

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
Division de Estudios de Posgrado

SINTESIS DE MOLECULAS MODELO PARA LA FIJACION DE NITROGENO

T E S I S
Que para obtener el
grado de:
DOCTOR EN QUIMICA
(QUIMICA INORGANICA)
P r e s e n t a:
Diana Cruz Valverde

Mexico, D.F.

1986

TESIS CON
FALLA EN ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Indice

| | |
|--------------------------------------------------|-----|
| Prefacio | 1 |
| Introduccion | 3 |
| Capitulo I LA QUIMICA Y LA FIJACION DE NITROGENO | 7 |
| I.1 La quimica de la fijacion de nitrogeno | 8 |
| I.2 La molecula de dinitrogeno | 21 |
| I.2.1 Estructura electronica | 21 |
| I.2.2 Propiedades fisicas relevantes | 25 |
| I.2.3 Reactividad quimica | 30 |
| I.3 El dinitrogeno como ligante | 34 |
| I.3.1 Generalidades | 34 |
| I.3.2 Preparacion de complejos | 41 |
| I.3.3 Compuestos con azufre | 49 |
| Capitulo II RESULTADOS Y DISCUSION | 55 |
| II.1 Sintesis y caracterizacion | 56 |
| Espectro IR | 58 |
| Resonancia magnetica nuclear de fosforo | 61 |
| Resonancia magnetica nuclear de proton | 70 |
| Resonancia magnetica nuclear de fluor | 80 |
| Estructura de rayos X | 85 |
| II.2 Reacciones de desplazamiento | 96 |
| II.2.1 Compuestos mononucleares | 97 |
| II.2.2 Compuestos binucleares | 108 |
| Capitulo III CONCLUSIONES | 117 |
| Capitulo IV PARTE EXPERIMENTAL | 123 |
| Capitulo V BIBLIOGRAFIA | 133 |

PREFACTO

El pensamiento científico ofrece una forma distinta de explicar el mundo. Es parte de la vida cotidiana de los que nos dedicamos a la investigación, y estamos aprendiendo a vivir con él. Aprendiendo a conocer nuestro mundo y a estimar lo que nos rodea.

La investigación en química y la docencia son parte misma de mi esencia profesional. He adquirido, a lo largo de varios años, muchas más satisfacciones que frustraciones en compañía de mis colegas y alumnos. He aprendido que formar y colaborar en grupo ofrece las mejores perspectivas de desarrollo en el ámbito profesional, individual y emocional.

Ahora que reflexiono en lo que significa el presente trabajo, me doy cuenta que es algo más que mi

tesis. Puedo percatarme, en estos momentos, que lo que empezó como un proyecto de doctorado se abrió hacia diferentes rumbos generando trabajo para varios de mis colegas alumnos. A ellos debo agradecer la confianza y el respeto que siempre me muestran. Se que comparten conmigo, día a día, muchas horas de discusión, sorpresas, desilusiones y fascinación. Sé, también, que están aprendiendo, que estamos aprendiendo, a conformar nuestro futuro.

Dejo constancia de mi agradecimiento, respeto y cariño a dos colegas y compañeros de laboratorio y de la vida, a Hugo y Jose Antonio por los ideales, proyectos, ilusiones y compromisos compartidos.

Dejo patente mi profunda consternación al perder al mejor amigo de mi vida -Cesar-, que siempre, en una actitud de critica supo ubicarme en la toma de decisiones importantes.

Por otro lado, no puedo dejar de reconocer el apoyo que recibí de las autoridades de la Facultad de Química así como del CONACyT y del Jefe de la División de Estudios de Posgrado -Andoni- que, afortunadamente, también forma parte de mi vida.

INTRODUCCIÓN

El objetivo principal del presente trabajo, fue el de investigar las rutas de reacción para la obtención de compuestos con osmio, dinitrógeno y ligantes donadores por azufre.

No hace más de 23 años que se sintetizó, por primera vez, un compuesto con dinitrógeno unido a un metal de transición. Aunque el descubrimiento resultó ser azaroso, a partir de ese momento, se empezó desarrollar un área de investigación muy importante, que hoy cubre a varias disciplinas científicas.

Los estudiosos de la química pretenden comprender,

desde el punto de vista molecular, el mecanismo por el cual el nitrógeno atmosférico (mejor llamado dinitrógeno) puede ser asimilado por algunas plantas por medio de la enzima nitrogenasa.

Hoy, se conoce la composición del centro activo de la enzima y se sabe que para que sea activa requiere de la presencia de dos metales de transición; Molibdeno e Hierro --ambos rodeados de grupos moleculares que contienen átomos de azufre--. Sin embargo, como se describe en el capítulo I, los esfuerzos de la química sintética por estabilizar compuestos modelo de la nitrogenasa con estas características ha tenido un éxito limitado.

En los capítulos II y III se detallan los pasos seguidos para alcanzar los objetivos y conclusiones de la presente tesis, que pudieran resumirse en:

- a) Síntesis y caracterización de compuestos de dinitrógeno con osmio y tioles.
- b) Influencia de los ligantes en la estabilización del enlace metal-dinitrógeno.
- c) Síntesis y caracterización de sistemas de osmio,

tioles y fosfinas terciarias con posible capacidad de fijar nitrógeno.

Como todo proyecto de investigación, este ha generado una variedad de nuevos proyectos, en íntima relación con él, cuyos resultados han sido tema de cuatro tesis de licenciatura 2003-2004, tres tesis de maestría en proceso, presentaciones en congresos, publicaciones y, en resumen, la constitución de un grupo de investigación con esta especialidad.

ABSTRACT

The main goal of this work was the research of synthetic pathways for obtaining Osmium compounds with nitrogen and sulphur donor ligands.

The role of chemistry in the study of nitrogen fixation process is the understanding, from a molecular point of view, the mechanism by which atmospheric nitrogen can be assimilated by some plants with the help of nitrogenase enzyme of some

microorganisms.

The active center of the enzyme requires two transition metals; Molybdenum and Iron, surrounded by molecular sulphured groups. As it is described in Chapter II, the efforts of synthetic chemistry for stabilizing nitrogenase model compounds have reached a limited success.

Chapters III and IV present the steps followed to get the objective and conclusions of this thesis, which can be resumed as follows:

a) Synthesis and characterization of dinitrogen compounds with osmium and thiolates.

b) Ligand influence on metal-dinitrogen bond stabilization.

c) Synthesis and characterization of osmium, thiolates and tertiary phosphines systems with nitrogen fixation potential capability.

CAPITULO I
LA QUIMICA Y LA FIJACION
DE NITROGENO

I. 1. La química de la fijación de nitrógeno.

Desde hace alrededor de 20 años los estudios sobre la fijación de nitrógeno han cobrado un enorme interés en el ámbito científico. Esto surgió a raíz del aislamiento, en 1960, de la enzima activa, la nitrogenasa, a partir de bacterias fijadoras de nitrógeno, y de sus repercusiones potenciales en una alta producción agrícola, absolutamente dependiente de una fuente adecuada de fertilizantes nitrogenados.

Hoy se sabe que la responsable del proceso de la fijación de nitrógeno, la nitrogenasa, es una metaloproteína, constituida por dos subunidades protéicas una de las cuales ha sido obtenida en forma

cristalina¹.

Las propiedades más sobresalientes de la enzima se resumen en la tabla 1.

| Nombre de la unidad proteica. | Fe-Mo-proteína Molibdoferredoxina Componente I | Fe-proteína Azoferrredoxina Componente II |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Número de sub-unidades y características. | cuatro idénticas (dos a dos) | dos idénticas entre sí |
| Número de átomos de Fe. | de 20 a 30 | aprox. 4 |
| Número de átomos de S. | de 20 a 30 | 4 |
| Número de átomos de Mo. | siempre 2 | carece |
| Peso molecular. | aprox. 220,000 | aprox. 60,000 |
| Vida media en el aire (minutos). | aprox. 10 | aprox. 5 |

Tabla 1. Algunas propiedades de los componentes de la nitrogenasa (la composición varía de un micro-organismo a otro, estos son datos promedio).

La proteína Fe-Mo es tetrámerica del tipo $\alpha_2\beta_2$, o sea que contiene 4 subunidades de dos

tipos diferentes. Existen otros metales asociados con la proteína Fe-Mo como son Mn, Cu, Ca y Zn para los cuales no se conoce alguna función ni en la estructura ni en la actividad de la nitrogenasa².

El componente II es una proteína del tipo α_2 que comprende dos subunidades idénticas. Contiene 4Fe y 4S en un solo agrupamiento. Esta proteína transfiere electrones *in vitro* ya sea desde un donador biológico o químico hacia la proteína Fe-Mo.

A pesar de que tal enzima ha sido aislada y estudiada, no se ha logrado comprender el funcionamiento completo de la misma.

La nitrogenasa posee propiedades poco usuales, algunas de las cuales se enumeran a continuación.

- a) Consiste de dos proteínas.
- b) Se destruye en presencia de O_2 .
- c) Contiene dos metales de transición en el centro activo.
- d) Necesita iones Mg^{2+} para ser

activa.

e) Convierte $ATP \rightarrow ADP$.

f) Se inhibe en presencia de ADP.

g) Reduce N_2 y algunas otras moléculas con triple enlace, (C_2H_2 , CO , HCH , CH_3CN , N_2O , etcetera).

h) Reduce $H^+ \rightarrow H_2$.

De estas propiedades surgen una serie de preguntas que deben ser respondidas: ¿Cómo y en qué proporción actúan las dos proteínas? ¿Por qué y en dónde reacciona el ATP? ¿En dónde se enlaza el N_2 y otras moléculas? ¿Por qué existen dos átomos metálicos en ella? ¿Por qué al parecer no existen intermediarios en el proceso de reducción de N_2 ?

Desde el punto de vista de la bioquímica pueden encontrarse algunas respuestas. Así por ejemplo:

La unión del complejo ATP-Mg, provoca un cambio conformacional en la proteína férrica y si bien es difícil afirmar cuántos sitios de unión hay para el

complejo ATP-Mg, las evidencias indican que son posiblemente de 3 a 5². También existe un sitio de unión para el complejo ADP-Mg que es inhibidor de la nitrogenasa, aunque las evidencias provenientes de los estudios cinéticos de la enzima en estado estacionario indican dos sitios de unión para el ADP-Mg.

Dentro de las evidencias que se tienen para el cambio conformacional se cuentan:

a) El ¹⁴C-ATP se une a la proteína en presencia de Mg²⁺.

b) El ATP incrementa la sensibilidad al oxígeno, a los reactivos de grupos sulfhidrilos y a los agentes quelatantes.

Quando la nitrogenasa se encuentra *in vitro* es rápidamente inhibida por el oxígeno y esta propiedad es común en la enzima de todos los microorganismos estudiados.

¿Cómo es entonces que los microorganismos fijadores de nitrógeno pueden hacerlo en un planeta cubierto por 20% de oxígeno, cuando la enzima

responsable es inhibida irreversiblemente en presencia de este gas?. ¿En qué componente de la nitrogenasa reside la sensibilidad al O_2 ? Hasta ahora se sabe que la sensibilidad de la nitrogenasa al oxígeno se encuentra en sus dos componentes, si bien la Fe-proteína es más sensible que la Fe-Mo proteína, es probable que la inactividad resulte de la interacción del oxígeno con el estado reducido de las proteínas. Sin embargo, la inhibición de la fijación de nitrógeno *in vivo* por el oxígeno puede ser reversible y los organismos que fijan nitrógeno han desarrollado una serie de medidas tendientes a proteger a su nitrogenasa del oxígeno. Entre estas medidas se pueden citar:

- a) Medio anaeróbico
- b) Barreras físicas o bioquímicas (cápsulas de limo, células especializadas, nódulos).
- c) Eliminación metabólica del oxígeno.
- d) Protección conformacional, (produce un cambio conformacional en la enzima en presencia de O_2 y se torna inactiva).

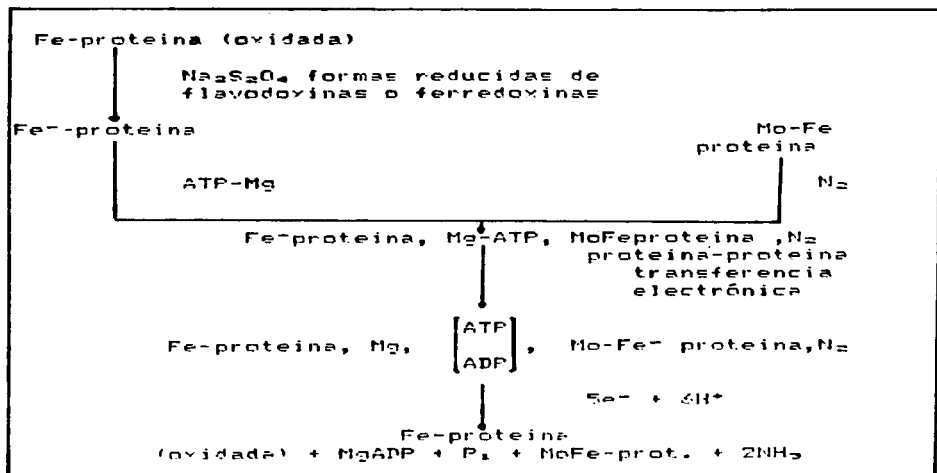
Se cree que es esencial la formación de un complejo entre las dos proteínas. Presumiblemente en el componente Fe-Mo se fija la molécula de N_2 y el componente Fe-proteína es responsable de la transferencia electrónica ?.

Hasta el momento sólo se ha podido proponer una secuencia para el proceso que se efectúa dentro de la nitrogenasa al reducir al nitrógeno:

1. Transferencia de electrones, desde la ferredoxina reducida al componente II del complejo enzimático. Las ferredoxinas poseen potenciales de oxido-reducción notablemente bajos y sirven como donadores de electrones en fotosíntesis, fijación de nitrógeno y algunos otros fenómenos biológicos.
2. Unión de ATP-Mg al componente II, provocando un cambio en el potencial redox (de -0.29 a $-0.40V$)?.
3. Transferencia de electrones al componente Fe-Mo.
4. Reducción de N_2 a $2NH_3$.

La secuencia anterior se deduce, básicamente, de los resultados obtenidos al estudiar la enzima mediante espectroscopía de resonancia espín-electrónica (REE) y espectroscopía Mossbauer². Estos estudios indican que, al menos la mitad de los átomos de Fe y S están asociados en cúmulos^{3,4}. El hierro en la proteína más pequeña ha sido asociado a un cúmulo único, Fe₄S₄, pero la proteína mayor parece contener varios cúmulos con alta proporción del tipo Fe₄S₄. Sin embargo, la información que se dispone, no brinda evidencia de los arreglos Fe₄S₄ o Fe₂S₂ en el cofactor⁵.

Los estudios basados en REE, Mossbauer, flujo retenido y UV forman la base para la sugerencia del siguiente esquema para la nitrogenasa:



Esquema 1. Modelo del mecanismo de la nitrógenasa

Por otro lado es común considerar que el sitio de fijación de nitrógeno se localiza en la molibdo proteína, lo cual se encuentra apoyado, en cierto modo, en resultados obtenidos a partir de estudios de resonancia paramagnética electrónica²⁷. La molibdo proteína presenta una absorción clara e inconfundible que se altera ligeramente por un sustrato como el acetileno. Por ejemplo, el espectro de la hierro proteína, en

presencia de Mg^{+2} y ATP, experimenta cambios importantes en relación al espectro obtenido en ausencia de estas especies. Estas variaciones se han interpretado en términos de una mayor reactividad química: la hierroproteína se transforma en un agente reductor más fuerte, capaz de producir la forma más reducida de la molibdo proteína.

La conjunción de esta información sugiere que la molibdo proteína, posiblemente a través de los átomos de molibdeno, está incluida en la captación y reducción de sustratos como el dinitrógeno, mientras que la hierroproteína reacciona con ATP produciendo, a su vez, la formación reducida de su proteína complementaria.

Shah y Brill¹⁰ en 1977 aislaron de la nitrogenasa un cofactor. A pesar de que estos autores informaron que este cofactor, conocido como FeMoCo, contenía hierro, molibdeno y azufre en relaciones atómicas (8)Fe:(1)Mo:(6)S, este resultado sigue en proceso de verificación¹⁰. En la actualidad se acepta un intervalo de relación (6-8)Fe:(1)Mo:(4-6)S. El cofactor es muy sensible al oxígeno e inestable en medio acuoso. Esto último sugiere que la

molibdo proteína, estable en medio acuoso, es responsable de mantener un medio aprótico en el sitio del FeMoCo dentro de la enzima¹¹. Se supone que el cofactor posee una estructura iónica, a partir de estudios con resinas de intercambio iónico¹¹. La posibilidad de que en FeMoCo existan compuestos orgánicos ha sido, prácticamente, descartada dado que no se han detectado en el aminoácidos, azúcares, etcétera¹¹. Los tiomolibdatos representan, hasta ahora, algunas de las especies viables para la composición básica alrededor del molibdeno en FeMoCo ¹².

Los átomos de hierro en la molibdo proteína se encuentran distribuidos en cuatro entornos espectroscópicamente diferentes, siendo uno de estos el centro del FeMoCo ¹². Por PEE se puede determinar que cada molibdeno posee un espín desapareado, lo que sugiere que cada molibdo proteína contiene ya sea dos centros FeMoCo , en cada uno de los cuales se encuentra un átomo de molibdeno, o un centro FeMoCo que contiene dos átomos de molibdeno en distintos medios espectroscópicos. Esta última

posibilidad no es aceptada en su totalidad con base en las siguientes evidencias experimentales:

1. Los estudios de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) no muestran interacciones Mo-Mo.
2. Los resultados de cromatografía en gel, sugieren que el peso molecular de FeMoCo es menor de 800.
3. No se ha detectado ninguna entidad endógena que aisle o separe los átomos de molibdeno en entornos física y espectroscópicamente diferentes.

Aunque tampoco puede descartarse, a partir de estos resultados, la posibilidad de que los átomos de molibdeno participen, dentro del mismo sitio activo en el proceso de fijación.

De los estudios de (XAS) hechos sobre FeMoCo y la molibdoproteína se concluye que para ambos sistemas el entorno del molibdeno es similar, con ligantes primarios de azufre sin grupos oxo terminales. Así mismo, se encuentra que la distancia Mo-Mo no es menor

de 3.5 Å¹⁰.

Los resultados de espectroscopia de absorción de rayos X de estructura hiperfina (EXAFS) ¹³ sobre la molibdo proteína indican que existen de tres a cuatro enlaces con átomos de azufre a una distancia promedio Mo-S de 2.36 Å; la existencia de dos a tres átomos de hierro a una distancia de 2.68 Å del molibdeno y que probablemente uno o dos átomos de azufre pueden encontrarse a una distancia aproximada Mo-S de 2.49 Å.

