



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO SOBRE LAS CARACTERISTICAS DE
ENLACE EN SISTEMAS DE Os (II), Os (III) y
Os (IV) EN PRESENCIA DE FOSFINAS
TERCIARIAS, SC_6F_5 - Y CO.**

T E S I S

**MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)**

PLINIO JESUS SOSA FERNANDEZ

M-77100

MEXICO, D. F.

1988



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 según el tema:

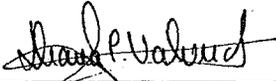
PRESIDENTE: Dr. Juan Manuel Fernández.
VOCAL: Dr. José Antonio Chamizo.
SECRETARIO: Dra. M^o de Jesús Rosales.
1^o SUPLENTE: Dr. Jesús Valdés Martínez.
2^o SUPLENTE: Dr. Hugo Torrens Miquel.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica, DEFg.

Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



Dra. Diana Cruz Valverde.

SUSTENTANTE:



Plinio Jesús Soza Fernández.

A Cristi

Una isla en el océano
interminable del marino;

un día de sol
que se burla del invierno.

Así es cuando la miro,
saltarina y traviesa,
la dulce sonrisa de tus ojos.

A mis buenos amigos:

Agni, Claudis, Gasti, Tini y Vini.

Deseo agradecer:

En primer lugar, a Diana, no solamente por su labor como directora de esta tesis, sino también por su enorme paciencia. Lo agradezco de corazón.

Al Dr. Raymond L. Richards por su invaluable ayuda.

A Pilar Terreros por su locura y por sus conocimientos.

A CONACyT por el apoyo brindado a través del proyecto:
Fijación de Nitrógeno, clave PCCBNA-020927.

Y, por supuesto, a la U.N.A.M.

Al International Nitrogen Fixation Soccer Club

A la temporada 85-86

"Kay vio como Michael recibia, de pie, el homenaje de aquellos hombres. Y se acordó de las estatuas de Roma, de las estatuas de los emperadores romanos, quiénes, por derecho divino, eran dueños de la vida y de la muerte de sus súbditos. Tenia una mano en la cadera. El perfil de su cara hablaba de un poder frío y orgulloso, y su cuerpo descansaba sobre uno de sus pies, que quedaba un poco más atrás que el otro. Los *caporegimes* estaban de pie frente a él. En aquel momento, Kay comprendió que todo lo que Connie habia dicho era cierto. Regresó nuevamente a la cocina, y una vez allí, se echó a llorar".

EL PADRINO

Mario Puzo

INDICE

INTRODUCCION	1
I.- ANTECEDENTES	5
1.- Compuestos de Os con fosfinas terciarias	5
2.- Propiedades cataliticas de compuestos de Ru y Os con fosfinas terciarias.	13
II.- RESULTADOS. Sintesis y caracterizaci3n.	17
1.- Compuestos no carbonilicos de Os(III) y Os(IV).	17
- $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2\text{I}_2]$	17
- $[\text{OsCl}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	30
2.- Compuestos dicarbonilicos de Os(II), $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$.	36
- Is3meros <i>todo trans</i> .	36
- Otros is3meros.	44
- Caracterizaci3n.	51
III.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS.	81
IV.- CONCLUSIONES.	99
V.- PARTE EXPERIMENTAL.	101
VI.- APENDICE	119
VII.- BIBLIOGRAFIA.	121

INTRODUCCION

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos mixtos de Os(II), Os(III) y Os(IV) donde se encuentran unidos, simultáneamente, al átomo de Osmio, ligantes donadores por fósforo (fosfinas terciarias del tipo PR_3) y por azufre ($SC_4F_5^-$). Los compuestos de Os(II), además, están unidos a CO, es decir, se trata de compuestos carbonílicos.

Los compuestos de Os(III) son del tipo $[Os(SC_4F_5)_3(PR_3)_2]_2$. El compuesto de Os(IV) posee la fórmula $[OsCl_3(SC_4F_5)(PR_3)_2]$. Y finalmente los de Os(II) son de la forma $[Os(SC_4F_5)_2(CO)_2(PR_3)_2]$. En los tres casos, $PR_3 = PMe_2Ph, PET_2Ph, PMePh_2$ y $PEtPh_2$.

Todos los compuestos obtenidos, aparte del interés químico que presupone su síntesis, son catalizadores potenciales al igual sus análogos halogenados.

Los dicarbonílicos son de especial importancia, puesto que con ellos se pudo estudiar la influencia de las diferentes fosfinas sobre el enlace metal-carbonilo y de este modo establecer la importancia de los factores electrónico y estérico en el enlace metal-fosfina.

En el capítulo I se hace una breve reseña tanto de los compuestos conocidos, relacionados con los de este trabajo, como de las propiedades catalíticas mostradas por algunos sistemas análogos.

En el capítulo II se presentan la síntesis y caracterización, de los compuestos obtenidos.

En el capítulo III se discuten las características de enlace metal-CO y metal-fosfina, a partir de los datos espectroscópicos de los sistemas sintetizados.

En el capítulo IV se muestran las conclusiones principales de este trabajo.

La parte experimental que sustenta este trabajo aparece en el capítulo V. Además, en el capítulo VI se anexa una publicación sobre los primeros resultados de esta investigación.

Finalmente, la bibliografía consultada se encuentra en el capítulo VII.

ABSTRACT

In this work, new compounds of Os(II), Os(III) and Os(IV) with mixed ligands were synthesized and characterized. These compounds are interesting since two or three types of different ligands are bonded, at the same time, to the Osmium atom. In the Os(III) and Os(IV) compounds there are phosphores (tertiary phosphines PR_3) and sulfur ($SC_6F_5^-$) ligands, whereas in the Os(II) compounds, CO is also bonded to the metal.

The formulation of the compounds is as follows: $[Os(SC_6F_5)_3(PR_3)_2]_2$ for Os(III), $[OsCl_3(SC_6F_5)(PR_3)_2]$ for Os(IV) and $[Os(SC_6F_5)_2(CO)_2(PR_3)_2]$ for Os(II), where $PR_3 = PMe_2Ph, PEt_2Ph, PMePh_2$ y $PEtPh_2$.

A further point of interest is that all compounds are potential catalists as are their halogenated analogues.

With the dicarbonyl compounds it was possible to study the influence of different phosphines on the metal-carbonyl bonding and to establish the extent of electronic and steric effects.

In chapter I a brief review on related compounds and their catalytic properties is made.

In chapter II the synthesis and characterization of the compounds are presented.

The features of the metal-CO and metal-phosphine bondings are discussed in chapter III.

In chapter IV the most important conclusions from the work are shown.

The experimental part appears in chapter V and a publication about the preliminary results is anexed in chapter VI.

Finally, the references are found in chapter VII.

I. ANTECEDENTES

1.- Compuestos de Os con fosfinas terciarias

El uso de fosfinas terciarias como ligantes ha permitido la preparación de un gran número de compuestos organometálicos y además, ha sido uno de los factores principales en el desarrollo de la química de los metales de transición pesados.

Esto quiere decir que las fosfinas son ligantes adecuados para la estabilización de ciertos derivados. Este efecto estabilizador se puede explicar por las características de las fosfinas como ligantes. Se trata de especies blandas que se pueden comportar como buenos donadores (σ) y aceptores (π), lo cual colabora en la estabilización de bajos estados de oxidación en los elementos de 1^a, 2^a y 3^a. serie de transición.

Se conoce una gran cantidad de información al respecto <1,2,3>, pero en esta sección sólo se hablará de los compuestos de Os relacionados con los que se estudiaron en este trabajo.

En 1947, Dwyer y colaboradores <4> informaron sobre derivados de Os(III) del tipo $[\text{OsX}_3(\text{arsina})_3]$, sintetizados a partir de K_2OsX_4 y difenilmetilarsina (AsMePh_2). Estos se pueden reducir con ácido hipofosforoso, a compuestos de Os(II), por ejemplo, $[\text{OsCl}_2(\text{AsMePh}_2)_4]$.

De este primer trabajo con arsinas terciarias se podía esperar la formación de complejos similares con fosfinas terciarias. El primer compuesto de Os con fosfinas se sintetizó 13 años después, en 1960, por Vaska y Sloane en un trabajo donde se trataron halogenuros de Os y Ru con trifenilfosfina y trifenilarsina en alcoholes de alto punto de ebullición, para obtener productos estables que, fueron formulados incorrectamente como $[\text{OsX}(\text{QPh}_3)_3]$ <5> y $[\text{RuX}(\text{QPh}_3)_3]$ <6> donde Q = P ó As.

Sin embargo, al mismo tiempo Chatt y Shaw <7> obtuvieron un derivado de tipo catiónico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{PET}_2\text{Ph})_4]\text{Cl}$ partiendo directamente de RuCl_3 y PET_2Ph en metanol. Dicho compuesto a reflujo con una disolución de potasa alcohólica produce el hidrurocarbonilo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PET}_2\text{Ph})_3]$. Esta reacción, aparentemente, se lleva a cabo con la participación del alcohol como responsable de la incorporación del carbonilo y del hidruro al complejo de Ru.

Este resultado condujo a pensar que los sistemas aparentemente de Ru(I), propuestos por Vaska y Sloane, fueron productos de una reacción similar a la que dio origen al hidrurocarbonilo de Ru.

Esta hipótesis se demostró cuando Chatt y Shaw <8> hicieron reaccionar cloro-complejos de Ru(III) y Os(IV) con exceso de PPh_3 en 2-metoxietanol para obtener los mismos compuestos de Vaska y Sloane, los cuales, con base en los datos de infrarrojo y análisis elemental, se reformularon como $[\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, donde $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$.

Por otro lado, trataron cloro-osmato de amonio con dietilfenilfosfina (PET_2Ph) para obtener un complejo rojo brillante de Os(III), $[\text{OsCl}_3(\text{PET}_2\text{Ph})_3]$, el cual a reflujo con KOH en etanol dio el hidrurocarbonilo $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PET}_2\text{Ph})_3]$.

Casi al mismo tiempo, Vaska y Diluzio <9> llegaron a la misma conclusión. Repitieron las reacciones de halogenuros de Ru y Os con PPh_3 , usando carbono-14 y alcoholes deuterados como disolventes.

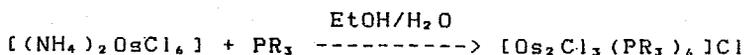
La detección del enlace metal-hidrógeno y la asignación de $\nu_{\text{M-H}}$ se realizó siguiendo el desplazamiento isotópico en el espectro de infrarrojo.

De manera similar, la reacción de los halogenuros de Os y Ru con alcoholes para producir compuestos carbonílicos, se estudió usando C-14-etilenglicol como disolvente (190°C), encontrándose la incorporación de un átomo de carbono por peso-fórmula.

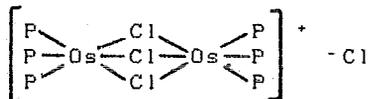
En un trabajo posterior, Vaska <10> mostró la gran variedad de productos que se podían obtener de la interacción de los halogenuros de Ru y Os dependiendo de las condiciones de reacción y del alcohol particular que se utilizase.

En 1964, Vaska <11> publicó un artículo donde se resume la formación de hidruro-carbonilos de Os a partir de la reacción con alcoholes. Se discuten diferentes condiciones de reacción, técnicas de caracterización y posibles rutas de reacción. De uno de los compuestos obtenidos, $[\text{OsHBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, se logró obtener la estructura de rayos X <12>.

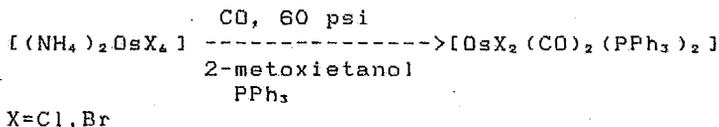
Por otro lado Chatt y Hayter <13>, en 1961, habían sintetizado otro tipo de compuestos de Os con fosfinas terciarias, según la siguiente reacción:



obteniendo derivados cristalinos amarillos o anaranjados del tipo $[\text{Os}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_6]\text{Cl}$, donde $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2 , a los cuales se les asignó la estructura simétrica siguiente:



Posteriormente Colmann y Roper <14> en 1964, obtuvieron compuestos dicarbonílicos de Os con PPh_3 y halógenos mediante la siguiente reacción:



los cuales se usaron como materia prima para la preparación del primer complejo de $\text{Os}(\text{O})$ con fosfinas: $\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$.

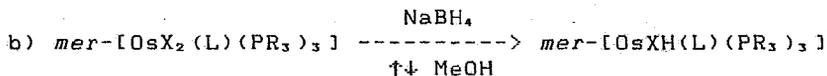
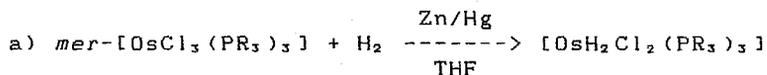
En 1967, L'Eplattenier y Calderazzo <15> informan sobre la síntesis del *fac*- $[\text{OsH}_2(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ y un año después Chatt y colaboradores <16> describieron la preparación de compuestos del tipo $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]$ y $[\text{OsX}_4(\text{PR}_3)_2]$.

En esa misma época, L'Eplattenier y Calderazzo <17> prepararon $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$ y encontraron una nueva ruta para $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ partiendo de $[\text{Os}(\text{CO})_5]$. Además, sintetizaron un nuevo dihidruro de Os, $[\text{OsH}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

En 1970, Chatt y colaboradores <18> prepararon una serie de compuestos de gran interés, donde uno de los ligantes era la molécula de dinitrógeno, N_2 . Los compuestos obtenidos fueron caracterizados como $mer-[OsX_2(N_2)(PR_3)_3]$, ($X=Cl, Br$), con base en los espectros de IR y RMN 1H .

Las reacciones se llevaron a cabo reduciendo soluciones de $mer-[OsX_3(PR_3)_3]$ con amalgama de Zn en THF seco y bajo atmósfera de nitrógeno.

Siguiendo en esta misma línea de investigación, este grupo de investigadores <19> realizaron la síntesis de compuestos dihidrurodicloro de Os(IV) y de monohidruros de Os(II) según las siguientes reacciones:



donde $PR_3 = PMePh_2$, PEt_2Ph , $PEtPh_2$
 $X=Cl, Br$ y $L=CO, N_2$.

Poco tiempo después, se completó este trabajo con la preparación de nuevos derivados $[OsX_2(L)(PR_3)_3]$ y $[OsX_2(L)_2(PR_3)_2]$, donde $L=CO, MeNC, PhNC, MeCN$ o $PhCN$. Los

compuestos se prepararon por reducción con amalgama de Zn, en presencia del ligante L.

A partir de este momento, se puede encontrar en la bibliografía una gran cantidad de información sobre propiedades, reactividad y nuevas rutas de reacción de los compuestos ya mencionados.

En la Tabla I-1 se muestra un resumen de los primeros compuestos de Os con monofosfinas terciarias, haciendo notar la referencia y el año en que se publicaron.

Aunque los trabajos de Chatt y colaboradores se realizaron con una gran variedad de fosfinas, en la Tabla I-1 sólo se incluyeron aquellos compuestos donde las fosfinas son PMe_2Ph , PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2 , por ser las que se utilizaron en esta investigación; y PPh_3 por ser de la que se tiene más información.

Tabla I-1. Primeros compuestos de Os
con fosfinas terciarias^a.

COMPUESTO	REFERENCIA	AÑO DE PUBLICACION
$[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$	8	1961
$[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	9	1961
$[\text{OsHBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	10	1961
$[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$	10	1961
$[\text{OsCl}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	10	1961
$[\text{OsBr}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	10	1961
$[\text{Os}_2\text{Cl}_3(\text{PR}_3)_4]\text{Cl}^b$	13	1961
$[\text{OsX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^{c,e}$	14	1964
$[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$	14	1964
<i>fac</i> - $[\text{OsH}_2(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$	15	1967
$[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]^{c,d}$	16	1968
$[\text{OsX}_4(\text{PR}_3)_3]^{c,d}$	16	1968
$[\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)]$	17	1968
$[\text{OsH}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	17	1968
$[\text{OsX}_2(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3]^{c,b}$	18	1970
$[\text{OsH}_4(\text{PR}_3)_3]^{c,e}$	19	1970
$[\text{OsH}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	19	1970
$[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_3]^{c,e}$	20	1971
$[\text{OsX}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]^{c,e}$	20	1971
$[\text{OsHX}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3]^{c,e}$	20	1971
$[\text{OsHX}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]^{c,e}$	20	1971
$[\text{OsX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]^{c,b}$	21	1971

- a.- Sólo incluye las siguientes fosfinas: PMe_2Ph , PEt_2Ph , PMePh_2 , PEtPh_2 y PPh_3
b.- $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph , PMePh_2 y PEtPh_2
c.- $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$
d.- $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph y PEtPh_2
e.- $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, PEt_2Ph

2.- Propiedades catalíticas de compuestos de Ru y Os con fosfinas terciarias.

La capacidad catalítica de un determinado compuesto de coordinación depende, en cierta medida, de las siguientes características estructurales:

a) La presencia de ligantes lábiles

o

b) La ocurrencia de sitios vacantes en la esfera de coordinación del compuesto.

En el caso de compuestos unidos a ligantes muy lábiles, el enlace metal-ligante puede romperse con facilidad, y entonces la posición del ligante puede ser ocupada, al principio por el disolvente y, posteriormente por el sustrato.

En el caso de los compuestos coordinativamente insaturados, esos huecos se pueden presentar en sistemas bimetalicos de estructura puente (fig 1-1) o en sistemas muy impedidos estéricamente donde uno de los ligantes esté bloqueando alguna de las posiciones de coordinación (fig. 1-2).

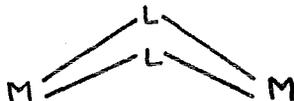


FIG 1-1

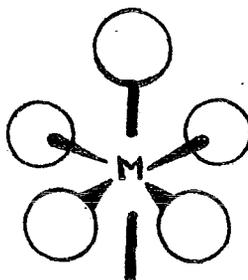


FIG 1-2

Muchos de los compuestos metálicos con fosfinas terciarias, como los que se revisaron en la sección anterior, poseen dichas características, y por lo tanto, pueden exhibir propiedades catalíticas.

Por ejemplo, en la bibliografía especializada (22) se pueden encontrar diversas reacciones catalizadas por compuestos de Ru con fosfinas terciarias.

En la Tabla 1-2, se muestran algunos de los procesos químicos en que participan dichos compuestos.

Tabla 1-2. Compuestos de Ru y Os con propiedades catalíticas.

COMPUESTO	REACCION	REFERENCIA
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	Hidrogenación de olefinas	23
	" de dienos	24
	" de dienoesteroides	25
	" de metilsorbato	26
	" de geraniol	27
	" de MeOH y CO ₂	28
	Isomerización de alil benceno	29,30
	" de 4-fenilbuteno	29,30
	" de 4-vinilciclohexeno	30
	" de diarilbutenos	31
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	Deshidrogenación de glucósidos	32
	" de alcohol polivinílico	33
	Oxidación de alcoholes	34
	Adición de CCl ₄ a vinilsilano	35
[RuHCl(PPh ₃) ₃]	Hidrogenación de pentadienos	36
	" de 1-hexeno	37
	" de azúcares	38
	" de acrilamida	39
	" de MeOH y CO ₂	28
[RuH ₂ (PPh ₃) ₄]	Hidrogenación de MeOH y CO ₂	28
[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄] y [RuCl ₂ (CO) ₂ (PMe ₃) ₂]	Hidrogenación de 1-deceno	40
[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂]	Hidrogenación de ciclododeceno	41
	Isomerización de ciclododeceno	42
	" de 1,5-ciclooctadieno	43
	Oligomerización de buteno	44
[RuCl ₂ (CO)(PPh ₃) ₂]	Isomerización de 1-octeno	45

También existen evidencias acerca de la potencialidad catalítica de compuestos similares de Os.

