, T.Kokubo, Y. Kurato and Y. Hayashi, *Cancer Letts.*, **20**, 271, (1983); A. J. Crowe, P. J. Smith and G. Atassi, *Inorg. Chem. Acta*, **93**, 179, (1984); T. Huber, G. Roge, L. Carl, G. Atassi, F. Spreafico, S. Filippesch, R. Berbieri, A. Silvestri, E. Rivarola, G. Ruisi, F. DiBianca and G. Alonso, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 523 (1985).
- 32.- P. G. Harrison and PhD Dsc Lond, "Chemistry of Tin", Blackie, 1st Ed., New York, 1989.
- 33.- C. J. Evans and S. Karpel, *OrganoTin Compounds in Modern Technology.*, J. Organomet. Chem., Library 16, Ed. Elsevier, Netherlands 1985.
- 34.- J. M. Fernández-G. y M. Rosales, *Información Científica y Tecnológica*, **10**, nº. 137, pag. 36-39, (1988).
- 35.- Parshall G. W. , Nugent W. A., *Chemtech*, May (1988), p. 314-20. Parshall G. W. , Nugent W. A., *Chemtech*, Jun (1988), p. 376-83.
- 36.- D. D. Perrin, W. I. f. Armarego and Dawn R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed., Pergamon Press. Inc., Oxford(1980).
- 37.- Lewis B., Johnson J., Kitty p., *J. Chem Soc (A)*, 2859, (1968).
- 38.- Kaesz, D. et al, S.A.R. Knox, J.W. Koepke, *J. Amer Chem Soc*, **97**, 3942, (1975)
- 39.- K. Jones and M. F. Lappert, *J. Chem Soc.*, 1944, (1965).
- 40.- B. Douglas, D. H. McDaniel, John & J. Alexander, "Concepts and Model of Inorganic Chemistry", 2nd Ed., pag 427(1983).
- 41.- Litzow-Spalding, "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds", Elsevier Scientific, P. C. Amsterdam, 1973.
- 42.- J. Lewis and B. F. G. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 245 (1968).

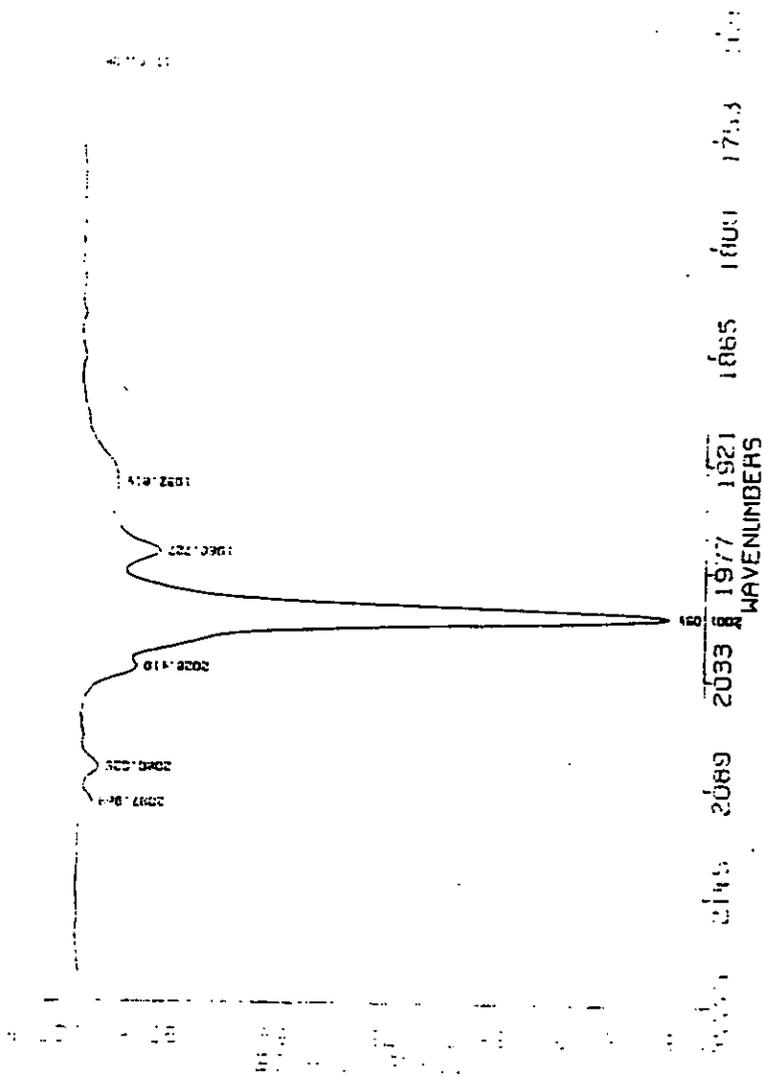
- 43.- F. G. A. Stone, R. Wert, *Advances in Organometallic Chemistry*, **26**, 1-96 (1986).
- 44.- E. Corey, S. Kim, S. Yoo, K. C. Nicolaou, L. S. Melvin, D. j. Brunelle, J. R. Falck, E. J. Trybulski, R. Lett and P. W. Sheldrake, *J. Am Chem. Soc.*, **100**, 4622 (1978).
- 45.- P. G. Harrison, *Adv. Chem. Ser.* 1976, **157**, 258; P. G. Harrison *Inorg. Chem.* 1973, **12**, 1545.
- 46.- D.T. Cromer and J.T. Waber (1974) "International Tables for X-Ray Crystallography" , Vol. IV, Table 2.2 A. The Kynoch Press: Birmingham, England .
- 47.- G.M. Sheldrick, 1990. SHELXTL/PC User 's Manual. Siemens Analytical X-rays Instruments, Inc. Madison Wisconsin. U.S.A.
- 48.- M.R. Churchill and B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, **16**, 2397 (1977)
- 49.- F.W.B. Einstein, R.K. Pomeroy and A.C. Willis, *J. Organometal. Chem.*, **311**, 257 (1986)
- 50.- B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby and C. Zuccaro. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 916 (1979).
- 51.- L.P. Clarke, P.R. Raithby and G.P. Shields, *Polyhedron*, **16**, 3775 (1997).
- 52.- K.A. Azam, C. C. Yin and A.J. Deeming, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, 1201 (1978).
- 53.- J.M. Fernandez G., M. J. Rosales and R. A. Toscano, *Polyhedron*, **7**, 2159 (1988).
- 54.- G.R. John, B.F.G. Johnson, J. Lewis and K.C. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **169**, C23 (1979)