La utilización de la misma técnica sobre FeMoCo conduce a resultados semejantes, no obstante, aparecen especies donadoras de dos o tres átomos de oxígeno o nitrógeno a una distancia del molibdeno de 2.10 Å¹⁴.

Con el descubrimiento de organismos fijadores de nitrógeno, con la separación de la nitrogenasa y con la extracción y conocimiento de las propiedades del factor FeMoCo, se ha abierto una gama de ambiciosas perspectivas para que los químicos incursionen con mayor efectividad en el área de la fijación de nitrógeno.

Sin duda, el factor FeMoCo representa el lazo de unión entre la investigación biológica y los estudios químicos. Hoy existe un consenso universal centrado en que para poder comprender con profundidad el problema de la fijación de nitrógeno, resulta imprescindible buscar respuestas a nivel molecular. Después de 20 años, tras el informe del primer compuesto con N_2 , se han sintetizado una gran cantidad de moléculas fijadoras de nitrógeno, con metales de transición y por lo que hoy se sabe de las características de la enzima y el cofactor, no es sorprendente que una de las áreas de investigación química contemporánea que mayor atención recibe, es la dedicada al estudio de sistemas con metales de transición enlazados a átomos de azufre, capaces de fijar nitrógeno molecular.

I.2. La molécula de dinitrógeno

I.2.1 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.

El elemento nitrógeno se encuentra en forma natural como una molécula diatómica. Su configuración

electrónica ha sido muy discutida en términos de los orbitales atómicos del mismo.

En el estado basal el átomo de nitrógeno tiene una configuración $1s^2 2s^2 2p^3$ y, como sus vecinos del segundo periodo, solamente dispone de un total de cuatro orbitales de valencia para formar enlaces (los orbitales d no contribuyen en este periodo). Por lo tanto el nitrógeno forma un máximo de cuatro enlaces. Como el carbono y el oxígeno, sus vecinos inmediatos en la tabla periódica, el nitrógeno tiene una fuerte tendencia a formar enlaces múltiples; el dinitrógeno ($:N \equiv N:$) es un ejemplo muy claro de ello.

La descripción más detallada por orbitales moleculares de un elemento es, sin lugar a dudas, la desarrollada para moléculas diatómicas del segundo periodo, las cuales poseen orbitales $2s$ y $2p$ en la capa de valencia. Un diagrama del orbital molecular para estas especies se muestra en la figura 1.

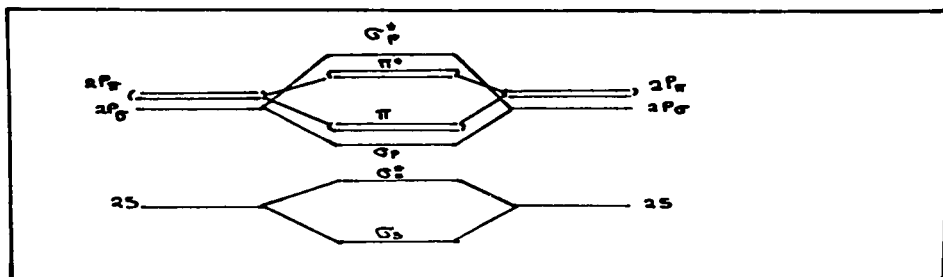


Figura 1. Diagrama de energía para moléculas diatómicas sin interacción s_p .

Este diagrama es el resultado del tratamiento por separado de los orbitales s , p_x y p_y , asumiendo que solamente los orbitales atómicos de energía idéntica se combinan para formar el orbital molecular.

Existen, sin embargo, otras interacciones permitidas por simetría, aquéllas debidas a las combinaciones entre orbitales s y p_z . Considerando estas últimas, se obtiene el diagrama mostrado en la figura 3'1'.

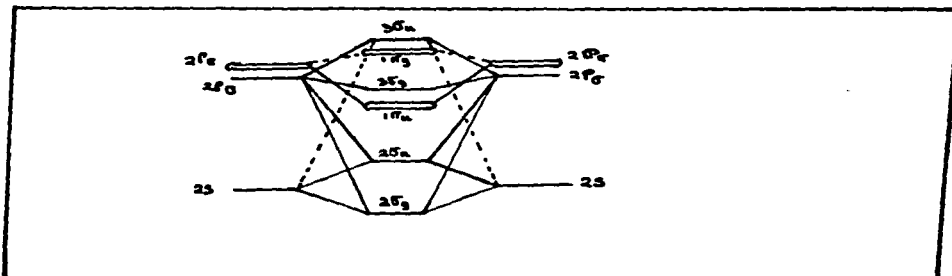


Figura 2. Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para moléculas diatómicas con interacción apreciable σ_{Cp} .

Los orbitales tipo σ que se obtienen poseen un carácter mixto (s y p). Como resultado de esta mezcla, las energías de todos los orbitales moleculares σ se modifican de forma que, dos de ellos ($2\sigma_g$ y $2\sigma_u$) se estabilizan y los $3\sigma_g$ y $3\sigma_u$ son menos estables (más energéticos). Si estos desplazamientos son los suficientemente grandes, pueden provocar un cambio en el orden de los orbitales haciendo que el orbital $3\sigma_g$ tenga mayor energía que el par degenerado $1\pi_u$.

En el caso del dinitrógeno, los diez electrones de valencia pueden colocarse en la configuración

$(2\sigma_g)^2 (2\sigma_g^*)^2 (2\sigma_p)^2 (2\pi)^4$ para el esquema de la figura 1 y $(2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$ para la figura 2.

El nivel más alto ocupado (HOMO), en N_2 es, en efecto, un orbital σ , como puede apreciarse en la configuración mostrada en el diagrama de la figura 2. Las evidencias experimentales que apoyan esta configuración provienen de cuidadosos y detallados estudios del espectro electrónico del N_2 , así como de otros estudios espectroscópicos y experimentos magnéticos, los cuales establecen que el estado más estable de N_2^+ proviene de la configuración $(2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^1$ 17,17.

I.2.2 PROPIEDADES FÍSICAS

RELEVANTES DEL NITRÓGENO.

El dinitrógeno es un gas incoloro e inodoro. Algunas de sus características físicas están representadas en la tabla 2.

| | |
|---------------------|---------------------------------|
| Punto de fusión | -209.86°C |
| Punto de ebullición | -195.8°C |
| Densidad (g) | 1.2506 mg/cm ³ (0°C) |
| | continúa |

| | |
|------------------------------|------------------------------------------|
| Densidad (l) | 0.8081 g/cm ³ (-195.8°C) |
| Densidad (s) | 1.026 g/cm ³ (-252.5°C) |
| Constante dieléctrica | 1.454 (-203°C) |
| Susceptibilidad diamagnética | -12 × 10 ⁻⁶ |
| Radio de van der Waals | 150 pm |
| Distancia internuclear | 109.6 pm |
| Constante de fuerza | 23 × 10 ⁻¹¹ lmm ⁻¹ |

Tabla 2. Algunas constantes físicas del N₂.

El dinitrógeno es más soluble en benceno (11 mm³/cm³ a 20°C) que en agua (1.9 mm³/cm³ a 20°C) y es muy poco soluble en alcohol.

El átomo de nitrógeno (¹⁴N) tiene un espín nuclear de I=1, su momento magnético nuclear es de 0.4035 magnetones nucleares y su momento magnético cuadrupolar es de 1.4 × 10⁻²⁹ m².

El nitrógeno posee un isótopo (¹⁵N) cuya abundancia es de .37%, con I=1/2, y momento magnético de -0.283 magnetones nucleares. Las moléculas de diferente composición isotópica ¹⁴N₂ o ¹⁴N¹⁵N se han usado repetidamente en estudios estructurales y mecanísticos de complejos con N₂ y en investigaciones de reducción biológica de N₂.

La vibración de estiramiento para dinitrógeno es

activa en espectroscopía Raman y aparece a 2331cm^{-1} . En compuestos que contienen N_2 se vuelve activa infrarroja y aparece a menor energía.

La energía de disociación del dinitrógeno es extremadamente alta y sin lugar a dudas la mayor de las moléculas diatómicas;



En contraste al fuerte enlace triple en dinitrógeno, los enlaces dobles y sencillos en compuestos con dinitrógeno son relativamente débiles comparados con los correspondientes enlaces para C-C, O-O y F-F, ver tabla 3.

| | | | |
|-----|-----|-----|-----|
| C | N | O | F |
| C-C | N-N | O-O | F-F |
| 347 | 159 | 138 | 155 |
| C=C | N=N | O=O | |
| 611 | 419 | 498 | |
| C≡C | N≡N | | |
| 812 | 946 | | |

Tabla 3. Energías de enlace en kJ mol^{-1} .

Pauling en 1966¹⁰ interpretó este fenómeno a través de una descripción intuitiva basándose en la diferencia en el carácter s de los orbitales que contienen pares solitarios en N_2 (cerca del 75% de carácter s) y aquellos orbitales entre dos átomos de carbono unidos por un triple enlace (por ejemplo C_2H_2 ; con 25% de carácter s).

En la figura 3 está representada la densidad electrónica en la dirección del enlace para las moléculas N_2 y C_2H_2 .

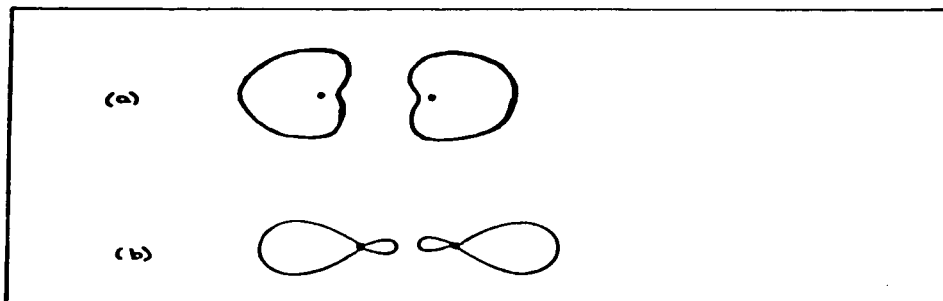


Figura 3. Sección transversal de las superficies de densidad electrónica (a) con 75% de carácter s , N_2 . (b) con 25% de carácter s , C_2H_2 .

Los orbitales con 25% de carácter s , tienen orientada la nube electrónica a 180° en la dirección del enlace $C\equiv C$, los cuales traslapan y producen repulsión, debilitando el enlace C-C. Sin embargo, para el N_2 , con 75% de carácter s , en la dirección del enlace existe menor densidad electrónica, por lo tanto menor repulsión y como consecuencia mayor energía de enlace.

La energía de ionización del dinitrógeno es también marcadamente alta; la energía del HOMO tiene un valor de -15.6eV , indicando que aproximadamente se necesitan 1500 kJ para quitar un electrón del estado basal. Las energías para el HOMO de moléculas semejantes y comparables, tales como C_2H_2 o CO , son considerablemente altas (-11.6 eV , -14.1 eV o 1119 kJmol^{-1} , 1369 kJmol^{-1} respectivamente). La afinidad electrónica del dinitrógeno, determinada por el ciclo de Born-Haber es de -352 kJmol^{-1} . Esta última y el alto valor de energía de ionización indican una dificultad considerable en reacciones que involucren la completa transferencia de un electrón desde N_2 hacia alguna molécula aceptora o de un donador hacia N_2 .

I.2.3 REACTIVIDAD QUÍMICA DEL DINITRÓGENO.

El dinitrógeno se conoce como una molécula inerte. Su baja reactividad esta relacionada con las propiedades moleculares discutidas en la sección previa, que pueden resumirse de la siguiente forma:

1. La fuerza de enlace "anormal" de N_2 se manifiesta en su energía de disociación alta.

2. El valor de energía de ionización alto.

3. La diferencia de energía alta entre el HOMO y el LUMO (nivel desocupado de más baja energía) marca una dificultad en el N_2 para aceptar un electrón. Por lo tanto ni la oxidación ni la reducción son fáciles en el dinitrógeno. Sin embargo, ciertas bacterias son capaces de reducir N_2 a NH_3 en ambientes acuosos y a temperatura ambiente, utilizando agentes reductores suaves.

El mecanismo por el cual estas bacterias son capaces de fijar y reducir N_2 es uno de los

problemas más desafiantes para la química contemporánea.

Los esfuerzos científicos mundiales en el área de la química para comprender el fenómeno son numerosos y diversos, cada grupo se ocupa de enfoques particulares que resultan difíciles de resumir en unas cuantas páginas.

PREPARACIÓN DE DERIVADOS DE DINITRÓGENO EN CONDICIONES SUAVES DE REACCIÓN.

Se conocen unos cuantos ejemplos de reducción química de N_2 bajo condiciones suaves de reacción (la presión y temperatura ambientales). El primero es la reducción con un elemento electropositivo, el litio metálico por ejemplo, la cual ocurre a temperatura ambiente¹⁷. El ion N_2^- , sin embargo, no es estable debido, presumiblemente, a que el electrón entra en un orbital de antienlace $1\pi_g$ debilitando el enlace $N\equiv N$. Se supone que podría formarse un intermediario $Li-N=N-Li$ pero éste no se ha sido aislado, aunque se puede formar Li_2N_2 .

El segundo tipo de reacción fue descubierta, en 1964, por Vol'pin y Shur²¹ y ha sido estudiada por numerosos investigadores²²⁻²⁷. En disolventes apróticos y en presencia de ciertos compuestos de coordinación ($TiCl_4$, $(C_2H_5)_2TiCl_2$, $FeCl_3$, $VOCl_3$) el N_2 puede reducirse con agentes reductores como C_6H_5HgBr , C_6H_5Li , Et^3Al , etcétera. Las primeras de estas reacciones se llevaron a cabo con altas presiones de N_2 (10-15 MNm⁻²) a temperatura ambiente, pero con otros sistemas puede trabajarse tanto a presión como a temperatura ambiente obteniéndose resultados semejantes.

Se conoce un buen número de compuestos de metales de transición con N_2 , predominantemente, con aminas y fosfinas, obtenidos en condiciones suaves. El primer ejemplo de estos compuestos se obtuvo en 1965 por Allen y Senoff¹⁷, $[Pu(NH_3)_8N_2]^{2+}$.

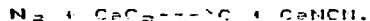
PREPARACIÓN DE DERIVADOS DE DINITRÓGENO EN CONDICIONES SEVERAS DE REACCIÓN

Algunas reacciones reductivas de N_2 sólo

son factibles bajo severas condiciones de presión y temperatura y bajo la influencia de un catalizador. A altas temperaturas un buen número de elementos reaccionan con dinitrógeno. A 400-900°C se forman los nitruros, por ejemplo, de berilio, magnesio, y calcio. A temperaturas mayores de 1000°C se forman BN, SiN₂, P₃N₅.

La reacción de reducción de N₂ → NH₃ se hace, comercialmente, a presiones entre 10 a 10³ MPa y temperaturas de 400-600 °C, en presencia de un catalizador (proceso Haber-Bosch).

Una reacción reductiva importante de N₂ se manifiesta con carburo de calcio para dar cianamida de calcio,



Esta última reacción requiere de temperaturas mayores a 1100°C.

La oxidación de N₂ para formar óxido nítrico puede obtenerse por la interacción entre los elementos N₂ / O₂ usando un arco eléctrico.

I.3 El dinitrógeno como ligante.

I.3.1 GENERALIDADES.

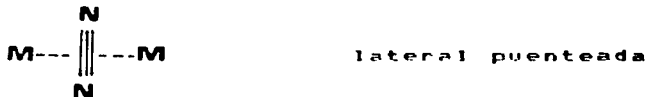
Existen varias revisiones bibliográficas 24-27 que hacen acopio de datos químicos, físicos y fisicoquímicos de los compuestos con dinitrógeno.

Los avances más importantes en las investigaciones químicas sobre fijación de nitrógeno de los últimos años, están enfocados en el entendimiento del modo de acción del hierro y el molibdeno en la nitrogenasa a bajas temperaturas y presión atmosférica, para producir compuestos hidrogenados y orgánicos de nitrógeno.

Durante el curso de las investigaciones -que hoy no solamente cubren los metales Fe y Mo sino prácticamente a todos los metales de transición- sobre la naturaleza de las interacciones entre el dinitrógeno y el metal, se ha podido observar una variedad de formas de enlace entre ambos. Los resultados obtenidos a través de las propiedades físicas, estructurales, teóricas y químicas de

complejos con N_2 conducen cada vez más rápidamente a entender, al menos, como y bajo que condiciones el N_2 puede reaccionar y fijarse en centros metálicos.

El dinitrógeno puede enlazarse en las siguientes formas:



Los compuestos con la estructura terminal, en general son poco reactivos²⁰, mientras que los

derivados que presentan las estructuras puenteadas de ambos tipos son altamente reactivos. Este comportamiento se conoce a través de los estudios que se han realizado en sistemas similares con otros ligantes²² que contienen triple enlace, por ejemplo acetileno.

Los compuestos con estructura lateral son raros²² y se dispone de información insuficiente sobre su comportamiento químico general.

Se han preparado y caracterizado compuestos de dinitrógeno con casi todos los metales de transición y para V, Hf, Ta, Tc, Pd, Pt, Cu, Ag y Au estos compuestos o bien no se conocen o son muy inestables. Algunos huecos pueden llenarse con aductos del tipo $M-N=N-Z$ ($Z=V, Ta$) donde Z representa un complejo con dinitrógeno²².

Se pueden discutir las condiciones para que el dinitrógeno forme complejos; así como, comparar la reactividad y comportamiento de este con su análogo isoelectrónico, el CO.

En general, los informes sobre las estructuras de compuestos de dinitrógeno, coinciden en que el enlace

M-N≡N es substancialmente lineal. La longitud de enlace N-N en un compuesto es un poco mayor que en N₂ libre (1.098 Å). Por ejemplo, las distancias N-N en: 20,20-22

a) [Pu(NH₃)₉N₂]Cl₂ --1.12Å--

b) [CoHN₂(PPh₃)₃] --1.101 y 1.12 Å, (existen dos moléculas cristalográficamente independientes en la celda unitaria)--

c) [(NH₃)₉Ru(N₂)Ru(NH₃)₉](BF₄)₂ --1.125-- y

d) [Re(η²-C₂PPh₂)(N₂)(CHMe)L₃] --1.13Å--;

indican, en principio, que no existe un cambio significativo en el enlace N-N.

No se conocen evidencias claras ni para el efecto *trans* ni para la influencia *trans* de N₂ coordinado, pero se ha sugerido, con base en datos de IR, que N₂ y CO poseen influencias *trans* similares²⁷. La frecuencia de estiramiento de N=N aparece a menor energía que el N₂ libre, con una diferencia de alrededor de 400 cm⁻¹ menos.

Este comportamiento es similar en CO. Sin embargo, la variación de la frecuencia, $\Delta\nu$, entre los compuestos de N_2 es mayor que en aquellos análogos de CO, lo cual implica un cambio mayor en el enlace N-N con respecto al C-O²⁺2-.