El grupo de Chatt <46> ha informado sobre las siguientes reacciones catalizadas por compuestos de Os:

- Hidrogenación de ciclo-octadieno a ciclo-octeno y de 1-octeno a octano con $[\text{OsH}_4(\text{PEtPh}_2)_3]$
- Hidrogenación e isomerización del 1-octeno con *cis*- $[\text{OsH}_2(\text{PEtPh}_2)_4]$
- Isomerización de octenos con $[\text{OsH}_2(\text{CO})(\text{PEtPh}_2)_3]$

Más recientemente el grupo venezolano de Sánchez-Delgado <47> ha descrito la participación de $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ y de $[\text{OsHBr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ en la hidrogenación de propionaldehído.

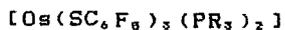
Si bien es cierto que el número de compuestos de Ru con propiedades catalíticas es abrumadoramente mayor respecto a los de Os, también es cierto que la síntesis de estos últimos es un campo de la Química que no ha sido aún debidamente explotado y que permanece todavía, relativamente virgen.

Sería más justo esperar que, conforme se realizaran un mayor número de investigaciones orientadas a la síntesis y caracterización de compuestos de Os, paralelamente se incrementara la aparición de nuevos catalizadores de Os.

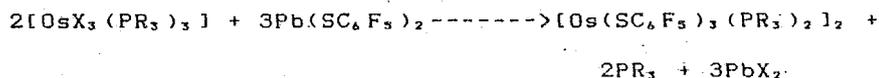
Buena parte de la motivación del presente trabajo se debe al deseo de caminar en dicha dirección.

II. - RESULTADOS. Síntesis y caracterización.

1. - Compuestos no carbonílicos de Os(III) y Os(IV).



Al hacer reaccionar los derivados halogenados de Os(III), $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]$ con la sal de plomo del SC_6F_5^- se obtienen polvos cristalinos morados según la siguiente reacción:



donde $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ y $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PEtPh}_2$.

El tiempo de reacción es sumamente importante puesto que si se deja la reacción durante mucho tiempo (más de 12 horas) se llega a la formación de un derivado de color café, en el cual el Osmio presenta un estado de oxidación de IV.

Debido a la presencia de fósforo libre, el aislamiento de los compuestos morados presenta cierta dificultad. La disolución morada, que aparece en primera instancia, forma un aceite muy difícil de purificar cuando se le quiere llevar a

sequedad. Por lo tanto, es mejor concentrar hasta un volumen de 10 ml y luego dejar enfriar para que precipiten. En el caso del compuesto con PMe_2Ph la concentración se debe realizar con sumo cuidado ya que fácilmente se transforma en el compuesto café.

Todos los compuestos descomponen en intervalos de temperatura cercanos a los 200 °C, excepto el compuesto con la PET_2Ph , como puede observarse en la tabla II-1.

Tabla II-1.- Puntos de descomposición de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_x\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]_2$

Compuesto	p.d. (°C)
(1) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$	189-199
(2) $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{F}_5)_3(\text{PET}_2\text{Ph})_2]_2$	137-144
(3) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMePh}_2)_2]_2$	195-200
(4) $[\text{Os}(\text{SC}_3\text{F}_5)_3(\text{PEtPh}_2)_2]_2$	209-211

En los espectros de infrarrojo se observan las bandas correspondientes al grupo SC_xF_5 y a la fosfina. En las figs. II-1 a II-4 se muestran los espectros de los compuestos $[\text{Os}(\text{SC}_x\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]_2$.

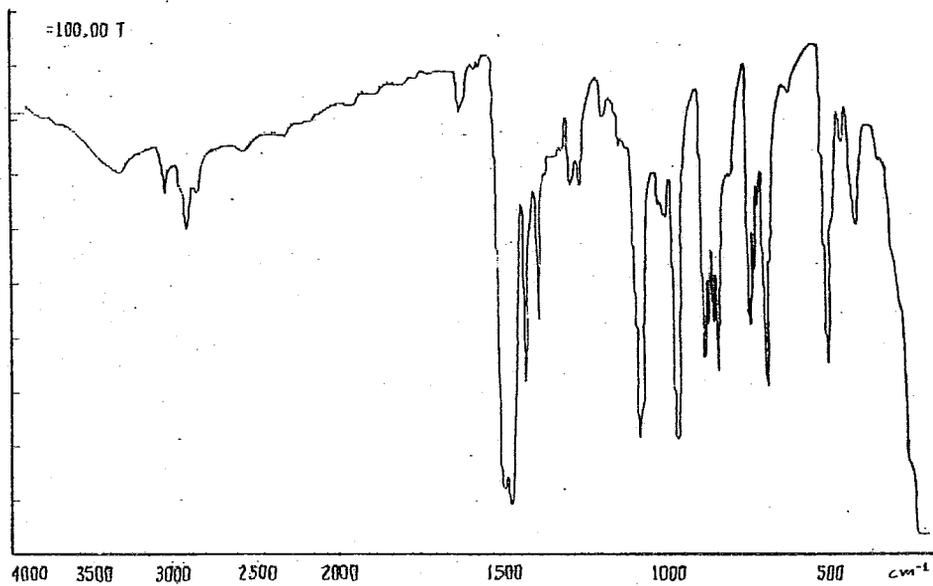
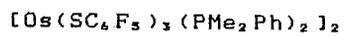


Fig. 11-1. Espectro de IR del compuesto (1),



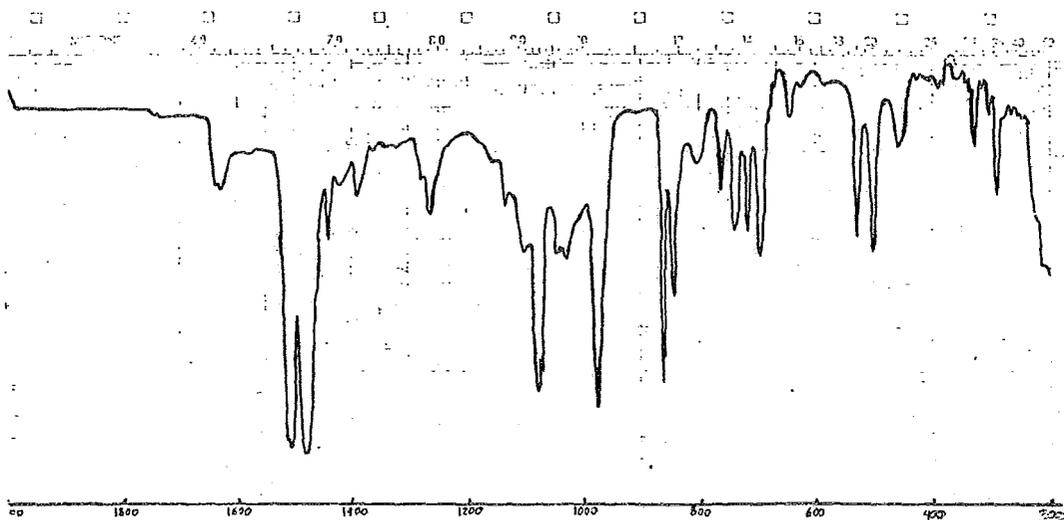
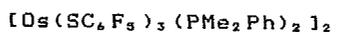


Fig. II-2. Espectro de RMN ^1H del compuesto (1),



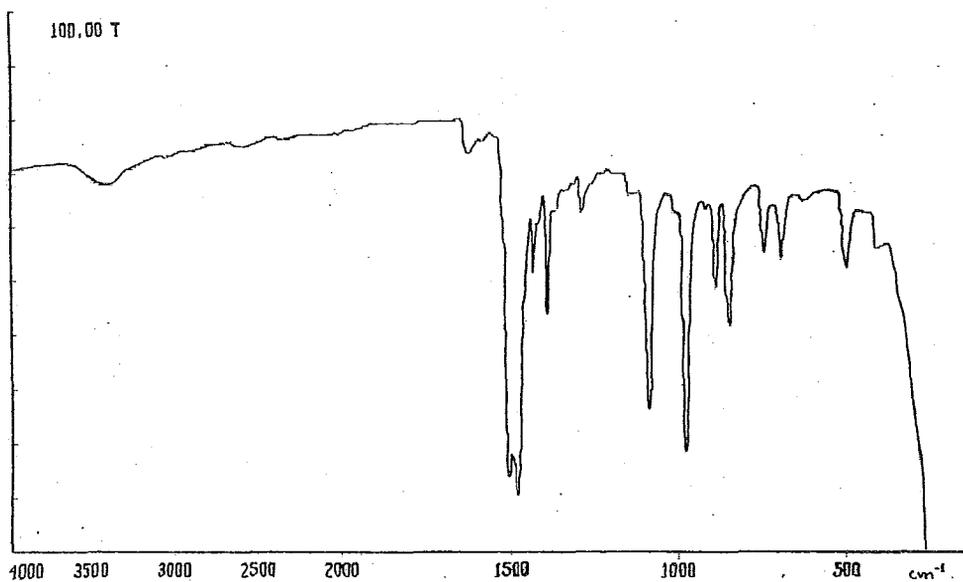
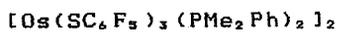


Fig. 11-3. Espectro de RMN ¹⁹F del compuesto (1),



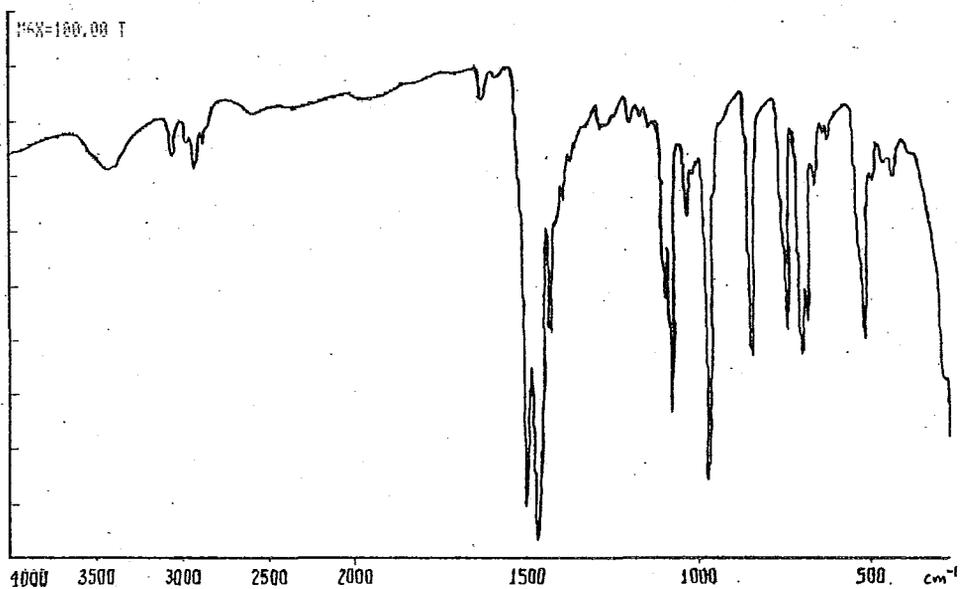
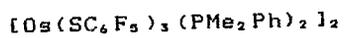


Fig. II-4 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto (1),



Además, se puede observar la desaparición de una de las dos bandas Os-Cl (la de $\sim 308 \text{ cm}^{-1}$), descritas en la bibliografía <19>, para las materias primas. La desaparición de la otra banda no se pudo seguir puesto que los espectros se hicieron en pastillas de KBr (ver tabla II-2).

Tabla II-2.- Vibraciones Os-X en los compuestos
[*mer*-OsX₃(PR₃)₃]

Compuesto	$\bar{\nu}$ Os-X (cm ⁻¹)
<i>mer</i> -[OsCl ₃ (PMe ₂ Ph) ₃]	308,266 <19>
<i>mer</i> -[OsCl ₃ (PET ₂ Ph) ₃]	308,262 <19>

La desaparición de las bandas Os-Cl y la aparición de las correspondientes al grupo SC₆F₅ indican que las reacciones se llevan a cabo vía metátesis donde los halogenuros son sustituidos por los iones pentafluorotiofenolato.

Los datos del análisis elemental coinciden con el anterior señalamiento y además muestran que la fórmula mínima para los compuestos es [Os(SC₆F₅)₃(PR₃)₂] (Tabla II-3).

Tabla II-3.- Datos analíticos para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]_2$

Comp. #	PR ₃	%C	%H	PM ^a	μ (M.B.) ^b
1	PMe ₂ Ph	40.7(38.4)	2.8(2.1)	2085(2128)	2.56
2	PEt ₂ Ph	39.8(40.8)	2.6(2.7)	-----	2.31
3	PMePh ₂	43.8(44.5)	2.1(2.2)	-----	2.23
4	PEtPh ₂	46.1(45.4)	2.3(2.5)	-----	2.47

a.- Por osmometría

b.- Método de Evans

Para el compuesto (1), la determinación del peso molecular (método osmométrico) señala la presencia de un dímero en solución con fórmula $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ y es presumible que los análogos con PEt₂Ph (2), PMePh₂ (3), PEtPh₂ (4) tengan la misma característica.

Todos los compuestos muestran paramagnetismo con valores de momento magnético entre 2.2 y 2.6 M.B.. En los espectros de RMN ¹H, ³¹P y ¹⁹F, obtenidos para los compuestos (1) y (2) se observan señales muy anchas y complicadas como sería de esperarse para compuestos paramagnéticos (ver Tablas II-4 y II-5).

Tabla II-4.- Datos de RMN del compuesto (1),
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$

	δ (ppm)	asignación
RMN ^1H :	2.16 a 1.28 m 7.77 a 6.92 m	metilos fenilos
RMN ^{31}P :	-35.29 a -42.43 m	fosfinas no equivalentes
RMN ^{19}F :	-130.24 a -130.42 m -162.28 a -162.80 m -164.80 a -165.40 m	tioles no equivalentes

a.- relativo a TMS.

b.- " " H_3PO_4 al 85%

c.- " " CFCl_3

Tabla II-5.- Datos de RMN del compuesto (2),
 $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]_2$

	δ (ppm)	asignación
RMN ^1H :	a	
RMN ^{31}P :	-47 s	fosfinas equivalentes
RMN ^{19}F :	a	

a.- patrón paramagnético de señales anchas

En general, para compuestos paramagnéticos d^5 , las absorciones espectrales son más anchas y aparecen desplazadas a menor campo que las de sus análogos diamagnéticos, debido a mecanismos de contacto y pseudocontacto <48>.

No obstante, los espectros de estos dos compuestos tienen el suficiente detalle como para poder conocer el ambiente químico en que se encuentran las fosfinas y los grupos SC_6F_5 .

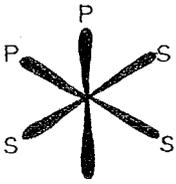
En el compuesto (1), se tienen señales múltiples tanto en ^{31}P como en ^{19}F , lo cual sugiere una configuración no simétrica para PMe_2Ph y para los grupos SC_6F_5 .

En cambio, en el compuesto (2), se observa un singulete en el espectro de ^{31}P indicando que los grupos PEt_2Ph son equivalentes.

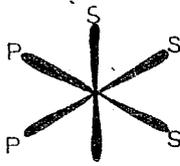
Con esta información no se puede proponer una configuración definitiva para los compuestos sintetizados. En la fig 11-5 se muestran algunas de las posibilidades estructurales de estos sistemas.

Sin embargo, en el estado sólido, es probable que presenten la misma estructura que su análogo de Rutenio <49>, el $[Ru(SC_6F_5)_3(PPh_3)_2]$, (ver apéndice). La estructura de rayos X de este compuesto (fig. 11-6) muestra un arreglo octaédrico poco común, donde uno de los grupos SC_6F_5 actúa como un ligante bidentado, ya que un fósforo orto se encuentra coordinado al Ru ocupando la sexta posición.

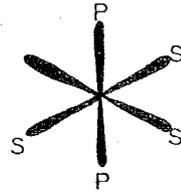
MONÓMEROS



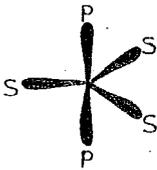
P no eq, S no eq



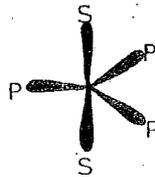
P eq, S no eq



P eq, S no eq

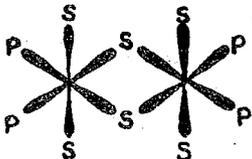


P eq S eq

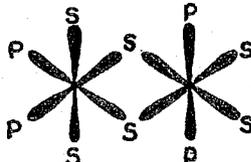


P eq S no eq

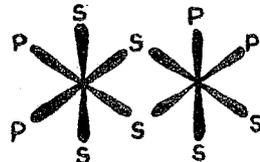
DÍMEROS



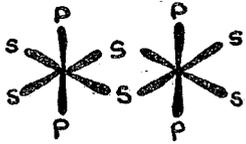
P eq, S no eq



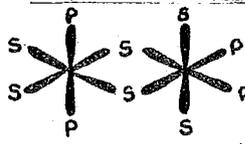
P no eq, S no eq



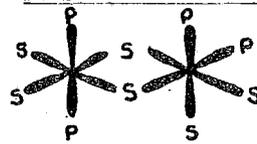
P no eq, S no eq



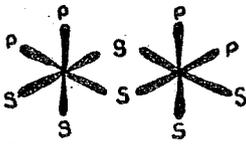
P eq, S no eq



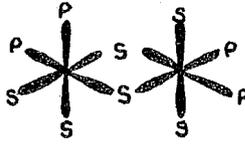
P no eq, S no eq



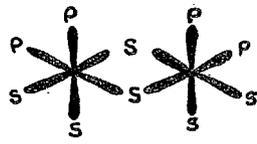
P no eq, S no eq



P no eq, S no eq



P no eq, S no eq



P no eq, S no eq

Fig. II-5

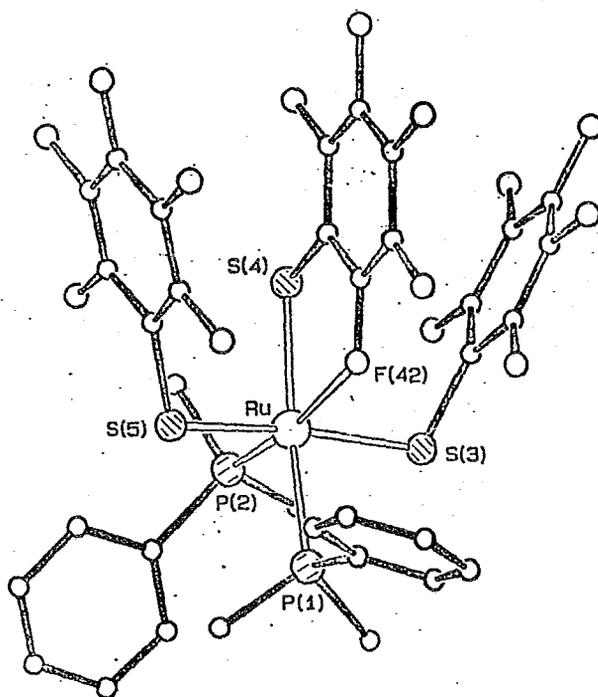


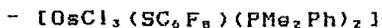
Fig. 11-6

En virtud de la similitud existente entre este sistema de Ru y los de Os estudiados en este trabajo, es posible suponer que estos últimos se encuentren como dímeros en solución, pero como monómeros en estado sólido.

De cualquier modo, las dos estructuras, el monómero o el dímero resultan ser muy interesantes, puesto que ambas son muy reactivas: la primera porque el enlace Os-F debe ser débil y la segunda, por la facilidad de la ruptura del puente.

Estas características sugieren potenciales propiedades catalíticas similares a las de los compuestos estudiados en el capítulo I.

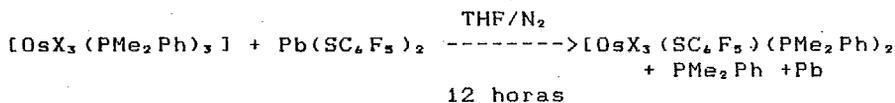
De hecho, en pruebas preliminares <50> realizadas en decarbonilaciones y procesos Fisher-Tropsch, se ha confirmado la potencialidad catalítica de estos sistemas.



Tal y como se mencionó en la sección anterior, cuando se hace reaccionar $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ con los derivados halogenados de Os(III) durante más de 12 horas las disoluciones moradas cambian a cafés.