**APENDICE.**



Espectro de masas del compuesto "A"

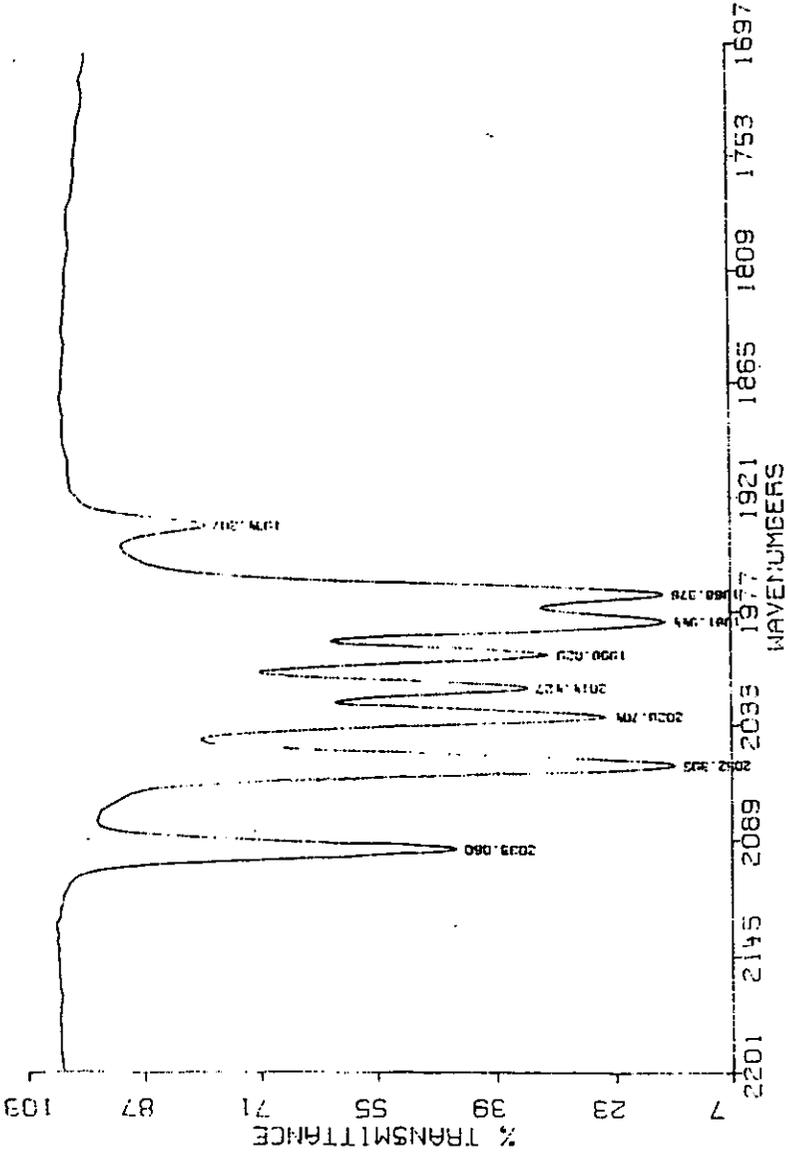
DR. J. M. FERNANDEZ FLE PELICULA B.P. 19. 10. 64