El dinitrógeno y el monóxido de carbono poseen estructuras electrónicas similares y resulta razonable utilizar el mismo modelo para explicar la formación del enlace en compuestos con ambos ligantes. Esto es por un lado, la donación electrónica σ del par solitario del nitrógeno (o del carbono) a un orbital vacío del metal y la capacidad aceptora π en los orbitales de antienlace π de N-N (o C-O), de densidad electrónica de los orbitales d del metal (ver figura 4).

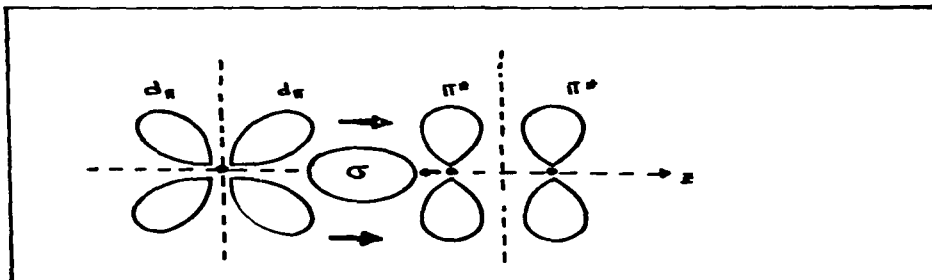
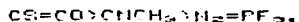


Figura 4. Modelo de enlace entre un metal y N₂ o CO.

Sin embargo, aún se sigue estudiando cual de las dos contribuciones, (σ o π), es mayor. Se han hecho diversos cálculos teóricos para sistemas M-N₂ y M-CO en los cuales la contribución σ para los derivados con dinitrógeno resulta ser más importante que la π , no siendo así el caso para aquellos con CO, donde la participación π resulta más importante^{73,74}. La hibridación a nivel de los orbitales $2\sigma_u$ y $3\sigma_g$ del dinitrógeno, debilita el enlace N-N al disminuir el carácter enlazante del orbital σ_g .

Esto último puede explicar el decremento en la frecuencia de vibración N-N del ligante coordinado, en relación con el ligante libre. Generalmente se acepta que este decremento se debe al efecto de retrocoordinación π . Sin embargo, esta explicación no justifica el hecho de que la disminución de la frecuencia de estiramiento sea mayor para N_2 que para CO, aun cuando este último observa una mayor tendencia como aceptor π .

Zeigler y Rank²⁷ investigaron, con cálculos Hartree-Fock-Slater, diferentes ligantes que actúan tanto como donadores σ como aceptores π . Utilizaron como criterio la transferencia electrónica y observaron que la secuencia donadora σ es



mientras que la tendencia aceptora π es



lo cual coincide con el decremento de ν_{N_2} . Por otro lado Yamabe²⁸ concluye que para los sistemas $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5N_2]$ y $[(PH_3)_2Ni]_2N_2$ el efecto de donación σ es la

interacción mas importante en la formación del enlace M-N, mientras que el efecto de retrocoordinación π debilita el enlace N-N.

A pesar de que N_2 forma compuestos con los elementos que reaccionan con CO, los de N_2 no son tan numerosos y son térmicamente menos estables.

Puede generalizarse que, los compuestos con dinitrógeno poseen átomos metálicos en bajos estados de oxidación y que los co-ligandos son, generalmente, buenos donadores de electrones tales como fosfinas terciarias, amoniaco, hidruro y halógenos. Los co-ligandos donadores por oxígeno parecen jugar un papel importante durante la reducción de $N_2 \rightarrow NH_3$ o N_2H_4 , debido probablemente a su capacidad para comportarse como donadores π , particularmente para los metales de transición ligeros y en altos estados de oxidación, aunque los compuestos de N_2 con este tipo de ligandos son escasos?.

1.3.2 PREPARACIÓN DE COMPLEJOS CON DINITRÓGENO.

La preparación de cualquier complejo de N_2

puede categorizarse, al menos, bajo una de las siguientes rutas preparativas:

1. REACCIÓN DIRECTA CON DINITRÓGENO.

a) Reducción de un complejo metálico bajo atmósfera de N_2^{2+} . Por ejemplo,



Puede utilizarse reductores suaves como amalgama de zinc en soluciones acuosas, o agentes reductores fuertes como alquilaluminio o Grigniards, en presencia de N_2 y otros ligantes como fosfinas terciarias.

b) Adición de N_2 a complejos coordinativamente insaturados.

Pocos complejos se han reportado con este método⁴⁴⁻⁴⁷. Generalmente las reacciones son reversibles y otras moléculas se puede añadir a estos sistemas insaturados como en el caso de $[PhX(PCy_2)_2]$ (Cy=ciclohexilo)

que reacciona con N_2 , CO , C_2H_4 , C_2Ph_2 , O_2 y H_2^{47} .

c) Desplazamiento de un ligante por N_2 .

El N_2 no sólo puede desplazar a ligantes neutros tales como olefinas, fosfinas, H_2O , THF, acetona, NH_3 sino también puede desplazar a iones tales como halógenos (con ayuda de un sustractor de halógenos) e hidruros⁴⁸⁻⁵².

d) Interacción de N_2 en superficies metálicas y átomos.

Esta resulta una ruta difícil de síntesis pues requiere de técnicas especiales, fundamentalmente se utiliza para estudiar, por espectroscopía, sistemas binarios del tipo $M(N_2)_n$ ⁵³⁻⁵⁵.

2. CONVERSIÓN DE ESPECIES N-N O N EN N_2 .

La formación de N_2 puede ocurrir tanto por oxidación de especies N-N (hidrazina y sus derivados: diaceno o azidas) como por

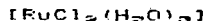
reducción de tales especies (óxido nitroso o diazoalcanos). Se cree que estas reacciones ocurren vía la coordinación de la especie N-N (la cual se activa en ese momento) seguida por la degradación a N_2 .

Las reacciones redox de dos N-especies (por ejemplo un nitrógeno en estado de oxidación positivo y el otro con estado de oxidación negativo, y al menos uno de ellos coordinado, pueden producir N_2 enlazado).
a) Hidrazina y ligantes parecidos.

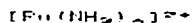
El primer complejo de N_2 aislado,



se preparó, accidentalmente¹⁵, por esta ruta de reacción partiendo de:



con hidrazina hidratada para obtener



-Se sabe que la hidrazina es

termodinámicamente inestable y dismuta en $N_2 + NH_2^-$. Por este procedimiento se han preparado compuestos similares con dinitrógeno y Ru(II) y Os(II) ^{19,20}.

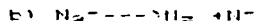
La oxidación de monoaril hidrazinas dan N_2 y el correspondiente hidrocarburo aromático (o fenol). Se sabe que esta reacción ocurre con compuestos de metales de transición. De hecho, esta ruta ha sido usada en la preparación de $[Ru(NH_2)_6N_2]^+$ a partir de fenil, bencil, naftil hidrazina y $[Ru(NH_2)_6Cl]Cl$.

b) Azidas.

La azida puede descomponerse de las siguientes formas ²⁷ y ambas pueden generar complejos con dinitrógeno ²⁸⁻³⁰.

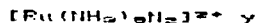


o

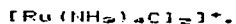


Si el patrón de descomposición es (a) lo

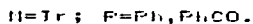
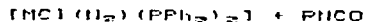
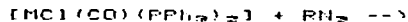
que ocurre es que, en el medio de reacción, hay evolución de N_2 y el metal se reduce por la presencia del ion N_2^- . Esto ocurre, por ejemplo, en la preparación de



a partir de las especies N_2^- .

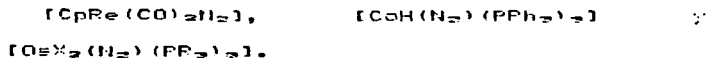


Para la descomposición de la azida tipo (b), se puede llegar a un compuesto de dinitrógeno si este último se coordina al metal y el fragmento N^- reacciona con otra especie. Por ejemplo¹⁷,

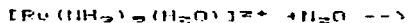


c) Oxido nitroso.

Se han obtenido varios compuestos de N_2 por reacción con N_2O , por ejemplo



Se ha podido aislar un intermediario con N_2O en una reacción con rutenio donde, inicialmente, el N_2O se coordina al metal y posteriormente se reduce al dinitrógeno por medio de un agente reductor externo e^- . La reacción se especifica de la siguiente manera:



d) Especies diazido.

Las especies diazido pueden descomponerse fotolítica, térmica o catalíticamente para dar carbenos y N_2 .

Varios compuestos con carbenos se han sintetizado por esta ruta aunque sólo se han citado unos cuantos complejos con N_2^{47} .

3. REACCIONES DE UN COMPLEJO DE N_2 CON RETENCIÓN DE DINITRÓGENO.

a) Reacciones de oxidación y reducción.

Los intentos de oxidación y reducción en complejos con dinitrógeno generalmente dan como resultado evolución de N_2 . Sin embargo, en algunos casos el enlace M-N es suficientemente fuerte y la oxidación o la reducción pueden dar nuevas especies estables de compuestos con N_2^{48-52} .

b) Reacciones de desplazamiento.

El enlace M-N en un complejo de dinitrógeno puede ser suficientemente estable para sustituir los co-ligantes sin romper dicho enlace, esta ruta preparativa de nuevos complejos de N_2 se lleva a cabo por una reacción de metátesis. La preparación de algunos compuestos de dinitrógeno con ligantes

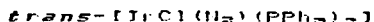
donadores por azufre^{22,24} tales como



se llevo a cabo por esta ruta.

c) Reacciones de adición.

Es posible hacer reacciones de adición de olefinas sobre compuestos insaturados de N_2 . Por ejemplo, el compuesto



adiciona dietilmaleato^{27,28} y fumaronitrilo²⁶ (L) para formar $[\text{IrCl(N}_2\text{L)(PPh}_3)_2]$.

I.3.3 COMPUESTOS DE DINITRÓGENO Y COLIGANTES DONADORES POR AZUFRE.

La química, dedicada al estudio del proceso de fijación de nitrógeno, tiene como objetivo principal sintetizar moléculas modelo de la nitrogenasa. Esto tiene varias implicaciones:

-Trabajar con Fe y Mo, dado que estos elementos están presentes en la enzima.

-Los ligandos deben simular el medio ambiente del sitio activo (especies que contengan grupos donadores por azufre) y, finalmente

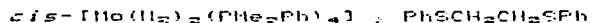
-Aislar compuestos donde el N_2 este coordinado y, por lo tanto, puedan realizarse pruebas químicas --reducciones, por ejemplo-- físicas y estructurales.

A pesar de que la enzima posee ambientes azufrados alrededor del Fe y Mo, son muy escasos los informes en donde coexisten, en una misma especie metales de transición, N_2 y ligandos donadores por azufre.

Solamente se conocen dos clases de compuestos con azufre y N_2 ???. El compuesto



que se obtiene a partir de



en tolueno a -70°C . Este compuesto se descompone

a 20°C con evolución de N_2 .

El tratamiento de $[ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_3]$ con sales de sodio de ditiocarbamatos²⁷ o ligantes similares dan complejos cuya fórmula general es $ner-[Re(S-S)(N_2)(PMe_2Ph)_3]$

(S-S= S_2CNPMe_2 , S_2COEt o S_2PPh_2).

Estos compuestos pierden N_2 en presencia de ácidos y dan los hidruro derivados correspondientes. En ninguno de los dos casos el ligante N_2 muestra reactividad.

Para el segundo grupo de compuestos se han llevado a cabo reacciones para estudiar la influencia del centro $Re-N_2$ y co-ligantes en la activación, por ejemplo, de isocianuros²⁸.

El compuesto,

$ner-[Re(\eta^1-S_2CNET_2)(N_2)L_3]$

reacciona con $CNMe$ produciendo dos diferentes compuestos dependiendo de las condiciones de reacción:

$[Re(\eta^2-S_2CNET_2)(CMe)L_3]$ y

$[\text{Re}(\eta^1\text{-S}_2\text{CHEt})_2(\text{N}_2)(\text{CHMe})_2]_2$.

La estructura del compuesto:

$[\text{Re}(\eta^1\text{-S}_2\text{PPh}_2)(\text{N}_2)(\text{CHMe})_2]_2$

ha sido confirmada por rayos X⁷⁷, y se sabe que uno de los átomos de azufre del grupo S_2PPh_2 se encuentra en posición *trans* al N_2 , con distancias Re-N y N-N de 1.83 y 1.13 Å respectivamente.

El complejo $[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{dpe})_2]$ reacciona con $\text{Ti}(\text{SO}_2\text{HAlMe})$ produciendo sistemas insaturados con azufre⁷⁸ pero sin dinitrógeno, del tipo

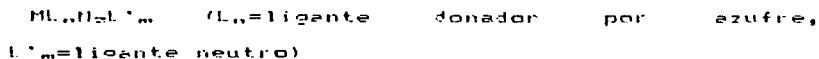
$[\text{Re}(\text{SO}_2\text{HAlMe})(\text{dpe})_2]$.

Poco hay hecho en este campo particular de los compuestos azufrados y esto hace reflexionar en, por lo menos, dos cuestiones:

1. El área de la química de compuestos azufrados con dinitrógeno esta completamente abierta al desarrollo y es joven.

2. Esta química es difícil y, por lo tanto, no resulta trivial estabilizar compuestos con estas características.

Parece ser que ambas sugerencias son válidas. El primer compuesto del tipo:



se aisló en 1972 y el segundo en 1974 y, la información de que se dispone hasta el momento indica que la estabilidad de los compuestos azufrados con dinitrógeno depende marcadamente del metal, del grupo SR y de los coligantes asociados al centro M_2-N_2 .

Por tales motivos, y dada la semejanza del renio y del osmio en la química de los compuestos del tipo $[MCl_2(PR_3)_4]$, se creyó interesante investigar la posibilidad de sintetizar compuestos con dinitrógeno enlazado a osmio, con ligantes donadores por azufre; tioles, por ejemplo. A lo largo del trabajo se ha mantenido constante la fosfina, $(PPh_3)_2$, para no incluir otra variable adicional.

Resulta conveniente mencionar que este estudio se enmarca dentro de los objetivos globales que el departamento de Química Inorgánica esta intentando alcanzar. En particular, corresponde al área de estudio de la química de los metales del grupo del platino con ligantes donadores por azufre, algunos de ellos fluorados.

El interés de emplear compuestos en los que participan estos elementos proviene del hecho de que México es el primer productor de fluorita en el mundo y el segundo en azufre. La información que se derive de la reactividad de los ligantes donadores por azufre ofrecerá alternativas diversas para el estudio de otros sistemas. Además, el país posee grandes yacimientos de oro y plata, en los cuales también se encuentran metales nobles, aunque en mucha menor proporción.

Respecto al metal noble elegido, el osmio, cabría señalar que genera con relativa facilidad compuestos estables con dinitrógeno.

CAPÍTULO II
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

II.1 Síntesis y caracterización de complejos de Osmio con dinitrógeno y ligandos tiolados.

El objetivo de esta primera parte del trabajo fue el de estabilizar complejos de osmio con dinitrógeno y tioles.

La ruta de reacción que se utilizó en todos los casos fue la reacción de un complejo con dinitrógeno con retención de H_2 --ver sección I.3.2 --

La reacción general esta descrita en la ecuación 1.





donde X=Cl o Br.

Cuando el compuesto⁴⁹

$\text{mer-}[\text{OsX}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ se hace reaccionar con SR^- ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{CH}_3$) en agitación a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, se obtienen los tiol-derivados incoloros de dinitrógeno.

En general, los complejos son relativamente solubles en disolventes orgánicos, inestables térmicamente y reaccionan rápidamente con ligantes iónicos para dar sistemas sin dinitrógeno --ver sección II.2--.

En la tabla 4 están descritos los datos analíticos de los compuestos obtenidos.

| COMPUESTO* | (%REND) | A N A L I S I S | | | pt** |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------|----------|------------|---------|
| | | C | H | N | |
| [OsCl](SCH ₃)N ₂ (PHE ₂ Ph) ₂ | 50 | 40.7(41.9) | 4.7(5.0) | 3.48(3.91) | 138-140 |
| [OsCl](SC ₂ H ₅)N ₂ (PHE ₂ Ph) ₂ | 65 | 45.6(46.4) | 4.7(4.9) | 3.5(3.6) | 150-152 |
| [OsCl](SC ₂ F ₅)N ₂ (PHE ₂ Ph) ₂ | 60 | 41.0(41.54) | 3.7(3.8) | 3.1(3.2) | 153 |
| [OsBr](SC ₂ F ₅)N ₂ (PHE ₂ Ph) ₂ | 55 | 40.0(39.5) | 3.5(3.1) | -- | 165 |

*Todos los compuestos son incoloros.
 **descomposición; los valores entre parentesis corresponden al valor teórico

Tabla 4. Datos analíticos para los derivados de osmio (II) con dinitrógeno.

ESPECTRO IR

Todos los compuestos exhiben una banda intensa en el intervalo 2059-2095 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento $\nu(\text{N-N})$ -- ver tabla 5-- . Las bandas correspondientes a las vibraciones Os-N, Os-P, Os-X y Os-S no se han asignado porque en la región de 400-500 cm^{-1} (región en donde ocurren probablemente estas vibraciones) se enmascaran por aquellas debidas a las fosfinas. Este argumento se ha establecido con anterioridad para los derivados halogenados análogos a los aquí estudiados^{22,27}.

| COMPUESTO ^{a,b} | $\nu(\text{N-N})\text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $[\text{OsCl}(\text{SCH}_3)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2077 |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2084 |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2090 |
| $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2094 |
| $[\text{OsBr}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]=$ | 2100 |
| $[\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]=$ | 2078 |

(a) Los espectros se obtuvieron en suspensión de nujol en celda de CsI

(b) Adicionalmente aparecen las bandas características de las fosfinas y del ligante SC_6F_5 .

(c) referencia 42.

Tabla 5. Frecuencias de vibración para los derivados de dinitrógeno.

Puede apreciarse, de la tabla 5, que la posición de las bandas de la vibración $\nu(\text{N-N})$ ocurren a diferentes frecuencias y es posible establecer los siguientes ordenes decrecientes:

para los derivados que poseen Cl, N₂ y PMe_2Ph constantes

$\text{SC}_6\text{F}_5 > \text{SC}_6\text{H}_5 > \text{SCH}_3$.

y para SC_6F_5 constante

$\text{Cl} < \text{Br}$.

Estas secuencias indican que, en ese mismo orden, el enlace N-N se debilita y por lo tanto aumenta el orden de enlace M-N, dado que la frecuencia de vibración N-N se aleja del valor de la del dinitrógeno

libre.

En la serie están contenidos los derivados con bromo y cloro:

$[\text{OsBr}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, $[\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Para estos compuestos se ha establecido, con certeza la configuración *mer*, donde el dinitrógeno está en posición *trans* al halógeno. Las dos posibles estructuras para los isómeros *mer* están representadas en la figura 5.