Las disoluciones cafés se forman en todos los casos, pero en este trabajo sólo se presenta la caracterización del derivado con PMe_2Ph .

La reacción que ocurre es:



donde $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$.

En el IR se observan bandas características del SC_6F_5 y de la fosfina e incluso en el IR lejano existe una banda asignable a la vibración Os-Cl <19>. En la Tabla II-6 se presentan los valores de algunas de esas bandas.

Tabla II-6.- Valores de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) para algunas de las bandas del compuesto (5)
 $[\text{OsCl}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

PMe_2Ph :	1295, 1265, 745, 693
SC_6F_5 :	1515, 1495, 1090, 985, 850
Os-Cl :	308

Los valores encontrados en el análisis elemental (Tabla II-7) coinciden con la formulación $[\text{OsCl}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Tabla II-7.- Datos analíticos del compuesto (5)

%C	%H	p. f.
32(34.2)	2.9(2.9)	182-186 °C

A pesar de ser un compuesto paramagnético los espectros de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F (ver Tabla II-8) aparecen muy bien definidos. La resonancia magnética protónica consiste de un doblete asignado al acoplamiento entre los protones metílicos de dos fosfinas en posiciones mutuamente *cis*. Esta asignación concuerda con la existencia de un doblete en la resonancia de ^{31}P indicando, probablemente que los ligantes PMe_2Ph no son equivalentes.

Tabla II-8.- Datos de RMN del compuesto (5),
 $[\text{OsCl}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

	δ (ppm)	asignación
RMN ^1H :	2.6 d 8.2 a 7.5 m	metilos fenilos
RMN ^{31}P :	-26.37 d	fosfinas no equivalentes
RMN ^{19}F :	-131.29 dd -151.16 t -162.28 m	flúores orto flúor para flúores meta

El espectro protónico de sistemas d^4 ha sido estudiado anteriormente por Chatt *et al* <51> en derivados de Osmio, $[\text{OsCl}_4\text{L}_2]$ (L= PPr^n_2Ph , PBu^n_2Ph , PPr^n_3 o AsPr^n_3 , AsMe_2Ph). Las señales son picos muy bien definidos (anchos de línea ~ 1 Hz), desplazados varias partes por millón respecto a sus análogos diamagnéticos.

Los compuestos de Os(IV) tienen momentos magnéticos de aproximadamente 1.5 M.B. a temperatura ambiente. En ausencia de un acoplamiento espín-orbital, el estado basal debería ser $^3T_{1g}$ (t_{1g}^3) y, por lo tanto, los momentos magnéticos deberían ser del orden de 2.8 M.B.. Sin embargo, el acoplamiento espín-orbital es muy grande para Os(IV) y, en consecuencia, produce un estado basal diamagnético ($J=0$).

La magnitud de los desplazamientos químicos (mayores que los de sistemas diamagnéticos pero menores que los de

compuestos con paramagnetismo de primer orden) se explica por una pequeña mezcla entre el estado basal ($J=0$), y un estado superior ($J=1$) en lo que sería un efecto Zeeman de segundo orden.

Sin embargo, queda todavía una duda por resolver: si el compuesto de Os (III) se oxida a Os (IV), entonces ¿qué especie se reduce?

Tratando de responder esta pregunta se buscaron en la bibliografía los potenciales de reducción de las posibles especies involucradas. Lamentablemente, no se encontró ninguna información para compuestos de coordinación con Osmio.

Sin embargo, viendo los valores de E° del Pb^{+2} , es factible pensar que sea esta especie la que se reduzca a Pb° (tabla II-9).

Tabla II-9.- Potenciales de reducción <52> para Pb^{+2} .

	E° (V).
$PbBr_2 + 2e^- \longrightarrow Pb^\circ + 2Br^-$	-0.284
$PbCl_2 + 2e^- \longrightarrow Pb^\circ + 2Cl^-$	-0.268
$Pb^{+2} + 2e^- \longrightarrow Pb^\circ$	-0.126

Es ampliamente conocida la tendencia de los metales pesados de transición a estabilizar altos estados de oxidación. Por lo tanto, es posible que el E° correspondiente al paso de Os (III) a Os (IV) sea aún más negativo que el del equilibrio Pb^{+2}/Pb° (es decir, es más fácil reducir Pb^{+2} que Os(IV)). Si este fuera el caso se tendrían las condiciones necesarias para que se llevara a cabo la oxidación del Os(III) según el esquema de la fig. II-7.

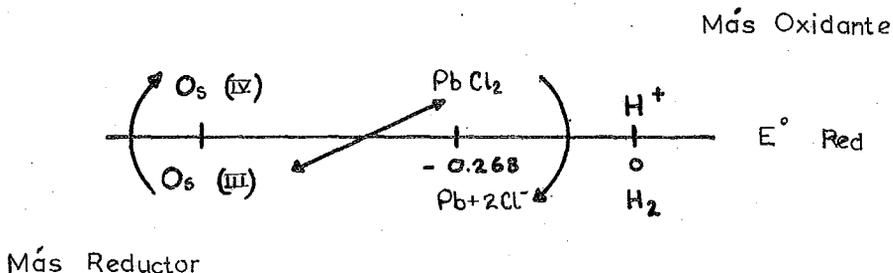
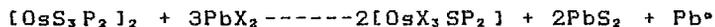
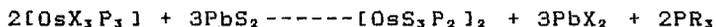


Fig. II-7

De esta manera la formación de los compuestos cafés se explica mediante la siguiente secuencia de reacciones:

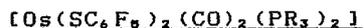


donde $X=Cl$ o Br ; $S=SC_6F_5$; $P=PR_3$

Es interesante señalar que, junto con la disolución café, siempre aparece un precipitado oscuro y que el papel filtro usado para la separación, queda impregnado de pequeñas trazas de polvo gris.

Estos razonamientos se han incluido en esta discusión para enfatizar las posibilidades y lo interesante de un futuro proyecto donde se realicen estudios profundos de los diferentes equilibrios redox en dichos sistemas, en el entendido de que una investigación de esta naturaleza rebasa los intereses y las metas del presente trabajo.

2.- Compuestos dicarbonílicos de Os(II).



- isómeros *todo trans*

Al hacer reaccionar las disoluciones moradas con CO y amalgama de Zn se aislan y caracterizan los compuestos *todo trans*-[Os(SC₆F₈)₂(CO)₂(PR₃)₂].

En todos los casos el tiempo de reacción es de 3 horas y los productos obtenidos se cristalizan de acetona.

En las figs. II-8 a II-11, se muestran el tipo de espectros que se obtienen para los isómeros *todo trans* bajo las diferentes técnicas: IR, RMN ¹H, RMN ¹⁹F y RMN ³¹P.

En los espectros de IR se aprecia la presencia de bandas características del SC₆F₈ y de las fosfinas; y además, la aparición de una banda muy intensa en la zona de vibración de estiramiento del grupo carbonilo.

En la tabla II-10 se muestran las frecuencias de vibración de CO para los diferentes compuestos obtenidos.

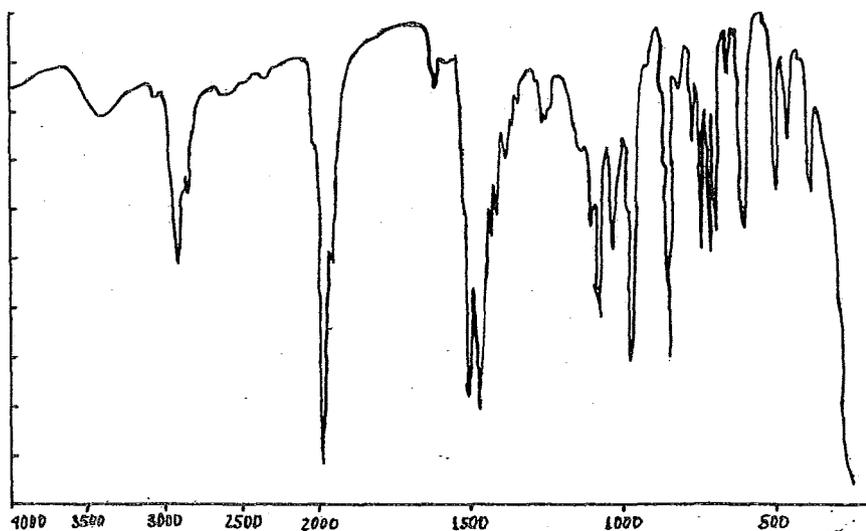


Fig. 11-8. IR del compuesto (9),
todo trans-[Os(SC₆F₅)₂(CO)₂(PR₃)₂]

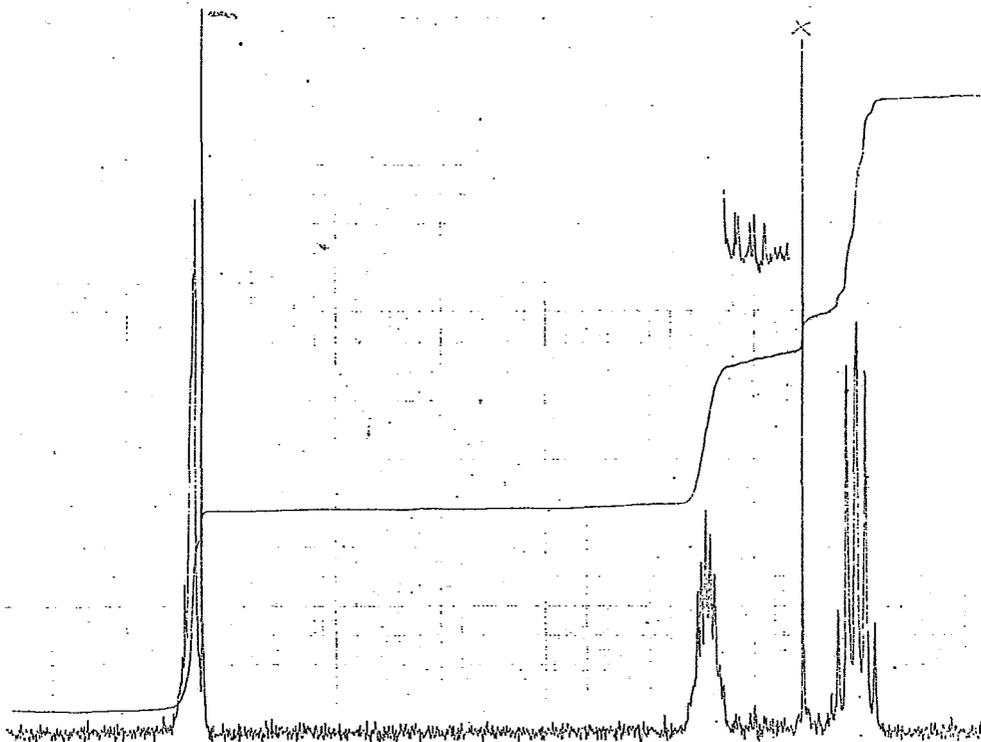


Fig. II-9. RMN ¹H del compuesto (9),
todo trans-IOs(SC₆F₅)₃(CO)₂(PEtPh₂)₂

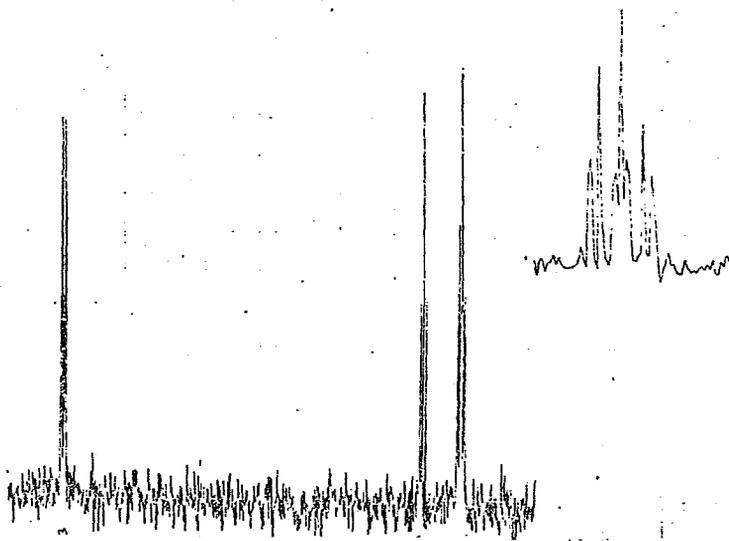


Fig. II-10. RMN ^{19}F del compuesto (9),
 todo *trans*- $\text{CO}(\text{SO}_2\text{F}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2$

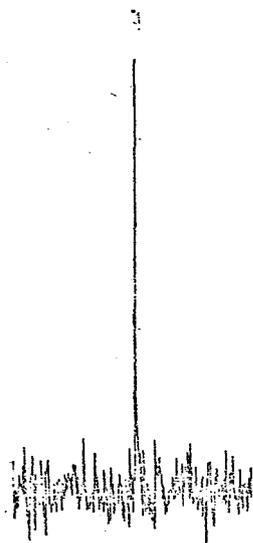


Fig. II-11. RMN ^{31}P del compuesto (9),
todo trans- $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$

El hecho de que sólo exista una banda de carbonilo es evidencia de que los carbonilos se encuentran en posición *trans*.

Tabla II-10.- Bandas de carbonilo de los compuestos
todo trans-[Os(SC₆F₅)₂(CO)₂(PR₃)₂]

Comp. #	Fosfina	$\bar{\nu}_{CO}$ (cm ⁻¹)
6	PMe ₂ Ph	1980
7	PEt ₂ Ph	1979
8	PMePh ₂	1986
9	PEtPh ₂	1988

Los datos analíticos (tabla II-11) están de acuerdo con la formulación [Os(SC₆F₅)₂(CO)₂(PR₃)₂].

Tabla II-11.- Datos analíticos para los compuestos
todo trans-[Os(SC₆F₅)₂(CO)₂(PR₃)₂]

Comp. #	Fosfina	%C	%H	p. f. (°C)
6	PMe ₂ Ph	39.4(39.1)	2.1(2.2)	140-145
7	PEt ₂ Ph	41.2(41.8)	3.0(3.1)	138-142
8	PMePh ₂	45.1(46.0)	2.4(2.5)	144-148
9	PEtPh ₂	46.8(47.0)	2.5(2.8)	130-135

a) todos los compuestos descomponen.

La resonancia magnética protónica corresponde con los patrones encontrados por otros investigadores <21> para los compuestos análogos con halógenos, en la que las fosfinas ocupan posiciones *trans* entre sí. Los datos correspondientes aparecen en la tabla II-12.

Tabla II-12.- Datos de RMN ^1H para los compuestos
todo trans- $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$

Comp. #	Fosfina	δ (ppm)*	asignación
6	PMe_2Ph	7.2-7.6 m 2.0 t	fenilos metilos
7	PEt_2Ph	7.3-7.5 m 2.45 n 1.01 q	fenilos metilenos metilos
8	PMePh_2	7.3-7.8 m 2.4 t	fenilos metilos
9	PEtPh_2	7.3-7.7 m 2.7 m 0.8 m	fenilos metilenos metilos

a) m=multiplete; t=triplete; n=nonanete; q=quintuplete

Además las señales observadas en los espectros de RMN ^{19}F y ^{31}P para los compuestos (7) y (9) (tabla II-13) muestran que tanto las fosfinas como los SC_2F_5 se ubican en posiciones equivalentes, y por lo mismo, son evidencia de que se tienen fosfinas *trans* a fosfina, y SC_2F_5 *trans* a SC_2F_5 .

Del compuesto (7) se obtuvieron cristales adecuados para ser estudiados por difracción de rayos X. La estructura correspondiente se exhibe y discute en la sección de caracterización de este mismo capítulo.

Tabla II-13.- Datos de RMN ^{19}F y ^{31}P para los compuestos (7) y (9). δ (ppm).

Comp. #	Fosfina	^{19}F a	^{31}P b
7	PEt_2Ph	-131.86 dd -162.30 t -165.51 m	-22.0 s
9	PEtPh_2	-133.15 dd -165.18 t -168.36 m	-16.2 s

a.- referido a CFCl_3

b.- " " H_3PO_4 al 85%; s=singulete

dd=doblete de dobletes; t=tripleto; m=multiplote

- Otros isómeros

Aparte de los isómeros *todo trans*, al probar otras condiciones de reacción y de cristalización, se pudieron aislar otros isómeros $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, aunque con rendimientos sumamente bajos. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, las cantidades obtenidas solamente permitieron tener la evidencia del IR y del análisis elemental, aunque para algunos compuestos se logró obtener suficiente muestra como para realizar otros análisis.

De cualquier manera, las frecuencias de estiramiento de carbonilo, pudieron establecer la presencia de nuevos isómeros, lo cual es, por sí solo, sumamente interesante.

A continuación se procede a detallar las condiciones en que fueron obtenidos algunos isómeros de cada fosfina.

PMe₂Ph

Con esta fosfina se obtuvieron otros dos productos (10 y 11).

El primero de ellos (10) se preparó a partir de la disolución café (tiempo de la 1ª reacción: 12 hrs.) y utilizando MeOH como disolvente de cristalización. El espectro infrarrojo muestra un gran número de bandas en la zona de carbonilos.

El otro isómero (11) se preparó a partir de la disolución morada, pero en vez de acetona se usó MeOH. En la zona de carbonilos aparecen algunas de las bandas encontradas para el producto (10), pero con diferentes intensidades relativas. Además en la RMN ¹H se aprecian un multiplete en la zona de fenilos y otras dos señales en la de metilos.

En la tabla II-14 se concentran los datos para estos dos isómeros.

Tabla II-14

Comp. #	color	p. f. (°C)	$\bar{\nu}_{CO}^a$ (cm ⁻¹)
10	amarillo	152-156	2020d, 1980m, 1950f, 1900d
11	amarillo	152-156	1980f, 1950m, 1910d

a.- d=débil; m=medio; f=fuerte

PEt₂Ph

Con esta fosfina se obtuvo otro isómero más (12). La preparación fue la siguiente: a partir de la disolución morada, pero usando MeOH como disolvente de cristalización. El IR muestra dos bandas de carbonilo a 2010 y 1945 cm⁻¹. Los espectros de RMN ¹H, ¹⁹F y ³¹P indican fosfinas y grupos SC₂F₆ equivalentes.

Es interesante señalar que este compuesto se transforma en el isómero *todo trans* (6) al recristalizar de la disolución utilizada para medir la resonancia, como lo señala el espectro de IR, obtenido posteriormente, donde sólo se encuentra una banda de CO a 1980 cm⁻¹.

En la tabla II-15 se concentran los datos de este compuesto.

Tabla II-15.- Datos espectroscópicos del compuesto (12)

IR:	$\bar{\nu}_{CO} = 2010 \text{ y } 1945 \text{ cm}^{-1}$	
RMN	δ (ppm)*	asignación
^1H :	7-7.3 m 2.27 n 0.86 q	fenilos metilenos metilos
^{31}P :	-23.9 s	
^{19}F :	-136.60 dd -167.84 t -169.17 m	orto para meta

a.- m=multiplete; n=nonanete; q=quintuplete; dd= doblete de dobletes; t=triplete

PMePh_2

De la reacción de obtención del isómero *todo trans* (8) se logró obtener como subproducto el compuesto (13) cuyo IR muestra dos bandas de carbonilo a 2045 y 1955 cm^{-1}

PEtPh_2

De esta fosfina se lograron aislar 4 productos (14), (15), (16), (17) con diferente espectro infrarrojo en la zona de carbonilos.

El compuesto (14) se preparó a partir de la disolución morada correspondiente y se cristalizó de MeOH.

Tabla II-16.- Datos espectroscópicos del compuesto (14)

IR:	$\bar{\nu}_{CO} = 2048, 1981 \text{ cm}^{-1}$	
RMN ^1H :	δ (ppm)	asignación
	7.3-7.7 m	fenilos
	1.8 m	metilenos
	0.8 m	metilos

m= multiplete

Los productos (15) y (16) se obtienen de la reacción entre la disolución café y CO en presencia de amalgama de Zn. El compuesto (15) es un polvo blanco que precipita de éter y muestra bandas de carbonilo a 2046 y 1972 cm^{-1} . El compuesto (16) es un polvo amarillo precipitado de MeOH con bandas de CO a 2028 y 1966 cm^{-1} (tabla II-17).