Espectro en el infrarrojo (región de los carbonilos metálicos) del compuesto "A"

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

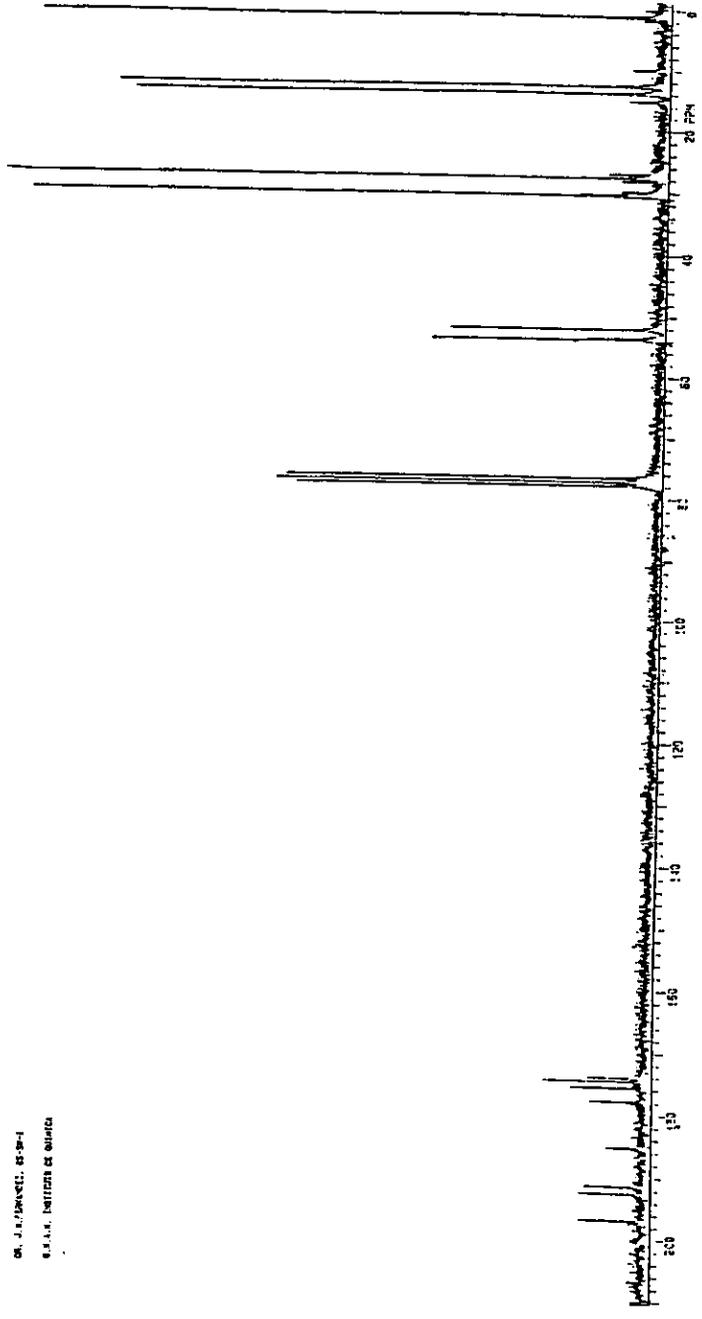
1977-08-11 11:11:11 09-511 50110112 0 03:02 1697



Espectro en el infrarrojo (región de los carbonilos metálicos) del compuesto "C"