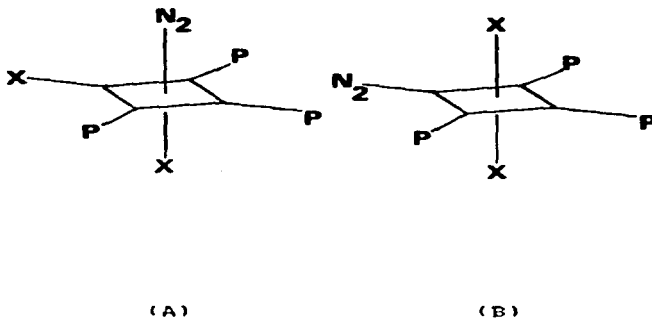


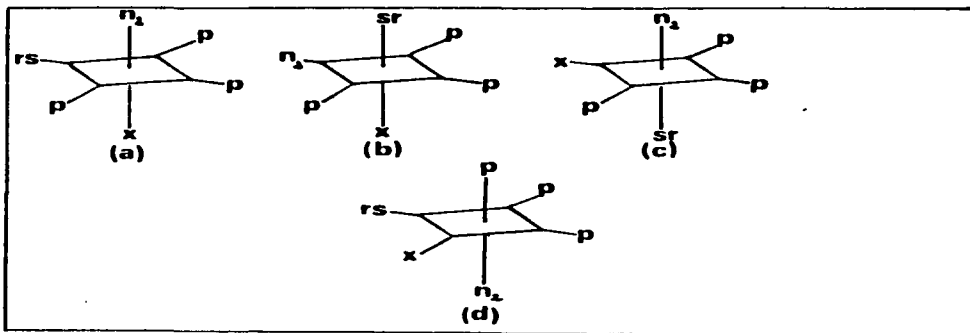
Figura 5. Posibles isómeros para los complejos *mer*.

Chatte y colaboradores²³ obtiene siempre el isómero (A) donde N_2 y $X=Cl$ o Br , están mutuamente en posición *trans*, la razón que se argumenta es que el dinitrógeno es un ligante pobre en sus capacidades σ y π (ver sección I.3.1) y "prefiere" enlazarse *trans* a un ligante con débil influencia *trans* como los halogenuros. En la configuración (B) la posición de dinitrógeno *trans* a la fosfina esta menos favorecida, puesto que ésta es un director *trans* más poderoso que el halogenuro.

A partir de los datos que el IR ofrece, no es posible asignar, con absoluta seguridad, qué ligante se haya en posición *trans* a N_2 . Es posible que, siguiendo el mismo razonamiento de Chatte descrito en el párrafo anterior, el N_2 permanezca preferentemente *trans* al halogenuro, dado que estos presentan menor influencia *trans* que las fosfinas y los grupos tioles.

ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
P.P.

Antes de presentar los resultados obtenidos para los compuestos sintetizados, incluidos en la tabla 4, conviene introducir una disertación acerca de los espectros de resonancia de fósforo que podrían obtenerse para cada uno de los cuatro posibles isómeros geométricos: tres isómeros meridionales y un facial.

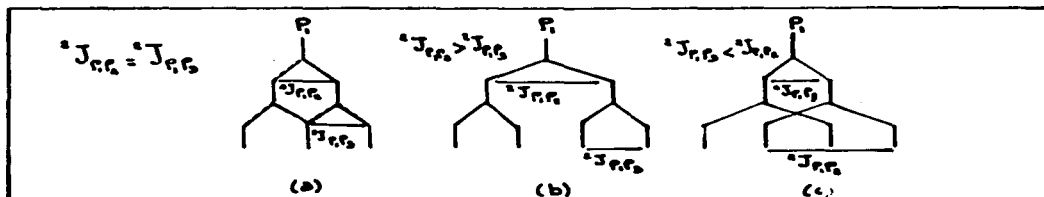


Para el isómero (d) es claro que las tres fosfinas no son equivalentes y se esperaría un patrón de resonancia complicado, con tres grupos de señales con integración 1:1:1.

En el esquema 1 puede observarse el patrón de

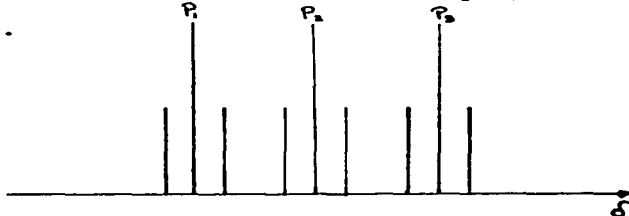
desdoblamiento teórico, por ejemplo para P_1 .

En el inciso (a) del esquema se está suponiendo que las constantes de acoplamiento $^2J_{P_1-P_2}$ son equivalentes para todas las fosfinas.



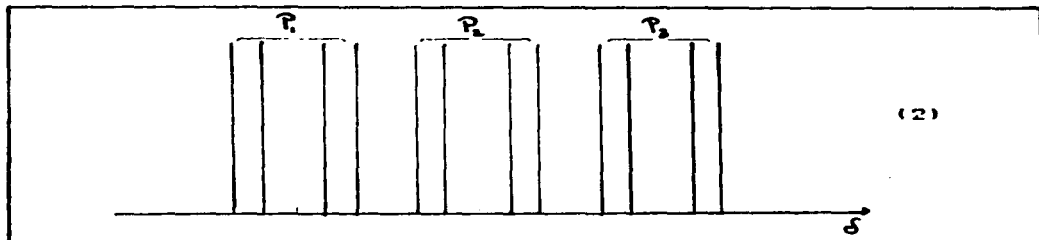
Esquema 1. Patrón de desdoblamiento teórico para el isómero facial.

En este caso, se esperaría obtener una señal triple para cada una de las fosfinas. Es decir, en el espectro se observarían tres grupos de señales triples.



(1)

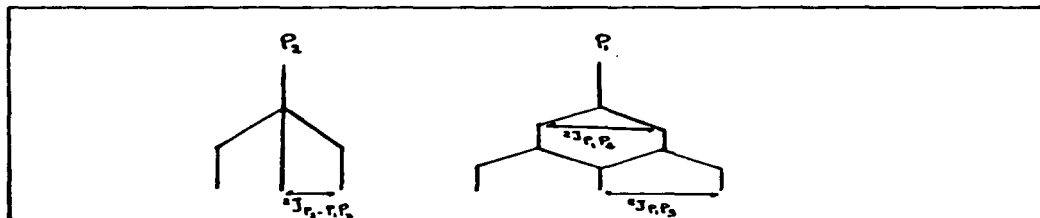
En los incisos (b) y (c) del esquema, están representadas las señales cuando los acoplamientos entre los fósforos no fueran equivalentes. Puede observarse que tanto en (b) como en (c) el tipo de señales es idéntico, dando un doblete de dobletes y, de nuevo, se obtendrían tres grupos de líneas dobles que a su vez estarían desdobladas.



Como se verá más adelante, los resultados experimentales (ver tabla 6) no coinciden con los obtenidos teóricamente para el isómero facial. Adicionalmente, en este isómero el dinitrógeno siempre se encontraría unido al metal en posición *trans* a una fosfina, y hasta el momento no se conoce ningún compuesto de dinitrógeno enlazado en esa posición.

Si se analizan los isómeros meridionales (a), (b) y (c), para todos ellos se esperaría, exactamente, el mismo tipo de espectro. Puede observarse que en todos los casos existen dos fosfinas equivalentes (P_1 o P_2) debido a la existencia de un plano de simetría (grupo puntual C_s), y una no equivalente P_2 .

El análisis teórico para el isómero meridional está representado en el esquema 2.



Esquema 2. Patrón de desdoblamiento teórico para el isómero meridional.

Puede observarse que P_2 se acopla a P_1 y a P_2 , originando un triplete que integra a una fosfina. Para las fosfinas en posición *trans* (P_1 y P_2) la situación varía, ya que presentan interacciones *trans* y *cis*.

Supóngase que $^2J_{P_1P_2}$ es igual que $^2J_{P_1P_2}$. Entonces se esperaría un doblete (interacción *cis*, por ejemplo) en el que cada señal sufriría un desdoblamiento adicional (interacción *trans*) produciendo finalmente un triplete con integración a dos fosfinas (ver inciso b del esquema 2).

Si $^2J_{P_1P_2} \gg ^2J_{P_1P_2}$, las interacciones y, por lo tanto, el espectro sería totalmente diferente.

Por ejemplo, se han realizado estudios de RMN para determinar y diferenciar los derivados *cis* y *trans* de $[PtI_2(P(CH_3)_3)_2]^{2+}$. Para el isomero *trans* las fosfinas son equivalentes y cualquier protón de los metilos experimenta dos diferentes acoplamientos con el fósforo, $^2J_{PH}$ y $^1J_{PH}$. Cuando $^2J_{PP}$ es mucho mayor que $^2J_{PH}$, como en este compuesto, se observa en el espectro de RMN protónica un triplete con integración 1:2:1. Es decir, los núcleos de fósforo se comportan como si fueran dos núcleos equivalentes, desdoblado la resonancia protónica. Cuando $^2J_{PP}$ es muy grande se dice que existe un *acoplamiento virtual* entre los fósforos o que están mutuamente

acoplados.

En el compuesto *cis* de platino, $^2J_{PP} \ll ^3J_{PH}$ y se obtiene un doblete.

Un razonamiento parecido puede utilizarse en los compuestos con isomería meridional de este trabajo. Si $^2J_{PP}$ es mucho mayor en las fosfinas *trans* que para las *cis*, esto implica que el espectro para P_1 o P_2 sería un doblete que integraría para dos fosfinas. Este hecho fue corroborado por un cálculo teórico¹⁴ realizado, que arrojó un valor de $^2J_{PP}$ igual a 800Hz.

La asignación de configuraciones meridionales fue desarrollada por Shaw en 1968 y 1969¹⁵⁻¹⁶ y se ha utilizado con frecuencia para distinguir isómeros faciales y meridionales.

A continuación se presentan los datos de RMN 31P para los compuestos aislados (ver tabla 6). Todos presentan dos grupos de señales. Un doblete y un triplete que integran 2:1, respectivamente.

| COMPUESTO | δ (ppm) | ASIGNACION | J_{Pb-Pb} (Hz) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|---------------------|
| [OsCl(SCH ₃) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] | -34.86d | fosfinas trans | 15.24 |
| | -35.95t | fosfina cis | |
| [OsCl(SC ₂ H ₅) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] | -38.53d | fosfinas trans | 15.25 |
| | -42.15t | fosfina cis | |
| [OsCl(SC ₆ F ₅) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] | -39.9d | fosfinas trans | 15.24 |
| | -42.9t | fosfina cis | |
| [OsBr(SC ₆ F ₅) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] | -43.2d | fosfinas trans | 15.24 |
| | -47.2t | fosfina cis | |

Los valores de δ están referidos a H₃PO₄ en soluciones de CDCl₃.

Tabla 6. Datos de RMN ³¹P para los complejos de OsO₄.

Los datos obtenidos experimentalmente corroboran la configuración *mer* en todos los compuestos. Los desplazamientos químicos tanto de las fosfinas *trans* como de la *cis* corresponden al siguiente orden en forma creciente del campo: para los derivados con Cl, H₂ y PMe₂Ph constantes



y para SC₆F₅ constante:

Cl < Br.

De los tres isómeros meridionales (a), (b) y (c) pueden descartarse, en principio, los que contienen al dinitrógeno en posición *trans* a fosfina, (b), y el *trans* al grupo tiolato, (c), debido fundamentalmente a que ambos ligantes desfavorecen el enlace metal-dinitrógeno por considerarse ligantes aceptores π más fuertes y con influencias *trans* mayores que los halógenos.

En la figura 6 se muestra un esquema de la variación de los desplazamientos químicos en ^{31}P para los diferentes derivados de osmio con dinitrógeno.

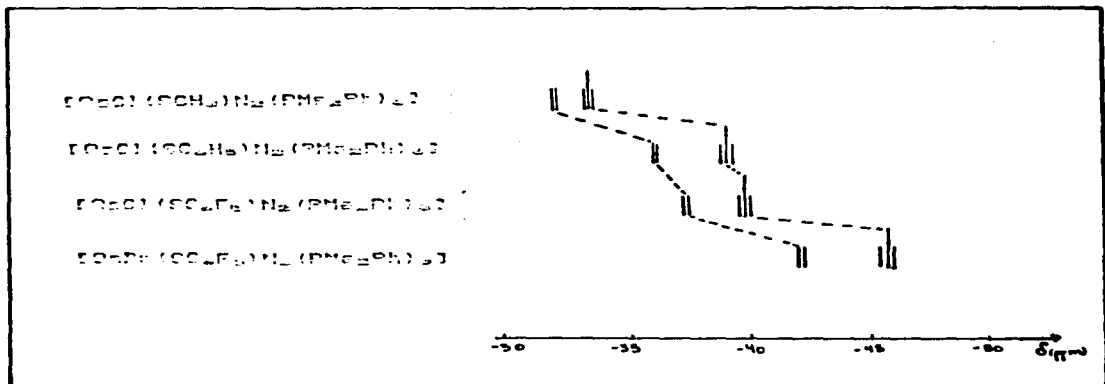


Figura 6. Esquema para las variaciones de los desplazamientos químicos de Resonancia Magnética Nuclear ^{31}P para los derivados de dinitrógeno con osmio.

ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE 1H .

Los espectros de RMN 1H para los compuestos obtenidos resultan de particular interés debido a que se observan los grupos metilos de las fosfinas y son especialmente útiles para asignar las configuraciones.

Los datos se describen en la tabla 6.

| COMPUESTO | δ (ppm) ^a | ASIGNACIONES | τ_{FOS}^b (Hz) |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| $[\text{O}=\text{C}](\text{SCH}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ | 1.84 tt. 1.33 dobl. 1.55 sing. | metilos trans metilos cis SCH ₃ | 9.3 |
| $[\text{O}=\text{C}](\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ | 1.73 tt. 1.28 dobl. | metilos trans metilos cis | 9.11 |
| $[\text{O}=\text{C}](\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ | 1.89 2t. 1.19 dobl. | metilos trans metilos cis | 9.5 |
| $[\text{O}=\text{Br}](\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ | 1.98 2t. 1.35 dobl. | metilos trans metilos cis | 9.1 |
| $[\text{O}=\text{C}]_2\text{H}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ ^c | 1.91 tt. 1.32 dobl. | metilos trans metilos cis | 9.0 |
| $[\text{O}=\text{Br}]_2\text{H}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ ^c | 1.95 tt. 1.41 dobl. | metilos trans metilos cis | 9.4 |

(a) Compuestos reportados por Chatt et al.²⁷.
 (b) Todas las muestras presentan un multiplete en 6.3-7.7 ppm del grupo fenilo de las fosfinas. Los valores de δ están referidos a TMS en soluciones de CDCl_3 . tt=tripleto traslapado; 2t=dos tripletes.

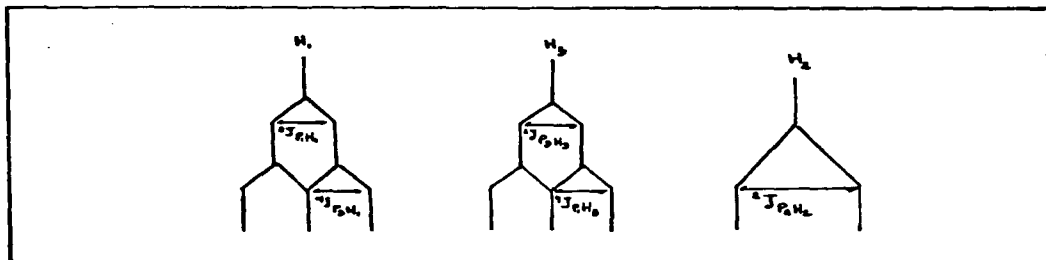
Tabla 6. Datos de RMN ¹H para complejos de Osipio.

En primer lugar, por RMN ³¹P, queda claro que el isómero obtenido corresponde al meridional. Sin embargo, es importante corroborar la geometría en función de los resultados observados en RMN ¹H.

A pesar de que el grupo puntual al que pertenece el isómero *mer* es C₂ --lo que implica que

las fosfinas *trans* (P_1 y P_2) son geoméricamente equivalentes - los ambientes magnéticos de los protones en los metilos de cada fosfina son diferentes. La razón se encuentra en que el fenómeno de resonancia no depende únicamente de las posiciones de los núcleos atómicos, sino también de la distribución de la magnetización. Por consiguiente, ambas fosfinas no son equivalentes al considerar grupos magnéticos de simetría, por lo que las señales de los protones metílicos de cada fosfina aparecen a diferente campo. En ocasiones, los desplazamientos químicos entre una y otra son pequeños y los tripletes producidos pueden encontrarse traslapados, como es el caso de los derivados con SCH_2^- y $SC_2H_5^-$.

El espectro de RMN 1H teórico que se esperaría para los protones metílicos en el isómero meridional sería el representado en el esquema 3.



Esquema 3. Patrón de desdoblamiento teórico para el isómero meridional.

Si las fosfinas fueran química y magnéticamente equivalentes, como ocurre en ocasiones, se esperaría obtener un triplete para los protones en las fosfinas en posición *trans* y un doblete para el metilo en la fosfina *cis*. Este último desdoblamiento ocurre sólo por el acoplamiento entre el protón y el fósforo adyacente, dado que ${}^2J_{PH}$ es mayor que ${}^2J_{PP}$ en las fosfinas *cis*.

Por lo tanto, las señales presentes a alto campo corresponden a dos triplete o triplete traslapados de los metilos de las fosfinas mutuamente *trans* con doble intensidad que el doblete correspondiente al metilo de la fosfina *cis*. Las fosfinas, para los derivados halogenados (Cl, Br), tienen una

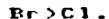
configuración meridional, asignada en 1966 por Jenkins, J.M.²¹ a sistemas semejantes y aceptada para los derivados con dinitrógeno citados por Chatt²².

Dada la semejanza --tanto en las señales como en sus respectivos desplazamientos-- entre los derivados obtenidos con ligantes SR y los análogos con halogenuros, es aceptable asignar una configuración meridional para todos los derivados de osmio descritos en la tabla 7.

Adicionalmente, puede observarse que los desplazamientos químicos para los metilos de la fosfina *cis* en los compuestos con dinitrógeno de la tabla 7 siguen la secuencia, en orden decreciente, para los compuestos con Cl_2 y PMe_2Ph constantes:



y para aquellos con SC_6F_5 constante:



De igual forma para las fosfinas mutuamente *trans*, se tiene



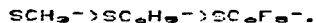
y para SC_2F_5 constante:

Cl > Br.

Correlacionar los desplazamientos con la influencia *trans*, *cis*, electronegatividad grupal o basicidad de los grupos SR^- no resulta trivial. Los efectos producidos por los ligantes sobre un protón metílico de una fosfina, son pequeños y variados y muy probablemente se deban a una combinación de diversos efectos.