Tabla II-17.- Datos espectroscópicos de los compuestos (15) y (16)

comp. (15)	IR:	$\bar{\nu}_{CO} = 2046, 1972 \text{ cm}^{-1}$	
comp. (16)	IR:	$\bar{\nu}_{CO} = 2028, 1966 \text{ cm}^{-1}$	
	RMN ^1H :	δ (ppm)	asignación
		7.3-7.7 m	fenilos
		2.8 m	metilenos
		0.8 q	metilos

m=multiplete; q=quintuplete

Finalmente, el compuesto (17) también se obtiene de hacer reaccionar la disolución café con amalgama de Zn y CO durante

12 horas (en vez de 3) y cristalizando de éter. Es de color amarillo y solamente aparece una banda de CO a 1979 cm^{-1} (tabla II-18).

Tabla II-18.- Datos espectroscópicos del compuesto (17)

IR:	$\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1979\text{ cm}^{-1}$	
RMN ^1H :	δ (ppm)	asignación
	7.3-7.7 m	fenilos
	2.8 n	metilenos
	0.7 q	metilos

m=multiplete; n=nonanete; q=quintuplete

A continuación en la tabla II-19, se condensa la información acerca de los isómeros obtenidos para cada fosfina y las condiciones de reacción utilizadas.

Tabla II-19.- Isómeros dicarbonílicos

Fosfina	Comp. #	Solución de partida	disolvente de cristalización	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (cm^{-1})
PMe ₂ Ph	6	morada	acetona	1980
	10	café	MeOH	2020, 1980, 1950, 1900
	11	morada	MeOH	1980, 1950, 1910
PEt ₂ Ph	7	morada	acetona	1979
	12	morada	MeOH	2010, 1945
PMePh ₂	8	morada	acetona	1986
	13 ^a	morada	b	2045, 1955
PEtPh ₂	9	morada	acetona	1988
	14	morada	MeOH	2048, 1981
	15 ^a	café	éter	2046, 1972
	16	café	MeOH	2028, 1966
	17	café	éter ^c	1979

- a.- Estos compuestos son de color blanco
 b.- Este producto es soluble en THF, éter y MeOH
 c.- El tiempo de reacción con CO y Zn es de 12 horas, en vez de 3 horas como en los demás casos.

En la tabla II-20 se proporcionan los datos analíticos de los compuestos de esta sección.

Tabla II-20.- Datos analíticos para los isómeros dicarbonílicos

Fórmula	%C	%H
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	(39.13)	(2.19)
6	38.9	2.2
10	40.1	2.1
11	40.7	2.3
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$	(41.80)	(3.10)
7	41.2	3.0
12	42.3	3.1
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$	(45.98)	(2.50)
8	45.5	2.4
13	45.2	2.4
$[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$	(47.02)	(2.82)
9	47.1	2.8
14	47.5	2.8
15	47.6	2.9
16	46.9	2.7
17	47.2	2.8

- Caracterización

La caracterización se llevó a cabo mediante la combinación de las siguientes técnicas analíticas: análisis elemental, infrarrojo, resonancia magnética nuclear y rayos X.

Para no hacer esta discusión demasiado tediosa, primero se discutirá, en general, la información que proporciona cada técnica y luego, a manera de resumen, se presentará para cada compuesto, la configuración que esté de acuerdo con los argumentos expuestos.

Analisis Elemental

Se determinó el %C y el %H para todos los compuestos obtenidos. Esta información es fundamental para poder asignar la composición correcta de cada especie.

Infrarrojo

En los últimos 20 años se ha realizado una vasta investigación alrededor de la síntesis de metales con carbonilos y de la naturaleza del enlace involucrado entre los átomos M-C-O <53,54,55>.

La caracterización de estos compuestos se ha basado, en gran medida, en el estudio de las vibraciones de CO en el espectro infrarrojo. Especialmente cuando se conoce la fórmula del compuesto. El estudio de esta zona del infrarrojo puede establecer, a grandes rasgos, su estructura molecular. El número de bandas activas en el IR, depende fundamentalmente de la simetría local en torno al metal al que se encuentran enlazados los carbonilos <56,57>.

En particular, para los compuestos dicarbonílicos $[Os(SC_2F_5)_2(CO)_2(PR_3)_2]$, objetos de la presente investigación, existen 5 posibles isómeros. En la fig 11-13, aparecen cada uno de ellos junto con el grupo puntual al cual pertenecen.

Una primera aproximación, para poder distinguir entre los diferentes isómeros es, precisamente, el análisis por simetría del número de bandas de CO esperadas en el infrarrojo.

Para no alargar tanto esta exposición, el procedimiento se va a ejemplificar con uno de los isómeros y para los demás sólo se presentarán los resultados.

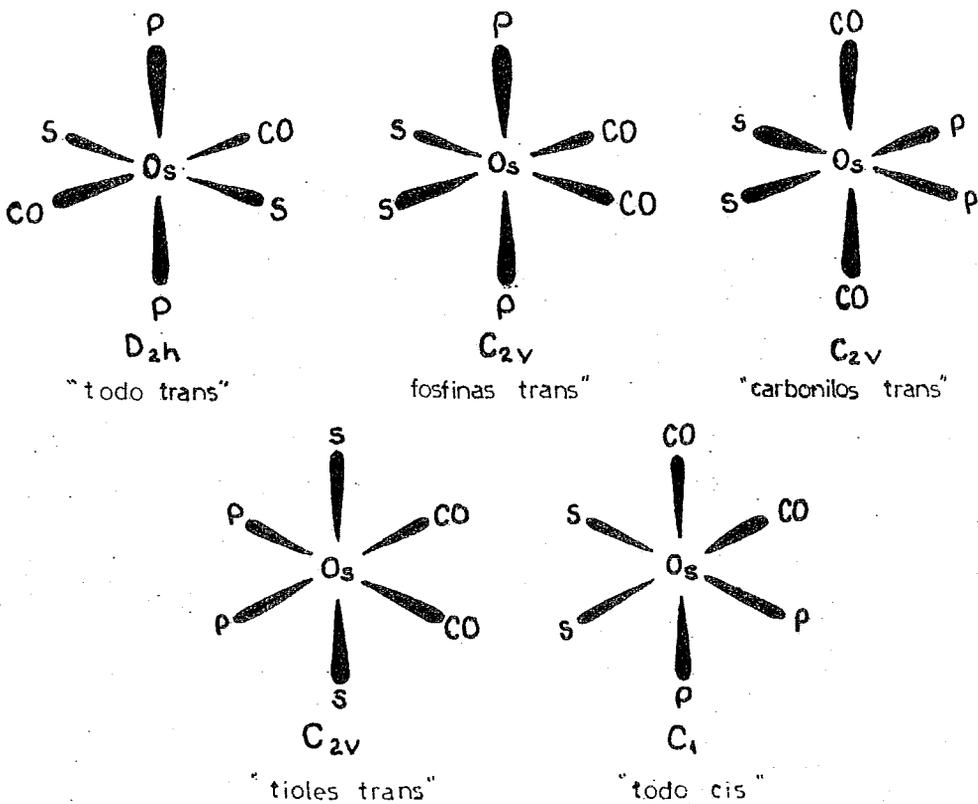


Fig. II-13

En la fig. II-14, se muestra un dibujo del isómero *fosfinas trans*. Ahí mismo, se han dibujado en forma de flechas las vibraciones del CO. Asimismo, se han señalado gráficamente los elementos de simetría correspondientes a su grupo puntual, C_{2v} . Las fosfinas y los grupos SC₂F₂ se han considerado idealmente como ligantes puntuales, es decir, no se ha tomado en cuenta su simetría propia.

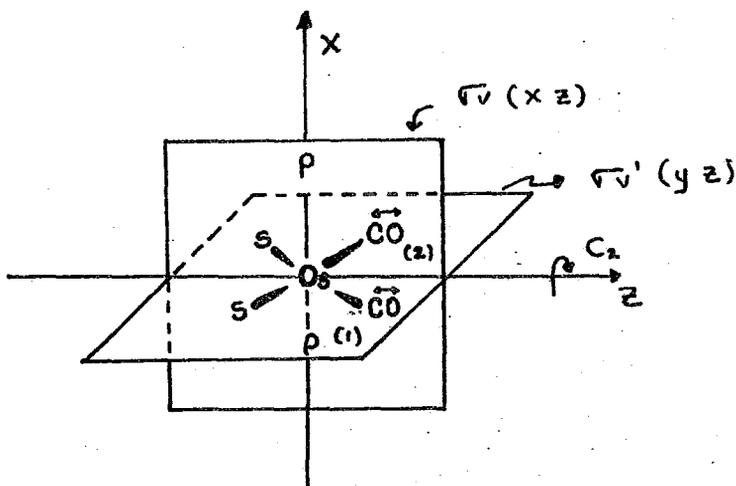


Fig. II-14

Tabla II-21.- Tabla de caracteres del grupo C_{2v}.

C _{2v}	E	C ₂	σ _v (xz)	σ' _v (yz)	
A ₁	1	1	1	1	z
A ₂	1	1	-1	-1	R _z
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x

Ahora, se ejecutan cada una de las operaciones del grupo C_{2v} sobre las flechas. Matemáticamente, esto se lleva a cabo mediante una matriz de transformación. La representación reducible de este conjunto de operaciones se obtiene tomando las trazas (suma de los elementos diagonales) de cada matriz, de la siguiente manera:

$$E \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$\chi_E = 2$$

$$C_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{C_2} = 0$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{\sigma_v} = 0$$

$$\sigma_v' \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$\chi_{\sigma_v'} = 2$$

En otras palabras, las operaciones E y σ_v' dejan sin cambio los dos carbonilos; en cambio, las operaciones C_2 y σ_v los hacen intercambiar posiciones. Por eso, en las matrices correspondientes, quedan unos en las diagonales de E y σ_v' y ceros en las de C_2 y σ_v .

Por lo tanto, la representación reducible resulta:

$$\Gamma_{red} = \chi_E + \chi_{C_2} + \chi_{\sigma_v} + \chi_{\sigma_v'}$$

$$\Gamma_{red} = 2 + 0 + 0 + 2$$

Para encontrar el número de veces que cada representación irreducible j (A, B, etc.) contribuye a la representación reducible Γ_{red} , se aplica la siguiente fórmula:

$$n_j = 1/|G| \left(\sum_i \chi_{j,i} \chi_{red,i} \right)$$

donde n_j es el número de veces que la representación

irreducible j contribuye a la representación reducible $\Gamma_{r.e.d.}$; $|G|$ es el orden del grupo o el número total de operaciones de simetría (4 para el grupo C_{2v}); $X_{i,r.e.}$ es la traza de cada operación de simetría i para la representación irreducible Γ_j (ver tabla II-21); y por último, $X_{i,r.e.d.}$ es la traza de cada operación i en la $\Gamma_{r.e.d.}$.

Al aplicar la fórmula se obtiene lo siguiente:

$$n_{A_1} = 1/4 (1*2 + 1*0 + 1*0 + 1*2) = 1$$

$$n_{A_2} = 1/4 (1*2 + 1*0 + (-1)*0 + (-1)*2) = 0$$

$$n_{B_1} = 1/4 (1*2 + (-1)*0 + 1*0 + (-1)*2) = 0$$

$$n_{B_2} = 1/4 (1*2 + (-1)*0 + (-1)*0 + 1*2) = 1$$

Por lo tanto, las únicas representaciones que contribuyen son A_1 y B_2 ; y entonces la $\Gamma_{r.e.d.}$ se puede reducir a:

$$\Gamma_{r.e.d.} = A_1 + B_2$$

En la tabla de caracteres del grupo C_{2v} (tabla II-21), se observa que ambas representaciones son activas en el infrarrojo, puesto que, bajo las operaciones de este grupo, se transforman del mismo modo que alguna de las componentes del momento dipolo.

Esto quiere decir, que para el isómero *fosfinas trans* se

esperan 2 bandas de CO correspondientes a 2 modos de vibración normales de simetría A_1 y B_2 , respectivamente.

Al aplicar este método a los demás isómeros se obtuvieron los resultados que aparecen en la tabla II-22.

Tabla II-22

Isómero	grupo puntual	# de bandas activas en IR	simetría de bandas
<i>todo trans</i>	D_{2h}	1	B_{1u}
<i>fosfinas trans</i>	C_{2v}	2	$A_1 + B_2$
<i>carbonilos trans</i>	C_{2v}	2	$A_1 + B_1$
<i>tioles trans</i>	C_{2v}	2	$A_1 + B_2$
<i>todo cis</i>	C_1	2	2A

En el isómero *todo trans* se encuentra, en realidad, que $\Gamma_{i.r.r} = A_g + B_{1u}$, pero sólo el modo de vibración B_{1u} es activo en el infrarrojo.

También es importante señalar que este procedimiento predice todas las bandas debidas a transiciones permitidas en el infrarrojo, sin considerar que algunas de ellas sean de baja intensidad <57>. Por lo tanto, es posible que en la práctica, en ciertos casos, el número de bandas observadas sea menor.

Por ejemplo, Bradford y colaboradores <58> trabajando con los análogos halogenados $[OsX_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ sólo observan una banda Os-X para el isómero *halogenuros trans*, no obstante que

el análisis por simetría predice dos bandas activas en el IR. La explicación a este fenómeno, propuesta en dicho trabajo, es que la intensidad de una de las 2 bandas (la A_1) es cercana a cero, debido a que la variación en el momento dipolo se anula.

Por analogía, es factible que para el isómero carbonilos *trans* solamente se observe una banda $\nu_{C=O}$, en lugar de las dos predichas por simetría.

Siendo así, se esperaría una sola banda para los 2 isómeros donde los carbonilos se encuentran en posición *trans*; y 2 bandas para aquellos donde ocupan posiciones *cis*.

En la tabla 11-23 se muestran los valores de frecuencia para las vibraciones de carbonilo de los compuestos obtenidos y la posición (*cis* o *trans*) de los carbonilos según el análisis de simetría expuesto en esta sección.

Tabla II-23

Fosfina	Comp.R	$\bar{\nu}_{CO}$ (cm^{-1})	Posición de los carbonilos
PMe ₂ Ph	6	1980	<i>trans</i>
PEt ₂ Ph	7	1979	<i>trans</i>
PMePh ₂	8	1986	<i>trans</i>
PEtPh ₂	9	1988	<i>trans</i>
PMe ₂ Ph	10	2020, 1980, 1950, 1900	<i>a</i>
PMe ₂ Ph	11	1980, 1950, 1910	<i>a</i>
PEt ₂ Ph	12	2010, 1945	<i>cis</i>
PMePh ₂	13	2045, 1955	<i>cis</i>
PEtPh ₂	14	2048, 1981	<i>cis</i>
PEtPh ₂	15	2046, 1972	<i>cis</i>
PEtPh ₂	16	2028, 1966	<i>cis</i>
PEtPh ₂	17	1979	<i>trans</i>

a.- mezcla de isómeros

En conclusión, la espectroscopia infrarroja permite asignar las posiciones de los carbonilos: una sola banda indica que los carbonilos ocupan posiciones mutuamente *trans*; mientras que 2 bandas señalan la presencia de carbonilos en ubicaciones mutuamente *cis*.

Los productos (10) y (11) que muestran mayor número de señales en la zona de carbonilos, aparentemente consisten de una mezcla de isómeros. En la resonancia, también se obtienen resultados que concuerdan con la presencia de varios isómeros.

Resonancia Magnética Nuclear

^1H

Una característica importante de los compuestos metálicos con fosfinas terciarias es que, en muchas ocasiones, se puede determinar la estereoquímica mediante el espectro de RMN ^1H . B.L. Shaw y sus colaboradores <59> han desarrollado un método para asignar configuraciones basado en el fenómeno conocido como acoplamiento virtual.

Este fenómeno consiste en lo siguiente: cuando dos fosfinas (p.ej. PMe_2Ph) se encuentran en posiciones mutuamente *trans*, la resonancia protónica no muestra un doblete como se esperaría, sino un triplete 1:2:1, muy bien definido. Los protones metílicos se acoplan igualmente con ambos fósforos, no obstante que uno de ellos se encuentre a 4 enlaces.

En cambio, cuando las fosfinas están ubicadas en posición *cis* se obtiene, exclusivamente, un doblete 1:1. Esto sucede así, debido a que los núcleos de fósforo en posición *trans* se encuentran fuertemente acoplados.

El mayor acoplamiento existente entre 2 fosfinas *trans*, comparado con el de las fosfinas *cis*, es un ejemplo de lo que

en Química de Coordinación se conoce como influencia *trans*. El acoplamiento de espín entre 2 núcleos se transmite a través de los electrones y, es bien sabido que los efectos electrónicos en compuestos metálicos son generalmente mucho más intensos entre 2 ligantes *trans* que entre 2 ligantes *cis*.

En la fig. 11-16 se resumen esquemáticamente los hechos observados cuando hay acoplamiento virtual y cuando no lo hay. $^2J_{PH}$ representa la constante de acoplamiento fósforo-hidrógeno a dos enlaces y $^4J_{P'H}$ la constante de acoplamiento a cuatro enlaces.

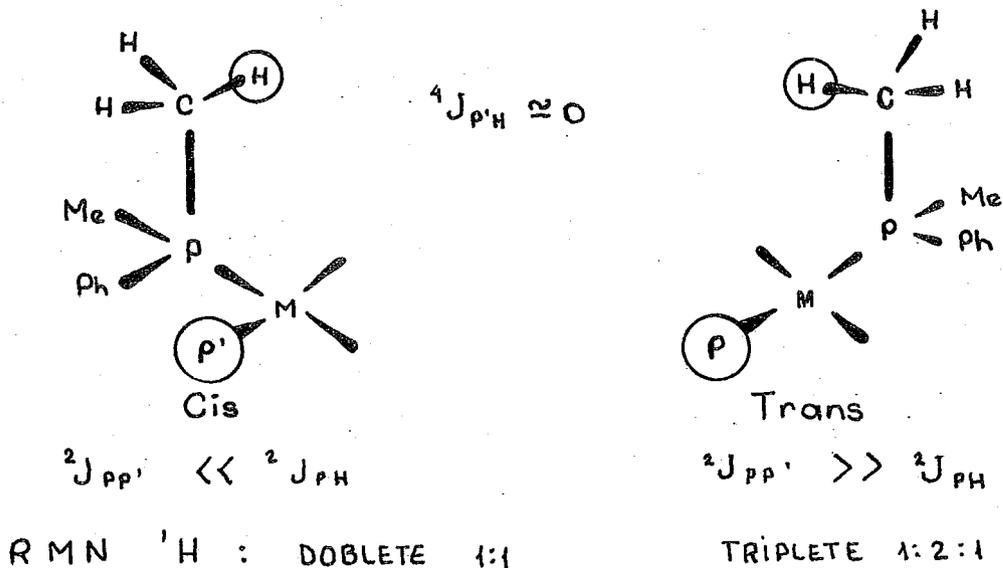


Fig. 11-16

El acoplamiento virtual también ha sido observado en sistemas orgánicos. Musher y Corey <60> han realizado un estudio extenso de este tipo de sistemas.

En dicho trabajo hacen notar que el espectro de RMN ^1H para un protón puede ser desdoblado por otros protones, aún cuando la constante de acoplamiento con ellos sea cero.

Esto puede suceder cuando un conjunto de núcleos (X,Y,etc.) se encuentra bajo condiciones tales que el acoplamiento entre ellos es sumamente intenso. En estas circunstancias, esos núcleos se comportan, de hecho, como un solo sistema y no como núcleos separados. Esto quiere decir que si un núcleo A que no pertenezca a dicho conjunto se encuentra acoplado con uno de los núcleos del grupo, por ejemplo X, en realidad lo está con todos; y por lo tanto existirá un acoplamiento virtual entre los núcleos A e Y, a pesar de que $J_{AY}=0$ debido al hecho de que el acoplamiento entre los núcleos X e Y es muy grande.

En la tabla II-24 aparecen algunos sistemas inorgánicos, similares a los que aborda el presente trabajo, donde se ha observado el fenómeno de acoplamiento virtual. En la columna de la derecha se señalan las referencias correspondientes. En todas ellas se trabaja con fosfinas terciarias.