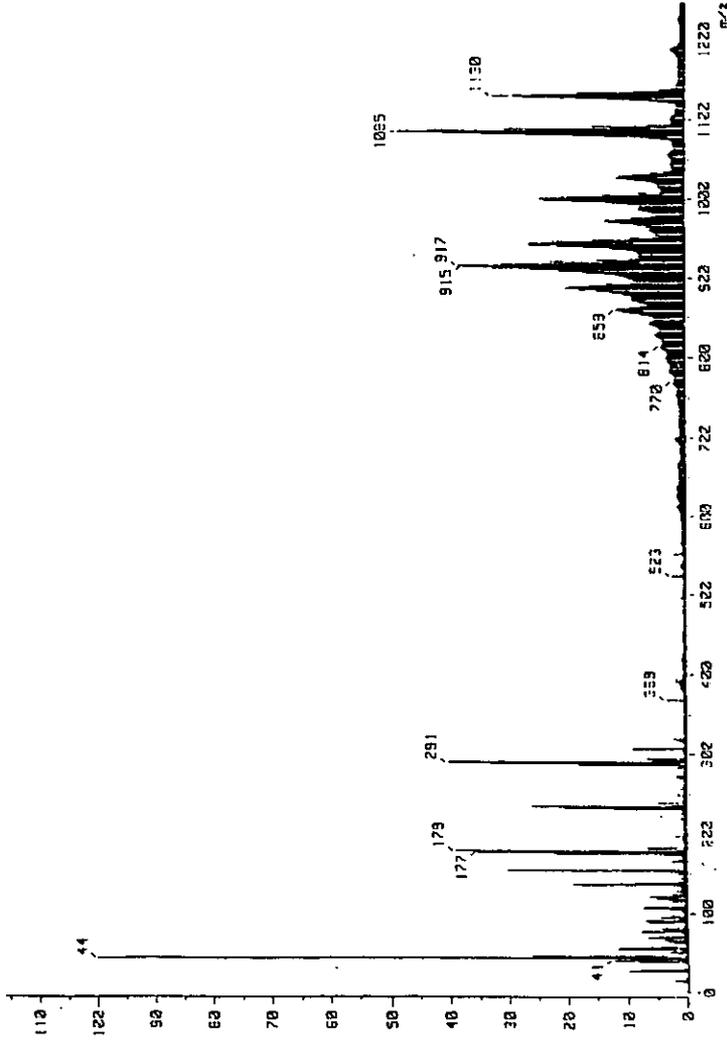
DR. J. J. ZARATEL, 85-24-1  
I. I. I. I. INSTITUTO DE QUÍMICA



Espectro de r.m.n. de <sup>13</sup>C del compuesto "C"

( Mass Spectrum )

Date : 11-Oct-88 10:35  
Lab: CS  
Sample: CR-Posz  
Note : \*  
Inlet : Direct  
Ion Mode : FIE+  
Spectrum Type : Regular MS-Linear  
Scan# : (1,4)  
RT : 0.20 min  
Temp : 142.1 deg.C  
SP : m/z 44.0230  
Int. : 75.30  
Output m/z range : 0.0220 to 1247.9420  
Cut Level : 2.00 %  
927453



Espectro de masas del compuesto "C"



[ Mass Spectrum ]

Date : 28-May-86 14:59

Data : N-3

Sample: Dr-Fernandez

Note : "

Inlet : Direct

Ion Mode : FRB+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 0.00 min Scans : (1,2)