Sin embargo, si se analiza la variación de la frecuencia de vibración $\nu(N_2)$ para los derivados $[OsCl(SR)N_2(PMe_2Ph)_3]$ (donde pueden hacerse correlaciones, porque sólo se varía un ligante) y se compara con los desplazamientos químicos de los protones metílicos en posición *trans* al grupo SR , se observa que el enlace M-N más fuerte se obtiene cuando el tiolato es SCH_3^- y que los protones están más apantallados --aparecen a alto campo--. Así mismo, cuando el grupo tiolato es $SC_2F_5^-$ el enlace M-N resulta ser más débil y los protones están menos apantallados --bajo campo--. Siendo el grupo

$SC_6H_5^-$ el que mantiene una posición intermedia. Podría pensarse, entonces, que la basicidad de los grupos tiolatos siguen la secuencia:



Este último orden coincide con los resultados de RMN 1H en el sentido de que el grupo más básico, el SCH_3^- , posee un efecto donador σ mayor, produciendo que la densidad electrónica de los átomos *trans* a él sea mayor y por lo tanto estén más apantallados.

En la figura 7 se muestra esquemáticamente la variación de los desplazamientos químicos de los diferentes compuestos de osmio y dinitrógeno.

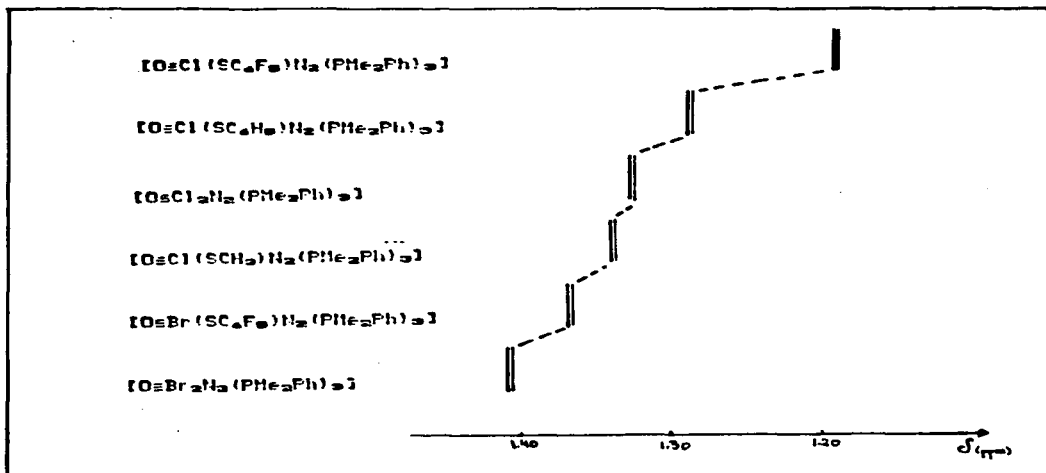


Figura 7. Esquema de los desplazamientos químicos para los metilos de la fosfina cis de los derivados de dinitrógeno.

Si se hace un análisis, ahora conjuntamente con los datos de IR, RMN ^1H y ^{31}P puede concluirse que, conforme aumenta la basicidad del grupo SR^- , se incrementa el orden de enlace M-N -mayor para el derivado con SCH_3^- , aumenta el apantallamiento en los protones metílicos de la fosfina *trans* a SCH_3^- -alto campo- y disminuye el apantallamiento sobre el fósforo

trans -señales a bajo campo-. Similarmente, al disminuir la basicidad -grupo $SC_2F_5^-$ -, se reduce el orden de enlace M-N, así como el apantallamiento en los protones metílicos de la fosfina *trans* a $SC_2F_5^-$ -menor campo- y aumenta el apantallamiento sobre el fósforo -alto campo-.

La disertación expresada en párrafos anteriores conduce a concluir, en principio, que el ligante SCH_3^- resulta ser un donador o más fuerte que el $SC_2F_5^-$, quedando el $SC_2H_5^-$ en una posición intermedia. Es decir, si SCH_3^- dona densidad electrónica sobre el orbital σ del metal, se debilita el enlace entre el metal y el ligante *trans* a el -en este caso la fosfina- produciendo un menor apantallamiento debido al efecto de retrocoordinación.

En la figura 8 se puede observar el efecto mencionado.

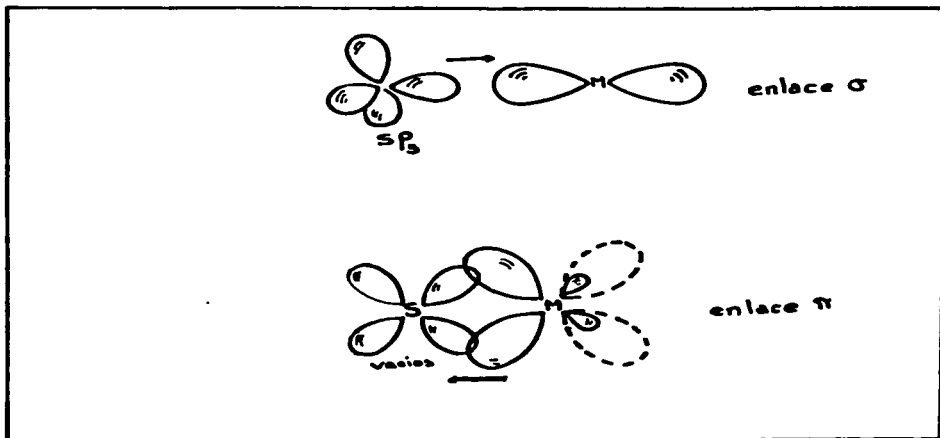
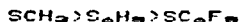


Figura 8. Enlace σ y π entre el ligante SR^- y $Os^{VI}O_4$.

Si pensamos que el enlace σ se forma por donación de un par de electrones de la base a un orbital vacío del metal y que el enlace π por retrodonación de carga del metal a uno vacío del ligante, es claro que si la base es buena donadora σ , entonces favorecerá la retrodonación -siempre y cuando la base posea orbitales disponibles (geométrica y energéticamente)- disminuyendo la densidad electrónica sobre el enlace

metal-fosfina. Esto es válido si el ligante SCH_2^- es un donador σ mayor que la fosfina. Los resultados experimentales conducen a suponer que esta relación es cierta. En este mismo contexto puede especularse que el efecto *trans* para los ligantes tiolatos siguen la secuencia



para los derivados obtenidos con dinitrógeno.

ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{19}F PARA LOS DERIVADOS CON TIOLAS FLUORADOS.

Los datos de RMN ^{19}F para los derivados que contienen grupos tiolatos fluorados (ver tabla 4) se encuentran en la tabla 7. Los espectros pueden apreciarse en la figura 9. Los dos compuestos presentan tres grupos de señales con intensidades 2:2:1: como se espera para el grupo SC_6F_6 .

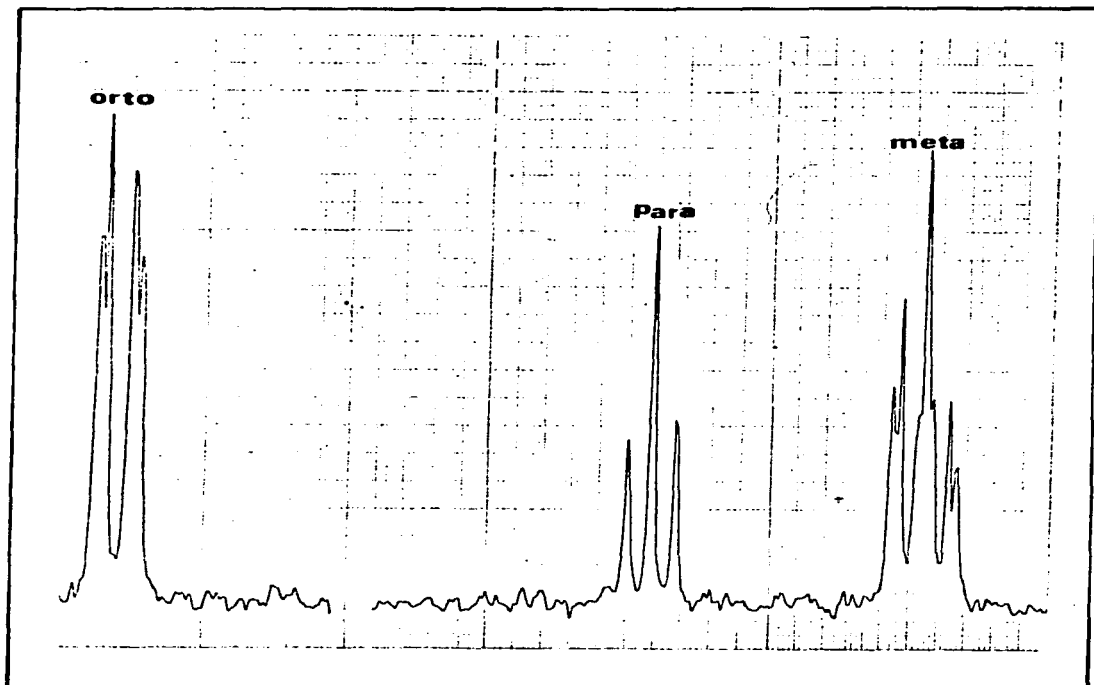


Figura 9. espectro de RMN ^{19}F para los derivados de osmio dinitrógeno y tioles fluorados (los dos compuestos presentan el mismo espectro).

El multiplete a alto campo se asigna a los flúores en posición *meta*; el triplete para los átomos en posición *para*; y finalmente, a bajo campo, un doblete de dobletes para el flúor en posición *orto*. La representación esquemática del ligante y del desdoblamiento para cada tipo de flúor se encuentran en la figura 10.

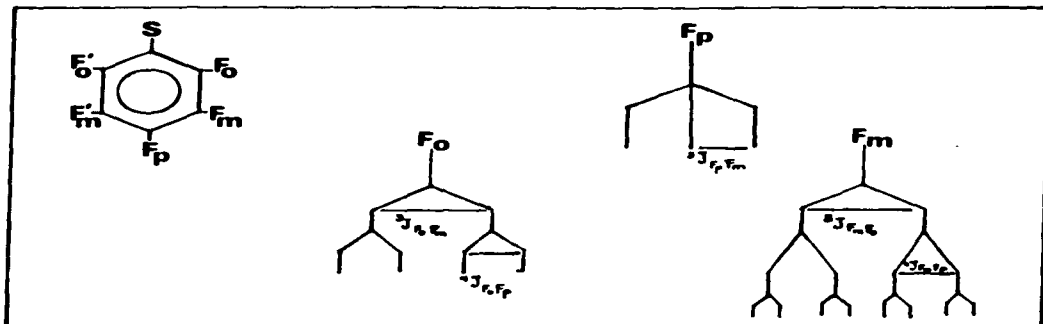


Figura 10. Posición de los flúores en el

SO_2F_2

| COMPUESTO | δ (ppm) = | ASIGNACIÓN |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------|
| [OsCl(OSO ₂ F ₃) ₂ (Ph) ₃] | -162.5t | posición para |
| | -165.12m | posición meta |
| | -130.29dd | posición orto |

continúa

| | | |
|-------------------------------------|-----------|---------------|
| $[O_2Br(SC_6F_{11})N_2(PMe_2Ph)_2]$ | -163.6t | posición para |
| | -166.35m | posición meta |
| | -131.22dd | posición orto |

(a) los valores de δ estan referidos a $CFCl_3$ en soluciones de $CFCl_3$

Tabla 7. Datos de RMN ^{19}F para los derivados de dinitrógeno.

La interacción más fácil de analizar es para el flúor en posición *para*, (a). Éste núcleo "siente" la influencia de dos flúores equivalentes (*meta*) produciendo que la señal se desdoble en un triplete con una constante de apantallamiento de $^2J_{Fp-Fm}$ de 20.75 Hz para el derivado con cloro y 19.53 Hz para el de bromo, cuya integración es, para ambos casos, de uno.

En los flúores en posición *orto*, (b), se aprecian dos interacciones, una con el flúor en *meta* con $^2J_{Fp-Fm}$ de 20.75 Hz para el derivado clorado y 19.53 Hz para el derivado bromado, y otra entre el flúor *orto* con el *para* con $^3J_{Fp-Fp}$ de 6.1 Hz en el de cloro y $^3J_{Fp-Fp}$ de 7.2 Hz para el de bromo, con integración a dos flúores.

Para los flúores en posición *meta*, (c) , la

señal resulta complicada pero se logran apreciar, claramente, dos interacciones importantes y algunas otras de difícil asignación. Para un núcleo en posición *meta* se observan las interacciones con los flúores *orto* y *para* dando, en los dos casos, un $^2J_{\text{Fm-Fo}} = ^2J_{\text{Fm-Fp}}$ de 20.75 Hz para el derivado clorado y $^2J_{\text{Fm-Fo}} = ^2J_{\text{Fm-Fp}}$ de 19.53 Hz para el bromado, con integración a dos flúores.

Como en todo sistema aromático, las asignaciones para las señales no son triviales, fundamentalmente, por la influencia de la densidad de carga deslocalizada del anillo. Sin embargo, del análisis anterior, puede sustraerse la conclusión de que en los compuestos aislados, solamente existe un grupo SO_2F_2^- .

Las evidencias experimentales presentadas con anterioridad sugieren una configuración meridional, con el grupo SR^- en posición *trans* a una fosfina y el H_2 *trans* al Cl para todos los compuestos preparados.

Sin embargo, la evidencia concluyente para

determinar la configuración y estereoquímica de los compuestos se obtuvo por difracción de rayos X.

ESTRUCTURA CRISTALINA DE



Datos cristalográficos.

El compuesto recristalizado en una mezcla 1:4 de acetona-metanol $[O=C(SC_6F_5)_2N_2(PMe_2Ph)_3]^{2-}$ cristaliza en forma triclinica con $a=8.617(6)\text{Å}$, $b=12.585(12)\text{Å}$, $c=16.456(19)\text{Å}$;
 $\alpha=73.44(8)^\circ$, $\beta=83.02(8)^\circ$, $\gamma=81.55(7)^\circ$

$Z=2$, $D_c=1.651\text{gcm}^{-3}$, $F(000)=923.81$. Pertenece al grupo espacial $P\bar{1}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)=8.15\text{ cm}^{-1}$.
Con peso molecular de 838.7.

Se hicieron 9889 reflexiones independientes medidas por la técnica barrido- ω en un difractómetro Nicolet R3M (2θ max=60°). La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó por matrices de mínimos cuadrados hasta un valor de $R=0.038$ con R_w de 0.038 para 8500 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$. Los átomos de H son anisotrópicos y se fijaron a $C-H=0.95\text{Å}$.

El dinitrógeno se encuentra unido a través del N(1), lo cual indica una coordinación terminal para N₂. La longitud de enlace N(1)-N(2) es 1.112(5) Å, un poco mayor que en N₂ libre, lo cual sugiere, como se esperaba, debilitamiento del triple enlace.

El compuesto presenta una geometría pseudooctaédrica alrededor del átomo central, con longitudes de enlace: Os-P(1)=2.375 (1) Å, Os-P(2)=2.326 (1) Å, Os-P(3)=2.381 (1) Å; Os-S=2.507 (1) Å; Os-N(1)=1.909 (3) Å y Os-Cl=2.421 (1) Å y ángulos de enlace (en grados): P(3)-Os-P(2)=94.5 (1), P(1)-Os-P(2)=97.4 (1), P(1)-Os-S=83.7 (1), P(3)-Os-S=84.7 (1), N(1)-Os-Cl=177.3 (1) y N(1)-Os-S=105.1 (1) (ver figura 11).

De los datos de la tabla 8, es relevante mencionar:

1. La distancia entre el P(2)(2.362 (1) Å, *trans* a SC₂F₆, y el Osmio es menor que Os-P(1)(2.375 (1)) y Os-P(3)(2.381(1)) Å. Esto correlaciona adecuadamente con el resultado de RMN³¹P, donde se observa

que la fosfina P(2) está más apantallada que las otras dos, apareciendo la señal a alto campo.

2. El ángulo de enlace P(1)-Os-S(83.7(1)) es menor que el P(3)-Os-S(84.7(1)), o P(2)-Os-S(164.2(1)), probablemente debido a interacciones inter e intramoleculares tipo van der Waals entre los flúores del grupo SC_2F_6 y los hidrógenos de los grupos fenilos y metilos de las fosfinas.

Es relevante mencionar que, en el empaquetamiento mostrado en la celda unitaria de la figura 13, existen disposiciones interesantes de los grupos pentafluortiofenolato, tanto en la molécula como con sus vecinas. Es decir, existen interacciones tipo Van der Waals entre los flúores del grupo SC_2F_6 y los hidrógenos de los grupos metilo y fenilo de la fosfina pertenecientes a la misma molécula. Particularmente entre el flúor en posición *orto* del grupo pentafluortiofenolato y el hidrógeno *orto* del grupo fenilo de la

fosfina P(1), con distancias experimentales de 2.706 Å (F46-H1AB), la suma del radio de Van der Waals para estos átomos es de 3.05 Å y, del mismo flúor con un hidrógeno metálico de la fosfina P(1) a 2.736 Å (F46-H1BC).

Puede observarse además, que existen interacciones fuertes entre el flúor *orto* con los átomos de nitrógeno con distancias experimentales de 2.766 Å (F46-N1) y 2.827 Å (F46-N2), el valor de la suma de los radios de Van der Waals es 3.15 Å.

Así mismo, se puede observar el arreglo de los pentafluortiofenolatos y los protones metálicos y fenílicos entre diferentes moléculas manteniendo, siempre, un orden paralelo entre los anillos de ambos ligantes (ver figura 12). Se aprecian interacciones fuertes entre el flúor en posición *meta* de una molécula y el protón metálico de la fosfina, P3, de la otra, en la celda unitaria, con distancias experimentales de 2.43 Å (F42-H1BC); entre el flúor en posición *para* y un protón en posición *meta*

del fenilo en la fosfina P1 con distancias de 2.79 Å (F43-H15) y entre el flúor *meta* con un protón en posición *orto* del fenilo en la fosfina, P1, con distancias de 2.85 Å (F42-H16).

Este acomodo entre grupos puede ser responsable de la relativa alta estabilidad del compuesto con dinitrógeno.