Tabla II-24

Tipo de sistema	ref.
Halogenuros de Ir (III)	61
Compuestos de Pt y Pd	62
Compuestos de Ir (III)	63
Compuestos de Ru (II)	64
Compuestos de rrilniquel (II)	65
Compuestos de Rh (III)	66
monocarbonilos de Ir (III)	67
compuestos de Re (I) y Re (III)	68
multihidruros de Os	69
Halogenuros de Re, Ru, Os, Rh, Ir y Pt	48
Compuestos de N ₂ -Os (II)	18
Hidruros de Os	20
Compuestos de Os (II) con CO, NC, RCN, NO y NO ₂	21

También se han realizado intentos para explicar teóricamente los espectros de resonancia resultantes cuando existe acoplamiento virtual.

Verkade y colaboradores <70>, por ejemplo, analizan los espectros encontrados en los compuestos carbonílicos de Ni, Fe, Cr, Mo y W con un ligante ester-fosfito (fig. II-17). Específicamente, realizan una estimación de los valores J_{PP} y para ello consideran un sistema simplificado AA'X₂ donde X₂ se refiere a los hidrógenos metilénicos del ligante, A es el fósforo en la misma molécula de los hidrógenos y A' es el fósforo del otro ligante.

R.K.Harris <71>, prefiere utilizar un sistema simétrico más complejo del tipo $X_6AA'X_6$ para abordar los mismos casos. En esta notación, las "primas" como superíndices, sirven para distinguir núcleos químicamente equivalentes pero magnéticamente no equivalentes.

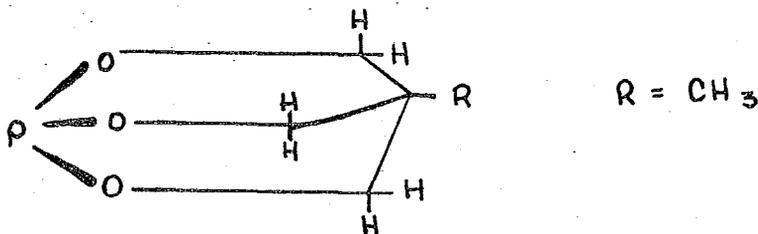


Fig. II-17

Stancliff y Hendricker <72> extienden este mismo análisis a etil y propil fosfitos ($R=C_2H_5, C_3H_7$ en la fig II-17).

Dewhirst y colaboradores <73> estudian compuestos de Ru y Rh con $PMePh_2$, similares a los obtenidos en la presente investigación. El análisis de los protones metílicos lo desarrollan considerando un sistema $X_3AA'X_3$ de manera análoga a la proposición hecha por Harris.

Consecuentemente, los compuestos con PMe_2Ph deben ser analizados como sistemas $X_6AA'X_6$ <68>. En tales casos, $J_{PH} = {}^2J_{PH} + {}^4J_{PH}$ donde J_{PH}^2 es la separación de los dos picos mas externos del triplete (fig. II-18).

De cualquier modo, independientemente, del sistema considerado, se puede concluir de estos trabajos, que el acoplamiento entre dos fósforos *trans* es, generalmente, mucho mayor que entre dos fósforos *cis*, aunque se sabe de la existencia de algunas excepciones.

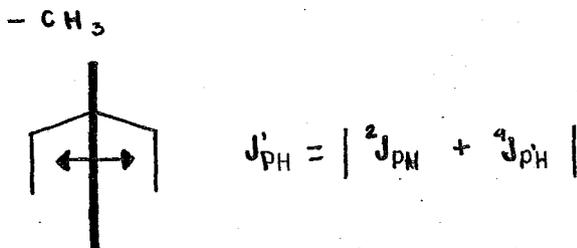
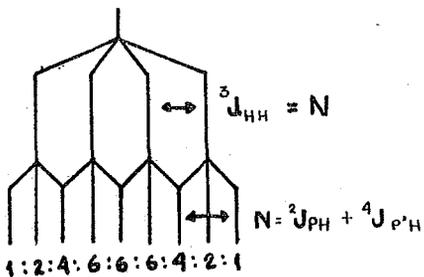
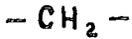
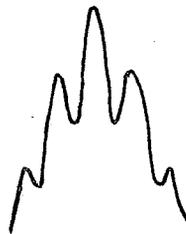
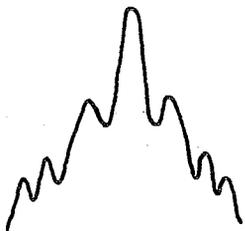


Fig. 11-18

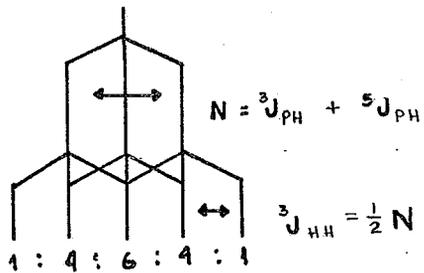
En los trabajos realizados por Shaw y sus colaboradores <59,61-69> se ha utilizado preferentemente, la PMe_2Ph como ligante. Sin embargo, paulatinamente el interés se ha extendido a otras fosfinas terciarias. Especialmente, Chatt *et al* <48,18,20,21> han publicado varias investigaciones con las mismas fosfinas empleadas en este trabajo, es decir: PMe_2Ph , PMePh_2 , PEt_2Ph y PEtPh_2 .

El espectro de las etil-fosfinas <20> (PEt_2Ph y PEtPh_2) resulta mas complicado que el de las metil-fosfinas (PMe_2Ph y PMePh_2). Este tipo de espectro debe ser analizado según el patrón de desdoblamiento mostrado en la fig. 11-19.

Aparecen un quinteto 1:4:6:4:1 para los protones metílicos y un nonanete 1:2:4:6:6:6:4:2:1 para los protones metilénicos.



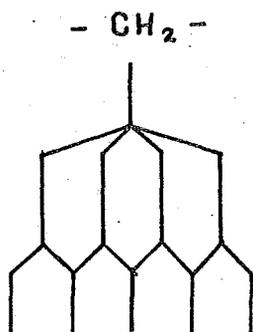
NONANETE



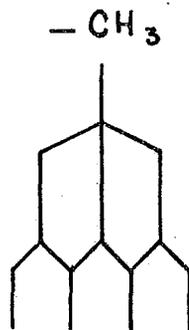
QUINTUPLETE

Fig. II-19

En contraste, cuando no hay acoplamiento virtual se esperaría un espectro más simple (fig. 11-20).



QUINTUPLETE



CUADRULETE

Suposición : ${}^3J_{HH} = {}^2J_{PH}$

${}^3J_{HH} = {}^3J_{PH}$

Fig. 11-20

Es decir, se deben observar señales de menor multiplicidad, por ejemplo, un cuarteto para los metilos y un quinteto para los metilenos, suponiendo que J_{HH} y J_{PH} fueran iguales.

En resumen, para compuestos con dos fosfinas sustituidas, cabe esperar el siguiente patrón de RMN ^1H :

- Para las metil-fosfinas (PMe_2Ph y PMePh_2)

a) En posición *trans*:

un triplete

b) En posición *cis*:

un doblete

- Para las etil-fosfinas (PEt_2Ph y PEtPh_2)

a) En posición *trans*:

nonanete para $-\text{CH}_2-$

quintuplete para $-\text{CH}_3$

b) En posición *cis*:

quintuplete para $-\text{CH}_2-$

cuadruplete para $-\text{CH}_3$

En otras palabras, con la resonancia protónica podemos distinguir si las fosfinas se encuentran en posición *trans* o en posición *cis*.

Nótese que la información combinada de la espectroscopia infrarroja y la resonancia protónica puede dar directamente la estereoquímica de tres de los cinco posibles isómeros.

En la tabla II-25, se muestran las señales de ambas espectroscopias que se esperarían para cada isómero.

Tabla II-25

Isómero	# de bandas de CO	Patrón de RMN ¹ H	
		metilfosfinas	etilfosfinas
<i>todo trans</i>	1	t	q, n
<i>fosfinas trans</i>	2	t	q, n
<i>carbonilos trans</i>	1	d	c, q
<i>tioles trans</i>	2	d	c, q
<i>todo cis</i>	2	d	c, q

t=tripleto; c=cuadruplete; q=quintuplete; n=nonanete

O sea, solamente los isómeros *tioles trans* y *todo cis* tendrían patrones similares de IR y RMN ¹H. Para poder diferenciarlos, se tiene que recurrir a las resonancias de ³¹P y ¹⁹F.

Fig. 11-21

Debido a que los sistemas aquí considerados solamente contienen dos fosfinas, los espectros de RMN de fósforo serán en todos los casos, muy simples.

En la fig. II-21 se puede apreciar que, de los cinco isómeros, sólo el *todo cis* posee fósforos no equivalentes.

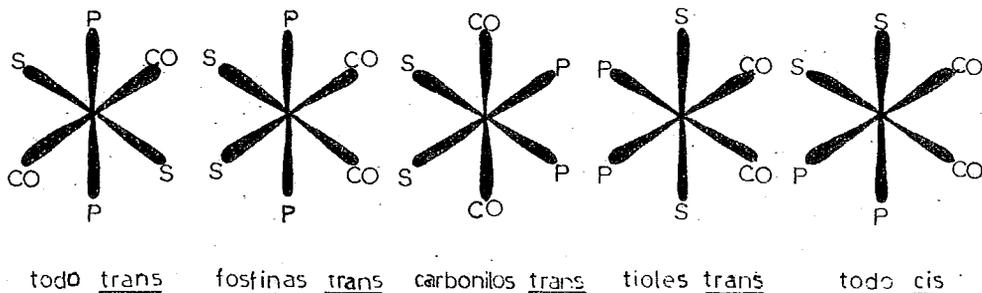


Fig. II-21

Con esta información se pueden distinguir los isómeros *tioles trans* y *todo cis*, puesto que el primero, igual que todos los demás isómeros, exhibiría un singulete en RMN ^{31}P ; mientras que el segundo, dos singuletes, uno para cada fosforo no equivalente.

Los compuestos (7) y (9) dan un singulete a -22.0 ppm y -16.2 ppm respectivamente.

1 → F

La información de la resonancia magnética de flúor sería similar a la que proporciona la resonancia de fósforo. Es decir, el único isómero con grupos tioles no equivalentes es el *todo cis* (fig. II-21).

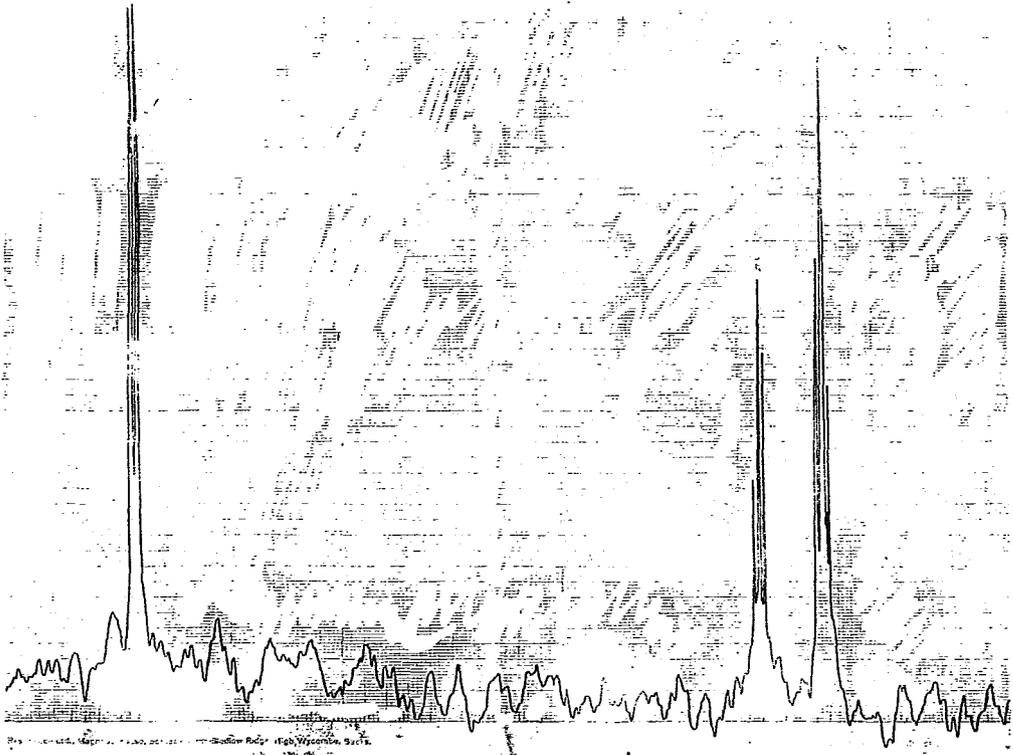


Fig. 11-22

Quando los grupos tioles son equivalentes se espera encontrar el patrón correspondiente a un solo grupo SC_6F_5 .

Dicho patrón <75> consiste de 3 señales con intensidades 2:2:1 para los distintos tipos de flúores (*orto*, *meta* y *para*) en el anillo aromático (fig. 11-22). El doblete de dobletes a bajo campo se asigna a los flúores en posición *orto*; el triplete al flúor en posición *para*; y finalmente, el multiplete que aparece a campo alto, a los átomos de flúor que ocupan la posición *meta*.

El análisis simplificado del desdoblamiento para cada flúor aparece en la fig. 11-23. Se ve que el espectro se complica, especialmente para los flúores en *meta*, debido a que, tanto ellos como los que están en posición *orto*, a pesar de ser químicamente equivalentes, no lo son magnéticamente.

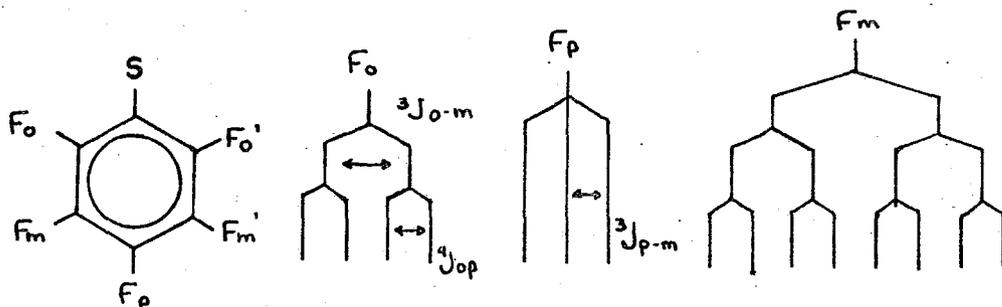


Fig. 11-23

Los espectros de RMN ^{19}F encontrados para los compuestos (7) y (9) indican que en ambos los grupos SC_2F_5 son equivalentes.

Antes de continuar con el análisis de de la estructura cristalina del compuesto (7) $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PET}_2\text{Ph})_2]$, en la tabla II-26 se hace un resumen de las evidencias espectroscópicas que se tienen para los compuestos sintetizados, junto con el isómero estereoquímico propuesto, en los casos en que se puede discernir.

Tabla II-26

Compuesto	# de bandas de CO	^1H	RMN ^{31}P	^{19}F	Isómero
6	1	t	-	-	<i>todo trans</i>
7	1	n, q	s	eq	<i>todo trans</i>
8	1	t	-	-	<i>todo trans</i>
9	1	n, q	s	eq	<i>todo trans</i>
10	mas de 2	-	-	-	mezcla de
11	mas de 2	-	-	-	isómeros
12	2	n, q	s	eq	<i>fosfinas trans</i>
13	2	-	-	-	
14	2	m, m	-	-	{ <i>tioles trans</i> <i>o todo cis</i>
15	2	-	-	-	
16	2	n, q	-	-	<i>fosfinas trans</i>
17	1	m, m	-	-	<i>carbonilos trans</i>

eq = grupos SC_2F_5 equivalentes

En los compuestos (6), (7), (8) y (9) no hay ninguna duda: el IR señala que los carbonilos se encuentran en posición *trans* y en la resonancia protónica se aprecia el fenómeno de acoplamiento virtual, lo cual quiere decir que las fosfinas correspondientes ocupan posiciones *trans*. El único isómero en el que pueden estar simultáneamente en posición *trans*, los carbonilos y las fosfinas es el *todo trans*. Las resonancias de ^{31}P y ^{19}F están de acuerdo con la asignación estereoquímica mostrando fosfinas y grupos SC_6F_5 equivalentes.

El compuesto (12), con la PEt_2Ph , también queda bien caracterizado. Los carbonilos en posición *cis*, por el IR; y las fosfinas en posición *trans*, por la RMN ^1H . Forzosamente se trata del isómero *fosfinas trans*. Las resonancias de ^{31}P y ^{19}F coinciden con lo anterior: las fosfinas y los grupos SC_6F_5 aparecen como equivalentes.

La asignación de configuración para los isómeros de la PEtPh_2 , se puede deducir de la información que se tiene. Por ejemplo, el compuesto (17) debe ser el isómero *carbonilos trans* puesto que es el único, además del *todo trans* ya encontrado -compuesto (8)-, que puede tener los carbonilos en posición *trans*.

En el compuesto (16), a pesar de que la zona de los metilenos no esta bien resuelta, si se puede observar un quinteto muy bien definido en la zona de los metilos.

Esto sólo puede suceder debido al acoplamiento virtual entre dos fosfinas en posición *trans*. Las dos señales de CO en el IR indican carbonilos *cis*. Por lo tanto, debe de tratarse del isomero *fosfinas trans*.

Los compuestos (14) y (15) por eliminación deben ser: uno, el isómero *tioles trans* y el otro, el *todo cis*. Con la resonancia de ^{31}P o con la de ^{19}F se podría resolver inmediatamente esta indeterminación. Aquél que tuviera grupos no equivalentes (fosfinas o SC_2F_2 según el caso) sería el isómero *todo cis*.

Finalmente, en la tabla II-27 se presentan los isómeros encontrados para cada fosfina.

Tabla II-27

Fosfina	Comp. #	Isómero
PMe_2Ph	6	<i>todo trans</i>
PEt_2Ph	7	<i>todo trans</i>
"	12	<i>fosfinas trans</i>
PMePh_2	8	<i>todo trans</i>
PEtPh_2	9	<i>todo trans</i>
	16	<i>fosfinas trans</i>
	17	<i>carbonilos trans</i>
	14	{ <i>tioles trans</i>
	15	

Rayos X

Estructura cristalina del compuesto

todo trans-[Os(SC₆F₈)₂(CO)₂(PEt₂Ph)₂], <76>.

Datos cristalográficos.- [Os(SC₆F₈)₂(CO)₂(PEt₂Ph)₂],
C₃₄H₃₀F₁₀O₂OsP₂S₂, M = 976.9, monoclinico, grupo espacial
P2/n (equivalente a n°. 14).

a=11.983(2), b=14.713(3), c=11.308(7) Å

β=116.77, V=1780 Å³, z=2, D_c=1.822 g/cm³

F(000)=956, μ(Mo-K_α)=38.7 cm⁻¹, λ(Mo-K_α)=0.71069 Å

La estructura consiste en un empacamiento de moléculas monoméricas discretas.

El átomo de Os ocupa el centro de un arreglo octaédrico ligeramente distorsionado. Todos los ligantes alrededor del metal se encuentran ubicados de tal forma que las interacciones estéricas se minimizan como puede verse en la fig. 11-24.