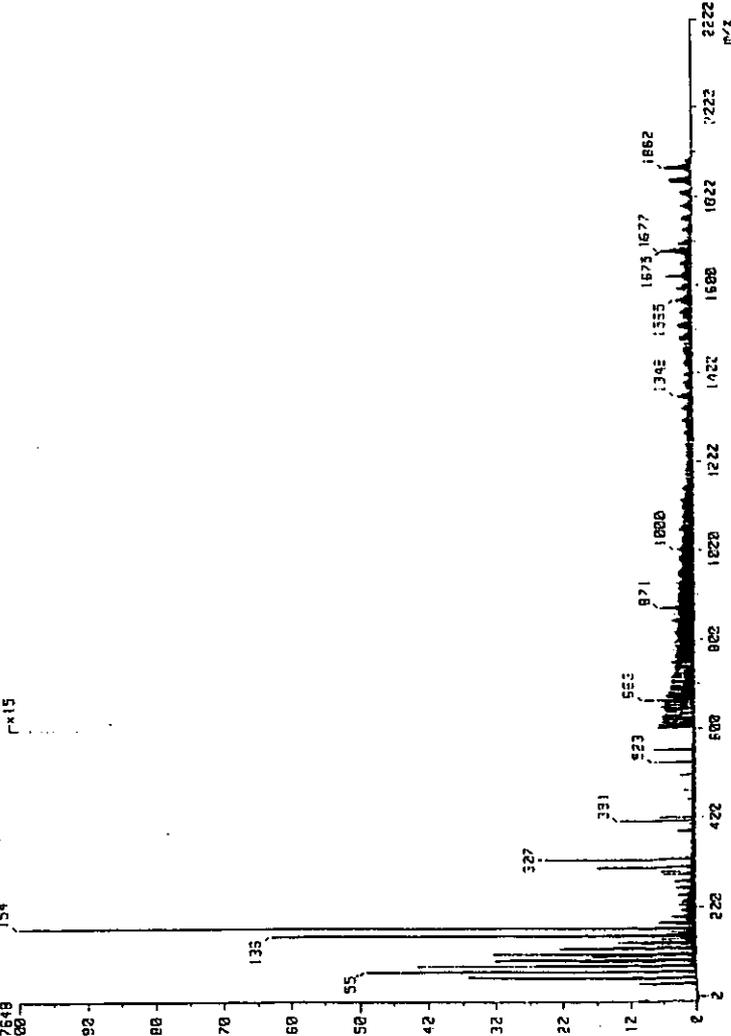
BP : m/z 154.0000 Int. : 234.38

Output m/z range : 0.0000 to 2200.0000

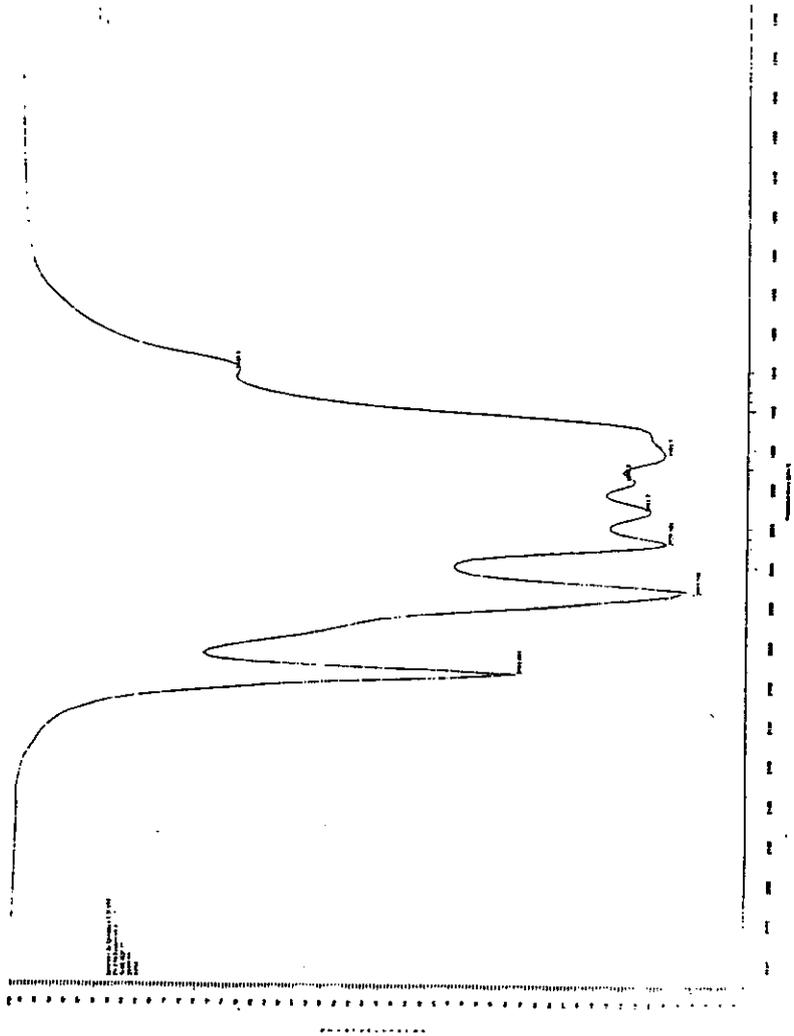
2457648 154

Temp : 141.6 deg.C

Cut Level : 0.00 %



Espectro de masas del compuesto "D"



Espectro en el infrarrojo (región de los carbonilos metálicos) del compuesto "E"