Existen otros compuestos sintetizados en nuestro laboratorio cuyas estructuras cristalinas presentan gran similitud en relación con la disposición espacial de los grupos SC_2F_6 en las moléculas. ^{24.00}

3. El ángulo N(2)-N(1)-Os=176.1(1) se desvía ligeramente de la linealidad, debido probablemente a interacciones atractivas entre el dinitrógeno y el grupo SC_2F_6 (ver figura 13) ya que las distancias encontradas entre el átomo de flúor en posición *orto* (F46) y los átomos de nitrógeno N(1) y N(2) indican interacciones fuertes, especialmente

con N(1), lo cual puede interpretarse en el sentido de que este nitrógeno presenta menor densidad electrónica que N(2). Este resultado tiene implicaciones relevantes puesto que se sabe que N(2), en un enlace terminal, presenta mayor densidad de carga y puede sufrir ataques de grupos electrofílicos^{20,27}, lo cual redundaría en que el compuesto aquí analizado podría reducir el dinitrógeno a amoníaco con rendimientos altos.

| DISTANCIAS DE ENLACE(Å) | | ANGULOS DE ENLACE(°) | |
|-------------------------|----------|----------------------|----------|
| O5-N(1) | 1.909(3) | N(1)-N(2)-O5 | 176.1(5) |
| N(1)-N(2) | 1.112(5) | P(3)-O5-P(1) | 163.1(1) |
| O5-P(1) | 2.375(1) | S-O5-P(2) | 164.2(1) |
| O5-P(2) | 2.326(1) | C1-O5-P(1) | 90.9(1) |
| O5-P(3) | 2.301(1) | P(3)-O5-P(2) | 94.5(1) |
| O5-S | 2.507(1) | S-O5-P(3) | 84.7(1) |
| O5-C1 | 2.421(1) | S-O5-P(1) | 83.7(1) |
| P(1)-C(1A) | 1.804(6) | P(1)-O5-P(2) | 97.4(1) |
| P(1)-C(1B) | 1.818(6) | N(1)-O5-P(1) | 90.9(1) |
| P(1)-C(11) | 1.829(6) | N(1)-O5-P(2) | 90.7(1) |
| P(2)-C(2A) | 1.814(6) | N(1)-O5-P(3) | 89.5(1) |
| P(2)-C(2B) | 1.816(6) | N(1)-O5-S | 105.1(1) |
| P(2)-C(21) | 1.816(6) | N(1)-O5-C1 | 177.3(1) |
| P(3)-C(3A) | 1.821(6) | O5-P(1)-C(11) | 114.3(1) |
| P(3)-C(3B) | 1.801(6) | O5-P(2)-C(21) | 119.4(2) |
| P(3)-C(31) | 1.826(6) | O5-P(3)-C(31) | 122.0(1) |
| S-C(41) | 1.757(6) | O5-S-C(41) | 123.9(2) |

Tabla B. Datos de distancias y ángulos de enlace para $[C_6H_8N_2O_5P_3S] \cdot N_2 \cdot (DMF)_2 \cdot 2H_2O$.

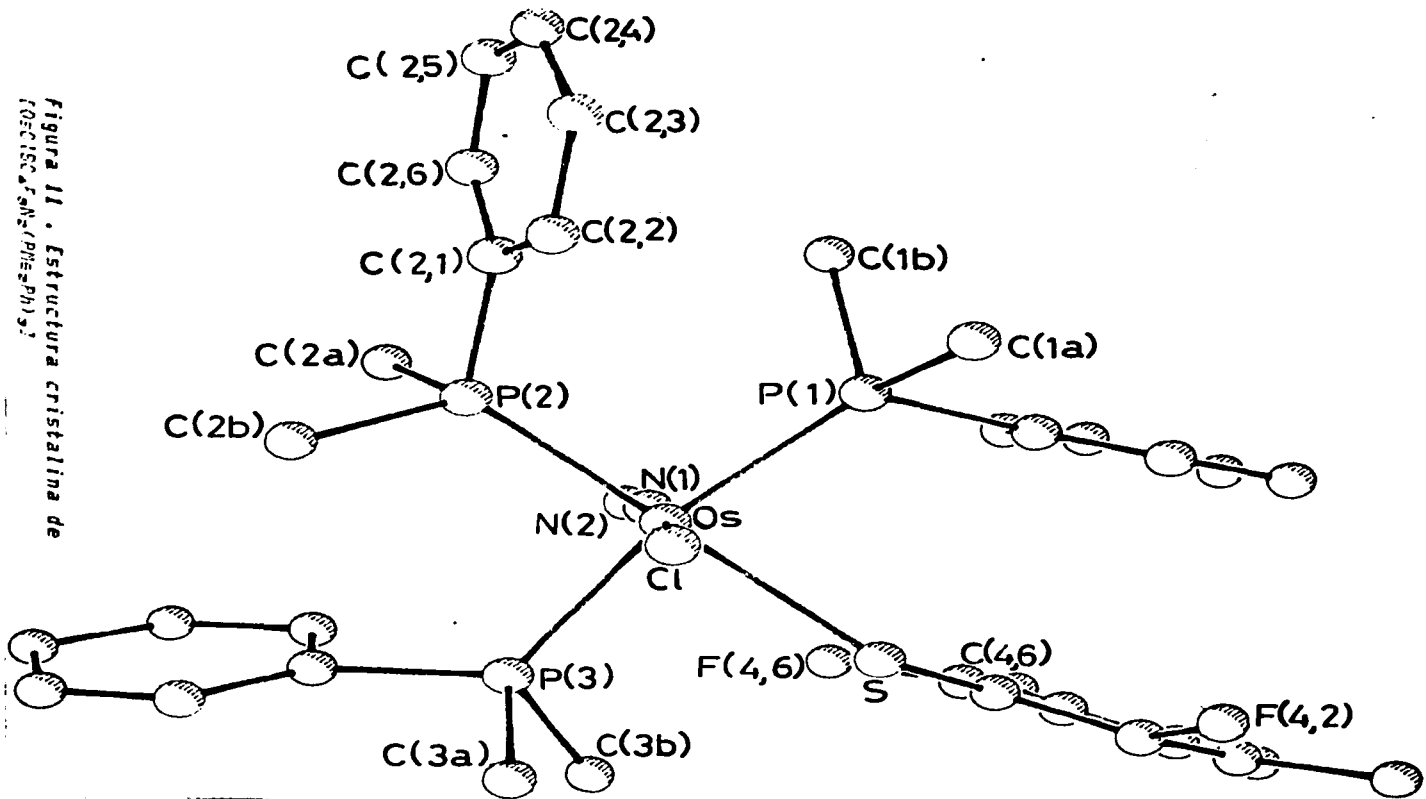


Figura 11. Estructura cristalina de $\text{OsCl}_2(\text{NH}_2)_2(\text{PEt}_2)_2$.



*Figura 12 . Celda unitaria de
[O=C1SC(F)N2(PMe2Ph)2]*

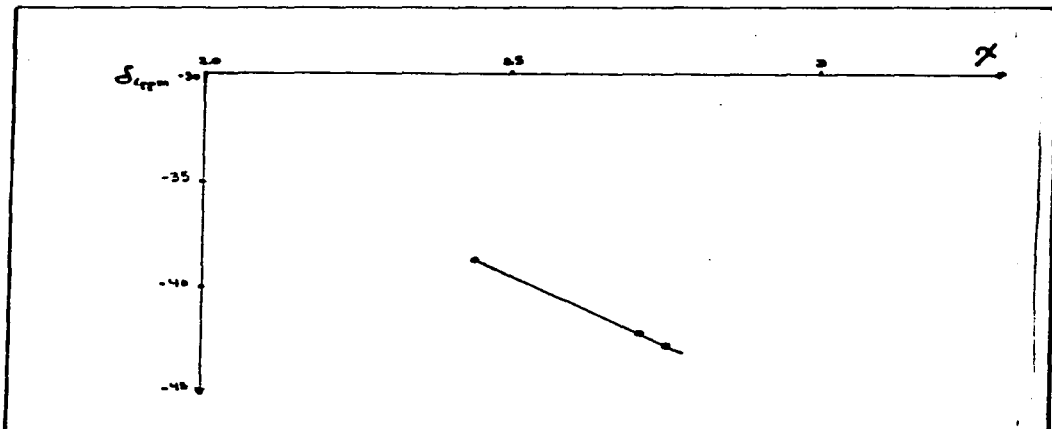
Una conclusión importante del análisis de la estructura es que la relativa alta estabilidad del compuesto $[\text{O}=\text{Cl}(\text{SC}_2\text{F}_6)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ se debe, fundamentalmente a efectos electrónicos entre los diferentes átomos que constituyen la molécula y los arreglos espaciales. Finalmente, dada la semejanza entre el derivado con SC_2F_6 y los análogos con SCH_3 y SC_2H_5 , es probable, que todos los compuestos de dinitrógeno aislados poseen una configuración meridional, con el halógeno en posición *trans* al N_2 .

Debido a que tres de los compuestos difieren únicamente en el ligante azufrado, permaneciendo constantes el resto de los parámetros estructurales, se procedió a establecer relaciones cuanti y cualitativas entre algunas de las propiedades determinadas, según las tablas 5, 6 y 7. A pesar del reducido universo de la muestra (tres compuestos), las conclusiones cualitativas que pueden obtenerse a partir de estas relaciones resultan válidas.

Al suponer que el efecto dominante del ligante

azufrado es de naturaleza fundamentalmente electrónica, su electronegatividad grupal puede servir como variable independiente, para analizar su influencia sobre la fuerza del enlace N-N (a través de su frecuencia de vibración) y sobre el efecto que produce en la fosfina *trans* (por medio del desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear de fósforo, que manifiesta la desprotección electrónica sobre este núcleo).

Por lo tanto, se trazo la gráfica de la electronegatividad grupal contra el desplazamiento químico, que se presenta a continuación:



Dada la forma de la figura, se realizaron las siguientes regresiones lineales que arrojaron los resultados:

$$d = 20.4 - 22.96x$$

coeficiente de correlación = 0.99976.

error estándar estimado = 0.12 ppm

$$v = 1988.2 + 36.11x$$

coeficiente de correlación = 0.936.

error estándar estimado = 3.25 1/cm

No obstante la pobre correlación obtenida en este último caso, se procedió a obtener una regresión multilínea entre las tres variables, de la que se

$$\text{derivó: } v = 1090.36 - 12.67x - 3.231d$$

coeficiente de correlación = 0.993.

error estándar estimado = 1.6312 cm⁻¹.

De ninguna manera se pretende establecer que el fenómeno químico involucrado está causalmente determinado por estas ecuaciones lineales, sobre todo por el escaso número de eventos, aunque dos de los

coeficientes de correlación son bastante cercanos a la unidad. Sin embargo, si es enfatizable el hecho de que estas relaciones numéricas son congruentes con los argumentos expresados con anterioridad respecto a la dependencia de la basicidad del ligante SR (ahora representada a través de su electronegatividad) con los parámetros de los otros ligantes que se ven afectados por su presencia. En particular, puede concluirse:

a) El grupo SR afecta más al ligante en posición *trans* (vease el coeficiente -3.231 en δ) que al dinitrógeno (con coeficiente 1.0 en esa misma ecuación).

b) El enlace N-N se debilita más (menor ν) conforme disminuye la electronegatividad del SR. Ello parece indicar, indirectamente, que los enlaces metal-nitrógeno más fuertes podrán obtenerse a partir de ligantes SR más básicos (menos electronegativos). Esta conclusión podrá ser comprobada en estudios posteriores.

II.2. Reacciones de desplaza-

miento de dinitrógeno por ligantes iónicos donadores por azufre.

El patrón general para este tipo de reacciones consiste en partir, como materia prima, de un derivado con dinitrógeno y hacerlo reaccionar con ligantes iónicos donadores por azufre. De acuerdo con el tipo de ligante, pueden obtenerse derivados mono o bimetálicos.

En general, en el presente trabajo, se observa que para ligantes multidentados la tendencia es la de formación de compuestos monometálicos con pérdida de N_2 y, para ligantes monodentados, se forman preferentemente derivados binucleares.

En esta sección se discute, por separado, cada sistema.

II.2.1. COMPUESTOS MONONUCLEARES.

La interacción entre $[O=Cl_2N_2(PMe_2Ph)_3]^{+2}$

con $\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNMe}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en acetona, bajo reflujo por un lapso de dos horas, da como producto un compuesto cristalino amarillo, formulado como $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.

Si, por otro lado, se lleva a cabo la reacción de la misma materia prima con $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNMe}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en acetona, bajo reflujo por 18 horas, se obtiene $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. El objetivo de estudiar la interacción entre $[\text{O} \equiv \text{Cl} = \text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ con S_2CNMe_2 era el de lograr estabilizar sistemas con dinitrógeno de tipo $[\text{Os}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Sin embargo, la reacción siempre resultó ser de desplazamiento de dinitrógeno, independientemente del tiempo de reacción. Los productos obtenidos están enlistados en la tabla 9.

Ambos productos fueron aislados con anterioridad por Cole-Hamilton²² pero utilizando una ruta de reacción diferente.

A pesar de que los derivados de ditiocarbamatos se conocen, es relevante mencionar que en el presente trabajo se aportan datos adicionales, por ejemplo de

RNMN²P, no manifestados en la publicación de Cole-Hamilton. Por tal razón, se creyó conveniente hacer un análisis de los resultados obtenidos por esta ruta de reacción.

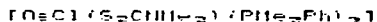
En primer lugar, se puede desprender la información siguiente: que en el transcurso de la reacción entre $ner[OsCl_2N_2(PMe_2Ph)_3]$ y $S_2CNMe_2^-$ existe un intercambio isomérico, dado que en el producto obtenido, $[Os(S_2NCONMe_2)Cl(PMe_2Ph)_3]$ con la sal de talio a poco tiempo de reacción, se aísla una mezcla de isómeros, como se analizará más adelante. Y en segundo lugar, la reacción entre $[OsCl_2N_2(PMe_2Ph)_3]$ y la sal de sodio a mayor tiempo de reacción provoca la sustitución tanto del dinitrógeno como de los halógenos y una fosfina.

| Compuesto* | (fund) | ANÁLISIS | | | pf(°C) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------|-----------|-----------|---------|
| | | C | H | N | |
| $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}(\text{HMe})_2)\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 60 | 41.02(42.7) | 5.42(5.1) | 2.4(1.9) | 140-147 |
| $[\text{Os}(\text{S}_2\text{C}(\text{HMe})_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 60 | 37.36(37.4) | 5.02(4.8) | 3.75(4.0) | 171-173 |

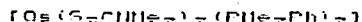
*Ambos compuestos son amarillos.

Tabla 9. Datos analíticos para derivados entre $[\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, $[\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y ditiocarbonatos.

Tanto en el compuesto



como en



el infrarrojo muestra las vibraciones de los ligantes, ampliamente discutidas por Cole-Hamilton²⁷. Sin embargo, en nuestro caso, la RMN ¹H del primer derivado demuestra que éste es una mezcla de isómeros.

Se puede observar en el espectro de RMN ¹H (tabla 10) que el compuesto aislado presenta señales que corresponden tanto al isomero *per* como al

fac. Las integraciones relativas en la zona metilica, para ambos isómeros, guardan la relación de 1:1.28 que lo podría significar que ambos isómeros están presentes casi en la misma proporción.

| COMPUESTO | δ (PPM) | ASIGNACION | $J_{\text{H-C}}$ (Hz) |
|------------------------------------------------------------|----------------|------------|--------------------------|
| mer-[OsCl(dtc)(PHe ₂ Ph) ₂]* | 3.08 (s) | dtc | 7.0 |
| | 1.80 (s) | Me-P | |
| | 1.66 (s) | | |
| | 1.34 (d) | | |
| | 7.6-6.6 (m) | fenilo | |
| fac-[OsCl(dtc)(PHe ₂ Ph) ₂]* | 2.90 (s) | dtc | 12.0 |
| | 2.0 (pd) | Me-P | |
| | 1.97 (pd) | | |
| | 1.55 (d) | | |
| | 7.8-6.8 (m) | fenilo | |
| [Os(dtc) ₂ (PHe ₂ Ph) ₂] | 3.08 (s) | dtc mer | |
| | 2.85 (s) | dtc fac | |
| | 1.80 (s) | Me | |
| | 1.66 (s) | Me mer | |
| | 1.35 (d) | Me | |
| | 1.97 (pd) | fac | |
| | 1.56 (pd) | fac | |
| | 7.5-6.8 (m) | fenilo | |

Referencia δ (ppm) a TMS en CDCl₃
 *Datos tomados de Cole-Hamilton,
 dtc-S-CMMc-

Tabla 10. Datos de RMN ¹H para los derivados en el que el dinitrógeno ha sido desplazado por ditiocarbamato.

Así mismo, pudo corroborarse la presencia de isómeros a través de RMN ³¹P, cuyos parámetros se presentan en la tabla 11 para el compuesto y el

espectro en la figura 13.

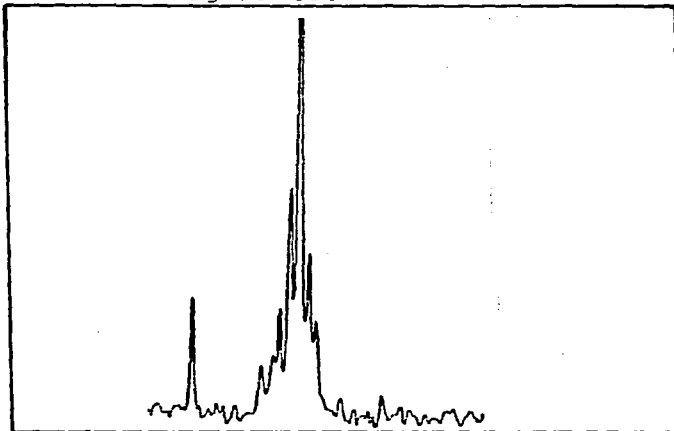


Figura 13. Espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo para el derivado $[\text{OsCl}(\text{dtc})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$

| COMUESTO | DESPLAZAMIENTOS δ (ppm) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $[\text{OsCl}(\text{dtc})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ referido a H_3PO_4 | -36.2 a -40.19 (m) |

Tabla 11.
 $[\text{OsCl}(\text{dtc})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$.

RMN

31P

para

De la tabla 11, la presencia del multiplete indica la existencia de grupos PMe_2Ph con diferentes ambientes químicos. Si el compuesto tuviera solamente la configuración *mer*, se esperaría observar un doblete de doble intensidad (integración para dos grupos PMe_2Ph) relativa al triplete (correspondiente a un grupo PMe_2Ph). Sin embargo, aparecen variadas señales adicionales asignables a la mezcla de isómeros descrita.

Para el derivado $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

el espectro de infrarrojo muestra una banda ancha en 1490 asignada a la vibración ν_{C-N} del ditiocarbamato²², que indica la presencia del ligante, así como las bandas correspondientes a las fosfinas. Asimismo, se han obtenido la RMN ³¹P y de ¹H; la primera no reportada con anterioridad. Los datos para la RMN ¹H están reunidos en la tabla 13.

| COMPUESTO | δ (ppm) | ASIGNACION | J_{PH} + J_{HH} (Hz) |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------|------------|--------------------------|
| [Os(dtc) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] ⁺ | 3.25(s) | Me dtc | |
| | 3.18(s) | P-Me | 8 |
| | 1.62(pd) | P-Me | 8 |
| | 1.54(pd) | P-fenilos | |
| [Os(dtc) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] | 3.19(s) | Me-dtc | |
| | 1.61(pd) | P-Me | 8.65 |
| | 1.55(pd) | P-Me | 8.65 |
| | 7.25 a 7.14(m) | P-fenilos | |

Y Datos asignados por Cole-Hamilton ²²

Tabla 12. Datos de RMN ¹H para [Os(dtc)₂(PMe₂Ph)₂]⁺.