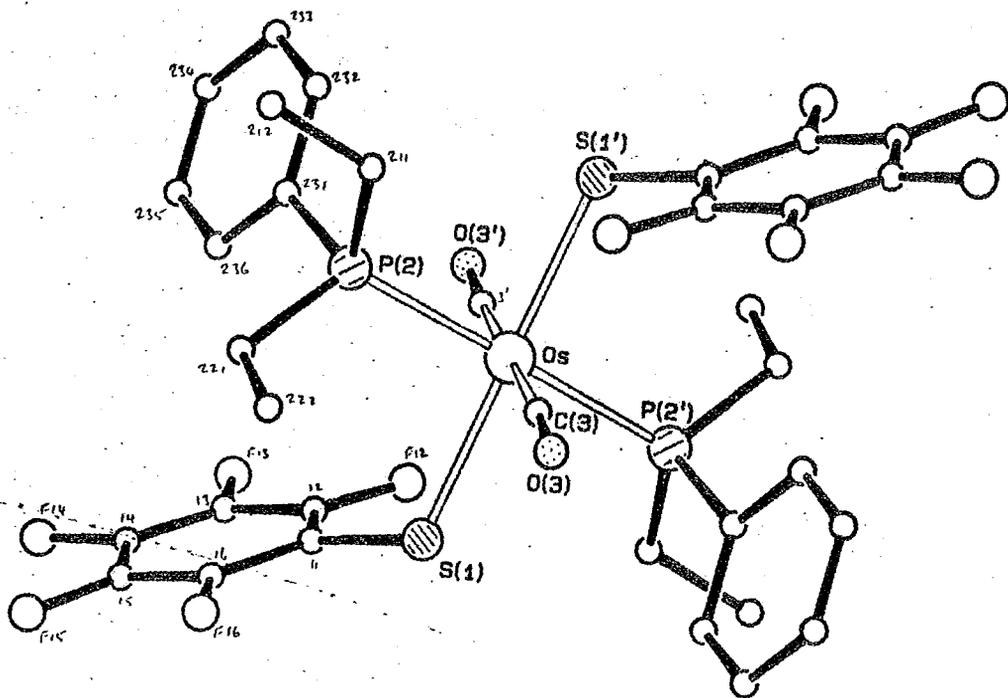


Fig. 11-24



QUÍMICA
D. E. P. B.

Todos los ángulos y distancias están dados en la tabla II-28. Un resultado interesante es que el valor de la distancia C(3)-Os (1.938 Å) es muy cercano al N(1)-Os (1.909 Å) en $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] \langle 77 \rangle$ lo cual quiere decir que N_2 y CO presentan una interacción similar con el osmio, en este tipo de moléculas.

Por otro lado, la distancia Os-S(1) (2.477(1) Å) es ligeramente más corta que la Os-S (2.507(1) Å) en $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.

Los ángulos S(1)-Os-P(2) (93.5(1)°), S(1)-Os-C(3) (81.3(1)°) y P(2)-Os-C(3) (90.5(1)°) describen un centro cuasioctaédrico. El arreglo alrededor del átomo de azufre en los ligantes tiolato Os-S(1)-C(11) (114.3(2)°) indica una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 para este átomo. Para los átomos de carbono en el anillo del ligante SC_6F_5 , los ángulos S(1)-C(11)-C(12) (120.9(4)°) concuerdan con una hibridación sp^2 .

En las fosfinas, los átomos de fósforo se encuentran en un arreglo tetraédrico como puede verse en la tabla II-27. La distancia de enlace C-O (1.140 Å) es ligeramente mayor que la de C-O libre (1.128 Å) $\langle 78 \rangle$, pero menor que la de C=O (1.2 Å) $\langle 78 \rangle$ en carbonilos orgánicos -como sería de esperar para un carbonilo metálico (- 1.15 Å)- y el ángulo Os-C(3)-O(3) (175.1(4)°) está ligeramente desviado de la linealidad.

Tabla 11-28

(a) About the Os atom.

Os - S(1)	2.477(1)	S(1) - Os - P(2)	93.5(1)
Os - P(2)	2.407(1)	S(1) - Os - C(3)	81.3(1)
Os - C(3)	1.938(5)	P(2) - Os - C(3)	90.5(1)

(b) In the ligands.

S(1) - C(11)	1.755(5)	Os - S(1) - C(11)	114.3(2)
C(11) - C(12)	1.392(8)	S(1) - C(11) - C(12)	124.7(4)
C(11) - C(16)	1.396(7)	S(1) - C(11) - C(16)	120.9(4)
C(12) - F(12)	1.337(6)	C(12) - C(11) - C(16)	114.4(5)
C(12) - C(13)	1.373(8)	C(11) - C(12) - F(12)	119.6(5)
C(13) - F(13)	1.354(7)	C(11) - C(12) - C(13)	123.2(5)
C(13) - C(14)	1.362(9)	F(12) - C(12) - C(13)	117.2(5)
C(14) - F(14)	1.339(7)	C(12) - C(13) - F(13)	119.5(6)
C(14) - C(15)	1.363(9)	C(12) - C(13) - C(14)	120.5(6)
C(15) - F(15)	1.349(6)	F(13) - C(13) - C(14)	120.0(6)
C(15) - C(16)	1.384(8)	C(13) - C(14) - F(14)	120.8(6)
C(16) - F(16)	1.345(6)	C(13) - C(14) - C(15)	118.8(6)
		F(14) - C(14) - C(15)	120.4(6)
		C(14) - C(15) - F(15)	120.5(6)
		C(14) - C(15) - C(16)	120.5(5)
		F(15) - C(15) - C(16)	119.0(6)
		C(11) - C(16) - C(15)	122.5(5)
		C(11) - C(16) - F(16)	119.3(5)
		C(15) - C(16) - F(16)	118.2(5)
P(2) - C(211)	1.812(5)	Os - P(2) - C(211)	114.6(2)
P(2) - C(221)	1.827(4)	Os - P(2) - C(221)	118.8(2)
P(2) - C(231)	1.827(5)	C(211) - P(2) - C(221)	103.3(2)
C(211) - C(212)	1.547(7)	Os - P(2) - C(231)	110.5(2)
C(221) - C(222)	1.534(7)	C(211) - P(2) - C(231)	105.4(2)
C(231) - C(232)	1.375(7)	C(221) - P(2) - C(231)	103.0(2)
C(231) - C(236)	1.381(7)	P(2) - C(211) - C(212)	116.5(4)
C(232) - C(233)	1.393(8)	P(2) - C(221) - C(222)	113.4(3)
C(233) - C(234)	1.367(10)	P(2) - C(231) - C(232)	120.7(4)
C(234) - C(235)	1.356(9)	P(2) - C(231) - C(236)	120.0(4)
C(235) - C(236)	1.397(7)	C(232) - C(231) - C(236)	119.0(5)
		C(231) - C(232) - C(233)	120.1(6)
		C(232) - C(233) - C(234)	120.1(6)
		C(233) - C(234) - C(235)	120.6(6)
		C(234) - C(235) - C(236)	119.7(6)
		C(231) - C(236) - C(235)	120.5(6)
C(3) - O(3)	1.140(5)	Os - C(3) - O(3)	175.1(4)

III. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

1. Antecedentes. Enlace fosfina-metal-carbonilo

Uno de los objetivos de este trabajo es analizar el comportamiento de diferentes fosfinas terciarias en una serie de compuestos análogos.

En compuestos mixtos de fosfinas y carbonilos <2,3> se han utilizado las frecuencias de vibración de carbonilo para estudiar las propiedades coordinantes de las fosfinas.

En esta clase de estudios juega un papel sumamente importante el mecanismo de enlace entre el metal y el CO <52,56>.

Las propiedades de dicho enlace se pueden explicar satisfactoriamente considerando que además de la interacción σ , donde el par solitario del carbono es donado a un orbital "d" vacío del metal, se presenta también una interacción de tipo π , en la que el metal es capaz de retrodonar, a su vez, el exceso de densidad electrónica desde un orbital "d" ocupado hasta un orbital vacío de simetría π^* en la molécula.

ocupado hasta un orbital vacío de simetría π en la molécula de CO (Fig. III-1).

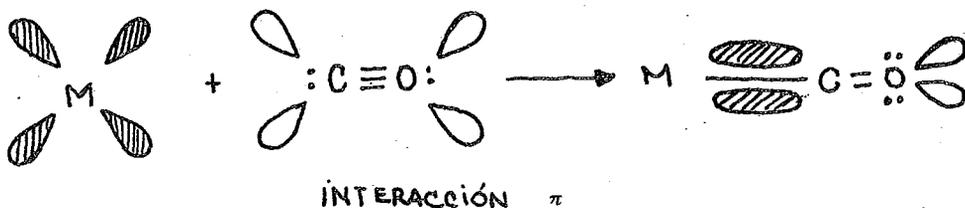
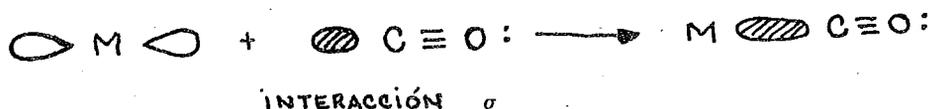


Fig III-1*

Los dos tipos de enlace (σ y π) se refuerzan mutuamente: la remoción de carga alrededor del metal mediante la retrodonación π conduce a la formación de un enlace σ en mayor extensión, mientras que la densidad de carga aportada por el enlace π facilita la retrocoordinación.

* Sólo se muestran los orbitales atómicos y moleculares en los que ocurren cambios. Las figuras sombreadas representan orbitales ocupados por un par de electrones.

Una evidencia de este mecanismo de enlace se observa en la zona del IR donde absorbe la vibración de CO. La mayoría de los carbonilos metálicos absorben a frecuencias intermedias ($1850-2100\text{ cm}^{-1}$) entre la del monóxido de carbono, triplemente enlazado (2143 cm^{-1}) y la de los carbonilos orgánicos, $R_2C=O$ (alrededor de 1700 cm^{-1}) en los que existe un doble enlace entre carbono y oxígeno.

Esta situación se puede ver más claramente mediante las estructuras de resonancia que se muestran en la fig. III-2.

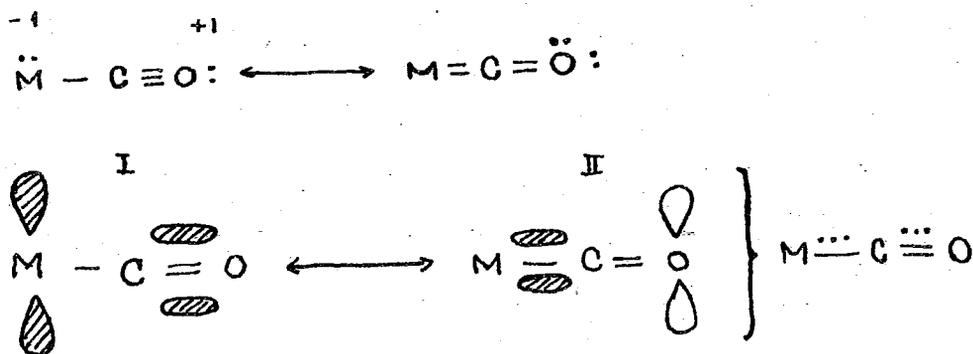


Fig. III-2

Obviamente, dependiendo de las características de los demás ligantes unidos al metal, se favorecerá una de las dos estructuras, es decir, aumentará o disminuirá el orden de enlace entre los átomos de C y O.

Al usar los datos vibracionales como criterio para la estructura electrónica de un determinado compuesto se debe asumir que el orden de enlace C-O está relacionado con los valores de frecuencia observados en el IR.

Cualitativamente, puede existir una justificación teórica, como se ha mencionado antes, y además un gran número de observaciones <79,80> confirman esta dependencia.

A pesar de ello, esta suposición no es de validez general. Aun más, una relación cuantitativa no puede ser rigurosa, en la medida que se están manejando dos suposiciones cuyas incertidumbres pueden ser aditivas:

1.- Que exista una correlación entre el orden de enlace y las constantes de fuerza de la vibración CO:

y

2.- Que esas constantes de fuerza sean proporcionales, a su vez, a las frecuencias de alargamiento del CO.

El trabajo más importante realizado en esta dirección es el de Cotton-Kraihanzel <81> en el que se desarrolla un modelo matemático muy simple que permite el cálculo de las constantes de fuerza de CO.

El procedimiento utilizado implica dos aproximaciones importantes. Primero, que la mezcla o acoplamiento entre los modos de vibración de CO y los otros modos normales de la molécula es despreciable. Y segundo, que por razones prácticas, se usaron las frecuencias observadas sin hacer ningún tipo de correcciones por anarmonicidad.

Cabe aclarar que este método sólo da resultados sencillos para sistemas octaédricos, puesto que por razones de simetría los orbitales t_{2g} no pueden mezclarse con ningún otro conjunto de orbitales, y en consecuencia, en una aproximación de primer orden, los enlaces π metal-ligante pueden ser tratados completamente aparte de los enlaces σ .

En compuestos mixtos ligante-carbonilo se asume que, si el ligante es capaz de participar en una interacción π , el enlace metal-ligante debe ser análogo al metal-carbonilo.

Evidentemente, cada fosfina muestra diferentes capacidades de donación σ y aceptación π dependiendo de la naturaleza de sus sustituyentes, por lo que es de suponer que haya alguna tendencia de los valores de $\bar{\nu}_{CO}$ con los cambios en los efectos inductivo (σ) y mesomérico (π) de las diferentes fosfinas.

En efecto, experimentalmente se ha encontrado correlación entre las frecuencias de CO observadas y las características $\sigma - \pi$ de las fosfinas sustituidas.

Dichas tendencias se pueden resumir de la siguiente manera:

a) *A mayor donación σ menor $\bar{\nu}_{CO}$.*

Al aumentar la basicidad de las fosfinas la vibración de carbonilo aparece a menores frecuencias.

y

b) *A mayor aceptación π mayor $\bar{\nu}_{CO}$.*

Al aumentar la capacidad aceptora π de las fosfinas, la vibración de carbonilo aparece a mayores frecuencias.

Ambos resultados coinciden con el esquema de enlace propuesto.

En el primer caso (inciso a), a mayor donación σ existe una mayor densidad electrónica sobre el metal, favoreciendo la retrodonación hacia el carbonilo y disminuyendo, de esta manera, el orden de enlace entre C y O.

En las estructuras de resonancia que se muestran en la fig. III-3, a mayor efecto inductivo de la fosfina mayor contribución de la estructura II.

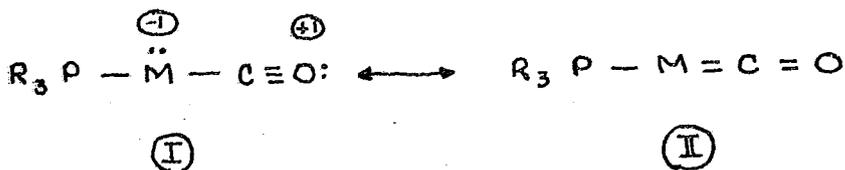


Fig. III-3

En el segundo caso (inciso b), la fosfina compete con el carbonilo por los orbitales "d" del metal. La formación del enlace π entre la fosfina y el metal disminuye el orden de enlace M-C y aumenta el C-O.

Las estructuras resonantes involucradas aparecen en la fig. III-4.

A mayor aceptación π de la fosfina, la contribución de la estructura II disminuye a costa de la nueva estructura III.

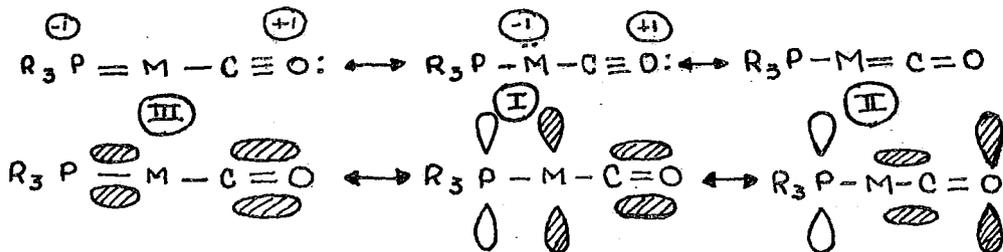


Fig. III-4

A manera de ilustrar lo anterior, en la tabla III-1 se muestran resultados obtenidos para tres sistemas diferentes <82,83,84>.

Tabla III-1

Ni(CO) ₂ P ₂ <82>			Co(CO)(NO)P ₂ <83>		OsI ₂ (CO) ₂ P ₂ <84>		
P	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}'$	P	$\bar{\nu}$	P	$\bar{\nu}$	$\bar{\nu}'$
PBu ₃	2000	1935	PPh ₃	1957	PPh ₃	2041	1975
PPh ₃	2010	1955	PClPh ₂	1987	PClPh ₂	2051	1991
PCl ₃	2090	2065	PCl ₂ Ph	2024	PCL ₂ Ph	2063	2008
			PCl ₃	2045	PCl ₃	2074	2073

P=PX₃, donde X=Bu, Ph o Cl

Se puede observar que las fosfinas están ordenadas en el sentido en que disminuye su basicidad y aumenta su capacidad de aceptación π . Los sentidos de estas propiedades son opuestos entre sí para las fosfinas terciarias, debido a que al aumentar la electronegatividad de sus sustituyentes se incrementa su aceptación π , pero disminuye su comportamiento básico.

De este modo, tanto la interacción σ como la π hacen cambiar los valores de $\bar{\nu}_{Co}$ en el mismo sentido.

Aunque, como se ha discutido previamente, las propiedades σ y π están interrelacionadas, se han realizado intentos para estimar las contribuciones relativas de estas dos propiedades a la donación total ($\sigma - \pi$) de las fosfinas.

Algunos investigadores <81,83> han interpretado las tendencias observadas de $\bar{\nu}_{CO}$ en términos de que la participación π es el factor dominante.

Del mismo modo, otros investigadores <85,86> han concluido que la interacción σ es la determinante.

Graham <87> ha considerado que ambos efectos σ y π son importantes y pueden ser separados usando las constantes de fuerza k_{CO} de Cotton-Kraihanzel

Una de las conclusiones más importantes de este trabajo es que el efecto inductivo (σ) afecta aproximadamente por igual a todos los carbonilos, mientras que el efecto mesomérico (π) afecta el doble a los carbonilos *trans* al ligante L que a los que se encuentran en posición *cis*.

La razón de esto es que, mientras que dos ligantes *cis* sólo comparten un orbital "d" del metal, dos ligantes en posición *trans* interactúan, de hecho con dos orbitales metálicos mutuamente perpendiculares (fig III-5).

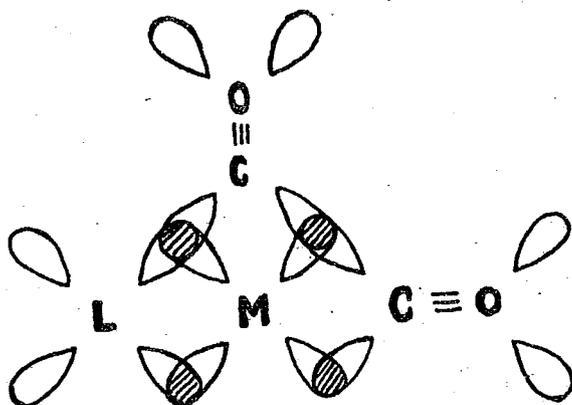


Fig. III-5

Esta proposición corresponde con la conocida *influencia trans* <88> observada en un gran número de compuestos de coordinación.

De cualquier modo, la importancia relativa de los efectos σ y π debe ser considerada, todavía, una cuestión abierta. La complejidad del problema es tal que una respuesta definitiva probablemente se encuentra aún a cierta distancia en el futuro.

Por otro lado, aunque en los primeros estudios prácticamente todo se intentaba racionalizar mediante los efectos electrónicos, más recientemente han aparecido un gran

número de investigaciones en las que se muestra que los efectos estéricos son, en general, tan importantes como los electrónicos, e inclusive, pueden ser dominantes en muchos casos.

En esta dirección, destaca el trabajo realizado por C.A. Tolman <89> en el que determina un par de parámetros, $\bar{\nu}$ y θ , como medida de los efectos electrónico y estérico de una gran cantidad de ligantes con fósforo.

El parámetro electrónico $\bar{\nu}$ es la frecuencia de carbonilo A_1 del $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ en CH_2Cl_2 , donde L son los diferentes ligantes con fósforo.

El parámetro estérico θ es el ángulo de cono exhibido por las diferentes fosfinas (fig. III-6).

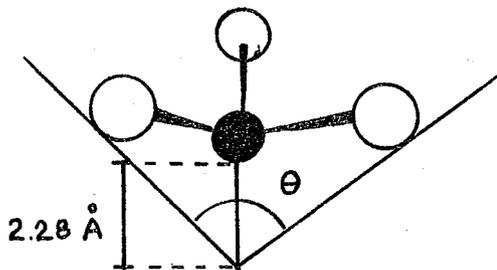


Fig. III-6

En la tabla III-2 aparecen los parámetros $\bar{\nu}$ y θ para las fosfinas utilizadas en este trabajo. Se incluyen también

los de PMe_3 , PEt_3 , PPh_3 con fines de comparación.

Tabla III-2

Fosfina	$\bar{\nu}$	θ
PEt_3	2061.7	132
PEt_2Ph	2063.7	136
PMe_3	2064.1	118
PMe_2Ph	2065.3	122
PEtPh_2	2066.7	140
PMePh_2	2067.0	136
PPh_3	2068.9	145

Tolman propone que estos parámetros se pueden usar para efectuar correlaciones con algún otro parámetro observable Z y así poder establecer la contribución relativa de los efectos electrónico y estérico a dicho parámetro en particular.

Un parámetro observable Z puede ser el logaritmo de una constante de velocidad, una frecuencia de alargamiento de IR, una constante de acoplamiento o un desplazamiento químico en RMN, etc.

Se considera entonces, que los valores de Z dependen de $\bar{\nu}$ y θ , es decir, $Z=Z(\bar{\nu}, \theta)$. Por tanto se puede realizar una gráfica en tres dimensiones donde Z sea la variable dependiente y los parámetros $\bar{\nu}$ y θ sean las variables

independientes.

El resultado de esa gráfica sería una superficie como la de la fig III-7

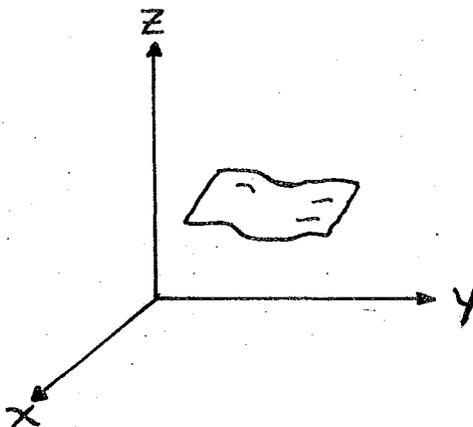


Fig. III-7

2.- Análisis. Efectos electrónico y estérico.

En este trabajo se escogió la frecuencia de alargamiento de CO de los compuestos *todo-trans*-[Os(SC₆F₅)₂(CO)₂(PR₃)₂] como parámetro Z.

En vez de hacer la gráfica de $Z = Z(\bar{v}, \theta)$ se realizó un análisis de regresión múltiple por el método de mínimos cuadrados, con el fin de obtener una ecuación del tipo:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2$$

de tal manera que los valores de $\bar{\nu}_{CO}$, para el sistema en cuestión, se puedan reproducir a partir de los parámetros electrónico y estérico de las fosfinas utilizadas.

En la Tabla III-3 se muestran los valores de $\bar{\nu}_{CO}$, $\bar{\nu}$ y θ para cada uno de los compuestos *trans*-Os(SC₆F₅)₂(CO)₂(PR₃)₂.

Tabla III-3

Fosfina	Comp #	$\bar{\nu}_{CO}$	$\bar{\nu}$	θ
PEt ₂ Ph	7	1979	2063.7	136
PMe ₂ Ph	6	1980	2065.3	122
PEtPh ₂	9	1988	2066.7	140
PMePh ₂	8	1986	2067.0	136

Los resultados de la regresión son:

$$\bar{\nu}_{CO} = 1.1926 \bar{\nu} + 0.2282 \theta - 510.7$$

R = 0.9563 coeficiente de correlación

R² = 0.9146 coeficiente de determinación

La ecuación obtenida representa la mejor superficie de ajuste sobre la superficie generada al graficar $\bar{\nu}_{CO}$ vs. $\bar{\nu}$, θ (fig. III-7).

El coeficiente de correlación R es un indicador de la

bondad del ajuste.

El coeficiente de determinación R^2 indica que la acción simultánea de los parámetros \bar{v} y θ reproduce los valores de \bar{v}_{c_0} observados en un 91.5%.

Para calcular la contribución relativa de cada parámetro no se pueden utilizar directamente los coeficientes de regresión a_1 y a_2 porque las variables \bar{v} y θ muestran distintas desviaciones <90>.

Para fines de comparación deben utilizarse los coeficientes estandarizados de regresión β_1 y β_2 los cuales se pueden calcular a partir de a_1 y a_2 mediante las siguientes ecuaciones:

$$\beta_1 = a_1 (S_1 / S_y) \quad \text{y} \quad \beta_2 = a_2 (S_2 / S_y)$$

donde S_1, S_2 y S_y son las desviaciones estándar de las variables X_1, X_2 e Y respectivamente.

Haciendo esta transformación obtenemos una nueva ecuación:

$$\bar{v}_{c_0} = \beta_1 * \bar{v} + \beta_2 * \theta$$

donde los coeficientes estandarizados son:

$$\beta_1 = 0.7969 \text{ y } \beta_2 = 0.4072$$

Estos coeficientes no nos permiten evaluar los valores de \bar{v}_{c_0} en las unidades de los valores originales puesto que son adimensionales, pero en cambio, son los indicados para comparar la influencia relativa de cada variable independiente sobre la dependiente.

Ahora se pueden calcular los porcentajes de carácter electrónico y estérico, según los define Tolman:

$$\% \text{ carácter iónico} = \beta_1 / (\beta_1 + \beta_2) * 100 = 66.18\%$$

$$\% \text{ carácter estérico} = \beta_2 / (\beta_1 + \beta_2) * 100 = 33.82\%$$

Es decir, que para este conjunto de fosfinas y en este sistema en particular, el factor más importante resulta ser el efecto electrónico, con una contribución del 66% ; mientras que el efecto estérico solamente contribuye con 34% .

Evidentemente, estos porcentajes deben interpretarse como un resultado promedio, donde no se pueden apreciar los porcentajes de carácter electrónico y estérico para cada fosfina.

Para ver el comportamiento de cada fosfina, en la fig. III-8 se compara la tendencia de \bar{v}_{CO} con la de los parámetros \bar{v} y θ .

Se observa que los valores de \bar{v}_{CO} para las dialquil-fosfinas siguen una tendencia más cercana a la del parámetro electrónico; mientras que para las diaril-fosfinas la tendencia de \bar{v}_{CO} es paralela a la del parámetro estérico.

En otras palabras, el factor estérico empieza a hacerse importante para las fosfinas con mayor número de sustituyentes fenilos.

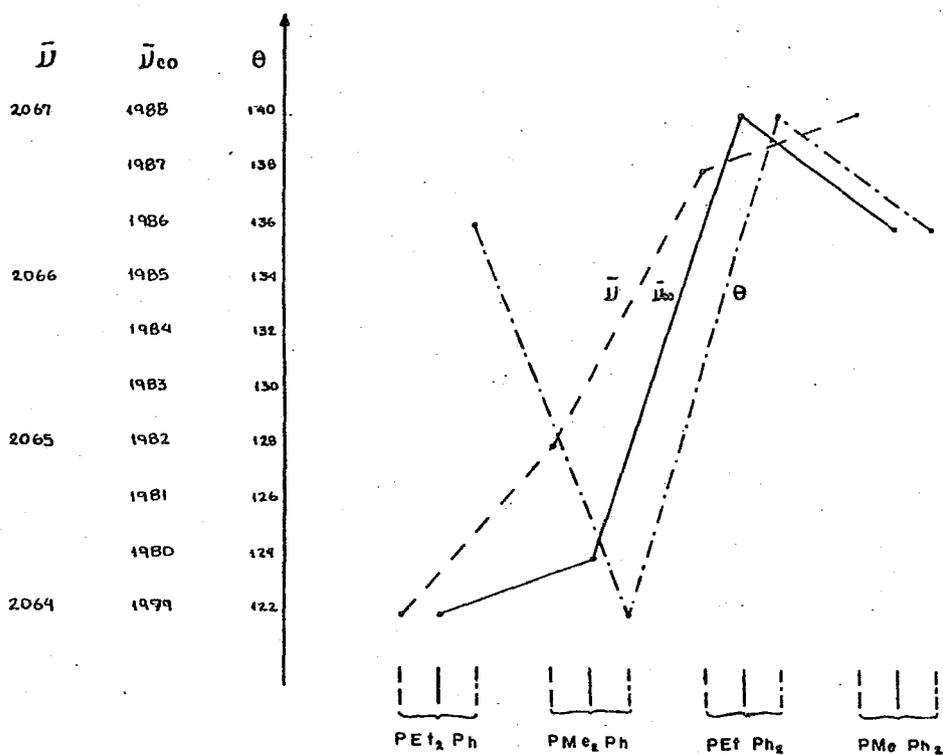


Fig. III-8

IV. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo son las siguientes:

1.- Se pudieron obtener, en disolución, sistemas de Os(III) del tipo $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PR}_3)_2]_2$ para las cuatro fosfinas utilizadas. Dichos compuestos poseen un número de coordinación insaturado y, por lo tanto, son catalizadores potenciales.

2.- Se sintetizó el compuesto $[\text{OsCl}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, el cual exhibe un comportamiento sumamente peculiar en la resonancia magnética nuclear.

3.- Se logró sintetizar y caracterizar la serie de compuestos *todo trans*- $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ con todas las fosfinas usadas.

4.- Se obtuvo la estructura de rayos X para el compuesto *todo trans*- $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$.

5.- Para los compuestos dicarbonílicos, se obtuvieron otros isómeros, aparte de los *todo-trans*, para cada fosfina. En particular, para el compuesto con PEt_2Ph se lograron tener los 5 isómeros geométricos posibles.

6.- Los valores de $\bar{\nu}_{\text{CO}}$, obtenidos para la serie *todo-trans* muestran una buena correlación con los parámetros electrónico y estérico ($\bar{\nu}$ y θ) de Tolman, a través de la siguiente ecuación de regresión:

$$\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1.1926 \bar{\nu} + 0.2282 \theta - 510.7$$

cuyo coeficiente de correlación múltiple es $R=0.9563$

7.- Se determinó que, para esta serie de compuestos, los factores electrónico y estérico influyeron un 66% y un 34% respectivamente sobre los valores de $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ observados.

8.- Para esa misma serie, la tendencia de $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ de las dialquil-fosfinas (PR_2Ph) es gobernada principalmente por el factor electrónico; mientras que para los valores de $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ de las diaril-fosfinas (PRPh_2) el factor estérico es el más importante.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se llevaron a cabo, utilizando la técnica Schlenk en líneas dobles vacío-nitrógeno y vacío- CO .

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

Las materias primas $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]$ se sintetizaron a partir de OsO_4 según la técnica reportada por Chatt y sus colaboradores <21>.

La sal de plomo, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, se obtuvo mediante la reacción de acetato de plomo con pentafluorotiofenol (HSC_6F_5), en disolución acuosa.

Los análisis de IR se realizaron en espectrofotómetro infrarrojo de rejilla Modelo 1330 Perkin Elmer en el Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado (DEPg) de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los análisis elementales se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la DEPg de la Facultad de Química de

la UNAM, en un aparato Perkin Elmer Modelo 24013 y en el Agricultural Research Council, Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton, Gran Bretaña.

Los análisis de RMN ^{31}P y RMN ^{19}F se realizaron en Gran Bretaña, en la unidad ya mencionada, en un espectrómetro Varian XL-100.

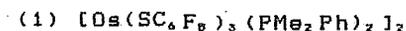
Los análisis de RMN ^1H se realizaron en Gran Bretaña y en los Departamentos de Química Analítica y Química Orgánica de la DEPg de la Facultad de Química de la UNAM en espectrómetros de RMN Modelo EM390 de Varian.

La estructura de rayos X, los momentos magnéticos (método de Evans) y el peso molecular (por osmometría) se determinaron, también, en la Universidad de Sussex.

Compuestos no carbonílicos de Os (III)

Los compuestos (1), (2), (3) y (4) se preparan de la siguiente manera:

Se disuelven 0.2 mmol de $[OsX_3(PR_3)_3]$ en 50 cm³ de THF y se agregan 0.36 mmol de $Pb(SC_6F_5)_2$. Después de 3 horas de agitación, a temperatura ambiente, se tiene una disolución morada y un precipitado blanco ($PbCl_2$). Se separan mediante filtración. La disolución morada se concentra y se deja cristalizar durante 12 horas. Aparece un polvo morado.



rendimiento: 78.87 %

p.f.: 189-199 °C

PM: 2085 (2128) g/mol

μ : 2.56 M.B.

AE: %C %H
 40.7(38.4) 2.8(2.1)

IR: bandas de fosfina y SC_6F_5

RMN δ (ppm)

¹H: 2.16 a 1.28 m
 7.77 a 6.92 m

³¹P: -35.29 a -42.43 m

¹⁹F: -130.24 a -130.42 m
 -162.28 a -162.80 m
 -164.80 a -165.40 m

(2) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]_2$

rendimiento: 76.73 %

p.f.: 137-144 °C

 μ : 2.31 M.B.

AE:	%C	%H
	39.8(40.8)	2.6(2.7)

IR: bandas de fosfina y SC_6F_5 RMN: δ (ppm) ^1H : a ^{31}P : -47 s ^{19}F : a

a.- patrón paramagnético de señales anchas

(3) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMePh}_2)_2]_2$

rendimiento: 64.92 %

p.f.: 195-200 °C

 μ : 2.23 M.B.

AE:	%C	%H
	43.8(44.5)	2.1(2.2)

IR: bandas de fosfina y SC_6F_5

(4) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8)_3(\text{PEtPh}_2)_2]_2$

rendimiento: 63.12 %

p.f.: 209-211 °C

μ : 2.47 M.B.

AE:	%C	%H
	46.1(45.4)	2.3(2.5)

IR: bandas de fosfina y SC_6F_8

(5) $[\text{OsCl}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Se hacen reaccionar 0.2g (0.2813 mmol) de $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y 0.27g (0.446 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en 50 cm^3 de THF. Se deja bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 12 horas. Se obtiene una disolución café y un precipitado blanco (PbCl_2). Se filtra y se concentra para aislar un polvo café.

rendimiento: 79.92 %

p.f.: 182-186 °C

AE:	%C	%H
	32.0(34.2)	2.9(2.9)

IR: bandas de fosfina y SC_6F_5
posible banda Os-Cl a 308 cm^{-1}

RMN δ (ppm)

^1H : 2.6 d
8.2 a 7.5 m

^{31}P : -26.37 d

^{19}F : -131.29 dd
-151.16 t
-162.28 m

Compuestos dicarbonílicos de Os(II)

- *Isómeros todo trans*

Los compuestos (6), (7), (8) y (9) se prepararon mediante el mismo procedimiento:

Se disuelven 0.2 mmol de $[\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3]$ y 0.36 mmol de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en 50 cm^3 de acetona. Se dejan reaccionar 3 horas. Se forma una disolución morada y un precipitado blanco (PbCl_2). Se filtra y a la disolución se le agrega amalgama de Zn y se pone a reaccionar en atmósfera de CO. Al cabo de 3 horas se obtiene una disolución amarillo canario. Se concentra y se enfría. Precipita un polvo amarillo.

(6) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

rendimiento: 43.12 %

p. f. : 140-145 °C

AE:	%C	%H
	39.4(39.1)	2.1(2.2)

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1980 \text{ cm}^{-1}$

RMN δ (ppm)

^1H	7.2-7.6 m
	2.0 t

(7) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph}_2)_2]$

rendimiento: 51.57 %

p.f.: 138-142 °C

AE:	%C	%H
	41.2(41.8)	3.0(3.1)

IR: $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1979 \text{ cm}^{-1}$ RMN δ (ppm)

^1H :	7.3-7.5 m
	2.45 n
	1.01 q

 ^{31}P : -22.0 s

^{19}F :	-131.86 dd
	-162.30 t
	-165.51 m

(8) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMePh}_2)_2]$

rendimiento: 39.34 %

p.f.: 144-148 °C

AE:	%C	%H
	45.1(46.0)	2.4(2.5)

IR: $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1986 \text{ cm}^{-1}$ RMN δ (ppm)

^1H :	7.3-7.8 m
	2.4 t

(9) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$

rendimiento: 49.44 %

p. f. : 130-135 °C

AE: %C %H
 46.8(47.0) 2.5(2.8)

IR: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1988 \text{ cm}^{-1}$
RMN δ (ppm)

^1H : 7.3-7.7 m
 2.7 m
 0.8 m

^{31}P : -16.2 s

^{19}F : -133.15 dd
 -165.18 t
 -168.36 m

- Otros isómeros dicarbonílicos

A continuación, solamente se harán notar las variantes respecto a la técnica empleada para obtener los isómeros *todo trans*. Para estos compuestos los rendimientos fueron menores a 25 %, excepto cuando se indique otra cosa.

(10) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

En este caso, la mezcla de reacción, .2 mmol de $[\text{OsCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y 0.36 mmol de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, en 50 cm³ de acetona se deja en agitación, a temperatura ambiente, durante 12 horas, al cabo de las cuáles se obtiene una disolución café y un precipitado blanco (PbCl_2). La carbonilación continúa del mismo modo, ya descrito para los compuestos anteriores. Precipita un polvo amarillo.

p. f.: 152-156 °C

AE:	%C	%H
	40.1(39.1)	2.1(2.2)

IR: $\nu_{\text{C=O}} = 2020\text{d}, 1980\text{m}, 1950\text{f}, 1900\text{d cm}^{-1}$

(11) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

La única diferencia es que la disolución amarilla, que se obtiene después de carbonilar, se concentra y se agrega MeOH. Precipita un polvo amarillo.

p.f.: 152-156 °C

AE:	%C	%H
	40.7(39.1)	2.3(2.2)

IR: $\nu_{\text{C-O}} = 1980\text{f}, 1950\text{m}, 1910\text{d cm}^{-1}$

(12) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$

Se disuelven 0.1747g (0.1994 mmol) de $[\text{OsBr}_2(\text{N}_2)(\text{PEt}_2\text{Ph})_3]$ y 0.0576g (0.1139 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en 50 cm³ de THF seco bajo atmósfera de N₂ y se dejan reaccionando en agitación y a temperatura ambiente, durante 3 horas, al cabo de las cuales se obtiene una disolución morada y un precipitado blanco (PbBr₂). Después de filtrar se lleva a sequedad y se agregan 5 cm³ de MeOH y 5 cm³ de éter. Precipita un polvo amarillo pálido de la disolución morada. Esta se carbonila mediante la misma técnica de los demás compuestos y la disolución amarilla que se obtiene, se lleva a sequedad y se agregan 2 cm³ de acetona y 2 cm³ de MeOH. Se aislan cristales amarillos.

Cristales amarillos*Polvo amarillo pálido

rendimiento: 40.13 %

AE:	%C	%H
	42.3(41.8)	3.1(3.1)

IR:	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$	= 2010,1945 cm^{-1}
	RMN	δ (ppm)

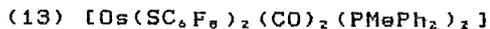
^1H :	7-7.3 m
	2.27 n
	0.86 q

^{31}P :	-23.9 s
-------------------	---------

^{19}F :	-136.60 dd
	-167.84 t
	-169.17 m

IR: $\bar{\nu}_{\text{N}_2}$ = 2090 cm^{-1}
--

*Estos mismos cristales después de cierto tiempo (1 mes) se transforman a un compuesto cuyo espectro de IR es idéntico al del isómero *todo trans*, compuesto (6).



La disolución amarilla, obtenida de la carbonilación, se concentra y precipitan unos cristales amarillos (A). A las aguas madres se les agrega éter, del cual precipita PbCl_2 . Se añade MeOH a la disolución y precipitan más cristales amarillos (B). La disolución se deja evaporar y queda un polvo blanco (C).

Cristales amarillos A y B

IR: idéntico al del compuesto (8): $\nu_{\text{C=O}} = 1986 \text{ cm}^{-1}$

Polvo blanco C (13)

p.f.: 219-221 °C

AE:	%C	%H
	45.2(46.0)	2.4(2.5)

IR: $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 2045, 1955 \text{ cm}^{-1}$

(14) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_9)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_3]_1$, isómero 2.

La disolución amarilla, obtenida de la carbonilación, se lleva a sequedad, se agrega MeOH y se filtra. Se separa un polvo amarillo.