Puede observarse de la tabla 12 una muy buena correspondencia entre los datos de Cole-Hamilton y los de este trabajo.

La RMN ³¹P para el compuesto manifiesta la existencia de una sola señal en -36.13ppm, lo que

indica la presencia de dos fosfinas con ambientes químicos equivalentes, ver la figura 15

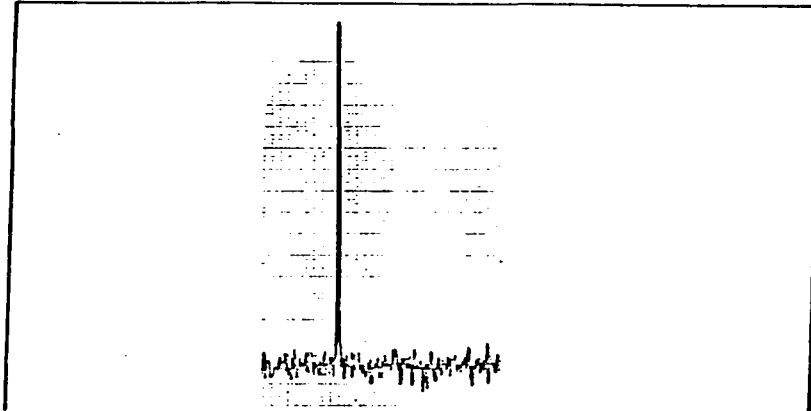


Figura 15. Espectro de RMN ^{31}P para $[\text{Os}(\text{dte})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

En la figura 16 están representados los posibles isómeros del compuesto $[\text{Os}(\text{dte})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

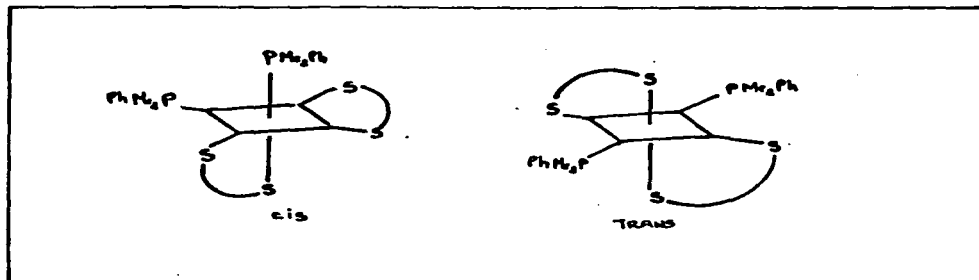


Figura 16. Esquema de los compuestos que representan los isómeros *cis* y *trans*.

Tanto para el isómero *trans* como para el *cis*, se esperaría una sola señal en RMN ³¹P, dado ambas las fosfinas son químicamente equivalentes ya que mantienen ambientes químicos iguales. No obstante, teóricamente por RMN ¹H es claro que no son magnéticamente equivalentes. La presencia de un doblete de dobletes o un pseudotriplete para los metilos de las fosfinas indicaría la configuración *trans* del sistema (acoplamiento virtual), mientras que dos dobletes o pseudodoubletes correspondería al isómero *cis*. Por lo tanto puede concluirse que el compuesto obtenido mantiene la geometría *cis*.

La interacción entre $[\text{OsCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^{2+}$ con $\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me})_4$ en THF, bajo reflujo por un lapso de 12 horas, da como producto un compuesto cristalino verde, con evolución de N_2 , formulado como $[\text{OsCl}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

El análisis elemental [%C: 39.8(39.7) y %H: 4.19(4.6)] corresponde adecuadamente para la formulación anterior.

En el espectro de IR se aprecia la ausencia de la banda característica de la vibración del dinitrógeno.

En el espectro de RMN ^1H aparece un multiplete en 7.76-6.96 ppm asignado a los protones fenólicos tanto de las fosfinas como del ligante. Así mismo, se aprecian señales complicadas entre 2.23 y 1.09 debidas a la presencia de grupos metílicos diferentes. La integración total de protones aromáticos a metílicos es 1:1.37 (teórico) y 1:1.1(experimental), lo que nos hace suponer que la relación estequiométrica para el compuesto propuesta es consistente con los datos encontrados.

Por otra parte, el espectro de RMN ^{31}P manifiesta varias señales en -34, -50 y -32.4 ppm (referidas a H_2PO_4) indicativo de ambiente químicos diferentes en las fosfinas. Los espectros de RMN, tanto de protón como de fósforo, evidencian que el sistema es paramagnético, desafortunadamente el rendimiento de la reacción fue insuficiente (30%) y resultó imposible obtener el dato de susceptibilidad magnética.

Un comportamiento similar se observa entre $[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{dpe})_2]$ y el mismo ligante para obtener $[\text{Re}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{dpe})_2]$ con evolución de dinitrógeno 20 .

II.2.2. COMPUESTOS BINUCLEARES.

Cuando se hace reaccionar $[\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, en acetona, a reflujo y bajo nitrógeno, se obtiene el producto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, discutido en la sección II.2 y una solución morada, de la cual puede aislarse un producto morado cristalino. Este

mismo compuesto puede obtenerse a partir de $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, en acetona a reflujo, así como de $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ y el mismo ligante.

Los datos analíticos de este sólido formulado como $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$, están incluidos en la tabla 13.

| COMPUESTO | (%rend) | ANÁLISIS | | P.M. | μ (M.D.) |
|-------------------------------------------------------------------|---------|-------------|---------|-------------|-----------------|
| | | C | H | | |
| $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ | 50 | 40.7 (37.7) | 2.8 (2) | 2085 (2184) | 2.56 |

Tabla 13. Datos analíticos para $[\text{Os}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$.
Durante la preparación de este compuesto se observó la presencia de fosfina libre como uno de los productos de reacción.

En el espectro de infrarrojo se observan señales en 1075, 968 y 855 cm^{-1} , correspondientes al grupo SC_6F_5 , así como todas aquellas asignadas a la fosfina cuando se parte de los derivados con dinitrógeno y ausencia de vN-N.

A través de los espectros de RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F pueden apreciarse ambientes químicos diferentes tanto para las fosfinas como para los grupos

SC₆F₅, ver tabla 14.

| | δ (ppm) | ASIGNACION | COMPUESTO |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| RMN ¹ H | 2.16-1.20(m) 7.77-6.92(m) | Metilos Fenilos | |
| RMN ³¹ P | -35.29 a -42.43(m) | | IO ₃ (SC ₆ F ₅) ₃ (Ph ₂ P) ₂ 2 |
| RMN ¹³ C | -100.14 a -100.42(m) -162.20 a -162.80(m) -164.80 a -165.40(m) | | |

Tabla 14. Datos de RMN para IO₃(SC₆F₅)₃(Ph₂P)₂2.

El peso molecular y el momento magnético para el compuesto es consistente con el de un sistema binuclear de Os(III). La configuración plausible para el sistema esta esquematizada en la figura 17, donde los grupos SC₆F₅ y Ph₂P no permanecen equivalentes.

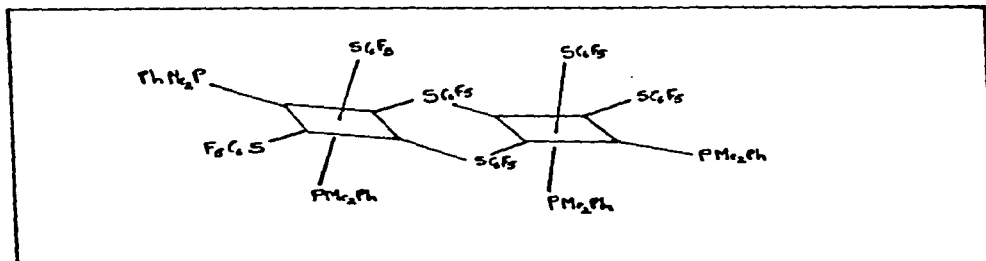


Figura 17. Posible estructura para IO₃(SC₆F₅)₃(Ph₂P)₂2.

Resulta de interes mencionar que un compuesto analogo de rutenio se preparo en nuestro laboratorio ** (ver figura 1B).

Figura 18. Estructura cristalina para $[Ru(SC_6F_5)_3(Ph)_2]_2$.

A pesar de que este compuesto es un monómero, en el

estado sólido, los datos espectroscópicos manifiestan gran similitud al derivado de osmio.

Es posible que, en solución, el compuesto de rutenio forme una estructura binuclear, de igual forma que el propuesto para el análogo de osmio.

Es importante mencionar que el derivado de rutenio es un ejemplo único donde el átomo central está en estado de oxidación III y la sexta de posición "bloqueada" por un *orto* flúor del ligante. Desafortunadamente, los cristales para el compuesto de osmio no fueron adecuados para el estudio cristalográfico, pero podría esperarse que en el estado sólido ambos compuestos sean semejantes.

Sin embargo, cuando se hacen interactuar $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ con NaSPu^+ o NaSEu^+ el patrón de reacción es diferente en ambos casos y distinto además, al observado para SO_2F_2 aunque, aparentemente, se obtienen sistemas binucleares de osmio(III) en todos los casos.

Los datos analíticos para estos productos están reunidos en la tabla 15.

| COMPUESTO | (Wrend) | ANÁLISIS | | μ (M.D.) |
|------------------------------------------------------------|---------|-------------|-----------|-----------------|
| | | C | H | |
| $[\text{OsCl}_2(\text{SBu}^t)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ | 50 | 39.4(38.27) | 5.76(4.9) | 2.1 |
| $[\text{OsCl}(\text{SBu}^n)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ | 47 | 39.8(35.4) | 4.9(5.3) | 2.2 |

Tabla 16. Datos analíticos para los derivados binetalicos

La señales de los grupos SBu^n y SBu^t en IR son pequeñas en intensidad y aparecen en 1105, 848 y 1160, 830 cm^{-1} respectivamente.

La RMN ^1H para el derivado $[\text{OsCl}(\text{SBu}^n)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ presenta un doblete en 1.65 ppm correspondiente a los metilos de la fosfina, señales complejas en 1.29-1.11 ppm para los protones del grupo SBu^n así como un multiplete en 7.9-7.35 ppm asignado al grupo fenilo de la fosfina. El espectro de RMN ^{31}P presenta una sola señal en -25.2 ppm indicando la presencia de un tipo de fosfina.

Por otro lado, la RMN ^1H de $[\text{OsCl}_2(\text{SBu}^t)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ muestra un singulete en 1.69 ppm para los metilos del grupo SBu^t , un pseudotriplete en 1.46 ppm asignado a los metilos de las fosfinas y otro multiplete en 7.3-7.09 ppm para los fenilos de las fosfinas. El espectro de RMN

^{31}P presenta una señal en -27.7 ppm indicativo de ambientes químicos equivalentes para las fosfinas.

Es difícil y arriesgado proponer estructuras para los compuestos con SBu^{m} y SBu^{t} , a partir de los datos reportados. Sin embargo, es claro que:

1. El estado de oxidación (III) se mantiene en el metal,

2. Existe pérdida de fosfina durante el transcurso de la reacción, evidenciada inclusive por la presencia de una señal en RMN ^{31}P en -28 ppm correspondiente a fosfina libre y

3. La estequiometría obtenida de los datos de análisis elemental y de los espectros de RMN en solución, hace pensar en sistemas bimetálicos, con un número de coordinación seis para el metal central.

Cabe aclarar que estos sistemas son muy sensibles al aire y que los productos de reacción difieren completamente del derivado con CCl_4F_3 . Evidentemente se requiere de mas pruebas físicas y químicas para asignar una geometría definitiva pero,

no obstante, se creyó importante describir estos casos por presentar reactividades diferentes.

CAPÍTULO III

CONCLUSIONES

Este trabajo pretende investigar, a nivel molecular, algunas de las síntesis y reactividades de sistemas metálicos enlazados a ligantes azufrados, capaces de fijar nitrógeno molecular; y forma parte del esfuerzo global para comprender a profundidad el tema de la fijación del nitrógeno, así como las características de la enzima y el cofactor asociado a esta.

Tal vez la conclusión más importante es la factibilidad de estabilizar compuestos de dinitrógeno con ligantes donadores por azufre. Los complejos obtenidos representan los primeros ejemplos conocidos donde los ligantes azufrados son grupos tiolatos, uno de ellos fluorado. Son relativamente estables al aire,

lo suficiente como para poder manipularlos en ausencia de condiciones inertes extremas.

A partir de los datos encontrados en el presente trabajo puede concluirse variados e interesantes resultados:

-Puede observarse que el orden de enlace M-N₂ de los derivados [OsX(SR)N₂(PMe₂Ph)₃]; (X=Cl, Br) (SR= SCH₃, SC₆H₅, SC₆F₅) se incrementa en el orden:

para Cl₂, N₂ y PMe₂Ph constantes de

SCH₃ < SC₆H₅ < SC₆F₅

y para SC₆F₅ constante

Cl < Br.

-Lo anterior indica que el orden de enlace N-N disminuye a lo largo de la serie y, probablemente, la reactividad frente a la reducción del grupo N₂ se incrementa en ese mismo orden.

-Todos los complejos mantienen la configuración *mer* de la materia prima, [OsCl₂N₂(PMe₂Ph)₃]. Los datos de RMN ¹H y

³¹P manifiestan que en la fosfina *trans* al grupo SR, el fósforo está menos apantallado y que los protones metílicos de la misma fosfina están más apantallados, concluyéndose por tanto que el efecto *trans* de los grupos SR sigue la secuencia:



-Puede concluirse que, para los compuestos $[\text{OsCl}(\text{SR})\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, el grupo más básico es SCH_3^- y el menos básico es SC_6F_5^- , como era de esperarse, por lo que en ese mismo orden el donador σ más fuerte es el grupo SCH_3^- , lo que correlaciona adecuadamente con el efecto *trans* propuesto en el párrafo anterior.

-De la estructura de rayos X para el compuesto $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ es relevante mencionar que:

-El fósforo *trans* a SC_6F_5 presenta una distancia de enlace Os-P menor que aquellos en posición *cis*.

-Los ángulos de enlace P(1)-Os-S, P(2)-Os-S y P(3)-Os-S no son iguales, siendo el primero de

ellos el menor, debido a interacciones fuertes inter e intra moleculares.

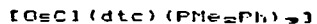
-El sistema Os-N(1)-N(2) se desvía ligeramente de la linealidad debido, a interacciones atractivas entre el dinitrógeno y el grupo SC_4F_9 .

-El SC_4F_9 se encuentra en posición *cis* al dinitrógeno,

-En los compuestos con dinitrógeno y SC_4F_9 los intentos por sustituir el halógeno por otro grupo tiolato conllevaron a la pérdida del grupo N_2 , sustitución del halógeno y obtención de sistemas binucleares de Os(III), $[Os(SC_4F_9)_3(PMe_2Ph)_2]_2$. Este compuesto resulta ser una magnífica materia prima para obtener complejos monometálicos de carbonilo⁷⁰, del tipo $[Os(SC_4F_9)_2(CO)_2(PMe_2Ph)_2]$.

-Los intentos por obtener compuestos de dinitrógeno a partir de $[Os(SC_4F_9)_3(PMe_2Ph)_2]_2$ fueron infructuosos, obteniéndose sistemas aceitosos inestables al aire que no pudieron estudiarse.

-Se obtuvieron los compuestos



y



lo que mostró que el derivado $[\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ frente a ditiocarbamatos reacciona de manera totalmente diferente a su análogo de renio, el que si logra estabilizar sistemas con dinitrógeno.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se llevaron a cabo en línea doble de vacío-nitrógeno utilizando la técnica Schlenk. Los disolventes se purificaron justo antes de su utilización y se destilaron bajo nitrógeno.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la DEPg de la Facultad de Química, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Mod.599B. Los análisis elementales se realizaron en el Centro de Fijación de Nitrógeno de la Universidad de Sussex así como los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , ^{15}N , en un espectrómetro Varian XL-100.

Los momentos magnéticos se realizaron por el métodos de Evans en un espectrómetro de RMN Varian Mod.390 en la DEPg.

La estructura de rayos X se determinó en la Universidad Autónoma de Monterrey en colaboración con el Dr. Javier Leal.

La preparación de $[\text{OsX}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ se hizo de acuerdo con los datos publicados por Chatt¹⁹.

Todos los compuestos del tipo $[\text{OsX}(\text{SR})\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ($\text{X}=\text{Cl}$ o Br); ($\text{SR}=\text{SC}_6\text{F}_5$, SCH_3 y SC_2H_5) se sintetizaron de la misma forma siguiendo el método descrito a continuación para el derivado con SC_6F_5 .

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

El complejo $[\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (0.2g; 0.284mmol) se disuelve en 50 ml de acetona. A la solución transparente resultante se le agrega $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ (0.172g; 0.284mmol) y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente por 3 horas. La solución inicialmente amarilla se torna morada y precipita PbCl_2 , el cual se separa por filtración. La

solución se lleva a sequedad. Se agregan 10 ml. de metanol y se obtienen cristales blancos que se separan por filtración y se lavan con metanol.

| COMPUESTO | (%REND) | ANÁLISIS | | | | pf |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------|-------------|----------|------------|---------|----|
| | | C | H | N | | |
| $[\text{OsCl}(\text{SCH}_3)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 50 | 40.7(41.9) | 4.7(5.0) | 3.48(3.91) | 138-140 | |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 65 | 45.6(46.4) | 4.7(4.9) | 3.5(3.6) | 150-152 | |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 60 | 41.0(41.54) | 3.7(3.8) | 3.1(3.2) | 153 | |
| $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 55 | 40.0(39.5) | 3.5(3.1) | -- | 165 | |

| COMPUESTO | $\nu(\text{N-H})\text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| $[\text{OsCl}(\text{SCH}_3)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2077 |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2084 |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2090 |
| $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 2094 |

| COMPUESTO | $\delta(\text{ppm})$ | ASIGNACIONES | $^2J_{\text{FeH}}$ (Hz) |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------|----------------------------|
| $[\text{OsCl}(\text{SCH}_3)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 1.34 tt. | metilos trans | 9.3 |
| | 1.32 dobl. | metilos cis | |
| | 1.55 sing. | SCH_3 | |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 1.77 tt. | metilos trans | 9.11 |
| | 1.28 dobl. | metilos cis | |
| $[\text{OsCl}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 1.88 2t. | metilos trans | 9.5 |
| | 1.19 dobl. | metilos cis | |
| $[\text{OsBr}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 1.08 2t. | metilos trans | 9.1 |
| | 1.05 dobl. | metilos cis | |

| COMPUESTO | δ (ppm) | ASIGNACION | $^2J_{Pb-Pb}$ (Hz) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------|-----------------------|
| [OsCl(SCH ₃) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] ₂ | -34.86d | fosfina trans | 15.24 |
| | -35.05t | fosfina cis | |
| [OsCl(SC ₂ H ₅) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] ₂ | -38.58d | fosfina trans | 15.25 |
| | -42.15t | fosfina cis | |
| [OsCl(SC ₄ F ₉) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] ₂ | -39.9d | fosfina trans | 15.24 |
| | -42.9t | fosfina cis | |
| [OsBr(SC ₄ F ₉) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂] ₂ | -43.2d | fosfina trans | 15.24 |
| | -47.2t | fosfina cis | |

Los valores de δ estan referidos a H₃PO₄ en soluciones de CDCl₃.

[Os(SC₄F₉)₂(PMe₂Ph)₂]₂

Se disuelven (0.15g; 213mmol) de [OsCl₂](PMe₂Ph)₂ y (0.19g; 314mmol) de Pb(SC₄F₉)₂ en 50 ml. de acetona y se calientan a reflujo por 5 horas. La solución roja inicial se torna morada y precipita PbCl₂ que se separa por filtración. Puede apreciarse un fuerte olor a fosfina lo que indica que esta se encuentra en estado libre en la solución. Se lleva a sequedad y se recristaliza de metanol. El compuesto cristalino es de color morado.

| COMPUESTO | (%rend) | ANALISIS C H | P.M. | μ (M.B.) |
|-------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|------------|-----------------|
| $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{F}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ | 90 | 40.7(37.7) 2.8(2) | 2085(2184) | 2.56 |

| RHINA | δ (ppm) | ASIGNACION | COMPUESTO |
|---------|----------------------|------------|-----------------------------------------------------------------|
| | 2.16-1.28(m) | Metilos | |
| | 7.77-6.92(m) | Fenilos | |
| RHINP1P | -35.29 a -42.43(m) | | $[\text{Os}(\text{SC}_2\text{F}_6)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ |
| RHINAF | -130.14 a -130.42(m) | | |
| | -162.28 a -162.80(m) | | |
| | -164.80 a -165.40(m) | | |

$[\text{OsCl}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Se disuelven (0.2g; .284mmol) de $[\text{OsCl}_2]_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ y (0.2g; .612mmol) de $\text{Ti}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]$ en 50 ml. de 2,metoxi-etanol y se calientan a reflujo por dos horas. La solución transparente inicial cambia a amarilla.

La solución se concentra hasta un volumen de 10 ml, se agrega una mezcla (40:60) de CH_2Cl_2 -eter

y se obtienen cristales amarillos del producto deseado que se filtran.

| Compuesto | (%rend) | ANÁLISIS | | | pf(°C) |
|--------------------------------------------------------------------------|---------|-------------|-----------|----------|---------|
| | | C | H | N | |
| $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 60 | 41.02(42.7) | 5.49(5.1) | 2.4(1.9) | 140-147 |

| COMPUESTO | δ (PPM) | ASIGNACION J (P-N) (Hz) |
|------------------------------------------------------|----------------|----------------------------|
| $[\text{Os}(\text{dtc})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 3.08 (s) | dtc mer |
| | 2.85 (s) | dtc fac |
| | 1.80 (s) | Me |
| | 1.66 (s) | Me mer |
| | 1.35 (d) | Me |
| | 1.97 (pd) | fac |
| | 1.56 (pd) | fac |
| | 7.5-6.8 (m) | fenilo |
| Referencia δ (ppm) a TMS en CDCl_3 | | |

| COMPUESTO | DESPLAZAMIENTOS δ (ppm) |
|------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $[\text{OsCl}(\text{dtc})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | -36.2 a -40.19 (m) |
| referido a H_2PO_4 | |

$[\text{Os}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

En 30 ml. de acetona se disuelven (0.2g; 284mmol) de $[\text{OsCl}_2\text{H}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, a la solución

transparente se le agregan (0.2g;1.04mmol) de $\text{Na}[\text{S}_2\text{CNHMe}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y la mezcla de reacción se calienta a reflujo por 18 horas después de las cuales la solución es de color amarillo. La mezcla de reacción se lleva a sequedad y se recristaliza de tolueno-metanol (30:70) el sólido cristalino amarillo deseado.

| Compuesto* | (rend) | ANÁLISIS | | | p (°C) |
|-------------------------------------------------------------|--------|-------------|-----------|-----------|---------|
| | | C | H | N | |
| $[\text{Os}(\text{d}t\text{c})_2(\text{PHe}_2\text{Ph})_2]$ | 30 | 37.36(37.4) | 5.09(4.8) | 3.75(4.0) | 171-173 |

| COMPUESTO | δ (ppm) | ASIGNACION | J_{PH} + J_{PH} (Hz) |
|-------------------------------------------------------------|----------------|------------|----------------------------------------|
| $[\text{Os}(\text{d}t\text{c})_2(\text{PHe}_2\text{Ph})_2]$ | 3.19(s) | He-dtc | |
| | 1.61(pd) | P-He | 0.65 |
| | 1.55(pd) | P-He | 0.65 |
| | 7.25 a 7.14(m) | P-fenilos | |

$\text{PMH}^+ \text{IP} \dots \dots -36.13(\pm) \text{ ppm.}$

$[\text{OsCl}(\text{S}(\text{H}_2\text{C})_2(\text{PHe}_2\text{Ph}))_2]$

En una mezcla de agua-THF (50:50) se disuelven

(0.15g; 0.219mmol) de $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ y (0.118g; 1.05mmol) de $\text{Na}[\text{SBu}]$ y se agitan a temperatura ambiente por 8 horas. La solución cambia de roja a verde. Se lleva a sequedad y se recristaliza con metanol un sólido verde que descompone rápidamente si se deja en solución.

| COMPUESTO | (%rend) | ANÁLISIS | | μ |
|----------------------------------------------------------|---------|------------|----------|--------|
| | | C | H | (D.B.) |
| $[\text{OsCl}_2(\text{SBu})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 47 | 39.8(35.4) | 4.9(5.0) | 2.2 |

$[\text{OsCl}_2(\text{SBu})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

Esta reacción se hace de forma similar a la anterior y se obtiene una solución café de la cual, con recristalización en acetona, se obtiene el compuesto café. De forma análoga a la anterior, este producto también se descompone si se deja en solución.

| COMPUESTO | (%rend) | ANÁLISIS | | p |
|------------------------------------------------------------|---------|-------------|-----------|--------|
| | | C | H | (M.B.) |
| $[\text{OsCl}_2(\text{SBU}^t)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]_2$ | 50 | 32.4(32.27) | 5.76(4.2) | 2.1 |

$[\text{OsCl}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Me})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$

En 50 ml. de THF se disuelven (0.175g; .25mmol) de $[\text{OsCl}_2\text{N}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, a la solución transparente resultante se le agrega (.163g; .384mmol) de $\text{Ti}[\text{SC}_2\text{H}_4\text{Me}]$ y la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 12 hr. bajo atmósfera de nitrógeno. La solución se torna color verde y precipita TiCl_4 el cual se separa por filtración. La solución restante se llevó a sequedad se agrego metanol y cristalizó un producto verde que se filtró y lavó con metanol.

| COMPUESTO | (%rend) | ANÁLISIS | |
|----------------------------------------------------------------------------|---------|------------|-----------|
| | | C | H |
| $[\text{OsCl}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Me})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ | 20 | 32.0(32.7) | 4.19(4.6) |

CAPÍTULO V
BIBLIOGRAFIA

1. Burns, R.C., Holsten, R.D. y Hardy, R.W. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 39, 90 (1979).
2. Loyola, V.V.M. *Boletín de Educación Química* 2 (2), 16 (1983).
3. Kelly, M. y Lang, G. *Biochem. Biophys. Acta.* 223, 86 (1970).
4. *Chemical & Engineering News.* 54(41), 22-35 (1976).
5. Zumpf, W.G. y Mortenson, L.E. *Bochim. Biophys. Acta.* 144, 1 (1975).
6. Fady, R.R. and Smith, B.E. *Dinitrogen Fixation* .Hardy, R.W.F. Ed. vol. II. Willey-Interscience, New York (1978).
7. Kurtz, D.M., McMillina, R.S., Burgess, B.K., Mortenson, L.E. and Holm, R.M. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 74, 4986 (1979).
8. Rawlings, J., Shah, V.K., Chisnell, J.E., Brill, W.J., Zimernan, P., Mucl, E. y Orme-Johnson, W.M. *J. Biol. Chem.* 253, 1001 (1978).
9. Shah, V.K. y Brill, W.J. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 74, 3249 (1977).

10. Colmenares, L.F. *Estudio teorico de fijacion de nitrogeno doble Mo₂*. UNAM (1985).
11. Newton, W.E., Burgess, B.K. y Stiefel, E.I. *Molybdenum Chemistry of biological significance*. Newton, Otsuka eds. Plenum Press. New York (1980).
12. Burgess, B.K. y Newton, W.E. *Nitrogen Fixation. The Chemical-Biochemical Genetic Interface*. Muller and Newton eds. Plenum Press. New York (1983).
13. Cramer, S.P., Hogson, K.O., Gillum, W.O. y Mortenson, L.E. *J.Chem.Soc.* 100, 3398 (1978).
14. Newton, W.E., Mc Donal, J.W., Friesen, G.D., Burgess, R.K., Conradson, S.D. and Hodgson, K.O. *Current perspectives in nitrogen fixation*. Gibson and Newton eds. Australian acad. of Sci. Canberra (1981).
15. Allen, A.D. and Senoff, C.V. *Chem.Comm.* 621 (1965).
16. Gray, H.B. *Electrons and Chemical Bonding*. Benjamin. New York (1965).
17. Herzberg, G. *Spectra of diatomic molecules*. van Nostrand. Pricenton. New Jersey. (1966).
18. Pauling, L. *Tetrahedron* 17, 229 (1966).
19. Hardy, R.W., Bottomley, F., y Burns, R.C. *A treatise on nitrogen fixation*. John Wiley & Sons. New York (1979).
20. Safrany, R.D. *Nature*, 312, 64 (1984).
21. Vol'pin, M.E. y Shur, V.B. *Nature*, 209, 209 (1966).
22. Van Tamelen, E.E., Boche, G., Ela, S.W. and Fechter, R.B. *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 5707 (1967).
23. Maskill, R. y Pratt, J.M. *Chem.Comm.* 950 (1967).
- 23a. Henrici-Olive, G., Olive, S. *Angew.Chem.* 81,

676 (1969).

24. Chatt, J., da Camara, L.M. y Richards, R.L. *New trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation* Academic Press. London (1980).

25. Richards, R.L. *Nitrogen fixation. The chemical-biochemical-genetic interface* Muller y Newton eds. Plenum Press. New York (1983).

26. Allen, A.D., Harris, R.O., Loescher, B.R., Stevens, J.R. y Whiteley, R.N. *Chem Rev.* 73(1), 11 (1973).

27. Chatt, J., Dilworth, J.R. y Richards, R.L. *Chem Rev.* 78(6), 589 (1978).

28. Bottomley, F. y Nyburg, S.C. *Acta Cryst. (B)* 24, 1289 (1968).

29. Pompeiro, A.J.L. *New trends in the chemistry of the Nitrogen Fixation* J.Chatt ed. Academic Press. London (1980).

30. Davis, B.R., Payne, N.C. e Ibers, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1240 (1969); *idem Inorg. Chem.* 8, 2719 (1969).

31. Treitel, J.M., Flood, M.T, Marsh, R.E y Gray, H.B. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6512 (1969).

32. Pompeiro, A.J.L., Hitchcock, P.B. y Richards, R.L. *Advances in nitrogen fixation research*. Veeger y Newton eds. Martinus Nijhoff/Junk publishers. PUDOC WGENINGEN (1984).

33. Chatt, J., Melville, D.P. y Richards, R.L. *J. Chem. Soc. (A)*, 2841 (1969).

34. Chatt, J. *Proc. Roy. Soc. (London)* 172B, 327 (1969).

35. Veillard, H., *Nouveau Journal de Chimie* 2, 215 (1978).

36. Teo, B.K. y Li, W.K. *Inorg. Chem.* 15, 2005 (1976).

37. Zeigler, T. y Rank, A. *Inorg. Chem.* 18, 1755 (1979).
38. Yamabe, T., Hori, H., Minato, T. y Fukui, K. *Inorg. Chem.* 19, 2154 (1980).
39. Yu, G. *et al.* *Chem. Comm.* 1178 (1972).
40. Shilov, A.E. *et al.* *Kinet Katal.* 10, 1402 (1969).
41. Van Der Weij, F.W. *et al.* *J. Organomet. Chem.* 127, 299 (1977).
42. Chatt, J. *et al.* *Chem. Comm.* 515 (1969).
43. Chatt, J. *et al.* *J. Chem. Soc. (A)* 2243 (1970).
44. Yamamoto, A. *et al.* *Chem. Comm.* 79 (1967).
45. Pez, G.P. *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 8079 (1976).
46. Eliades, T.I. *et al.* *Chem. Comm.* 1709 (1970).
47. Van Gaal, H.L.M. *et al.* *J. Organomet. Chem.* 65, C43 (1974).
48. Green, M.L.H. y Siverthorn, W.E. *Chem. Comm.* 557 (1971).
49. Sacco, A. y Rossi, M. *Inorg. Chim. Acta.* 2, 127 (1968).
50. Misono, A. *et al.* *Chem. Comm.* 419 (1967).
51. Tatsumi, T. *et al.* *J. Organometallic Chem.* 114, C27 (1976).
52. Bancroft, G.M. *et al.* *J. Chem. Soc. (A)* 2146 (1970).
53. Jones, A. y McNicol, B.D. *J. Catalysis.* 47, 384 (1977).
54. Dorod'Ko, Yu.G. y Shilov, A.E. *Russ. Chem. Rev.* 38, 355 (1969).

55. Murray, R. y Smith, D.C. *Coord.Chem.Rev.* 3, 429 (1968).
56. Allen, A.D. y Stevens, J.R. *Chem.Comm.* 1147 (1967).
57. Leigh, J.G. *Preparative Inorganic Reactions* Jolly, W.L. eds. vol.6. pag 165. Willey (1971).
58. Allen, A.D. et al. *J.Amer.Chem. Soc.* 89, 5595 (1967).
59. Collman, J.P. y Kang, J.W. *J.Amer.Chem.Soc.* 88, 3459 (1966).
60. Chatt, J. et al. *J.Chem.Soc.(A)*, 2288 (1969).
61. Allen, A.D., Bottomley, F., Harris, R.O., Reinsalu, V.P. y Senoff, C.V. *J.Am.Chem.Soc* 86, 5595 (1967).
62. Allen, A.D., Eliades, T., Harris, R.O. y Reinsalu, V.P. *Canad.J.Chem.* 47, 1605 (1969).
63. Collman, J.P. y Kang, J.W. *J.Amer.Chem.Soc.* 88, 3459 (1966).
64. Seliman, D. y Kleinschmidt, E. *Z.Natur.Forsch.* 32A, 795 (1977).
65. Pu, L.S., Yamamoto, A. e Ikeda, S. *Chem. Comm.* 189 (1969).
66. Armor, J.N. y Taube, H. *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 6874 (1969).
67. Zeigler, M.L. et al. *Angew.Chem.(internat.edn)* 15, 695 (1976).
68. George, T.A. *Inorg.Chem.* 12, 2548 (1973).
69. Chatt, J., Head, R.A., Leigh, G.J. y Pickett, J.C.S. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 299 (1977).
70. Leigh, G.J. y Pickett, J.C.S. *J.Chem.Soc. (Dalton)*, 1797 (1977).

71. Elson, C.M. *Inorg.Chim.Acta.* 18, 209 (1976).
72. Elson, C.M. *et al.* *Canad.J.Chem.* 49, 207 (1971).
73. Chatt, J., Grabtree, R.H. *et al.* *J.Chem.Soc.(Dalton)*. 2358 (1974).
74. Aresta, M y Sacco, A. *Gazz.Chim.Ital.* 102, 755 (1972).
75. Collman, J.P. *et al.* *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 5430 (1968).
76. Uguagliati, P. *et al.* *Inorg.Chem.* 8, 1625 (1969).
77. Aresta, M. y Sacco, A. *Gazz.Chim.Ital.* 102, 155 (1972).
78. Pombeiro, A.J.L. *Twenty-third international conference on coordination chemistry. Abstracts of papers.* King, E.L., Busch, D.H. y Sieveres, R.E. eds. (1984).
79. Pombeiro, A.J.L., Hitchcock, P.B. y Richards, R.L. *Inor.Chim.Acta.* 76, 22 (1983).
80. Pombeiro, A.J.L. y Richards, R.L. *Twenty-third international conference on coordination chemistry. Abstracts of papers.* King, E.L., Busch, D.H. y Sieveres, R.E. eds. (1984).
81. Jenkins, J.M. y Shaw, B.L. *J.Chem.Soc.(A)*. 1407 (1966).
82. Drago, R.S. *Physical methods in chemistry.* Saunders Co. London (1977).
83. Shaw, B.L. and Smithies, A.C. *J.Chem.Soc.(A)* 2784 (1968); Douglas, P.G. and Shaw, B.L. *J.Chem.Soc.(A)* 1491 (1969).
84. Cruz-Garritz, D., Torrens, H., Leal, J. y Richards, R.L. *Trans.Metal.Chem.* 8, 127 (1983).
85. Catala, R.M., Colsa, M.E., Cruz-Garritz, D.,

Torrens, H., Brianzo, J.L., Piniella, J.F. y Germain, G.
Inorg.Chim.Acta. (en prensa).

86. Donovan-Mtunzi, S. y Richards, R.L. *J.Chem.Soc. Dalton trans.* 2729 (1984).

87. Henderson, R.A., Leigh, G.J. y Pickett, C.J.
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 27, 197 (1983).

88. Cole-Hamilton, et al. *J.Chem.Soc. Dalton.* 2396 (1976).

89. Catala, R.M. y Cruz-Garritz, D. Datos sin publicar.

90. Sosa, P. y Cruz-Garritz, D. datos sin publicar.
Trabajo presentado en el 1er Congreso Panamericano de
Química. Puerto Rico. (1985).

91. Catala, R.M. *Estudio de la interacción entre
compuestos de coordinación de Rutenio (II) y (III) y
pseudohalógenos*. Tesis de licenciatura, Facultad
de Química. UNAM. (1985).

92. Colsa, M.E. *Estudio de la interacción entre
compuestos de coordinación de cobalto (II) y
pseudohalógenos*. Tesis de licenciatura, Facultad
de Química. UNAM. (1985).

93. Gelover, S. *Síntesis y caracterización de
compuestos de dinitrógeno con tioles*. Tesis de
licenciatura. Facultad de Química. UNAM. (1984).

94. Abraham, J.R. *The analysis of high resolution
NMR spectra*. Elsevier. Nueva York (1971).