AE:	%C	%H
	47.5(47.0)	2.8(2.8)

IR: $\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 2048, 1981 \text{ cm}^{-1}$

RMN δ (ppm)

^1H :	7.3-7.7 m
	1.8 m
	0.8 m

(15) y (16) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2(\text{CO})_2](\text{PEtPh}_2)_2$, isómeros 3 y 4

La mezcla de reacción original se mantiene en agitación y a temperatura ambiente, durante 12 horas, formándose una disolución café-morada. Esta se carbonila a la manera usual y la dison amarilla obtenida se filtra, se concentra y se agrega éter. Precipita un sólido blanco (15). Las aguas madres se concentran y se agrega MeOH. Precipita un sólido amarillo (16).

Polvo blanco (15)

AE:	%C	%H
	47.6(47.0)	2.9(2.8)
IR:	$\bar{\nu}_{\text{CO}} = 2046, 1972 \text{ cm}^{-1}$	

Polvo amarillo (16)

rendimiento: 30 %		
AE:	%C	%H
	46.9(47.0)	2.7(2.8)
IR:	$\bar{\nu}_{\text{CO}} = 2028, 1966 \text{ cm}^{-1}$	
RMN:	δ (ppm)	
^1H :	7.3-7.7	m
	2.8	m
	0.8	q

(17) $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_8)_2(\text{CO})_2(\text{PEtPh}_2)_2]$ isómero 5.

La mezcla de reacción se mantiene en agitación y a temperatura ambiente, durante 12 horas. Se obtiene una disolución café-morada que se hace reaccionar con CO y amalgama de Zn durante 3 horas. Se forma una disolución verdosa. Se filtra, se concentra y se agrega éter. Precipita un polvo amarillo.

p. f.: 154-156 °C

AE:	%C	%H
	47.2(47.0)	2.8(2.8)

IR: $\bar{\nu}_{\text{C-O}} = 1979 \text{ cm}^{-1}$

RMN δ (ppm)

^1H :	7.3-7.7 m
	2.8 n
	0.7 q

VI. - APENDICE

A C-F-Ru Interaction in a Complex: Preparation and X-Ray Structure of $[Ru(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$

Rosa María Catala,^a Diana Cruz-Garritz,^a Adrian Hills,^b David L. Hughes,^b Raymond L. Richards,^b Plinio Sosa,^a and Hugo Torróns^a

^a Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico DF, Mexico
^b A.R.F.C. Unit of Nitrogen Fixation, University of Sussex, Brighton BN1 9AQ, U.K.

Treatment of $[RuCl_2(PMe_2Ph)_4]$ with $Pb(SC_6F_5)_2$ in acetone gives $[Ru(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ whose X-ray structure shows a C-F-Ru interaction.

As part of our programme of investigation of sulphur ligands at metal sites,¹ we have examined the reactions of $[M(X)PR_3]ClM = Ru$ or Os, X = Cl or Br, $PR_3 = PMe_2Ph$, Ph_2PPh , $PMePh_2$, or Ph_3P , with thiodate reagents, in particular $[Pb(SC_6F_5)_2]$.

Treatment of $[MCl_2(PR_3)_4]$ with $[Pb(SC_6F_5)_2]$ in acetone at reflux gives a smooth reaction with precipitation of $PbCl_2$, and the compounds $[M(SC_6F_4(F-2))(PPh_2)_2]$ have been isolated in high yield as paramagnetic green ($M = Ru$) or purple ($M = Os$) crystals.

The crystal structure of one example of this series,

Crystal data $[Ru(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$, *Mr*, $C_{24}H_{22}F_{10}RuS_4$, $M = 974.7$, orthorhombic, space group *Pbca* (No. 61), $a = 18.110(4)$, $b = 15.16(3)$, $c = 22.85(8)$ Å, $V = 747.3$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.722$ g cm⁻³, $F(000) = 3694$, $\rho(Mo-K\alpha) = 7.6$ cm⁻¹, $\lambda(Mo-K\alpha) = 0.71069$ Å. The crystals are small, very dark green, square prisms. One, ca. $0.10 \times 0.22 \times 0.36$ mm was mounted on a glass fibre and, suspected of being slightly anisometric, was coated in epoxy resin. After photographic examination, accurate cell dimensions were refined from the goniometer settings of 25 reflections having $I \geq 10^4$ on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer (using monochromated Mo-K α radiation). Diffraction intensities were recorded to $2\theta = 27^\circ$, beyond which there were few observable reflections. Corrections were made for Lorentz and polarisation effects, and to ensure no negative intensities, no deterioration or absorption corrections were considered necessary. 3475 unique reflections were entered into the SHELEX program system for structure determination by the heavy atom methods and refinement by large-block matrix least-squares methods. At convergence, $R = 0.081$, $R_w = 0.054$ for 2684 reflections (with $I > \sigma_I$) weighted $w = \sigma_I^{-2}$; (for the 1807 reflections with $I > 2\sigma_I$, $R = 0.034$, $R_w = 0.036$). Hydrogen atoms were included in idealised positions (the methyl group H atoms in staggered arrangements) and their parameters were set to ride on those of their bonded C atoms. Scattering factors for neutral atoms were used. Computer programs as listed in reference 9, were adapted for, and run on, a VAX-11/750 machine at G.C.R.L., Littlehampton. Atomic co-ordinates, bond lengths and angles, and thermal parameters have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre. See Notice to Authors, Issue No. 1.

$[Ru(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$ ($\mu_{eff} = 1.9$ μ_B ; e.s.r. rhombic signal, g values ca. 2.13, 2.09, and 2.00 in frozen CH_2Cl_2) has been determined as shown in Figure 1, which includes selected bond distances and angles. The important feature of this structure is the interaction of a 2-fluorine of one SC_6F_5 ligand with the metal to create an S-F chelate ligand,

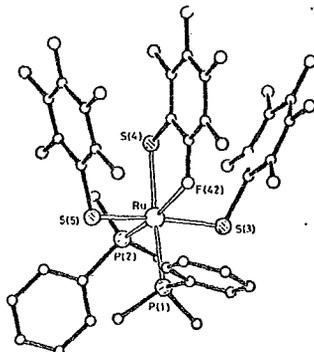


Figure 1. Structure of $[Ru(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PMe_2Ph)_2]$. Principal bond dimensions (Å) and \angle : Ru-F(42) 2.489(6), Ru-S(3) 2.321(3), Ru-S(4) 2.419(3), Ru-S(5) 2.323(3), Ru-P(1) 2.364(3), Ru-P(2) 2.269(3), C(14)-F(42) 1.349(14), S(4)-Ru-F(42) 76.4(2), S(3)-Ru-F(42) 85.0(1), S(5)-Ru-F(42) 87.0(1), S(4)-Ru-P(2) 94.1(1), P(1)-Ru-F(42) 95.1(2), P(2)-Ru-P(1) 94.4(1).

thus achieving six co-ordination in an approximately octahedral arrangement. The Ru-F distance of 2.489(6) Å [cf. calc. 2.7 Å for F (van der Waals' radius) + Ru (atomic radius)]² implies a moderate bond strength for the interaction, which is to our knowledge the first characterised example of a fluorine attached to carbon interacting with a metal (an 'agostic' C-F).³ Two Ir-N-C (X = Br or I) interactions have been structurally characterised.⁴

A further feature of this structure is that the C-F₂ groups of S(1) and S(5) are colinear about the S-F-S vector, they are thus aligned with the central chelating ligand to form, as close as possible, a stacked pattern.

Ruthenium-H-C interactions are known in complexes, for example the compound $[RuCl_2(PPh_3)_4]$ complexed octahedral co-ordination at the metal by interaction of a 2-hydrogen of a phenyl group.⁵ Treatment of this complex with $[Pb(SC_6F_5)_2]$ gives $[Ru(SC_6F_4(F-2))(PPh_3)_2]$ which has two such C-H-Ru interactions giving octahedral co-ordination (X-ray structure).⁶

We find that the compounds $[M(SC_6F_4(F-2))(SC_6F_5)_2(PR_3)_2]$ have a potentially rich chemistry. For example, they react with CO to give adducts and in the presence of zinc these are reduced to give *trans*- $[M(SC_6F_4(F-2))(CO)_2(PR_3)_2]$. These and other products of reactions with small molecules will be described in detail at a later date.

We are grateful to CONACYT (Mexico) for financial support.

Received, 13th October 1986; Com. 1450

References

- 1 D. Cruz-Garritz, J. Leal, R. L. Richards, and H. Torróns, *Transition Met. Chem.*, 1983, **8**, 127; D. P. Cox, C. E. Scharmer, and R. L. Richards, *Inorganica Chim. Acta*, 1985, **5**, 369 and references therein.
- 2 L. Pauling, 'The Nature of the Chemical Bond', Cornell University Press, Ithaca, 3rd edn., 1960.
- 3 M. Brookhart and M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **250**, 395.
- 4 M. J. Burk, R. H. Crabtree, and E. M. Hirst, *Org. metal. Chem.*, 1984, **4**, 538.
- 5 S. J. Lo Placa and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 176.
- 6 A. Hills and D. L. Hughes, unpublished.
- 7 G. M. Sheldrick, SHELEX-76 Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1976.
- 8 'International Tables for X-ray Crystallography', Kynoch Press, Birmingham, 1974, vol. 4, pp. 99 and 134.
- 9 S. N. Anderson, D. I. Hughes, and R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 245.

VII. - BIBLIOGRAFIA

- 1.- Booth,G.,
Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., 6, 1 (1964)
- 2.- McAuliffe,C.A. and Levason,W.,
Studies in Inorg. Chem., 1, 1 (1979)
- 3.- Carbridge,D.E.C.,
Studies in Inorg. Chem. 2, 1 (1980)
- 4.- Dwyer,F.P., Nyholm,R.S. and Tyson,B.T
J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales, 81, 272 (1947)
- 5.- Vaska,L.,
Z. Naturforsch., 15b, 56 (1960)
- 6.- Vaska,L. and Sloane.E.M.,
J. Am. Chem. Soc., 1263 (1960)
- 7.- Chatt,J. and Shaw,B.L.,
Chem. and Ind., 931 (1960)
- 8.- Chatt,J. and Shaw,B.L.,
Chem. and Ind., 290 (1961)
- 9.- Vaska,L. and Diluzio,J.W.,
J. Am. Chem. Soc., 1262 (1961)
- 10.- Vaska,L.,
Chem. and Ind., 1402 (1961)
- 11.- Vaska,L.,
J. Am. Chem. Soc., 1943 (1964)

- 12.- Orioli, P.L., and Vaska, L.
Proc. Chem. Soc., 333 (1962)
- 13.- Chatt, J. and Hayter, R.G.,
J. Chem. Soc., 896 (1961)
- 14.- Collman, J.P. and Roper, W.R.,
J. Am. Chem. Soc., 3504 (1966)
- 15.- L'Eplattenier, F. and Calderazzo, F.,
Inorg. Chem., 1220 (1967)
- 16.- Chatt, J., Leigh, G.H., Mingos D.M.P.
and Rosemary J. Paske.,
J. Chem. Soc., 2636 (1968)
- 17.- L'Eplattenier, F. and Calderazzo, F.,
Inorg. Chem., 1290 (1968)
- 18.- Chatt, J., Leigh, G.H. and Richards R.L.,
J. Chem. Soc. (A), 2243 (1970)
- 19.- Douglas, P.G. and Shaw, B.L.,
J. Chem. Soc. (A), 334 (1970)
- 20.- Chatt, J., Melville D.P. and Richards R.L.,
J. Chem. Soc. (A), 895 (1971)
- 21.- Chatt, J., Melville D.P. and Richards R.L.,
J. Chem. Soc. (A), 1169 (1971)
- 22.- Comprehensive Organometallic Chemistry, 4, 938 y ss.
- 23.- Litvin, E.F., Freidlin, L.Kh. and Karimov, K.G.
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1853 (1972)
[Chem. Abstr. 77, 151382 (1972)]

- 24.- Litvin,E.F., Freidlin,L.Kh. andKarimov,K.G.
Neftekhimiya 12, 318 (1972)
[Chem. Abstr. 77, 100613 (1972)]

- 25.- Nishimura,S., Ichino,T., Akimoto,A.,
Tsuneda,K. and Mori H.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 2852 (1975).
[tomado de la ref. 22]

- 26.- Freidlin,L.Kh., Litvin,E.F. andKarimov,K.G.
Zh. Obshch. Khim. 44, 2531 (1974)
[Chem. Abstr. 82, 124674 (1975)]

- 27.- Takagi,Y., Teratani,S.,Takahashi,S. and Tanaka,K.,
J. Mol. Catal. 2, 321 (1977)
[tomado de la ref. 22]

- 28.- Kolomnikov,I.S.,Iobeeva,T.S. and Vol'pin,M.E.
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 2339 (1972)
[Chem. Abstr. 78, 83768 (1973)]

- 29.- Blum,J. and Pickholtz,Y.,
Isr. J. Chem., 723 (1969).

- 30.- Lyons,J.E.,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 562 (1971).

- 31.- Blum,J and Becker,Y.,
J. Chem. Soc. Perkin Trans., 982 (1972).

- 32.- Descontes,G. and Sabadie,J.,
J. Bull. Soc. Chim. Fr. (3-4 Pt2) 153-57 (1978).

- 33.- Descontes,G. and Sabadie,J.,
J. Bull. Soc. Chim. Fr. (3-4 Pt2) 158-62 (1978).

- 34.- Sharples,K.B., Akashi,K. and Oshima K.,
Tetrahedron Letters, 2503 (1976).

- 35.- Hoel, and Hawthorne, M.F.
J. Am. Chem. Soc., 14, 4676 (1974).
- 36.- Litvin E.F., Isalguyants, G.V., Greish, A.A.,
Karimov, K.G. and Friedlin, L.Kh.
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 622 (1974).
[Chem. Abstr. 81, 90817 (1974)]
- 37.- Strohmeier, W. and Bukow, G.,
J. Organomet. Chem. 110, C17 (1976)
- 38.- Kruse, W.M. and Wright, L.W.,
Carbohydr. Res., 293 (1978).
[Tomado de la ref. 22]
- 39.- James, B.R., and Wang, D.K.W.,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 550 (1977).
- 40.- Singer, H., Halemer, E., Dehmicken, U.
and Dixneuf, P.,
J. Organomet. Chem. 178, C13 (1979)
- 41.- Fahey, D.R.,
J. Org. Chem., 1 (1973).
- 42.- Fahey, D.R.,
J. Org. Chem., 80 (1973).
- 43.- Fahey, D.R.,
J. Org. Chem., 3343 (1973)
- 44.- Pittman, G.U.,
Catalysis Homogeneous and Heterogeneous, 398-402.
Elsevier (1975).
- 45.- James, B.R., Markham, L.D., Hui, B.C. and Rempel, G.L.,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2247 (1973).
- 46.- Bell, B., Chatt, J., Leigh, G.J.,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 997 (1973).

- 47.- Sánchez Delgado, R.A., Valencia, N., Márquez-Silva R., Andriollo, A. and Medina, M. Inorg. Chem., 1106 (1986)
- 48.- Chatt, J., Leigh, G.H. and Mingos D.M.P. J. Chem. Soc., 1674 (1969)
- 49.- Catalá, R.M., Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D.L., Richards, R.L., Sosa, P. and Torrens, H. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 261 (1987)
- 50.- Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada. Oaxaca, Oax. 1986 Rev. Soc. Quim. Mex., vol 30, 5, 226, resumen 9 (1986)
- 51.- Chatt, J., Leigh, G.H., Mingos D.M.P., Randall E.W., and Shaw, B.L. Chem. Comm. 419 (1968)
- 52.- Huheey, J.E., Química Inorgánica. Harla, México. (1981).
- 53.- Abel, E.W., Quart. Rev., 17, 133 (1963)
- 54.- Abel, E.W. and Stone, F.G.A., Quart. Rev., 23, 325 (1969); 24, 298 (1970)
- 55.- Cotton, F.A., Prog. Inor. Chem., 21, 1 (1976)
- 56.- Purcell, K.F. and Kotz, J.C., Química Inorgánica, pp 1117-1125. Reverté, España. (1979)
- 57.- Darensbourg, M.Y. and Darensbourg, D.J., J. Chem. Educ., 33 (1970)

- 58.- Bradford, C.W., Van Bronswijk, W., Clark, R.J.H.
and Nyholm, R.S.
J. Chem. Soc., 2889 (1970)
- 59.- Jenkins, J.M. and Shaw, B.L.,
Proc. Chem. Soc., 279 (1963)
- 60.- Musher, J.I. and Corey, E.J.,
Tetrahedron, 18, 791 (1962)
- 61.- Jenkins, J.M. and Shaw, B.L.,
J. Chem. Soc., 6789 (1965)
- 62.- Jenkins, J.M. and Shaw, B.L.,
J. Chem. Soc. (A), 770 (1966)
- 63.- Jenkins, J.M. and Shaw, B.L.,
J. Chem. Soc. (A), 1407 (1966)
- 64.- Jenkins, J.M., Lupin, M.S. and Shaw, B.L.,
J. Chem. Soc. (A), 1787 (1966)
- 65.- Moss, J.R. and Shaw, B.L.,
J. Chem. Soc. (A), 1793 (1966)
- 66.- Brookes, P.R. and Shaw, B.L.
J. Chem. Soc. (A), 1079 (1967)
- 67.- Shaw, B.L. and Smithies A.C.,
J. Chem. Soc. (A), 2784 (1968)
- 68.- Douglas, P.G. and Shaw, B.L.
J. Chem. Soc. (A), 1491 (1969)
- 69.- Douglas, P.G. and Shaw, B.L.
J. Chem. Soc. (A), 334 (1970)
- 70.- Verkade, J.G., Mccarley R.E.,
Hendricker D.G. and King R.W.

- Inorg. Chem., 228 (1965)
- 71.- Harris, R.K.,
Inorg. Chem., 701 (1966)
- 72.- Stancliff, W.E. and Hendricker, D.G.,
Inorg. Chem., 1242 (1968)
- 73.- Dewhirst, K.C., Keim W and Reilly C.A.
Inorg. Chem., 546 (1968)
- 74.- Lynden-Bell, R.M., Mather G.G. and Pidcock A.
J. Chem. Soc. Dalton, 715 (1973)
y ref. internas
- 75.- Cruz-Garritz, D.,
Tesis Doctoral, Fac. de Química, UNAM, 1985
- 76.- Cruz-Garritz, D., Hills, A., Hughes, D.L.,
Richards, R.L., Sosa, P. and Torrens, H.
enviado a publicación
- 77.- Cruz-Garritz, D., Leal, J., Richards, R.L.
and Torrens, H.
Trans. Metal. Chem. 9, 127 (1983).
- 78.- Brewer, L. and Brackett, E.,
Chem Rev., 425 (1961);
Brewer, L., Somayajulu, G.R. and Brackett, E.,
Chem Rev., 111 (1963)
- 79.- Haines, L.M., and Stiddard, H.B.,
Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 53 (1969)
- 80.- Dobson, G.R., Stolz I.W. and Sheline R.K.,
Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1 (1966)
- 81.- Cotton, F.A. and Kraihanzel, C.S.,
J. Am. Chem. Soc., 4432 (1962)

- 82.- Meriwether, L.S. and Fiene, M.L.,
J. Am. Chem. Soc., 4200 (1959)
- 83.- Horrocks, W.D. and Taylor, R.C.,
Inorg. Chem., 723 (1964)
- 84.- Hales, L.A.W. and Irving, R.J.,
J. Chem. Soc. (A), 1932 (1967)
- 85.- Bigorgne, J.,
J. Organometal. Chem., 68 (1964)
- 86.- Angelici, R.J. and Malone, M.D.,
Inorg. Chem., 1761 (1967)
- 87.- Graham, W.A.G.,
Inorg. Chem., 315 (1968)
- 88.- Appleton, T.G.,
Coord. Chem. Rev., 335 (1973)
- 89.- Tolman, C.A.,
Chem. Rev., 313 (1977)
- 90.- Nie, N.H., Hull, C.H., Jenkins, J.G., Steinbrenner, K.
and Bent, B.H.
"Statistical Package for the Social Sciences",
2nd Ed., McGraw-Hill, cap. 20 (1975)